



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



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



## Ricerca di Sistema elettrico

Attività di studio per la Riduzione e valorizzazione dei sottoprodotti generati dal lavaggio del Syngas nel sistema di Clean-up dell'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo

*M.Mascia, G.Cali, P.Miraglia, F.Tedde S.MELONI*



Report RdS/PAR2017/223

ATTIVITÀ DI STUDIO PER LA RIDUZIONE E VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI GENERATI DAL LAVAGGIO  
DEL SYNGAS NEL SISTEMA DI CLEAN-UP DELL'IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE DIMOSTRATIVO SOTACARBO

G.Cali, S.Meloni, P.Miraglia, F.Tedde, M.Mascia

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA  
Piano annuale di realizzazione 2017

Progetto: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi Zero (nZEB) - CUP I12F17000070001

Parte A: Tecnologie per l'impiantistica energetica 'low carbon

Tema A: Impianti ad emissione negativa: Gassificazione e co-gassificazione di biomasse per lo sviluppo di piccoli sistemi energetici e trattamento del syngas e utilizzo della CO

Sottotema a.3: Gassificazione e co-gassificazione di biomasse per la produzione di syngas e suo utilizzo per la produzione di energia elettrica

Responsabile del Progetto: dott.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi Zero (nZEB)*".

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico Sotacarbo: ing. Enrico Maggio

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE AL PROGETTO.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	5
3 CONCLUSIONI.....	8
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	8
5 ALLEGATO .....	<b>ERRORE. IL SEGNA LIBRO NON È DEFINITO.</b>

## Sommario

Questo studio rientra nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, Piano Annuale di Realizzazione 2017, relativo al tema di ricerca gassificazione e cogassificazione di biomasse per la produzione di syngas e suo utilizzo per la produzione di energia elettrica e riguarda nello specifico le attività eseguite dal dipartimento Unica dell'università di Cagliari sull'attività: Riduzione e valorizzazione dei sottoprodotti generati dal lavaggio del Syngas nel sistema di Clean-up dell'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo.

Lo scopo del progetto è separare e concentrare i sottoprodotti derivanti dal clean-up del syngas con acqua in maniera tale da ridurre fortemente i volumi al fine di migliorare la fattibilità economica e ambientale dell'impianto stesso.

L'accordo stipulato tra la Sotacarbo S.p.A. e il dipartimento Unica dell'università di Cagliari, prevede lo studio sulla riduzione e valorizzazione dei sottoprodotti generati dal lavaggio del Syngas nel sistema di Clean-up dell'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo.

Lo studio rappresenta il completamento delle attività sperimentali e di ricerca iniziate nella precedente annualità.

.

## 1 Introduzione al progetto

Lo studio è la prosecuzione delle attività già svolte nella precedente annualità del Par con lo scopo di individuare possibili soluzioni per l'ottimizzazione della gestione dei reflui acquosi dell'impianto Dimostrativo 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.

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, con una stretta collaborazione tra il personale dell'università e quello della Sotacarbo.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

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

- Il pH di esercizio è stato regolato in un intorno di 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 altro quantitativo di tar è separato dai gas che disimpegnano dalla miscela in uscita dalla sezione di lavaggio, e viene recuperata dal pelo libero tramite un sistema di raccolta e concentrazione degli olii più leggeri

La frazione residua è costituita da composti solubili, che non possono essere rimossi tramite trattamenti di sedimentazione o filtrazione. Lo studio ha riguardato fundamentalmente 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 separare ulteriormente acqua dai solidi, in vista di un possibile riciclo della stessa, con conseguente riduzione delle quantità di refluo da inviare a smaltimento.

Nei laboratori dell'università sono state eseguite prove sperimentali su campioni di refluo preparati dalla Sotacarbo, provenienti dai 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

### *2.1 Prove Batch con carbone Coke*

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.

Si è valutato inizialmente che i primi test non fossero andati a buon fine a causa dell'esiguità dei campioni e per tale motivazione è 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.

### *2.2 Prove Batch con carbone Vegetale*

Anche per il carbone Vegetale sono state effettuate analoghe prove in batch della durata di 48 ore ciascuna. Anche i risultati si sono rivelati simili a quelli ottenuti col coke e dunque anche tale materiale si è rilevato poco adatto al filtraggio dei Tar.

### *2.3 Prove Batch con carbone Attivo*

Le misure in condizioni simili a quelle utilizzate in precedenza, hanno mostrato una rimozione presso ché totale dell'inquinante; è stato possibile osservare solamente il campione di tal quale, previa diluizione. 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.

### *2.4 Prove di flocculazione*

Tali test sono stati condotti sul refluo scaricato dal fondo dello scrubber. Il liquido, 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.

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

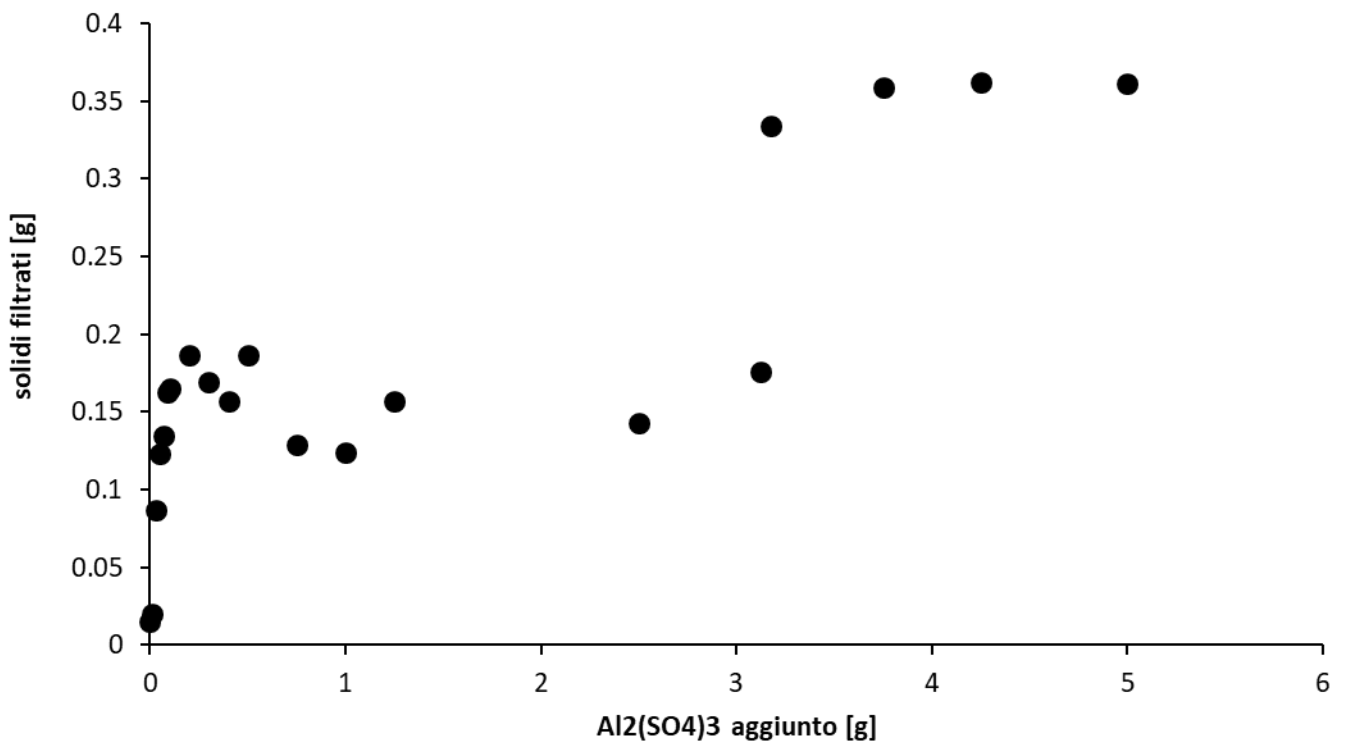


Figura 1. Variazione in massa dei solidi filtrati su solfato di alluminio aggiunto

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.

### 3 Conclusioni

La ricerca ha conseguito diversi risultati che possono essere utilizzati in futuro per implementare le soluzioni sperimentate in laboratorio su scala di impianto. In base ai risultati sperimentali ottenuti, è possibile trarre alcune conclusioni. 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 umidità 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 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.