



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Test sperimentali di gassificazione in letto fisso up-draft
presso la piattaforma pilota Sotacarbo

A. Pettinau, M. Caboni, F. Ferrara, C. Frau, D. Multineddu, A. Orsini



TEST SPERIMENTALI DI GASSIFICAZIONE IN LETTO FISSO UP-DRAFT PRESSO LA
PIATTAFORMA PILOTA SOTACARBO

A. Pettinau, M.Caboni, F. Ferrara, C. Frau, D. Multinedd. A. Orsini (Sotacarbo)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

**PIATTAFORMA PILOTA
PER LA PRODUZIONE E IL TRATTAMENTO DEL SYNGAS DA CARBONE**

PROGETTO DI RICERCA CERSE 3^a ANNUALITÀ

**OR 1: SPERIMENTAZIONE E OTTIMIZZAZIONE
DI IMPIANTI DI GASSIFICAZIONE**

RELAZIONE TECNICA

**TEST SPERIMENTALI DI GASSIFICAZIONE
IN LETTO FISSO UP-DRAFT
PRESSO LA PIATTAFORMA PILOTA SOTACARBO**

		PROGETTO DI RICERCA CERSE 3	
Rev.	Data		
0	30.09.2011	Alberto Pettinau Monica Caboni Francesca Ferrara Caterina Frau Diana Multineddu Alessandro Orsini	

Premessa

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Studi e sperimentazione di sistemi e tecnologie applicate ad impianti di produzione energetica da carbone equipaggiati con cattura e sequestro della CO₂".

In particolare, nell'ambito dell'obiettivo OR1 "Sperimentazione e ottimizzazione di impianti di gassificazione: produzione, trattamento e conversione del syngas prodotto dalla gassificazione del carbone in impianti equipaggiati con cattura della CO₂" è prevista l'esecuzione di test sperimentali di ottimizzazione del processo di gassificazione della piattaforma pilota Sotacarbo.

La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'obiettivo OR1.

Indice

Premessa	2
Indice	3
1. Introduzione	4
2. La sezione di gassificazione dell'impianto pilota Sotacarbo	5
2.1 Il reattore di gassificazione	5
2.2 Sistema di campionamento e analisi	7
2.3 Sviluppi e adattamenti apportati nel corso del progetto	8
3. Obiettivi della sperimentazione	10
4. Organizzazione della campagna sperimentale	11
4.1 Programmazione e obiettivi delle singole prove	11
4.2 Combustibili impiegati	12
4.3 Definizione dei parametri caratteristici delle prestazioni del processo	15
5. Procedure operative del processo di gassificazione	18
5.1 Verifiche e avviamento delle apparecchiature ausiliarie	18
5.2 Fase di start-up	18
5.3 Fase operativa	20
5.4 Fase di shut-down	21
6. Influenza della granulometria del combustibile	22
6.1 Preparazione del combustibile	22
6.2 Condizioni di gassificazione	24
6.3 Prestazioni globali del processo di gassificazione	25
7. Effetti del surriscaldamento degli agenti gassificanti	26
7.1 Condizioni di gassificazione	26
7.2 Prestazioni globali del processo di gassificazione	26
8. Introduzione del carbone Sulcis nella miscela combustibile	28
8.1 Composizione del syngas	28
8.2 Profili termici	29
8.3 Prestazioni globali del processo di gassificazione	30
9. Co-gassificazione di carbone e biomasse	31
9.1 Composizione del syngas	31
9.2 Profili termici	32
9.3 Prestazioni globali del processo di gassificazione	33
10. Test di gassificazione di lunga durata	34
10.1 Composizione del syngas	34
10.2 Profili termici	35
10.3 Prestazioni globali del processo di gassificazione	36
11. Test di gassificazione con CO₂ e O₂ come agenti gassificanti	37
11.1 Composizione del syngas	37
11.2 Profili termici	38
11.3 Prestazioni globali del processo di gassificazione	39
12. Test di gassificazione con aria arricchita in ossigeno	40
12.1 Composizione del syngas	40
12.2 Profili termici	41
12.3 Prestazioni globali del processo di gassificazione	42
13. Conclusioni	43
14. Riferimenti	45

1. Introduzione

Al fine di approfondire le conoscenze e di migliorare le prestazioni del processo di gassificazione impiegato nell'impianto pilota della piattaforma Sotacarbo, tra dicembre 2010 e luglio 2011 è stata effettuata una campagna sperimentale in cui è stato possibile testare il processo in diverse condizioni operative.

L'impianto pilota su cui sono state effettuate le sperimentazioni oggetto del presente lavoro è descritto nel suo complesso nel documento "Produzione di energia elettrica e idrogeno dal syngas proveniente dalla gassificazione del carbone" (Frau et al., 2011), elaborato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca. In particolare, esso comprende una sezione di gassificazione (descritta più nel dettaglio nel capitolo 2 del presente lavoro) e due linee di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica.

Il presente documento riporta una sintesi dei principali risultati ottenuti nei test di gassificazione effettuati nel corso della campagna sperimentale suddetta. In particolare:

- il secondo capitolo riporta una descrizione sintetica del gassificatore pilota Sotacarbo e delle modifiche impiantistiche recentemente apportate;
- il terzo e il quarto capitolo riportano sinteticamente gli obiettivi e l'organizzazione della campagna sperimentale in oggetto;
- il quinto capitolo presenta, sinteticamente, le procedure di gestione dell'impianto pilota messe a punto nel corso dei test in esame;
- i capitoli successivi al quinto riportano invece un'analisi dei principali risultati dei test sperimentali effettuati, con particolare riferimento ai singoli obiettivi della campagna sperimentale.

2. La sezione di gassificazione dell'impianto pilota Sotacarbo

La sezione di gassificazione dell'impianto pilota Sotacarbo è costituita principalmente da un reattore di gassificazione a letto fisso up-draft (ovvero con gli agenti gassificanti immessi in controcorrente rispetto al combustibile), progettato e costruito da Ansaldo Ricerche e successivamente modificato da Sotacarbo al fine di migliorarne le prestazioni. Il reattore è equipaggiato con una serie di apparecchiature ausiliarie per lo svolgimento delle varie funzioni a supporto della gassificazione, quali la produzione e l'immissione degli agenti gassificanti, il caricamento del combustibile e il controllo dei parametri di processo.

2.1 IL REATTORE DI GASSIFICAZIONE

Il gassificatore pilota della piattaforma Sotacarbo (figura 2.1) è costituito da un reattore a letto fisso up-draft di tecnologia derivante dalla Wellman-Galusha, opportunamente adattata alla taglia ridotta, progettato per operare con alimentazione ad aria e a pressione pressoché atmosferica.

Il gassificatore ha un diametro interno di 300 mm e un'altezza complessiva pari a 2000 mm, con un'altezza massima del letto di combustibile inizialmente pari a circa 1300 mm (per un totale di 90 dm³) e, nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente rapporto, portata a 1750 mm mediante una modifica del sistema di caricamento. A differenza delle configurazioni convenzionali Wellman-Galusha, il gassificatore non è dotato né della camicia di raffreddamento (le pareti interne sono rivestite in materiale refrattario), né dell'agitatore interno, difficilmente realizzabili in un reattore di piccole dimensioni. Pertanto il comportamento termodinamico dell'apparecchiatura risulta essere differente rispetto agli analoghi gassificatori di taglia commerciale (Pettinau et al., 2011 a).

Il combustibile viene introdotto all'interno del gassificatore dall'alto, attraverso un condotto coassiale allo stesso reattore; il profilo termico è determinato mediante una termocoppia multipla dotata di undici sensori distribuiti lungo tutta l'altezza del reattore, leggermente decentrato (per ragioni di carattere costruttivo) rispetto all'asse.



Figura 2.1. La parte inferiore del gassificatore pilota.

Il letto di combustibile poggia sopra una griglia metallica recentemente messa a punto da Sotacarbo (e per la quale è stata presentata una domanda di brevetto) in sostituzione della griglia originale, che presentava notevoli problemi relativi allo scarico delle ceneri. La griglia consente l'introduzione nel letto di combustibile degli agenti gassificanti (aria e vapore, nelle condizioni nominali di funzionamento), i quali vengono miscelati all'esterno del reattore, portati alla temperatura desiderata (mediante un riscaldatore elettrico di recente installazione) e immessi al di sotto della griglia stessa.

La fase di avviamento avviene mediante l'inserimento di un letto composto da uno strato di materiale inerte (argilla espansa), a protezione della griglia, sopra il quale è posizionato uno strato di pellet di legno (additivato con un materiale altamente infiammabile per favorire l'avvio delle reazioni di combustione) e uno strato di coke e carbone, per un totale di 60 dm^3 di carica iniziale (tale modalità di avviamento è stata ulteriormente modificata e perfezionata nel corso della campagna sperimentale in oggetto, come illustrato nel seguito).

L'accensione vera e propria del letto avviene con l'ausilio di tre lampade ceramiche a irraggiamento, che riscaldano il legno in loro prossimità favorendo l'avvio delle reazioni di combustione (Ferrara et al., 2009).

2.2 SISTEMA DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

A supporto delle sperimentazioni, il sistema è dotato di una serie di strumenti che consentono di monitorare, in modo continuo, i principali parametri in gioco: pressioni, portate e temperature degli agenti gassificanti e del syngas prodotto, nonché i profili termici all'interno del reattore.

Composizione del gas

La composizione del syngas è misurata principalmente mediante un gas cromatografo portatile Agilent 3000, collegato di volta in volta ai vari punti di campionamento posti a monte e a valle di ciascuna delle sezioni principali dell'impianto. In particolare, il gas cromatografo fornisce una misura, ogni tre minuti circa, della composizione del syngas nelle specie CO_2 , H_2 , O_2 , CO , CH_4 , N_2 , H_2S , COS , C_2H_6 e C_3H_8 (Ferrara et al., 2009). Sono inoltre installati due misuratori di ossigeno che assolvono al doppio ruolo di controllo di sicurezza, al fine di evitare il crearsi di atmosfere esplosive, e di indicatore delle prestazioni del processo.

È inoltre presente un sistema di campionamento e analisi del tar, descritto più nel dettaglio nel documento "Sperimentazione di sistema di campionamento e analisi del tar" (Orsini et al., 2011), elaborato nell'ambito dello stesso progetto di ricerca.

Determinazione del profilo termico all'interno del gassificatore

Come accennato, il profilo di temperatura all'interno del gassificatore è misurato mediante una termocoppia multipla dotata di undici sensori, disposti l'uno dall'altro a una distanza di 15-20 mm, a seconda della posizione all'interno del reattore (Pettinau et al., 2011 b). La termocoppia, disposta verticalmente in prossimità dell'asse del gassificatore, è capace di resistere a temperature fino ai 1250 °C.

2.3 SVILUPPI E ADATTAMENTI APPORTATI NEL CORSO DEL PROGETTO

Al fine di effettuare le prove sperimentali necessarie per l'ulteriore messa a punto del processo di gassificazione, nel corso del progetto di ricerca oggetto del presente documento è stata apportata una serie di modifiche all'impianto, riguardanti, in particolare, i seguenti aspetti:

- modifica e ottimizzazione della griglia di supporto del letto e di scarico delle ceneri;
- introduzione di un sistema per il surriscaldamento del vapore in ingresso al gassificatore.

Nel seguito è presentata una sintesi di tali interventi e delle problematiche che hanno portato alla loro realizzazione. Per una loro descrizione più dettagliata si rimanda al documento "Migliorie dell'impianto pilota e inserimento della nuova strumentazione" (Cali et al., 2011).

Modifica della griglia di supporto del letto di combustibile

La griglia di supporto del letto di cui era inizialmente dotato il gassificatore non consentiva lo scarico delle ceneri a causa di una insufficiente spaziatura tra gli elementi fissi e mobili. Tale griglia è stata più volte modificata al fine di consentire lo scarico, di favorire il passaggio degli agenti gassificanti e di uniformarne la distribuzione, con l'introduzione di palette mobili e di rostri per la rottura di eventuali agglomerati di ceneri. In particolare, nel mese di dicembre 2010 è stata introdotta nella griglia una serie di aperture che consentono una migliore distribuzione del flusso degli agenti gassificanti, mentre ulteriori piccole modifiche sono state apportate successivamente al fine di evitare eccessive deformazioni termiche del materiale.

Introduzione di un sistema per il surriscaldamento del vapore

Uno dei problemi principali riscontrati nel corso delle prove di gassificazione è rappresentato dall'elevata condensa del vapore di processo tra il misuratore di portata e l'ingresso al gassificatore, principalmente dovuta alla bassa temperatura alla quale viene prodotto (100-110 °C) e al successivo miscelamento con aria fredda subito a monte del reattore. Tale inconveniente impediva, di fatto, di conoscere l'esatta quantità di vapore in ingresso al reattore e prendente parte alle reazioni.

Per ovviare a tale inconveniente, nel mese di maggio 2011 è stato introdotto un sistema per il riscaldamento elettrico della miscela aria/vapore (fino a una temperatura dell'ordine di 300-350 °C), riducendo così la condensa a valori trascurabili.



Figura 2.2. Sistema di riscaldamento degli agenti gassificanti.

Modifica dell'altezza massima del letto di combustibile

Al fine di incrementare l'altezza complessiva del letto combustibile e, conseguentemente, i tempi di permanenza del combustibile stesso all'interno del reattore, nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente documento è stata apportata una piccola modifica al gassificatore. In particolare, è stato operato il taglio di una porzione del condotto metallico di caricamento interno al gassificatore stesso. Come conseguenza, l'altezza massima del letto può essere portata dagli originali 1320 mm fino a circa 1750 mm.

3. Obiettivi della sperimentazione

Relativamente al processo di gassificazione, il principale obiettivo dell'intera campagna sperimentale è stato quello di perfezionare le modalità di gestione del processo andando a determinare le condizioni operative che consentano di ottenere una elevata stabilità principalmente in termini di profili termici e composizione del syngas.

Oltre a tale obiettivo generale, la campagna sperimentale è stata programmata al fine di raggiungere una serie di ulteriori obiettivi complementari, necessari per una maggiore conoscenza del processo di gassificazione. Tra tali obiettivi, i principali sono quelli di seguito riportati:

- ulteriore verifica delle condizioni di funzionamento della nuova griglia di sostegno del letto, opportunamente modificata al fine di favorire la distribuzione degli agenti gassificanti nel letto stesso e di ridurre la formazione di cammini preferenziali;
- determinazione dell'influenza, sulle prestazioni del processo, della granulometria media del combustibile e individuazione della classe granulometrica ottimale;
- analisi preliminare, a seguito delle modifiche impiantistiche precedentemente descritte, del processo di gassificazione impiegante vapore e aria arricchita in ossigeno come agenti gassificanti;
- analisi preliminare del processo di gassificazione impiegante miscele di ossigeno e anidride carbonica come agenti gassificanti e operante senza l'ausilio del vapore al fine di massimizzare la produzione di monossido di carbonio;
- verifica, mediante una prova sperimentale specifica della durata complessiva di 32 ore (di durata pressoché doppia rispetto alla durata tipica dei test convenzionali), della possibilità del gassificatore di mantenere per lunghi periodi condizioni di funzionamento ottimali e stabili.

4. Organizzazione della campagna sperimentale

La campagna sperimentale oggetto del presente studio è stata organizzata a partire dagli obiettivi da perseguire per la messa a punto delle varie apparecchiature e dal numero massimo di prove effettuabili, combinando poi tali aspetti al fine di ottimizzare la sperimentazione e di raccogliere il massimo numero possibile di dati nel minimo numero di avviamenti dell'impianto.

4.1 PROGRAMMAZIONE E OBIETTIVI DELLE SINGOLE PROVE

Relativamente al processo di gassificazione, al fine di raggiungere gli obiettivi di cui al capitolo 3 è stata programmata una serie di 19 prove sperimentali (per un totale di circa 320 ore di sperimentazione) nelle quali il processo di gassificazione è stato testato in differenti condizioni operative. Fatta eccezione per alcuni test di sola gassificazione, in generale le prove sperimentali sono state programmate anche per analizzare le prestazioni delle altre apparecchiature dell'impianto pilota.

In particolare, la tabella 4.1 riporta una sintesi schematica delle prove sperimentali finora effettuate e delle sezioni impiantistiche volta per volta interessate: gassificazione (GSF, comprendente anche lo scrubber), precipitatore elettrostatico (ESP, *electrostatic precipitator*), desolforazione a freddo (CGD, *cold gas desulphurization*), motore a combustione interna (ICE, *internal combustion engine*), trattamento a caldo del syngas (HGT, *hot gas treatment*, comprendente i processi di desolforazione a caldo, CO-shift e separazione dell'anidride carbonica) e purificazione dell'idrogeno (HSP, *hydrogen separation*).

Data	Obiettivo principale	Sezioni d'impianto interessate					
		GSF	ESP	CGD	ICE	HGT	HSP
20/01/2011	Gassif. con aria e aria arricchita con mix CO ₂ /O ₂	X					
03/02/2011	Gassificazione con aria	X					
24/02/2011	Gassificazione	X					
03/03/2011	Gassificazione e dsolfurazione con MEA 5M	X		X			
10/03/2011	Gassificazione ed ESP	X	X				
16/03/2011	Gassificazione con arricchimento in O ₂	X					
24/03/2011	Gassificazione, desolf. a freddo (I stadio) e motore	X		X	X		
07/04/2011	Gassificazione con linea a caldo	X				X	
14/04/2011	Gassificazione ed ESP	X	X				
20/04/2011	Combustione con rimozione CO ₂ (MEA 5M, II stadio)	X		X			
19/05/2011	Gassificazione, desolf. a freddo (I stadio) e motore	X		X	X		
26/05/2011	Gassificazione con CO ₂ (senza vapore)	X					
01/06/2011	Gassificazione ed ESP	X	X				
09/06/2011	Gassificazione con linea a caldo	X				X	X
15/06/2011	Gassificazione, desolf. a freddo (I stadio) e sep. CO ₂	X		X	X		
23/06/2011	Combustione con rimozione CO ₂ (MEA 3M, II stadio)	X		X			
30/06/2011	Cogassificazione carbone/biomasse	X		X	X		
14/07/2011	Cogassificazione carbone/biomasse	X		X	X		
21/07/2011	Gassificazione con linea a caldo	X		X	X	X	

Tabella 4.1. Organizzazione dei test sperimentali.

Come appare dalla tabella, oltre ai test veri e propri di gassificazione sono state effettuate due prove sperimentali in cui il reattore è stato impiegato come combustore al fine di testare il processo di assorbimento dell'anidride carbonica dai fumi.

4.2 COMBUSTIBILI IMPIEGATI

I test sperimentali sulla piattaforma pilota sono stati quasi tutti eseguiti con carbone sudafricano, a basso tenore di zolfo, miscelato in alcuni test con carbone Sulcis, ad alto tenore di zolfo, o pellet di legno. Tali combustibili, nonché le miscele degli stessi, sono stati caratterizzati nei laboratori Sotacarbo.

In particolare, di tali combustibili è stata effettuata l'analisi immediata (mediante termogravimetro), l'analisi elementare (mediante il determinatore CHN/S) e l'analisi calorimetrica per la determinazione del potere calorifico superiore.

Analisi immediata

L'analisi immediata del combustibile impiegato è stata effettuata mediante un termogravimetro LECO TGA-701, secondo il metodo rispondente alla normativa ASTM D5142 Moisture Volatile Ash, che prevede l'analisi in sequenza di umidità, volatili e ceneri. In accordo con tale metodo, l'analisi dei volatili è effettuata portando il campione alla temperatura di 107 °C, l'analisi della devolatilizzazione avviene a una temperatura di 950 °C mentre l'analisi delle ceneri prevede un successivo raffreddamento a 752 °C e cambio del gas di copertura da azoto a ossigeno.

Il risultato finale dell'analisi immediata, riportato in tabella 4.2, è la media di un'analisi termogravimetrica effettuata su diversi campioni di carbone macinati in tempi diversi nel corso della campagna sperimentale.

Analisi elementare

L'analisi elementare del carbone impiegato è stata effettuata mediante un determinatore LECO Truspec CHN/S, secondo la procedura indicata dal fornitore dello strumento, su campioni di circa 100 mg.

In particolare, il modulo CHN opera una combustione rapida e completa, con ossigeno, del campione alla temperatura di 950 °C, e il contenuto di carbonio, idrogeno e azoto è determinato mediante un'analisi dei gas. D'altra parte, il modulo di determinazione del contenuto di zolfo opera una combustione, sempre con ossigeno, alla temperatura di 1350 °C e analizza il contenuto di SO₂ nel gas mediante un rivelatore a infrarossi.

Il risultato finale dell'analisi elementare, riportato in tabella 4.2, è la media di un'analisi CHN/S effettuata su diversi campioni di carbone macinati in tempi diversi nel corso dell'intera campagna sperimentale.

Determinazione del potere calorifico

La determinazione del potere calorifico superiore del combustibile è stata effettuata mediante un calorimetro LECO AC-500, secondo il metodo di analisi isoperibolico rispondente alle

normative ASTM, ISO, DIN e BSI, su campioni di circa 1 g. Il potere calorifico è determinato misurando la variazione di temperatura di un volume d'acqua dovuta alla combustione, in ambiente controllato, del campione di combustibile.

Il risultato finale dell'analisi, riportato in tabella 4.2, è la media di un'analisi calorimetrica effettuata su diversi campioni di carbone macinati in tempi diversi nel corso dell'intera campagna sperimentale.

Il potere calorifico inferiore del combustibile impiegato è stato calcolato mediante il metodo empirico di Dulong (formula 4.2). In particolare, i poteri calorifici superiore e inferiore possono essere calcolati, rispettivamente, secondo le due seguenti formule (la prima espressa in forma semplificata):

$$H_s \left[\frac{kJ}{kg} \right] = 33950 \cdot X_C + 144200 \cdot \left(X_{H_2} - \frac{X_{O_2}}{8} \right) + 9400 \cdot X_S \quad (4.1)$$

$$H_i \left[\frac{kJ}{kg} \right] = H_s - 2400 \cdot (X_{H_2O} + 9 \cdot X_{H_2}) \quad (4.2)$$

in cui X_C , X_{H_2} , X_{O_2} , X_S , X_{H_2O} rappresentano rispettivamente le frazioni massiche di carbonio, idrogeno, ossigeno, zolfo e umidità.

Sintesi dei risultati

La seguente tabella 4.2 riporta, in sintesi, i risultati medi delle analisi effettuate sui principali campioni di combustibile analizzati nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente documento.

<i>Tipologia di combustibile</i>	<i>carb. sudafr.</i>	<i>carb. Sulcis</i>	<i>pellet legno</i>
<i>Analisi immediata (in massa)</i>			
Carbonio fisso	72,58 %	40,65 %	17,70 %
Umidità	3,64 %	7,45 %	8,57 %
Volatili	8,81 %	40,45 %	73,32 %
Ceneri	14,97 %	11,45 %	0,42 %
<i>Analisi elementare (in massa)</i>			
Carbonio totale	75,56 %	66,49 %	79,51 %
Idrogeno	3,86 %	6,18 %	11,18 %
Azoto	1,40 %	1,41 %	0,32 %
Zolfo	0,57 %	7,02 %	0,00 %
Umidità	3,64 %	7,45 %	8,57 %
Ceneri	14,97 %	11,45 %	0,42 %
<i>Potere calorifico</i>			
Potere calorifico superiore	28,10 MJ/kg	22,59 MJ/kg	18,45 MJ/kg
Potere calorifico inferiore	27,18 MJ/kg	21,07 MJ/kg	16,85 MJ/kg

Tabella 4.2. Caratterizzazione dei combustibili impiegati.

4.3 DEFINIZIONE DEI PARAMETRI CARATTERISTICI DELLE PRESTAZIONI DEL PROCESSO

Nel presente paragrafo sono definiti i parametri caratteristici impiegati nel seguito per caratterizzare le prestazioni del processo di gassificazione nelle diverse condizioni operative.

Potenzialità

La potenzialità dell'impianto è stata espressa in termini di consumo orario di combustibile nelle fasi di funzionamento "a regime" del processo di gassificazione. La valutazione è stata fatta mediando, in un intervallo di tempo congruo, la quantità di combustibile introdotta nel reattore al fine di mantenere costante il livello del letto.

È importante sottolineare che, in generale, la potenzialità del processo è fortemente dipendente dalla reattività e dalla composizione del combustibile impiegato e dalle condizioni operative dell'impianto (portate di agenti gassificanti, tempi di permanenza del combustibile nel letto, profili termici e così via).

Resa del gassificatore

La resa del gassificatore (gasifier yield) esprime la quantità specifica di syngas prodotto in rapporto alla portata massica del combustibile gassificato:

$$Y = \frac{\dot{v}_S}{\dot{m}_C} \quad (6.1)$$

dove con \dot{v}_S si indica la portata volumetrica del syngas (espressa in Nm³/h) e con \dot{m}_C la portata massica di carbone (in kg/h).

Rendimento di gas freddo

Il principale parametro comunemente utilizzato per una valutazione generale di un processo di gassificazione è il rendimento di gas freddo η_{GF} (cold gas efficiency), definito come il rapporto tra la potenza chimica (prodotto tra portata e potere calorifico) prodotta dal gassificatore sotto forma di syngas e quella introdotta nel gassificatore sotto forma di carbone:

$$\eta_{GF} = \frac{\dot{m}_S \cdot H_{iS}}{\dot{m}_C \cdot H_{iC}} \quad (6.2)$$

in cui \dot{m}_S ed \dot{m}_C sono rispettivamente le portate massiche di syngas e carbone, mentre H_{iS} e H_{iC} sono rispettivamente i poteri calorifici inferiori degli stessi combustibili.

Pertanto gli altri contributi energetici (quali, ad esempio, il contributo energetico associato all'immissione di vapore) non sono considerati da tale parametro, che è una conseguenza diretta del potere calorifico inferiore del carbone e della composizione del syngas prodotto.

Rendimento di gas caldo

Un ulteriore parametro frequentemente utilizzato per caratterizzare un processo di gassificazione è il cosiddetto rendimento di gas caldo (hot gas efficiency) che, rispetto al

rendimento di gas freddo, tiene conto di tutti gli apporti e le produzioni energetiche del processo di gassificazione.

Tale rendimento è definito dalla relazione generale seguente:

$$\eta_{GC} = \frac{\dot{m}_S \cdot (H_{iS} + h_S) + \dot{m}_V \cdot (h_V - h_A)}{\dot{m}_C \cdot H_{iC} + Q_P + \frac{L_P}{\eta_e}} \quad (6.3)$$

Il primo termine a numeratore indica la somma dell'energia chimica e termica associata al syngas prodotto, tenente conto sia del contributo chimico, espresso in termini di potere calorifico inferiore, che dell'energia termica associata al gas (e ipoteticamente recuperabile da un suo raffreddamento fino a temperatura ambiente), moltiplicati per la portata massica. Il secondo termine a numeratore indica l'energia termica (espressa come prodotto tra portata massica e variazione di entalpia) associata all'eventuale produzione di vapore all'interno del processo, termine che dunque non sussiste nel caso del processo in questione (Pettinau et al., 2010).

I termini indicati a denominatore rappresentano invece i consumi in termini di energia chimica, termica e meccanica, rispettivamente. In particolare, l'energia chimica associata al combustibile gassificato è pari al prodotto tra portata e potere calorifico inferiore. Il termine Q_P rappresenta l'apporto esterno di energia termica che, nella fattispecie, può essere assunto pari all'energia termica necessaria per la produzione del vapore di processo (vapore che, alla pressione di 0,14 MPa passa dalla fase liquida alla temperatura di 25 °C alla fase vapore alla temperatura di 110 °C, con una variazione di entalpia pari a 2585,35 kJ/kg). Infine, nel caso in esame, il termine relativo all'energia meccanica può essere completamente trascurato.

5. Procedure operative del processo di gassificazione

Il presente capitolo descrive, in maniera estremamente sintetica e semplificata, le procedure operative tipicamente impiegate per l'esecuzione dei test sperimentali sul processo di gassificazione. Tali procedure sono il risultato di una ottimizzazione effettuata nel corso di oltre 1000 ore di sperimentazione (dal 2008 in poi).

5.1 VERIFICHE E AVVIAMENTO DELLE APPARECCHIATURE AUSILIARIE

Il funzionamento della sezione di gassificazione dell'impianto pilota Sotacarbo è subordinato alla disponibilità di una serie di apparecchiature, che devono essere messe in funzione e la cui funzionalità dev'essere verificata prima di ciascuna operazione di start-up dell'impianto.

In particolare, le apparecchiature ausiliarie vanno avviate e verificate secondo il seguente ordine:

1. compressore dell'aria per la strumentazione;
2. compressore dell'aria di alimentazione del processo di gassificazione;
3. sistema di vaporizzazione del GPL (impiegato per l'avviamento della torcia e per l'alimentazione del generatore di vapore);
4. torcia per la combustione del syngas;
5. generatore di vapore;
6. pompe di invio dell'acqua all'impianto;
7. miscelatore di CO₂ e O₂ (nel caso in cui lo specifico test sperimentale richieda l'impiego di tale miscela come agente gassificante).

5.2 FASE DI START-UP

Una volta avviate le apparecchiature ausiliarie, si procede allo start-up vero e proprio del gassificatore, secondo le fasi di seguito descritte.

Caricamento iniziale del reattore

Il reattore viene inizialmente caricato dall'alto con 10 dm³ di argilla espansa (introdotta allo scopo di proteggere la griglia di sostegno del letto dal materiale in fase di combustione), 10 dm³ di

pellet di legno (al quale viene aggiunto del materiale paraffinico per facilitarne l'ignizione), 10 dm³ di coke e 30 dm³ di carbone. Tali materiali, caricati in successione e in maniera stratificata per un totale di 60 dm³ (corrispondenti a un'altezza di circa 850 mm), costituiscono il letto del reattore nel corso della fase di avviamento.

Inertizzazione del sistema

Allo scopo di evitare la presenza di ossigeno residuo all'interno del reattore di gassificazione e delle apparecchiature poste subito a valle dello stesso, l'intero sistema viene inertizzato mediante una corrente di azoto, inviata per un tempo prestabilito. Un'attenta regolazione della portata di azoto è necessaria per evitare una movimentazione del letto, che ne comprometterebbe la stratificazione. In particolare, l'invio di una corrente di azoto di circa 30 m³/h per sette minuti assicura l'inertizzazione di tutto l'impianto pilota (qualsiasi sezione sia coinvolta durante la prova).

Accensione del letto combustibile

L'accensione del reattore di gassificazione avviene per mezzo di tre resistenze elettriche (lampade di accensione) in materiale ceramico poste a contatto con il letto di combustibile in prossimità dello strato di pellet di legno.

Le lampade vengono alimentate, portate alla temperatura di 750-800 °C e mantenute in tale condizione per dieci minuti circa, al fine di consentire il riscaldamento delle zone limitrofe del letto combustibile. Dopo tale tempo viene inviata, attraverso ciascuna lampada, una portata d'aria pari a circa 3 kg/h al fine di dare avvio alla combustione. Una volta verificata l'accensione del letto, l'alimentazione elettrica delle lampade viene interrotta, come pure l'invio dell'aria attraverso le stesse; contestualmente viene attivato l'invio dell'aria (inizialmente con una portata di circa 20 kg/h) attraverso la griglia di supporto del letto combustibile. Successivamente viene acceso il riscaldatore elettrico degli agenti gassificanti (introdotto, come accennato, nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente documento) al fine di velocizzare e favorire l'accensione del gassificatore.

Tipicamente, nel corso di tale fase si avvia il campionamento del gas, al fine di verificare il comportamento del processo.

Messa a regime del processo

Una volta terminata la fase di accensione vera e propria, il processo di gassificazione dev'essere portato a regime per l'esecuzione della prova sperimentale.

Quando la temperatura in prossimità dell'ultimo sensore (il più vicino alla griglia) della termocoppia multipla interna al gassificatore raggiunge il valore di circa 900 °C si opera lo scarico graduale dell'argilla espansa e si carica progressivamente il reattore con la quantità di carbone necessaria a portare il livello del letto ai valori predefiniti per la specifica prova. Successivamente, quando sono stati scaricati circa 7 dm³ di argilla, si inizia a inviare il vapore. Infine le portate di aria e vapore vengono regolate progressivamente ai valori prefissati per lo specifico test sperimentale.

5.3 FASE OPERATIVA

La fase operativa dell'impianto e, nello specifico, della sezione di gassificazione è fortemente condizionata dai parametri operativi individuati per la specifica prova sperimentale; oltre ad essi è altresì necessario controllare una serie di parametri chiave per la sicurezza dell'impianto.

A tale proposito si può osservare quanto segue:

1. l'ossigeno nel syngas (misurato mediante gli appositi rilevatori posti a valle del gassificatore) dovrebbe tipicamente mantenersi intorno all'1% in volume (spesso, soprattutto nelle prime fasi della prova, si riscontrano concentrazioni superiori a tale valore, generalmente conseguenza delle basse temperature operative o del livello troppo basso del letto combustibile);
2. gli scarichi delle ceneri vengono tipicamente operati ogni 120 minuti; in generale si tende a limitare la quantità di materiale scaricato (con valori massimi di 1-2 dm³) al fine di alterare il meno possibile la stabilità del processo;
3. i caricamenti di combustibile vengono effettuati periodicamente al fine di mantenere quanto più possibile costante l'altezza del letto; anche in tal caso si tende a limitare il singolo caricamento a un massimo di 10 dm³, al fine di non perturbare in maniera eccessiva il processo;
4. la temperatura massima di gassificazione viene mantenuta a valori dell'ordine 1050-1100 °C (sufficientemente distanti dal limite massimo ammissibile di temperatura, determinato dai materiali di cui è costituita la termocoppia multipla e pari a 1250 °C);

5.4 FASE DI SHUT-DOWN

Al termine della fase sperimentale vera e propria, si procede allo spegnimento (shut-down) del processo, effettuato secondo le fasi di seguito descritte per grandi linee:

1. spegnimento del riscaldatore della miscela gassificante;
2. riduzione della portata di aria inviata dal di sotto della griglia di sostegno del letto fino a 10 kg/h;
3. incremento della portata di vapore fino ai valori massimi consentiti dal generatore, al fine di accelerare il raffreddamento del letto;
4. scarico, in fasi successive, dell'intero materiale costituente il letto di combustibile, fino al completo svuotamento del reattore;
5. apertura degli scarichi del gas in atmosfera;
6. incremento della portata d'aria fino a 50 kg/h e verifica (per un tempo prestabilito, pari tipicamente a 15 minuti) delle temperature all'interno del gassificatore (una risalita delle temperature è indice della presenza di materiale residuo all'interno del reattore; in tal caso si ripete la procedura dal sopra citato punto 4);
7. spegnimento del generatore di vapore e interruzione dei campionamenti e delle analisi del gas (effettuati mediante il gascromatografo);
8. spegnimento della torcia;
9. inertizzazione dell'impianto mediante una corrente di azoto per un tempo prefissato;
10. disattivazione delle pompe di ricircolo dello scrubber e svuotamento del serbatoio di accumulo dell'acqua di lavaggio;
11. disattivazione delle apparecchiature ausiliarie ancora in funzione e interruzione dell'alimentazione elettrica.

6. Influenza della granulometria del combustibile

A differenza dei test sperimentali effettuati nel corso delle precedenti campagne sperimentali, utilizzando carbone caratterizzato da una granulometria tipicamente compresa tra 10 e 20 mm (e spesso caratterizzata da una notevole quantità di fini), nella sperimentazione oggetto del presente rapporto sono state effettuate prove di gassificazione con granulometrie differenti e controllate mediante vagliatura.

In particolare, sono stati effettuati test sperimentali con due differenti classi granulometriche, comprese tra 5 e 8 mm e tra 8 e 12 mm. Tali test sono stati effettuati principalmente al fine di valutare, in maniera preliminare, l'influenza della granulometria del combustibile sulle prestazioni globali del processo di gassificazione.

6.1 PREPARAZIONE DEL COMBUSTIBILE

Il combustibile, fornito con una pezzatura compresa tra 6 e 50 mm, viene macinato presso i laboratori Sotacarbo mediante un frantoio a mascelle (figura 6.1) e ridotto alla pezzatura idonea a ciascun test sperimentale. La regolazione dell'apertura delle mascelle consente di ottimizzare la distribuzione granulometrica del carbone macinato, minimizzando il materiale scartato nelle successive operazioni di vagliatura.



Figura 6.1. Frantoio a mascelle.

Analisi granulometrica del carbone setacciato a 5-8 mm

La tabella 6.1 riporta i risultati dell'analisi granulometrica effettuata su tre campioni di carbone setacciato con maglie comprese tra 8 e 12 mm. In particolare, i campioni (ciascuno di circa 300 g) sono stati pesati e successivamente posti nel mulino a vibrazione per la separazione granulometrica. Sono stati utilizzati, tra quelli disponibili, i seguenti setacci: 12,5 mm, 8 mm, 4 mm e 2 mm. Il materiale di granulometria inferiore ai 2 mm è stato raccolto sul recipiente di fondo. Al termine delle tre separazioni sono stati pesati i setacci e, sulla base della tara, è stata individuata la quantità di materiale separata per ciascuna classe granulometrica.

	<i>Sample 1</i>	<i>Sample 2</i>	<i>Sample 3</i>	<i>Media</i>
> 12,5 mm	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
8-12,5 mm	0,43%	0,26%	0,91%	0,50%
4-8 mm	78,68%	76,84%	76,06%	77,20%
2-4 mm	19,97%	21,76%	21,95%	21,20%
< 2 mm	0,092%	1,14%	1,08%	1,00%

Tabella 6.1. Distribuzioni granulometriche per la classe 5-8 mm.

Si può osservare che il carbone alimentato al gassificatore è prevalentemente costituito, per poco meno dell'80%, da materiale avente granulometria compresa tra 4 e 8 mm e che il restante materiale ha dimensione compresa tra 2 e 4 mm. È altresì trascurabile la frazione di materiale avente dimensione inferiore ai 2 mm e superiore agli 8 mm (quest'ultima frazione è stata infatti ben separata dopo la frantumazione nel frantoio).

Analisi granulometrica del carbone setacciato a 8-12 mm

Analogamente all'analisi effettuata per il carbone setacciato a 5-8 mm, anche nel caso della classe 8-12 mm sono state effettuate le analisi con il mulino a vibrazione e con gli stessi setacci precedentemente indicati. In particolare, l'analisi è stata effettuata su due campioni (ciascuno di circa 400 g) del combustibile in questione

La tabella 6.2 riassume i risultati ottenuti per i due campioni e considera la media per ciascuna delle classi granulometriche.

	<i>Sample 1</i>	<i>Sample 2</i>	<i>Media</i>
> 12,5 mm	1,54%	0,76%	1,15%
8-12,5 mm	44,91%	39,40%	42,15%
4-8 mm	52,35%	58,36%	55,35%
2-4 mm	0,65%	0,97%	0,81%
< 2 mm	0,56%	0,50%	0,53%

Tabella 6.2. Distribuzioni granulometriche per la classe 8-12 mm.

Il carbone ottenuto non ha granulometria effettivamente compresa tra 8 e 12,5 mm: esso è invece costituito da materiale con granulometria compresa tra 4 e 12,5 mm, con circa il 55% tra 4 e 8 mm e quasi il restante 45% tra 8 e 12,5. Rispetto al carbone di classe granulometrica inferiore si può osservare come sia stato praticamente azzerata la frazione compresa tra i 2 e i 4 mm mentre è salita dallo 0,5 al 42% la frazione di materiale compreso tra gli 8 e i 12,5 mm.

6.2 CONDIZIONI DI GASSIFICAZIONE

La presente analisi comparativa è basata sui risultati dei test sperimentali più significativi effettuati con le due classi granulometriche precedentemente definite. In particolare, relativamente alla granulometria 5-8 mm è stata considerata la prova sperimentale del 3/02/2011 mentre la prova più significativa con granulometria 8-12 mm è quella del 10/03/2011.

Tali prove sono state selezionate perché condotte in condizioni operative analoghe. Entrambe, infatti, sono state effettuate prima dell'introduzione del sistema di riscaldamento della miscela gassificante utilizzando solo carbone sudafricano; inoltre esse hanno impiegato, almeno per le fasi considerate, portate d'aria e vapore pressoché identiche, pari rispettivamente a circa 30 kg/h e 4,5 kg/h.

In termini generali, è importante considerare che le condizioni operative del processo nel corso delle due prove sperimentali in esame sono leggermente differenti da quelle alle quali corrispondono le prestazioni migliori dell'impianto, con conseguenti effetti sulla potenzialità del gassificatore e sulle caratteristiche del syngas prodotto.

6.3 PRESTAZIONI GLOBALI DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE

La tabella 6.3 riporta una sintesi delle prestazioni globali del processo di gassificazione nelle due classi granulometriche considerate.

Classe granulometrica	5-8 mm	8-12 mm
<i>Parametri operativi</i>		
Consumo carbone (kg/h)	7,2	6,6
Potere calorifico inferiore del carbone (MJ/kg)	27,18	27,18
Portata d'aria (kg/h)	30,98	29,53
Portata di vapore (kg/h)	4,24	4,76
<i>Composizione del syngas secco (frazioni molari)</i>		
CO	0,2215	0,1783
CO ₂	0,0547	0,0749
H ₂	0,1612	0,1522
N ₂	0,5287	0,5545
CH ₄	0,0122	0,0117
H ₂ S	0,0000	0,0000
COS	0,0001	0,0001
O ₂	0,0214	0,0282
<i>Prestazioni del gassificatore</i>		
Portata massica di syngas (kg/h)	38,51	35,83
Portata volumetrica di syngas (Nm ³ /h)	35,02	31,83
Potere calorifico inferiore del syngas (MJ/kg)	4,56	3,87
Calore specifico a pressione costante (kJ/kg·K)	1,21	1,19
Pressione del syngas (MPa)	0,14	0,14
Temperatura di uscita del syngas (°C)	70,6	75,8
Temperatura massima di reazione (°C)	995,3	1024,0
Rendimento di gas freddo	89,72	77,68%
Rendimento di gas caldo	85,99	73,80%
Resa del gassificatore (Nm ³ /kg)	4,86	4,85

Tabella 6.3. Prestazioni globali del processo di gassificazione.

Come atteso, una riduzione delle dimensioni medie delle particelle di combustibile comporta, in termini generali, un aumento della potenzialità del reattore (che passa da 6,6 kg/h nel caso della classe granulometrica 8-12 mm a 7,2 nel caso della classe 5-8 mm) e un conseguente aumento della portata di syngas prodotto (da 35,8 a 38,5 kg/h). Tali variazioni risultano essere di fatto proporzionali, come evidenziato dal valore pressoché identico della resa del gassificatore.

Nel complesso, il syngas prodotto impiegando la granulometria minore è caratterizzato da un maggiore potere calorifico inferiore (4,56 contro 3,87 MJ/kg) e da un più elevato contenuto di idrogeno (16,12 contro 15,22%, in volume) e soprattutto di monossido di carbonio (22,15 contro 17,83%).

7. Effetti del surriscaldamento degli agenti gassificanti

Come precedentemente accennato, uno dei problemi principali riscontrati nel corso delle prove di gassificazione era rappresentato dall'elevata condensa del vapore di processo una volta miscelato con l'aria di gassificazione, inviata al reattore a temperatura ambiente. Per ovviare a tale inconveniente, nel mese di maggio 2011 è stato introdotto un sistema che consente il riscaldamento elettrico della miscela aria/vapore fino a 300 °C, riducendo così la condensa a valori trascurabili.

Il presente capitolo esamina, in termini generali e sulla base dei risultati di due test sperimentali particolarmente significativi, gli effetti che l'introduzione di tale sistema ha portato al processo di gassificazione.

7.1 CONDIZIONI DI GASSIFICAZIONE

L'analisi comparativa in oggetto si basa sui risultati dei test sperimentali effettuati in data 14/04/2011 (prima dell'installazione del riscaldatore della miscela gassificante) e in data 1/06/2011 (dopo l'installazione dello stesso riscaldatore).

Tali prove sono state selezionate perché condotte in condizioni operative analoghe. Entrambe, infatti, sono state effettuate utilizzando solo carbone sudafricano di granulometria compresa tra 8 e 12 mm e hanno impiegato, almeno durante le fasi considerate, portate d'aria pressoché identiche, pari a circa 40 kg/h e un'analogha portata di vapore (4,5-5,0 kg/h).

7.2 PRESTAZIONI GLOBALI DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE

La tabella 7.1 riporta le concentrazioni medie del syngas riscontrate nel corso delle due prove sperimentali sopra indicate, oltre alla temperatura media di immissione della miscela. È comunque necessario tener conto che le differenze nelle prestazioni riscontrate nel corso delle due prove esaminate non siano esclusivamente imputabili all'installazione del riscaldatore, ma siano dovute anche a una serie di variabili di processo non sempre controllabili.

Installazione riscaldatore miscela	NO	SI
<i>Parametri operativi</i>		
Portata d'aria (kg/h)	39,86	39,54
Portata di vapore (kg/h)	4,50	5,08
Temperatura miscela gassificante (°C)	86,99	299,40
<i>Composizione del syngas secco (frazioni molari)</i>		
CO	0,2318	0,2233
CO ₂	0,0590	0,0157
H ₂	0,1247	0,2671
N ₂	0,5677	0,4682
CH ₄	0,0067	0,0110
H ₂ S	0,0000	0,0000
COS	0,0000	0,0000
O ₂	0,0101	0,0146

Tabella 7.1. Composizione del syngas prima e dopo l'installazione del riscaldatore.

La prova effettuata con la miscela gassificante riscaldata a 300 °C presenta un syngas notevolmente più ricco in idrogeno e conseguente caratterizzato da un maggiore potere calorifico inferiore (6,46 MJ/kg contro 3,96 MJ/kg).

Pur se le misure della portata del vapore di processo sono piuttosto simili (con valori medi di 5,1 e 4,5 kg/h), l'elevata concentrazione di idrogeno riscontrata nel test sperimentale successivo all'installazione del riscaldatore è indice della notevole differenza tra le portate di vapore effettivamente immesso nel processo, al netto delle condense.

È importante inoltre osservare che, nel corso delle prove sperimentali successive all'introduzione del riscaldatore, è stata generalmente riscontrata una maggiore stabilità del processo di gassificazione e una minor concentrazione di ossigeno nel syngas (grazie a una maggiore reattività degli agenti gassificanti).

È infine da tener presente che i risultati di tali test sono da considerarsi preliminari; per una valutazione più dettagliata e generale degli effetti dell'introduzione del sistema di riscaldamento è necessario disporre di un numero maggiore di dati confrontabili, attualmente non disponibili a causa del numero limitato di test sperimentali effettuati.

8. Introduzione del carbone Sulcis nella miscela combustibile

Nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente documento sono state effettuate due prove sperimentali (in data 03/03/2011 e 15-16/06/2011) durante le quali sono state impiegate miscele di carbone sudafricano e carbone Sulcis. Nel primo caso la miscela conteneva il 10% in volume di carbone Sulcis mentre, nel secondo, la percentuale è stata ridotta al 5%.

Scopo di tali test è stato quello di verificare, a seguito delle modifiche operate sull'impianto rispetto alle precedenti campagne sperimentali, le prestazioni del processo di gassificazione di miscele di carbone con diversa composizione.

Si è scelto di effettuare la valutazione del processo di gassificazione sulla base della prova del 03/03/2011, sia per il maggiore contenuto di carbone Sulcis in miscela, sia per la maggiore stabilità del processo verificatasi durante tale test.

8.1 COMPOSIZIONE DEL SYNGAS

La figura 8.1 mostra l'andamento nel tempo (nel corso di una delle fasi più significative della prova del 03/03/2011) delle concentrazioni di idrogeno, monossido di carbonio e anidride carbonica nel syngas grezzo, direttamente misurate dal gas cromatografo.

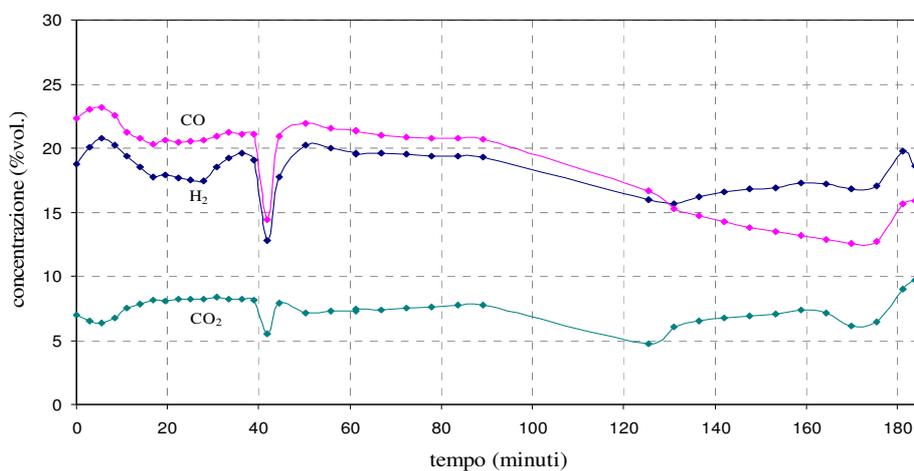


Figura 8.1. Andamento delle concentrazioni nel syngas grezzo.

Il diagramma mostra una sostanziale stabilità nelle composizioni del syngas grezzo. Risultano, però, evidenti due anomalie: la prima è rappresentata da una brusca variazione delle composizioni, verificatasi dopo circa 40 minuti dall'inizio intervallo considerato e dovuta a una

occasionale infiltrazione d'aria nel sistema di campionamento del gas; la seconda è rappresentata da un intervallo di circa 60 minuti, durante il quale non è stato possibile campionare e analizzare il gas in uscita dal gassificatore per la necessità di analizzare con elevata frequenza il campione in uscita dalla sezione di desolforazione.

Le concentrazioni volumetriche medie, rilevate nell'intervallo considerato, sono pari al 18,8% per l'H₂ e del 20,6 e del 7,7%, rispettivamente, per CO e CO₂.

8.2 PROFILI TERMICI

Sempre con riferimento al test sperimentale del 03/03/2011, la figura 8.2 mostra i profili termici all'interno del gassificatore all'istante iniziale (ovvero all'inizio della fase più significativa della prova, corrispondente a quella definita nel paragrafo 8.1) e in una fase pressoché stazionaria della prova (successiva di circa due ore alla precedente), insieme ai valori medi riscontrati nel corso dell'intera fase significativa considerata nella presente analisi.

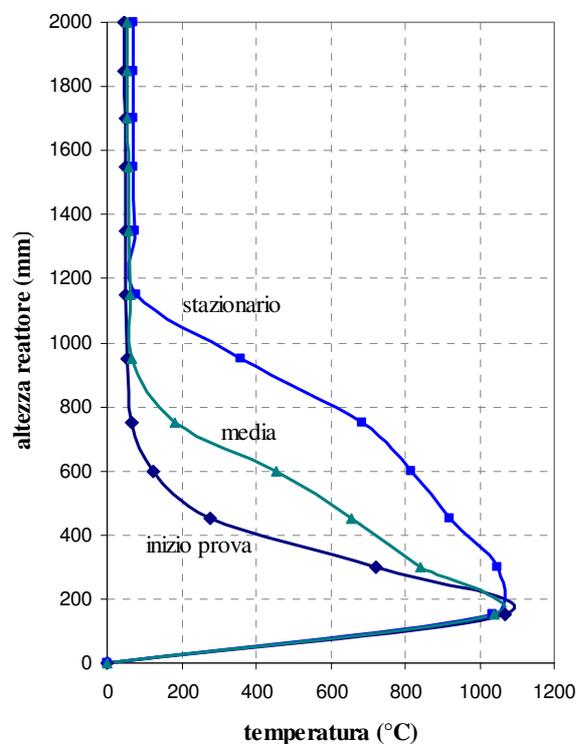


Figura 8.2. Profili termici all'interno del gassificatore.

Dal diagramma appare evidente un progressivo riscaldamento del reattore, caratteristico di tutte le prove di gassificazione eseguite fin'ora e dovuto alla natura stessa del gassificatore, pressoché adiabatico.

8.3 PRESTAZIONI GLOBALI DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE

La tabella 8.1 riporta una sintesi delle prestazioni globali del processo di gassificazione con una miscela di carbone sudafricano e carbone Sulcis (quest'ultimo al 10% in volume); le composizioni di riferimento di tali combustibili sono riportate nella tabella 4.2 del presente documento.

<i>Parametri operativi</i>	
Consumo carbone (kg/h)	8,0
Potere calorifico inferiore della miscela (MJ/kg)	26,57
Portata d'aria (kg/h)	32,72
Portata di vapore (kg/h)	6,60
<i>Composizione del syngas secco (frazioni molari)</i>	
CO	0,2064
CO ₂	0,0769
H ₂	0,1881
N ₂	0,4996
CH ₄	0,0159
H ₂ S	0,0004
COS	0,0001
O ₂	0,0127
<i>Prestazioni del gassificatore</i>	
Portata massica di syngas (kg/h)	42,28
Portata volumetrica di syngas (Nm ³ /h)	39,13
Potere calorifico inferiore del syngas (MJ/kg)	4,87
Calore specifico a pressione costante (kJ/kg·K)	1,24
Pressione del syngas (MPa)	0,14
Temperatura di uscita del syngas (°C)	54
Temperatura massima di reazione (°C)	1038
Rendimento di gas freddo	96,83%
Rendimento di gas caldo	90,30%
Resa del gassificatore (Nm ³ /kg)	4,89

Tabella 8.1. Prestazioni globali del processo di gassificazione di miscele di carbone sudafricano/Sulcis.

9. Co-gassificazione di carbone e biomasse

Nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente documento sono state effettuate due prove sperimentali (in data 30/06/2011 e 14/07/2011) impieganti come combustibile una miscela di carbone sudafricano e biomasse (pellet di legno).

Scopo di tali test è stato quello di verificare, a seguito delle modifiche operate sull'impianto rispetto alle precedenti campagne sperimentali, le prestazioni del processo di gassificazione di miscele di carbone e biomasse.

In particolare, entrambe le prove sono state effettuate impiegando carbone sudafricano con granulometria compresa tra 8 e 12 mm miscelato con un 10% (in volume, corrispondente al 7% circa in peso) dello stesso pellet di legno comunemente impiegato per la fase di avviamento del gassificatore.

9.1 COMPOSIZIONE DEL SYNGAS

La figura 9.1 mostra l'andamento nel tempo (nel corso di una delle fasi più significative della prova del 30/06/2011) delle concentrazioni di idrogeno, monossido di carbonio e anidride carbonica nel syngas grezzo, direttamente misurate dal gas cromatografo.

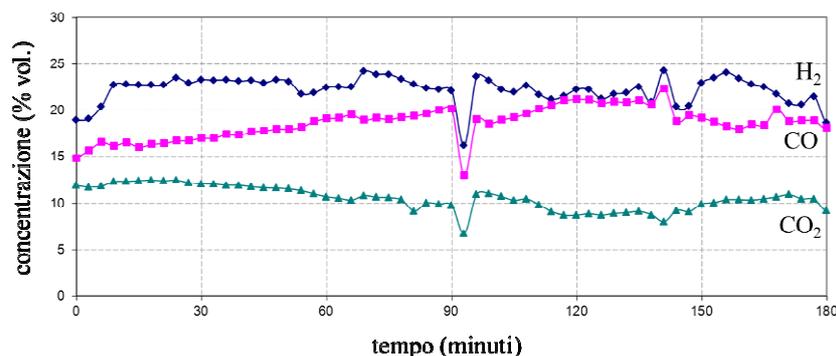


Figura 9.1. Andamento delle concentrazioni nel syngas grezzo.

Il diagramma temporale mostra un'elevata stabilità del processo; il brusco decremento delle concentrazioni dei tre gas analizzati che si riscontra dopo circa 93 minuti dall'inizio della fase analizzata è infatti dovuto a una temporanea infiltrazione d'aria nel sistema di campionamento

(infiltrazione confermata dal contemporaneo incremento delle concentrazioni di ossigeno e azoto). Tale punto, pertanto, non è significativo nella valutazione delle prestazioni.

Nel complesso, la concentrazione volumetrica media di idrogeno nell'intervallo considerato è stata del 22,17%, mentre quelle riscontrate per CO e CO₂ ammontano al 18,67 e al 10,52%, rispettivamente.

9.2 PROFILI TERMICI

Sempre con riferimento al test sperimentale del 30/06/2011, la figura 9.2 mostra i profili termici all'interno del gassificatore nella fase iniziale (ovvero all'inizio della parte più significativa della prova, corrispondente a quella definita nel paragrafo precedente) e in una fase stazionaria della prova (successiva di circa tre ore alla precedente), insieme ai valori medi riscontrati nel corso dell'intera fase significativa considerata nella presente analisi.

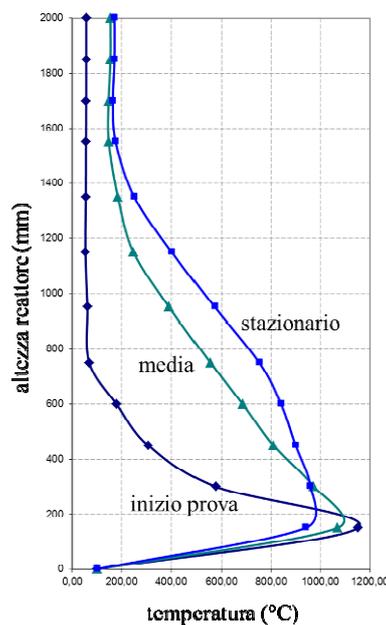


Figura 9.2. Profili termici all'interno del gassificatore.

Anche in quest caso appare evidente il progressivo riscaldamento del reattore, caratteristico di tutte le prove di gassificazione eseguite fin'ora e dovuto alla natura stessa del gassificatore, pressoché adiabatico.

9.3 PRESTAZIONI GLOBALI DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE

La tabella 9.1 riporta una sintesi delle prestazioni globali del processo di gassificazione con una miscela di carbone sudafricano e pellet di legno (questi ultimi al 10% in volume, corrispondente al 7% circa in peso); le composizioni di riferimento di tali combustibili sono riportate nella tabella 4.2 del presente documento.

<i>Parametri operativi</i>	
Consumo combustibile (kg/h)	11,5
Potere calorifico inf. del combustibile (MJ/kg)	26,46
Portata d'aria (kg/h)	41,47
Portata di vapore (kg/h)	7,42
<i>Composizione del syngas secco (frazioni molari)</i>	
CO	0,1867
CO ₂	0,1052
H ₂	0,2217
N ₂	0,4616
CH ₄	0,0158
H ₂ S	0,0004
COS	0,0001
O ₂	0,0085
<i>Prestazioni del gassificatore</i>	
Portata massica di syngas (kg/h)	56,97
Portata volumetrica di syngas (Nm ³ /h)	53,70
Potere calorifico inferiore del syngas (MJ/kg)	5,05
Calore specifico a pressione costante (kJ/kg·K)	1,27
Pressione del syngas (MPa)	0,14
Temperatura di uscita del syngas (°C)	154
Temperatura massima di reazione (°C)	1069
Rendimento di gas freddo	94,72%
Rendimento di gas caldo	92,00%
Resa del gassificatore (Nm ³ /kg)	4,67

Tabella 9.1. Prestazioni globali del processo di gassificazione di carbone e biomasse.

Come evidenziato dalla tabella, nel corso della prova il consumo di miscela combustibile è stato mediamente pari a 11,5 kg/h (con una portata d'aria gassificante di circa 41 kg/h); il processo ha consentito la produzione di circa 54 Nm³/h di syngas grezzo, con un rendimento di gas freddo dell'ordine del 92%.

10. Test di gassificazione di lunga durata

Al fine di valutare le prestazioni del processo di gassificazione con aria durante una prova sperimentale di lunga durata è stato effettuato, in data 15-16/06/2011, un particolare test, la cui durata è stata quasi doppia rispetto alle altre prove sperimentali effettuate. Il test è stato condotto impiegando una miscela di carbone sudafricano (al 95% in volume) e carbone Sulcis (per il restante 5% in volume) a granulometria controllata (5-8 mm).

Dopo la consueta fase di avviamento il gassificatore è stato gestito secondo le normali procedure, prestando particolare attenzione alle temperature interne al gassificatore che rappresentano, in questo tipo di prova, il parametro più critico.

In termini generali, nel corso della prova è stata impiegata mediamente una portata di vapore pari a 8,15 kg/h e una portata d'aria di 42,80 kg/h.

10.1 COMPOSIZIONE DEL SYNGAS

La figura 10.1 riporta la composizione del syngas (rilevata immediatamente a valle dello scrubber), in termini di concentrazione volumetrica di idrogeno, CO e CO₂, nel corso della prova.

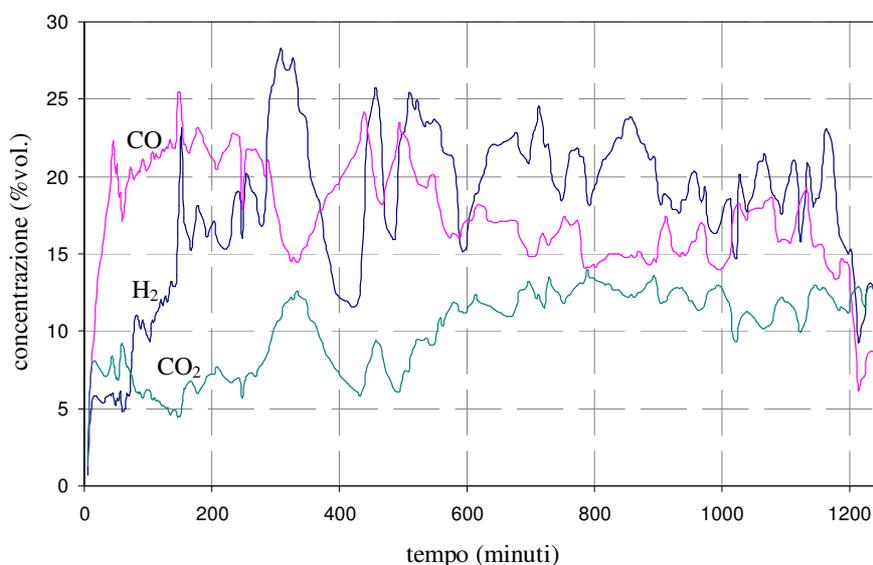


Figura 10.1. Andamento delle concentrazioni nel syngas grezzo.

Dall'andamento riportato in figura emerge una forte instabilità del processo. In termini generali, durante la fase di maggiore stabilità è stata riscontrata una concentrazione media di idrogeno, CO e CO₂ pari al 20,4, al 16,5 e all'11,7% (in volume), rispettivamente.

10.2 PROFILI TERMICI

La figura 10.2 mostra i profili delle temperature rilevate da tre delle undici termocoppie interne al gassificatore e poste rispettivamente:

- nella zona in cui avviene la combustione (alla distanza di 150 mm dalla griglia);
- a una quota intermedia del letto di carbone (alla distanza di 600 mm dalla griglia, tenendo conto di un'altezza totale del letto di circa 1300 mm);
- nella parte vuota del gassificatore posta al disopra del letto (alla distanza di 1850 mm dalla griglia).

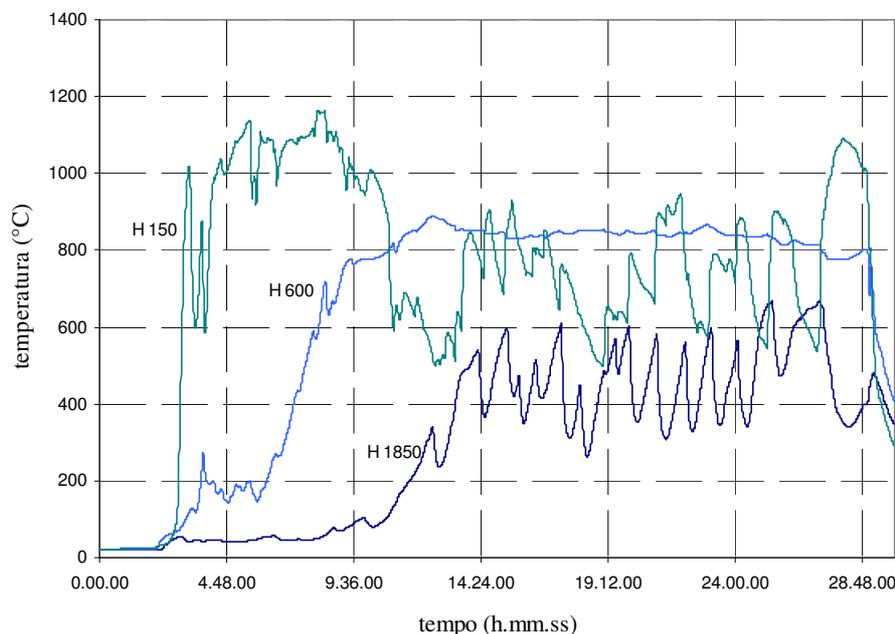


Figura 10.2. Profili termici nelle tre fasi della prova.

L'andamento presenta una forte instabilità delle temperature in prossimità del fondo del gassificatore (a causa della successione degli scarichi e delle variazioni dei parametri operativi) e

del freeboard (a causa dei successivi caricamenti di combustibile fresco); d'altra parte l'andamento delle temperature nella parte centrale del letto presenta ovviamente un profilo molto più uniforme.

10.3 PRESTAZIONI GLOBALI DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE

Data la particolare natura e gli obiettivi della prova in esame, oltre ai problemi specifici presentatisi nel corso della stessa prova (dovuti, come accennato, all'instabilità del processo e al malfunzionamento del sistema di analisi del gas), le prestazioni globali del processo di gassificazione non sono significative.

È comunque interessante sottolineare che il consumo di carbone, nel corso delle fasi più significative del test, è stato pari mediamente a circa 7-8 kg/h.

11. Test di gassificazione con CO₂ e O₂ come agenti gassificanti

Al fine di valutare le prestazioni del processo di gassificazione alimentato con miscele di ossigeno e anidride carbonica è stato effettuato, in data 26/05/2011, un particolare test sperimentale. Nello specifico, è stato gassificato carbone sudafricano a granulometria controllata (8-12 mm) e, come agente gassificante, è stata impiegata una miscela di CO₂ e O₂ caratterizzata da una concentrazione di ossigeno del 20% in volume; nel corso di tale prova non è stato inoltre inviato vapore di processo al fine di inibire la reazione di water-gas shift massimizzando così la concentrazione di monossido di carbonio nel syngas grezzo.

A seguito della convenzionale fase di avviamento (fino al raggiungimento di condizioni di pseudo stazionario con alimentazione ad aria), è stata interrotta l'immissione di aria nel reattore, sostituendola con una corrente della miscela suddetta, con una portata di circa 26-30 kg/h, mantenuta per oltre undici ore, fino all'inizio della fase di spegnimento dell'impianto.

11.1 COMPOSIZIONE DEL SYNGAS

La figura 11.1 mostra l'andamento nel tempo, nel corso della prima parte (cinque ore) della fase di gassificazione con CO₂ e O₂, delle concentrazioni di idrogeno, monossido di carbonio e anidride carbonica nel syngas grezzo.

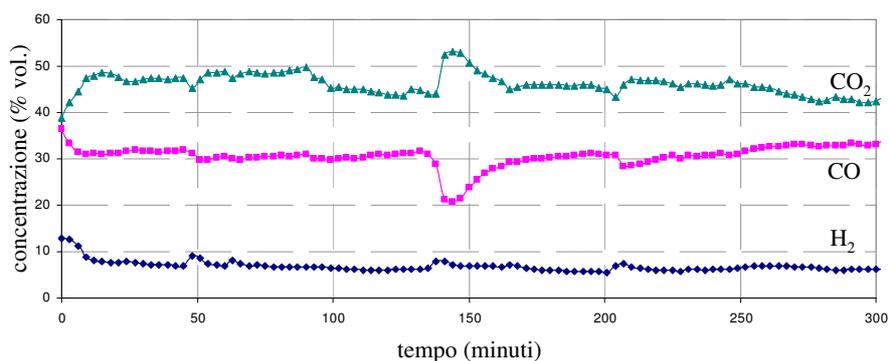


Figura 11.1. Andamento delle concentrazioni nel syngas grezzo.

Il diagramma temporale mostra un'elevata stabilità del processo, con una concentrazione volumetrica di idrogeno (6-7%, con valore medio pari al 6,83%) molto più bassa rispetto a quella

dei test convenzionali (per effetto del mancato apporto di vapore) e con CO e CO₂ caratterizzati da concentrazioni medie del 30,51 e del 46,14%, rispettivamente.

Fatta eccezione per un breve transitorio iniziale (nel diagramma l'istante iniziale corrisponde alla chiusura dell'aria e all'invio della miscela), di una decina di minuti, il diagramma mostra solamente una breve instabilità (manifestatasi circa 140 minuti dopo la commutazione), dovuta a un problema temporaneo al miscelatore di gas che ha comportato una brusca riduzione del tenore di ossigeno nella miscela ossidante.

11.2 PROFILI TERMICI

La figura 11.2 mostra i profili termici all'interno del gassificatore all'istante iniziale (ovvero nel momento in cui il flusso d'aria è interrotto e si inizia a inviare la miscela ossidante) e in una fase stazionaria della prova (circa 330 minuti dall'immissione della miscela), insieme ai valori medi riscontrati nel corso dell'intera fase di gassificazione con ossigeno e anidride carbonica.

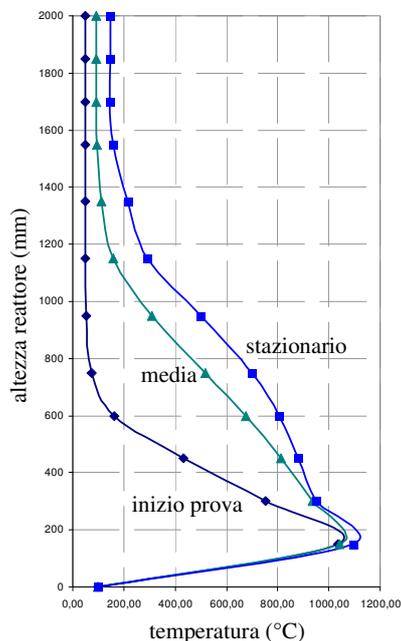


Figura 11.2. Profili termici all'interno del gassificatore.

Dal diagramma appare evidente, come di consueto, un progressivo riscaldamento del reattore, caratteristico di tutte le prove di gassificazione eseguite fin'ora e dovuto, come più volte accennato,

alla natura stessa del gassificatore, pressoché adiabatico. In ogni caso è emerso, nel corso di tale prova, il progressivo riscaldamento del reattore avviene in maniera più lenta rispetto a quanto si verifica nelle normali condizioni di funzionamento (con aria e vapore come agenti gassificanti); ciò è dovuto principalmente al fatto che l'elevata concentrazione di anidride carbonica all'interno del gassificatore favorisce la reazione di Boudouard che, essendo endotermica, funge essa stessa da parziale moderatore della temperatura.

11.3 PRESTAZIONI GLOBALI DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE

Data la particolare natura e gli obiettivi della prova in esame, le prestazioni globali del processo di gassificazione non sono significative.

È comunque interessante sottolineare che il consumo di carbone, nel corso della fase di prova in cui il reattore è stato alimentato con la miscela di CO₂ e O₂, è stato pari a circa 7,7 kg/h.

12. Test di gassificazione con aria arricchita in ossigeno

Nel corso delle sperimentazioni effettuate prima della campagna sperimentale oggetto del presente documento, è stato testato più volte il processo di gassificazione impiegante aria arricchita in ossigeno come agente gassificante.

Nel corso dell'ultima campagna sperimentale, a seguito delle modifiche apportate alla griglia di cui al capitolo 2 del presente rapporto, è stato effettuato (in data 16/03/2011) un test per verificare ulteriormente le prestazioni del gassificatore in tali condizioni operative.

La prova è stata effettuata impiegando carbone sudafricano di granulometria controllata (8-12 mm). In particolare, dopo la consueta fase di avviamento effettuata con aria, nel corso di tre differenti fasi della prova l'aria ossidante è stata arricchita in ossigeno con tenori di quest'ultimo pari al 30, al 35 e al 40% (in volume), rispettivamente.

12.1 COMPOSIZIONE DEL SYNGAS

La figura 12.1 riporta la composizione del syngas (rilevata immediatamente a valle dello scrubber), in termini di concentrazione volumetrica di idrogeno, CO e CO₂, nel corso della prova e, in particolare, nelle tre fasi suddette di arricchimento dell'aria gassificante.

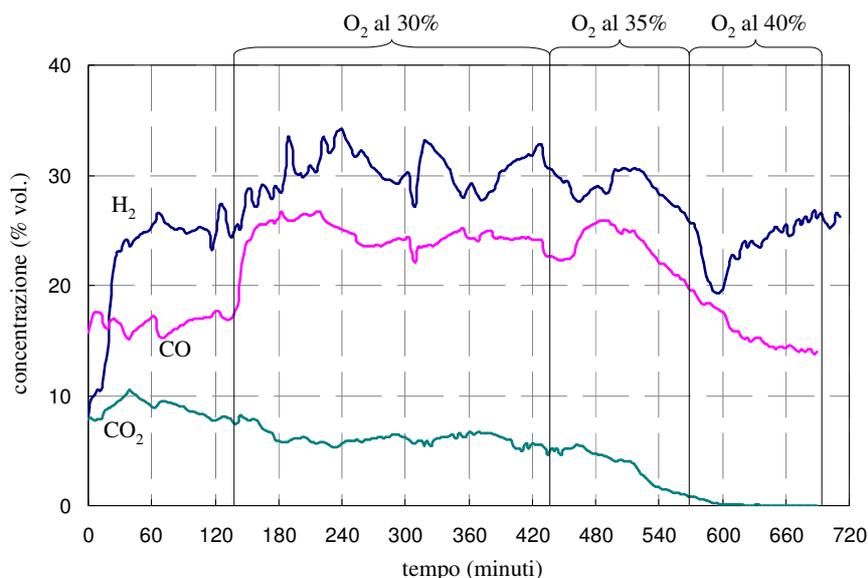


Figura 12.1. Andamento delle concentrazioni nel syngas grezzo.

Dopo che il sistema ha raggiunto una condizione di pseudo stazionarietà, nella prima fase di prova con aria arricchita al 30% in volume (durata circa cinque ore) la concentrazione media di H₂ è risultata pari a circa il 30%, quella di CO pari a circa il 24% e quella di CO₂ pari a circa 6,2% (sempre in volume).

La durata delle altre frazioni di prova non è stata sufficiente per consentire una significativa analisi dei risultati sia a causa di una relativa instabilità del processo (nonostante l'invio di una portata di vapore pressoché costante durante l'intera prova e pari a circa 6 kg/h), sia a causa di un malfunzionamento del gas-cromatografo (presentatosi a partire circa dalla metà della seconda fase di prova, in cui si è effettuato l'arricchimento al 35% in ossigeno). Tale malfunzionamento ha comportato una lettura falsata, e in continuo ribasso, delle concentrazioni di CO e CO₂.

12.2 PROFILI TERMICI

La figura 12.2 mostra i profili termici riscontrati all'interno del gassificatore verso la fine di ciascuna delle tre fasi di sperimentazione precedentemente indicate.

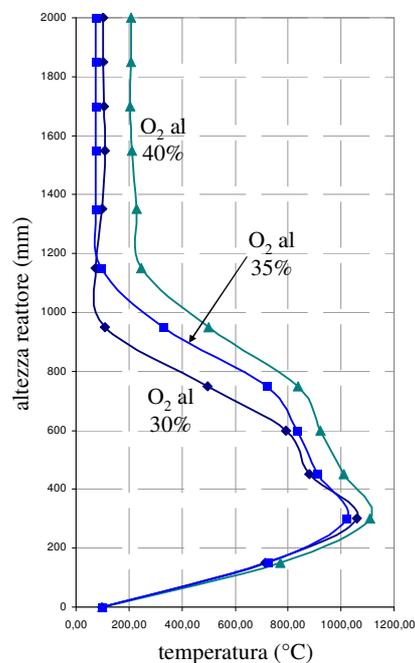


Figura 12.2. Profili termici nelle tre fasi della prova.

Dalla figura appare come, in termini generali, un aumento del tenore di ossigeno nella miscela gassificante (al quale, come accennato, non corrispondono variazioni significative della portata di vapore, mantenuta costantemente pari a circa 6 kg/h) porti a un aumento delle temperature interne al gassificatore. Ciò è dovuto probabilmente a un incremento dell'incidenza delle reazioni esotermiche di combustione (non verificabile dalla composizione del syngas, per via dei citati problemi al sistema di analisi) rispetto a quelle endotermiche di pirolisi e gassificazione.

12.3 PRESTAZIONI GLOBALI DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE

Anche in questo caso, data la particolare natura e gli obiettivi della prova in esame, oltre ai problemi specifici presentatisi nel corso della prova in esame (dovuti, come accennato, all'instabilità del processo e al malfunzionamento del sistema di analisi del gas), le prestazioni globali del processo di gassificazione non sono significative.

È comunque interessante sottolineare che il consumo di carbone, nel corso delle tre fasi di prova in cui il reattore è stato alimentato con aria arricchita in ossigeno, è stato pari mediamente a circa 8-10 kg/h.

13. Conclusioni

Le attività condotte sull'impianto pilota Sotacarbo nel corso della campagna sperimentale oggetto del presente documento hanno consentito, nel loro complesso, di effettuare un ulteriore passo verso l'ottimizzazione dell'impianto.

In particolare, per ciò che riguarda il processo di gassificazione, è stata verificata l'influenza sulle prestazioni del processo di fattori quali la granulometria del combustibile e l'introduzione in miscela di piccole percentuali di carbone Sulcis e di biomasse (pellet di legno). Inoltre sono state ulteriormente messe a punto le procedure operative dell'impianto, con conseguenti vantaggi sulla stabilità del processo.

Nonostante tali risultati, rimangono ancora numerose le problematiche da risolvere per mezzo di test mirati in fase di programmazione per le prossime campagne sperimentali.

Anzitutto è importante sottolineare che, molto spesso, la necessità di impiegare alcune apparecchiature a valle dell'impianto richiede particolari modifiche nelle procedure operative della sezione di gassificazione, con conseguenti problemi relativi all'efficienza e alla stabilità del processo.

Quello dell'eccessivo contenuto energetico delle "ceneri" residue del processo rimane comunque il principale dei problemi emersi nel corso dei test di gassificazione. Infatti il materiale scaricato dal fondo del gassificatore risulta spesso caratterizzato da un elevato contenuto energetico residuo (comunque diminuito a seguito dell'installazione del sistema di riscaldamento degli agenti gassificanti). Ciò potrebbe essere dovuto alle particolari condizioni che si manifestano in alcune fasi della gassificazione e alla scarsa reattività (peraltro nota) del carbone sudafricano impiegato nel corso delle prove (carbone che, d'altra parte, semplifica notevolmente la gestione dei test sperimentali grazie alla limitata produzione di tar che esso comporta). Al fine di quantificare ed eventualmente risolvere tale problema appare opportuno, per le prossime campagne sperimentali, programmare una serie di test con combustibili differenti e, in particolare, con carboni di basso rango e con biomasse. Relativamente alle stesse biomasse, è da sottolineare inoltre come la miscela di una piccolissima frazione di esse (circa il 7% in peso) con un carbone poco reattivo come quello sudafricano sia poco significativa ai fini del processo di gassificazione; infatti queste reagiscono molto velocemente con gli agenti gassificanti e le dinamiche del processo sono quindi fortemente determinate dai lunghi tempi di reazione del carbone.

Un altro aspetto particolarmente critico è quello relativo alla valutazione delle portate degli agenti gassificanti. Sebbene l'introduzione del sistema di riscaldamento della miscela abbia ridotto nettamente il margine di errore relativamente al quantitativo di vapore che effettivamente prende parte al processo, rimangono ancora alcune incertezze riguardo alla portata d'aria (a causa dei trafiletti che si verificano sul fondo del reattore attraverso il sistema di valvole a ghigliottina che consente le operazioni di scarico del letto) e di vapore (a causa dell'impiego di una strumentazione non particolarmente precisa per portate così piccole).

Infine rimane da approfondire, nelle prossime campagne sperimentali, l'effetto dell'altezza del letto di combustibile sulle prestazioni generali del processo di gassificazione. Come precedentemente accennato, infatti, nell'ultima parte della campagna sperimentale oggetto del presente documento è stata effettuata una modifica al sistema di caricamento del gassificatore che consente di innalzare l'altezza massima del letto di combustibile dai 1320 mm iniziali fino a circa 1750 mm. Ciò consente di aumentare i tempi di permanenza del combustibile nel letto e dovrebbe migliorare le prestazioni complessive dello stesso, ma le poche prove effettuate successivamente a tale modifica (e la tipologia delle stesse) non hanno consentito l'acquisizione di dati utili a una tale valutazione.

14. Riferimenti

- F. Ferrara, G. Calì, C. Frau, A. Pettinau (2009). *Experimental and numerical assessment of the CO₂ absorption process in the Sotacarbo pilot platform*. Proceedings of the 1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy, Roma, Italy, July 6-10, 2009.
- A. Pettinau, A. Orsini, G. Calì, F. Ferrara (2010). *The Sotacarbo coal gasification experimental plant for a CO₂-free hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, 2010, pp. 9836-9844.
- A. Pettinau, F. Ferrara, C. Amorino (2011 a). *An overview about current and future activities in a flexible gasification pilot plant*. In press in: “Gasification: chemistry, processes and applications” (ISBN 978-1-61209-681-0), Nova Science Publishers, New York, USA, 2011.
- A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara (2011 b). *Performance assessment of a fixed-bed gasification pilot plant for combined power generation and hydrogen production*. Fuel Processing Technology, vol. 92, 2011, pp. 1946-1953.