



## Ricerca di Sistema elettrico

Proseguo dell'attività di caratterizzazione, sulla base delle modifiche effettuate sul clean-up, del trattamento dei reflui prodotti dall'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo e individuazione di soluzioni migliorative per il trattamento e riduzione delle acque di lavaggio

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

PROSEGUO DELL'ATTIVITÀ DI CARATTERIZZAZIONE, SULLA BASE DELLE MODIFICHE EFFETTUATE SUL CLEAN-UP, DEL TRATTAMENTO DEI REFLUI PRODOTTI DALL'IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE DIMOSTRATIVO SOTACARBO E INDIVIDUAZIONE DI SOLUZIONI MIGLIORATIVE PER IL TRATTAMENTO E RIDUZIONE DELLE ACQUE DI LAVAGGIO

G. Cali, P. Miraglia, F. Tedde, S. Meloni (Sotacarbo)

M. Mascia (Università degli Studi di Cagliari - Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali)

Gennaio 2019

#### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

Progetto: *Tecnologie e metodologie low carbon e Edifici a energia quasi zero (nZEB) – I16C18000200001*

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

Tema A: Impianti ad emissione negativa: Gassificazione e co-gassificazione di biomasse per lo sviluppo di piccoli sistemi energetici e trattamento del syngas e utilizzo della CO<sub>2</sub>

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

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

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

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE AL PROGETTO.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
3 CONCLUSIONI.....	6
ALLEGATO	

## Sommario

Questo studio rientra nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, Piano Annuale di Realizzazione 2018, relativo al tema di ricerca gassificazione e cogassificazione di biomasse per la produzione di syngas e suo utilizzo per la produzione di energia elettrica e riguarda nello specifico le attività eseguite dall'Università di Cagliari (Dipartimento di Ingegneria Meccanica Chimica e dei Materiali – DIMCM) sull'attività: *“Proseguo dell'attività di Caratterizzazione, sulla base delle modifiche effettuate sul clean-up, del trattamento dei reflui prodotti dall'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo e individuazione di soluzioni migliorative per il trattamento e riduzione delle acque di lavaggio”*

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

L'accordo stipulato tra Sotacarbo e l'Università di Cagliari (DIMCM) prevede lo studio sulla riduzione e valorizzazione dei sottoprodotti generati dal lavaggio del Syngas nel sistema di Clean-up dell'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo.

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

## 1 Introduzione al progetto

Lo studio riguarda le attività a proseguo del progetto PAR 2017, effettuate in collaborazione con l'Università di Cagliari (dipartimento DIMCM) con lo scopo di individuazione possibili soluzioni per l'ottimizzazione della gestione dei reflui acquosi dell'impianto Dimostrativo di gassificazione della Sotacarbo S.p.A. Le attività sono state di carattere sperimentale, e proseguono nella direzione del trattamento in linea dei reflui durante l'esercizio dell'impianto.

Le prove sperimentali sono state condotte: presso l'impianto Dimostrativo, presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università degli Studi di Cagliari e presso l'impianto della Sotacarbo, con una stretta collaborazione tra il personale dell'università e quello della Sotacarbo.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Le attività sono state di carattere sperimentale, e proseguono nella direzione del trattamento in linea dei reflui durante l'esercizio dell'impianto. In particolare, sono state eseguite ulteriori prove sperimentali presso l'impianto della Sotacarbo, sulla linea di Clean-up, utilizzando la colonna pilota realizzata per le precedenti sperimentazioni.

Lo studio ha riguardato quindi la rimozione della frazione solubile dalle acque di lavaggio mediante adsorbimento. Nelle precedenti sperimentazioni state testate diverse tipologie di carboni, utilizzate come carica al gassificatore, altri carboni la cui utilizzazione è possibile o programmata, e carbone attivo commerciale. I risultati hanno orientato la scelta verso il carbone attivo, che è stato pertanto utilizzato in questa fase.

Le prove sono state condotte su una colonna di adsorbimento di 150 cm di altezza e 5 cm di diametro, realizzata nella precedente sperimentazione. Sono state utilizzate due portate, pari a 30ml/min e 100ml/min. La colonna è inserita in una derivazione secondaria del circuito di lavaggio, e lavora durante le normali fasi di marcia dell'impianto. Sono stati effettuati contemporaneamente dei campionamenti a monte e valle della colonna.

Per monitorare l'andamento del processo sono stati pertanto misurati l'assorbanza nel visibile (UV-Vis spectrophotometer) e il contenuto in solidi.

Per la misura dell'assorbimento, è stata individuata la regione di risposta lineare dell'assorbanza al variare della diluizione, alla lunghezza d'onda di 350 nm. Se necessario, i campioni erano diluiti, fino a ottenere valori di assorbanza compresi nell'intervallo di risposta lineare.

Il contenuto in solidi è stato ottenuto tramite filtrazione del campione, pesata del campione umido, essiccamento in stufa e successiva pesata del campione essiccato. Prove Batch con carbone Coke

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

Si è valutato inizialmente che i primi test non fossero andati a buon fine a causa dell'esiguità dei campioni e per tale motivazione è stata aumentata la quantità di carbone, in particolare è stata utilizzata una massa pari a 10g di carbon Coke nei medesimi volumi di refluo utilizzati nelle prove precedenti e i campioni sono stati lasciati in agitazione per 2 giorni, ma i risultati anche questa volta non sono stati soddisfacenti.

### 3 Conclusioni

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

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

Il carbone attivo esausto potrebbe essere utilizzato in alimentazione al gassificatore come combustibile.

A supporto di tale teoria sono state effettuate delle analisi sui campioni di carboni attivi utilizzati, risultati sono stati i seguenti:

Sample Name	Moisture %	Volatile %	Ash %	Fixed Carbon %	Volatile Dry %	Ash Dry %	HHV MJ/Kg	LHV <sub>0</sub> MJ/Kg	LHV MJ/Kg
Iniziale	3.62	2.89	14.43	79.07	3.00	14.97	27.56	27.48	26.39
Esausto	29.75	6.60	7.58	56.08	9.40	10.80	28.06	27.35	18.47

Si nota come i valori non grandi subiscono variazioni a seguito dell'utilizzo in colonna, a parte l'ovvio risultato relativo al contenuto di umidità.

I risultati sono pertanto incoraggianti, e rendono possibile una futura implementazione in scala reale del sistema di trattamento studiato.



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

Lo studio è la prosecuzione delle attività già svolte con lo scopo di individuazione possibili soluzioni per l'ottimizzazione della gestione dei reflui acquosi dell'impianto pilota di gassificazione della Sotacarbo S.p.A. Le attività sono state di carattere sperimentale, e proseguono nella direzione del trattamento in linea dei reflui durante l'esercizio dell'impianto, già oggetto della precedente ricerca. In particolare, sono state eseguite ulteriori prove sperimentali presso l'impianto della Sotacarbo, sulla linea di Clean-up, utilizzando la colonna pilota realizzata per le precedenti sperimentazioni.

Lo studio ha riguardato quindi la rimozione della frazione solubile dalle acque di lavaggio mediante adsorbimento. Nelle precedenti sperimentazioni state testate diverse tipologie di carboni, utilizzate come carica al gassificatore, altri carboni la cui utilizzazione è possibile o programmata, e carbone attivo commerciale. I risultati hanno orientato la scelta verso il carbone attivo, che è stato pertanto utilizzato in questa fase.

Le prove sono state condotte su una colonna di adsorbimento di 150 cm di altezza e 5 cm di diametro, realizzata nella precedente sperimentazione. Sono state utilizzate due portate, pari a 30ml/min e 100ml/min. La colonna è inserita in una derivazione secondaria del circuito di lavaggio, e lavora durante le normali fasi di marcia dell'impianto.

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

Per monitorare l'andamento del processo sono stati pertanto misurati l'assorbanza nel visibile (UV-Vis spectrophotometer) e il contenuto in solidi.

Per la misura dell'assorbimento, è stata individuata la regione di risposta lineare dell'assorbanza al variare della diluzione, alla lunghezza d'onda di 350 nm. Se necessario, i campioni erano diluiti, fino a ottenere valori di assorbanza compresi nell'intervallo di risposta lineare.

Il contenuto in solidi è stato ottenuto tramite filtrazione del campione, pesata del campione umido, essiccamento in stufa e successiva pesata del campione essiccato.



## Risultati

Di seguito sono riportati i risultati relativi alle due prove, come assorbanza a monte e a valle della colonna.

Prova a 30 ml/min

t min	monte	valle	Differenza	Rimozione percentuale
0	15.9	0.439	15.461	97.2%
15	14.28	0.258	14.022	98.2%
30	15.34	0.125	15.215	99.2%
45	15.3	0.045	15.255	99.7%
60	17.85	0.07	17.78	99.6%
75	18.26	0.066	18.194	99.6%
90	18.44	0.073	18.367	99.6%
105	19	0.08	18.92	99.6%
120	20.56	0.076	20.484	99.6%
135	20.7	0.119	20.581	99.4%
150	21.75	0.098	21.652	99.5%
165	21.91	0.295	21.615	98.7%
180	21.3	1.867	19.433	91.2%
195	22.65	2.997	19.653	86.8%
210	22.76	3.3204	19.4396	85.4%
225	22.8	5.54	17.26	75.7%
240	24.32	5.456	18.864	77.6%
255	22.91	7.2003	15.7097	68.6%
270	23.67	8.991	14.679	62.0%
300	21.7	11.6176	10.0824	46.5%



Prova a 100 ml/min

t min	monte	valle	Differenza	Rimozione percentuale
0	2.254	0.442	1.812	80.4%
10	2.237	0.471	1.766	78.9%
20	2.197	0.595	1.602	72.9%
30	2.237	0.735	1.502	67.1%
40	2.233	0.811	1.422	63.7%
50	2.295	0.892	1.403	61.1%
60	2.24	0.924	1.316	58.8%
70	2.327	0.975	1.352	58.1%
80	2.39	1.121	1.269	53.1%
90	2.247	1.182	1.065	47.4%
100	2.362	1.13	1.232	52.2%
110	2.276	1.142	1.134	49.8%

Il contenuto in solidi è congruente con l'andamento dell'assorbanza

In figura, è riportato l'andamento dell'assorbanza in funzione del tempo per la prova 2, che è stata condotta in condizioni più facilmente utilizzabili in impianto rispetto alla 1.

Dai valori ottenuti, è possibile una prima stima dei parametri da utilizzare per il dimensionamento dell'impianto in scala reale.

Utilizzando gli stessi valori di velocità del liquido, l'area della colonna in scala di impianto può essere ottenuta dal rapporto delle portate da:

$$\frac{A_{pilot}}{A_{impianto}} = \frac{Q_{pilot}}{Q_{impianto}}$$

Dove A e Q sono le superfici perpendicolari al flusso e le portate volumetriche, e i pedici rappresentano le scale dell'impianto.

L'area del sistema in scala d'impianto può essere ovviamente ripartita su più colonne.



Per quanto riguarda i tempi di rigenerazione, possiamo fare riferimento ai dati in figura.

Dall'andamento e considerando il valore in ingresso dell'assorbanza, possiamo valutare un tempo di rigenerazione (intervallo tra un ricambio del letto e l'atro) pari a circa 120 min.

Si tratta di un valore relativamente basso, ma dobbiamo considerare l'altezza del letto, che potrebbe essere aumentata nel passaggio in scala d'impianto.



## Conclusioni

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

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

Una volta che il carbone attivo sarà esausto è possibile prevedere il ricircolo, in tutto o in parte, dello stesso come parte dell'alimentazione al gassificatore. A tal fine sono state eseguite le analisi relative al contenuto di acqua e al potere calorifico del carbone esausto.

I risultati sono i seguenti:

Sample Name	Moisture %	Volatile %	Ash %	Fixed Carbon %	Volatile Dry %	Ash Dry %	HHV MJ/Kg	LHV <sub>0</sub> MJ/Kg	LHV MJ/Kg
Iniziale	3.62	2.89	14.43	79.07	3.00	14.97	27.56	27.48	26.39
Esausto	29.75	6.60	7.58	56.08	9.40	10.80	28.06	27.35	18.47

Si può osservare che i valori non grandi subiscono variazioni a seguito dell'utilizzo in colonna, a parte l'ovvio risultato relativo al contenuto di acqua.

I risultati sono pertanto incoraggianti, e rendono possibile una futura implementazione in scala reale del sistema di trattamento studiato.