



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Prove di gassificazione e combustione del carbone su scala di laboratorio

G. Ricci, E. Veca, C. Bassano, P. Deiana





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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Prove di gassificazione e combustione del carbone su scala di laboratorio

G. Ricci, E. Veca, C. Bassano, P. Deiana

PROVE DI GASSIFICAZIONE E COMBUSTIONE DEL CARBONE SU SCALA DI LABORATORIO

G. Ricci, E. Veca, C. Bassano, P. Deiana (ENEA)

Aprile 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA

Prove di gassificazione e combustione del carbone su scala di laboratorio, a cura di Giuseppe Ricci, Elisabetta Veca, Claudia Bassano, Paolo Deiana

Introduzione

Presso un laboratorio di chimica del Centro Ricerche E.N.E.A Casaccia, dipartimento TER.ENE. IMP. è stato allestito un impianto sperimentale, al fine di effettuare prove di gassificazione del carbone sulcis in corrente di ossigeno e vapore, con assorbimento fisico del tar e dei composti dello zolfo, su sorbente liquido.

Lo scopo della campagna sperimentale è quello di dare una valutazione preliminare del processo di gassificazione del carbone, individuando le condizioni operative di funzionamento dell'impianto riproducibili su scala di laboratorio, inoltre sono state individuate le condizioni operative per l'eliminazione fisica ed organolettica del tar, compresi i composti solforati.

Descrizione dell'impianto su scala di laboratorio

La gassificazione del carbone è schematizzabile in forma generale dalle seguenti reazioni chimiche:

Reazioni	$\Delta H_{298\text{ K}}^\circ$
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$	172 (kJ/ mol)
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	131 (kJ/ mol)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,2 (kJ/ mol)
$\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	-111 (kJ/ mol)
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-394 (kJ/ mol)

Il funzionamento dell'impianto è discontinuo, la flangia in testa al reattore viene tolta e dall'alto viene caricata una quantità nota di carbone, circa 100 g per ogni prova.

La flangia viene rimontata ed il reattore chiuso superiormente, viene collegato sul fondo con l'alimentazione delle correnti fluide di processo. Le correnti in ingresso al reattore sono ossigeno e acqua, queste sono miscelate insieme in un unico condotto prima di entrare nell'apparecchiatura.

L'ossigeno è prelevato da bombola la regolazione della portata è effettuata tramite flussimetro, mentre l'acqua è alimentata da un serbatoio di piccole dimensioni allo stato liquido la cui portata è regolata mediante una micropompa dosimetrica.

Le sezioni di ingresso ed uscita del reattore sono riscaldate con dei fili di resistenza elettrica, mantenuti accesi per tutta la durata della prova, in questo modo l'acqua allo stato liquido vaporizza all'interno del condotto di alimentazione prima di entrare nel reattore, e l'ossigeno viene preriscaldato.

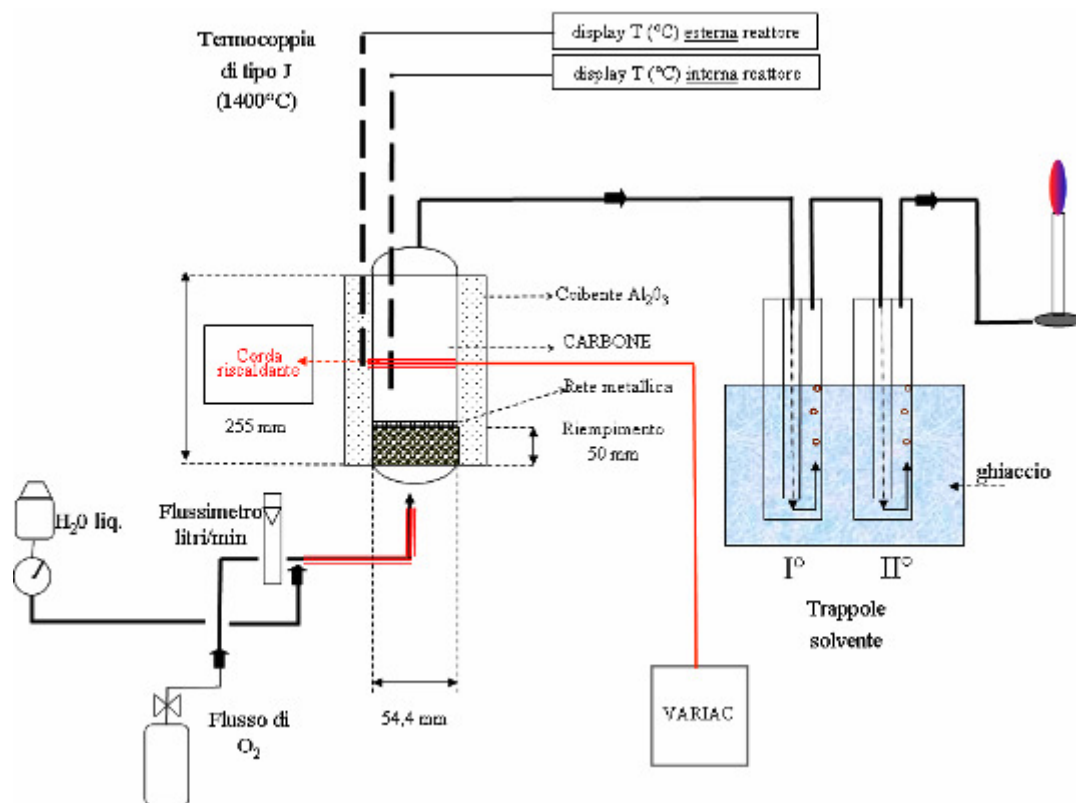


Figura 1: Schema dell'impianto di gassificazione su scala di laboratorio.

Il reattore è coibentato esternamente con lana di allumina, l'uscita di questo è collegata a due bottiglie di drechsel tra di loro in serie, le quali sono state riempite singolarmente con un volume noto 350 ml di solvente, (metanolo e acetato di etile), per l'eliminazione fisica del tar e dei composti solforati contenuti nel carbone di partenza.

L'ultima delle bottiglie di drechsel è collegata al bunsen, dove viene bruciata la frazione di materia volatile non condensabile del carbone. Le caratteristiche geometriche del reattore, realizzato in acciaio inox, sono le seguenti: $h = 25.5$ cm, $di = 5.4$ cm, $sp = 8.5$ cm.

Il reattore viene riscaldato esternamente tramite delle fasce di resistenza elettrica, avvolte attorno al corpo del reattore, internamente il fondo del reattore è riempito, per un'altezza complessiva di 5 cm, con delle spiruline metalliche necessarie per favorire il riscaldamento, per conduzione, dell'apparecchiatura. Al di sopra del materiale di riempimento è posizionata una griglia di metallo realizzata con una lamina forata, di sezione circolare, e di fatto questa sostiene il peso del letto di carbone. All'interno del reattore, tra la griglia e il carbone, è stata messa della lana di allumina con forma circolare ma di diametro superiore a quello del reattore. In questo modo si cerca di bloccare il flusso laminare dell'ossigeno in prossimità delle pareti interne del reattore, favorendo il percorso del gas attraverso il letto di carbone. In tabella I sono riportati i dati geometrici del reattore, e l'altezza che occupa il letto di carbone, come percentuale dell'altezza totale del reattore, e considerate le spiratine.

L' altezza del letto di solido è funzione della sua densità apparente.

Diametro reattore	[m]	0.0544
H altezza totale reattore	[m]	0.255
Superficie di base reattore	[m ²]	0.0023
h spiruline metalliche	[m]	0.05
$\rho_{\text{apparente carbone}}$	[kg/m ³]	700-900
Peso iniziale carbone	[kg]	0.1
H letto di carbone	%	30-23

Tabella I

Condizioni operative dell'impianto su scala di laboratorio:

In letteratura (*) il rapporto tra la corrente di aria e vapore in ingresso al reattore di gassificazione è in genere 10/1 in peso. Nell'impianto di piccola scala realizzato in laboratorio, la corrente gassosa utilizzata è ossigeno non aria, questo per evitare la diluizione con azoto.

La composizione percentuale in volume dell'aria è la seguente:

78.08% N₂, 20.95% O₂, 1% Argon , le parti di ossigeno nell' aria sono:

$100 / 20.95 = 4.7$ parti.

In alcune prove è stata fissata la portata dell'ossigeno pari a 900 ml/min; 0.9 litri di ossigeno sono contenuti in 4.23 litri d'aria $0.9 * 4.7 = 4.23$ e considerando la densità dell'aria

$\rho_{(25^{\circ}\text{C}, 1\text{atm})} = 1.183$ g/litro, si hanno i grammi di aria corrispondenti: $4.23 * 1.183 = 5$ g di aria.

Il rapporto tra le correnti di (aria/acqua)=(10/1) in peso stabilisce che l'acqua in ingresso è il 10 % rispetto all'aria, quindi $5 * 0.1 = 0.5$ g di acqua. Nella fase iniziale delle prove effettuate in laboratorio si è impostato il riscaldamento elettrico del reattore, fino al raggiungimento di una temperatura interna al reattore compresa tra $T_{\text{interna}} = 600-700^{\circ}\text{C}$; successivamente si avvia la combustione del carbone alimentando ossigeno con una portata crescente fino al valore fissato.

Il riscaldamento viene spento subito dopo l'immissione della corrente di ossigeno, dopo qualche minuto la temperatura misurata internamente al reattore arriva intorno agli 800°C e si invia acqua.

In tabella A e B sono riportati tutti i parametri caratteristici delle prove effettuate nel reattore su scala di laboratorio: durata della prova, granulometria, tipologia e peso iniziale del carbone e tipologia di solventi impiegati nelle due trappole in coda al reattore.

(*Deiana P., ENEA, personal communication)

Risultati conseguiti:

E' stata calcolata la conversione percentuale del carbonio fisso a seguito della reazione di gassificazione, sulla base del dato di peso ad inizio e fine prova, figura 2.

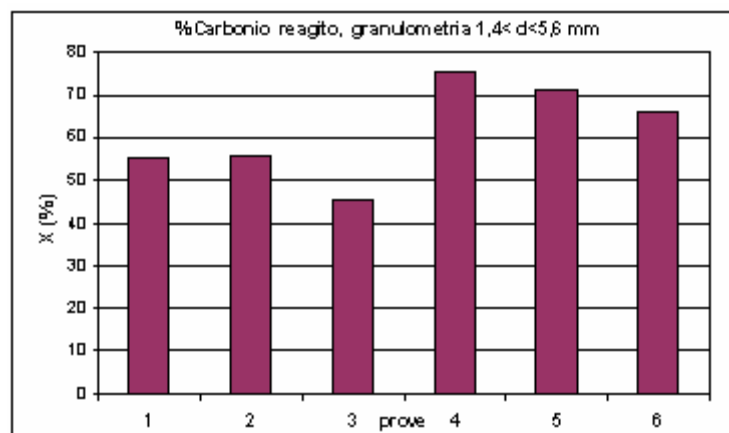


Figura 2, Conversione X(%) carbonio fisso.

Le ultime tre prove sono quelle che, a parità di condizioni di portata e granulometria con le altre, presentano una conversione più alta. Il parametro di riferimento per l'immissione al reattore delle correnti di ossigeno ed acqua, è la temperatura interna, misurata con una termocoppia posizionata all'interno del reattore in prossimità del fondo. In figura 3 sono riportati i valori di temperatura interna che corrispondono all'ingresso nel reattore dell'ossigeno e poi dell'acqua, per ogni prova.

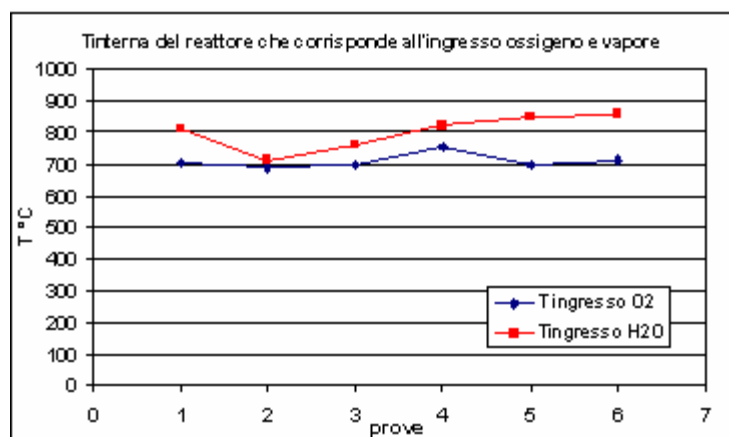
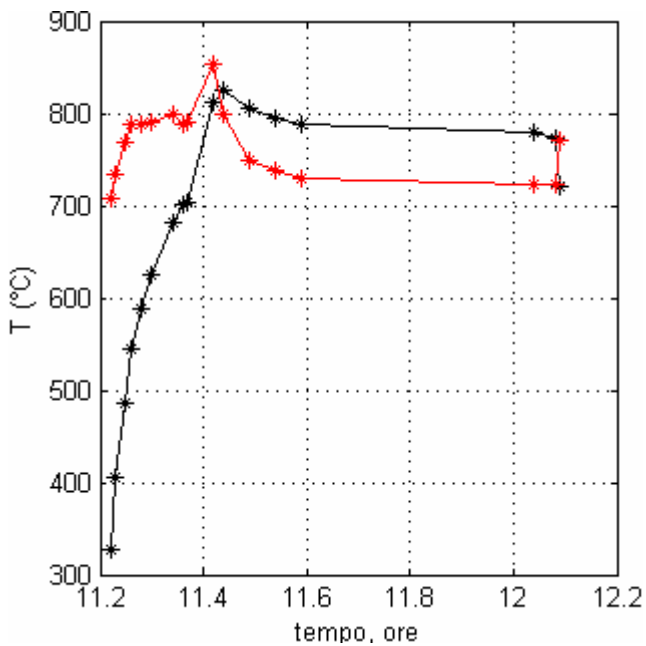


Figura 3, dati sperimentali di T interna

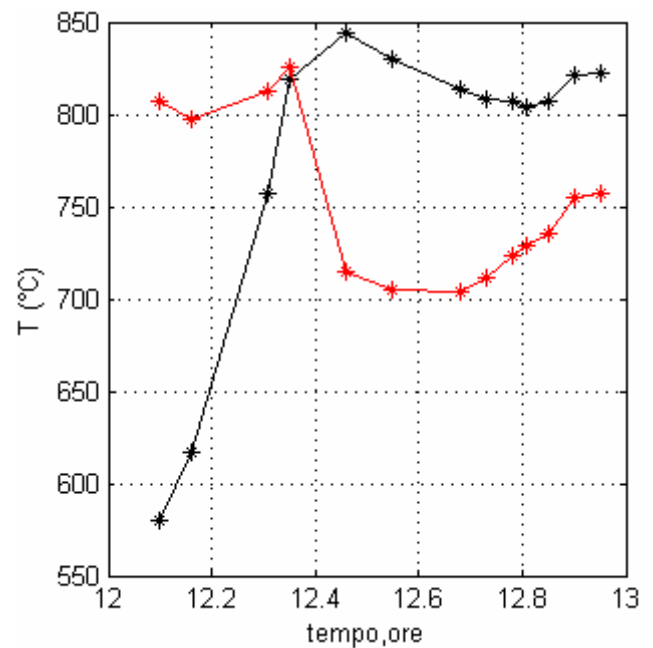
Come mostrato nello schema dell'impianto in scala di laboratorio di figura 1, le termocoppie sono una interna e l'altra esterna al reattore, il ΔT int/est che intercorre tra le due è visibile sui grafici di figura 4.

I punti rossi sono i valori misurati della temperatura esterna, i punti neri si riferiscono alla temperatura interna. In ascisse è riportato il tempo di durata della prova della in ore totali, per

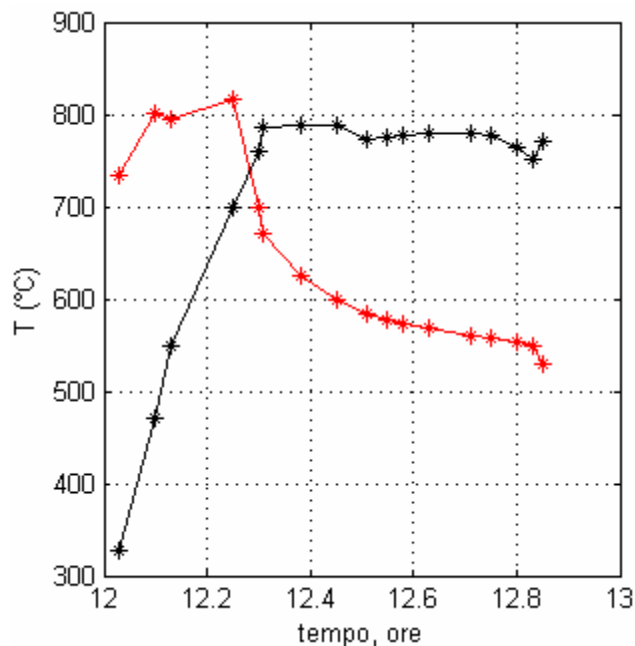
esempio nel grafico (a) 11.8 ore equivalgono alle ore 11 a.m. e 0.8 ore che in minuti sono $0.8 \times 60 = 48$ min, quindi 11.48 min.



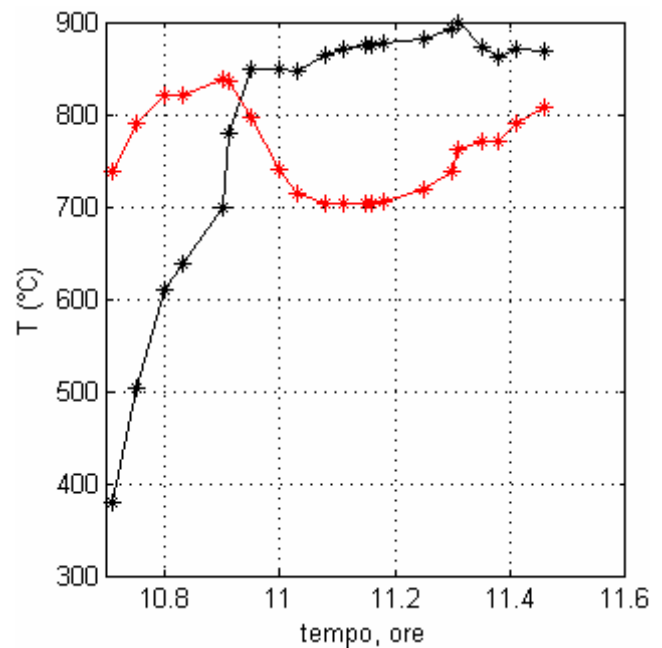
(a) 1 PROVA: T immissione O₂ 704°C,
Timm. H₂O 813°C



(b) 4 PROVA: T immissione O₂ 757°C,
Timm. H₂O 819°C



(c) 3 PROVA: T immissione O₂ 700°C,
Timm. H₂O 760°C



(d) 5 PROVA: T immissione O₂ 700°C,
Timm. H₂O 849°C

Figura 4, ΔT int/est al reattore di gassificazione.

Nel corso della campagna sperimentale sono state effettuate prove di gassificazione su dei campioni di carbone (coke, indonesiano, ed sulcis incombusto, ossia un residuo di una prova precedente) che rispetto al sulcis tal quale hanno un contenuto di carbonio fisso più elevato e meno volatili per cui

l'insieme delle reazioni di gassificazione sviluppa una maggiore esotermicità, di conseguenza la temperatura interna del reattore è più elevata, e c'è la necessità di diluire l'O₂ con aria.

Nelle prove sperimentali svolte con sulcis già gassificato in precedenza, la temperatura all'interno del reattore arriva a 1000°C, con il l'indonesiano a 1200°C, con il coke la temperatura arriva a 1350°C.

Alcuni dei dati sperimentali riportati in Tabella B presentano una conversione % del carbonio fisso riportato in figura 5, in queste prove le portate di ossigeno e di acqua sono state fissate in funzione del rapporto in peso, aria/acqua pari a 10/1 e come dato appare riproducibile a meno di qualche variazione tra il 2-3%.

In ogni caso le variazioni sulla conversione tra una prova e l'altra sono dovute a problematiche connesse con la geometria del reattore. Sopra la griglia sulla quale poggia il letto di carbone all'interno del reattore, si hanno residui di cenere fusa sopra, ed inoltre la lana di allumina potrebbe non essere aderente alle pareti del reattore permettendo all'ossigeno percorsi preferenziali lungo le pareti del reattore.

E' riportata inoltre la conversione del carbonio fisso per tre diverse granulometrie, in figura 6, per la più piccola la superficie di scambio delle particelle di carbone aumenta, quindi anche la sua conversione, la diffusione dell'ossigeno e del vapore nel bulk delle particelle di carbone è favorita per dimensioni piccole della stessa.

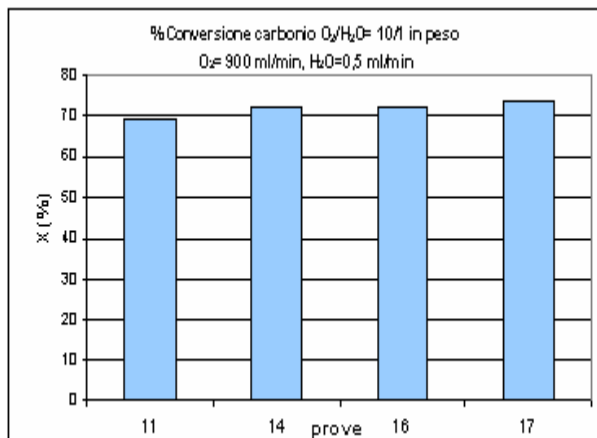


Figura 5, (a) Conversione X(%) carbonio fisso

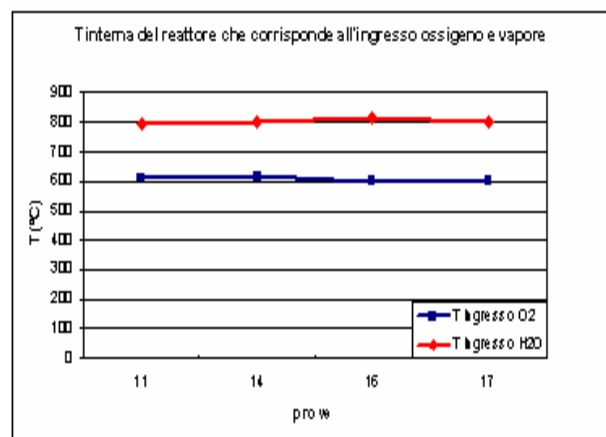


Figura 5, (b) Timmissione ossigeno acqua

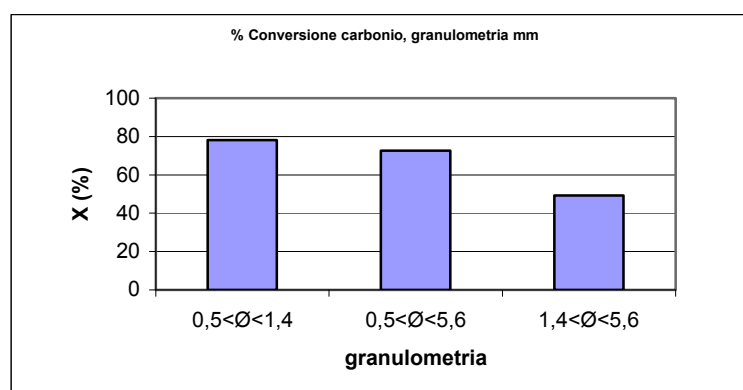


Figura 6, Conversione X(%) carbonio fisso a diverse granulometrie del solido.

Assorbimento del tar con solvente

Il carbone sulcis è classificato come un carbone sub-bituminoso con circa il 5 % tenore di zolfo [1], Il tar insieme a H_2O , CO , CO_2 , H_2 ed altri idrocarburi leggeri costituiscono l'insieme della materia volatile del carbone che viene rilasciata durante la fase di devolatilizzazione, nel processo di gassificazione.

La composizione del tar dipende dalla natura del carbone impiegato, in generale il tar è una complessa combinazione di idrocarburi aromatici, composti eterociclici dell'ossigeno, composti solforati e composti dell'azoto. In prove sperimentali di pirolisi del carbone, riportate in letteratura[2] nel carbone sub-bituminoso e nella lignite il rilascio di acqua, CO_2 , CO ed idrocarburi gassosi contribuisce per il 60% alla perdita di peso del campione, mentre il tar contribuisce per il 25-40%. I solventi impiegati sono stati acetato di etile e metanolo, il primo è un estere ha una temperatura di ebollizione pari a $77^\circ C$, presenta un azeotropo con il metanolo a $T_{AZ}=62^\circ C$, con una composizione $x_{AZ}=56$ % in peso ed anche con l'acqua a $T_{AZ}=70^\circ C$, $x_{AZ}=91.5$, mentre il metanolo è un alcool ed ha una T di ebollizione di $64^\circ C$, non dà nessun azeotropo con l'acqua, ma con l'acetato di etile a $T_{AZ}=54^\circ C$ con $x_{AZ}=46$ %. In fase di rigenerazione del solvente quale ad esempio l'acetato di etile, non si avrà mai una completa separazione tra le fasi, nel pallone di distillazione rimangono sempre 20-60 ml tra acqua e solvente con composizione pari a quella dell'azeotropo. Nelle prove sperimentali le due trappole di solvente sono state posizionate all'interno di un recipiente isolato in cui all'interno è stato messo del ghiaccio, in modo tale da mantenere un certo grado di freddo, la temperatura all'interno della trappola durante la prova si mantiene intorno ai $4-7^\circ C$. In questo modo il tar condensa e rimane intrappolato, mentre per catturare fisicamente CO_2 , H_2S è necessario un grado di freddo superiore, dal momento che la solubilità di un gas aumenta al diminuire della temperatura. A seguito di una valutazione qualitativa si è deciso di impiegare nelle di prove di gassificazione come solvente per la cattura del tar, acetato di etile, dal momento che non presenta il grado di tossicità propria del metanolo, ed è in grado di abbattere la soglia olfattiva. La quantità di solvente impiegata in ogni prova è pari a 700 ml di acetato inizialmente fresco, 350 ml in ogni trappola. All'inizio ed alla fine di ogni prova vengono pesate le due bottiglie di drechsel, in modo da rilevare l'aumento in peso dovuto al soluto organico disciolto (tar), successivamente si effettua la filtrazione del solido parzialmente disciolto, circa 3 g per ogni prova, poi il solvente viene rigenerato tramite distillazione recuperando circa 640-680 ml di solvente rispetto ai 700 ml iniziali. Nelle prove in cui è stato usato un campione di carbone indonesiano o coke, gli effluenti che attraversano le trappole di solvente appaiono visivamente più puliti, si nota assenza di depositi solidi nelle trappole.

[1] [Calemma, V. and Radovic, L.R., Fuel 1991, **70**, 1027]

[2] [G.R. Galavas, *Coal Pyrolysis*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1982]

DATA	DURATA	Ø [mm]	Campione iniz.	SOLVENTE	O ₂ ; H ₂ O
			(g)		ml /min
I					
prova	1h 45 min	Ø<5,6	sulcis 100g	1° trap. Metanolo I°ciclo	1050;0,3
				2° trap. Ac. Etile I°ciclo	
II					
prova	1h 23min	1,4<Ø<5,6	sulcis 100g	1° trap. Metanolo II°ciclo	1200;0,2
				2° trap. Ac. Etile II°ciclo	
1	54 min	1,4<Ø<5,6	sulcis 100g	1° trap. Metanolo III°ciclo	1050;0,2
				2° trap. Ac. Etile III°ciclo	
2	57 min	1,4<Ø<5,6	sulcis 100g	1° trap. Metanolo IV°ciclo	1050;0,2
				2° trap. Ac. Etile IV°ciclo	
3	1 h 6 min	1,4<Ø<5,6	sulcis 100g	1° trap. Metanolo V°ciclo	1050;0,2
				2° trap. Ac. Etile I°ciclo	
4	1 h 8 min	1,4<Ø<5,6	sulcis 100g	1° trap. Metanolo I°ciclo	1050;0,2
				2° trap. Metanolol°ciclo	
5	58 min	1,4<Ø<5,6	sulcis 100g	1° trap. Metanolo II°ciclo	1050;0,2
				2° trap. Metanolo II°ciclo	
6	55 min	1,4<Ø<5,6	sulcis 100g	1° trap. Metanolo I°ciclo	1050;0,2
				2° trap. Metanolo I°ciclo	

Tabella A

DATA	DURATA	Ø	Campione	SOLVENTE	O2 ;H2O
		[mm]	iniz. (g)		ml / min
7	1 h 15 min	0,5<Ø<1,4	sulcis 100 g	metanolo	1050;0,2
8	1 h 30 min	0,5<Ø<1,4	sulcis 100 g	acetato di etile	1050;0,2
9	1h 10 min	Ø<0,5	sulcis 100 g	acetato di etile	900;0,2
10	1 h	1,4<Ø<5,6	sulcis 100 g	acetato di etile	700;0,2
11	1h 20 min	0,5<Ø<5,6	sulcis 100 g	acetato di etile	900; 0,5
12	1 h 5 min	0,5<Ø<5,6	res. gass. 100 g	acetato di etile	900; 0,3
13	1h 10 min	0,5<Ø<5,6	res. gass. 100 g	acetato di etile	900 ; 0,5
14	1h 20 min	0,5<Ø<5,6	sulcis 100 g .	acetato di etile	900 ; 0,5
15	50 min	1,4<Ø<5,6	sulcis30g+20g res.gass.	acetato di etile	900 ; 0,5
16	1 h 15 min	0,5<Ø<5,6	sulcis 100 g	acetato di etile	900 ; 0,5
17	1 h 30 min	0,5<Ø<5,6	sulcis 100 g	acetato di etile	900 ; 0,5
18	57 min	0,5<Ø<5,6	Indonesiano 100g	acetato di etile	900 ; 0,5
19	1h 20 min	0,5<Ø<5,6	Indon.gass. 73g+27 fresco	acetato di etile	1500 ; 0,5
20	1h 20 min	0,5<Ø<5,6	coke 90 g	acetato di etile	1500 ; 0,7

Tabella B