



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Tecniche di campionamento e rimozione di tar e particolato
contenuti nel syngas da gassificazione del carbone

P. De Filippis, M. Scarsella, B. De Caprariis, G. Belotti



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

TECNICHE DI CAMPIONAMENTO E RIMOZIONE DI TAR E PARTICOLATO CONTENUTI NEL
SYNGAS DA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

Paolo De Filippis, Marco Scarsella, Benedetta De Caprariis, Gianluca Belotti. Università degli
Studi di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

INDICE

1. Introduzione	3
2. La gassificazione: aspetti chimici.....	4
3 Metodi per la determinazione del tar e del particolato	6
3.1 <i>Il protocollo IEA</i>	<i>7</i>
3.2 <i>Il protocollo CEN.....</i>	<i>9</i>
3.3 <i>Altri sistemi di campionamento.....</i>	<i>9</i>
3.4 <i>I sistemi per la determinazione on line di tar e particolato.....</i>	<i>11</i>
3.5 <i>La Sperimentazione.....</i>	<i>11</i>
4 La gassificazione del carbone.....	13
4.1 <i>Gassificatori a letto fisso</i>	<i>13</i>
4.2 <i>Gassificatori a letto fluidizzato</i>	<i>14</i>
4.3 <i>Gassificatori a flusso trascinato</i>	<i>15</i>
5 Il Condizionamento del gas	16
5.1 <i>Metodi primari</i>	<i>17</i>
5.2 <i>Metodi secondari.....</i>	<i>21</i>
5.3 <i>Utilizzo di polveri per la rimozione del tar.....</i>	<i>23</i>
6 I precipitatori elettrostatici	24
6.1 <i>Principi di funzionamento dei precipitatori elettrostatici</i>	<i>26</i>
6.2 <i>Precipitatori elettrostatici ad umido.....</i>	<i>30</i>
6.3 <i>Applicazione del WESP ai gas provenienti da impianto di gassificazione.....</i>	<i>32</i>
6.4 <i>Confronto tra WESP e scrubber Venturi nella rimozione del tar e particolato.</i>	<i>33</i>
7 La sperimentazione	34
7.1 <i>Il processo</i>	<i>34</i>
7.2 <i>L'impianto.....</i>	<i>37</i>
7.3 <i>Condizioni sperimentali e risultati.....</i>	<i>41</i>
Bibliografia	44

1. Introduzione

La conversione termochimica di biomasse e carboni per la produzione di syngas tipicamente dà luogo a un gas grezzo contenente impurezze sia organiche che inorganiche. Tra le impurezze inorganiche di interesse, sono da considerare l'idrogeno solforato, l'acido cloridrico, l'ammoniaca e le tracce di metalli alcalini. Le impurezze organiche rappresentano invece una classe molto ampia di sostanze che vanno dagli idrocarburi leggeri a strutture ad alto peso molecolare di idrocarburi policiclici aromatici, e all'interno di questa distribuzione è presente il tar.

Il “tar” secondo la definizione fornita dal Comitato Europeo per la standardizzazione (CEN) è costituito da “tutti i composti organici presenti nei gas prodotti durante la gassificazione esclusi gli idrocarburi gassosi da C₁ a C₆”. In generale il tar è un contaminante che deve essere rimosso prima che il syngas venga utilizzato sia nei processi dell'industria chimica che nella conversione in energia in turbine o in motori a combustione interna.

L'altro contaminante compreso tra le impurezze organiche e che può causare grossi problemi durante l'utilizzo del syngas è il particolato: è infatti ormai accettato che la quantità di particolato ammessa nel syngas per un suo utilizzo in motori a combustione interna è pari a 50mg/m³.

É quindi importante e necessaria una corretta valutazione dei quantitativi di tar e particolato presenti nel syngas. Questo è tanto più vero per il syngas ottenuto dalla gassificazione di combustibili come carboni di basso rango e biomasse, dove l'alto contenuto di sostanze volatili determina la presenza di grosse quantità di tar e particolato, che devono pertanto essere quantizzati e rimossi.

Allo scopo sono disponibili in letteratura vari sistemi sia per il campionamento e l'analisi che per la rimozione. Tali sistemi, sebbene sviluppati specificamente nell'ambito della gassificazione delle biomasse, trovano ovviamente applicazione anche per altre tipologie di alimentazione quale il carbone.

2. La gassificazione: aspetti chimici

Il processo di gassificazione può essere descritto in modo molto semplificato come una serie di quattro reazioni che avvengono a seguito del calore rilasciato dalla combustione parziale del combustibile alimentato.

La sequenza di reazioni che interessa la gassificazione sono:

- 1) Carbone \rightarrow Char + Volatili
- 2) Volatili (HC) + O₂ \rightarrow CO + H₂O
- 3) CO + 1/2 O₂ \rightarrow CO₂
- 4) Φ C (Char) + O₂ \rightarrow 2(Φ - 1)CO + (2 - Φ)CO₂

Dove Φ è il rapporto di equivalenza.

Delle quattro reazioni sopra scritte, quella di gran lunga più complessa da un punto di vista chimico è sicuramente la prima e cioè la reazione di devolatilizzazione della particella di carbone. La devolatilizzazione è il primo passo che la particella subisce dopo essere stata riscaldata ad appropriata temperatura ed è la responsabile della formazione del char, del tar e della fuliggine di cui il tar è un precursore. Proprio per questo motivo e anche perché è alla base di tutte le successive reazioni di ossidazione, questo stadio è stato ed è tuttora oggetto di numerosi studi presenti in letteratura. Allo stato attuale sembra ormai generalmente accettato che esso avvenga secondo i seguenti step: a) rottura di legami deboli relativi a gruppi funzionali isolati con formazione di idrocarburi gassosi leggeri; b) depolimerizzazione di strutture macromolecolari in frammenti altamente reattivi che danno luogo al “metaplast”; c) ripolimerizzazione (mediante reazioni di cross linking) delle molecole del metaplast; d) allontanamento dei frammenti volatili dalla superficie del carbone attraverso fenomeni di vaporizzazione e diffusione gassosa; e) trasporto delle molecole più leggere sulla superficie della particella di carbone per convezione e diffusione nei pori del carbone che non ha subito rammollimento. Il char è formato dai frammenti macromolecolari non rilasciati durante la volatilizzazione o ripolimerizzati in macrostrutture non vaporizzabili.

Durante la devolatilizzazione il parametro più importante è sicuramente la temperatura. Temperature inferiori a 350 – 400°C sono tipiche delle reazioni che precedono la pirolisi primaria e

comprendono la rottura dei legami idrogeno e la vaporizzazione e il trasporto delle strutture molecolari non legate con legami covalenti.

Tra 400 e 700 °C a seconda dei tipi di carbone, avviene la cosiddetta pirolisi primaria, cioè una degradazione primaria della particella di carbone a seguito del quale i legami più deboli possono rompersi e produrre frammenti molecolari. Questi frammenti sottraggono idrogeno dalle strutture idroaromatiche o alifatiche incrementando la concentrazione dell'idrogeno aromatico. I frammenti se sufficientemente leggeri da vaporizzare, sono trasportati al di fuori della particella di carbone e rilasciati come tar. Altre reazioni che intervengono durante la pirolisi primaria sono anche quelle che interessano la decomposizione dei gruppi funzionali con rilascio di CO₂, gas alifatici CH₄ e H₂O. La pirolisi primaria termina con l'esaurimento dell'idrogeno che può essere donato dalla porzione idroaromatica e alifatica del carbone.

A temperature superiori a 700 °C le reazioni sono principalmente di condensazione della matrice carboniosa, con l'evoluzione di H₂ e CO.

Una rappresentazione delle reazioni che intervengono durante la devolatilizzazione è rappresentata in Figura 1.

Un altro parametro che influenza la devolatilizzazione del carbone è la velocità di riscaldamento della particella di carbone. E' infatti noto che il tar e le sostanze gassose prodotte sono funzione delle condizioni di riscaldamento della particella. Tuttavia, secondo quanto precedentemente descritto, la devolatilizzazione è un processo in cui intervengono numerose reazioni di rottura di legami, cross-linking e trasporto di massa, tra loro in competizione e la velocità di riscaldamento non influenza le reazioni, ma le loro velocità relative e pertanto la velocità di riscaldamento determina la temperatura a cui avvengono le reazioni che controllano il processo.

Le reazioni 2 e 3 dello schema semplificato relativo all'ossidazione delle sostanze volatili rilasciate durante la devolatilizzazione sono reazioni che avvengono in fase omogenea e sono pertanto molto veloci e controllate dalla temperatura e dalla disponibilità di ossigeno.

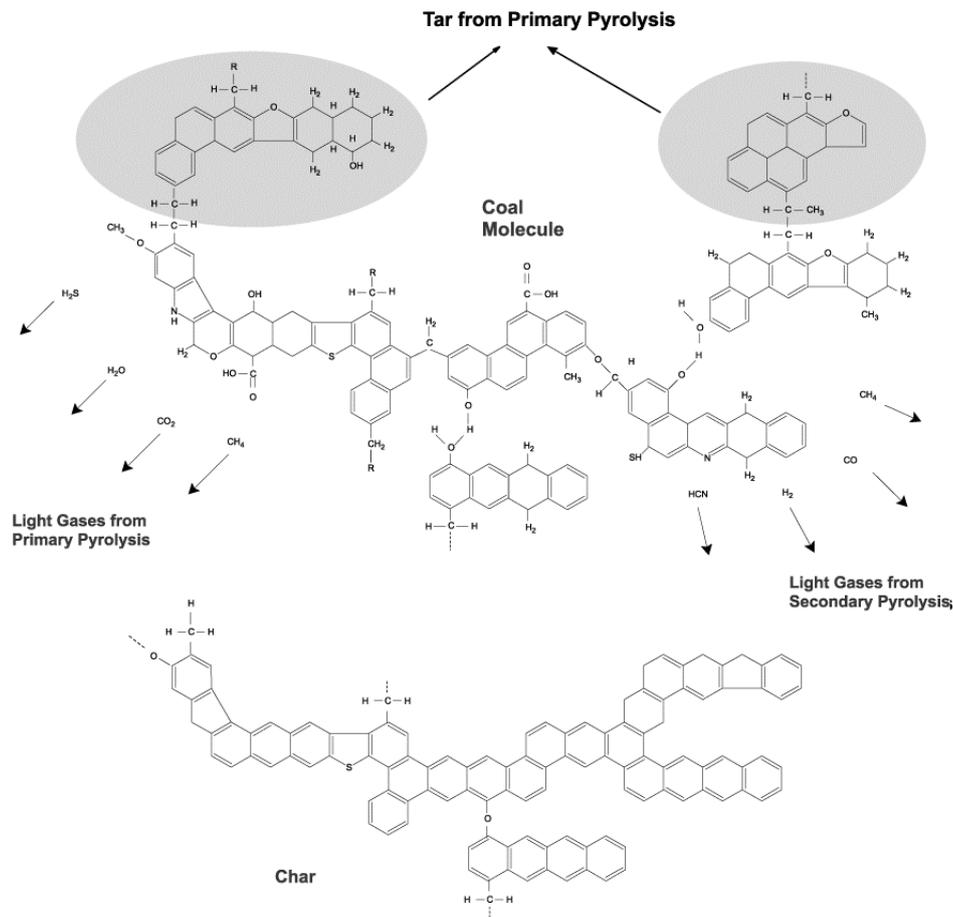


Figura 1: Devolatilizzazione delle strutture molecolari del carbone

L'ultimo step del processo di gassificazione è l'ossidazione del char. Anche questo step è funzione di numerosi parametri quale la temperatura, la concentrazione di ossigeno, il tempo di residenza e la reattività del char. Questo step è lento se comparato agli step successivi.

3 Metodi per la determinazione del tar e del particolato

Nel corso degli anni vari metodi di campionamento ed analisi per la determinazione di tar e particolato sono stati sviluppati e messi a punto da vari centri di ricerca. Molti di tali metodi sono basati sull'utilizzo di trappole fredde.

Fino al secolo scorso, comunque, non esistevano procedure standardizzate e pertanto i risultati ottenuti dai vari laboratori spesso non erano tra loro comparabili. Sulla base di questa osservazione nel 1998 è stata presentata, durante la conferenza “Biomass for Energy and Industry”, una prima bozza di protocollo per il campionamento e l’analisi del tar, per l’utilizzazione e la consultazione nell’ambito della IEA Biomass Gasification Task e delle organizzazioni affiliate.

3.1 Il protocollo IEA

Nel protocollo venivano presi in esame sia la linea di campionamento, sia il sistema di raccolta del tar e del particolato che le metodologie analitiche, fornendo linee di indirizzo per quanto riguarda la linea di campionamento a seconda del tipo di gassificatore (alta o bassa pressione) e di qualità del gas, e standardizzando la metodologia di raccolta del campione e di analisi.

Di seguito è riportata una breve descrizione del metodo:

Linea di campionamento

Il protocollo prevede accorgimenti diversi a seconda che il gas da campionare sia pulito o sporco, nel caso specifico verrà descritto il solo campionamento di gas sporchi.

La linea di campionamento deve essere corta, di piccolo volume e più semplice possibile. Per un corretto campionamento del gas è necessario evitare la condensazione dei prodotti all’interno della linea: a questo fine la linea è riscaldata a temperature di 150-350°C mediante un sistema di riscaldamento elettrico. La temperatura della linea deve essere scelta in modo che non si abbia condensazione al suo interno.

Rimozione e determinazione del particolato

Al termine della linea di campionamento è prevista la presenza di un sistema per la rimozione del particolato, anch’esso riscaldata a una temperatura sufficientemente elevata da evitare condensazioni. Il sistema di rimozione del particolato può essere costituito da un ciclone e da un filtro ceramico, o da un filtro in quarzo o in fibra di vetro seguiti da una trappola fredda. La scelta del dispositivo più idoneo dipende dal quantitativo di particolato presente nel gas. Il particolato recuperato viene quindi quantificato.

Sistema campionamento del tar

Il sistema è previsto per determinare il quantitativo di tar presente nel gas. Permette la determinazione quantitativa di composti aventi un ampio range di pesi molecolari ($C_6H_6 \div C_{16}H_{10}$).

Il sistema di raccolta del tar è costituito da un treno di 6 gorgogliatori: riempiti il primo e il sesto per metà con un letto di palline di vetro, il secondo, terzo e quarto con solvente (che nel caso specifico è diclorometano), il quinto con un letto di palline di vetro e solvente. I primi quattro assorbitori sono posti in un bagno di ghiaccio a 0 °C, mentre il quinto e il sesto sono posti in un bagno acetone/CO₂ a -70 °C. Se lo scopo è di determinare i composti solubili in acqua, le prime due trappole sono riempite con acqua distillata.

Analisi dei campioni

Secondo la metodologia IEA la miscela acqua/particolato/diclorometano/tar viene dapprima filtrata per eliminare il particolato, quindi viene separata l’acqua per decantazione e dopo aver prelevato una quantità nota di miscela diclorometano/tar, una volta evaporato il diclorometano ed essiccato il campione a 105 °C, si determina gravimetricamente la quantità di tar. I volatili leggeri sono determinati gascromatograficamente.

In Figura 2 è riportato un schema della caratterizzazione del tar.

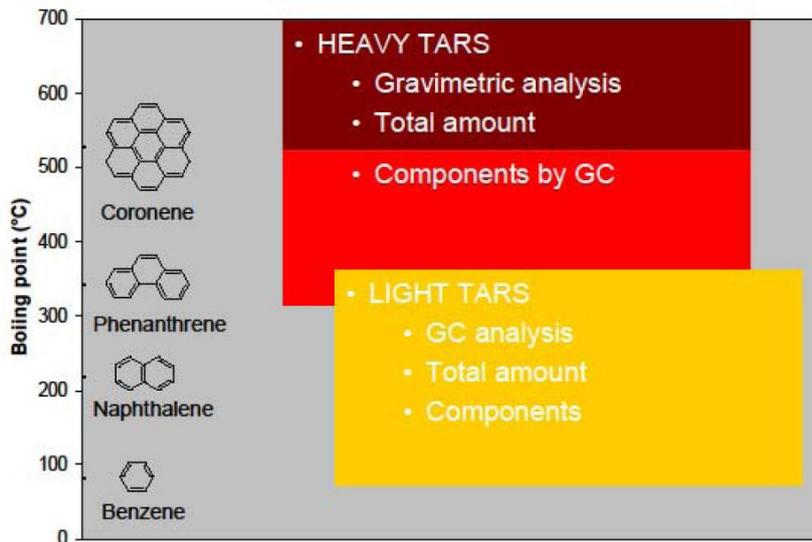


Figura 2: Caratterizzazione del tar

Precedentemente a questa metodologia, erano già stati presentati in letteratura sistemi analoghi per il campionamento e la determinazione di tar e particolato. Essa rappresenta però il primo tentativo di standardizzazione del processo.

Il protocollo CEN

Successivamente, la metodologia IEA ha subito alcune modifiche dal CEN. Nel nuovo protocollo risultante la filosofia di campionamento e raccolta del campione rimane invariata, mentre cambia il solvente utilizzato nei gorgogliatori. Il diclorometano viene infatti sostituito dall'isopropanolo. Questa sostituzione, dettata principalmente da motivazioni ambientali (il diclorometano è tossico e molto volatile) ha però introdotto alcune complicazioni dovute alla solubilità dell'acqua nell'isopropanolo.

3.3 Altri sistemi di campionamento

Entrambi i protocolli, sia quello dell'IEA che quello proposto dal CEN, presentano comunque diversi inconvenienti, tra cui il dover utilizzare solventi, i lunghi tempi per il montaggio e la messa a punto dell'apparecchiatura di raccolta nonché per il campionamento, le difficoltà di clean-up del campione per l'analisi e infine le difficoltà analitiche che richiedono personale altamente qualificato. Come conseguenza non è agevole e banale la raccolta di un numero rilevante di dati, e inoltre i risultati analitici sono spesso influenzati dall'abilità dell'operatore che effettua l'analisi.

Come alternativa al metodo IEA sono stati quindi sviluppati metodi semplificati per il campionamenti sul campo.

Il campionamento a secco del tar

Uno dei metodi proposti è il cosiddetto campionamento a secco. In questa metodologia la linea di campionamento è simile a quella del metodo standard, la differenza è però nel sistema di raccolta del campione. In questo caso infatti è previsto, dopo il filtro per il particolato, un sistema di recupero del tar basato su due condensatori privi di solvente: uno riscaldato a temperatura di 105 °C in cui vengono raccolti i cosiddetti “heavy tar” e un secondo posto a bassa temperatura in cui viene condensata l'acqua e la restante parte dei prodotti volatili.

Il primo condensatore, operando a temperatura superiore a 100 °C, evita la condensazione dell’acqua e pertanto gli “heavy tar” non risultano essere da essa contaminati. Per ridurre i trascinalenti di tar da parte del gas, il recipiente di raccolta è riempito con lana di vetro.

La quantità di tar pesanti può in questo modo essere facilmente determinata per via gravimetrica.

La Figura 3 riporta schematicamente il sistema di raccolta descritto.

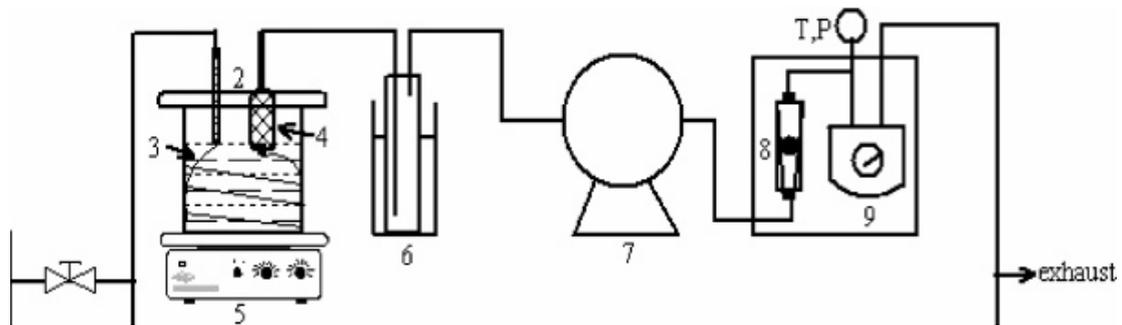


Figura 3: Sistema per il campionamento a secco del tar

Sulla base di test effettuati dagli autori, il metodo fornisce risultati perfettamente in linea con il metodo IEA ma con tempi molto più corti. Il sistema ha anche il vantaggio della maggior semplicità del sistema di campionamento.

Un quadro riassuntivo dei metodi analitici proposti è riportato nella Figura 4.

Analysis	Online:	Offline:
H_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2	a) continuous gas analyzers b) RGA-GC c) Micro-GC	Sampling bag → GC-TCD/FID
C_1 – C_5 HC's, benzene, toluene	GC-FID	Sampling bag → GC-FID
Benzene, toluene, naphthalene	MS	
In laboratory: H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , C_1 – C_5 HC's, Benzene, Toluene	FT-IR, GC-FID	
Light tars	Rapid method with a GC-FID	IPA-solution → GC (rapid or multicomponent analysis)
H_2O		GC-TCD (from light tar sample) Gravimetric analysis from condensate
Heavy tars		Gravimetric methods
NH_3	GC-TCD	Kjeldahl distillation from H_2SO_4 -solution
CN		NaOH solution, distillation, ion-selective electrode
H_2S , COS	MS (H_2S)	Sampling bag → GC-FPD
HCl		IPA-solution → Capillary electrophoresis
As, Sb, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Tl, Sn, V (not Hg)		HNO_3 + IPA-solutions → ICP-AES, ICP-MS, GFAAS
Hg		4 % $K_2Cr_2O_7$ in 20 % HNO_3 → CVAAS
Alkalis		ICP from toluene and water
Particulates		Various methods

Figura 4: Quadro riassuntivo dei metodi analitici proposti per il campionamento e l'analisi del syngas.

3.4 I sistemi per la determinazione on line di tar e particolato

Negli ultimi anni il problema della determinazione quantitativa in tempo reale del tar e del particolato presenti in una corrente di gas di sintesi è stato più volte affrontato da diversi centri di ricerca e attualmente sono disponibili in letteratura differenti approcci.

3.5 La Sperimentazione

Sono stati testate tre differenti configurazioni del sistema di campionamento del tar e del particolato: un primo sistema, costituito da un treno di gorgogliatori raffreddati con all'interno un solvente o utilizzati vuoti; un secondo sistema molto simile a quello di campionamento a secco prima descritto ed un terzo che costituisce una variazione del sistema a secco.

Nel primo sistema di campionamento il gas prelevato dal gassificatore era immediatamente raffreddato in una trappola posta a bassa temperatura e quindi fatto passare in due successivi gorgogliatori anch'essi a bassa temperatura.

La determinazione del particolato e del tar veniva eseguita secondo la seguente procedura:

Il contenuto delle trappole viene ripreso con DMC, e la miscela acqua/particolato/diclorometano/tar viene dapprima filtrata per eliminare il particolato, quindi viene separata l'acqua per decantazione e si evapora il diclorometano e dopo essiccamento a 105 °C, si determina gravimetricamente la quantità di tar e particolato presenti.

Viste le difficoltà e la lunghezza della procedura di filtrazione, questa procedura è stata rapidamente abbandonata a favore della più semplice procedura a secco prima descritta, interponendo un filtro in lana di vetro prima tra il prelievo del gas e il primo raccogliatore. Successivamente essa è stata ulteriormente modificata sostituendo i recipienti di raccolta con tubi ad U muniti di tappo con rubinetto. Questa scelta è stata dettata dalla maggior semplicità costruttiva del sistema, dalle minori perdite di carico che essa determinava rispetto all'uso di gorgogliatori e dalla maggior facilità di pulizia al termine delle varie prove.

Il sistema è stato testato e i risultati sono stati confrontati con il protocollo proposto dall'IEA. È stato scelto il protocollo IEA in quanto di più semplice gestione rispetto a quello del CEN. I risultati del confronto sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1: confronto tra Protocollo IEA e metodo a secco modificato

<i>Temperatura gassificazione</i>	<i>Tar dry method (g/Nm³)</i>	<i>Tar protocollo IEA (g/Nm³)</i>
650	18.6	18.0
650	21.3	20.5
900	3.5	3.2
900	3.2	3.1

Come si osserva anche la procedura a secco così come da noi modificata ha dato risultati in linea con quanto previsto dal metodo IEA.

4 La gassificazione del carbone

Le tecnologie di gassificazione sono le più varie, la differenza tra esse è legata al modo in cui il combustibile è messo in contatto con la miscela ossidante nello stadio di gassificazione. Fondamentalmente le varie tecnologie possono suddividersi in tre grandi categorie: a letto fisso, a letto fluidizzato e a letto trascinato.

4.1 Gassificatori a letto fisso

Nella gassificazione a letto fisso il combustibile è generalmente sostenuto da una griglia mobile e consente di mantenere un'altezza del letto stazionaria. Questi impianti sono caratterizzati da progettazione e costruzione semplice, e tale tecnologia è quella preferita per impianti di piccola o media taglia. I gassificatori a letto fisso possono a loro volta essere classificati in gassificatori in equicorrente, o updraft, e in controcorrente, o downdraft.

Nei gassificatori in controcorrente, la miscela ossidante viene introdotta dal basso mentre il combustibile solido è alimentato dall'alto. In questo modo il combustibile alimentato va incontro, in successione, alle seguenti fasi: essiccamento, pirolisi, riduzione e ossidazione. Durante la fase di pirolisi il combustibile si libera delle sostanze volatili e dà luogo ad un nuovo combustibile solido chiamato char. L'energia necessaria per la pirolisi viene fornita sia dal calore sensibile dei gas prodotti dalle reazioni di ossidazione del char che dall'irraggiamento. Il vantaggio principale di questo tipo di gassificatore risiede nella sua semplicità, nella temperatura relativamente bassa dei gas uscenti e dall'alta efficienza termica. Inoltre la pezzatura della carica non è critica. L'inconveniente principale risiede però nella necessità di dover utilizzare cariche con ridotto contenuto di sostanze volatili, per ridurre la quantità di tar nei gas uscenti.

Nei gassificatori in equicorrente la miscela ossidante e il combustibile si muovono dall'alto verso il basso. Le zone che il combustibile attraversa sono le stesse, ma disposte in ordine diverso essendo la zona di reazione quella corrispondente all'uscita dei gas. Questo accorgimento permette di decomporre il tar formato durante la pirolisi e quindi di ottenere un gas di buona qualità, spesso già idoneo per alimentare motori a combustione interna. Gli inconvenienti principali di questa tecnologia sono la più bassa efficienza termica e la difficoltà di utilizzare agenti gassificanti diversi dall'aria. Inoltre i combustibili devono essere a basso tenore di ceneri e di umidità. Questi

inconvenienti, legati anche alla necessità di mantenere una temperatura uniformemente alta nella sezione di reazione, limitano l'uso di tali gassificatori a potenzialità medio-piccole, di massimo 1MW.

4.2 Gassificatori a letto fluidizzato

Questo tipo di gassificatore, inizialmente sviluppato per superare i problemi che i gassificatori a letto fisso mostrano con combustibili ad alto tenore di ceneri, trova attualmente impiego negli impianti di alte potenzialità, in genere superiori a 10 MW. Esistono due tipologie di gassificatori a letto fluidizzato: i gassificatori a letto bollente, o BFB, e i gassificatori a letto circolante, o CFB.

Nei gassificatori BFB il combustibile è alimentato in un letto sospeso di sabbia calda mentre nei CFB il letto di sabbia circola tra il reattore e il rigeneratore. Inoltre nei gassificatori a letto circolante (CFB) le ceneri sono continuamente separate dal letto di reazione, cosa che non avviene nei BFB. In entrambi i casi il letto si comporta come un fluido ed è caratterizzato da elevata turbolenza. Le particelle di combustibile si mescolano velocemente con il materiale del letto, dando luogo ad una rapida pirolisi e ad una relativamente grande massa di gas. I maggiori inconvenienti che si hanno nella gassificazione a letto fluidizzato sono relativi a problemi di combustione incompleta, poco rispondenti a variazioni di carica, all'elevato contenuto di tar, che può superare i 500mg/Nm³ con carboni ad alto tenore di volatili, a instabilità del letto e alla sinterizzazione delle ceneri nei condotti del gas. Questo ultimo problema è particolarmente sentito quando si utilizza come combustibile la biomassa.

I gassificatori a letto fluidizzato sono stati oggetto di numerose ricerche che hanno portato alla costruzione o alla progettazione di diversi impianti sia in Europa che in USA, come ad esempio l'impianto da 15 MW (CFB) nell'ambito della “McNeil Power Station” a Burlington (Vermont, USA) o l'impianto pilota della Environpower Inc. da 15 MW BFB a Tampere in Finlandia, o ancora l'”Energy Farm Project” da 10.9 MW CFB di Pisa o il 100MW CFB della centrale elettrica di Rudersdorf in Germania.

4.3 Gassificatori a flusso trascinato

In questa categoria di gassificatori, l'alimentazione e l'ossidante vengono alimentati in equicorrente. Il tempo di permanenza nel gassificatore in questo caso è molto ridotto (2-5 s) e per ottenere buone conversioni sono, pertanto, necessarie alte temperature (1.200-1.500 °C) che portano a un bassissimo tenore di metano residuo nel gas di sintesi, a un'alta conversione del carbone (fino al 99%) e, nel caso di alimentazione a carbone o petcoke, alla fusione delle ceneri (condizioni slagging). Praticamente qualunque carica solida (purché macinata finemente, <100 µm), liquida (purché pompabile) o gassosa può alimentare questo tipo di gassificatore che, sviluppato per primo da Texaco alla fine degli anni Quaranta del 20° secolo, è diventato il più diffuso nel campo della gassificazione del carbone e negli impianti IGCC. Attualmente questa tipologia di gassificatore è disponibile in diverse varianti a seconda della casa produttrice (Texaco, Shell, Kopper-Totzek, Prenflo, Noell, CCP, ecc.), tutte però caratterizzate da altissime potenzialità, possibilità di lavorare in pressione (fino a 28 MPa) e, a parte il processo CCP, che peraltro è a due stadi, dall'uso di ossigeno puro come ossidante.

La Figura 5 riporta lo schema dell'impianto IGCC di Polsk (Florida) con impianto di gassificazione Texaco da 250MWe.

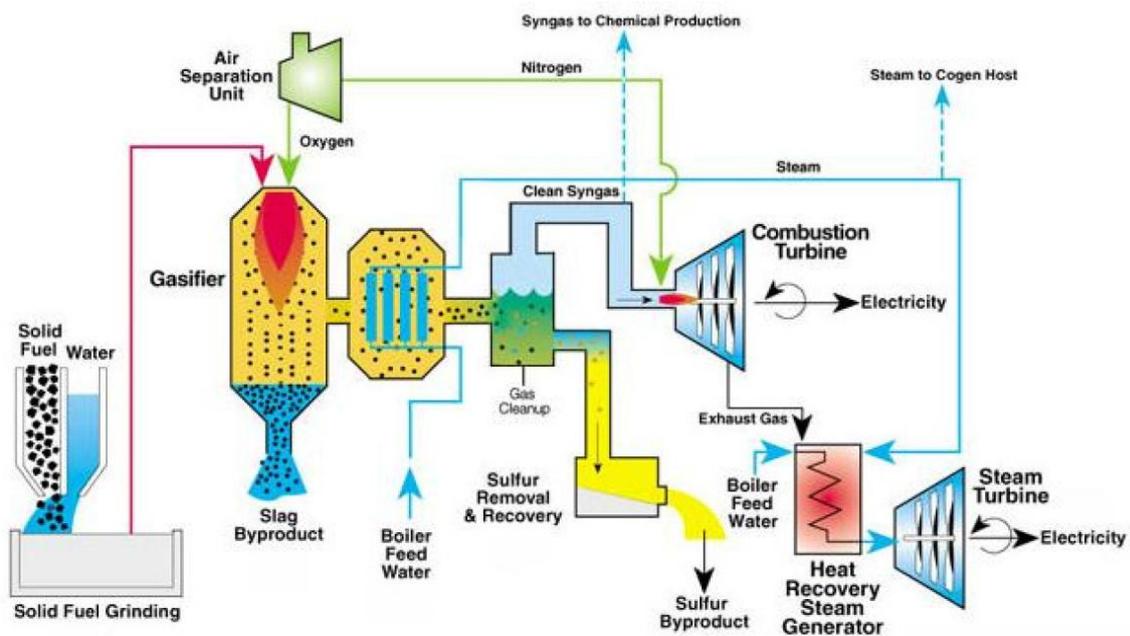


Figura 5: Schema dell'impianto IGCC di Polsk (Tampa, Florida) da 250MWe (Texaco/GE)

Un confronto tra le varie tecnologie di gassificazione con evidenziate le principali caratteristiche è riportato in Tabella 2.

Tabella 2: Caratteristiche principali delle diverse tipologie di gassificatore

CATEGORIA	LETTO MOBILE		LETTO FLUIDO		FLUSSO TRASCINATO
Ceneri	Dry ash	Slagging	Dry ash	Agglomerato	Slagging
Processi tipici	Lurgi	BGL	Winkler, HTW, CFB	KRW, U-Gas	Shell, Texaco, E-Gas, Noell, KT
ALIMENTAZIONE					
Dimensioni	6-50 mm	6-50 mm	6-10 mm	6-10 mm	< 100 µm
Accettabilità fini	limitata	maggiore del letto dry ash	buona	migliore	illimitata
Qualità carbone	qualunque	alta	bassa	qualunque	qualunque
CONDIZIONI OPERATIVE					
Temperatura gas uscente	bassa (425-650 °C)		moderata (900-1.050 °C)		alta (1.250-1.600 °C)
Richiesta ossigeno	bassa	bassa	moderata	moderata	alta
Richiesta vapore	alta	bassa	moderata	moderata	bassa
Altre caratteristiche	idrocarburi nel gas		minore conversione carbone		gas puro, alta conversione carbone

(da: Enciclopedia degli Idrocarburi Treccani)

5 Il Condizionamento del gas

Perché un gas possa essere utilizzato come combustibile in una turbina o in un motore a combustione interna, esso deve rispondere a ben determinati requisiti soprattutto per quanto riguarda tar e particolato, responsabili rispettivamente di incrostazioni e di fenomeni di erosione. La Tabella 3 riporta i requisiti di purezza del gas necessari per le diverse applicazioni cui è destinato.

Tabella 3: Requisiti di purezza del syngas come combustibile in sistemi di conversione termomeccanica.

<i>Parametro</i>	<i>Unità</i>	<i>IC engine</i>	<i>Turbina</i>
Particolato	mg/Nm ³	<50	<30
Dimensione particelle	µm	<10	<5
Tar	mg/Nm ³	<100	N/A
Metalli alcalini	mg/Nm ³	N/A	0.24

Per raggiungere i requisiti richiesti è necessario che il syngas sia raffreddato e depurato del tar e della polvere. Per il controllo e la rimozione del tar le metodologie a disposizione sono fondamentalmente due e dipendono da dove il tar viene rimosso, se all'interno del gassificatore (metodi primari) o all'esterno (metodi secondari).

5.1 Metodi primari

I metodi primari sono realizzati principalmente mediante un'ottimizzazione del processo di gassificazione ottenuto attraverso una scelta oculata del combustibile, una ottimizzazione delle condizioni operative e del disegno del reattore o mediante l'utilizzo di un catalizzatore di gassificazione. L'adozione di un metodo primario dovrebbe virtualmente eliminare la necessità di utilizzo di successivi metodi secondari. Sfortunatamente a tutt'oggi la completa rimozione del tar con metodi primari si ottiene solo con combustibili già di ottima qualità, quali i carboni di alto rango, mentre con combustibili di più bassa qualità o con biomasse se ne riesce solo a ridurre la quantità ma in genere in modo insufficiente a garantire gli standard previsti per le successive applicazioni del syngas.

Temperatura

In generale un aumento della temperatura di gassificazione e quindi dei gas di uscita in un reattore a letto fisso riduce sia la quantità che il numero di composti presenti nel tar. Studi sulla gassificazione utilizzando come cariche biomasse, hanno mostrato, infatti, che esposizioni a temperature crescenti provocano una modifica sostanziale della composizione del tar (Figura 6), e che temperature di circa 1000°C riducono a valori estremamente bassi il contenuto di tar nel syngas (Figura 7).

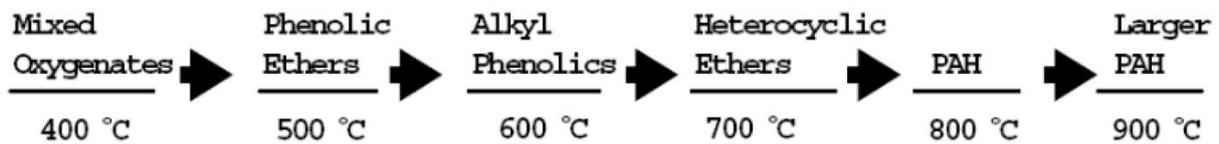


Figura 6: Schema di maturazione del tar proposta da Elliot (1988)

Ovviamente lo schema di maturazione del tar proposto da Elliot per le biomasse non è immediatamente estensibile ai carboni: ciò in quanto il carbone ha già di per sé subito una fase di maturazione durante la sua formazione, che ha portato alla perdita delle frazioni organiche più leggere, ad una riduzione del suo contenuto di ossigeno e ad un aumento del rapporto C/H. Ciò nonostante è da notare come anche nel caso del carbone il tar cambi composizione a seconda della temperatura a cui esso è esposto. Il tar di carbone ottenuto a bassa temperatura è, infatti, particolarmente ricco di fenoli, benzene e acidi carbossilici, aumentando la temperatura i composti ossigenati tendono a diminuire diventando sempre più prevalente la frazione naftalenica e quella policiclica aromatica.

Anche per quanto riguarda la Figura 7, benché essa non sia direttamente applicabile ai carboni come valori assoluti, fornisce però un andamento qualitativo di riduzione del tar con la temperatura effettivamente riscontrato anche nella pirolisi dei carboni.

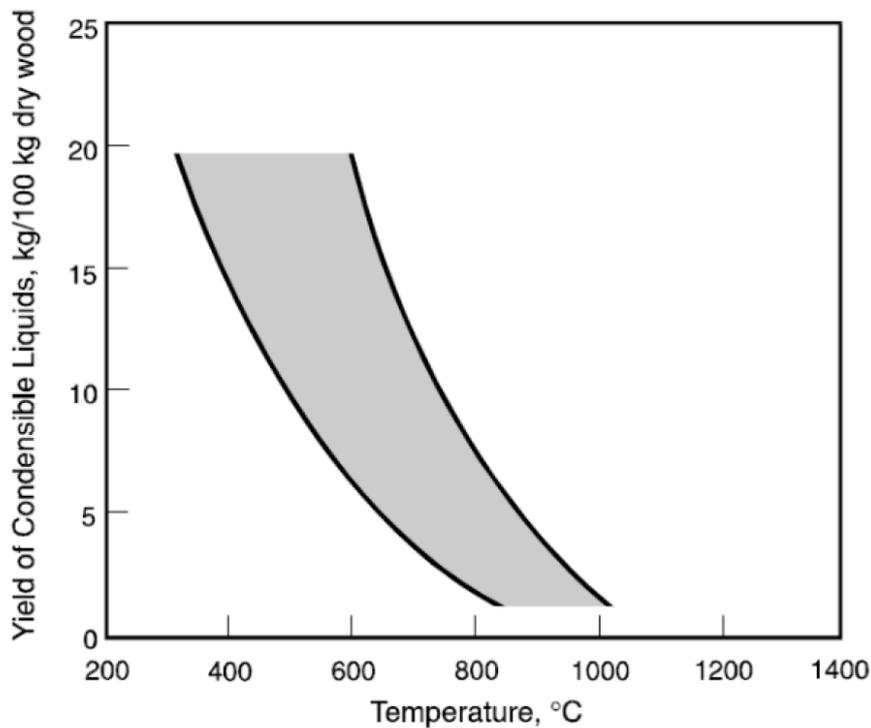


Figura 7: Resa in tar in funzione della temperatura di esposizione (Elliot, 1988)

Pressione

La pressione non sembra avere una grossa influenza sul processo di gassificazione, tuttavia esperimenti, anche in questo caso condotti con biomasse, hanno mostrato che un aumento della pressione operativa al di sopra dei 20 bar riduce la quantità di tar nel syngas.

Rapporto ossigeno/carbonio

Il rapporto ossigeno/carbonio influenza in maniera marcata la quantità di tar, che diminuisce all'aumentare del rapporto ossigeno/carbonio. E' ovvio però che la maggior disponibilità di ossigeno, se da una parte riduce la quantità di tar, dall'altra aumenta la percentuale di CO₂ nei gas a scapito del CO e dell'H₂, diminuendo così il potere calorifico del gas.

Catalizzatori di gassificazione

L'utilizzo di catalizzatori di gassificazione modifica la composizione dei gas, riduce la produzione di tar e abbassa le temperature di gassificazione di carboni poco reattivi. I catalizzatori di

gassificazione appartengono alle seguenti tre categorie di materiali: sistemi contenenti metalli alcalini, ossidi non metallici e ossidi metallici supportati.

Alcune considerazioni generali sui catalizzatori di gassificazione sono:

- 1) l'effetto catalitico decresce all'aumentare della temperatura;
- 2) il catalizzatore è più attivo se la gassificazione avviene in presenza di vapore;
- 3) c'è un optimum nella quantità di catalizzatore da utilizzare, oltre il quale sono osservati effetti positivi trascurabili o negativi;
- 4) la reattività nella gassificazione può differire notevolmente a seconda del metodo/condizioni di somministrazione del catalizzatore;
- 5) l'impregnazione è più efficace del miscelamento fisico del catalizzatore con il carbone.

Il meccanismo di azione non è lo stesso per tutti i sistemi catalitici e le reazioni. Il catalizzatore funziona in genere tramite un ciclo redox che dissocia le molecole di ossigeno in ossigeno atomico più velocemente della superficie del carbone non catalizzata. Sono questi atomi di ossigeno mobili che, migrando sulla superficie del carbone, danno inizio alla formazione di ossidi e quindi alle reazioni di gassificazione.

Per i metalli di transizione (es. Fe, Ni) il catalizzatore oscilla tra due stati di ossidazione, mentre per i metalli alcalini (Na, K, ecc.) coinvolgono nel ciclo catalitico la formazione di acidi carbossilici, strutture fenoliche o strutture completamente ridotte.

L'effetto catalitico dipende da: attivazione del catalizzatore, attività intrinseca delle specie attivate, disattivazione delle specie attive.

Durante l'attivazione del catalizzatore, la specie metallica reagisce e si decompone nello stato elementare o in un intermedio attivo cataliticamente. La dispersione e l'adesione di queste specie sulla superficie del carbone è molto importante. Il catalizzatore perde la sua attività a seguito di agglomerazione, volatilizzazione, inclusione in micropori, avvelenamento o per interazione con la frazione minerale del carbone. Da quanto detto la mobilità del catalizzatore è estremamente importante per la sua efficacia, e questo giustifica la maggior attività del potassio rispetto ad altri

metalli alcalini o alcalino-terrosi. In esperimenti condotti con carbone dell'Illinois ad alto contenuto di zolfo è stato mostrato come l'utilizzo del KOH abbassa la temperatura di gassificazione di circa 100°C. Inoltre, l'aggiunta al metallo alcalino di un metallo di transizione ha un effetto sinergico sulla gassificazione quasi raddoppiando la sua velocità.

I metalli alcalini sono considerati catalizzatori primari, favorendo le reazioni di formazione del char durante il processo di conversione termochimica.

Il gassificatore

Per quanto riguarda il gassificatore, l'utilizzo di una configurazione a due stadi riduce notevolmente la quantità di tar nel syngas. In questa tipologia di gassificatori, il tar formato durante la pirolisi nel primo stadio viene decomposto nella zona di reazione del secondo stadio. Allo scopo sono state proposte diverse configurazioni di reattore a due stadi: pirolisi e ossidazione parziale in presenza di un letto di carbone, due stadi di gassificazione a diverse temperature, gassificazione e reforming.

5.2 Metodi secondari

Sono costituiti da sistemi per la rimozione del tar e del particolato posti a valle dell'impianto di gassificazione e possono essere sia fisici che chimici (reattivi). Nei sistemi fisici la rimozione del particolato e del tar avviene per separazione fisica mediante l'uso di cicloni, filtri, scrubber o separatori elettrostatici ad umido. Questi metodi risultano in generale essere abbastanza efficienti nella rimozione del particolato, molto meno nella riduzione del tar. Nei metodi reattivi, al contrario, quello che si cerca di realizzare è la conversione del tar in composti gassosi o comunque più facilmente separabili. Proprio per questa complementarità, spesso entrambe le tecnologie sono utilizzate in serie tra di loro, prevedendo in un primo stadio la conversione del tar e quindi in un successivo stadio la rimozione del particolato, o viceversa.

Metodi fisici di separazione

Tra i metodi più utilizzati per separare il syngas dal particolato e dalle ceneri volanti è da annoverare sicuramente l'utilizzo dei cicloni e dei filtri. In entrambi i casi l'efficienza di separazione dipende da numerosi fattori tra cui molto importante è la dimensione delle particelle. I filtri in generale hanno un'efficienza di separazione maggiore, però rispetto ai cicloni presentano

maggiori costi operativi e di manutenzione. L'inserimento di un filtro produce infatti una perdita di carico superiore ad un ciclone, inoltre questa perdita di carico cresce con l'accumulo delle particelle. Pertanto la quantità di particolato separabile con perdite di carico accettabili definisce anche la capacità pratica di separazione del filtro.

Il filtro può essere a sacco, a cartuccia o costituito da materiale granulare. Molto utilizzati sono i filtri a sacco, ma negli ultimi anni diversi autori propongono l'uso di candele filtranti ceramiche funzionanti ad alta temperatura.

Largamente utilizzati nei grandi impianti di gassificazione sono anche gli scrubber. Queste apparecchiature, spesso utilizzate a valle di cicloni, consentono di condensare il tar e quindi, a seguito dell'intimo contatto tra acqua e gas, parte del tar viene catturato dal liquido. Queste apparecchiature non sono particolarmente efficienti nella separazione del tar, hanno inoltre l'inconveniente degli alti costi di smaltimento degli effluenti liquidi prodotti. Un miglioramento dell'efficienza può essere ottenuta, nei piccoli impianti, utilizzando quale fluido di lavaggio anziché l'acqua sostanze organiche debolmente polari (oli vegetali o frazioni idrocarburiche aromatiche altobollenti). Il tar è infatti molto più solubile in queste sostanze che non in acqua, ciò oltre a migliorare la separazione del tar dal gas, non da luogo alla formazione, sulla superficie dell'acqua, di composti catramosi difficili da trattare e infine la miscela olio-tar può essere utilizzata come combustibile o anch'essa gassificata in apposite apparecchiature, riducendo notevolmente i costi di smaltimento.

Un'altra tecnologia che ha trovato ampia applicazione sia per la rimozione del particolato che del tar è quella basata sulla separazione elettrostatica. I separatori elettrostatici sono infatti particolarmente efficienti nella separazione del particolato fine. Hanno efficienze di separazione che possono superare il 99% per particelle di diametro di $0.05\mu\text{m}$. I precipitatori elettrostatici a secco non si prestano però per la purificazione di correnti gassose contenenti oltre al particolato anche il tar, ciò perché quest'ultimo tenderebbe a condensare sugli elettrodi, riducendo e successivamente inibendo la rimozione delle particelle. Per mitigare questo problema sono stati introdotti i precipitatori elettrostatici ad umido. Una descrizione approfondita di queste apparecchiature è fornita nel capitolo 5.

Infine una soluzione originale proposta per la rimozione del tar dal syngas grezzo è quella che fa uso di polveri adsorbenti.

5.3 *Utilizzo di polveri per la rimozione del tar*

La presente tecnologia fa riferimento ad un brevetto europeo presentato da ENEA e consiste nella dispersione e quindi nell'intimo contatto tra una fase solida adsorbente e il syngas che deve essere depurato. Benché tale tecnologia sia stata inizialmente studiata per l'eliminazione degli odori causati da sostanze organiche presenti in particolari emissioni gassose, essa è stata poi estesa all'adsorbimento anche di quelle molecole organiche presenti nei syngas come “tar”.

In questa tecnologia è necessario che l'effluente gassoso si trovi a temperatura prossima a quella di condensazione delle molecole che si intende eliminare, quindi la polvere ha la funzione di fornire una superficie su cui far condensare, depositare ed adsorbire le molecole organiche. In uno stadio successivo la polvere viene separata dalla corrente gassosa e quindi rigenerata o scaricata.

La quantità e la qualità delle polveri da utilizzare nel processo dipendono dal tipo di materiale che deve essere rimosso, l'unica accortezza prevista è che la polvere non debba essere saturata dal materiale da rimuovere in modo da rimanere “asciutta” e quindi facilmente eliminabile in un ciclone o altra apparecchiatura. La tipologia delle polveri può essere la più varia, da polveri inerti a polveri reattive costituite da ceneri. A questo proposito il brevetto suggerisce l'uso delle ceneri che, specie se di biomassa, contenendo alte quantità di metalli alcalini danno luogo a polveri reattive. Una sperimentazione condotta su tale sistema ha mostrato una effettiva riduzione del tar dal syngas che ha raggiunto valori anche superiori al 50% (Figura 8).

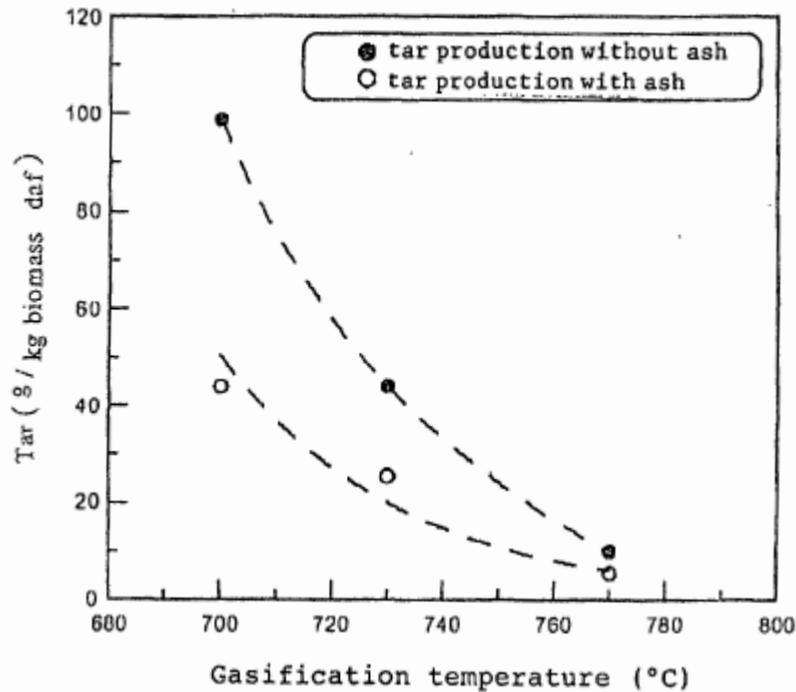


Figura 8: Produzione di tar con e senza abbattitore a polveri.

6 I precipitatori elettrostatici

La precipitazione elettrostatica è un metodo che utilizza forze elettrostatiche per rimuovere da un flusso gassoso le particelle solide e le goccioline di liquido che sono in esso sospesi. Questa tecnica costituisce una parte importante dei metodi di lavaggio dei gas; presenta infatti numerosi vantaggi, come la possibilità di trattare elevate portate di gas con basse perdite di carico (inferiori a 1 mbar), elevata efficienza di rimozione sia di particelle solide che di goccioline, possibilità di separare particelle di dimensioni submicroniche, possibilità di utilizzo a temperature elevate e bassi costi operativi. I principali svantaggi sono gli alti costi di capitale iniziale, le grandi dimensioni delle apparecchiature e la bassa flessibilità del sistema una volta che le specifiche sono fissate.

Il principio alla base dei precipitatori elettrostatici è relativamente semplice, se un gas viene fatto passare attraverso un elettrodo posto ad elevato potenziale e un altro posto a terra, esso si ionizza dando luogo all'effetto corona. Gli ioni prodotti vanno a depositarsi sulle particelle di polvere, tar e acqua che quindi diventano carichi e a causa del campo elettrico presente tenderanno a muoversi e a

depositarsi sull'elettrodo di raccolta posto a terra. Le particelle aderiscono alla parete dell'elettrodo formando uno strato che è tenuto insieme da una combinazione di forze di Van der Waals e di attrazione elettrica; periodicamente lo strato di particelle deve essere rimosso. Lo schema di funzionamento di un precipitatore elettrostatico è sintetizzato in Figura 9.

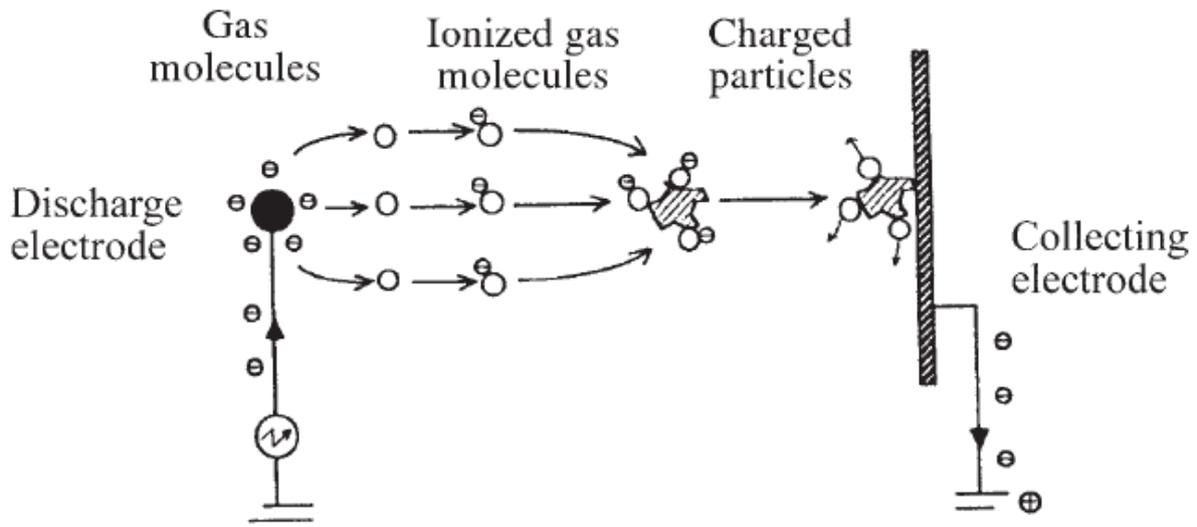


Figura 9: Meccanismo di funzionamento di un precipitatore elettrostatico, (Air Pollution Control Engineering, 2004)

Ci sono due tipi di configurazioni possibili per la realizzazione di queste operazioni, a singolo stadio e a doppio stadio. La prima è la più utilizzata e prevede che la ionizzazione del gas, la carica delle particelle e la loro raccolta avvenga in una sola fase. In questo caso i precipitatori elettrostatici possono essere di due tipi. In un tipo gli elettrodi di raccolta sono formati da una serie di piastre in parallelo nel mezzo delle quali sono posti dei fili che funzionano da elettrodi di scarica (Figura 10). L'altro tipo differisce dal primo in quanto gli elettrodi di raccolta sono a forma di tubo al centro del quale è posto l'altro elettrodo. Con le apparecchiature di tipo tubolare si ha un aumento dell'efficienza di separazione in quanto la distribuzione del campo elettrico all'interno è più uniforme, di contro si hanno costi di acquisto e di installazione maggiori perché soltanto la parte interna del tubo funziona da elettrodo di raccolta mentre nel caso dei precipitatori a piastre tutte e due i lati delle piastre sono utilizzati.

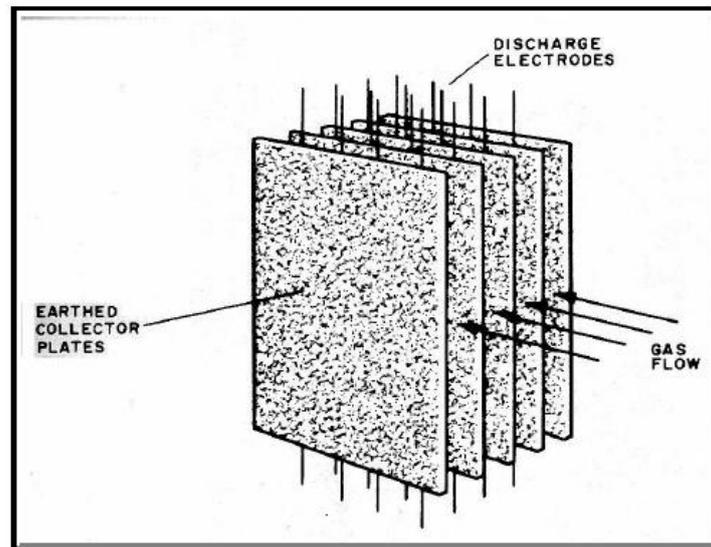


Figura.10: Precipitatore elettrostatico a piastre. (Air Pollution Control Engineering, 2004)

La configurazione a doppio stadio divide la fase di carica delle particelle da quella di raccolta delle stesse. L'apparecchiatura è formata da una zona in cui sono posti gli elettrodi di scarica nella quale avviene la carica delle particelle poi, il gas con le particelle cariche sono inviati al secondo stadio dove sono posti tutti gli elettrodi di raccolta.

6.1 Principi di funzionamento dei precipitatori elettrostatici

Il passaggio di corrente attraverso un flusso gassoso avviene solo se il gas è ionizzato da una forza esterna. Tale forza in questo caso è l'applicazione di un'elevata differenza di potenziale ai capi dei due elettrodi. La differenza di potenziale innesca un effetto corona: il campo elettrico nelle vicinanze dell'elettrodo, che ha la forma di un filo, diviene talmente alto che si ottiene un'eccitazione di tutti gli elettroni presenti in questa zona. Gli elettroni a loro volta si legano alle molecole di gas che attraversano l'apparecchiatura e formano ioni negativi. L'esistenza di un gas fortemente ionizzato in prossimità del cavo elettrico è evidenziata da una corona di colore blu. Nei precipitatori elettrostatici industriali si preferisce utilizzare un elettrodo a carica negativa piuttosto che a carica positiva. Nella configurazione ad elettrodo negativo si ottiene una corrente maggiore per una data tensione e inoltre la tensione massima applicabile, prima che si abbia scarica completa attraverso il gas, è maggiore. Nel caso di elettrodo positivo la corona che si viene a formare è

instabile e disuniforme sul filo. Elettrodi positivi vengono utilizzati per applicazioni domestiche perché producono meno ozono.

Dopo la fase di ionizzazione del gas, si passa a quella di carica delle particelle. Tale processo avviene con due metodi diversi a seconda delle dimensioni delle particelle. Le particelle o goccioline con dimensioni maggiori di 0.5 μm vengono caricate dagli ioni gassosi che, sotto l'azione del campo elettrico esterno, impattano su di esse. Mano mano che aumenta la carica delle particelle le linee di campo nei pressi di esse tenderanno a respingere gli ioni raggiungendo un livello massimo di carica. Con il diminuire delle dimensioni delle particelle diventa importante anche il meccanismo di carica per diffusione, che è predominante per particelle con diametro inferiore a 0.1 μm . In questo caso le particelle sono caricate dall'impatto degli ioni come risultato del loro movimento casuale descritto dalla teoria cinetica dei gas.

Le caratteristiche del campo elettrico che si instaura tra i due elettrodi, nel caso di apparecchiature con elettrodi di raccolta cilindrici con al centro il filo che serve da elettrodo di scarica, si possono calcolare analiticamente e vengono riportate di seguito.

Il campo elettrico all'interno del cilindro, trascurando il contributo della ionizzazione del gas, è:

$$E = \frac{V_0}{r \ln(r_1/r_0)}$$

dove V_0 è la differenza di potenziale tra i due elettrodi, r_0 e r_1 sono rispettivamente il raggio del filo centrale e dell'elettrodo di raccolta. Si nota che l'intensità del campo elettrico diminuisce con la distanza dal filo e che il campo elettrico è maggiore tanto più è piccolo il raggio dell'elettrodo di scarica.

Includendo gli effetti della ionizzazione del gas e della carica delle particelle, il campo elettrico diventa:

$$E = \frac{V_c}{r \ln(r_1/r_0)} + \frac{\sigma_i + \sigma_p}{2K_0} + \frac{r^2 - r_0^2}{r}$$

Dove σ_i e σ_p sono rispettivamente la densità di carica di ionizzazione e di particelle cariche, K_0 è la costante dielettrica del vuoto e V_c è il potenziale minimo di ionizzazione del gas.

Una volta che la particella è carica, essa migra verso l’elettrodo di raccolta dove viene intrappolata dal campo elettrostatico e si deposita. Il movimento delle particelle cariche è governato dalla dinamica del sistema di forze che agisce sulle particelle. Le forze in gioco sono quelle gravitazionali, viscoso ed elettriche. Per particelle piccole le forze gravitazionali sono trascurabili, quindi per calcolare la velocità della particella, detta velocità di migrazione, è necessario fare un bilancio tra le forze coulombiane che accelerano la particella verso l’elettrodo di raccolta e le forze viscoso che si oppongono a tale moto. Il bilancio in questione è:

$$m \frac{dw}{dt} = F_e - F_d$$

dove w è la velocità di migrazione, $F_e = qE$ è la forza di Coulomb e F_d sono le forze viscoso che agiscono su una particella sferica che sono date dalla legge di Stoke cioè $F_d = 6\pi a w$.

L’efficienza di separazione delle particelle si calcola con l’equazione di Deutsch-Anderson:

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{Aw}{Q}\right)$$

dove A è l’area degli elettrodi di raccolta e Q la portata volumetrica del gas. Questa equazione si basa su alcune semplificazioni, cioè che tutte le particelle siano delle stesse dimensioni, che il profilo di velocità del gas sia uniforme, che non sussistano fenomeni di erosione dello strato e che il campo elettrico sia uniforme.

Un problema che si può verificare è che le particelle che si sono depositate vengano riprese dal flusso gassoso. Questo può accadere per diversi motivi:

1. **Bassa resistività delle particelle:**

Se la particella ha una bassa resistività, inferiore a $10^4 \Omega \text{ cm}$, essa viene caricata molto velocemente fino al loro livello massimo risultandone una velocità di migrazione molto alta. La particella però perde la carica negativa subito dopo essersi depositata quindi si verificano delle lacune di carica e quindi punti dello strato in cui le forze di coesione elettrostatiche non sono attive e le particelle si distaccano per tornare nella corrente gassosa. Le polveri di ceneri volanti e char presentano bassa resistività e sono quindi difficili da separare. Quando invece la resistività è troppo alta, maggiore di $10^{10} \Omega \text{ cm}$, le particelle si caricano difficilmente ma una

volta che arrivano sull'elettrodo formano uno strato molto coeso e difficile da rimuovere; inoltre si può verificare un effetto corona inverso, cioè l'aria intrappolata nello strato di polvere si ionizza a causa dell'elevata caduta di potenziale attraverso lo strato e ogni ione positivo tenderà a migrare in senso inverso e a neutralizzare gli ioni negativi che arrivano sullo strato. La ionizzazione nello strato può provocare scintille che possono spingere di nuovo la polvere nel flusso gassoso. L'intervallo di resistività che assicura la migliore efficienza è tra $10^7 \Omega \text{ cm}$ e $10^{10} \Omega \text{ cm}$.

2. Erosione dello strato di particelle per effetto del passaggio del flusso gassoso

Nel caso in cui la velocità del gas sia disuniforme ed in alcune zone del precipitatore essa sia troppo elevata si può avere erosione dello strato. Anche nel caso di elevata turbolenza del gas si possono verificare problemi di erosione. Per far fronte a questi problemi sono stati progettati elettrodi di raccolta con geometrie particolari. Si possono ad esempio porre dei diaframmi per schermare lo strato dal gas oppure catturare le particelle in zone in cui il gas sia quieto.

Lo strato di polveri che si forma deve essere rimosso quando raggiunge lo spessore di 0.3-0.6 cm. I sistemi di rimozione sono diversi a seconda della tipologia di precipitatore. Per quelli a secco vibrazioni periodiche vengono applicate sull'elettrodo. L'intensità e la frequenza delle vibrazioni ha un effetto importante sull'efficienza globale in quanto le particelle devono staccarsi dallo strato in pezzi di dimensioni notevoli per evitare che le polveri vengano riprese dal gas prima che arrivino sulla tramoggia di scarico. Nelle apparecchiature ad umido un flusso d'acqua continuo o intermittente viene mandato sulla superficie dell'elettrodo di raccolta per permettere la rimozione delle particelle.

6.2 *Precipitatori elettrostatici ad umido*

I precipitatori elettrostatici ad umido non sono certamente una novità in campo industriale, basti pensare che ormai sono disponibili sul mercato da quasi 100 anni. Essi sono stati però sempre confinati ad applicazioni di nicchia in piccole industrie, mentre è solo negli ultimi 20 anni che la loro applicazione sta interessando anche le grandi industrie, specialmente metallurgiche, e le centrali per la produzione di energia elettrica alimentate a carbone o Orimulsion.

Il principio di funzionamento dei precipitatori elettrostatici ad umido è lo stesso di quelli a secco. L'unica differenza, come già accennato, è sul sistema di rimozione delle polveri e goccioline dall'elettrodo. I sistemi ad umido sono particolarmente indicati nel caso in cui sia necessario rimuovere anche particelle liquide insieme al solido e quando il flusso gassoso entrante presenti un alto tasso di umidità. Vengono utilizzati soprattutto nel caso di fumi uscenti da caldaie e da inceneritori di rifiuti per rimuovere il tar, le particelle di acido solforico e le ceneri volanti che hanno un basso valore di resistività e quindi sono difficilmente separabili nei precipitatori a secco.

Molto importante in questo tipo di apparecchiature è il metodo di irrigazione della superficie dell'elettrodo. Quando il gas è particolarmente umido, le sue stesse goccioline vanno a formare un film di liquido sulla superficie dell'elettrodo di raccolta. Un altro metodo di auto irrigazione può verificarsi per condensazione dell'umidità presente nel gas sulla superficie dell'elettrodo, per aiutare la condensazione al di fuori del tubo o della piastra di raccolta si fa circolare dell'aria fredda. Questo tipo di irrigazione non porta ad alte efficienze di rimozione nel caso in cui il gas da purificare presenti anche un'alta concentrazione di particolato solido. Si può in questo caso accoppiare il precipitatore con uno scrubber venturi per eliminare precedentemente le particelle solide. Nel caso in cui il liquido presente nel gas non sia sufficiente a garantire l'irrigazione della piastra di raccolta, si provvede ad un flusso di acqua esterno che può essere continuo o inviato ad intervalli regolari. Quest'ultima configurazione funziona solo se le particelle sono facili da rimuovere. Nel caso di un film liquido continuo è molto importante che la sua superficie sia continua per evitare la formazione di archi di alta tensione che provocano un danneggiamento dell'elettrodo e una diminuzione delle prestazioni.

I precipitatori ad umido risolvono alcuni dei problemi delle apparecchiature a secco. Quando lo strato di particelle viene rimosso dall'elettrodo con un getto d'acqua non si ha il rischio che il gas si

riprenda una parte delle polveri. Se il flusso di acqua sulla superficie dell'elettrodo è continuo non si ha il problema del valore della resistività delle polveri ed inoltre nel caso di flusso gassoso irregolare o turbolento non sussiste il rischio dell'erosione dello strato di particelle.

L'utilizzo di precipitatori ad umido presenta però alcuni svantaggi. Non è possibile operare ad alte temperature, il limite è la temperatura di ebollizione dell'acqua, le apparecchiature a secco possono invece funzionare con temperature relativamente alte fino a 920K. Si possono verificare problemi di corrosione sulle superfici metalliche degli elettrodi a causa della presenza di acqua e quindi questi devono essere progettati in materiali che resistono alla corrosione che sono generalmente più costosi. Rispetto ai precipitatori a secco, queste apparecchiature raccolgono nelle tramogge di scarico uno slurry composto dalle polveri, dalle goccioline di liquido e dall'acqua di raccolta. Questa miscela di acqua e particolato deve essere trattata prima di poter essere inviata in discarica, costituendo un costo aggiuntivo.

Rispetto alle altre apparecchiature ad umido, usate per purificare i gas di scarico dal particolato solido e dalle goccioline di liquido, come gli scrubber Venturi, i precipitatori elettrostatici ad umido hanno un'efficienza di separazione maggiore in quanto hanno un'efficienza di separazione delle particelle submicroniche maggiore. Inoltre i consumi di energia sono più bassi. Nel grafico in Figura 11 è riportato l'efficienza di rimozione delle particelle in funzione del loro diametro, si nota che i precipitatori elettrostatici presentano il valore di efficienza più alto soprattutto per particelle piccole, anche i filtri a manica hanno efficienze elevate ma non possono essere utilizzati anche per la separazione degli aerosol.

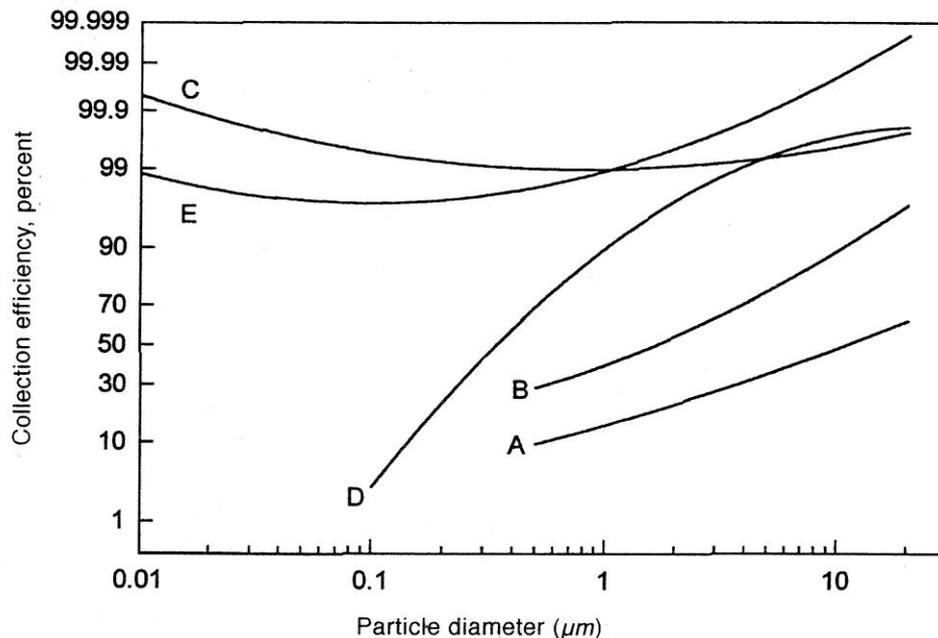


Figura 11: Efficienza di rimozione per diverse apparecchiature per il controllo del particolato, A: cicloni ad alta capacità; B: cicloni ad alta efficienza; C: precipitatori elettrostatici; D: scrubber venturi; E: filtri a maniche.

6.3 Applicazione del WESP ai gas provenienti da impianto di gassificazione

Una sperimentazione abbastanza recente effettuata dall'ECN (Energy research Center of Netherlands) ha mostrato che i precipitatori elettrostatici ad umido sono molto efficienti nella rimozione di tar e particolato da gas provenienti da gassificazione delle biomasse. La ricerca ha messo in evidenza che per avere un buon coefficiente di abbattimento è necessario raggiungere quella tensione in grado di innescare la scarica corona, inoltre, partendo da gas contenenti circa 1000mg/m^3 di tar e 250mg/m^3 di particolato è necessario un tempo di permanenza di 4 secondi per abbattere completamente il particolato e di circa il 50% di tar. Quest'ultimo risulta però costituito quasi esclusivamente da frazioni aromatiche leggere (1-2 anelli). Al termine della sperimentazione, durata 200 ore, il WESP è risultato essere abbastanza pulito, con fenomeni di corrosione e condensazione all'ingresso e all'uscita del gas e con depositi di naftalene sulle superfici fredde non lavate dal getto di acqua.

Sempre all'ECN sono stati condotti esperimenti utilizzando invece che un WESP tradizionale, un sistema dove ad una tensione continua di base ne è sovrapposta una pulsata. In queste condizioni la scarica corona diviene pulsata e dà luogo a un plasma freddo in grado di decomporre parte del tar.

6.4 Confronto tra WESP e scrubber Venturi nella rimozione del tar e particolato.

Per quanto riguarda il confronto tra WESP e scrubber Venturi, da un punto di vista di efficienza di separazione il WESP è sicuramente più efficiente, specie per particelle o goccioline sub-microniche, come illustrato in Figura 12. Tuttavia prima della scelta della tecnologia è necessario anche effettuare delle valutazioni sia di tipo economico (investimento ed esercizio), sia per quanto riguarda la sicurezza.

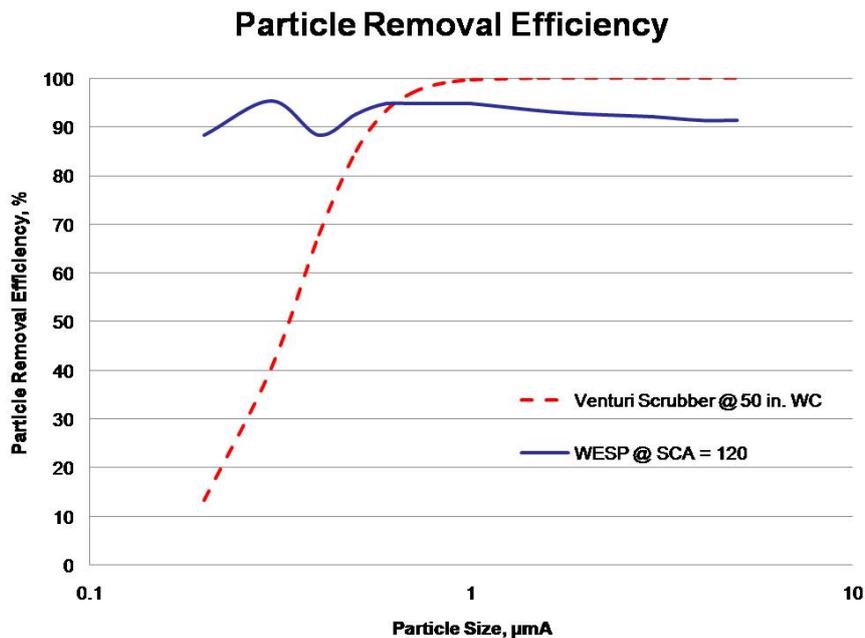


Figura 12: Confronto tra WESP e scrubber nella rimozione di particolato e goccioline di tar

Investimento

A parità di gas da trattare lo scrubber è sicuramente molto più economico del WESP, che in molte condizioni di processo può anche essere 3-4 volte più costoso. Nel caso dello scrubber, infatti, il costo di investimento è funzione solo della portata di gas da trattare, nel caso del WESP il costo di

investimento dipende oltre che dalla portata di gas da trattare anche dall'efficienza di rimozione desiderata. L'efficienza di rimozione può infatti influire drammaticamente sulle dimensioni e quindi sul costo dell'apparecchiatura, che per il WESP cresce approssimativamente in modo esponenziale con essa. Bisogna inoltre considerare che nel caso del WESP il costo non è dettato dalla sola carpenteria metallica, ma anche dall'elettronica necessaria per le alte tensioni e per gestire in sicurezza l'apparecchiatura.

Costi di esercizio

Nonostante il precipitatore elettrostatico abbia dei costi di investimento superiori a quelli di uno scrubber, parte di questi costi è ammortizzata dai minori costi di esercizio. Le perdite di carico attraverso il WESP sono infatti notevolmente inferiori a quelle di uno scrubber, cosa che riduce la potenza delle soffianti necessarie per far attraversare al gas l'apparecchiatura. Il WESP richiede però energia elettrica per la generazione del campo elettrico e per mantenere calde tutte le parti dove si potrebbe avere condensazione del tar.

Sicurezza

Un aspetto di cui bisogna tener conto nel trattamento del gas di sintesi è che esso è combustibile. Questo può portare a un grave rischio di incendio quando si adottino sistemi di pulizia diversi dallo scrubber. Poiché nel WESP è sempre possibile che si producano scintille, è necessario per lavorare in sicurezza che ci si trovi sempre al di fuori del campo di infiammabilità. L'utilizzo di alte tensioni comporta, inoltre, l'adozione sistemi di blocco aggiuntivi, con conseguente aggravio dei costi.

7 La sperimentazione

La sperimentazione in corso è condotta utilizzando un impianto di gassificazione di laboratorio della capacità di c.a. 500 g/h appositamente costruito.

7.1 Il processo

Il processo di gassificazione prescelto per la sperimentazione doveva rispondere ad esigenze di semplicità gestionale e flessibilità: si è quindi fatto ricorso ad un processo di gassificazione a letto fisso con tecnologia updraft.

A causa delle ridotte dimensioni del reattore (in particolare dello sfavorevole rapporto D/L) e della conseguente difficoltà a rendere autotermico il reattore, esso è munito di riscaldatore esterno a resistenze elettriche. L'agente gassificante, che nel caso specifico può essere aria, vapore, ossigeno/vapore o CO₂, è inviato dal fondo del reattore al di sotto della griglia, mentre la carica è alimentata dall'alto.

L'alimentazione è prevista in continuo, mentre lo scarico delle ceneri avviene in discontinuo al termine della prova.

Poiché i gas prodotti da un gassificatore updraft sono particolarmente sporchi, e poiché scopo della sperimentazione è testare sistemi sia selezionati dalla letteratura che innovativi per la rimozione del tar e del particolato, è stato previsto a valle del gassificatore/pirolizzatore un secondo stadio multifunzionale. Questo secondo stadio può, infatti, funzionare sia come stadio di filtrazione a secco per l'eliminazione del solo particolato, sia come stadio, catalitico o termico, di conversione del tar, sia infine come secondo stadio di gassificazione con iniezione di miscela ossidante secondaria. Anche questo secondo stadio può essere riscaldato dall'esterno fino ad una temperatura di 1100°C.

Il gas uscente da questo secondo stadio subisce un quench diretto in acqua e, dopo una completa separazione del tar e del particolato mediante una successione di sistemi di lavaggio, esso viene mandato in un contatore volumetrico e quindi in torcia. Una piccola parte di gas, spillata a valle dell'ultimo sistema di lavaggio, dopo essere stata essiccata e filtrata è inviata agli analizzatori on-line per la determinazione di CO, CO₂ e CH₄. La determinazione dell'idrogeno viene effettuata off-line, mediante gascromatografia. Lo schema di massima del sistema è rappresentato in Figura 13.

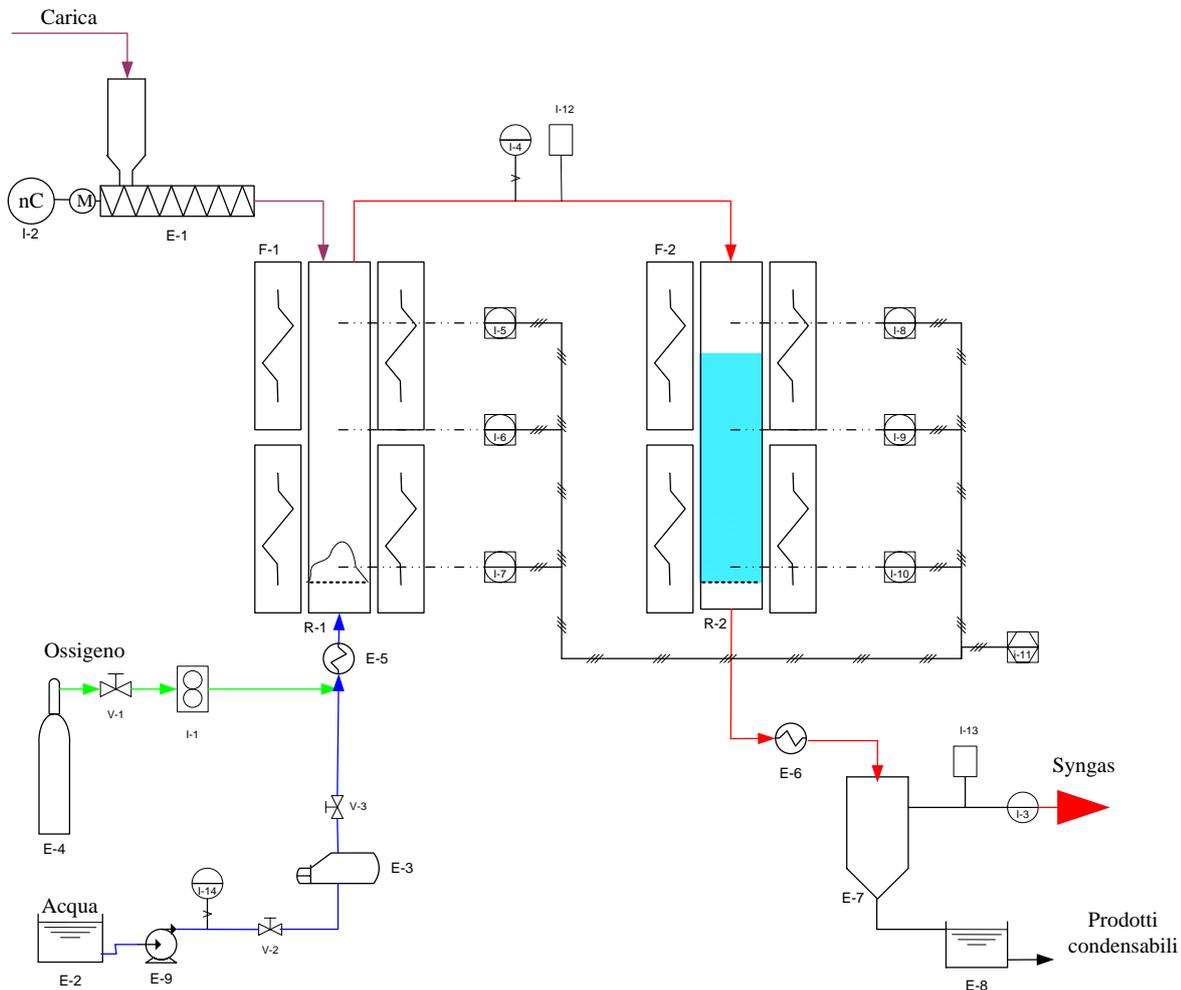


Figura 13: Schema dell'impianto di gassificazione.

Una configurazione di tale impianto, rappresentata schematicamente in Figura 14 e ampiamente testata nei nostri laboratori per la gassificazione di biomasse e di varie tipologie di rifiuti, è caratterizzata da un primo stadio di gassificazione a temperature relativamente basse (c.a. 600°C) e da un secondo stadio operante a temperatura decisamente più elevata (850-900°C). Tale configurazione ha mostrato che l'utilizzo del secondo stadio come stadio su cui completare la gassificazione del particolato trascinato e di reforming delle frazioni condensabili sia risultato particolarmente efficace per ottenere un syngas pressoché privo di frazioni condensabili.

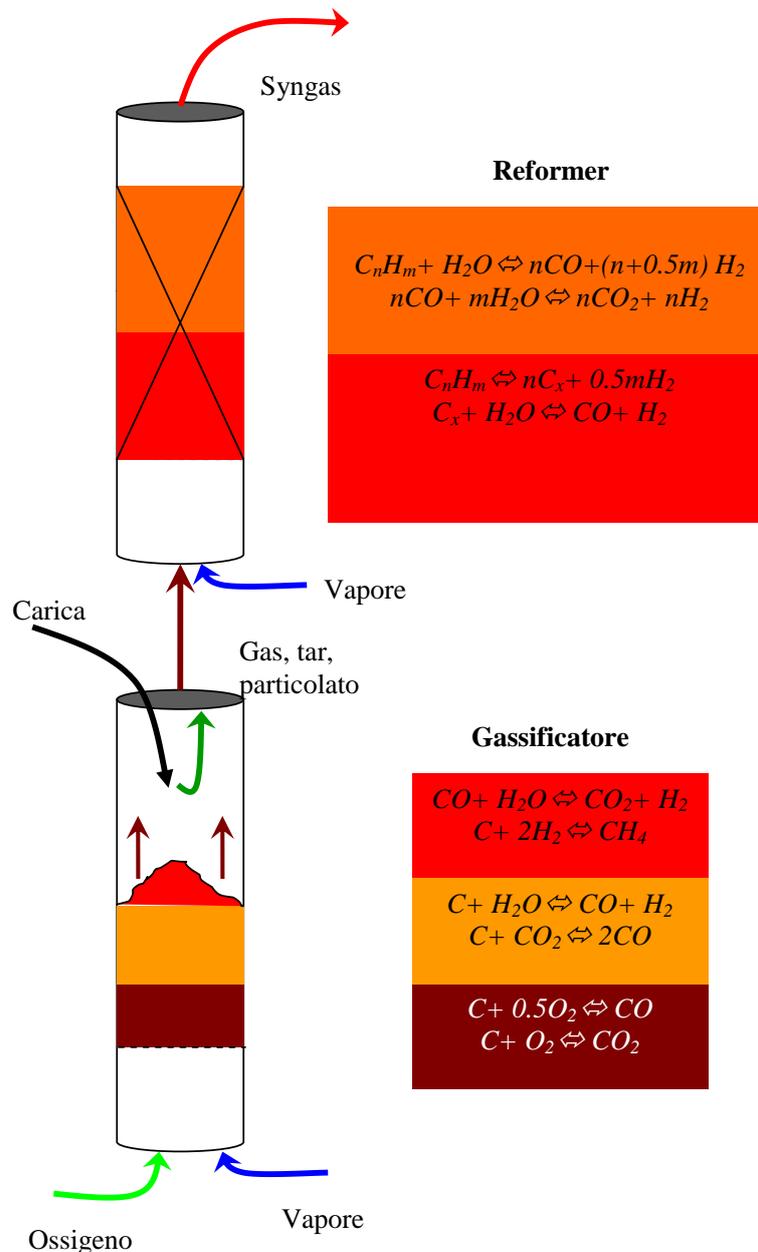


Figura 14: Configurazione dell'impianto già utilizzata per la gassificazione di biomasse e rifiuti.

7.2 L'impianto

L'impianto, interamente costruito per la parte ad alta temperatura, in acciaio AISI 310S, è costituito dalle seguenti sezioni:

- Generatore di vapore
- Sistema alimentazione agente gassificante (O₂, aria, CO₂)
- Tramoggia di carico con coclea di alimentazione

- Gassificatore
- II stadio
- Sistema raffreddamento gas e recupero tar e particolato
- Sistema di analisi
- Sistema di controllo PLC

L'impianto nel suo complesso è riportato in Figura 15.



Figura 15: Impianto di gassificazione presso il Dip. di Ingegneria Chimica

Il generatore di vapore è costituito da un blocco di alluminio del peso di c.a. 10Kg all'interno del quale è alloggiata una candela riscaldante da 2.5kW e sulla cui superficie è avvolta in modo solidale una serpentina di rame. Il tutto è isolato termicamente mediante un materassino di c.a. 6 cm di Fiberfrax (Figura 16).

Il vaporizzatore è stato progettato per vaporizzare e surriscaldare il vapore fino alla temperatura massima di 450°C e lavorare ad una pressione massima di c.a. 7bar.



Figura 16: Generatore di vapore

L'acqua è alimentata al generatore di vapore tramite pompa a pistone per alte pressioni Prominent, con portata variabile da 0.2 a 60 ml/min (Figura 17). La pompa ha la particolarità di poter variare non solo la frequenza, ma anche la corsa del pistone. Ciò è utile perché consente, soprattutto alle portate più basse di avere una portata di acqua meno fluttuante che non operando sulla sola frequenza di spinta del pistone.



Figura 17: Pompa A.P. Prominent

Prima di entrare nel vaporizzatore, acqua e gas ossidante (se necessario) vengono mescolati tra di loro in raccordo a T. Il gas ossidante o una sua miscela (proveniente da bombola nel caso di anidride carbonica o ossigeno) è alimentato al vaporizzatore/surriscaldatore tramite un sistema di mass-flow controller gestito da PLC (Figura 18).



Figura 18: Mass flow controller per l'alimentazione del gassificatore

La miscela di gassificazione così ottenuta è quindi alimentata sul fondo del reattore di gassificazione.

Il reattore di gassificazione é costituito da un tubo di 70cm di altezza e 4 di diametro interno, munito di una griglia rimovibile posizionata a circa 20 cm dal fondo. Il reattore è disposto all'interno di un forno tubolare che ha una duplice funzione: in fase di avviamento di riscaldare il reattore in modo da poter innescare le reazioni di gassificazione, e nella fase di funzionamento di annullare le dispersioni termiche del reattore rendendolo così adiabatico. Il reattore è munito di tre termocoppie disposte rispettivamente sotto la griglia di alimentazione gas, circa 15 cm sopra la griglia e in prossimità dell'uscita dei gas.

Il gassificatore è alimentato tramite microdosatore MIC DO 40 dell'Antenore Visentin munito di tramoggia di carico della capacità di 12L a chiusura ermetica e coclea di dosaggio in acciaio inox che si prolunga oltre la tramoggia per circa 300mm (Figura 19). La quantità di combustibile inviata al gassificatore è regolata tramite velocità della coclea gestita mediante motoriduttore idraulico, rinvio con catena e microriduttore.

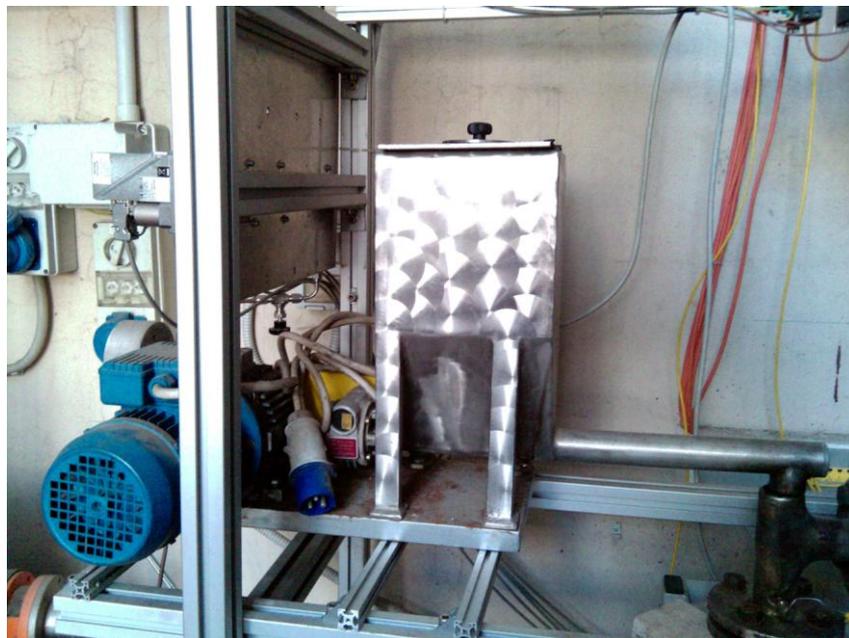


Figura 19: Tramoggia di carico con coclea di alimentazione.

7.3 Condizioni sperimentali e risultati

La sperimentazione è stata eseguita utilizzando come alimentazione due differenti tipologie di carbone: Sulcis ad alto tenore di volatili e un carbone di origine russa. Le principali caratteristiche dei carboni utilizzati sono riportate in Tabella 4.

Tabella 4: Caratteristiche chimico fisiche dei carboni utilizzati nella sperimentazione

	Sulcis	Russo
Potere calorifico (as received)	23.37	27.30
Analisi immediata (as received)		
Umidità	5.93	4.32
Ceneri	13.19	7.33
Sostanze volatili	42.01	9.75
Carbonio fisso	38.87	78.6
Analisi elementare (daf)		
C	74.7	86.6
H	5.5	4.1
N	1.8	0.7
S	8.3	0.4
O	9.5	8.2
Cl	0.2	0.03

Sulcis: Fonte Enea

Sono state eseguite 7 prove di gassificazione: 5 con carbone sulcis e 2 con carbone di origine russa. In tutte le prove le condizioni di gassificazione al primo stadio sono state mantenute le più simili possibili con temperatura di gassificazione tra 650 e 700°C; rapporto carbonio/ossigeno pari a 0.65; aria come agente gassificante. La gassificazione con solo primo stadio è stata presa come riferimento per verificare successivamente la capacità del secondo stadio nella rimozione/conversione di tar e particolato. Sono state quindi provate due diverse soluzioni operative per il secondo stadio. In un primo caso il secondo stadio aveva al suo interno un letto costituito da uno strato di schiuma di carburo di silicio, quindi uno strato di allumina e infine un ultimo ancora di schiuma di carburo di silicio. La scelta di questa configurazione è stata dettata dalla necessità di

mantenere limitate le perdite di carico all’interno del sistema ma comunque di fornire un substrato in grado di effettuare una sorta di filtrazione e sul quale potessero avvenire le reazioni di reforming del tar. In una seconda configurazione il secondo stadio conteneva al suo interno un filtro metallico di lamiera ad S che agisce come “catalizzatore turbolento” (in cui le lamiere microcorrugate generano movimenti vorticosi con turbolenze del flusso dei gas, moltiplicando di conseguenza l’efficacia di rimozione) (Figura 20).

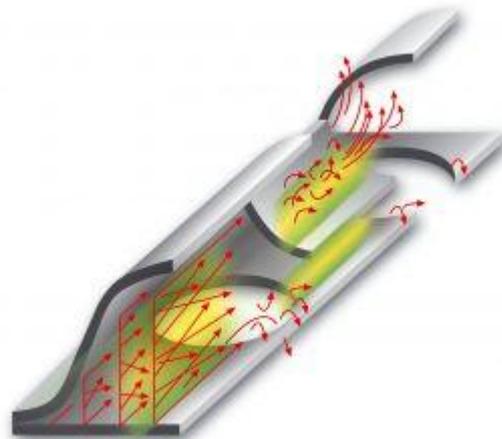


Figura 20: struttura e azione del filtro metallico di lamiera a S

Nelle prove nelle quali il secondo stadio è gestito come reformer, è stato aggiunto del vapore per favorire le reazioni di reforming del tar. La quantità di vapore aggiunto è stata tale da portare il rapporto C/O a 0.70. la durata di ciascuna prova è stata pari a c.a. quattro ore.

La tabella 5 riporta le principali condizioni operative adottate durante i test.

Tabella 5. Riassunto delle condizioni operative adottate nei test di gassificazione

Prova	Tipo alimentazione	Temperatura	Temperatura 2° stadio	Tipologia 2° Stadio
-------	--------------------	-------------	-----------------------	---------------------

Tecniche di campionamento e rimozione di tar e particolato contenute nel syngas da gassificazione del carbone

N°		gassificatore (°C)	(°C)	
1	Sulcis	650	-	-
2	Sulcis	650	900	Reforming
3	Sulcis	650	900	Filtro antiparticolato
4	Sulcis	650	750	Reforming
5	Sulcis	650	400	Filtro antiparticolato
6	Russo	650	-	-
7	Russo	650	900	Reforming

Risultati

Obiettivo della sperimentazione eseguita è stata quella di valutare la capacità di rimozione del particolato e del tar delle due diverse soluzioni proposte e testate.

Tabella 6: Tar e particolato misurato al termine di ciascuna prova di gassificazione

Prova N°	Tar (g/Nm ³)	Particolato (g/Nm ³)
1	21.3	20.5
2	3.5	1.1
3	15.3	5.2
4	18.6	3.5
5	21.5	4.8
6	5.3	17.2
7	0.4	0.8

Come evidente dai dati sperimentali di Tabella 6, la soluzione che mostra i migliori risultati è quella nel quale il secondo stadio svolge la contemporanea funzione di reformer e filtro antiparticolato.

Bibliografia

- Solomon, P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A., Desphande G.V. *General model of coal devolatilization. Energy and Fuel*, 2, 1988, 415-422.
- Porada S. *The reaction of formation of selected gas products during coal pyrolysis. Fuel*, 83, 2004, 1191-1196.
- Rimmel P., Stahlberg P., Kurkeka E., Albrecht J., Deutch S., Sjoström K. *Protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifier. Version 1998. Biomass and Bioenergy*, 18, 2000, 19-38.
- Hasler P., Nussbaumer T. *Sampling and analysis of particles and tars from biomass gasifiers. Biomass and Bioenergy* 18, 2000, 61-66.
- Xu M., Brown R.C., Norton G., Smeenk J. *Comparison of solvent-free tar quantification method to the International Energy Agency's tar measurement protocol. Energy and Fuel* 19, 2005, 2509-2513.
- Moersch O., Spliethoff H., Hein K.R.G. *Tar quantification with a new online analyzing method. Biomass and Bioenergy* 18, 2000, 79-86.
- Gustafsson E., Strand M. *Method for high temperature particle sampling in tar-rich gases from the thermochemical conversion of biomass. Energy and Fuel*, 24, 2010, 2042-2051.
- Neeft J.P.A., Knoef H.A.M., Zielke U., Sjoström K. *Guideline for sampling and analysis of tar and particulate in biomass producer gases, Version 3.1; Energy Project EEN5-1999-00507.*
- Carpenter D.L., Deutch P.S., French R.J. *Quantitative measurement of biomass gasifier tars using a molecular-beam Mass Spectrometer: Comparison with traditional impinger sampling. Energy and Fuel* 21, 2007, 3036-3043.
- Minchener A.J. *Coal Gasification for advanced power generation. Fuel*, 84, 2005, 2222-2235.
- Milne T.A., Evans R.J. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. November 1998 NREL/TP-570-25357.
- De Filippis P., Borgianni C., Paolucci M., Pochetti F.. *Gasification Process of Cuban bagasse in a two stage reactor. Biomass & Bioenergy*, 27, 2004, 247-252.

Elliot, D.C. *Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils*. ACS Symposium Series 376, Pyrolysis Oils from Biomass, 1988.

Baker E.G., Brown M.D., Elliott D.C., Mudge L.K. *Characterization and treatment of tars from biomass gasifier*. AIChE 1988 Summer National Meeting, Denver, Colorado. August 21-24, 1988

Mazzanti U. EP 1 238 679 B1, “A process of deodorizing and damping evil-smelling organic materials from fumes and/or gases” 2002.

Wang L.K., Pereira N.C., Hung Y. *Air Pollution Control Engineering*, Humana Press, 2004.

Parker K. *Electrical Operation of Electrostatic Precipitators*, IET Power and Energy Series 41, 2007.

Seville J.P.K. *Gas Cleaning in Demanding Applications*, Blackie Academic and professional, 1997.

Jaasund S.A. *Control of fine particle emissions with wet electrostatic precipitation*, Environmental international, Vol.6, pp.233-238, 1981.

van Pasen S.V.B., Rabou L.P.L.M., Bar R. *Tar removal with wet electrostatic precipitator (ESP); a parametric study*, 2th World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 2004.

Staeble R.C., Triscori R.J., Kumar K.S., Ross G., Paternak E. *The past, present and future of wet electrostatic precipitator in power plant applications*, Combined Power Plan Air Pollutant Control Mega Symposium, 2003.

Bartucci A., Patterson R. *Wet scrubber technology for controlling biomass gasification emissions*, IT3’07 Conference, May 14-18, 2007 Phoenix, AZ.

Nair S.A., *Corona plasma for tar removal*. Technische Universiteit Eindhoven, 2004.