



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Caratterizzazione sistemi di campionamento e analisi a supporto delle attività di impianto

*A. Plaisant, A. Orsini, R. Cara*



Report RdS/2012/220

CARATTERIZZAZIONE SISTEMI DI CAMPIONAMENTO E ANALISI A SUPPORTO DELLE ATTIVITA' DI IMPIANTO

A.Plaisant, A.Orsini, R.Cara

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: 2.2 – Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, la cattura ed il sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

<b>Sommario.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Introduzione.....</b>	<b>5</b>
<b>2. Caratterizzazione dei sistemi di campionamento e analisi del syngas .....</b>	<b>6</b>
2.1 <i>Descrizione sistema di analisi syngas .....</i>	6
2.2 <i>Taratura dello strumento e parametri operativi .....</i>	8
2.3 <i>Sistema di campionamento del gas.....</i>	11
2.4 <i>Software di gestione del sistema di campionamento e analisi.....</i>	15
2.5 <i>Interventi migliorativi sul sistema di campionamento e analisi gas .....</i>	17
2.5.1 <i>Condizioni di campionamento per garantire l'assenza di ossigeno nella miscela .....</i>	17
2.5.2 <i>Tempi di risposta dello strumento alle variazioni della miscela in alimentazione.....</i>	19
2.5.3 <i>Modifica dei tempi di campionamento e analisi e verifica dei risultati .....</i>	20
2.5.4 <i>Adeguamento sistema campionamento gas .....</i>	20
<b>3. Caratterizzazione dei combustibili e degli scarichi del gassificatore .....</b>	<b>22</b>
3.1 <i>Introduzione .....</i>	22
3.2 <i>Preparazione campioni e analisi granulometrica .....</i>	22
3.3 <i>metodiche analitiche per l'analisi elementare, immediata e termica .....</i>	24
3.3.1 <i>analisi elementare del campione .....</i>	24
3.3.2 <i>Analisi immediata del campione.....</i>	28
3.3.3 <i>Analisi termica del campione .....</i>	31
3.4 <i>Analisi dei combustibili utilizzati nei test di gassificazione.....</i>	34
3.5 <i>Analisi degli scarichi della gassificazione .....</i>	38
<b>4. Sistemi di rimozione polveri e TAR.....</b>	<b>43</b>
4.1 <i>Introduzione .....</i>	43
4.2 <i>Sistema di campionamento TAR.....</i>	43
4.3 <i>Risultati sperimentali.....</i>	47
<b>5. Conclusioni.....</b>	<b>48</b>

## Sommario

Il presente documento illustra una sintesi delle attività analitiche condotte presso l'impianto e i laboratori Sotacarbo a supporto della campagna sperimentale sviluppata tra ottobre 2011 e agosto 2012 sulla piattaforma pilota.

In particolare è descritto nel dettaglio il sistema di campionamento e analisi del syngas utilizzato per le prove di gassificazione e necessario per stabilire la concentrazione della miscela gassosa prodotta a valle del reattore e in tutti i punti dell'impianto nel quale questa subisce delle trasformazioni. Il sistema di campionamento è provvisto di 15 punti di prelievo dove il gas può essere convogliato e analizzato tramite un micro-gascromatografo che è in grado di fornire la composizione della miscela in un tempo di circa 2-3 minuti. Nell'ambito di questa tranche del progetto CERSE sono state effettuate alcune modifiche impiantistiche atte a migliorare l'affidabilità e la precisione del sistema di campionamento e di analisi: tali interventi sono stati descritti nel presente report.

Sono inoltre descritte, nel presente documento, le procedure operative utilizzate per la caratterizzazione dei combustibili impiegati nella campagna sperimentale e degli scarichi ottenuti dal reattore di gassificazione nel corso delle prove sperimentali. Tale caratterizzazione è avvenuta in termini di analisi elementare, immediata e termica.

Sono infine presentati alcuni dettagli relativi al sistema di campionamento del TAR testato in alcune prove di gassificazione condotte nell'ambito delle campagne sperimentali effettuate.

## 1. Introduzione

Il presente documento è suddiviso in tre parti.

Nella prima è riportata una dettagliata descrizione del sistema di campionamento e analisi del syngas adottato nelle attività sperimentali di impianto per monitorare la concentrazione dei singoli gas costituenti la miscela prodotta dalla gassificazione di carbone e/o biomassa. Il sistema di campionamento è costituito da quindici prese di prelievo gas, provviste di filtri per la rimozione di polveri e umidità, dislocate lungo l'impianto: queste convergono in una rastrelliera alla quale è possibile collegare il sistema di analisi costituito da un micro-gascromatografo. Sono descritte le procedure di taratura dello strumento e le modifiche impiantistiche adottate nel corso della sperimentazione sviluppata nei mesi compresi tra ottobre 2011 e agosto 2012 al fine di migliorare l'affidabilità del sistema e la precisione dei dati sperimentali.

Nella seconda parte sono descritte le procedure analitiche adottate presso i laboratori Sotacarbo per la caratterizzazione dei combustibili utilizzati nelle campagne sperimentali e degli scarichi del reattore campionati durante le prove di gassificazione. Sono anche illustrati i principali risultati sperimentali ottenuti dalle analisi suddette.

Nella terza parte, è descritto il sistema di campionamento TAR adottato e sono presentati alcuni dati sperimentali ottenuti.

## 2. Caratterizzazione dei sistemi di campionamento e analisi del syngas

### 2.1 Descrizione sistema di analisi syngas

Il cuore del sistema di analisi è costituito dal micro-GC *Agilent 3000*, gascromatografo a due canali analitici, ciascuno provvisto di modulo Plug & Play costituito dalle seguenti parti:

- micro-iniettore riscaldato dotato di controllo del volume;
- colonna analitica e colonna di riferimento capillari ad elevata efficienza, inserite in un comparto termostato a temperatura costante che può essere compresa tra 10° e 180° C;
- micro-rilevatore universale per il controllo e la programmazione elettronica della pressione in testa alla colonna;
- scheda elettronica di controllo ed acquisizione contenente le informazioni di configurazione del modulo specifico.

Le colonne analitiche A e B sono del tipo *Molsieve MS5A* (10 m, 0,32 mm) con iniettore BF; la colonna analitica B è del tipo *Plot U* (6 m, 0,32 mm). Sulla colonna analitica A è possibile separare, nell'ordine di uscita, i seguenti composti: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO. Sulla colonna analitica B si separano invece (sempre in ordine di uscita) CO<sub>2</sub>, etano, H<sub>2</sub>S, COS e propano. La colonna analitica A utilizza come gas carrier l'argon, mentre la colonna B utilizza elio.

Il micro-GC è collocato su un carrello mobile in acciaio con copertura (fig.1). Oltre al micro-GC nel carrello sono presenti un selettore di linea, un sistema di refrigerazione e il sistema di aspirazione del gas costituito a sua volta da una pompa, due rotometri, tubazioni in acciaio e le opportune elettrovalvole.

Il selettore di linea permette, tramite un opportuno sistema di elettrovalvole, la gestione di sei posizioni (ingressi) da cui campionare il gas. Tramite il software si possono perciò creare delle sequenze analitiche in automatico che permettono di alternare le analisi sui 15 punti di campionamento dislocati nell'impianto a seconda delle esigenze sperimentali.

Il sistema di refrigerazione permette la separazione di umidità e sostanze condensabili presenti nel gas destinato ad essere analizzato nel micro-GC. Tale sistema permette la protezione dello strumento da quelle sostanze che, non rimosse nei sistemi filtranti posti a monte, potrebbero sia compromettere le misure analitiche che contribuire allo sporco delle colonne. La separazione delle sostanze condensabili è prevista su quattro delle sei linee disponibili. Il gas campionato, prima di essere iniettato nel micro-GC, attraversa un condensatore in vetro con serpentina immerso in una soluzione refrigerante (glicol etilenico). Nella parte bassa di ciascun condensatore si raccolgono le eventuali sostanze condensabili presenti: quando nel bicchiere del condensatore si è raggiunto un certo livello di liquido, questo può essere svuotato in automatico tramite pompa peristaltica. Anche questo sistema è provvisto di una serie di elettrovalvole che al momento del passaggio del gas si aprono o chiudono opportunamente permettendo al gas di fluire nel rispettivo condensatore.



*Fig. 1 – Sistema di campionamento e analisi gas tramite micro-GC*

A valle di tutto il sistema di analisi è presente una pompa che ha il compito di portare il gas dai punti più lontani dell'impianto sino al micro-GC. Tale elemento è stato scelto con lo scopo di raccogliere e successivamente convogliare all'interno del micro-GC il campione di gas campionato in punti dell'impianto posti a diversi metri di distanza dal luogo in cui è posizionato il sistema di analisi. All'atto dell'installazione e collaudo dello strumento è stato valutato il tempo di campionamento necessario per poter portare il gas dal punto di campionamento sino alla stazione di analisi. E' stata così collegata una bombola con una miscela di gas a concentrazione nota in corrispondenza del punto di campionamento e sono stati fatti dei test per determinare il tempo necessario al gas di arrivare allo strumento. Le prove effettuate hanno permesso di stimare il tempo di campionamento in 120 secondi.

Il sistema analitico adottato permette di sovrapporre i tempi di campionamento e di analisi: in altri termini mentre il gas campionato sta attraversando la colonna e i singoli gas vengono in essa separati secondo il rispettivo tempo di ritenzione, contemporaneamente la pompa è in funzione per portare il gas dal punto di campionamento sino allo strumento in vista della successiva analisi. Al termine della corsa cromatografica è così pronto il nuovo campione di gas da analizzare e nel giro di 10-15 secondi si ha una nuova iniezione del campione in colonna. Grazie a questo regime analitico è possibile avere dei dati di composizione del gas con una frequenza di 2-3 minuti.

All'avvio del regime di funzionamento dello strumento si attiva la pompa e contemporaneamente si aprono l'elettrovalvola di aspirazione e l'elettrovalvola relativa ad uno dei sei ingressi campionati, secondo quanto previsto dalla sequenza di analisi. La portata del gas campionata viene misurata tramite un sistema costituito da due rotometri (fast loop e slow loop). I gas, dopo aver attraversato il sistema di condensazione

precedentemente descritto, arriva al micro-GC tramite un'ulteriore membrana con filtro (tipo *Genie*) provvista di by-pass (fig. 2). Attraverso questo elemento viene introdotta nello strumento la quantità di gas necessaria per l'analisi mentre quella in eccesso viene espulsa.



Fig. 2 - Membrana con filtro posta all'ingresso del micro-GC

## 2.2 Taratura dello strumento e parametri operativi

La taratura dello strumento avviene tramite tre bombole di miscela a concentrazione nota contenente i vari composti tipicamente presenti nel syngas. I composti  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  sono presenti, con concentrazioni differenti in due delle tre bombole per cui le loro rette di taratura sono interpolate su due punti (tre considerando anche lo zero). Gli altri composti (etano, propano,  $H_2S$  e  $COS$ ) sono stati invece tarati utilizzando un solo punto (due considerando lo zero). Di seguito (tab. 1) sono specificate le concentrazioni (percentuali molari) delle suddette bombole.

Tab. 1 – Concentrazione composti nelle bombole utilizzate per la taratura dello strumento

<b>Bombola n.1</b>	
PROPANO	1,03 %
ETANO	1,00 %
$CO_2$	5,00 %
$H_2$	5,07 %
$CH_4$	9,96 %
$CO$	24,90 %
AZOTO	53,04 %

<b>Bombola n.2</b>	
$CH_4$	3,03 %
$CO$	3,01 %
$CO_2$	34,75 %
$H_2$	35,08 %
AZOTO	24,13 %

<b>Bombola n.3</b>	
$H_2S$	0,5 %
$COS$	0,5 %



In fig. 3 è mostrato un cromatogramma ottenuto dall'analisi eseguita tramite una delle bombole di taratura (relativamente ai componenti separati nella colonna analitica A): si può osservare la corretta separazione dei picchi dei composti in questione. L'analisi preliminare con le bombole di taratura ha permesso di individuare i tempi di ritenzione dei singoli composti: sulla base di questi vengono impostati sul software i parametri di integrazione attraverso i quali vengono correlate le aree alle concentrazioni degli stessi costituenti la miscela syngas.

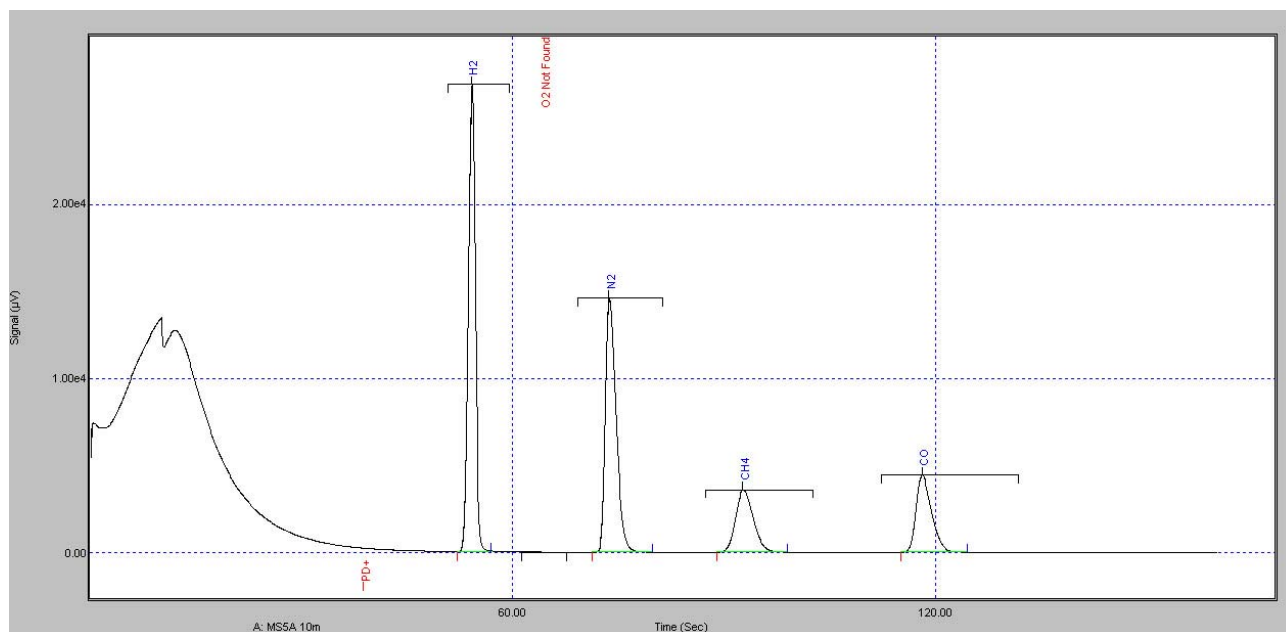


Fig. 3 - Cromatogramma relativo ad un'analisi con bombola di taratura sulla colonna analitica A

Nelle figure che seguono si riportano due esempi di rette di taratura (rispettivamente per ossido di carbonio e idrogeno) ottenuti tramite le bombole precedentemente descritte. Il software dello strumento utilizza queste correlazioni per fornire per ciascuna analisi effettuata le concentrazioni dei composti presenti nel gas campionato. Come si può osservare dalle figg. 4 e 5, le tarature del CO e dell'idrogeno sono state eseguite utilizzando due punti, ovvero due differenti concentrazioni per ciascun composto. Il grafico riportato in basso a destra mostra la bontà della retta di taratura per la quale possono anche essere calcolati i parametri di regressione.

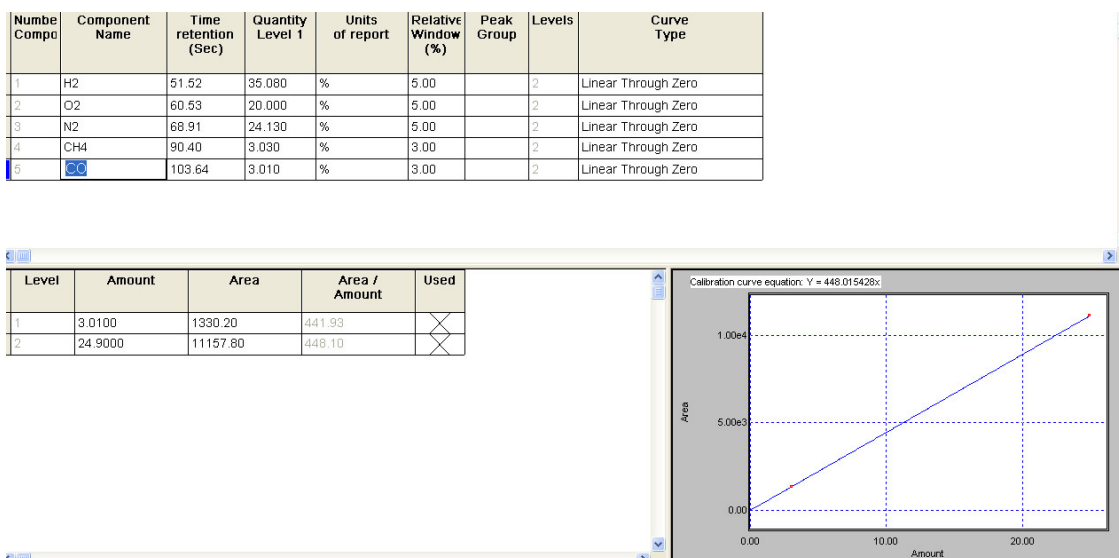


Fig. 4 – Retta di taratura relativa all'ossido di carbonio eseguita su due punti

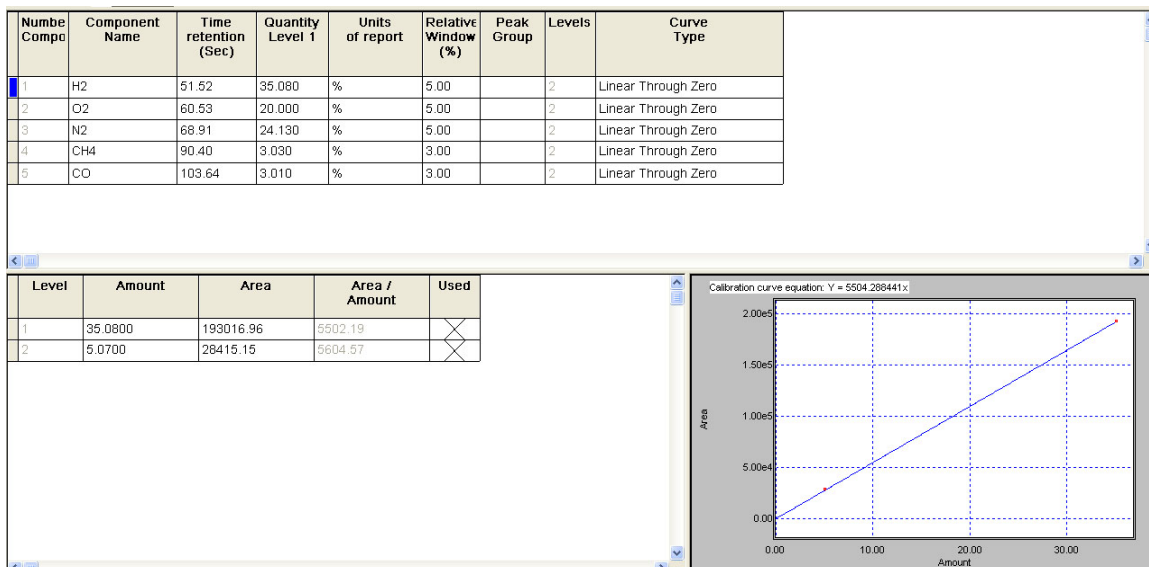


Fig. 5 – Retta di taratura relativa all'idrogeno eseguita su due punti

Il controllo sulla bontà della taratura viene ripetuta periodicamente al fine di verificare la risposta dello strumento alle differenti condizioni sperimentali (es. sporcamento della colonna, slittamento dei tempi di ritenzione, errore nell'integrazione delle aree dovuto ad una non corretta registrazione dei parametri di integrazione). Sulla base di queste verifiche si può intervenire sullo strumento sia ripetendo la taratura con le bombole, sia condizionando le colonne analitiche.

Il condizionamento delle colonne analitiche ha l'obiettivo di garantire una pulizia delle stesse dall'eventuale deposito di composti e/o impurità che possono influenzare e/o compromettere i risultati sperimentali. Il ricorso a questo intervento è opportuno, per esempio, quando la separazione dei picchi analitici non è più netta (nel nostro caso accade frequentemente che si avvicinino e si sovrappongano i picchi di CH<sub>4</sub> e CO che hanno dei tempi di ritenzione prossimi). Il condizionamento consiste nel flussaggio delle due colonne analitiche (portate alla temperatura rispettivamente di 160 e 120 °C) con i gas carrier corrispettivi (argon e elio) per un tempo pari a 24 o 48 ore. Al termine di questa operazione le colonne sono prive di impurità e garantiscono le condizioni di separazione ottimali.

Nella fig. 6 è riportato il metodo analitico creato nel software *Soprane* e contenente i parametri operativi di utilizzo del micro-GC.

Fig. 6 - Parametri del metodo "Sotacarbo" utilizzato per le analisi al micro-GC

Dalla fig. 6 si può osservare in particolare che le colonne analitiche effettuano la separazione dei composti rispettivamente alle temperature di 90 e 100 °C e che i valori delle pressioni delle due colonne sono rispettivamente di 28 e 25 psi. Il tempo di analisi (run time) è fissato in 110 secondi. Questo è di fatto il tempo necessario al gas per attraversare le colonne analitiche e rilasciare, secondo i corrispettivi tempi di ritenzione, i composti che lo compongono. Il tempo di analisi viene fissato sulla base del maggiore tempo di ritenzione ricavato tra i composti interessati all'analisi cromatografica. L'ultimo composto che si separa nella colonna A è il CO (tempo di ritenzione pari a circa 104 secondi). Nella colonna B, invece, il propano si separa per ultimo con un tempo di ritenzione di 113 secondi. Il tempo di analisi perciò deve tener conto di questi valori: se per esempio si suppone che nel gas sia presente anche il propano (o se si ritiene necessaria la sua misurazione) il tempo di analisi deve essere impostato con un valore superiore ai 113 secondi (si è operato normalmente con un tempo di analisi di 120-130"). Se invece nel gas analizzato il propano non è presente o ha una concentrazione trascurabile (o, più in generale non interessa la sua determinazione) si può abbreviare il tempo di analisi. Nella figura considerata è infatti riportato un tempo di analisi (run time) di 110": si è scelto di non misurare la concentrazione del propano, composto normalmente non presente nel syngas o presente in bassa concentrazione. In questo modo la corsa cromatografica si esaurisce in un tempo minore e saranno disponibili dei dati sperimentali con una maggiore frequenza.

### 2.3 Sistema di campionamento del gas

Nell'impianto pilota sono posizionati 15 punti di campionamento attraverso i quali è possibile monitorare, a seconda delle esigenze sperimentali, la composizione del gas. Le sonde di campionamento sono poste in corrispondenza delle sezioni dell'impianto nelle quali il gas prodotto dalla gassificazione può subire delle variazioni nella composizione per effetto dei trattamenti di purificazione e/o separazione previsti. Le figg. 7, 8 e 9 mostrano alcuni dei punti di campionamento posti nell'impianto.



Fig. 7 e 8 – Prese di campionamento inserite nei punti di passaggio del gas dell’impianto pilota



Fig. 9 – Presa di campionamento inserita nei punti di passaggio del gas dell’impianto pilota

La tab. 2 mostra l’elenco dei punti di campionamento dislocati lungo l’impianto con precisata la loro ubicazione. A seconda delle caratteristiche del gas (temperatura, presenza di TAR e umidità), a valle della sonda di campionamento (normalmente della lunghezza di 100 mm ad eccezione di quella utilizzata per la presa di campionamento DJ001 all’uscita del gassificatore, lunga 120 mm), sono posti dei filtri per la rimozione del TAR e/o dell’umidità. Questi filtri possono essere ceramici o a freddo (fig. 10).

Tab. 2 – Ubicazione punti di campionamento gas nell’impianto pilota

<b>Preso di campionamento</b>	<b>Ubicazione</b>
DJ001	Uscita gassificatore
DJ002	Uscita scrubber
DJ003	Uscita I stadio di desolforazione a freddo
DJ004	Uscita precipitatore elettrostatico
DJ005	Uscita II stadio di desolforazione a freddo
DJ006	Ingresso desolforatore a caldo (I reattore)
DJ007	Ingresso secondo reattore desolforatore a caldo
DJ008	Uscita desolforatore a caldo
DJ009	Uscita co-shift alta
DJ010	Uscita riscaldatore CO <sub>2</sub>
DJ011	Uscita I separatore CO <sub>2</sub> (R0001)
DJ012	Ingresso CO-shift bassa
DJ013	Uscita CO-shift bassa
DJ014	Uscita II separatore CO <sub>2</sub> (R0002) – ingresso PSA
DJ015	Uscita PSA

Di seguito (tab. 3) sono specificate le configurazioni previste per ciascun punto di campionamento: come si può osservare in corrispondenza dei primi tre punti di prelievo del gas sono utilizzati i filtri ceramici necessari per rimuovere dal gas campionato le polveri, il TAR e l'umidità. La figura suddetta mostra per l'appunto un filtro ceramico a seguito del suo utilizzo: il suo posizionamento avviene all'interno di una cartuccia in acciaio che viene attraversata dal gas prodotto nell'impianto.



Fig. 10 - Filtri ceramici per la rimozione di polveri, TAR e umidità

Tab. 3 - Configurazione sistemi filtranti in corrispondenza dei punti di campionamento

<b>Preso di campionamento</b>	<b>Sonde mm</b>	<b>Filtri a ceramica</b>	<b>Filtri a freddo 33S6 SS</b>	<b>Filtri a freddo 33G PYREX</b>
DJ001	120	SI	SI	SI
DJ002	100	SI	SI	NO
DJ003	100	SI	SI	NO
DJ004	100	NO	NO	SI
DJ005	100	NO	NO	SI
DJ006	100	NO	SI	SI
DJ007	100	NO	SI	SI
DJ008	100	NO	SI	SI
DJ009	100	NO	NO	SI
DJ010	100	NO	NO	SI
DJ011	100	NO	SI	SI
DJ012	100	NO	SI	SI
DJ013	100	NO	NO	SI
DJ014	100	NO	NO	SI
DJ015	100	NO	NO	SI

Un ulteriore sistema filtrante (fig. 11) necessario per la purificazione del gas destinato all'analisi cromatografica è costituito dal sistema mostrato in figura che utilizza i filtri a freddo del tipo 33S6SS.

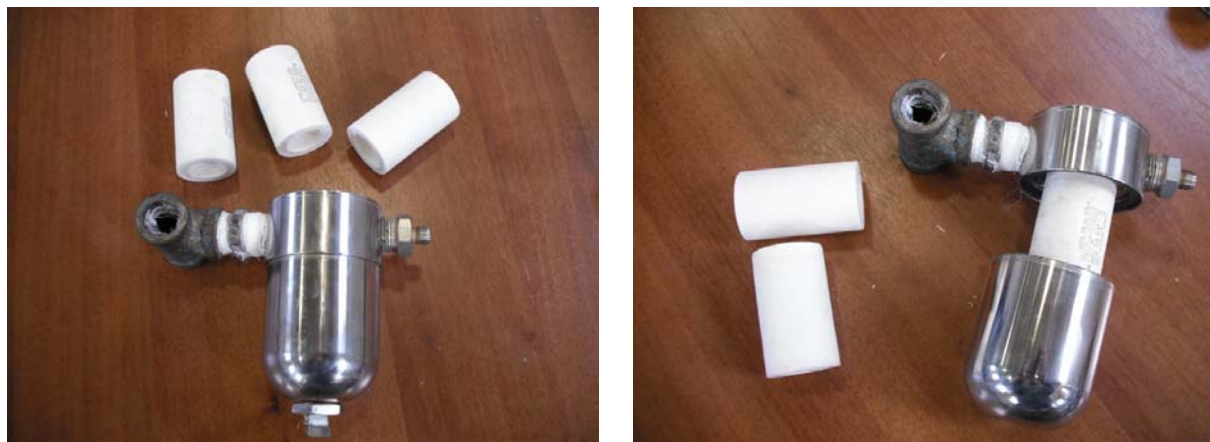


Fig. 11 - Filtri a freddo per la rimozione di polveri, TAR e umidità

Ogni singolo punto di campionamento (costituito da sonda e sistema filtrante) è poi collegato al pannello di raccordo mostrato in fig.12 tramite una linea di campionamento di lunghezza variabile (a seconda della posizione del punto di prelievo) realizzata in acciaio inox AISI 316L, terminante con una valvola on-off. In corrispondenza del pannello di raccordo delle linee è poi presente l'ulteriore sistema filtrante (filtro a freddo in Pyrex). Il collegamento dei punti di prelievo posti sul pannello con gli ingressi del micro-GC viene effettuato tramite tubi in materiale *rilsan* (fig. 13).

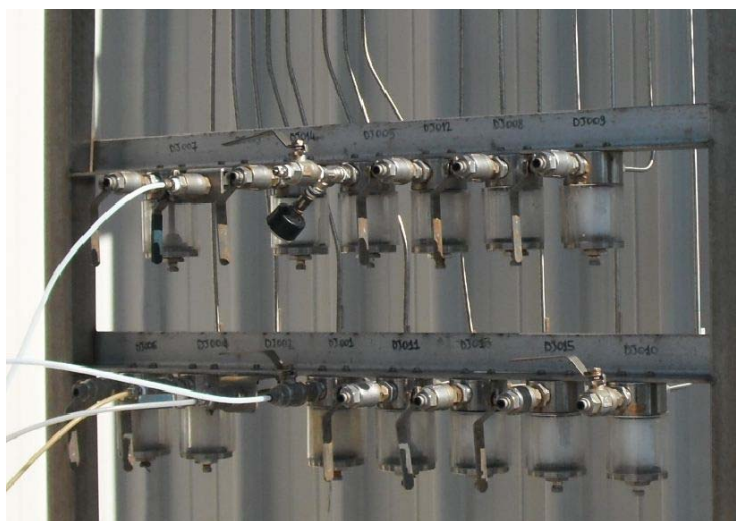


Fig. 12 - Rastrelliera di raccordo delle linee di campionamento



Fig. 13 - Collegamento tra rastrelliera e micro-GC per il campionamento e l'analisi del gas

## 2.4 Software di gestione del sistema di campionamento e analisi

Il software *Soprane* di gestione del sistema di campionamento e analisi permette l'impostazione delle sequenze di analisi, del tempo di campionamento, del tempo della corsa cromatografica ed in generale di tutti i parametri analitici. Durante un test sperimentale è possibile consultare a video i dati relativi alla composizione del gas che viene analizzato. I dati poi sono memorizzati ed è possibile rielaborarli su foglio elettronico. Inoltre per ciascuna analisi eseguita è possibile verificare, sempre tramite il software, la bontà della separazione dei composti costituenti il gas. La fig. 14 mostra la schermata principale che è possibile visualizzare a video durante il funzionamento del sistema di campionamento e analisi. La tabella nella parte inferiore dello schermo riporta, per ciascun punto di prelievo considerato, le concentrazioni dei gas ricavate dalle analisi effettuate. Per ciascun componente è possibile monitorare in grafico (finestra in alto a destra dello schermo) il trend della concentrazione in funzione del tempo.

Per ciascuna analisi effettuata è possibile accedere alla schermata che riporta il cromatogramma relativo: in questo modo si può verificare la corretta separazione dei picchi relativi ai differenti composti, la corrispondenza dei tempi di ritenzione e la bontà dell'integrazione che ha permesso di ricavare la concentrazione. Le fig. 15 e 16 mostrano rispettivamente due esempi di cromatogrammi dai quali si osserva la corretta separazione dei picchi relativi ai vari composti costituenti la miscela di gas che è stata separata nelle colonne analitiche.

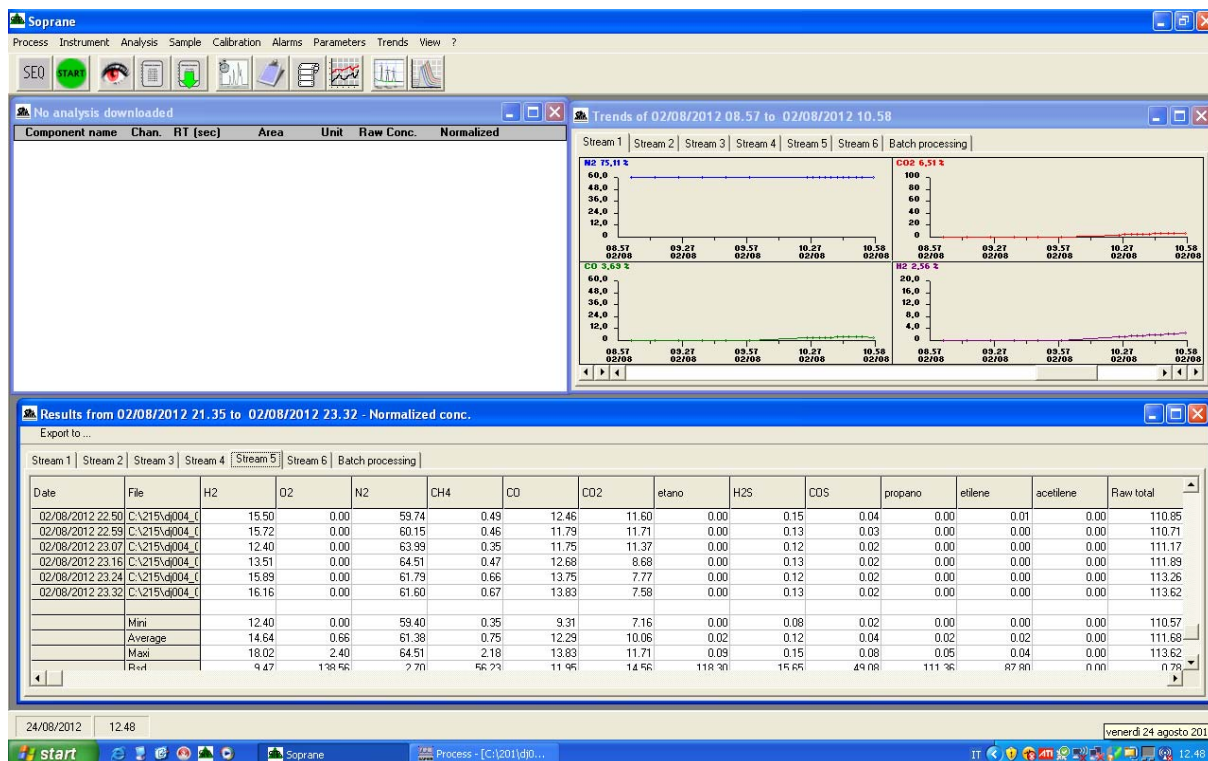


Fig. 14 – Schermata principale del software Soprane per la gestione del sistema di analisi gas

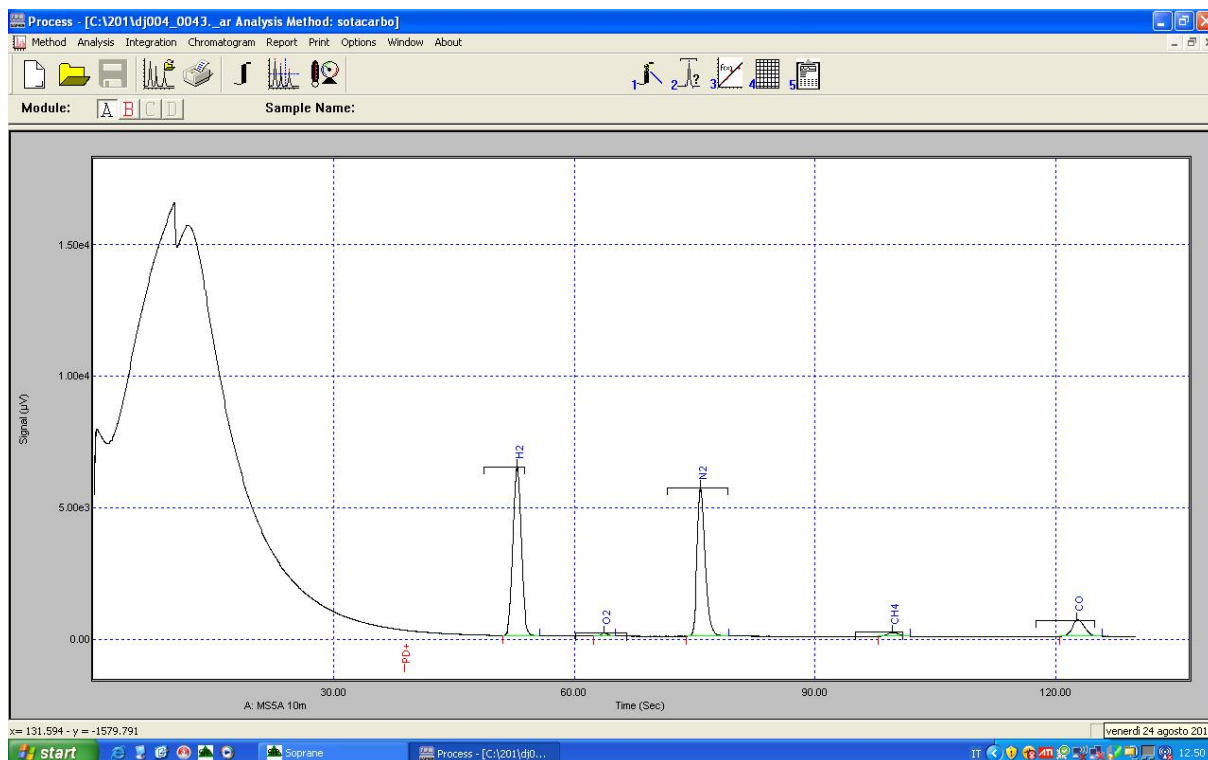


Fig. 15 – Cromatogramma di un'analisi syngas: separazione di H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO



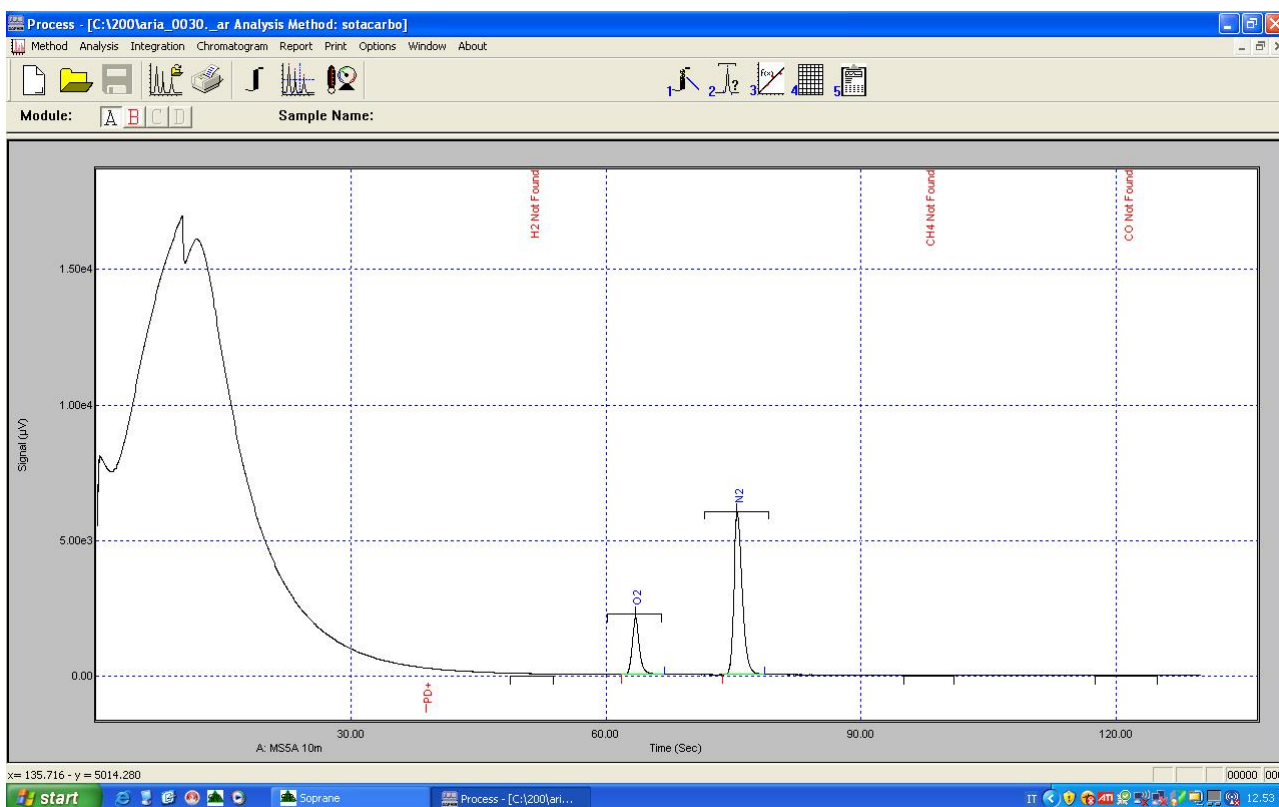


Fig. 16 – Cromatogramma di un'analisi aria: separazione di O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>

## 2.5 Interventi migliorativi sul sistema di campionamento e analisi gas

Nell'ambito del progetto Cerse 4<sup>a</sup> annualità sono stati condotti alcuni interventi sul sistema di campionamento e analisi gas al fine di migliorare le prestazioni dello strumento e di superare alcune problematiche dovute a particolari condizioni sperimentali (in particolare bassa pressione di invio del gas campionato). Inoltre sono state eseguite alcune prove per verificare la corretta funzionalità del sistema anche alla luce degli interventi migliorativi condotti. Di seguito sono riassunti i principali test eseguiti e l'esito degli stessi.

### 2.5.1 Condizioni di campionamento per garantire l'assenza di ossigeno nella miscela

Uno dei principali problemi rilevati durante le prove condotte in impianto ha riguardato la presenza di ossigeno nel gas campionato secondo quanto ottenuto dall'analisi condotta al  $\mu$ -GC. Tale composto non dovrebbe essere presente nel gas prodotto (o dovrebbe essere presente in concentrazioni ritenute trascurabili): il fatto che l'ossigeno compaia nella miscela analizzata è dovuto a qualche trafilemento di aria lungo la linea di prelievo del gas. Questo fenomeno è stato osservato principalmente quando il gas campionato arriva allo strumento a bassa pressione: la pompa di aspirazione presente nel sistema crea un grado di vuoto tale che nei punti critici della linea di campionamento nei quali è possibile il passaggio di aria, si abbia la diluizione del gas campionato con azoto e ossigeno con il risultato di avere un'analisi non corrispondente a quella effettivamente campionata. Sono stati perciò adottati degli accorgimenti con lo scopo di ridurre o limitare questo fenomeno. Questi hanno riguardato:

- sostituzione tipologia di raccordi del sistema di campionamento in corrispondenza della rastrelliera tramite raccordi in acciaio Swagelok al posto degli o-ring in gomma (migliore tenuta nei punti critici della linea di campionamento), vedi fig. 17;
- inserimento valvola a spillo (fig. 18) sull'aspirazione pompa  $\mu$ -GC parzializzata dalla posizione aperta con un giro di chiusura;
  - inserimento nel circuito di aspirazione di un vacuometro per la misurazione del grado di vuoto.

Le prove sono state condotte utilizzando bombole di gas a concentrazione nota, inserendo nelle linee di campionamento un gorgogliatore a tenuta per abbattere la pressione in uscita sino a valori compresi tra 20-30 mbar (valore limite delle prove in impianto) e due manometri a U a monte (pressione nel punto di prelievo) e a valle (pressione all'ingresso del  $\mu$ -GC) per verificare la pressione di invio del gas.



Fig. 17 – Inserimento raccordo Swagelok e manometro nella presa di campionamento DJ005

Lavorando con un valore del vacuometro pari a 0,18 bar, con una portata misurata al rotametro fast loop pari a 150 l/h e con una pressione di mandata pari a 25 mbar (primo manometro) e di 23 mbar all'ingresso del  $\mu$ -GC (secondo manometro), le prove eseguite hanno mostrato che per tali condizioni operative l'ossigeno non viene rilevato dallo strumento. Lo stesso risultato è stato confermato in alcune prove sperimentali condotte successivamente al descritto intervento.



Fig. 18 - Inserimento valvola a spillo nel circuito  $\mu$ -GC

### 2.5.2 Tempi di risposta dello strumento alle variazioni della miscela in alimentazione

E' stato effettuato un test di funzionamento sul sistema di campionamento e analisi al fine di verificare i tempi di risposta del  $\mu$ -GC in corrispondenza delle variazioni di composizione del syngas durante le prove sperimentali. In altri termini si è voluto (ri)verificare se il tempo di campionamento settato nello strumento per le prove sperimentali (pari a 120 secondi) fosse sufficiente per analizzare correttamente la miscela gassosa nel punto di prelievo considerato.

Si è operato con due bombole: una con solo azoto e una con la miscela azoto/ossigeno, contenente ossigeno al 2%. Le due bombole sono state poste nell'impianto in corrispondenza del punto di campionamento DJ005 (quello più distante dalla rastrelliera). All'uscita dalle due bombole il condotto converge in una bottiglia piena d'acqua al fine di abbattere il valore della pressione determinato dal riduttore di pressione posto all'uscita della bombola (fig. 19). All'uscita dalla bottiglia la pressione viene misurata tramite manometro a U; si è operato con un valore della pressione in uscita dalla linea DJ005 non superiore ai 20-23 mbar. Il gascromatografo è stato posizionato come di consueto a bordo impianto ed è stato collegato al punto di campionamento DJ005 posto sulla rastrelliera.

Dopo aver effettuato alcune prove di settaggio dei valori della pressione per le due bombole, la prova è iniziata con l'apertura della bombola contenente solo azoto. Prima di questa fase lo strumento ha analizzato aria per cui è ragionevole pensare che la linea fosse riempita dalla miscela azoto/ossigeno nelle proporzioni tipiche atmosferiche. E' stato considerato un tempo di campionamento pari a 120'': durante questo tempo lo strumento aspira il gas dalla linea, svuotandola, e permette al campione di arrivare a valle per essere iniettato nel  $\mu$ -GC. A seguito dell'iniezione il campione è stato analizzato nelle colonne del  $\mu$ -GC: contemporaneamente all'analisi, lo strumento procede allo svuotamento della linea e al nuovo campionamento. La pressione di mandata del gas, misurata tramite manometro, è stata di circa 20-22 mbar; in fase di aspirazione questa pressione scende a qualche mbar (2-4) sopra lo zero. Nelle condizioni appena descritte lo strumento ha letto correttamente, già alla prima misurazione, un valore di azoto pari al 100% vol (ossigeno nullo). Dopo due analisi per le quali si è ottenuto il medesimo risultato, è stato collegato il sistema di campionamento alla bombola contenente 98% di azoto e 2% di ossigeno. E' stata nuovamente avviata l'analisi, sempre con un tempo di campionamento di 120'' (pressione alla mandata di circa 22 mbar). La prima misura indicata dal  $\mu$ -GC ha mostrato una concentrazione di azoto pari al 97,97% vol e di ossigeno pari al 2,03% vol.

Le due prove effettuate tramite le bombole suddette hanno perciò evidenziato che, alla pressione limite considerata (20-23 mbar), è sufficiente un tempo di campionamento di 120 secondi per avere una risposta ottimale da parte del  $\mu$ -GC. In altri termini la prova effettuata ha garantito che, alle condizioni sperimentali suddette, lo strumento analizza correttamente la miscela gassosa campionata nel punto di prelievo dell'impianto.



Fig. 19 – Sistema per l'abbattimento della pressione in uscita dalle bombole gas

### 2.5.3 Modifica dei tempi di campionamento e analisi e verifica dei risultati

E' stata infine fatta una verifica sulla possibile riduzione dei tempi di campionamento e analisi del sistema  $\mu$ -GC al fine di avere dei dati di composizione della miscela gassosa più frequenti. Normalmente si è sempre operato con un tempo di campionamento pari a 120'' (sufficiente, secondo i dati ottenuti e descritti nel punto precedente del presente report) e un tempo di analisi (fase di attraversamento delle colonne da parte del gas campionato) pari a 130''. Si specifica che il tempo di analisi è determinato esclusivamente sulla base dei tempi di ritenzione dei composti che si separano all'interno della colonna: l'ultimo di questi composti, il propano, eluisce nella colonna Plot U (colonna B) intorno ai 113''. Prima del propano, l'ultimo composto che eluisce (stavolta sulla colonna Molsieve, colonna A) è l'ossido di carbonio (CO) con tempo di ritenzione 104''.

Sono state effettuate alcune prove utilizzando le bombole di azoto e di miscela azoto/ossigeno con una pressione di uscita dalla linea DJ005 pari a circa 20-22 mbar. Come nelle prove descritte nel paragrafo precedente, la pressione è stata misurata tramite manometro a U (fig. 20) all'ingresso del  $\mu$ -GC. E' stato impostato un tempo di campionamento pari a 100'' e un tempo di analisi pari a 110''. La scelta di questo tempo di analisi non permette di rilevare l'eventuale presenza di propano (il suo tempo di eluizione è di circa 120''): tale componente non si ritiene significativo (la sua presenza nel syngas è trascurabile) per cui si può rinunciare alla sua misurazione. Le prove effettuate hanno mostrato come anche con un tempo di campionamento di 100'', lo strumento risponde correttamente e puntualmente alle variazioni nella composizione (passaggio dall'alimentazione con il solo azoto alla miscela azoto/ossigeno) con assoluta precisione. Tale condizione di funzionamento si può perciò adottare anche nelle prove sperimentali di impianto con il risultato di avere dei dati relativi alle composizioni del syngas più frequenti.

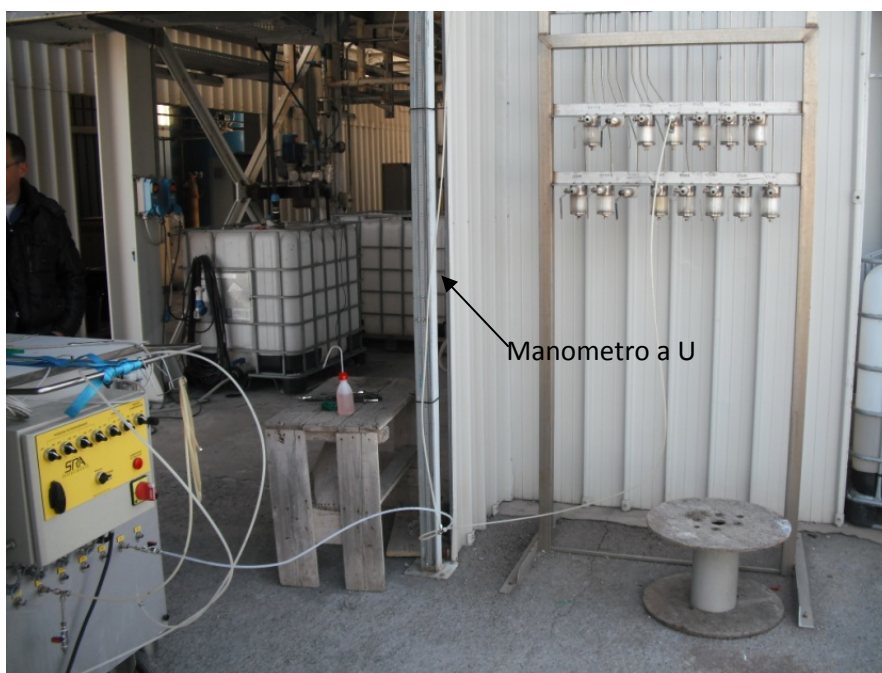


Fig. 20 - Manometro a U per la misurazione della pressione all'ingresso del  $\mu$ -GC

### 2.5.4 Adeguamento sistema campionamento gas

L'ultimo intervento che è stato eseguito sul sistema analisi gas ha riguardato la rastrelliera di raccordo delle linee di campionamento che è stata adeguata per poter essere utilizzata anche per il convogliamento del gas al nuovo sistema di analisi online acquisito sempre nell'ambito del progetto Cerse 4° annualità. Tale

sistema è descritto nel report tecnico “Acquisizione e sperimentazione di un sistema di analisi online del syngas” a cui si rimanda per approfondimenti.

L’adeguamento della rastrelliera ha riguardato l’inserimento, per ciascun punto di campionamento, di un doppio punto di prelievo (un “T”) nel quale sono stati collegati sia i tubi di prelievo del  $\mu$ -GC che del nuovo sistema di analisi (le cui tubazioni di raccordo all’analizzatore sono in teflon). La fig. 21 mostra la rastrelliera modificata dalla quale si vede come su ciascun punto di prelievo possono convergere due tubazioni.



*Fig. 21 – Adeguamento rastrelliera di raccordo punti di campionamento gas*

### 3. Caratterizzazione dei combustibili e degli scarichi del gassificatore

#### 3.1 Introduzione

La caratterizzazione dei combustibili destinati ad essere utilizzati nei test di gassificazione dell'impianto pilota è componente integrante delle scelte che definiscono gli obiettivi delle campagne sperimentali riguardanti i processi di gassificazione e trattamento del syngas prodotto. A monte delle campagne sperimentali previste nell'ambito del progetto CERSE 3<sup>a</sup> annualità, sono stati individuati alcuni combustibili (carboni e/o biomasse): su di essi sono state condotte in laboratorio le analisi granulometrica, elementare, immediata e termica per la loro completa caratterizzazione da un punto di vista chimico e energetico.

Inoltre, nel corso di ciascuna delle prove di gassificazione condotte nell'impianto pilota, sono stati raccolti, misurati e campionati gli scarichi provenienti dal cono del gassificatore. Durante i test di gassificazione le fasi di carico e scarico del gassificatore sono determinate sulla base delle temperature riscontrate a ridosso della griglia e nel resto del reattore, in modo da avere un livello di combustibile presente nel letto il più possibile costante (normalmente pari a circa 1,5 metri). Periodicamente, a seconda delle esigenze del processo di gassificazione in corso, sono stati effettuati alcuni scarichi (di volume variabile) del materiale presente nella parte inferiore del reattore. Inoltre, sempre sulla base delle informazioni fornite dalla termocoppia posta nei pressi della griglia, sono stati effettuati ulteriori scarichi quando si è ritenuto che il materiale presente nella parte inferiore del letto era da considerarsi esausta.

Il materiale scaricato nel corso delle prove di gassificazione è costituito da cenere, combustibile parzialmente reagito e combustibile completamente non convertito, con percentuali variabili a seconda della fase di gassificazione in cui lo scarico viene effettuato,

Ciascun campione scaricato dal reattore durante il test di gassificazione è stato lasciato raffreddare all'aria e successivamente ne è stato misurato il volume. Successivamente un quantitativo il più possibile rappresentativo è stato campionato, posto in un recipiente in vetro e conservato in laboratorio in vista della sua eventuale successiva analisi.

Le informazioni relative alla composizione degli scarichi, confrontate con quelle ottenute dalle analisi dei combustibili che alimentano il reattore di gassificazione, vengono correlate ai dati di impianto ricavati durante il test di gassificazione: in questo modo è possibile un'analisi globale del processo di gassificazione effettuato al fine di stabilire se siano stati raggiunti gli obiettivi prefissati e di definire gli ulteriori test sperimentali previsti nell'ambito del progetto di ricerca.

#### 3.2 Preparazione campioni e analisi granulometrica

I campioni da sottoporre alle analisi di laboratorio richiedono una fase di preparazione e caratterizzazione necessaria al fine di poter disporre di un campione rappresentativo e di dimensione opportuna a seconda del tipo di analisi prevista. Tale procedura di preparazione ha riguardato sia i campioni di combustibile destinati ad essere alimentati al reattore, sia gli scarichi raccolti durante i test di gassificazione.

Su tutti i campioni, preliminarmente, è stata eseguita l'analisi granulometrica per stabilire la distribuzione di dimensioni del materiale in esame. Successivamente il campione è stato macinato e ridotto alle dimensioni opportune al fine di essere introdotto nelle apparecchiature per effettuare l'analisi elementare, immediata e termica.

L'analisi granulometrica viene eseguita con l'ausilio di un mulino a vibrazione *AS 200 Retsch*, (fig. 22) equipaggiato di una serie di setacci impilati con aperture decrescenti andando verso il basso. Normalmente l'analisi in laboratorio è stata effettuata utilizzando i setacci aventi le seguenti aperture: 12,5 mm, 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, 500  $\mu$ m e 250  $\mu$ m. Una quantità nota di campione viene quindi versata nel primo setaccio posto in alto e dopo aver sottoposto la colonna dei setacci a vibrazione, vengono pesati i trattenuti parziali nei vari setacci, espressi in percentuale rispetto al peso totale del campione sottoposto a vagliatura. In questo modo è possibile stabilire la percentuale di campione trattenuto nel singolo setaccio: i dati ottenuti permettono di ricostruire la distribuzione granulometrica del campione e dunque di fare delle

considerazioni sulla sua natura da un punto di vista dimensionale. I dati ottenuti permettono di costruire, per ciascun campione considerato, la curva granulometrica.

I campioni destinati ad essere introdotti nelle apparecchiature per l'analisi elementare, immediata e termica sono stati ridotti ad una dimensione inferiore ai 250  $\mu\text{m}$ . E' stato utilizzato un mulino a croce SK100 Retsch (fig. 23) che, a seguito dell'inserimento del campione nell'imbuto di carico, lo macina riducendolo alle dimensioni desiderate tramite un vaglio apposito. Il campione avente le dimensioni richieste, è così disponibile per le analisi previste.



Fig. 22 – Mulino a vibrazione AS200 Retsch per l'analisi granulometrica



Fig. 23 – Mulino a croce SK100 per la macinazione del campione

### 3.3 metodiche analitiche per l'analisi elementare, immediata e termica

Nel presente paragrafo verranno brevemente descritte le apparecchiature e le metodiche utilizzate per le analisi elementare, immediata e termica dei campioni.

#### 3.3.1 analisi elementare del campione

L'analisi elementare del campione (carbone e/o biomassa o scarico) viene eseguita tramite un analizzatore elementare *LECO Truspec CHN/S* (fig. 24) costituito da due moduli: un primo modulo CHN che determina la concentrazione di carbonio, idrogeno e azoto e un secondo modulo S che determina la concentrazione di zolfo presente nel campione in esame. Entrambi i moduli sono gestiti da un software sviluppato in ambiente *Windows*.





Fig. 24 – Analizzatore elementare LECO Truspec CHN/S

Il principio di funzionamento del modulo CHN prevede una combustione rapida e completa (flash) del campione all'interno di una fornace, alla temperatura di 950 °C in eccesso di ossigeno. I prodotti della combustione sono fatti passare attraverso una seconda fornace (afterburner) ad 850 °C per una ulteriore ossidazione e rimozione del particolato. I gas sono poi raccolti in un contenitore detto ballast, di volume pari a 4,5 litri, all'interno del quale sono omogeneizzati ed inviati ai rivelatori ad assorbimento infrarosso per la misura della CO<sub>2</sub> e dell'H<sub>2</sub>O; infatti il carbonio è misurato sotto forma di CO<sub>2</sub> e l'idrogeno sotto forma di H<sub>2</sub>O. Un'aliquota dei gas di combustione, pari a 3 ml, è invece trasferita in un flusso di elio e fatta passare attraverso un catalizzatore di rame caldo per la rimozione dell'ossigeno e la conversione degli NO<sub>x</sub> ad azoto elementare N<sub>2</sub> ed attraverso altri filtri per la rimozione dell'anidride carbonica e dell'acqua. Infine un rivelatore a termoconduttività è usato per determinare il contenuto di azoto. L'analisi viene condotta in tempi brevi: per una determinazione occorrono circa 4 minuti.

Nel modulo S il campione contenuto in navicelle ceramiche riutilizzabili, viene introdotto in un tubo di combustione scaldato a 1350 °C in atmosfera di ossigeno. Il campione è bruciato da una lancia ad ossigeno e la miscela di ossigeno e gas di combustione viene pompata dal tubo e, dopo passaggio su colonne disidratanti, immessa in una cella di un rivelatore IR per la determinazione della SO<sub>2</sub>. La quantità di materiale analizzabile è normalmente di circa 250 mg, ma si possono effettuare misure da 10 a 1000 mg a seconda del contenuto in zolfo. Il tempo di analisi è di 2 minuti. In tab. 4 sono descritte le principali caratteristiche del *Truspec CHN*.

Tab. 4 - Caratteristiche tecniche dell'analizzatore elementare LECO Truspec CHN

Specifiche	Valori di riferimento
<b>Range</b>	
Carbonio	50 ppm o da 0,005% a 50%
Idrogeno	200 ppm o da 0,02% a 50%
Azoto	80ppm o da 0,008% a 100%
<b>Precisione</b>	
Carbonio	0,3 ppm o 0,5% RSD
Idrogeno	100 ppm o 1,0% RSD
Azoto	40 ppm o 0,5 % RSD
<b>Rivelabilità</b>	0,0001 ppm
<b>Tempo di analisi</b>	4 minuti
<b>Dimensione del campione</b>	Fino a 1 grammo
<b>Metodo di rivelazione</b>	
Carbonio	Rivelatore ad assorbimento infrarosso
Hydrogen	Rivelatore ad assorbimento infrarosso
Nitrogen	Rivelatore a termoconduttività
<b>Gas richiesti</b>	
Carrier	Elio (purezza 99,9 %)
Combustione	Ossigeno (purezza 99,99 %)
Pneumatica	Aria compressa (secca e priva di olio)
<b>Fornace</b>	Massima temperatura 1050 °C
<b>Autocampionatore</b>	30 posizioni
<b>Dimensioni</b>	69 cm (L) x 79 cm (H) x 71 cm (P)
<b>Peso</b>	113 kg

Lo strumento necessita per il suo funzionamento di gas puri quali ossigeno, azoto e elio fornito in bombole. Queste sono posizionate in un apposito box posto all'esterno dello stabile dei laboratori e i gas sono condotti agli strumenti tramite tubazioni in rame. Per ciascun gas un riduttore di pressione garantisce le corrette condizioni sperimentali previste per l'analisi richiesta.

La procedura di analisi per il modulo CHN prevede inizialmente l'apertura delle bombole dei gas e il raggiungimento delle temperature operative delle due fornaci. Successivamente viene eseguita una calibrazione sui bianchi: tale procedura è necessaria per determinare la linea base e per regolare l'area analitica. Il risultato di questa combustione infatti viene poi sottratto dal risultato delle successive analisi effettuate sugli standard o sui campioni. L'analisi dei bianchi viene effettuata senza introdurre nello strumento alcun campione e va ripetuta fino ad ottenere un valore costante (tipicamente  $\pm 0.001\%$ ): questa procedura richiede più tempo quando lo strumento è fermo da tempo affinché si raggiungano le condizioni stazionarie di esercizio. Successivamente viene fatto un controllo sulla bontà della risposta dello strumento tramite alcune analisi su standard a concentrazione note di carbonio, idrogeno e azoto. Gli stessi standard sono stati utilizzati per effettuare, preventivamente, la calibrazione dello strumento. Per il CHN ne sono stati utilizzati due: uno di EDTA (acido etilendiamminicotetraacetico) e uno di carbone (standard certificato fornito dalla ditta LECO), le cui percentuali in termini degli elementi costituenti, sono riportate nella tab. 5.

Tab. 5 - Composizione degli standard di EDTA e carbone utilizzati per la taratura del modulo CHN

EDTA	
C %	40,99 $\pm$ 0,14
H %	5,56 $\pm$ 0,04
N %	9,57 $\pm$ 0,03

Standard CARBONE	
C %	40,99 $\pm$ 0,14
H %	5,56 $\pm$ 0,04
N %	9,57 $\pm$ 0,03
S %	2,49 $\pm$ 0,06

Una volta effettuate queste verifiche preliminari di stabilità e correttezza del funzionamento dello strumento, si possono effettuare le analisi previste.

Ciascun campione da analizzare, ridotto ad una granulometria prossima ai 250  $\mu\text{m}$ , viene pesato all'interno di un foglietto di stagno (circa 0,1 g). Raggiunto e registrato il peso, le estremità del foglio di stagno vengono arrotolate, stando attenti a non far fuoriuscire il campione, in modo da sigillarlo (fig. 25). Successivamente viene alimentato allo strumento tramite auto campionatore: dopo circa 4-5 minuti l'analisi è completata e a video escono i risultati in termini di percentuale di carbonio, idrogeno e azoto.

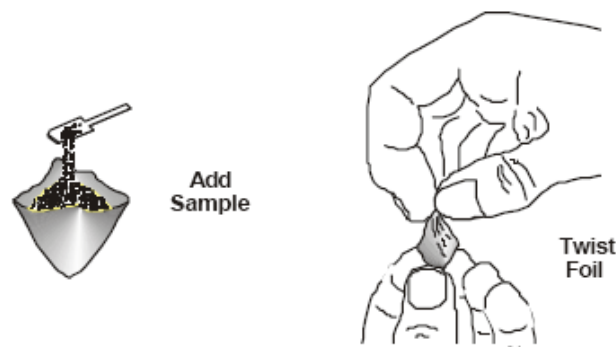


Fig. 25 – Fasi della preparazione del campione per le analisi CHN

L'analisi al modulo dello zolfo avviene secondo una procedura simile. Al raggiungimento della temperatura operativa (1350 °C), vengono eseguiti una serie di bianchi (normalmente questo modulo richiede un numero di bianchi decisamente inferiore rispetto al modulo CHN) e successivamente alcune analisi su uno standard di carbone avente concentrazione nota di zolfo (1,45%): lo stesso standard è utilizzato per effettuare, preventivamente, la taratura dello strumento. Come nel caso precedente, una volta raggiunte le condizioni di stabilità dei bianchi e aver verificato la corretta lettura dello strumento, si può procedere all'analisi: un'aliquota di campione (circa 0,1 g) viene inserita in un'apposita navicella ceramica che viene introdotta all'interno della fornace (fig.26). Il tempo di analisi è di circa 2-3 minuti al termine del quale viene visualizzato a video il valore della concentrazione dello zolfo presente nel campione analizzato.



Fig. 26 – Fornace, crogiolo e campione per l'analisi al modulo S

### 3.3.2 Analisi immediata del campione

L'analisi immediata viene condotta tramite un termogravimetro *LECO TGA-701* (fig. 27) che permette la determinazione del contenuto di umidità, ceneri e sostanze volatili nei campioni. Lo stesso strumento può essere utilizzato per applicazioni relative alla valutazione della stabilità termica, della velocità di reazione e delle transizioni di fase. Tali proprietà sono misurate in funzione della temperatura e del tempo, sottoponendo il campione, in un ambiente controllato, ad un programma di temperatura che può avere fasi di riscaldamento e di mantenimento di una temperatura costante (isoterma) o una combinazione di esse.



Fig. 27 – Analizzatore termogravimetrico LECO TGA-701

L'analizzatore termogravimetrico misura la perdita di peso del campione in funzione della temperatura, in un ambiente controllato, in presenza di aria, azoto o ossigeno. Lo strumento è costituito da un forno, che può raggiungere la temperatura massima di 1000 °C e che può alloggiare fino a 19 campioni più uno di riferimento, e da un computer che gestisce e controlla tutte le parti dell'analizzatore quali il forno, il carosello (fig. 28) e la bilancia interna.

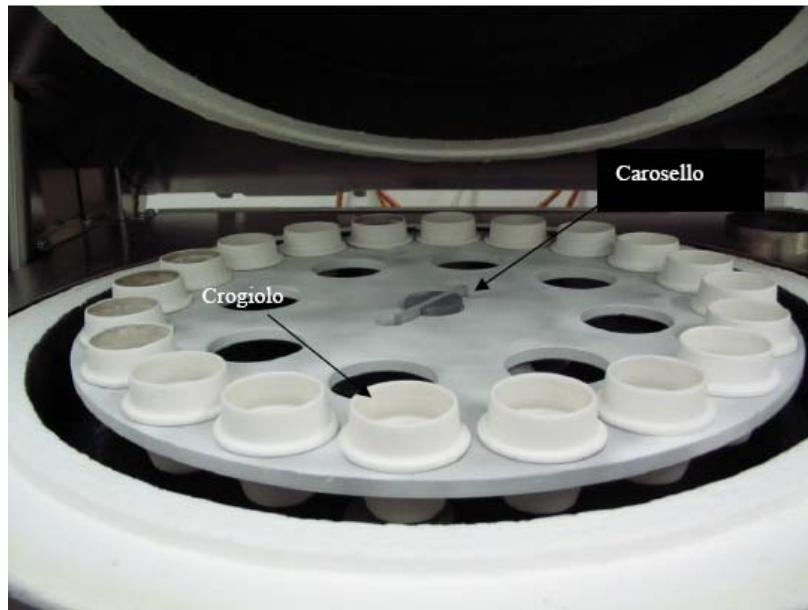


Fig. 28 – Carosello dell'analizzatore termogravimetrico LECO TGA-701

I campioni da analizzare sono posti all'interno di crogioli ceramici i quali vengono posizionati su un carosello, anch'esso ceramico che, grazie ad una alimentazione pneumatica, può girare consentendo di posizionare, uno alla volta, i crogioli sopra il piedistallo della bilancia.

Il campione è pesato ed il peso memorizzato. Lo strumento impiega una bilancia *Sartorius* con una precisione di 0,0001 g. Il peso massima di campione impiegabile nelle misure è pari a 7 g. Lo strumento è controllato da un software sviluppato in ambiente Windows, che consente di monitorare per via grafica la percentuale della perdita di peso in funzione della temperatura e del tempo. L'analizzatore consente di impiegare metodi di analisi rispondenti alla normativa ASTM, CEN, UNI o di creare metodi personalizzati. La temperatura del forno, la velocità di riscaldamento del forno, l'atmosfera così come i flussi di gas (aria, azoto o ossigeno) sono selezionabili in maniera indipendente per ogni step di analisi. Le caratteristiche tecniche dell'analizzatore termogravimetrico sono riportate in tab. 6.

Tab. 6 - Caratteristiche tecniche dell'analizzatore termogravimetrico TGA-701

<i>Specifiche</i>	<b>Valori di riferimento</b>
<i>Massa campione</i>	10 grammi (massimo)
<i>Numero di campioni</i>	19 (+1 di riferimento)
<i>Precisione</i>	0,02 %RSD
<i>Precisione bilancia</i>	0,0001 g
<i>Temperatura minima del forno</i>	Temperatura ambiente
<i>Temperatura massima del forno</i>	1000 °C
<i>Accuratezza temperatura</i>	±2 °C
<i>Stabilità temperatura</i>	±2 °C
<b>Velocità riscaldamento forno</b> da temp. ambiente a 104 °C da 104 °C a 1000 °C	15°C/min 50°C/min
<i>Flussi dei gas</i> Basso medio basso medio medio alto alto	3,5 lpm 5,0 lpm 7,0 lpm 8,5 lpm 10,0 lpm
<i>Purezza minima dei gas</i> Aria Azoto Ossigeno	99,5 %, secca e priva di olio 99,9% 99,5%
<i>Dimensioni</i>	52 cm (H) x 61 cm (L) x 56 cm (P)
<i>Peso</i>	110 kg

Lo strumento necessita, per il suo funzionamento, dei gas azoto e ossigeno, posizionati nel box gas tecnici e collegati agli strumenti tramite tubazioni in rame, provviste a valle di opportuni riduttori di pressione per l'invio del gas alle corrette condizioni operative.

La procedura analitica comincia con la pesata dei crogioli vuoti. Per la correttezza dell'analisi i crogioli utilizzati devono presentarsi puliti, asciutti e privi di energia statica (che può essere facilmente eliminata lavando e sciacquando i crogioli con acqua). Il metodo di analisi utilizzato è *ASTM D5142 Moisture Volatile Ash* e prevede per l'appunto l'analisi in sequenza di umidità, volatili e ceneri. Caricati i crogioli si avvia la sequenza di analisi e, effettuata la tara, ciascun campione viene introdotto nel rispettivo crogiolo (pesata di circa 3-4 g). Inizia così l'analisi dell'umidità: la temperatura viene portata al valore previsto dalla norma per la misura dell'umidità (circa 107°C) e viene mantenuta fino a che tutti i crogioli raggiungono il peso costante. Di seguito avviene l'analisi dei volatili: per questa fase analitica è necessario inserire i coperchi dei crogioli che verranno successivamente rimossi per la fase di analisi delle ceneri. La temperatura, per l'analisi dei volatili, viene innalzata, secondo quanto previsto dalla norma, a 950 °C e, come nel caso precedente, i pesi dei campioni vengono monitorati fino al raggiungimento della costanza. Di seguito inizia l'ultima fase dell'analisi con la determinazione della percentuale delle ceneri: i coperchi vengono rimossi dai crogioli e la temperatura viene abbassata nuovamente fino a 752 °C. Nel corso di tutte le descritte fasi analitiche vengono visualizzate a video, in sequenza, le percentuali di umidità, volatili e ceneri presenti nel campione analizzato. Infine si ha il completamento a cento con la percentuale di carbonio fisso.

Tramite il software è possibile impostare la sequenza di analisi dei campioni. A seguito dell'inserimento del nome del campione e dell'avvio dell'analisi, è possibile monitorare sul video le varie fasi analitiche previste per i vari campioni. Inoltre la schermata dei risultati riassume nel corso dell'analisi i valori (umidità, volatili e ceneri) relativi al campione selezionato e il grafico nel

quale sono riportati gli andamenti della temperatura e della perdita di peso del campione in funzione del tempo (fig. 29).

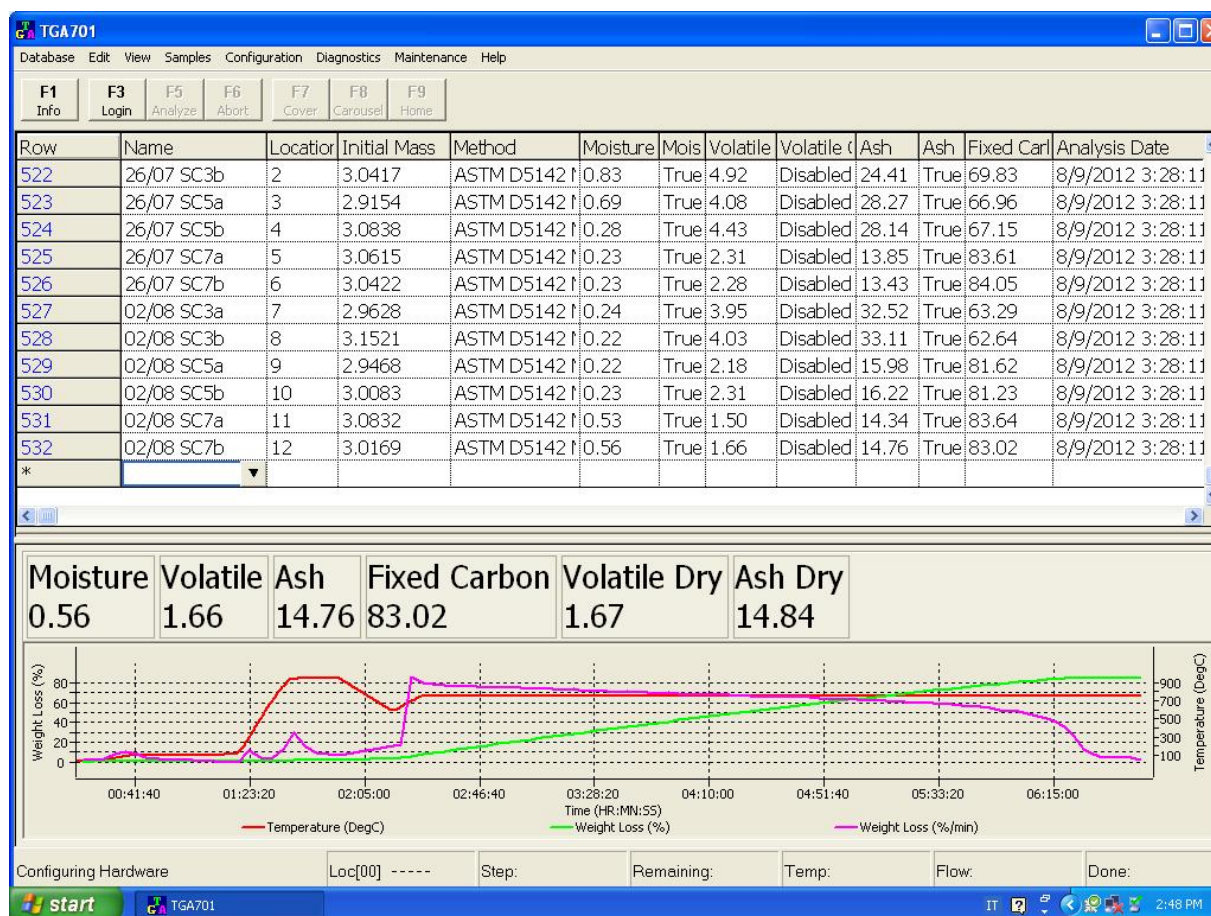


Fig. 29 – Schermata principale del software TGA-701

### 3.3.3 Analisi termica del campione

L'analisi termica viene eseguita tramite un calorimetro *LECO AC-500* (fig. 30) e consente di misurare il potere calorifico superiore del combustibile desiderato con metodo isoperibolico, in accordo con le norme ASTM, ISO, DIN, BSI. Lo strumento è controllato da un software sviluppato in ambiente *Windows*.



Fig. 30 – Calorimetro LECO AC-500

Il potere calorifico è determinato bruciando il campione in un ambiente controllato (bomba di Mahler, fig. 31) ed il calore che si sviluppa è trasmesso all'acqua del vaso calorimetrico in cui è immersa la bomba. La temperatura dell'acqua è misurata con un termometro elettronico, con risoluzione pari a 0,0001 °C. La temperatura dell'acqua del secchiello della bomba è misurata ogni 6 secondi. Lo strumento registra ed elabora le differenze di temperatura tra le fasi di pre-combustione e post-combustione: il risultato ottenuto tiene conto della lunghezza del filo di tungsteno che ha innescato la combustione del campione. In tab. 7 sono descritte le principali caratteristiche dello strumento.



Fig. 31 – Bomba di Mahler

Tab. 7 - Caratteristiche tecniche del calorimetro LECO AC-500

Specifiche	
Metodo	Isoperibolico
Peso nominale campione	1 g (0,6 – 1,4 g)
Range	6000 BTU/lb a 15000 BTU/lb (per 1 grammo di campione)
Precisione	<=0.05% RSD (Acido Benzoico)
Risoluzione	1 BTU/lb; 0.001 MJ/kg; 0.1 cal/g; 0.1 Kcal/100g.
Tempo di analisi	Regnault-Pfuandler - 20 minuti Precision Mode - 8 minuti Predictive Mode - 4.5 to 7.5 minuti
Misura della temperatura	
Risoluzione	0,0001 °C
Temperatura ambiente	13 °C – 33 °C
Gas	
Ossigeno	Purezza 99,99 % Pressione <b>31.0</b> bar
Acqua	
Requisiti	Solo distillata
Volume di riserva	16 litri
Dimensioni	<b>82</b> cm (H) x <b>66</b> cm (L) x <b>79</b> cm (P)

La taratura dello strumento avviene tramite uno standard di acido benzoico essiccato. Conoscendo, mediante taratura con pastiglie di acido benzoico secco a potere calorifico noto la quantità di calore che è stata assorbita, si può risalire al valore del potere calorifico del combustibile in esame. Per l'analisi al calorimetro è necessario come gas di supporto l'ossigeno. Prima di avviare l'analisi allo strumento occorre preparare la bomba calorimetrica. Il campione da analizzare viene pesato (circa 1 g) e posto all'interno di un crogiolo in acciaio. La bomba consiste in un recipiente cilindrico in acciaio inossidabile, chiuso con un



coperchio a vite, nel quale sono presenti due fori verso l'interno in cui sono introdotte le asticelle che reggono il crogiolo che contiene il combustibile. Tra le due asticelle va inserito il filo di tungsteno (fig. 32), che deve essere posizionato vicino al combustibile (ad una distanza di circa mezzo centimetro) senza mai entrare in contatto con esso.



*Fig. 32 – Particolare della bomba di Mahler*

Nella bomba, opportunamente chiusa mediante coperchio e valvola, viene introdotto ossigeno sotto pressione: questo viene introdotto all'interno della bomba e al raggiungimento della pressione di circa 30 bar viene staccato. La bomba deve essere quindi immersa nel secchiello del calorimetro precedentemente riempito con 2 litri d'acqua distillata dalla pipetta posta sul lato destro del calorimetro. Si collegano gli elettrodi e successivamente si chiude il coperchio. A questo punto inizia l'analisi vera e propria: il campione viene bruciato e il calore sviluppato viene misurato in termini di variazione di temperatura del volume di acqua nel quale è immersa la bomba. Terminata l'analisi (circa 6-7 minuti) viene riportato a video il valore del potere calorifico superiore, espresso in cal/g.

Tramite il software è possibile impostare l'analisi del campione con l'inserimento del suo peso. La schermata del programma riassume per ciascun campione i parametri operativi dell'analisi: nome del campione, metodo analitico utilizzato, lunghezza del filo di tungsteno, data e ora dell'analisi. In basso è possibile visualizzare il grafico che riporta la differenza di temperatura tra le fasi di pre-combustione e post-combustione in relazione al tempo (fig. 33).

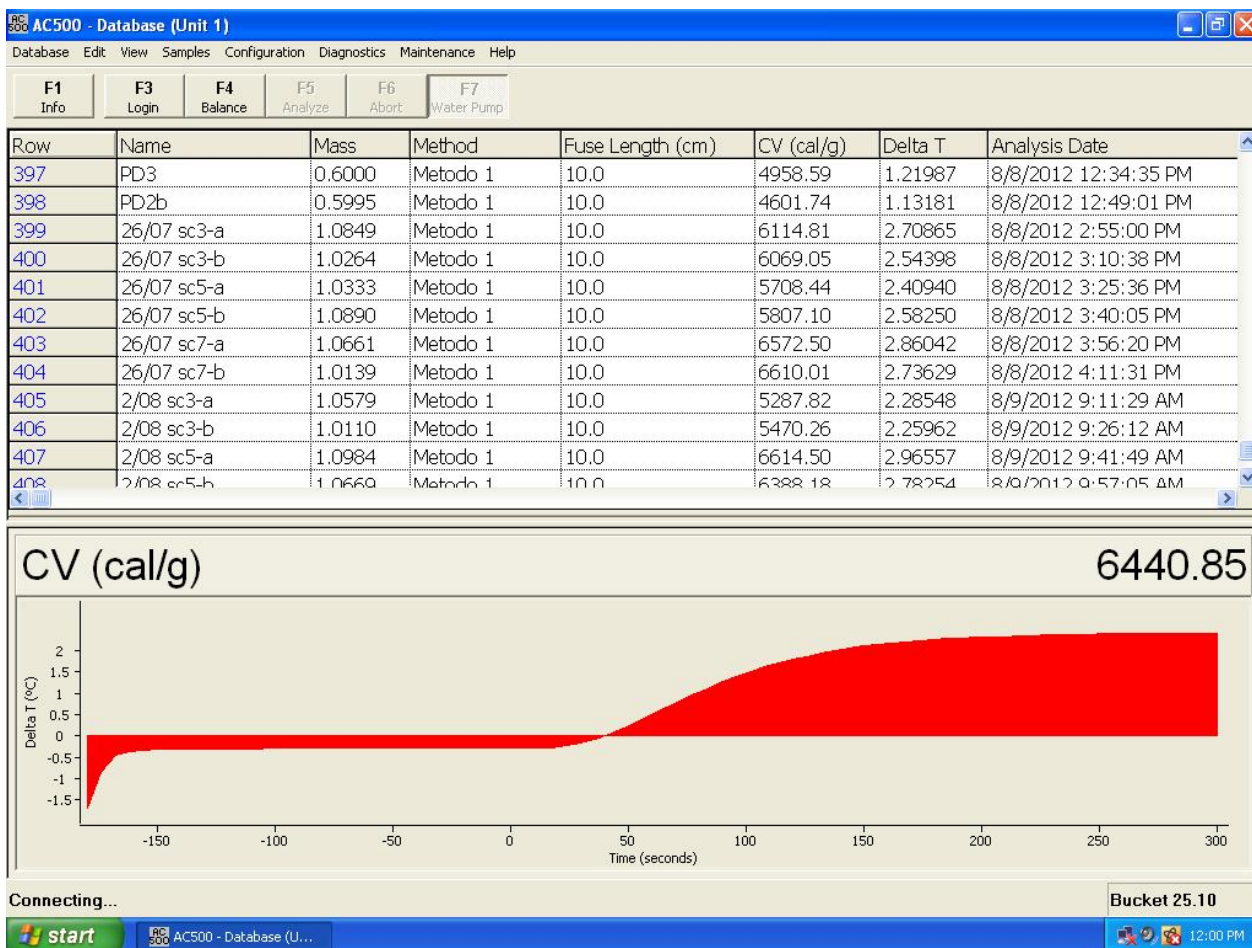


Fig. 33 – Schermata principale del software AC500

### 3.4 Analisi dei combustibili utilizzati nei test di gassificazione

Nell’ambito delle prove di impianto condotte nella 4<sup>a</sup> annualità del progetto Cerse, sono stati utilizzati vari tipi di combustibili ed in particolare quattro tipi di carbone e due tipi di biomasse.

Preliminarmente tali combustibili sono stati analizzati in laboratorio al fine di conoscere le proprietà in termini di analisi elementare, immediata e termica. La tab. 8 riporta i risultati ottenuti sulla base dei test effettuati in laboratorio con gli strumenti e le metodiche precedentemente descritti.

Tab. 8 - Caratterizzazione dei combustibili impiegati nei test di gassificazione

Tipologia combustibile	Carbone Sulcis	Carbone Usibelli	Carbone sudafricano	Carbone russo	Cippato di legno	Pellet di legno
Provenienza	Sardegna	Alaska	Sudafrica	Russia	Sardegna	n.d.
<i>Analisi immediata (% in massa)</i>						
Carbonio fisso	40,65	31,33	72,58	80,19	18,30	17,70
Umidità	7,45	17,64	3,64	2,38	7,70	8,57
Volatili	40,45	41,00	8,81	4,81	73,63	73,32
Ceneri	11,45	10,02	14,97	12,62	0,37	0,42
<i>Analisi elementare (% in massa)</i>						
Carbonio totale	66,49	48,56	75,56	81,55	49,95	79,51
Idrogeno	6,18	5,96	3,86	1,64	6,14	11,18
Azoto	1,41	0,50	1,40	0,79	0,11	0,32
Zolfo	7,02	0,18	0,57	1,01	0,00	0,00
Ossigeno	n.d.	17,14	n.d.	n.d.	35,74	n.d.
Umidità	7,45	17,64	3,64	2,38	7,70	8,57
Ceneri	11,45	10,02	14,97	12,62	0,37	0,42
<i>Analisi calorimetrica (MJ/kg)</i>						
Potere calorifico sup.	22,59	19,46	28,10	29,39	18,76	18,45
Potere calorifico inf.	21,07	17,75	27,18	28,96	17,25	16,85

I test effettuati in impianto hanno riguardato nella maggior parte dei casi la gassificazione di una sola tipologia di carbone o di una miscela di due differenti carboni; in due casi è stata effettuata la co-gassificazione di carbone e biomasse e in un solo test la gassificazione ha riguardato esclusivamente una tipologia di biomassa (cippato di legno).

Il carbone sudafricano e il carbone Sulcis utilizzati per i test in impianto sono stati interessati da un processo di frantumazione in un frantoio a mascelle al fine di essere ridotti alle dimensioni opportune per le prove di gassificazione previste. In fig. 34 è riportato il frantoio a mascelle BB-200 Retsch utilizzato per la frantumazione dei carboni. Le mascelle sono state aperte in modo tale da avere un carbone la cui dimensione caratteristica principale è compresa tra 8 e 12 mm.



Fig. 34 – Frantumatore a mascelle BB-200

Successivamente alla fase di frantumazione, il materiale più fine è stato vagliato e separato dalla carica destinata alimentata nel reattore di gassificazione.

Il carbone russo, invece, è stato utilizzato così come reso disponibile dal fornitore.

La tab. 9 riporta i dati dell'analisi granulometrica effettuata su un campione di carbone Sulcis (frantumato e vagliato) e su uno di carbone russo (così come da fornitura).

Si può osservare che il carbone Sulcis, a seguito della sua frantumazione e successiva vagliatura, contiene una quantità di fini molto bassa (solo il 3,60% del materiale ha una dimensione minore di 2 mm) mentre il carbone russo presenta un contenuto di fini (ovvero inferiore ai 2 mm) superiore al 15%. Invece il carbone Sulcis contiene il 25% di materiale avente dimensione superiore ai 12,5 mm mentre il russo ne contiene appena il 5-6%.

Tab. 9 - Analisi granulometrica su campioni di carbone Sulcis e di carbone russo

Intervallo dimensionale	Carbone Sulcis	Carbone russo
> 12,5 mm	24,14 %	5,64 %
8 - 12,5 mm	18,08 %	29,70 %
4 - 8 mm	35,05 %	37,33 %
2 - 4 mm	20,44 %	10,93 %
1 - 2 mm	1,33 %	5,90 %
0,5 - 1 mm	0,12 %	3,34 %
0,25 - 0,5mm	0,13 %	2,28 %
< 0,25 mm	0,70 %	4,87 %

Nelle figure che seguono (fig. 35, fig. 36, fig. 37 e fig. 38) si riportano alcuni campioni dei combustibili utilizzati per le prove sperimentali.



Fig. 35 – Campione di carbone Sulcis



*Fig. 36 – Campione di carbone russo*



*Fig. 37 – Campione di pellet di legno utilizzato nelle prove sperimentali*



Fig. 38 – Campione di cippato di legno utilizzato nelle prove sperimentali

### 3.5 Analisi degli scarichi della gassificazione

Nell’ambito del progetto CERSE 4<sup>a</sup> annualità sono stati effettuati 18 test di gassificazione/combustione, riassunti nella tab. 10. Per ciascun test sono riportati la tipologia di prova, i combustibili utilizzati, il numero di scarichi campionati e di questi il numero degli scarichi analizzati.

Tab. 10 – Riassunto tipologia prove di gassificazione/combustione condotte nell’impianto pilota

<b>Data</b>	<b>Tipologia prova</b>	<b>Combustibili utilizzati</b>	<b>Scarichi campionati</b>	<b>Scarichi analizzati</b>
27/10/2011	Gassificazione	Carbone Alaska	6	6
10/11/2011	Gassificazione	Carbone Alaska	6	3
16/11/2011	Gassificazione	Carbone Alaska	4	4
14/12/2011	Co-gassificazione carbone/biomasse	Sudafricano/Pellet legno	5	2
02/02/2012	Gassificazione	Carbone Alaska	6	3
15/03/2012	Combustione + gassificazione	Carbone Sudafricano	1	1
05/04/2012	Gassificazione	Alaska 90% + Sulcis 10%	6	4
03/05/2012	Gassificazione	Carbone Russo	7	3
09/05/2012	Gassificazione	Cippato legno	2	2
07/06/2012	Gassificazione	Alaska 95% + Sulcis 5%	3	3
14/06/2012	Gassificazione	Russo 95% + Sulcis 5%	4	2
20/06/2012	Gassificazione	Russo 95% + Sulcis 5%	14	4
28/06/2012	Gassificazione	Russo 95% + Sulcis 5%	8	3
05/07/2012	Gassificazione	Sudafricano 80% + Pellet 20%	7	3
12/07/2012	Gassificazione	Russo 80% + Sulcis 20%	8	3
19/07/2012	Gassificazione	Russo 60% + Sulcis 40%	18	6
26/07/2012	Gassificazione	Russo 60% + Sulcis 40%	8	3
02/08/2012	Gassificazione	Russo 60% + Sulcis 40%	7	3

La fig. 39 riporta un esempio di scarico ottenuto dal gassificatore in una delle prove effettuate. Di seguito sono riassunti, per ciascun test di gassificazione effettuato, i risultati ottenuti dalle analisi elementare, immediata e termica sugli scarichi campionati.



Fig. 39 – Scarico del reattore ricavato da una prova di gassificazione

Tab. 11 - Test di gassificazione del 27/10/2011: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	<b>C</b> [%]	<b>H</b> [%]	<b>N</b> [%]	<b>S</b> [%]	<b>Umidità</b> [%]	<b>Volatili</b> [%]	<b>Ceneri</b> [%]	<b>C fisso</b> [%]	<b>PCS</b> [cal/g]
<b>SC1 (19:10)</b>	58,5	0,91	0,37	0,34	3,36	8,63	32,57	57,32	4967,6
<b>SC2 (20:40)</b>	56,9	0	0,35	0,38	1,29	3,37	38,74	56,58	4759,7
<b>SC3 (22:09)</b>	44,0	0	0,27	0,55	1,64	4,46	52,57	41,32	3693,9
<b>SC4 (22:30)</b>	64,7	0,32	0,58	0,15	2,05	4,58	23,13	70,23	5910,8
<b>SC5 (22:40)</b>	64,9	3,10	0,78	0,21	2,31	27,09	15,19	55,44	5952,6
<b>SC6 (22:54)</b>	55,5	4,93	0,68	0,19	10,36	36,93	12,10	40,60	5255,9

Tab. 12 - Test di gassificazione del 10/11/2011: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	<b>C</b> [%]	<b>H</b> [%]	<b>N</b> [%]	<b>S</b> [%]	<b>Umidità</b> [%]	<b>Volatili</b> [%]	<b>Ceneri</b> [%]	<b>C fisso</b> [%]	<b>PCS</b> [cal/g]
<b>SC1 (16:47)</b>	63,0	0,83	0,84	0,11	1,82	8,32	28,28	61,57	5196,3
<b>SC2 (19:52)</b>	50,2	0,13	0,39	0,27	2,21	5,65	46,47	45,66	4053,3
<b>SC3 (22:14)</b>	59,1	0,56	0,49	0,05	1,46	6,88	33,02	58,63	5096,5

Tab. 13 - Test di gassificazione del 16/11/2011: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	<b>C</b> [%]	<b>H</b> [%]	<b>N</b> [%]	<b>S</b> [%]	<b>Umidità</b> [%]	<b>Volatili</b> [%]	<b>Ceneri</b> [%]	<b>C fisso</b> [%]	<b>PCS</b> [cal/g]
<b>SC1 (15:00)</b>	59,8	1,32	0,50	0,18	7,87	7,60	25,90	58,62	5048,0
<b>SC2 (FIN1)</b>	60,7	2,02	0,64	0,21	8,90	11,52	20,51	59,55	5320,0
<b>SC3 (FIN2)</b>	62,1	2,00	0,75	0,20	8,81	11,90	19,76	59,79	5339,8
<b>SC4 (FIN3)</b>	59,7	1,41	0,46	0,53	9,30	8,77	25,39	56,43	4935,9

Tab. 14 - Test di gassificazione del 14/12/2011: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	<b>C</b> [%]	<b>H</b> [%]	<b>N</b> [%]	<b>S</b> [%]	<b>Umidità</b> [%]	<b>Volatili</b> [%]	<b>Ceneri</b> [%]	<b>C fisso</b> [%]	<b>PCS</b> [cal/g]
<b>SC1 (19:35)</b>	56,4	0,51	0,67	0,40	4,53	2,81	22,97	69,69	5699,8
<b>SC2 (22:23)</b>	56,6	0,71	0,72	0,34	6,11	2,76	27,50	63,73	5154,4

Tab. 15 - Test di gassificazione del 02/02/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (17:19)	64,1	0,31	0,73	0,16	2,44	5,02	29,57	62,97	5465,7
SC2 (19:15)	33,6	0,54	0,18	0,44	5,25	6,61	58,26	29,87	2945,3
SC3 (FIN)	17,5	0,05	0,03	0,52	3,09	4,04	78,62	14,20	1203,3

Tab. 16 - Test di gassificazione del 15/03/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (18:52)	49,4	0,71	0,45	0,19	1,56	6,76	45,29	46,39	4058,6

Tab. 17 - Test di gassificazione del 05/04/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (15:47)	56,3	0,45	0,41	1,37	4,45	5,43	37,83	52,28	4652,4
SC2 (18:22)	9,6	0	0,09	1,86	0,64	7,90	87,46	3,99	618,7
SC3 (19:59)	20,3	0,86	0,19	1,83	8,37	11,98	67,87	11,77	1523,0
SC4 (22:32)	30,1	0,06	0,35	1,09	1,73	6,65	66,88	24,72	2422,5

Tab. 18 - Test di gassificazione del 03/05/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (18:02)	47,0	0	0,34	0,74	0,25	1,28	23,29	75,17	5481,7
SC2 (20:54)	52,7	0	0,38	0,78	0,74	1,02	14,69	83,55	6295,1
SC3 (21:52)	51,4	0	0,39	0,82	0,74	1,27	14,56	83,43	6436,0

Tab. 19 - Test di gassificazione del 09/05/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (18:14)	45,6	0,15	0,333	0,549	0,925	2,405	54,02	42,65	2755,0
SC2 (22:21)	27,5	0,12	0,237	0,927	0,64	6,88	71,565	20,91	2087,7

Tab. 20 - Test di gassificazione del 07/06/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (17:06)	60,3	0,09	0,441	0,78	0,75	2,985	37,56	58,70	4415,2
SC2 (19:42)	66,4	0,59	0,685	1,27	2,72	6,125	29,60	61,55	5396,6
SC3 (22:00)	70,3	0,82	0,779	1,13	1,84	5,685	27,53	64,94	5745,0

Tab. 21 - Test di gassificazione del 14/06/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (17:50)	62,0	0,192	0,510	0,700	0,325	1,86	32,99	64,83	4773,7
SC2 (22:52)	74,9	0,340	0,665	0,879	0,26	1,88	13,30	84,56	6683,0



Tab. 22 - Test di gassificazione del 20/06/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (16:01)	82,1	0,37	0,74	1,05	0,23	2,70	17,65	79,41	6350,5
SC2 (18:43)	86,8	0,23	0,65	0,99	0,20	2,08	13,99	83,72	6595,9
SC3 (21:39)	83,4	0,30	0,76	1,13	0,17	2,09	14,69	83,04	6595,9
SC4 (2:04)	85,5	0,62	1,22	1,08	1,46	2,62	13,06	82,86	6657,6

Tab. 23 - Test di gassificazione del 28/06/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (18:31)	75,5	0,41	0,65	0,82	0,48	1,84	14,53	83,14	6405,3
SC2 (20:37)	83,6	0,49	0,76	0,89	0,50	1,95	13,59	83,96	6720,7
SC3 (22:54)	84,7	0,63	0,76	0,99	0,65	2,25	14,11	82,98	6654,4

Tab. 24 - Test di gassificazione del 05/07/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (18:31)	77,8	0,49	1,15	0,33	0,95	2,37	21,97	74,70	5960,9
SC2 (20:37)	81,0	0,43	1,22	0,39	0,97	2,26	18,00	78,77	6293,5
SC3 (22:54)	83,0	0,60	1,23	0,42	0,90	2,33	16,37	80,39	6624,1

Tab. 25 - Test di gassificazione del 12/07/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (16:46)	82,2	0,51	0,80	1,24	0,62	2,44	17,48	79,46	6468,1
SC2 (19:13)	83,2	0,50	0,84	1,31	0,57	2,73	17,62	79,07	6432,7
SC3 (22:25)	76,5	0,74	0,69	1,25	1,09	3,24	17,43	78,24	6298,3

Tab. 26 - Test di gassificazione del 19/07/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (18:26)	64,8	0,55	0,70	1,86	1,19	2,87	18,07	77,85	6496,5
SC2 (23:47)	73,7	0,37	0,58	2,06	0,30	3,80	18,15	77,74	6384,6
SC3 (4:37)	73,3	0,43	0,45	1,90	0,45	4,33	25,38	69,83	5819,2
SC4 (8:40)	78,0	0,53	0,61	2,32	1,52	3,25	20,99	74,24	6143,1
SC5 (11:50)	77,8	0,29	0,45	1,72	1,04	2,54	21,78	74,65	5948,8
SC6 (16:05)	73,7	0,32	0,42	1,80	1,12	2,79	20,68	75,41	6172,1

Tab. 27 - Test di gassificazione del 26/07/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (17:10)	56,0	0,27	0,89	2,41	0,82	4,99	24,55	69,64	6091,9
SC2 (19:05)	70,3	0,35	0,80	1,79	0,49	4,25	28,20	67,05	5757,7
SC3 (21:06)	76,0	0,36	0,95	1,58	0,23	2,30	13,64	83,83	6591,2

Tab. 28 - Test di gassificazione del 02/08/2012: analisi elementare, immediata e termica degli scarichi

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Umidità [%]	Volatili [%]	Ceneri [%]	C fisso [%]	PCS [cal/g]
SC1 (17:10)	64,5	0,34	0,67	1,13	0,23	3,99	32,81	62,96	5379,0
SC2 (19:05)	80,2	0,39	0,77	1,29	0,22	2,24	16,10	81,42	6501,3
SC3 (21:06)	79,5	0,28	0,69	0,95	0,54	1,58	14,55	83,33	6441,1

Come precedentemente riportato, per ciascuna prova di gassificazione i risultati ottenuti dalle analisi qui riportate sono stati confrontati con i dati di impianto e con i dati ricavati dalle analisi del gas condotte tramite gascromatografo. Per le varie tipologie di attività sperimentali effettuate le considerazioni scaturite dall'analisi complessive dei dati raccolti sono riassunte nel report "Sperimentazione gassificazione e co-gassificazione".

## 4. Sistemi di rimozione polveri e TAR

### 4.1 Introduzione

Nell'impianto pilota Sotacarbo la rimozione di TAR e polveri avviene nello scrubber posto subito a valle del gassificatore.

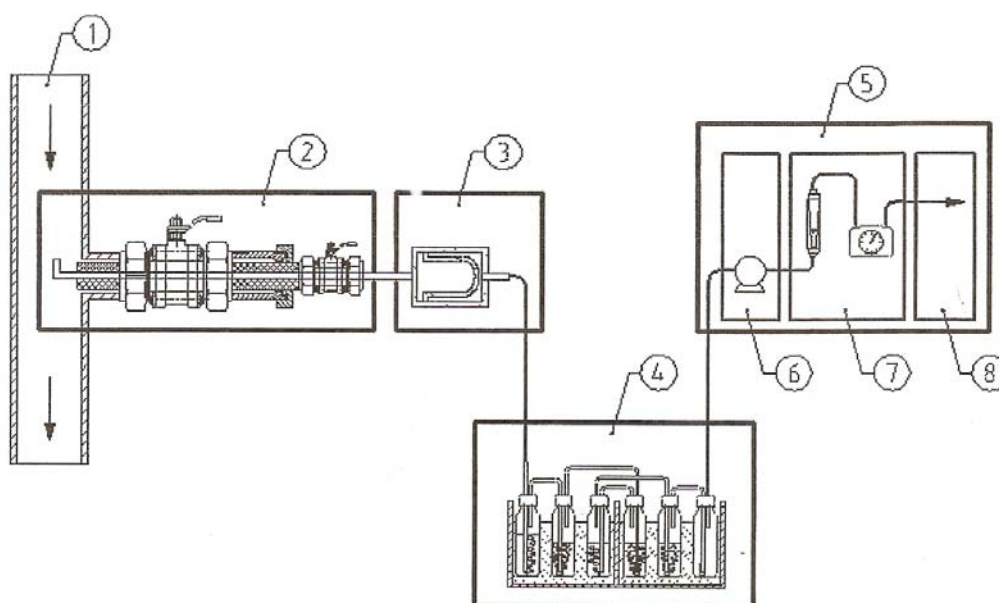
Con il termine TAR vengono normalmente considerati una serie di composti organici aventi peso molecolare superiore a quello del benzene. Il TAR viene prodotto dalla gassificazione del carbone (e di eventuali altri combustibili come ad esempio biomasse) e si trova in fase gassosa nel syngas. A seguito del raffreddamento del gas, tali composti condensano e si ritrovano in fase liquida: è perciò necessario rimuoverli a valle del gassificatore assieme alle polveri (ceneri e particolato).

E' peraltro necessario disporre di dati sperimentali relativi alla concentrazione delle polveri e del TAR presenti nel syngas prodotto dalla gassificazione del carbone e/o delle biomasse durante le attività sperimentali: questo permette di valutare l'efficacia dei processi di depurazione posti a valle del gassificatore.

### 4.2 Sistema di campionamento TAR

Il campionamento del TAR dal syngas può essere effettuato principalmente a valle del gassificatore e a valle dello scrubber. Dal confronto tra i dati ottenuti sulla concentrazione del TAR prima e dopo lo scrubber si può valutare l'efficacia del processo di rimozione e stabilire se la concentrazione del TAR residuo nel gas sia compatibile con l'utilizzo del syngas nei sistemi a valle della sezione di lavaggio e depolverazione.

Il metodo adottato per il campionamento del syngas è basato sull'estrazione discontinua di un campione rappresentativo di gas contenente composti organici (TAR) e particelle solide (polveri e/o particolato) in condizioni isocinetiche. Il sistema di campionamento adottato è schematizzato nella fig. 40 ed è costituito da quattro differenti moduli. Nel primo modulo avviene un pre-condizionamento del gas che viene raffreddato e ridotto di pressione, grazie ad un sistema di valvole, ugelli e alla linea di campionamento vera e propria. Tale sezione è collegata ad un secondo modulo costituito da un filtro riscaldato che permette la raccolta e separazione delle particelle solide (polveri e/o particolato) presenti nel gas campionato tramite filtro in quarzo.



Key

- 1 Gasflow
- 2 Module 1
- 3 Module 2
- 4 Module 3
- 5 Module 4
- 6 Sub-module 4.1
- 7 Sub-module 4.2
- 8 Sub-module 4.3

Fig. 40 – Schema semplificato del sistema per il campionamento del TAR

Successivamente si ha la sezione di separazione e raccolta del TAR vera e propria: le condizioni di campionamento prevedono l'utilizzo di due serie di bottiglie a gorgogliamento poste in due contenitori separati, uno con liquido tenuto a bassa temperatura ed un secondo con liquido a temperatura ambiente. Entrambi i gruppi di flaconi servono per catturare le diverse tipologie di composti classificabili come TAR, a seconda della loro differente natura chimica e solubilità; inoltre i gorgogliatori immersi nel liquido refrigerante garantiscono anche la condensazione dell'umidità presente nel gas. Come solvente organico si utilizza alcool isopropilico e ciascun gorgogliatore ne contiene circa 100 ml. La linea di campionamento prevede inoltre che il sistema di aspirazione sia integrato con un misuratore volumetrico a secco del gas campionato tramite rotametro. Tale modulo è inoltre provvisto della sezione per l'essiccazione del gas. L'aspirazione del gas viene effettuata tramite l'utilizzo di una sonda portatile riscaldata (fig. 41) che può essere manualmente inserita nei punti di campionamento suddetti, realizzati opportunamente nelle sezioni in cui si vuole valutare la concentrazione del TAR.



*Fig. 41 – Sonda portatile per il campionamento del syngas*

Per garantire un più agevole prelievo del gas, in corrispondenza dei punti di campionamento sono state opportunamente realizzate delle sonde fisse alle quali collegarsi con il filtro riscaldante, necessario anche per la raccolta e la separazione delle particelle solide (fig. 42): il gas raccolto tramite questo apparato viene inviato al sistema costituito dai gorgogliatori successivamente descritto.

Il gas, a seguito del prelievo, fluisce all'interno della sonda e, dopo esser stato depolverato dal particolato nel filtro riscaldato, attraversa un circuito di sei gorgogliatori per la separazione dell'acqua presente nel flusso gassoso e la successiva raccolta dei composti volatili (TAR). Tale operazione è realizzata in condizioni di temperatura controllata tramite un opportuno sistema dotato di gruppo frigo e vasca refrigerabile: il sistema è perciò termostato al fine di garantire le rigorose condizioni operative previste dalla metodica standard.



*Fig. 42 – Sonda con filtro riscaldato per il campionamento del syngas*

Il sistema è costituito da sei gorgogliatori: tre di questi operano a temperatura ambiente, gli altri tre a bassa temperatura (fig. 43). Inoltre cinque gorgogliatori sono riempiti ciascuno con 100 mL di alcool isopropilico, solvente nel quale viene disciolto il TAR. Solamente il sesto gorgogliatore opera senza alcun solvente al suo interno. I gorgogliatori sono poi collegati tra loro attraverso un opportuno sistema di raccordi in vetro, secondo uno schema specificato nella metodica standard.



Fig. 43 - Sistema di gorgogliatori per la separazione dell'umidità e del TAR dal gas di sintesi

I tre gorgogliatori che operano a bassa temperatura (prossima a 0 °C) sono posti all'interno di un sistema riempito con liquido refrigerante (soluzione con glicol etilenico) dotato di una pompetta per il ricircolo del fluido stesso e di un termostato. I restanti tre gorgogliatori operano, come detto, a temperatura ambiente e sono connessi con gli altri. Il gas raccolto dalla sonda attraversa il sistema dei sei gorgogliatori: in questo modo vengono raccolti e separati i composti classificabili come TAR nelle varie bottiglie, a seconda della loro natura chimica. Nella fig. 44 è mostrato il sistema di collegamento tra i gorgogliatori così come è stato testato nell'impianto in corrispondenza della presa di campionamento posta all'uscita del gassificatore. I gorgogliatori n. 1, 2 e 4 lavorano a temperatura ambiente, i gorgogliatori n. 3, 5 e 6 all'interno della vasca termostata. All'apertura della valvola della sonda di prelievo il gas fluisce attraverso il sistema mostrato in figura e il liquido gorgoglia all'interno delle bottiglie: in questa fase avviene la separazione dei TAR che rimangono disciolti all'interno delle bottiglie in soluzione con l'alcool isopropilico.

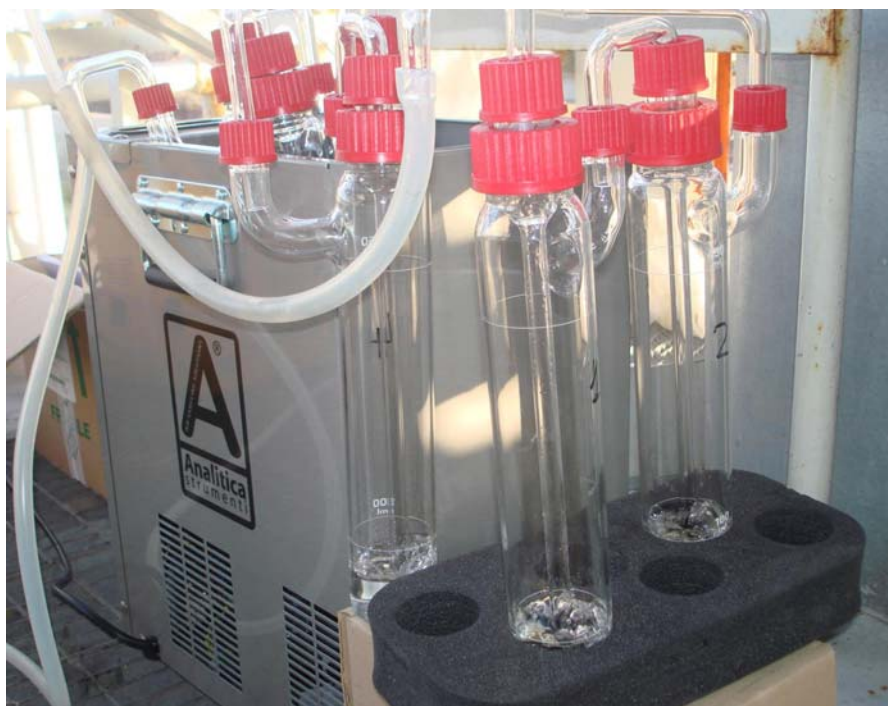


Fig. 44 – Sistema di sei assorbitori collegati in serie per la separazione del TAR dal syngas da gassificazione del carbone

Il condotto uscente dal sesto assorbitore è collegato ad un campionatore utilizzato per campionamenti ambientali e/o per il controllo degli scarichi da emissioni, necessario per misurare a secco il gas campionato tramite rotametro. Lo strumento è dotato di un regolatore di flusso principale, by-pass per ricircolo, doppio flussimetro (per alti e bassi flussi) per il controllo delle portate e contatore volumetrico a secco.

### 4.3 Risultati sperimentali

In alcuni test sperimentali di gassificazione condotti presso la piattaforma pilota Sotacarbo nell'ambito del progetto CERSE 4<sup>a</sup> annualità, è stato testato il sistema di campionamento polveri e TAR precedentemente descritto.

I risultati ottenuti relativamente alla separazione del TAR e alla sua successiva analisi sono stati insoddisfacenti e non sono perciò riportati nel presente documento. Il campionamento del TAR dal syngas può essere efficace solo quando alla sommità del gassificatore sono garantite temperature di esercizio superiori ai 100-150 °C: quando poi il gas viene campionato tramite la sonda apposita si ha, frequentemente, la condensazione del TAR se la temperatura non è sufficientemente elevata. In questo modo buona parte del TAR costituente il gas viene separato in corrispondenza del filtro in quarzo presente nella sonda e deputato alla rimozione delle polveri. Nella maggior parte dei test sperimentali condotti, la cattura di composti classificabili come TAR a valle di tale filtro, ovvero nei gorgogliatori appositi, è stata trascurabile.

Si riportano invece alcuni risultati ottenuti in una prova sperimentale (19/07/2012) relativi alla cattura di polveri e TAR.

Durante tale test sperimentale è stato collegato il sistema di campionamento in corrispondenza dell'uscita del gassificatore ed è stato aspirato gas in quattro diverse fasi del processo di gassificazione.

Per ciascun campionamento è stato inizialmente essiccato a 105 °C un filtrino in fibra di quarzo per un tempo superiore ai 60 minuti. Successivamente il filtrino è stato posto all'interno della sonda riscaldata che è stata collegata alla presa di campionamento posta all'uscita del gassificatore. E' stata avviata la fase di prelievo del gas ed è stato misurato il volume di gas campionato. Al termine della fase di campionamento il filtrino è stato nuovamente posto in stufa per essere essiccato ed è stato successivamente pesato. Sul filtrino si raccolgono polveri (particolato e ceneri) e TAR. Dalla differenza delle pesate effettuate prima e dopo il campionamento è possibile avere una misura della presenza delle polveri e del TAR nel gas. La tabella 29 riassume i dati ottenuti nel test effettuato.

Tab. 29 – Schema semplificato del sistema per il campionamento del TAR

	<i>Durata campionamento</i>	<i>Portata gas [l]</i>	<i>Polveri e TAR campionati [mg/l]</i>
Campione 1	1 h 40'	254	0,411
Campione 2	2 h 20'	324	0,314
Campione 3	2 h 30'	313	0,475
Campione 4	2 h 00'	236	0,254

## 5. Conclusioni

Le attività analitiche condotte presso l'impianto e i laboratori Sotacarbo a supporto della campagna sperimentale sviluppata tra ottobre 2011 e agosto 2012 sulla piattaforma pilota hanno permesso, tramite l'utilizzo di un micro-gascromatografo, di stabilire la composizione della miscela gassosa durante le prove di gassificazione e di monitorarne la composizione attraverso le sezioni dell'impianto dove subisce delle trasformazioni.

Nel presente report sono illustrate le caratteristiche tecniche del sistema di campionamento e analisi adottato, le procedure di taratura e funzionamento e le modifiche impiantistiche adottate che hanno permesso di migliorare l'affidabilità e la precisione delle misure effettuate.

Successivamente sono descritte le procedure analitiche adottate per la caratterizzazione dei combustibili e degli scarichi del gassificatore in termini di analisi elementare, immediata e termica, nonché le procedure di preparazione del campione prima della sua analisi.

Infine è descritto il sistema di campionamento di polveri e del TAR adottato presso l'impianto pilota e sono presentati alcuni risultati sperimentali ottenuti.



## Sotacarbo SpA

La Società Sotacarbo - Società Tecnologie Avanzate Carbone- S.p.A. è stata costituita il 2 aprile 1987, in attuazione dell'art. 5 della legge 351/85 “norme per la riattivazione del bacino carbonifero del Sulcis”, con la finalità di sviluppare tecnologie innovative ed avanzate nell'utilizzazione del carbone attraverso la costituzione in Sardegna del Centro di Ricerche, la progettazione e la realizzazione di impianti dimostrativi sulla innovazione tecnologica nella utilizzazione del carbone, la realizzazione di impianti industriali per l'utilizzazione del carbone in alternativa alla combustione.

Le attività della Sotacarbo riguardano soprattutto:

- Sviluppare progetti di R&S e di ricerca applicata sulle nuove tecnologie di utilizzo del carbone, le così dette Clean Coal Technologies (CCTs)
- Operare come punto di riferimento a livello nazionale, per il coordinamento delle attività di R&S sul carbone a sostegno del sistema industriale italiano
- Promuovere e diffondere la conoscenza sulle CCTs, fornendo una corretta visione delle potenzialità del carbone nel panorama energetico italiano e non, con particolare riferimento alla sua compatibilità con l'ambiente
- Monitorare gli sviluppi tecnologici riguardanti l'utilizzo pulito del carbone
- Fornire attività di consulenza ad enti, istituzioni e privati nel campo delle CCTs. Partecipare a meeting internazionali e gestire rapporti con organizzazioni omologhe straniere per contribuire alla diffusione delle CCTs