

ENEA

Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi sperimentali sulla gassificazione del carbone

A. Assettati, C. Bassano, P. Deiana, G. Ricci, M. Subrizi



Report RSE/2009/202



Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi sperimentali sulla gassificazione del carbone

A. Assettati, C. Bassano, P. Deiana, G. Ricci, M. Subrizi

ANALISI SPERIMENTALI SULLA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

A. Assettati, C. Bassano, P. Deiana, G. Ricci, M. Subrizi (ENEA)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone. Sviluppo di tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

INDICE

1. Introduzione	3
2. Prove in piccola scala sul mini impianto GESSYCA	4
2.1 <i>Descrizione dell'impianto</i>	4
2.2 <i>Strumentazione: acquisizione e controllo dei parametri operativi.....</i>	5
2.3 <i>Strumentazione: analisi gas</i>	7
2.4 <i>Attività svolte.....</i>	8
2.5 <i>Risultati e dati sperimentali.....</i>	11
3. Prove su scala maggiore nell'impianto ENEA/Sotacarbo	15
3.1 <i>Descrizione degli impianti.....</i>	16
3.2 <i>Strumentazione: acquisizione e controllo dei parametri operativi.....</i>	22
3.3 <i>Strumentazione: analisi gas</i>	23
3.4 <i>Attività svolte.....</i>	24
3.5 <i>Risultati e dati sperimentali.....</i>	25
4. Conclusioni.....	29
5. Bibliografia.....	30

1. Introduzione

Il presente rapporto descrive le attività di sperimentazione dei processi di gassificazione del carbone effettuate presso il C. R. ENEA di Casaccia e presso il Centro Ricerche Sotacarbo sugli impianti della Piattaforma Sperimentale per la Produzione di Idrogeno ed Energia Elettrica svolte nell'ambito della Ricerca di Sistema nell'Area PRODUZIONE E FONTI ENERGETICHE, gruppo tematico CARBONE PULITO, relativamente al tema: “5252 - Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”. Coerentemente con le finalità e l'articolazione delle attività descritte nel documento “Piano Annuale di realizzazione 2006”, le attività sperimentali sono state condotte perseguendo l'obiettivo del miglioramento dei processi di produzione di syngas mediante gassificazione di carbone a varie granulometrie. In particolare esse sono state sviluppate nell'ambito del progetto per fornire dati utili all'ottimizzazione di componenti e sistemi.

Il lavoro svolto ha riguardato due ambiti principali relativi a:

- a) Prove in piccola scala sul mini impianto GESSYCA
- b) Prove in scala più significativa sull'impianto ENEA/Sotacarbo

Il dettaglio dei test eseguiti comprende l'utilizzo di carbone di legna, carbone Sulcis, carbone di importazione Sudafricano e coke metallurgico. Altre prove hanno riguardato antracite russa di importazione. Entrambi gli impianti sono dotati di sensoristica industriale, risultano altresì dotati di sistemi di acquisizione e controllo sia automatico che manuale con registrazione dei dati e parametri di interesse in continuo. Sono infine equipaggiati con sistemi di analisi che effettuano il monitoraggio del gas di sintesi prodotto caratterizzandone la composizione al variare del tempo.

Lo svolgimento delle attività con l'approfondimento di diversi aspetti ha consentito di determinare alcuni punti di funzionamento caratteristici degli impianti funzionanti in gassificazione con anidride carbonica come agente gasificante. Le attività hanno riguardato una prima fase di individuazione degli opportuni metodi di prova, seguita dalla preparazione dei campioni di carbone e dalla messa a punto degli impianti con test a freddo. A valle di un primo test del sistema di start up si è proceduto ad avviare gli impianti con diverse prove. L'obiettivo dichiarato e raggiunto è quello di realizzare e caratterizzare la gassificazione del carbone con CO₂ tra gli agenti gassificanti.

2. Prove in piccola scala sul mini impianto GESSYCA

Le attività in parola sono state svolte presso il Centro Ricerche ENEA di Casaccia, dove è stato allestito un **GE**neratore **S**perimentale di **SY**ngas da **CA**rbone. In breve si tratta di un mini-impianto di gassificazione del tipo updraft dotato di sensoristica industriale, di sistemi di acquisizione e controllo (sia automatico che manuale) dei principali parametri operativi e di un sistema di analisi gas che effettua il monitoraggio in continuo del gas di sintesi prodotto. Di seguito viene descritto sinteticamente sia dal punto di vista dell'hardware che da quello di diagnostica e controllo. Vengono quindi illustrate le attività svolte e i risultati ottenuti.

2.1 Descrizione dell'impianto

L'impianto pilota è costituito da un gassificatore controcorrente, di potenzialità pari a circa 10÷30kW termici, equipaggiato con una sezione di trattamento del gas prodotto costituita da un ciclone, un filtro e un bruciatore. L'impianto è riportato nelle figure sottostanti.



Fig. 1 – Impianto mini gassificatore GESSYCA presso il C.R. ENEA Casaccia

Il combustibile, in pezzatura intorno al centimetro, è alimentato in continuo mediante un dosatore volumetrico costituito da un sistema a coclea motorizzata gestito da inverter. Il gassificatore opportunamente coibentato, può essere alimentato, tramite un apposita rampa sia con vapore, prodotto da una caldaia dedicata, che con diversi agenti gassificanti quali aria, ossigeno e CO₂. L'estrazione delle ceneri è resa possibile da una valvola stellare posizionata sul fondo, mentre l'avviamento è realizzato tramite un innesco automatico attivato da remoto.

L'alimentazione degli agenti gassificanti è garantita da diverse linee di adduzione dei gas di processo e purge, collegate tramite riduttori di pressione alle opportune bombole e alla rete di aria

opportune regolazioni, sia in manuale che in automatico, durante il normale funzionamento dell'impianto.

Il codice così fatto, sviluppato su sistema operativo Windows XP, opera tramite protocollo TCP/IP facendo dialogare un PC portatile con una batteria di schede di acquisizione dati connesse ai diversi sensori. Lo storico di tutte le variabili di comando e di tutti i segnali trasmessi dagli strumenti vengono registrati in un foglio elettronico e sono quindi subito disponibili per le necessarie elaborazioni previste dalla campagna di misura.

Tipologia di gassificatore	A letto fisso controcorrente
Potenzialità	10÷30 kW _{th}
Rimozione delle ceneri	Continuo / Manuale
Dimensione pezzatura carbone	3 ÷ 20 mm
Caricamento	Continuo
PCI medio del syngas	4÷10 MJ/Nm ³
Temperatura massima	1050 ÷ 1100°C
Capacità della tramoggia	0,03 m ³
Portata di syngas	4÷12 Nm ³ /h
Portata di carbone	3÷5 kg/h
Efficienza media di gassificazione	> 75%

Tab. 1 - Principali caratteristiche tecniche del gassificatore updraft

L'hardware è composto da più schede elettroniche collegate tra loro su barra DIN in un quadro dedicato. La scheda madre viene collegata al PC tramite un cavo di rete. Essa è dotata di un processore che consente il funzionamento in isola dato che può tenere in memoria il codice di regolazione e controllo opportunamente realizzato. Le restanti schede, dotate di morsettiere di collegamento, sono capaci di trattare segnali analogici e digitali, sia in ingresso che in uscita oltre che segnali da termocoppie e termoresistenze.

Tutti i segnali analogici sono del tipo in corrente o in tensione. Per avere sul pannello di supervisione la lettura di tutte le variabili di impianto quali portate gas, numero giri motore coclea, pressioni etc. è stata necessaria la conversione via software dei dati campionati utilizzando la giusta funzione di trasferimento ottenuta sulla base dei dati di targa dei singoli strumenti.

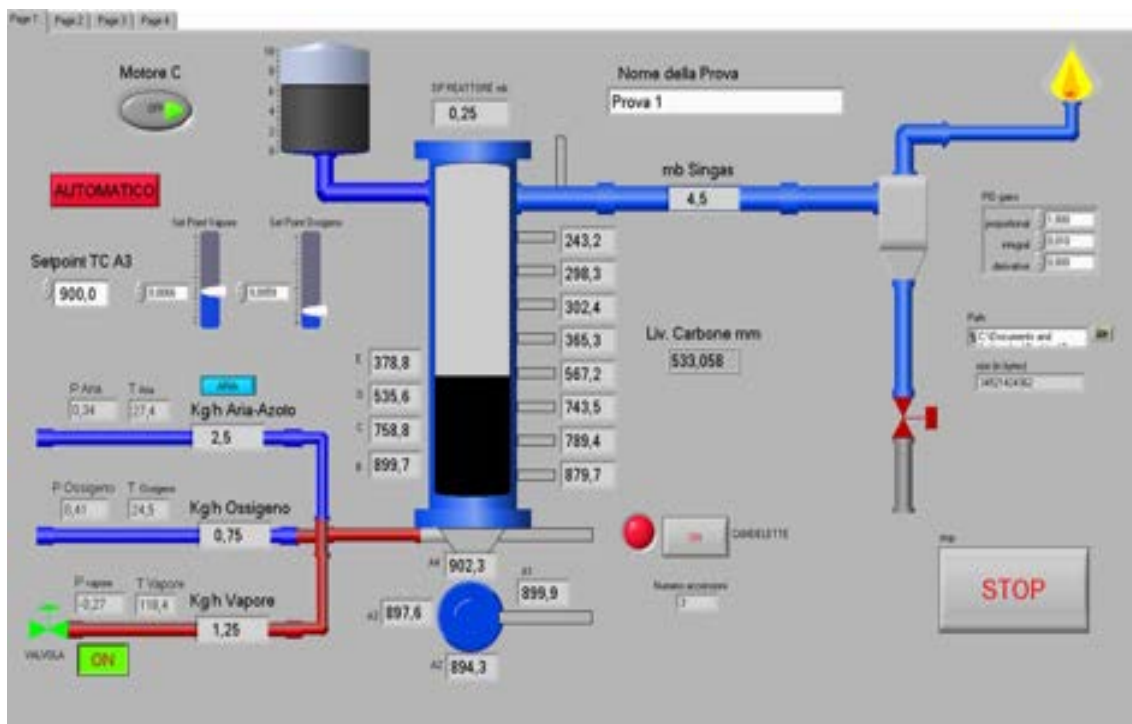


Fig. 2 - Pagina principale mostrante il sinottico di impianto

Come riportato in Fig. 2, la pagina principale di sinottico permette di avere sotto controllo tutti i dati strumentali in tempo reale e di controllare in automatico/manuale il processo nel suo complesso con semplicità e sicurezza. Una possibilità ulteriore è data dalla presenza di più pagine che mostrano gli andamenti storici dei dati sensibili ed eventuali allarmi per il blocco di processo in caso di anomalie/avarie. Il sistema è molto versatile in quanto permette di aggiungere ulteriormente componentistica e strumentazione da campo, di effettuare rapidamente modifiche software ad hoc. Nello specifico la strumentazione permette di acquisire e controllare un insieme di informazioni riguardanti il processo di gassificazione quali: il profilo di temperatura lungo l’asse del reattore, le portate gas di alimentazione ed il consumo del carbone mediante un misuratore di livello, nonché la misura di portata e temperatura del syngas prodotto.

2.3 Strumentazione: analisi gas

L’impianto è equipaggiato con un sistema di misura in continuo della composizione dei gas prodotti attraverso l’utilizzo di una linea di campionamento on line che si interfaccia con un microgascromatografo portatile Varian.

Il micro-GC permette l'analisi qualitativa e quantitativa delle specie costituenti il syngas prodotto, monitorando l'andamento nel tempo dei principali prodotti del processo di gassificazione. Si tratta di uno strumento compatto e portatile dotato di filtri, di sistema di aspirazione, di due colonne di separazione gas e di un rilevatore TCD.



Fig. 3 – Micro gas cromatografo

In particolare la linea di campionamento è realizzata attraverso una serie di trappole fredde in modo da evitare che composti indesiderati quali tar e condense possano nuocere alla sensibilità dello strumento.

2.4 Attività svolte

L'attività sperimentale svolta, sull'impianto pilota appena descritto, si è posta come finalità l'approfondimento degli aspetti tecnologici e sperimentali del processo di gassificazione del carbone con CO₂, per definirne problematiche e vantaggi, in sinergia con quanto ottenuto da attività di modellazione e da attività sperimentali su scala molto più piccola (laboratorio TGA c/o ENEA) o su scala maggiore come riportato nel seguito del rapporto.

Si sono inizialmente effettuate le verifiche funzionali dei principali componenti dell'impianto di cui si è valutato il corretto esercizio. A tale proposito si è testato il sistema di avviamento, il generatore

di vapore e il sistema di estrazione delle ceneri che si è andato a modificare per ovviare alle problematiche scaturite dai fenomeni di sinterizzazione. Altre migliorie hanno riguardato il bruciatore pilota e il contenimento della fiamma di smaltimento gas con camino e ugello ad hoc predisposto attraverso la verifica effettuata con un software di simulazione fluido dinamica.

Si è inoltre testato il funzionamento della parte hardware del sistema di acquisizione e controllo dei principali parametri operativi caratterizzanti il processo, nonché si è affinata la linea di campionamento in modo da intercettare, a monte del micro-GC, composti quali TAR, acqua e particolato.

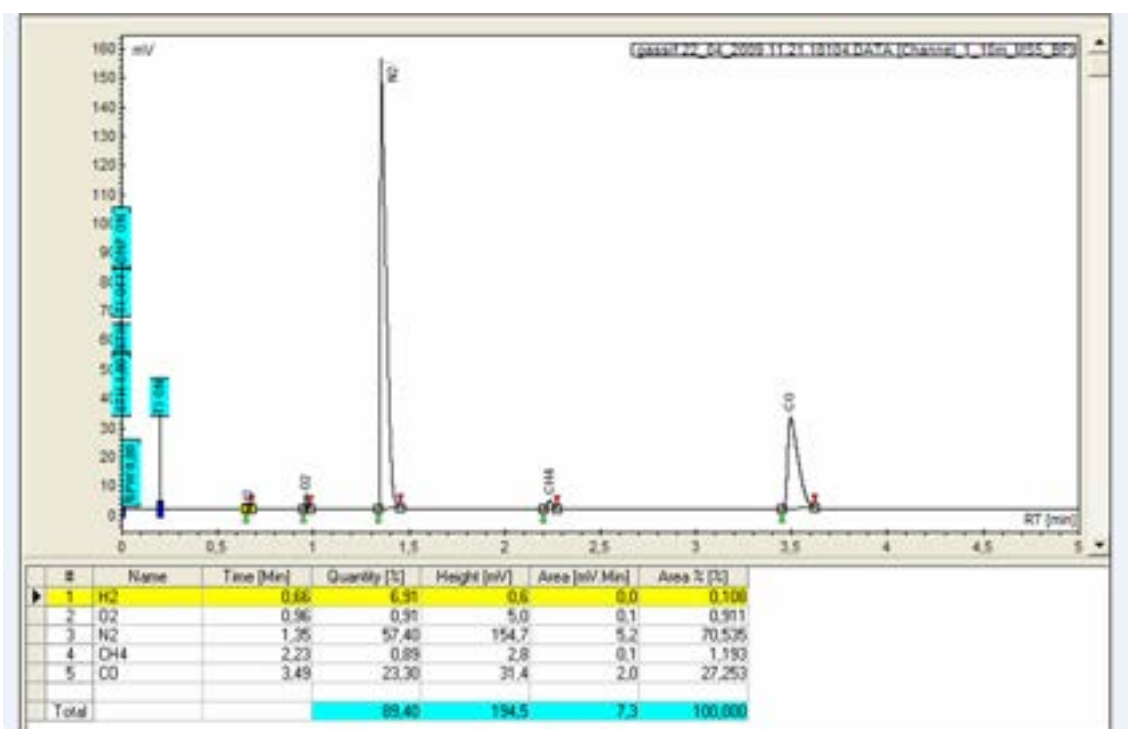


Fig. 4 – Cromatogramma relativo ad un sessione di analisi di prova

Tra le attività preliminari all’esercizio, si è messa a punto un procedura di funzionamento del micro-GC con lo scopo di rilevare nei range di composizione corretti le specie di interesse. In particolare si è definito il tempo di campionamento, il carrier gas più idoneo e le condizioni operative quali pressioni e temperature di iniettori e colonne. A titolo di esempio si riporta in Fig. 4 un cromatogramma risultante dai test di prova dello strumento.

Infine si è dotato il gassificatore di una serie di termocoppie posizionate radialmente sulla parte esterna del mantello con l’obiettivo di monitorare un possibile aumento anomalo della temperatura in prossimità della zona di alimento degli agenti gassificanti.

A valle delle verifiche funzionali si è avviata la fase sperimentale di test dell’impianto su carboni di vario tipo (Sulcis, Coke, antracite russo) con differenti tipologie di agenti gassificanti quali vapore,

ossigeno, aria e CO₂; l'attività sperimentale condotta si è basata su una preventiva valutazione dei parametri sperimentali da variare, in modo da definire le procedure con cui eseguire le prove.



Fig. 5 – Modifiche sul reattore di gassificazione

Attraverso l'attività di sperimentazione si è caratterizzato il processo e definite le modalità e i principali parametri di processo con cui operare per il raggiungimento delle condizioni di esercizio ottimali e stazionarie; si sono inoltre valutati i tempi e le modalità di risposta del sistema al variare dei parametri di ingresso quali la tipologia di agenti gassificanti e la tipologia di carbone.



Fig. 6 – Nuove linee di adduzione gas equipaggiate con misura di temperature, pressioni e portate



Fig. 6 – Verifiche funzionali sull'impianto

2.5 Risultati e dati sperimentali

A titolo di esempio si riportano i risultati sperimentali ottenuti durante una delle prove di esercizio dell'impianto.

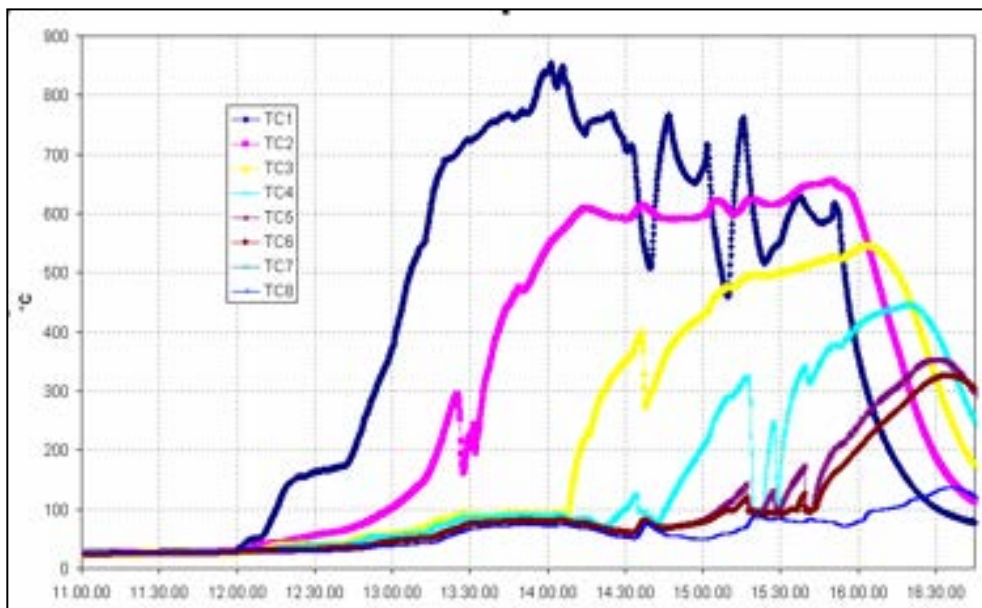


Fig. 7– Andamento delle temperature nel reattore durante una prova sperimentale

Nella figura precedente sono indicati gli andamenti temporali dei valori di temperatura forniti dalle termocoppie posizionate lungo l'altezza del reattore in ordine crescente dal basso verso l'alto. Tali valori riportano un iniziale transitorio dovuto all'accensione e all'avviamento dei processi di gassificazione fino a quando anche la temperatura della zona più alta del letto raggiunge valori intorno i 300°C. Segue un andamento discontinuo essenzialmente dovuto a variazioni nella tipologia e portata degli agenti gassificanti fino alla fase di spegnimento con un generale decrescere dei valori di temperatura.

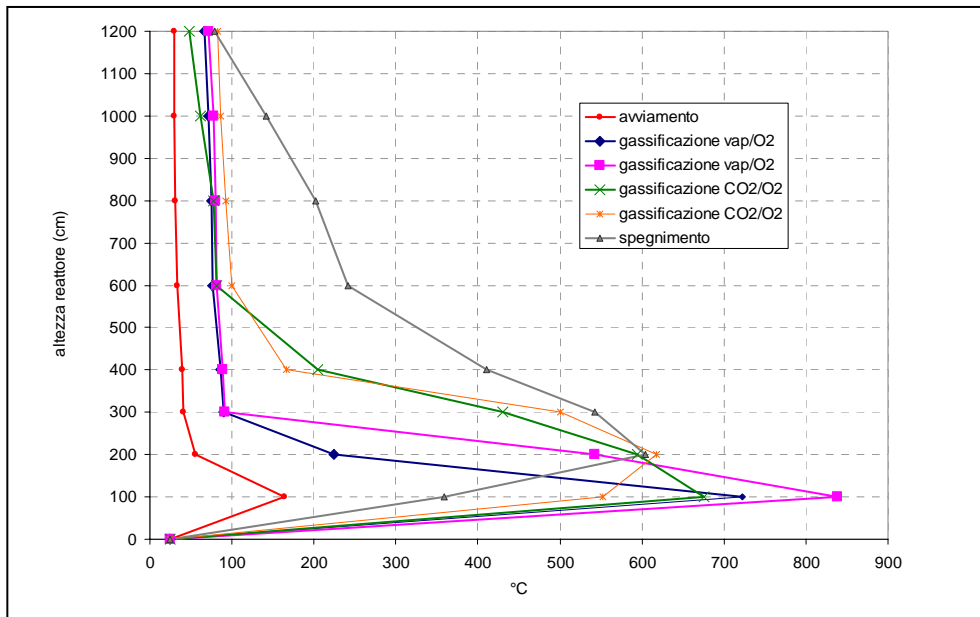


Fig. 8– Confronto delle temperature lungo l’asse del reattore nel caso di alimentazioni gas differenti

A partire dai dati registrati si può visualizzare istante per istante il profilo di temperatura lungo l'altezza del reattore come riportato in figura 8. per differenti fasi di prova. Dal profilo di temperatura si deduce che la temperatura massima raggiunta si è mantenuta al di sotto dei 900°C assicurando nel tempo un funzionamento del gassificatore in sicurezza e un innalzamento in quota della zona di reazione durante lo svolgimento della prova a causa del funzionamento in batch. Da un primo confronto tra le curve di temperatura interne nei casi di gassificazione con ossigeno e vapore e ossigeno e CO2 si osserva invece una attenuazione dei picchi caldi nella parte bassa con una redistribuzione del campo termico come mostrato nella figura sottostante.

In generale le condizioni operative e la modalità di conduzione della prova sono state definite sulla base di conoscenze teoriche e esperienze precedentemente maturate con il fine dichiarato di ottenere condizioni stabili dell'esercizio del gassificatore. Durante l'intera prova sono stati registrati attraverso il sistema di acquisizione e controllo i principali parametri operativi sia di input che di output quali: temperature, pressioni e portate degli agenti gassificanti.

Si riporta di seguito l'andamento temporale della composizione del syngas prodotto che si riferisce ad una prova di esercizio del gassificatore.

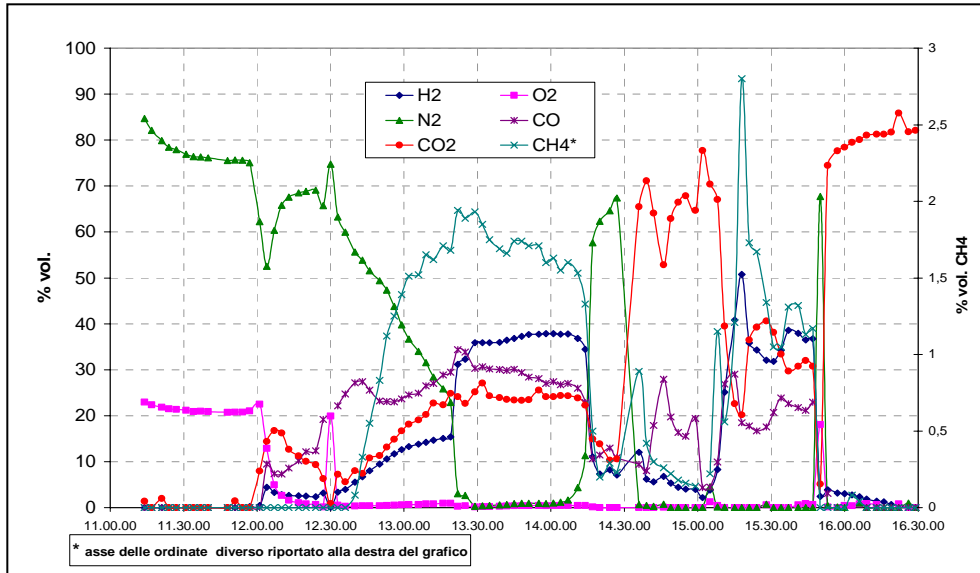


Fig. 9– Andamento temporale della composizione del syngas durante una prova

Attraverso il monitoraggio qualitativo sia visivo che acustico della fiamma nel bruciatore si è stimato l'esercizio o meno in gassificazione rispetto alla fase iniziale di avviamento e alla fase finale di spegnimento.



Fig. 10 – Torcia di smaltimento syngas

La conduzione è avvenuta secondo le seguenti fasi di funzionamento:

- start up ed accensione mediante l'adduzione di aria che ha portato il gassificatore alla temperatura di esercizio.
- gassificazione con agenti gassificanti vapore/O₂, mantenendo stabile il regime di gassificazione con produzione di syngas (tenore di idrogeno pari a quasi il 40 %) di buona qualità energetica che ha determinato un comportamento quasi stazionario con una fiamma stabile nel bruciatore.
- gassificazione con miscela CO₂/O₂, durante la quale si è registrato l'andamento nel tempo della reazione di Boudouard, monitorando il quantitativo di CO sviluppato e la CO₂ consumata.

3. Prove su scala maggiore nell'impianto ENEA/Sotacarbo

Le attività in parola sono state svolte presso gli impianti della Piattaforma Pilota nel Centro Ricerche Sotacarbo situato in prossimità del bacino minerario del Sulcis nel sud ovest Sardegna e più in particolare a Carbonia in località Ex Miniera di Serbariu.

Le attività sono state svolte, in stretto coordinamento tra personale Sotacarbo e ENEA ad hoc distaccato presso la Piattaforma Pilota. Il campo di sperimentazione si è concentrato sul processo di gassificazione con immissione di ossigeno e CO₂ nel fluido gassificante. La sperimentazione è stata svolta nell'impianto da laboratorio opportunamente modificato e integrato, sostituendo via l'aria gassificante con la miscela di O₂ e CO₂, e cercando di raggiungere, di volta in volta, lo stato stazionario monitorato mediante l'analisi delle temperature e della composizione del syngas, mediante un gas-cromatografo portatile. Ulteriori prove sono state fatte per quanto riguarda il trattamento del syngas prodotto, che è stato poi inviato ad un motore a combustione interna equipaggiato con un generatore elettrico da 30 kVA.

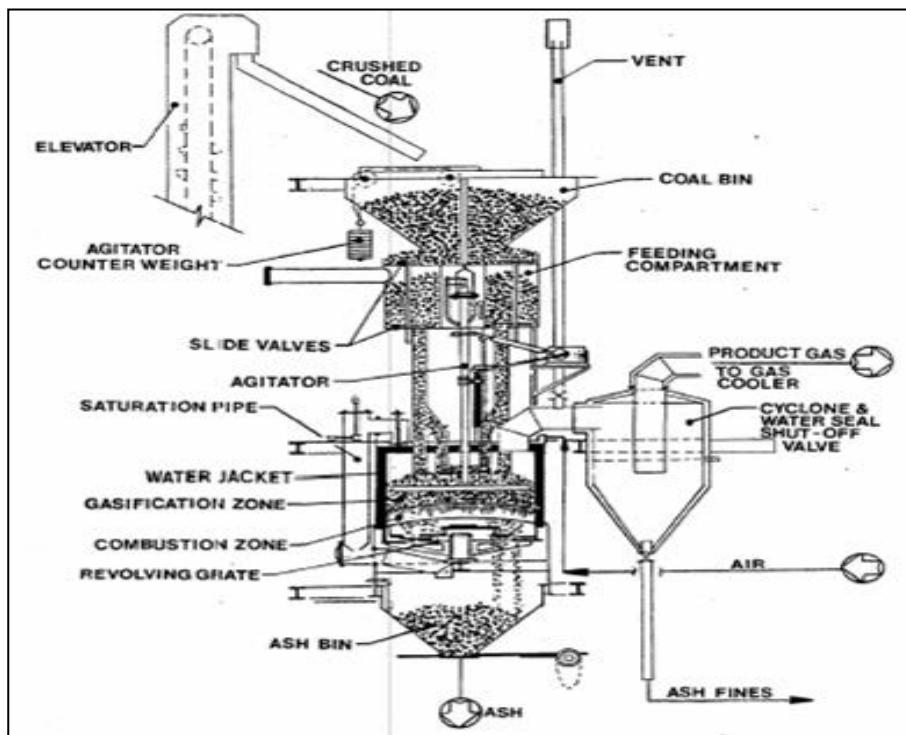


Fig. 11 – Gassificatore del tipo Wellmann-Galusha: schema di massima.

3.1 Descrizione degli impianti

La Piattaforma Pilota ENEA Sotacarbo è composta da due impianti basati su reattori di gassificazione a letto fisso up-draft. Un primo impianto pilota, di taglia pari a 700 kg/h di carbone, per circa 5 MWt, si avvale della presenza di un sistema di alimentazione e dosaggio automatizzato, di un gassificatore atmosferico a griglia rotante del tipo Wellmann-Galusha, di un sistema di prima depurazione del syngas prodotto basato su torri di lavaggio a flusso equicorrente e di una torcia di smaltimento gas. Un secondo impianto, di taglia pari a 35 kg/h di carbone, per circa 200 kWt, è equipaggiato con un gassificatore di tipo adiabatico con griglia mobile e doppia linea di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica.



Fig. 12– Panoramica degli impianti ENEA/Sotacarbo Piattaforma Pilota e dettaglio Imp. Laboratorio

Impianto pilota

Il sistema alimentazione del carbone è stato concepito per essere alimentato con combustibili forniti in big bag da circa 1 m³ (circa 850 kg) ciascuno e in pezzatura idonea all'esercizio del gassificatore pilota (6-50 mm). Il sistema di alimentazione del carbone all'impianto è costituito da un paranco disposto a monte del gassificatore, una tramoggia svuota big bag, una tramoggia polmone e un sistema automatico di dosaggio del carbone; tale sistema è dotato di un'apparecchiatura per l'abbattimento delle polveri costituita da un ventilatore aspirante, da un filtro a maniche e da una tramoggia di raccolta polveri. Durante il funzionamento, i big bag vengono prelevati dal parco carbone mediante un carrello elevatore, posizionati in prossimità del paranco e successivamente trasportati e posizionati sulla tramoggia di carico, avente un volume di circa 1 m³, disposta in quota e collegata mediante flangia di accoppiamento alla tramoggia polmone e al sistema di dosaggio posizionati al di sopra del gassificatore pilota. L'apertura del big bag viene eseguita manualmente dall'operatore, che accede al sacco tramite un portello, disposto nella parte inferiore della tramoggia.

La tramoggia è dotata di un dispositivo di percussione automatico e di vibrazione per facilitare il flusso del carbone e di una presa di depolverazione per l'aspirazione delle polveri che si generano durante la movimentazione del combustibile. Il combustibile uscente dalla tramoggia polmone viene opportunamente dosato e convogliato al gassificatore pilota. L'alimentazione al reattore di gassificazione avviene dall'alto attraverso quattro differenti punti di immissione. Il gassificatore viene inoltre alimentato sotto griglia con aria (agente gassificante) e vapore (moderatore delle reazioni di gassificazione e della temperatura di processo). All'uscita del reattore si ha un flusso di syngas grezzo prodotto di circa 2500 Nm³/h e uno di ceneri allo scarico pari a circa 100 kg/h che vengono rimosse dal basso allo stato secco e opportunamente stoccate e inviate allo smaltimento autorizzato. Il gassificatore è dotato di due differenti sistemi di raffreddamento. Il primo opera direttamente sul reattore mediante una camicia d'acqua a evaporazione connessa a un impianto di raffreddamento a circuito chiuso, utilizzante acqua demineralizzata. Il secondo insiste invece sullo stirrer, ovvero l'agitatore meccanico interno al gassificatore, che viene refrigerato mediante acqua fluente in un sistema di raffreddamento a ciclo semichiuso.

Il syngas prodotto dal gassificatore viene a valle inviato a una torre di lavaggio (scrubber) che ne riduce la temperatura (fino a circa 80 °C) e abbate le polveri, i tar e l'acido cloridrico (HCl) in esso contenuti. L'acqua di lavaggio dello scrubber, contenente le polveri, il tar e l'HCl rimossi dal syngas, viene raccolta nel fondo dello stesso scrubber e in un serbatoio ausiliario, per essere in gran parte ricircolata attraverso un sistema di pompe e filtri. Il gas trattato viene quindi inviato previa analisi e caratterizzazione allo smaltimento in torcia che opera una combustione pressoché completa dello stesso e consentendo l'immissione in atmosfera dei gas combusti attraverso un camino.

Impianto laboratorio

L'impianto in scala da laboratorio, oltre alle sezioni di caricamento del combustibile e di gassificazione, comprende un sistema di depolverazione a freddo del syngas che viene poi inviato a due differenti linee di trattamento:

- una linea di trattamento a freddo del syngas, comprendente un apparecchiatura di desolfurazione a freddo, completata dalla sezione di utilizzo con produzione di energia elettrica costituita da un motore a combustione interna;
- una linea di trattamento a caldo finalizzata alla produzione di idrogeno, comprendente un sistema di desolfurazione a caldo, un sistema integrato di CO-shift e separazione della CO₂, e un sistema di purificazione dell'idrogeno.

Il sistema di alimentazione del combustibile dell'impianto da laboratorio è analogo al sistema dell'impianto pilota, ed è composto da un paranco disposto a monte del gassificatore, una tramoggia

di carico, una tramoggia polmone e un sistema automatico di dosaggio del carbone dotato di un'apparecchiatura per l'abbattimento delle polveri costituita da un ventilatore aspirante, da un filtro a maniche e da una tramoggia di raccolta polveri.



Fig. 13– Impianto Laboratorio: schema semplificato del processo di produzione e trattamento syngas

Il gassificatore da laboratorio è stato realizzato in maniera semplificata con pareti in refrattario, griglia mobile e un unico punto di alimentazione per il combustibile immesso attraverso un doppio passaggio attraverso una rotocella ed una valvola a ghigliottina. L'alimentazione del gassificatore viene operata con il combustibile immesso dall'alto per effetto della gravità e con i flussi di gassosi degli agenti gassificanti (linee vapore, aria, ossigeno e ossigeno/CO₂) dal basso. In particolare un sistema di miscelazione consente la preparazione e l'alimentazione del gassificatore da laboratorio con una miscela di CO₂ e ossigeno di fissate concentrazioni e portate. In uscita si ha un flusso di syngas, pari a circa 100 Nm³/h, prevalentemente composto da azoto (nel caso si operi con aria), monossido di carbonio, idrogeno e CO₂. Le ceneri vengono estratte asciutte dal fondo del gassificatore.

Il syngas grezzo uscente dal gassificatore viene inviato a un sistema di pulizia costituito da un recipiente a tre torri montato su skid e composto da una colonna di lavaggio, una colonna a riempimento che fa da primo stadio di desolfurazione a freddo del syngas e un precipitatore elettrostatico a umido (WESP). All'interno dello scrubber il syngas viene raffreddato fino a una temperatura prossima ai 50 °C, quivi si realizza una prima rimozione di polveri, tar e HCl.

Il syngas uscente dallo scrubber è inviato a un primo stadio di desolfurazione a freddo costituito da un ulteriore sistema di lavaggio a riempimento che oltre alla desolfurazione parziale del syngas completa il processo di raffreddamento e saturazione. La circolazione del solvente di lavaggio viene effettuata con il controllo del pH che pilota l'aggiunta di soluzione di soda caustica per correggere l'acidità derivante dall'assorbimento di HCl e H₂S. A valle dell'assorbitore è presente un

precipitatore elettrostatico a umido, dove si ha la rimozione delle polveri e del tar residui, che recuperati sul fondo del precipitatore vengono raccolti insieme alle acque di lavaggio del primo stadio di desolfurazione.



Fig. 14– Impianto Laboratorio: dettaglio del gassificatore dei due reattori di cattura della CO₂.

All’uscita del precipitatore elettrostatico, il flusso di syngas viene suddiviso in due parti: uno stream (80%) è condotto verso il secondo stadio di desolfurazione a freddo e, successivamente, inviato al motore a combustione interna, mentre il restante 20% viene inviato, mediante una soffiante, alla linea di trattamento a caldo per la produzione dell’idrogeno.

Nell’assorbitore a freddo, costituito da una colonna a riempimento in PVC, il syngas entra in contatto con un liquido solvente, a base di soda e ipoclorito di sodio, che consente una rimozione dell’H₂S fino a concentrazioni dell’ordine di poche decine di ppm. All’uscita dell’assorbitore il syngas viene inviato direttamente a un gruppo elettrogeneratore equipaggiato con un motore a combustione interna che trascina un generatore da 30 kWe, per la produzione di energia elettrica.

Il 20% del syngas prodotto viene inviato, mediante una soffiante, ad un riscaldatore elettrico che lo riscalda fino a una temperatura compresa tra 300 e 550 °C: A valle il syngas caldo viene inviato a uno sistema di desolfurazione che opera l’assorbimento dell’H₂S e delle tracce di COS a temperatura elevata tramite sorbenti a base di ossidi metallici. Tale sistema è costituito da due reattori a letto fisso collegati in serie, uno opera l’assorbimento vero e proprio mentre l’altro lavora come “guardia”. I reattori sono preceduti da un reattore catalitico che converte la COS presente nel syngas in H₂S. Il syngas desolfurato, circa 20 Nm³/h, con un contenuto di composti solforati inferiore ai 10 ppm è successivamente inviato alla sezione di CO-shift.

Al fine di arricchire in idrogeno il syngas desolfurato, l'impianto prevede l'impiego di un sistema integrato di CO-shift in doppio stadio, ad alta e bassa temperatura. Il processo di CO-shift avviene all'interno di due reattori catalitici a letto fisso, utilizzando catalizzatori non piroforici a base di metalli nobili. Tale sistema consente, con un rapporto molare vapore/CO pari a circa 2,5, una conversione del monossido di carbonio in idrogeno e CO₂ superiore al 99%.

A valle la separazione della CO₂ dal syngas è realizzata con un processo di assorbimento effettuato mediante una soluzione acquosa a base di monoetanolamina, che ha luogo in un reattore a doppia membrana idrofoba-polimerica. In particolare, il gas immesso nel reattore dal fondo viene fatto diffondere nel solvente mediante una prima membrana. L'assorbimento dell'anidride carbonica si attua nel percorso di risalita delle microbolle. Il gas in uscita dal reattore attraversa una membrana idrofoba polimerica, che opera una separazione spinta delle particelle di liquido trascinate dal gas. Il solvente saturo viene successivamente stoccato temporaneamente e successivamente inviato alla rigenerazione esterna all'impianto.



Fig. 15– Impianto Laboratorio: dettaglio delle sezioni di desolforazione a caldo e CO shift

Con lo scopo di produrre una corrente con concentrazione di idrogeno superiore all'80% si effettua una depurazione ulteriore utilizzando un processo PSA (Pressure Swing Adsorption) che mediante l'ausilio di sorbenti solidi a base di zeoliti operanti alla pressione di 5 bar purifica l'idrogeno contenuto nel syngas. Il sistema comprende due reattori identici, operanti alternativamente come assorbitore e rigeneratore. L'idrogeno così prodotto può essere utilizzato per arricchire il syngas proveniente dal secondo stadio di desolforazione a freddo, da inviare al motore.

Anche l'impianto da laboratorio è dotato di una torcia avente lo scopo di smaltire il syngas prodotto durante i transitori e nelle campagne sperimentali nelle quali questo non viene utilizzato per l'alimentazione del motore a combustione interna.

Gli impianti pilota e da laboratorio, per poter funzionare, hanno bisogno di una serie di strutture e apparecchiature ausiliarie, quali il parco carbone, il sistema di stoccaggio e distribuzione GPL e di gas quali azoto, idrogeno, ossigeno, e altri gas tecnici, il sistema di aspirazione polveri e le caldaie.

Nella cornice di attività relative al progetto la Piattaforma Pilota è stata completata attraverso alcune integrazioni impiantistiche necessarie sia per renderla rispondente a maggiori esigenze di sicurezza e flessibilità operativa, che per adeguarla alle necessità legate allo sviluppo delle sperimentazioni sulla gassificazione del carbone mediante CO₂ come agente gassificante. In particolare è stato necessario realizzare un sistema di miscelazione che consenta l'immissione, all'interno del gassificatore da laboratorio, della miscela O₂/CO₂ necessaria alla sperimentazione. Tale sistema consente di introdurre, tramite la linea di adduzione dell'ossigeno (già presente), la miscela gassificante.



Fig. 16 – Dettaglio miscelatore ossigeno e CO₂

Altre integrazioni impiantistiche hanno consentito di completare la Piattaforma Pilota e renderla maggiormente flessibile per l'esecuzione di nuove sperimentazioni. In particolare è stato realizzato il sistema di campionamento e analisi syngas, sono stati effettuati l'adeguamento della sala controllo con integrazione del sistema di regolazione e controllo, l'installazione del comando di emergenza, la valutazione del rischio di esplosione, il completamento dell'impianto antincendio e di quello di terra con le misure di tensione di passo e di contatto. Sono stati realizzati gli impianti di stoccaggio temporaneo dei reflui, le modifiche a completamento del sistema di adduzione acque e le opere civili relative ai basamenti per vasche e tubazioni.

3.2 Strumentazione: acquisizione e controllo dei parametri operativi

L'intero impianto è dotato di un sistema di acquisizione e controllo dei principali parametri operativi del processo. Il sistema completo, comprendente tutti gli organi e dispositivi necessari al funzionamento manuale e/o automatico, controlla e gestisce tutte le apparecchiature e si interfaccia con eventuali altri sistemi di automazione tramite sistemi di input/output fisici e/o di rete. La funzione di controllo è quella di coordinamento e segnalazione di tutto il sistema in oggetto, effettua pertanto tutto il controllo degli azionamenti, le sequenze di configurazione di impianto e le sequenze di messa in sicurezza di impianto, la gestione degli interblocchi, la visualizzazione sinottica ed il coordinamento degli stati di tutti i sottosistemi interessati allo svolgimento della funzione dell'impianto nella sua globalità.

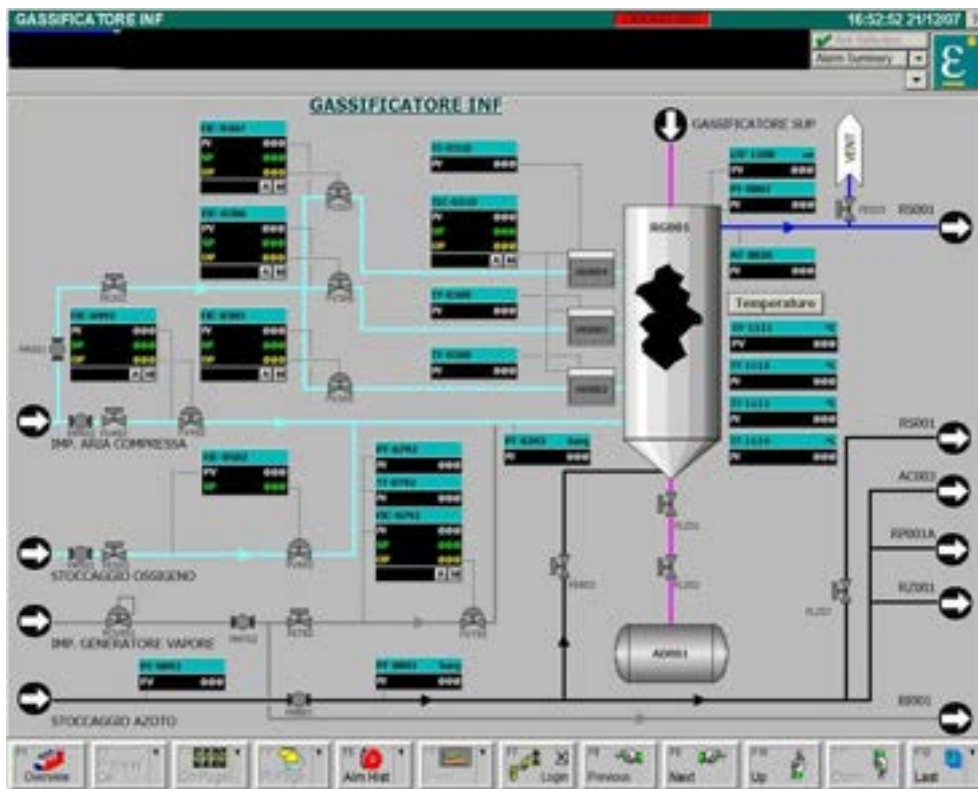


Fig. 17 – Esempio di sinottico del sistema di acquisizione e controllo: gassificatore

La descrizione delle logiche è fatta mediante stati e transizioni. Il controllore acquisisce gli input da campo e dà i comandi mediante schede di I/O dedicate. Il monitoraggio dell'impianto è effettuato mediante sinottici su supervisore. È possibile muoversi da un sinottico all'altro sia tramite mouse sia tramite tasti dedicati, verificare lo stato delle utenze in base al colore (marcia/arresto/anomalia) e visualizzare tutte le grandezze analogiche di interesse. Si può accedere a menu dedicati per l'impostazione dei vari parametri o per l'invio di comandi. Sono inoltre previsti

sinottici di vista d'insieme e sinottici dedicati alla visualizzazione di dettaglio di ogni zona o circuito.

Un sinottico è dedicato alla gestione degli allarmi, secondo le sequenze ISO standard con possibilità di visualizzare i file di log su disco e stampante. Sono inoltre previste alcune pagine di trend per la visualizzazione sotto forma di grafico on-line dell'andamento di grandezze analogiche e la loro archiviazione su disco per la realizzazione degli storici.

3.3 Strumentazione: analisi gas

L'impianto è dotato di un sistema di misura in continuo della composizione dei gas prodotti attraverso l'utilizzo di un campionamento on line, convogliato ad un micro GC della Agilent dotato di due moduli di analisi.



Fig. 18 – Laboratorio mobile di analisi gas ENEA e carrello di prelievo e analisi gascromatografica

Nel dettaglio il sistema di campionamento è composto da 15 prese di campionamento del syngas, circa 200 metri di linee di trasporto e condizionamento del campione oltre che dalle sopra citate apparecchiature per l'analisi del syngas. Le linee sono costituite principalmente da valvole, filtri, condensatori, tubazioni e flussometri. Il posizionamento delle prese è stato opportunamente studiato per monitorare la composizione del syngas nelle varie sezioni che costituiscono l'impianto. Il syngas prelevato dai diversi punti di interesse viene dapprima ripulito da tar condensabili, polveri e

HCl, tutte sostanze che possono danneggiare la strumentazione di analisi. Viene poi condizionato alla corretta temperatura ed infine inviato all'analisi. Per l'analisi del syngas viene utilizzato un carrello attrezzato completo di pompa di campionamento per l'analisi delle miscele non pressurizzate in fase gassosa e di micro-gascromatografo a due colonne per la misura della concentrazione di composti quali: CO₂, H₂, CO, CH₄, N₂, COS, H₂S.

Il micro gascromatografo effettua l'analisi del campione di syngas in un tempo medio pari a circa tre minuti. Tale analisi viene effettuata previa taratura effettuata tramite bombole di miscele di gas a concentrazione nota.

Ulteriore sistemi di analisi basati su tecnologia FTIR, FID e su celle elettrochimiche sono stati testati come analitica sugli effluenti di combustione sia a valle della torcia che a valle del motore a combustione interna.



Fig. 19 – Sistema di analisi basato su celle elettrochimiche

3.4 Attività svolte

In concomitanza con l'avvio delle procedure di commissioning e avviamento degli impianti della piattaforma pilota, ENEA e Sotacarbo hanno messo insieme esperienze e capacità di personale proveniente da entrambe le realtà lavorative. Come previsto nel progetto, ENEA si è resa disponibile a partecipare alle attività sugli impianti sia con risorse umane che con mezzi strumentali. Una task force di esperti e tecnici è stata distaccata presso gli impianti in parola a partire dal mese di agosto 2008. In particolare il contributo ENEA si è distribuito, in sinergia e coordinamento con gli altri partner di progetto, sui diversi aspetti inerenti la verifica procedurale

delle attività di avviamento, l'analisi di processo, la conduzione delle prove sperimentali, con particolare riguardo al controllo di impianto e ad il monitoraggio delle emissioni, all'analisi ed elaborazione dei dati sperimentali e all'analisi ed alla risoluzione di problemi sul campo. L'obiettivo principale delle sperimentazioni è stato quello di valutare il processo di gassificazione utilizzando la miscela di CO₂-O₂ quale agente gassificante comparandolo con lo stesso processo condotto con aria. Obiettivo non secondario è stato poi quello di valutare il processo di separazione della CO₂ nel caso di gassificazione con miscela di CO₂-O₂, confrontandone le prestazioni con lo stesso processo operato sul syngas derivante dalla gassificazione con aria.

3.5 Risultati e dati sperimentali

Due prove, condotte nel mese di ottobre 2008, hanno interessato la sola unità di gassificazione, mentre altre tre, condotte nel mese di marzo 2009, hanno interessato anche la linea di trattamento a caldo del syngas con cattura del CO₂. Di queste si riportano i dati più significativi, riguardanti in particolare una prova, del processo di gassificazione con CO₂, in cui è stato possibile mantenere quasi costanti i parametri di gassificazione e operare numerosi campionamenti del syngas sia nelle condizioni di gassificazione con aria, sia nelle condizioni di gassificazione con una miscela di ossigeno e anidride carbonica.

Gassificazione	con aria	con CO ₂ +O ₂
Parametri di gassificazione		
Agente gassificante	aria	O ₂ (20%) + CO ₂
Carico medio carbone (kg/h)	5	5
Portata agente gassificante (kg/h)	9	13
Portata vapore (kg/h)	7	7
Composizione media del syngas secco (frazioni molari)		
CO	0.1325	0.2688
CO ₂	0.1273	0.6208
H ₂	0.1603	0.1032
N ₂	0.5676	0.0061
CH ₄	0.0105	Non rilevato
O ₂	0.0018	0.0011
Prestazioni del gassificatore		
Portata media syngas (kg/h)	20.25	24.25
Portata media syngas (Nm ³ /h)	17.62	15.41
PCI syngas (MJ/kg)	3.32	2.86
Temperatura uscita syngas (°C)	336	510
Temperatura massima gassificazione (°C)	831	848
Rendimento di gas freddo	54.20%	55.98%
Resa del gassificatore (Nm ³ /kg)	3.52	3.08

Tab. 2 – Confronto tra i principali parametri caratteristici rilevati sperimentalmente

Un maggior dettaglio dei risultati ottenuti viene riportato nel rapporto tecnico Sotacarbo - “Sviluppo attività sperimentali di gassificazione” reperibile sul sito www.enea.it.

Da una rapida analisi dei parametri riportati in tabella si evince nel caso di gassificazione con CO₂ un lieve calo del potere calorifico inferiore del syngas al quale però si accompagna un aumento di portata. L'interpretazione non è comunque univoca dato che ci si attende comunque una reattività ridotta del carbone al variato agente gassificante.

Si riporta di seguito un confronto tra la composizione del syngas nel caso di gassificazione con aria e vapore e con CO₂, ossigeno e vapore.

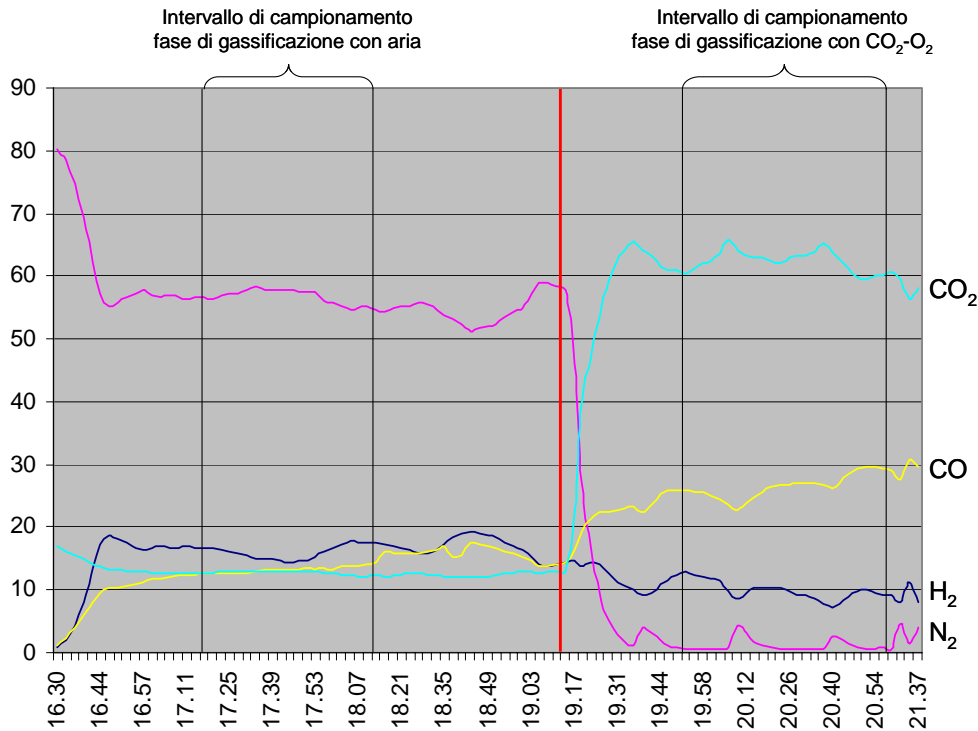


Fig. 20 - Concentrazioni delle diverse specie nel syngas prodotto durante una prova.

La linea rossa corrisponde all'istante in cui è stata variata l'alimentazione da aria alla miscela di ossigeno e anidride carbonica. A partire da tale momento, nell'arco di circa 20 minuti la concentrazione di azoto è scesa sotto l'1%, e si è raggiunta una ragionevole stabilità del processo dopo circa 35 minuti. I picchi della concentrazione di azoto, ai quali corrisponde la riduzione delle concentrazioni degli altri composti, sono conseguenza dei caricamenti del carbone che viene inertizzato con azoto.

Viene di seguito mostrato il profilo medio di temperatura all'interno del gassificatore durante le due gassificazioni ad aria e a miscela di CO₂ e O₂. Durante entrambe le fasi, la temperatura massima di reazione è stata pari a circa 840 °C, ma la stratificazione del letto combustibile, dovuta al mancato scarico delle ceneri, ha portato a un innalzamento di quota della zona di gassificazione e a un conseguente aumento delle temperature al freeboard, da 300 a circa 500 °C. Tale aumento di temperatura limita l'avanzamento della reazione di CO-shift all'interno del reattore, comunque già limitato dalla notevole presenza di CO₂ nella seconda fase operativa, e giustifica il lieve incremento

della concentrazione di CO e il conseguente decremento delle concentrazioni di idrogeno e CO₂ durante l'ultima fase della prova.

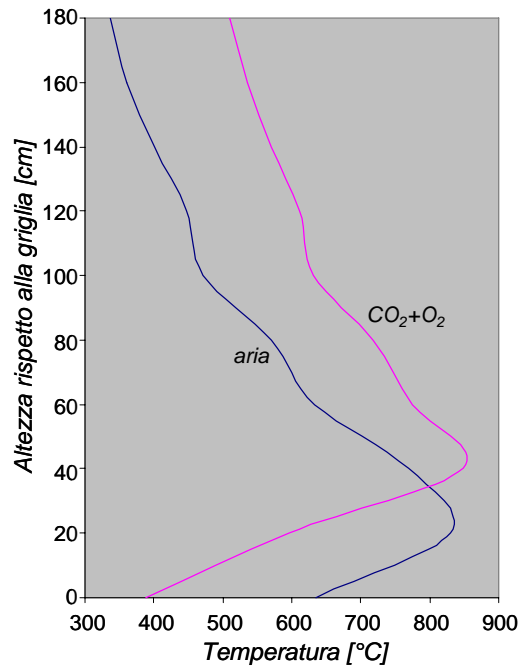


Fig. 21 – Confronto tra profili di temperatura lungo il gassificatore.

Per quanto riguarda invece il trattamento del syngas nella linea a caldo sono state testate di COshift e di cattura della CO₂.

Per quanto riguarda la sezione di CO shift i dati sperimentali mostrano un blocco della reazione nonostante le temperature medie raggiunte all'interno dei reattori di alta e di bassa temperatura siano quelle corrette per il funzionamento dei catalizzatori e che anche la portata di vapore inviata sia quella nominale. Anzi l'analisi delle composizioni medie del syngas in ingresso e in uscita alla sezione verifica che l'equilibrio della reazione non si sposta verso destra ma verso sinistra con diminuzione della concentrazione della CO₂ ed aumento della concentrazione del CO. La motivazione è sicuramente da imputarsi all'elevata concentrazione della CO₂ entrante nella sezione tale da riuscire a spostare l'equilibrio della reazione verso i reagenti piuttosto che verso i prodotti.

Per quanto riguarda invece la sezione di cattura della CO₂ vengono riportati i dati relativi ad una prova che ha visto dapprima una alimentazione con syngas proveniente da gassificazione ad aria seguita poi da un'alimentazione con syngas da gassificazione con miscela di CO₂/O₂. La portata volumetrica di syngas che attraversa la linea a caldo è stata mantenuta costante al valore nominale di linea pari a 20 Nm³/h e la temperatura del syngas non ha mai superato i 30 °C in ingresso al reattore di separazione della CO₂ che è stato esercito con una portata di soluzione assorbente a base

di acqua e MEA in concentrazione di 5 moli/litro inviata al reattore in continuo con un valore pari in una prima fase a 272 l/h mentre durante la seconda fase è stata aumentata fino ad valore di 485 l/h quasi doppio rispetto al valore nominale. Nella figura seguente sono riportate la variazione della concentrazione della CO₂ nel tempo all'uscita e all'ingresso del reattore di cattura della CO₂.

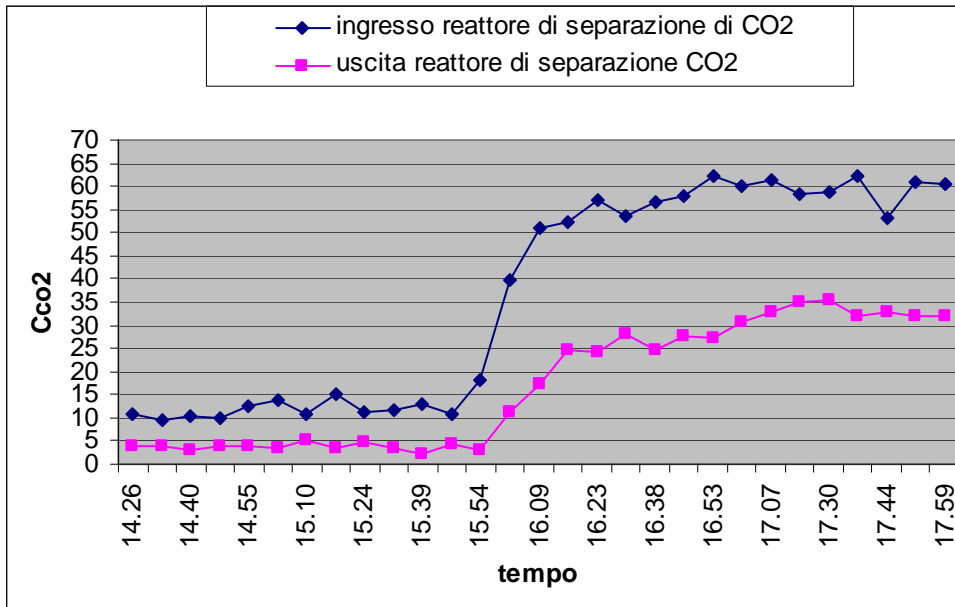


Fig. 22 – Confronto tra concentrazioni di CO₂ a monte e valle della sezione di cattura.

Come mostrato dal grafico la concentrazione della CO₂ nel syngas in ingresso al reattore si attesta: ad un valore medio del 11% nella prima fase, con syngas proveniente dalla gassificazione con aria, ed un valore medio del 58% nella seconda fase con syngas proveniente dalla gassificazione con miscela CO₂/O₂. Mentre la concentrazione della CO₂ nel syngas in uscita ha un valore medio del 3÷4 % per la prima fase, per la seconda fase lo stesso valore medio si attesta al 30% . L'efficienza di assorbimento ha un valore medio di circa il 70% nella prima fase per poi diminuire a circa il 47% nella seconda fase. Le analisi del PH effettuate sulla soluzione sorbente utilizzata ha dato il valore di circa 11 rispetto ad un valore della soluzione non utilizzata pari a 12. Probabilmente un così importante calo di prestazioni nella cattura è dovuto al fatto che vengono raggiunte le condizioni limite di assorbimento a causa del limitato tempo di permanenza del gas nel liquido. Ulteriori analisi sono previste nel proseguo delle attività.

4. Conclusioni

Il presente rapporto ha descritto le attività di sperimentazione del processo di gassificazione con diversi agenti gassificanti, effettuate sia presso il C. R. ENEA di Casaccia che il C. R. Sotacarbo, nell'ambito della Ricerca di Sistema nell'Area PRODUZIONE E FONTI ENERGETICHE, gruppo tematico CARBONE PULITO, relativamente al tema: “5252 - Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”.

Le attività sperimentali svolte sugli impianti descritti si sono poste come finalità l'approfondimento del processo di gassificazione del carbone con CO₂, per definirne problematiche e vantaggi in sinergia con quanto ottenuto con attività di laboratorio e di modellazione.

Attraverso l'attività di sperimentazione sul mini impianto di gassificazione si è caratterizzato il processo e definite le modalità e i principali parametri di impianto con cui operare per il raggiungimento delle condizioni di esercizio ottimali e stazionarie; si è quindi avviata una fase sperimentale di prove da cui si sono ottenute le informazioni necessarie ad approfondire la conoscenza del processo di gassificazione del carbone con CO₂.

Con le attività in scala più significativa svolte sugli impianti Sotacarbo si è invece andati a verificare con successo la fattibilità tecnica di operare con CO₂ come agente gassificante su impianti di gassificazione basati su una tecnologia nata per lavorare con aria e a pressioni atmosferica. In prospettiva tale risultato apre la possibilità di generare con apparecchiature tutto sommato semplici, sicure e abbastanza economiche, un syngas che, non contenendo praticamente come inerte azoto ma anidride carbonica, può essere ulteriormente raffinato fino a raggiungere contenuti energetici e/o purezze in idrogeno simili a quelle ottenibili con la gassificazione ad ossigeno in sistemi ben più complessi ed onerosi.

5. Bibliografia

Mazzanti, Bassano, Manuale operativo impianto gassificatore updraft e sezione trattamento fumi, Cooperativa Ricerca Finalizzata, 2007.

Deiana, Assettati, Bassano, Ricci, Subrizi, Impianto generatore di syngas da carbone, Nota tecnica interna ENEA, 2009.

Caboni, Calì, Ferrara, Frau, Orsini, Pettinau, Sviluppo attività sperimentali di gassificazione, Report RSE/2009/149, Report Ricerca Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, 2009.

Amorino, Pettinau, Larceri, “The Sotacarbo coal gasification pilot plant for hydrogen production and CO₂ removal”, proceedings of the 24th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, Sud Africa, Settembre 10-14, 2007