



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione e ottimizzazione del trattamento dei reflui prodotti dall'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo

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

Caratterizzazione e ottimizzazione del trattamento dei reflui prodotti dall'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo

G.Cali, D.Marotto, P.Miraglia, F.Tedde, S.Meloni (Sotacarbo s.p.a.)
M.Mascia (Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2016

Progetto: *Tecnologie e metodologie low carbon e Edifici a energia quasi zero (nZEB)* - CUP: I12F16000180001

Obiettivo: 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

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

Task 1: Ottimizzazione dell'impianto di gassificazione dimostrativo esistente; modifica e ampliamento del sistema di clean up per consentire l'invio di syngas ad un sistema di generazione 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 a energia quasi zero (nZEB)*"

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5

Sommario

Questo lavoro si inserisce nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, Piano Annuale di Realizzazione 2016, relativamente al tema di ricerca PARTE A SOTTOTEMA a3 "Gassificazione e co-gassificazione di biomasse per la produzione di syngas e suo utilizzo per la produzione di energia elettrica" e riguarda l'attività del task 1 "Ottimizzazione dell'impianto di gassificazione dimostrativo esistente; modifica e ampliamento del sistema di clean up per consentire l'invio di syngas ad un sistema di generazione elettrica".

Lo studio ha come obiettivo l'individuazione di possibili soluzioni per migliorare la gestione dei reflui acquosi dell'impianto Dimostrativo di gassificazione della Sotacarbo S.p.A. attraverso la caratterizzazione dei reflui prodotti dall'impianto in esame.

1 Introduzione

Lo scopo dello studio è l'individuazione di possibili soluzioni per migliorare la gestione dei reflui acquosi dell'impianto Dimostrativo di gassificazione della Sotacarbo S.p.A. attraverso la caratterizzazione dei reflui prodotti dall'impianto in esame (il titolo del report è "Caratterizzazione e ottimizzazione del trattamento dei reflui prodotti dall'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo. Le attività dello studio sono state di carattere sperimentale"). Si prevede di caratterizzare i reflui prodotti dall'impianto attraverso analisi e test al fine di stabilire le soluzioni migliori dal punto di vista del processo per il trattamento degli stessi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

A seguito della fase di caratterizzazione e dei test condotti in laboratorio si evince quanto segue:

- Il refluo risulta stabile a valori di pH superiori alla neutralità. In tale regione, è difficile pensare ad una separazione fisica degli inquinanti come solidi: i composti risultano per la maggior parte in soluzione e si può ottenere una separazione solo con centrifugazione spinta.
- A valori più bassi di pH il refluo risulta invece instabile: è possibile separare, con relativa facilità, una fase pesante per sedimentazione ed eventualmente una leggera per flottazione. E' importante osservare che un'azione flottante è esercitata in impianto dai gas che si separano dal liquido di lavaggio nello scrubber e nel tank.

Sulla base di questi risultati, nei test di gassificazione sono state adottate alcune modifiche sulla gestione dell'impianto Dimostrativo. Altre, che richiedono anche modifiche di impianto, sono in fase di sviluppo e progettazione. In particolare sono state modificate le procedure di lavaggio dei filtri di guardia delle pompe di ricircolo: la procedura prevedeva l'iniezione di soda concentrata nel circuito, a monte dei filtri. Questo portava ad un sostanziale controllo del pH a valori al di sopra della neutralità, all'interno della zona di stabilità del sistema. E' stata implementata una nuova procedura, che prevede il lavaggio off-line dei filtri. Questo ha consentito la stabilizzazione dei valori del pH dell'acqua di lavaggio a valori al di sotto della zona di stabilità, e il recupero per sedimentazione di una parte consistente del tar, che viene prelevata dal fondo dello scrubber.

E' in fase di realizzazione un sistema di aspirazione di acqua dal pelo libero dello scrubber, che consentirà il recupero di ulteriori frazioni di organico separate e portate in superficie dall'azione flottante dei gas in fase di disimpegno dal liquido.

- Alcuni composti (essenzialmente quelli misurati come assorbimento nel visibile) risultano stabilmente disciolti nel refluo e necessitano pertanto di un trattamento chimico/fisico, tipo adsorbimento, per la loro rimozione.
- I campioni di carbone esaminati presentano una limitata, ma comunque apprezzabile capacità adsorbente, e possono essere utilizzati per ridurre il carico organico nei reflui, purchè utilizzati dalle fasi di avviamento, quando la concentrazione di organico nel refluo è compatibile con la capacità di adsorbimento del carbone commerciale.

E' possibile pertanto un sistema integrato di rimozione dei solidi sospesi e disciolti che si basi su tre possibili processi, i primi due utilizzabili anche in maniera indipendente dal terzo:

- Sedimentazione delle frazioni pesanti del refluo nel fondo dello scrubber o del tank e successiva rimozione.
- Prelievo delle frazioni leggere dalla superficie del liquido nel tank o nello scrubber, operazione facilitata dall'effetto flottante dei gas che si separano dal liquido di lavaggio.
- Rimozione tramite adsorbimento con carbone dei solidi disciolti, soluzione sicuramente più complessa delle altre due, e per la quale occorrono ulteriori prove in campo, ma che consentirebbe una rimozione elevata del carico organico, senza necessità di rigenerazione del letto adsorbente esausto, che sarebbe alimentato al gassificatore.

3 Allegati



Relazione sui risultati dello studio su Caratterizzazione e ottimizzazione del trattamento dei reflui prodotti dall'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo

Lo scopo dello studio è l'individuazione di possibili soluzioni per l'ottimizzazione della gestione dei reflui acquosi dell'impianto pilota di gassificazione della Sotacarbo S.p.A. attraverso la caratterizzazione dei reflui prodotti dall'impianto in esame (il titolo del report è "Caratterizzazione e ottimizzazione del trattamento dei reflui prodotti dall'impianto di gassificazione dimostrativo Sotacarbo . Le attività dello studio sono state di carattere sperimentale"). In particolare, la soluzione cercata prevede l'individuazione di un possibile trattamento in linea dei reflui durante l'esercizio dell'impianto.

Le prove sperimentali sono state condotte presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università degli Studi di Cagliari e presso l'impianto della Sotacarbo, come specificato di seguito nell'analisi dei dati.

L'impianto è un impianto di gassificazione letto fisso up-draft di taglia dimostrativa (circa 2 MWt) dove vengono effettuati test sperimentali utilizzando diverse tipologie di biomassa e di carbone modificando diversi parametri tra cui il rapporto biomassa/carbone.

Il metodo utilizzato in impianto per la rimozione degli inquinanti dal gas è il lavaggio a umido con acqua. L'acqua è ricircolata in circuito chiuso tra lo scrubber e un tank di raccolta: quella di scrubbing è la sezione di impianto in cui sono prodotti i reflui liquidi. Nel corso dei test di gassificazione l'acqua è progressivamente arricchita nei residui, e deve essere trattata prima del riuso o dello smaltimento.

Le acque reflue generate dal processo di gassificazione delle biomasse contengono sostanze organiche e composti inorganici. Il componente principale dei contaminanti organici è il Tar. Il Tar può essere considerato come una miscela di diversi composti acidi, basici e neutri. I componenti includono acidi organici e fenoli, i basici composti azotati mentre i componenti neutri sono essenzialmente idrocarburi policiclici aromatici. Il componenti principali dei residui inorganici sono ammoniaca e piccole concentrazioni di H₂S e cloruri.

Molti di questi composti hanno la capacità di resistere alla degradazione biologica e possono esercitare una significativa azione tossica verso i microrganismi nel trattamento biologico. La loro rimozione deve pertanto avvenire attraverso metodi fisici o chimici.



Lo studio ha verificato fundamentalmente due aspetti:

- 1) Analisi delle condizioni di esercizio della sezione, con particolare riferimento all'effetto del pH di esercizio sulla formazione, stabilità e possibile rimozione in continuo degli inquinanti. In particolare lo scopo è l'individuazione delle condizioni di processo nelle quali avviene la miscelazione delle frazioni pesanti del Tar dall'acqua di lavaggio, in modo da consentirne la separazione e la raccolta sul fondo dello scrubber o del tank di accumulo. Inoltre era importante verificare la separazione eventuale di altre frazioni tramite filtrazione o flottazione.
- 2) Verifica del possibile trattamento in linea del refluo, con lo scopo di migliorare la possibilità di riuso e ridurre conseguentemente i costi di smaltimento. In particolare è stata verificata la possibilità di rimuovere le frazioni solubili mediante adsorbimento su carbone attivo o utilizzando come adsorbente lo stesso carbone che costituisce parte della carica al gassificatore.

Sono state eseguite prove sperimentali su campioni di acqua forniti dalla società, provenienti da test di gassificazione condotti con miscele di carbone e biomassa legnosa. I reflui erano raccolti al termine dei test, si trovavano quindi in condizioni di massimo carico organico.

In particolare sono stati eseguite prove di:

- Titolazione acido/base
- Flocculazione
- adsorbimento in batch con carbone attivo
- adsorbimento in batch con carbone
- adsorbimento in colonna con carbone attivo
- adsorbimento in colonna con carbone

Per quanto riguarda le prove di adsorbimento, sono stati utilizzati tre campioni di carbone forniti dalla Sotacarbo, di seguito identificati in base alla regione di provenienza: Colombia, Venezuela, Sud Africa.

Una caratterizzazione completa del refluo, in termini di composizione chimica, risulta particolarmente difficoltosa, e sostanzialmente priva di interesse applicativo, considerata l'elevata variabilità della composizione in funzione della tipologia di carica e delle condizioni di esercizio del gassificatore. Circostanze queste particolarmente rilevanti in un impianto sperimentale come quello in oggetto. Per monitorare il funzionamento dei metodi utilizzati sul refluo in esame, nel tempo e al termine di ogni prova, sono stati pertanto misurati diversi parametri:

- solidi totali
- indice di rifrazione



- assorbanza nel visibile (UV-Vis spectrophotometer, Agilent)
- pH (Orion)
- conducibilità (Hach)

I solidi totali presenti nel refluo sono stati misurati per differenza di peso prima e dopo essiccazione in forno.

L'indice di rifrazione è una misura adimensionale che quantifica la diminuzione della velocità di propagazione della radiazione elettromagnetica quando attraversa un materiale. Una diminuzione del valore dell'indice di rifrazione, indica una diminuzione dell'inquinante presente nel refluo. Per quanto concerne l'assorbimento nel visibile, per ogni campione è stata effettuata una diluizione 1:2 in un tampone fosforico, che è stata utilizzata anche per la misura della linea di base per le successive misure di assorbanza. E' stata individuata la regione di risposta lineare dell'assorbanza alla lunghezza d'onda caratteristica dei composti presenti. Questa regione presenta dei valori di assorbanza compresi tra 1.4 e 2.7. L'individuazione di questa regione è stata possibile effettuando diverse diluizioni della soluzione madre in tampone fosforico.

Tutti i campioni rilevano un picco di assorbanza in corrispondenza di 368 nm e un secondo picco che oscilla tra valori di lunghezze d'onda intorno ai 400 nm. I valori di assorbanza rilevati, tuttavia, non variano sensibilmente al variare dei flocculanti e/o dei loro dosaggi. I valori di assorbanza rilevati per entrambi i picchi hanno un valore che oscilla intorno ai 3.5-4 punti.

Sulla base dei risultati ottenuti nelle prove di laboratorio sono state condotte alcune prove in impianto, per testare alcune delle soluzioni tecniche studiate.

Le condizioni di smiscelazione e successiva separazione gravimetrica sono state sperimentate direttamente in impianto, mentre il processo di adsorbimento su carbone è stato testato in una scala intermedia, utilizzando una colonna di adsorbimento inserita in una derivazione appositamente realizzata nell'impianto di lavaggio.

Inoltre, sono state eseguite anche prove di flocculazione/sedimentazione utilizzando gli stessi composti utilizzati nell'impianto di trattamento acque della Sotacarbo. Lo scopo era la verifica delle condizioni operative e dell'efficacia dei composti per il particolare refluo. Le prestazioni sono state confrontate con quelle di sali di Al.



Curve di titolazione

Lo scopo delle prove era valutare le condizioni di stabilità e smiscelazione del refluo in funzione del pH.

In primo luogo sono stati fatti dei test sul pH del refluo per costruire la curva di titolazione. Utilizzando dell' HCl 1.2 M abbiamo ricavato la curva di titolazione per la parte acida della soluzione, mentre per la parte basica è stato utilizzato del NaOH 2M. Questo procedimento è stato ripetuto dopo insufflazione di aria mediante un diffusore per verificare se il pH variasse grazie all'eliminazione della CO₂ disciolta nel fluido.

Come si può notare le due curve sono quasi completamente sovrapposte, al netto di oscillazioni dovute all'incertezza dei dati sperimentali.

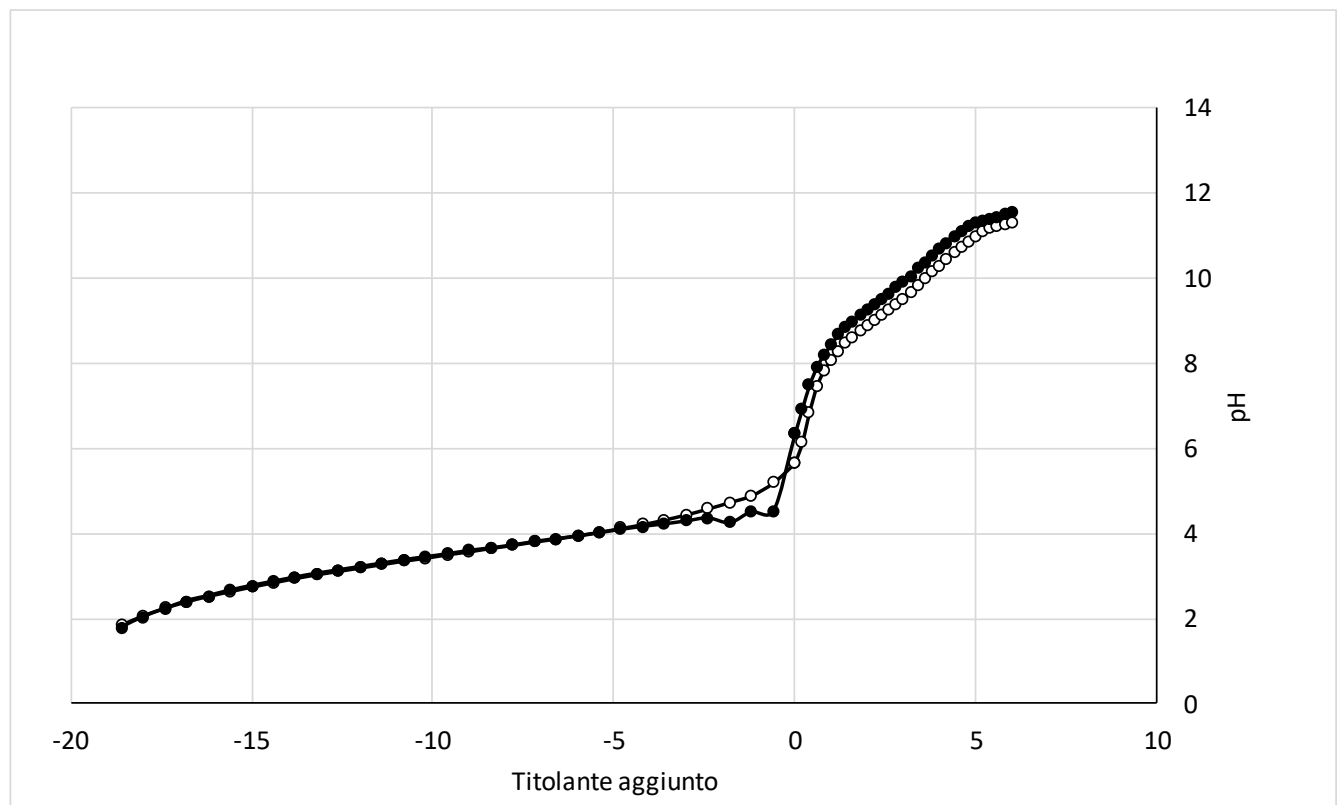


Figura 1 curve di titolazione del refluo proveniente dallo scrubber: tal quale (simboli vuoti) e dopo insufflazione di aria (simboli pieni)

In entrambe le curve, la parte intorno al pH neutro, coincidente con il punto di lavoro ottimale dei flocculanti, è quella che presenta una maggiore pendenza, per cui è anche la zona dove appare più complicato effettuare un controllo preciso del pH. In seguito abbiamo eseguito una serie di esperimenti utilizzando quantità variabili dei diversi flocculanti, utilizzati nell'impianto trattamento



acque della Sotacarbo, misurando in tempo reale il pH per verificare che il valore non andasse al di fuori della zona di lavoro ottimale e aggiustando il valore qualora questo accadesse. Per ogni prova sono stati misurati la variazione dei solidi totali, dell'indice di rifrazione e dell'assorbanza nel visibile.

Ulteriori considerazioni possono quindi essere fatte sul comportamento fisico della soluzione al variare del pH. Il sistema presenta una certa capacità tamponante nella regione intorno a 3.5-4. Il pH del refluo in impianto risulta invece abbastanza differente, come risulta dai valori misurati in impianto dopo alcune decine di ore dall'avviamento, rilevati durante diverse campagne di osservazione condotte congiuntamente da Unica e Sotacarbo. Un esempio è riportato in figura 1B, che mostra l'andamento nel tempo del pH di campioni prelevati dal fondo e dalla parte alta dello scrubber. Si nota una certa oscillazione, con valori che assumono valori decisamente elevati, e comunque stabilmente al di sopra di quelli osservati in laboratorio come di equilibrio del sistema.

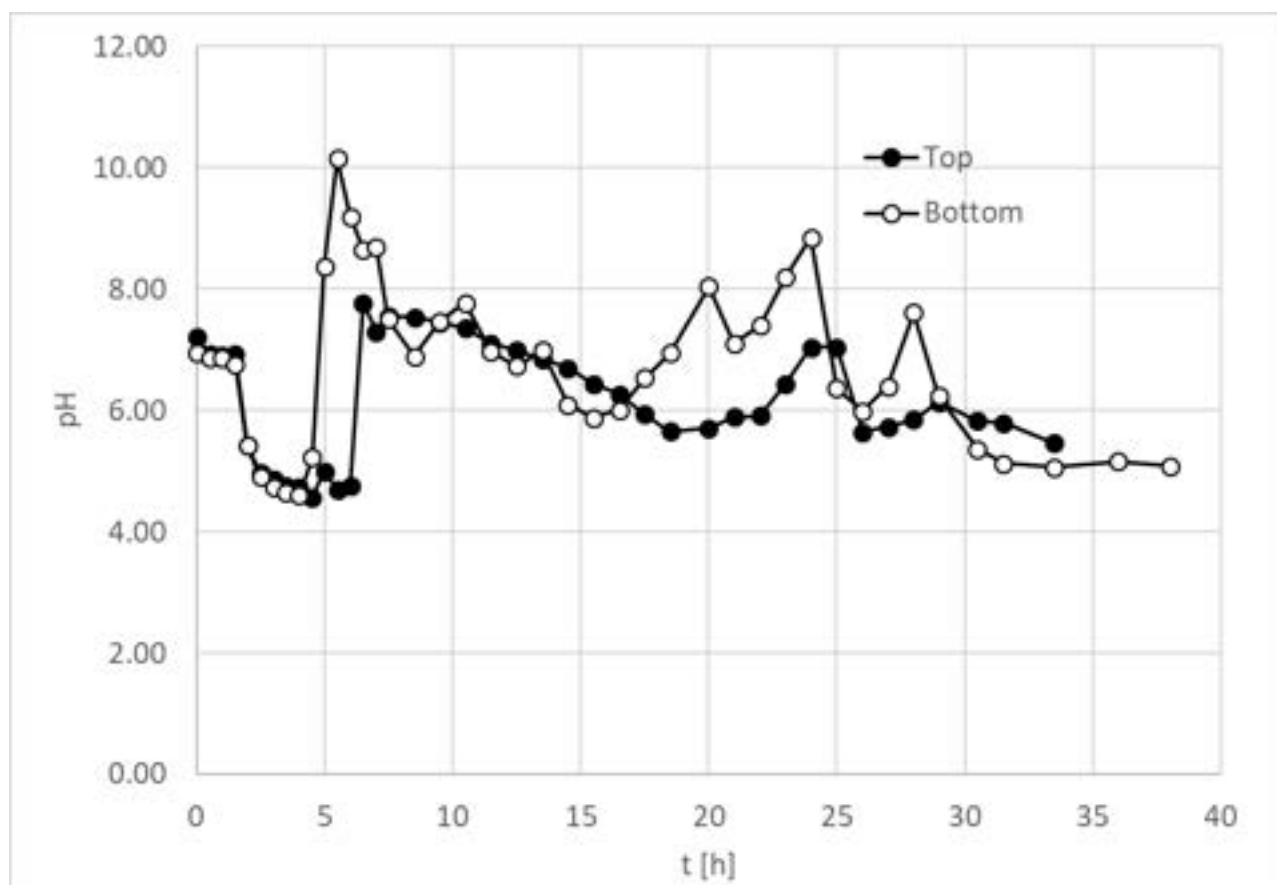


Figura 1B andamento nel tempo del pH misurato su campioni prelevati dal fondo dello scrubber (bottom) e dal pelo libero del liquido nello scrubber (top). Campioni prelevati durante una delle campagne di osservazione condotte presso l'impianto Sotacarbo. Il tempo 0 corrisponde a circa 24 ore dall'avviamento.



In particolare, i valori misurati con maggiore frequenza corrispondono al limite di pH superiore della regione tampone osservata nelle prove in laboratorio.

I valori riportati in figura, risultano in realtà dall'iterazione tra i composti assorbiti dall'acqua di lavaggio dello scrubber durante l'esercizio e l'idrossido di sodio aggiunto periodicamente per rimuovere i solidi dai filtri di guardia delle pompe di rilancio. Nell'esercizio abituale il lavaggio dei filtri è effettuato mediante iniezione di una soluzione concentrata di soda a monte dei filtri stessi: la soluzione iniettata risulta quindi aggiunta all'acqua di lavaggio ricircolante. Come era da aspettarsi, i picchi di pH osservati corrispondono alle iniezioni di Soda concentrata.

Da prove effettuate in laboratorio, portando il refluo ai valori di pH corrispondenti aa quelli riportati in figura 1B, non si osserva separazione apprezzabile di solidi per sedimentazione anche dopo diversi giorni di osservazione in statico. Campioni di refluo sono stati anche sottoposti a centrifugazione, con diverse velocità di rotazione e tempi di trattamento: tuttavia non è stata osservata una sostanziale separazione di solidi. Il sistema risulta pertanto particolarmente stabile, e la separazione di solidi dal refluo si può ottenere solo con centrifugazione spinta, relativamente semplice da realizzare in laboratorio, ma incompatibile con condizioni di esercizio di un impianto industriale.

Nella regione acida, si osserva invece una progressiva destabilizzazione della miscela, che passa da una fase di emulsione stabile a una instabile, con formazione di precipitato e di solidi in sospensione sul pelo libero. Tale comportamento è stato osservato sia nelle prove in laboratorio, condotte con campioni di refluo forniti dalla Sotacarbo, sia durante prove condotte presso l'impianto, utilizzando campioni prelevati nel tempo durante l'esercizio.

In queste condizioni risulta relativamente facile una separazione della frazione pesante dei solidi dal fondo del recipiente, e un contemporaneo recupero di solidi sulla superficie, facilitato quando ai campioni era insufflata aria.



Prove di flocculazione

Le prove sono state eseguite per verificare l'efficacia dei composti flocculanti utilizzati nell'impianto di trattamento acque Sotacarbo.

- **Flocculante CO3600 15%**

Abbiamo effettuato 6 prove in parallelo con diverse quantità di flocculante, usando 100 mL di refluo per campione. In particolare abbiamo aggiunto 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0 mL di flocculante.

Dopo l'aggiunta di flocculante, il sistema è stato messo in agitazione per 30 minuti e in seguito lasciato sedimentare. Dopo qualche ora, abbiamo osservato una discreta produzione di fanghi, ma non abbiamo evidenziato delle variazioni nel surnatante.

Anche le altre misurazioni (Solidi totali, indice di rifrazione e assorbanza) evidenziano che a questi dosaggi e con queste condizioni di esercizio, il flocculante non produce effetti rilevanti sul campione considerato.

- **Flocculante CO4800 10%**

Con questo flocculante abbiamo svolto 4 prove aggiungendo 0.1, 0.2, 0.4 e 1.0 mL di flocculante, sempre in campioni di refluo da 100mL.

In questo caso, oltre alla produzione di fanghi, abbiamo rilevato la formazione di schiuma, in parte dovuta al fatto che non in tutti i campioni analizzati si è riusciti a mantenere il pH all'interno della zona di lavoro e in parte dovuta al flocculante stesso. Ad ogni modo, anche in questo caso le misurazioni effettuate non evidenziano un effetto apprezzabile del flocculante.

- **Flocculante CO3600 e CO4800 in rapporto 3 a 1**

Come terza prova abbiamo utilizzato i 2 flocculanti insieme e con le stesse quantità della prova precedente. Anche in questo caso, oltre alla produzione di fanghi, si è formata della schiuma anche se in quantità minore rispetto al caso precedente.

Anche in questo caso non si rilevano delle differenze significative tra il campione trattato e quello tal quale.



- **Flocculante CO3600 e CO4800 con aggiunta di polielettrolita in rapporto 3:1:4**

In questa prova abbiamo aggiunto ai due flocculanti del polielettrolita, dopo averlo messo in sospensione in una soluzione acquosa al 0.35%.

Abbiamo effettuato 2 prove per ognuno dei 4 campioni usando le solite quantità di flocculante. Per la seconda prova abbiamo anche fatto un ciclo di centrifugazione dei campioni a 6000rpm per 30min.

I risultati ottenuti sono stati simili ai precedenti.

- **Solfato di Alluminio**

Abbiamo eseguito 3 prove utilizzando esclusivamente il Solfato di alluminio, mentre per un'altra prova, abbiamo aggiunto anche dell'Idrossido di calcio. Le quantità utilizzate sono di 40, 80, 160 mg di Solfato di alluminio in un volume di refluo sempre pari a 100mL. La prova con 80 mg è stata ripetuta aggiungendo 160 mg di Idrossido di calcio.

Anche in questo caso non si è rilevata alcuna variazione né dell'indice di rifrazione, né dei solidi totali, né dell'assorbimento nel visibile.



Adsorbimento su carbone

Tra le soluzioni immaginate per un possibile trattamento in linea del refluo, la più promettente prevede la rimozione delle frazioni solubili presenti nel refluo mediante adsorbimento su carbone. Il carbone saturo potrebbe poi essere aggiunto alla carica dell'impianto di gassificazione. Il primo passo per la realizzazione di questa soluzione impiantistica è la verifica dell'effettiva possibilità di rimuovere le frazioni solubili mediante adsorbimento su carbone attivo o utilizzando come adsorbente lo stesso carbone che costituisce parte della carica al gassificatore. Lo studio ha seguito il classico protocollo sperimentale dei test di adsorbimento, tramite la costruzione delle isoterme di adsorbimento e successive prove in colonna.

Isoterme di adsorbimento

Carbone attivo

Sono state ottenute le isoterme di adsorbimento del refluo utilizzando un carbone attivo commerciale (Sigma Aldrich): Sono stati utilizzati in prima analisi 4 differenti dosaggi (2g, 5g, 10, 12g) su un volume di 50 ml. I campioni sono stati lasciati in agitazione per circa 1 giorno e in seguito filtrati con dei filtri di diametro pari a 0.45 m. I risultati ottenuti in questo caso sono significativi.

Alla vista, i campioni appaiono via via più limpidi all'aumentare delle quantità di carboni attivi usati. Ciò è in accordo con l'indice di rifrazione, che è relativamente diminuito rispetto al refluo non trattato per i 3 maggiori dosaggi di carbone attivo. Col dosaggio minimo non sono state rilevate variazioni apprezzabili dell'indice di rifrazione. Per quanto riguarda l'assorbanza, essa è diminuita di poco per il campione trattato con 2g di carboni attivi, mentre è passata da un valore di circa 2.6 a un valore intorno all'unità per i campioni con i 3 dosaggi maggiori.

In seguito per costruire le isoterme, abbiamo effettuato delle altre prove con diverse quantità di carbone attivo.

Il volume di refluo utilizzato è sempre pari a 50mL, mentre le quantità di carbone attivo scelte sono pari a 1,3,5 e 7 grammi.

All'aumentare della quantità di carbone attivo abbiamo apprezzato una diminuzione dei solidi totali, che si è mantenuta più o meno costante per i campioni di 5 e 7 g.

Il pH è rimasto intorno alla neutralità, mentre l'indice di rifrazione è diminuito passando da 1 a 3 g, ma successivamente è rimasto più o meno costante.



L'assorbanza invece è diminuita progressivamente sia all'aumentare della quantità di carbone attivo sia all'aumentare del tempo di contatto tra carbone e refluo. Per verificare che l'equilibrio della soluzione fosse stato raggiunto, abbiamo aspettato circa 48h, lasciando la soluzione sempre in agitazione.

A partire dai dati di assorbanza ottenuti è stato possibile ricavare le isoterme di Langmuir e Freundlich, che consentono di valutare la capacità del carbone attivo di adsorbire determinati composti presenti nel refluo al variare della quantità del carbone.

Non avendo dati sulle concentrazioni dei singoli inquinanti da adsorbire presenti nel refluo, difficilmente ottenibili in tutte le condizioni e peraltro di dubbia utilità pratica, vista la variabilità del sistema, sono state utilizzate le assorbanze, prendendo come punto di riferimento l'assorbanza del campione tal quale e rapportando ad esso tutti gli altri valori di assorbanza dei campioni trattati.

- **Langmuir**

Per l'isoterma di Langmuir, la relazione è la seguente.

$$q_e = \frac{\theta_{max} k C_e}{1 + k C_e}$$

dove:

q_e è la quantità di sostanza trattenuta da una quantità unitaria di adsorbente espressa in g/L;

θ_{max} rappresenta la quantità massima di sostanza che può essere assorbita per quantità unitarie di adsorbente, espressa in g/L;

k è la costante di Langmuir espressa in L/mol;

C_e è la concentrazione della sostanza nella fase liquida all'equilibrio, espressa in mol/L.

Poiché non siamo a conoscenza dell'inquinante presente all'interno del refluo, al posto della concentrazione del refluo abbiamo posto il rapporto tra l'assorbanza del campione al variare del peso di carbone attivo e l'assorbanza di riferimento:

$$C_e = \frac{abs}{abs^0}$$



Questa equazione è stata linearizzata a partire dai dati sperimentali di assorbanza. La forma è la seguente:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{\theta_{max}} + \frac{1}{\theta_{max}kC_e}$$

Dove q_e è ricavabile dai dati sperimentali ed è :

$$q_e = (1 - C_e) \frac{V}{W}$$

V è il volume della soluzione, W è il peso di carbone attivo presente nella soluzione.

In figura è riportato il grafico dell'isoterma in forma linearizzata

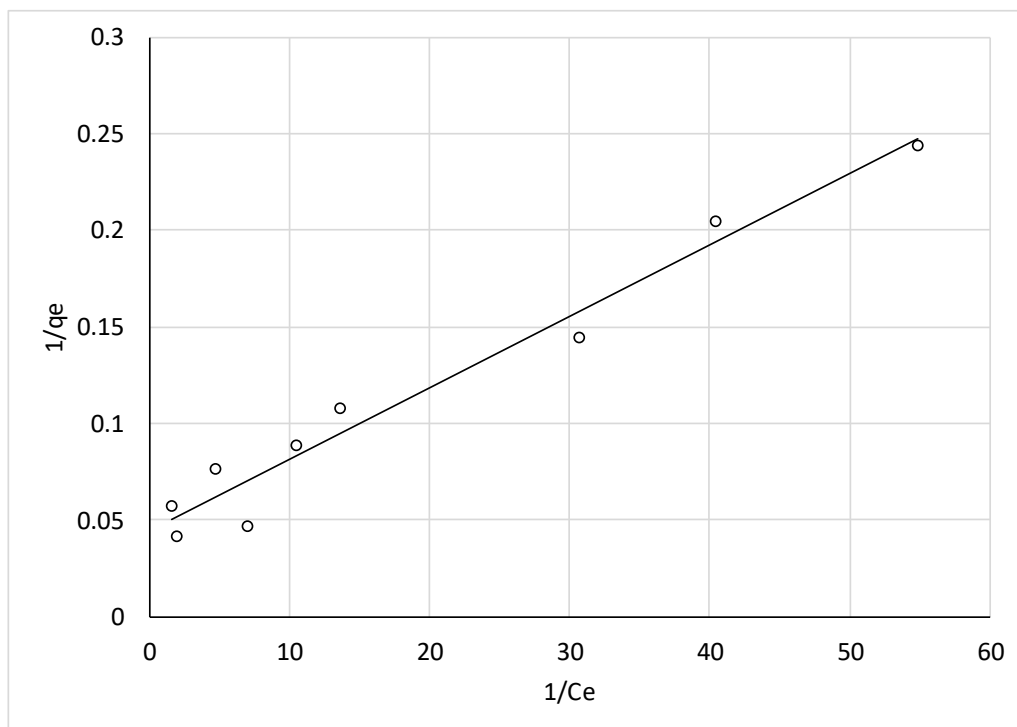


Figura 2: Isotherma di adsorbimento su carbone attivo nella forma linearizzata dell'equazione di Langmuir

Abbiamo trovato una retta che approssima con un buon R^2 , pari a 0.9655 i nostri punti sperimentali.



Dall'equazione della retta possiamo ricavare i parametri dell'equazione di Langmuir a partire dall'intercetta, che sarà pari a $\frac{1}{\theta_{max}}$ e dal coefficiente angolare, che sarà pari a $\frac{1}{\theta_{max}K}$. I nostri parametri sono i seguenti:

θ_{max}	22.22
K	12.16

- **Freundlich**

L'isoterma di Freundlich è descritta dalla relazione:

$$q_e = k_f C_e^{1/n}$$

Dove q_e e C_e hanno la stessa forma dell'equazione di Langmuir, mentre k_f e n sono delle costanti sperimentali.

Anche per questa isoterma non abbiamo le concentrazioni, perciò dovremo utilizzare le assorbanze, quindi C_e sarà come prima un rapporto tra le assorbanze al variare del peso di carbone e di riferimento.

Anche questa equazione è stata linearizzata a partire dai dati sperimentali dell'assorbanza. La forma linearizzata è la seguente:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$



Che come per la forma di Langmuir, in figura è riportato il grafico dell'isoterma in forma linearizzata

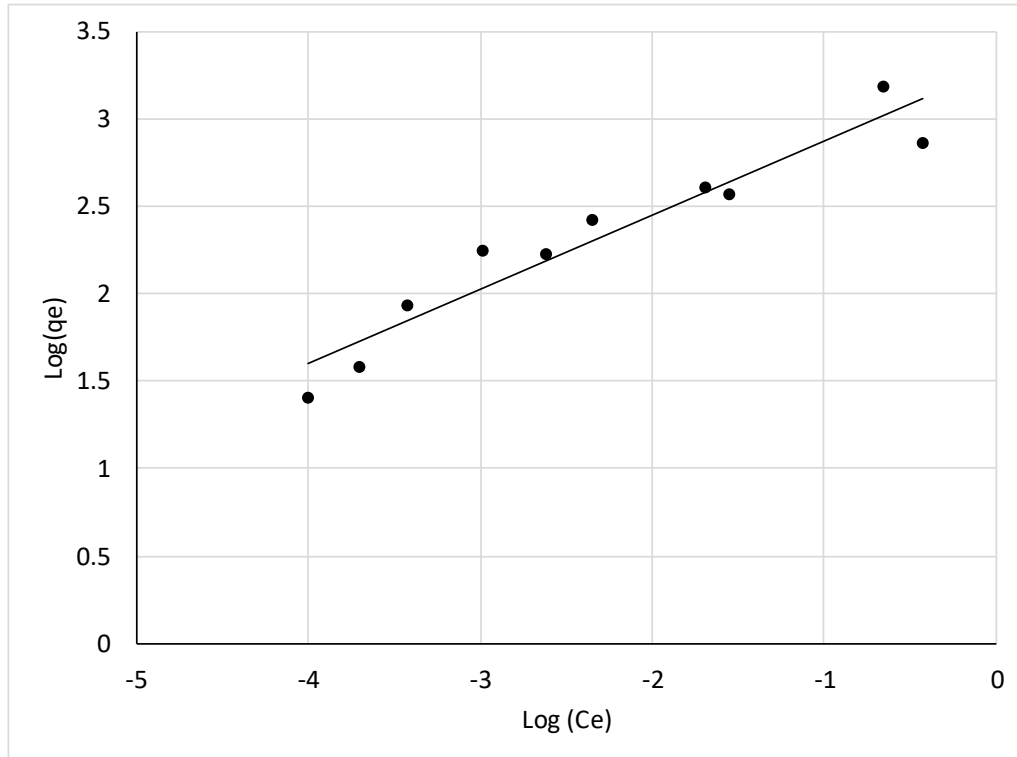


Figura 3: Isoterma di adsorbimento su carbone attivo nella forma linearizzata dell'equazione di Freundlich

Anche per questa forma otteniamo i parametri dell'isoterma, k_f e $\frac{1}{n}$, a partire dall'intercetta e dal coefficiente angolare della retta.

I parametri sono i seguenti:

k_f	0.59
n	2.3

La figura 4 riporta il confronto tra le due isoterme: come si può osservare l'interpretazione dei dati è accettabile per entrambi i modelli, con una certa prevalenza del modello di Freundlich alle basse concentrazioni.

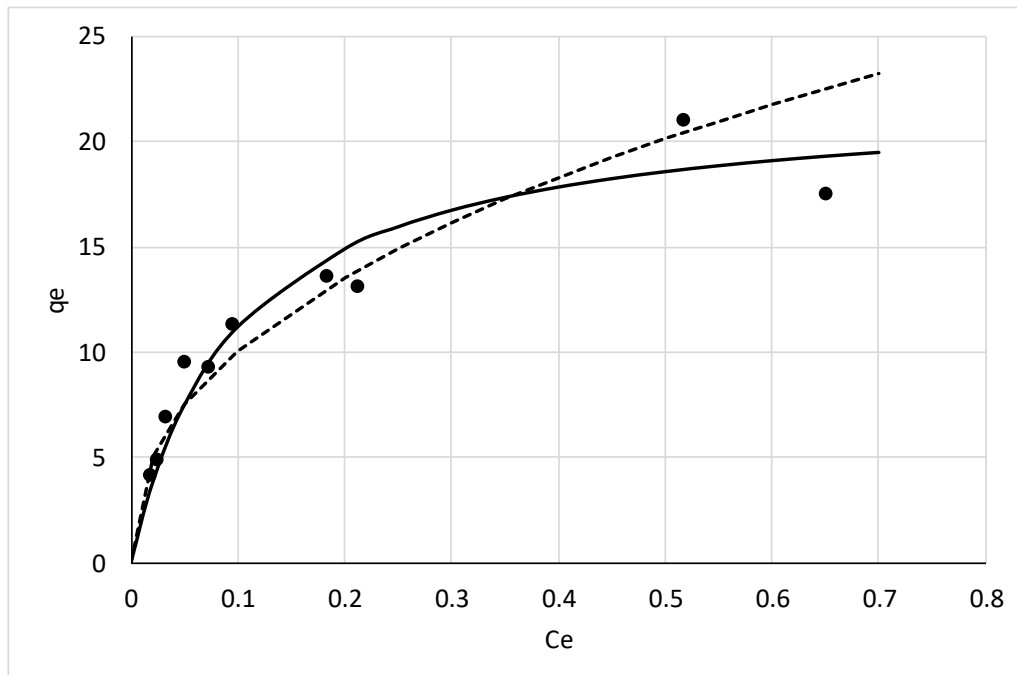


Figura 4: confronto tra i dati sperimentali (punti) e quelli calcolati con l'equazione di Langmuir (linea continua) e Freundlich (linea tratteggiata)



Campione di Carbone Colombia

Successivamente sono stati fatti degli esperimenti mediante l'utilizzo di carbone fornito dalla Sotacarbo, utilizzato come carica all'impianto di gassificazione. Come per le altre prove, sono state utilizzate diverse quantità di carbone, a partire da 1 grammo fino ad arrivare a 30g in una soluzione di reflu pari a 50mL.

Le prove non hanno fornito risultati soddisfacenti, i campioni non hanno variato di colore e l'assorbanza misurata è simile a quella del campione tal quale.

Il motivo è da ricercare nell'elevato livello di inquinamento del reflu. Dal momento che lo scopo del lavoro è la ricerca di una soluzione per prevenire l'eccessivo sporcamento dell'acqua di lavaggio, sono state effettuate prove utilizzando un reflu diluito. Diluendo il campione da trattare con un rapporto pari a 1 a 10 e diluiti con un rapporto 1 a 5, lo spettrofotometro é riuscito a rilevare l'attività del carbone non attivato, mediante una significativa variazione dell'assorbanza.

Con queste prove abbiamo costruito un Isoterma di Langmuir per verificare la capacità di adsorbimento del carbone, utilizzando la stessa relazione e lo stesso procedimento utilizzato per il carbone attivo e i risultati sono riportati in figura

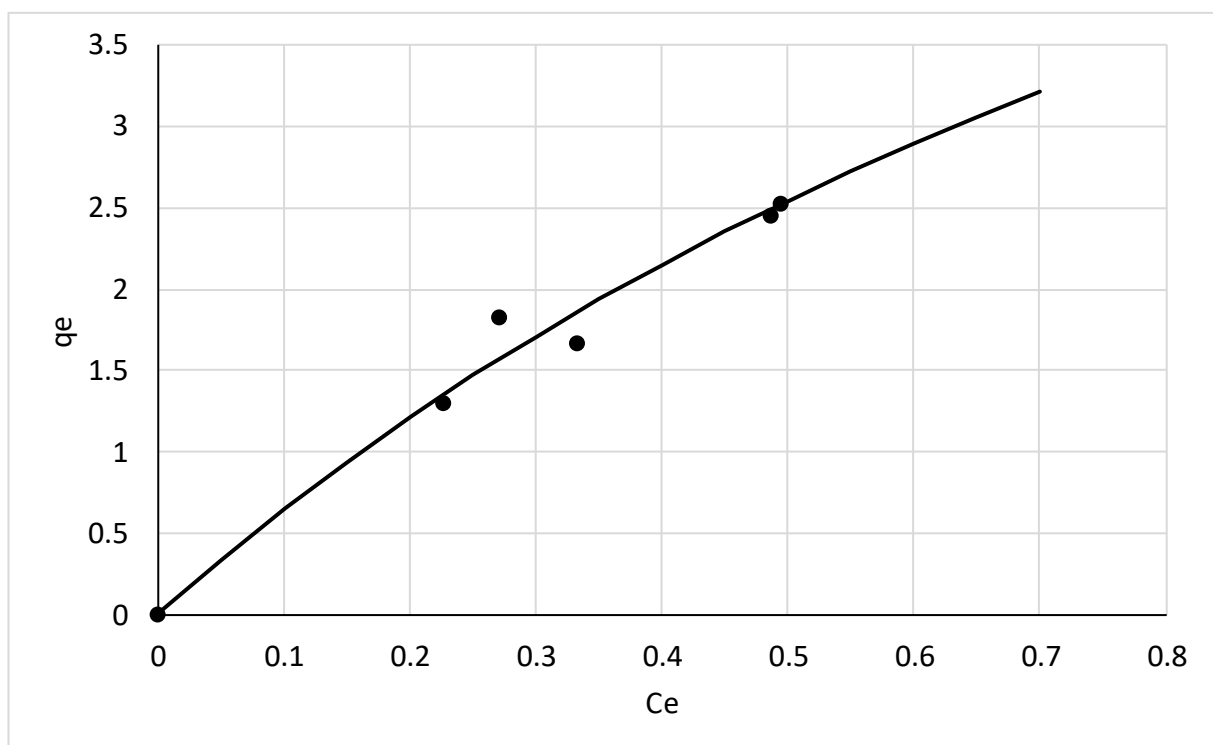


Figura 5: confronto tra i dati sperimentali (punti) e quelli calcolati con l'equazione di Langmuir (linea continua)



I parametri ottenuti sono i seguenti:

θ_{max}	9.442
K	0.736

Il campione (a pH 6) è stato successivamente portato a pH 3 mediante HCl ed è stata fatta una misura dell'assorbanza prima e dopo l'acidificazione.

Il campione è stato filtrato con dei filtri di diametro pari a 0.45 μm e successivamente si è verificata la variazione dell'assorbanza del campione prima e dopo filtrazione per verificare se la filtrazione in campo acido avesse un effetto migliore sul campione rispetto a quello non trattato. Tuttavia la variazione di assorbanza pre e dopo filtrazione in campo acido è simile a quella a pH neutro.



Campioni di Carbone Venezuela e Sudafrica

Avendo a disposizione anche il carbone venezuelano e il sudafricano, sono state in primo luogo effettuate delle prove in batch per valutarne l'efficienza. I 4 campioni utilizzati per le prove sono costituiti da 50ml di liquido e 20g di carbone; per valutare le concentrazioni all'equilibrio è stata fatta variare la concentrazione del refluo mediante diluizioni comprese tra 1a5 e 1a20. I grafici riportati di seguito rappresentano le isoterme di adsorbimento ottenute sperimentalmente: nel campo di condizioni operative adottato i dati presentano un andamento ragionevolmente interpretabile da una relazione tipo Langmuir. I parametri calcolati per i due campioni sono uguali nel limite dell'errore sperimentale, e in figura è riportata un'unica curva, calcolata con i valori seguenti:

θ_{max}	0,5
K	13,8

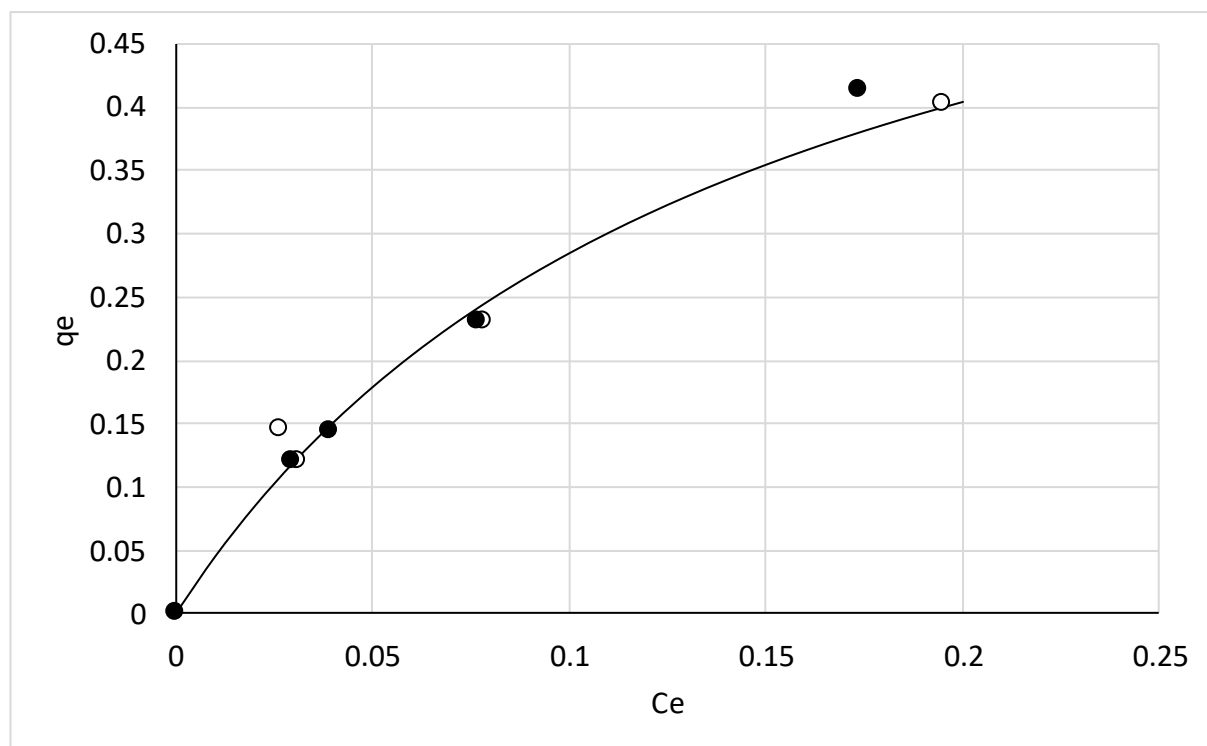


Figura 6: confronto tra i dati sperimentali (punti) e quelli calcolati con l'equazione di Langmuir (linea continua). Campione Sud Africa : simboli pieni. Campione Venezuela: simboli vuoti.

Si può inoltre notare che i due carboni hanno capacità adsorbenti simili tra loro e, se confrontati col carbone colombiano, inferiori rispetto a quest'ultimo.



Prove in colonna

Campione di Carbone Colombia

Utilizzando una colonna in vetro di dimensioni pari a 30 cm di lunghezza e 2 cm di diametro, sono state fatte delle prove per valutare la risposta del sistema in continuo al fine di costruire le Breakthrough curves.

La colonna è stata riempita in tutto il suo volume di carbone non attivato proveniente dall'impianto della Sotacarbo.

Abbiamo costruito le curve al variare della portata di refluio in ingresso.

Al tempo $t=0$ il refluio è stato inviato alla colonna, per ogni prova abbiamo identificato un tempo di ritardo e di riempimento della colonna inversamente proporzionale alla portata e variabile in maniera pressochè lineare. Per costruire la Breakthrough Curve, abbiamo campionato il refluio in testa alla colonna per diversi intervalli di tempo e osservato la variazione dell'assorbanza in funzione della concentrazione, mediante lo spettrofotometro finché non siamo giunti a una assorbanza costante nel tempo. Le Breakthrough Curves ottenute sono riportate di seguito.

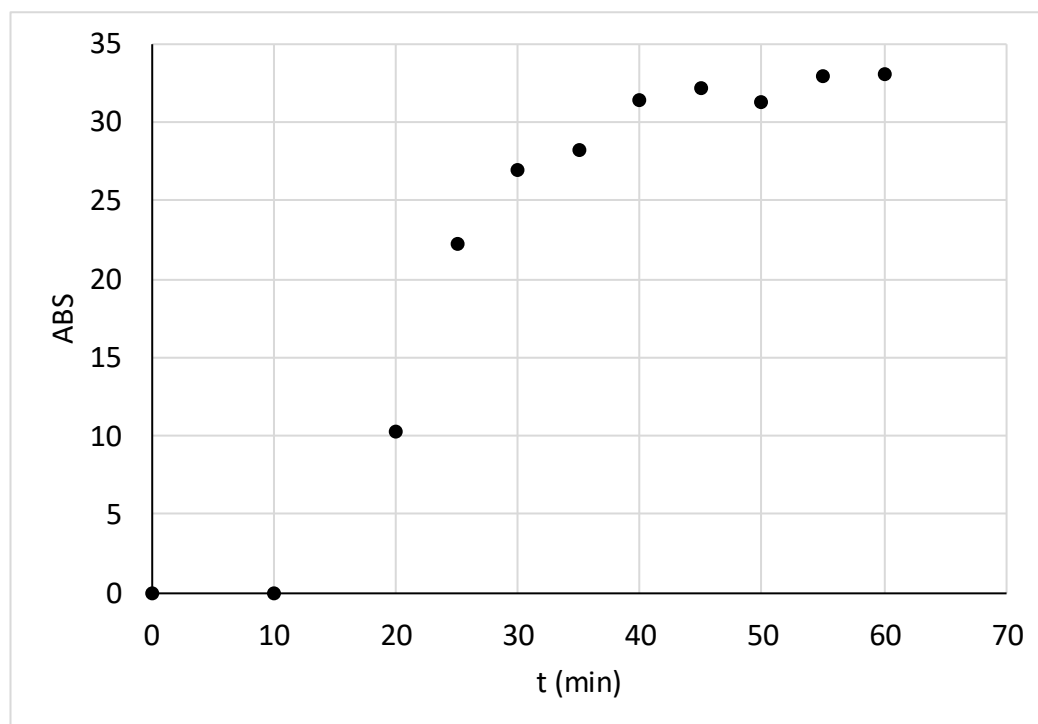


Figura 7A: curva di breakthrough del campione di carbone Colombia, portata 2.5 ml min^{-1}

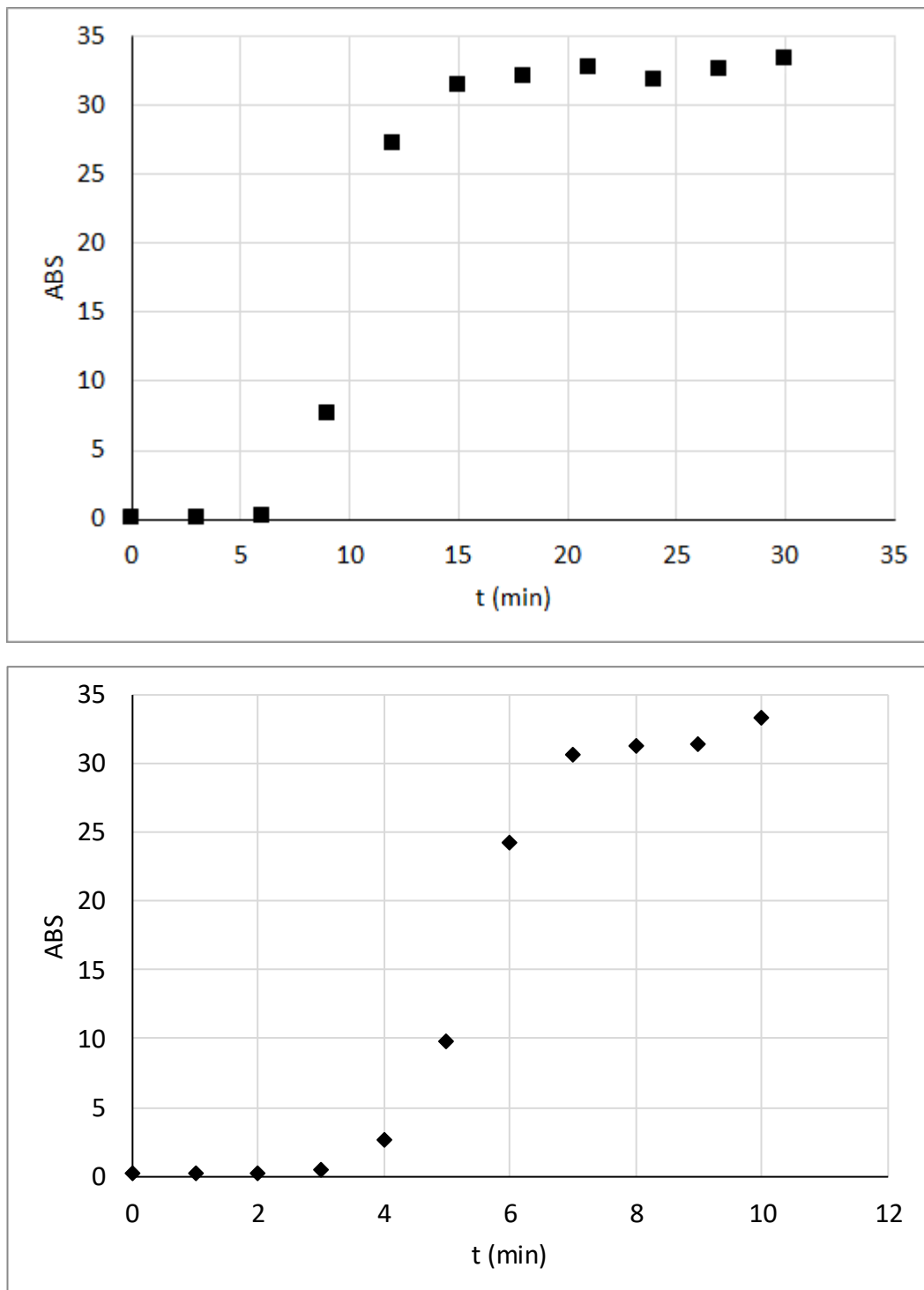


Figura 7B e C: curva di breakthrough del campione di carbone Colombia, portate 5(B) e 10 (C) ml min^{-1}



Successivamente sono state fatte 2 prove con un refluo acidificato mediante HCl 5M a un PH pari a 4. Queste prove sono state fatte usando la portata maggiore e minore, quindi 2,5 e 10 ML/min. I risultati ottenuti da queste prove sono simili ai precedenti. Inoltre abbiamo osservato uno smiscelamento dei tar in soluzione.

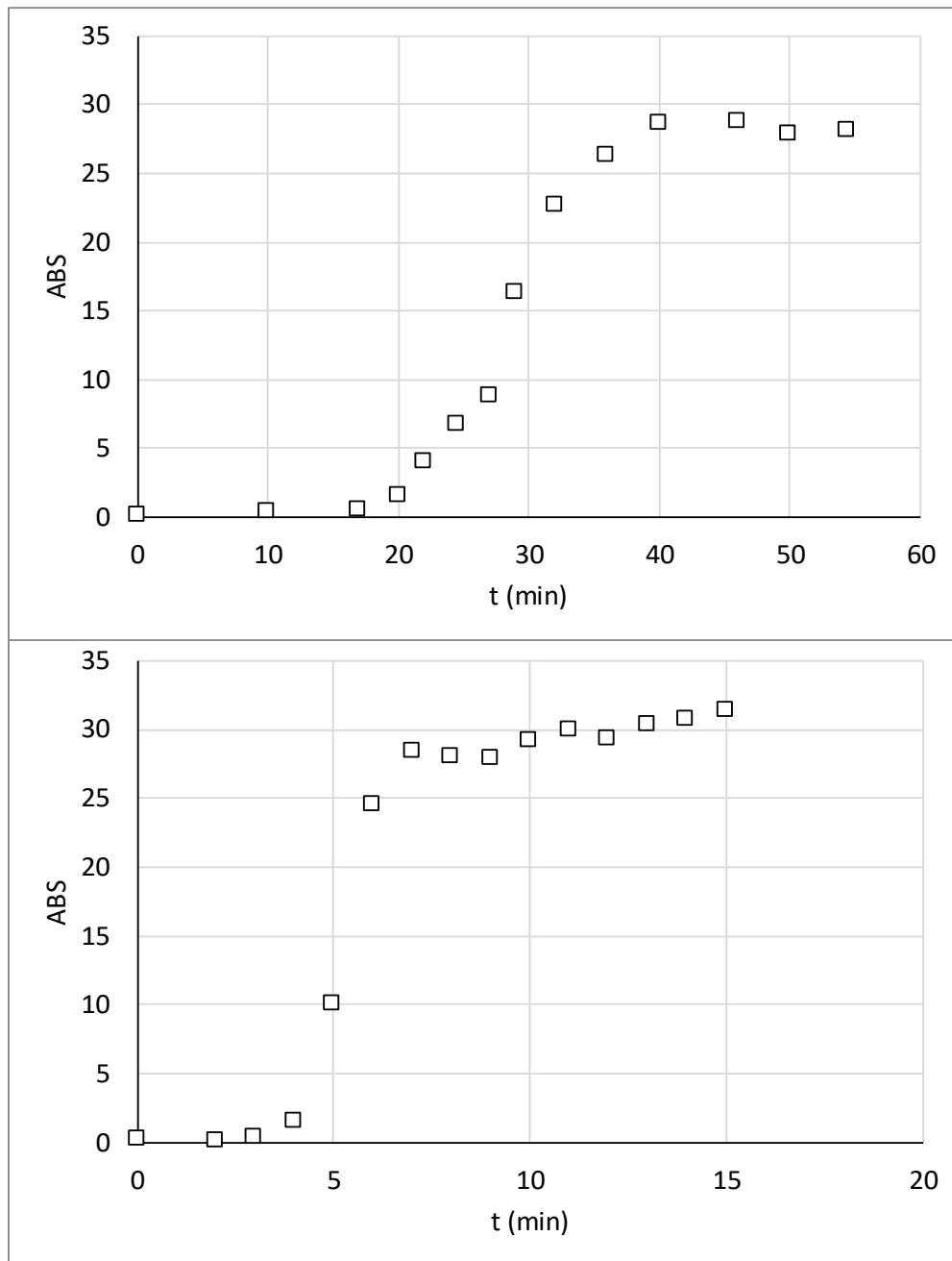


Figura 8 A e B: curva di breakthrough del campione di carbone Colombia, portate 2.5(A) e 10 (B) ml min⁻¹



Confronto con un inerte (KNO_3)

A questo punto per verificare che il carbone presente all'interno della colonna avesse un effetto sull'adsorbimento degli inquinanti presenti nell'acqua di scarico, abbiamo fatto dei confronti con un inerte. L'inerte scelto per questi test è il Nitrato di Potassio (KNO_3 0.5M). Per prima cosa abbiamo verificato la regione in cui la misura dell'assorbanza allo spettrofotometro presentasse un comportamento lineare; la zona individuata è quella compresa tra 1.5 e 3.2 .

Anche per queste prove abbiamo fatto diversi esperimenti facendo variare la portata tra 2.5 e 5 ml/min .

Per prima cosa viene alimentato il nitrato e viene fatta la misura dell'assorbanza a diversi intervalli di tempo; dopo un lavaggio con acqua distillata, si procede con l'alimentazione del refluo e si misura la sua assorbanza sempre a diversi intervalli di tempo.

Nei seguenti grafici mostriamo i risultati ottenuti al variare della portata:

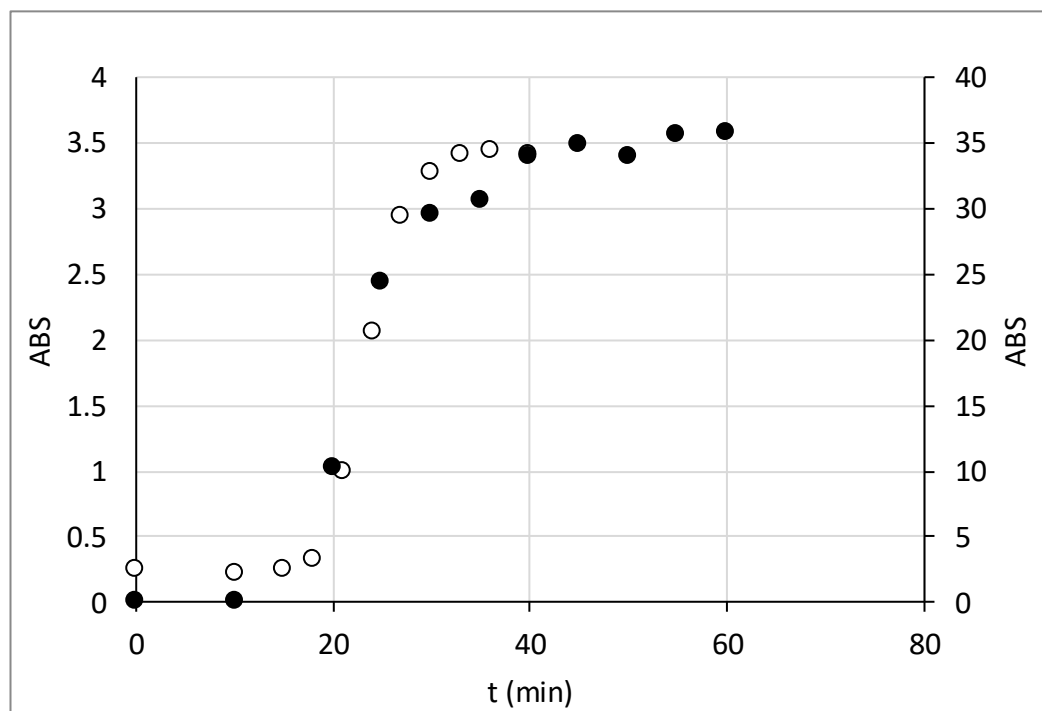


Figura 9 A: confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone Colombia ottenute con il refluo tal quale (simboli pieni, asse secondario) e con KNO_3 0.5M (simboli vuoti, asse principale), portata 2.5 ml min^{-1}

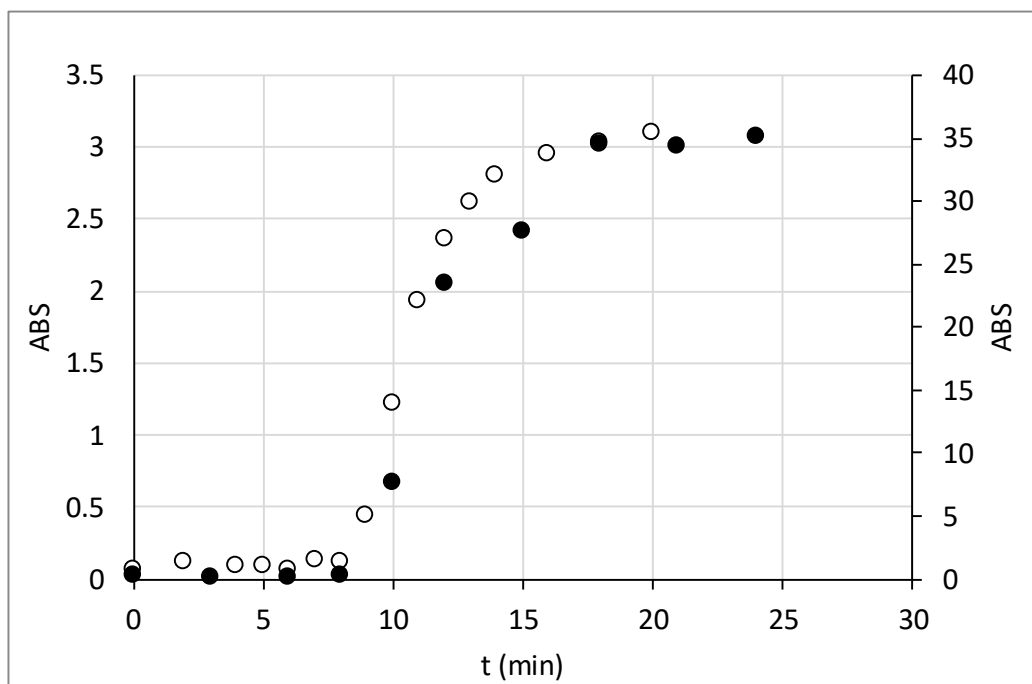


Figura 9 B: confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone Colombia ottenute con il refluo tal quale (simboli pieni, asse secondario) e con KNO_3 0.5M (simboli vuoti, asse principale), portata 5 ml min^{-1}

Dai grafici non si nota una significativa variazione nelle due curve, dovuta alla relativamente bassa capacità di ritenzione del carbone, rispetto all'elevata concentrazione di inquinanti nel refluo. Successivamente abbiamo eseguito le stesse prove con un refluo diluito 1:10 e diversi pH.

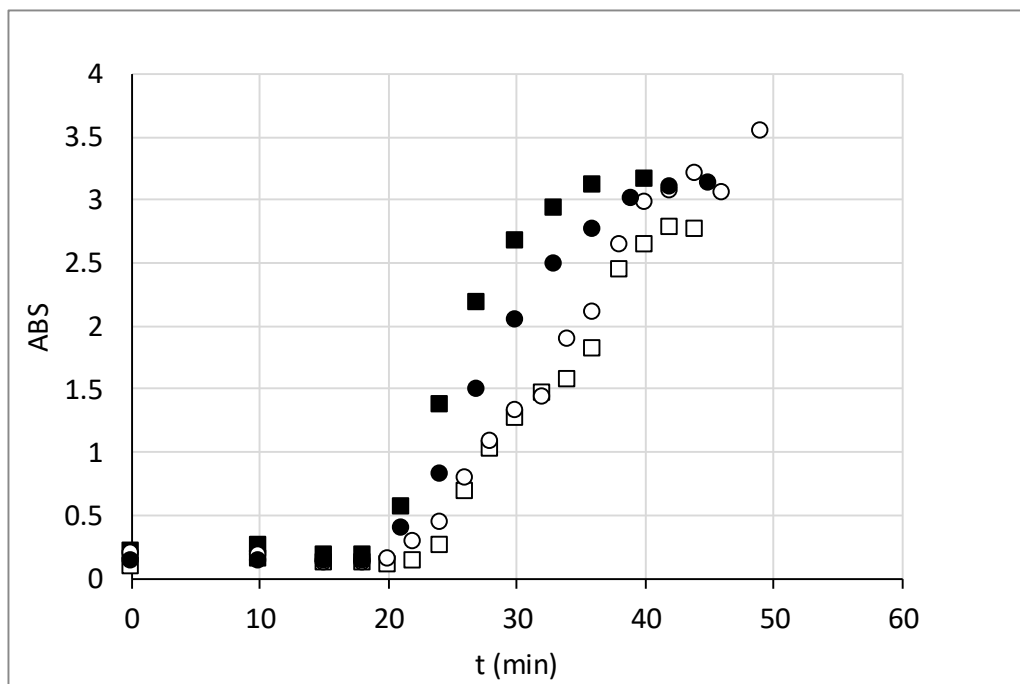


Figura 10: confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone Colombia ottenute con il refluo diluito 1:10, (simboli pieni, asse secondario) e con KNO_3 0.5M (simboli vuoti, asse principale), portata 5 ml min^{-1} . Simboli quadrati: pH tal quale; Simboli tondi: pH = 4.

Carbone Attivo

Successivamente alle prove di adsorbimento in colonna con il carbone Colombia, sono state fatte delle prove riempiendo la colonna con del carbone attivo.

La prima prova è stata condotta con una portata pari a 5 ml/min , facendo il solito confronto con l'inerte (KNO_3). I risultati ottenuti sono riportati nel seguente grafico:

La prova successiva è stata effettuata a pH pari a 4 e portata volumetrica pari a 10 ml/min .

Poiché dalla prova precedente risulta che il carbone attivo necessita un tempo molto elevato per portarsi a saturazione, abbiamo deciso di dimezzare il volume della colonna riempiendola fino a metà con delle sfere di vetro.

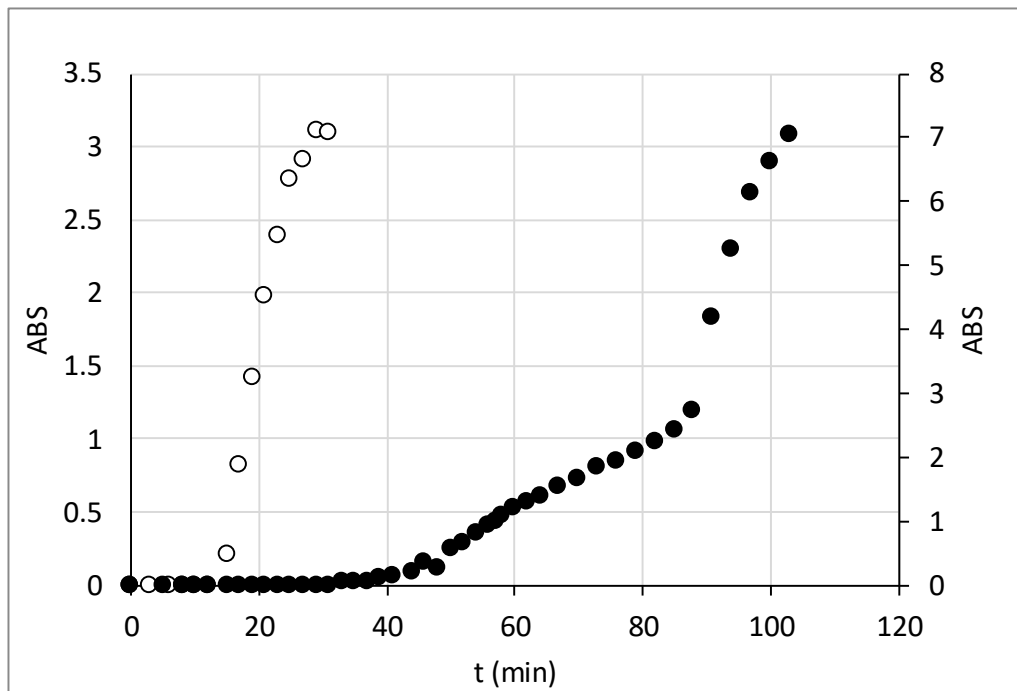


Figura 11: confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone attivo ottenute con il refluo tal quale, (simboli pieni, asse secondario) e con KNO_3 0.5M (simboli vuoti, asse principale), portata 5 ml min^{-1}

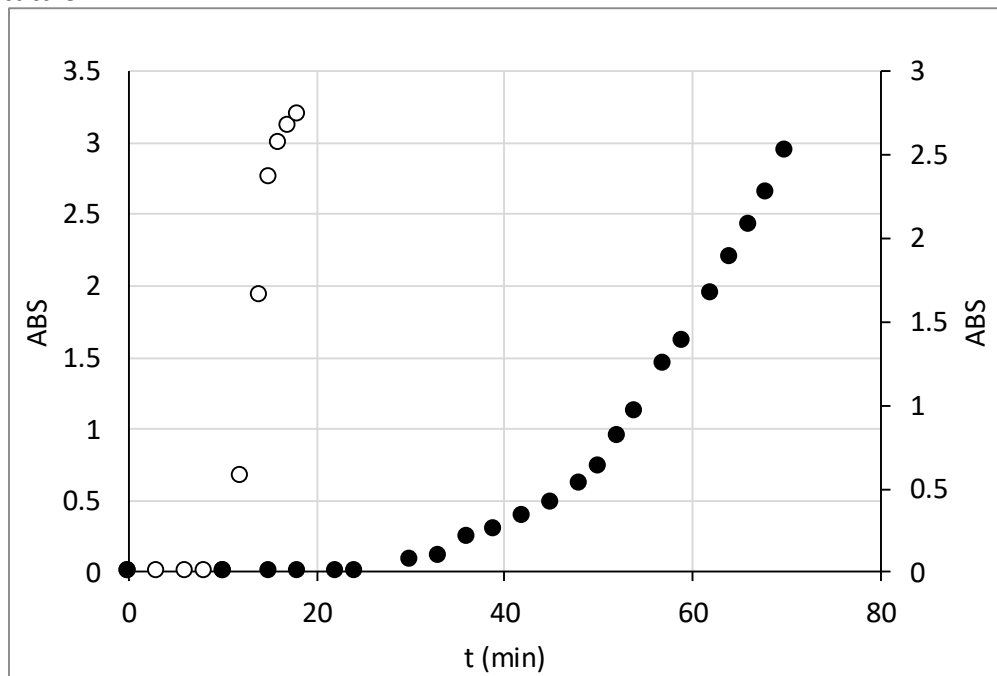


Figura 12: confronto tra le curve di breakthrough del campione di carbone attivo ottenute con il refluo tal quale, (simboli pieni, asse secondario) e con KNO_3 0.5M (simboli vuoti, asse principale), lunghezza del letto di carbone 15 cm, portata 10 ml min^{-1}



Campioni di Carbone Sud Africa e Venezuela

Sono state preparate 2 colonne con i diversi carboni, una granulometria omogenea con un diametro compreso tra 0,250 mm e 1,8 mm e la medesima portata (2,5 ml/min).

I risultati sono riportati nei grafici seguenti. Ancora una volta è stato utilizzato un refluio diluito 1:10. La motivazione è ancora la relativamente bassa capacità di adsorbimento, che porterebbe a dimensioni non proponibili della colonna in scala d'impianto. Inoltre considerando che la colonna sarebbe montata quando l'acqua di lavaggio è ancora relativamente pulita, l'uso di un refluio già pesantemente inquinato non sarebbe utile per rappresentare il comportamento del sistema.

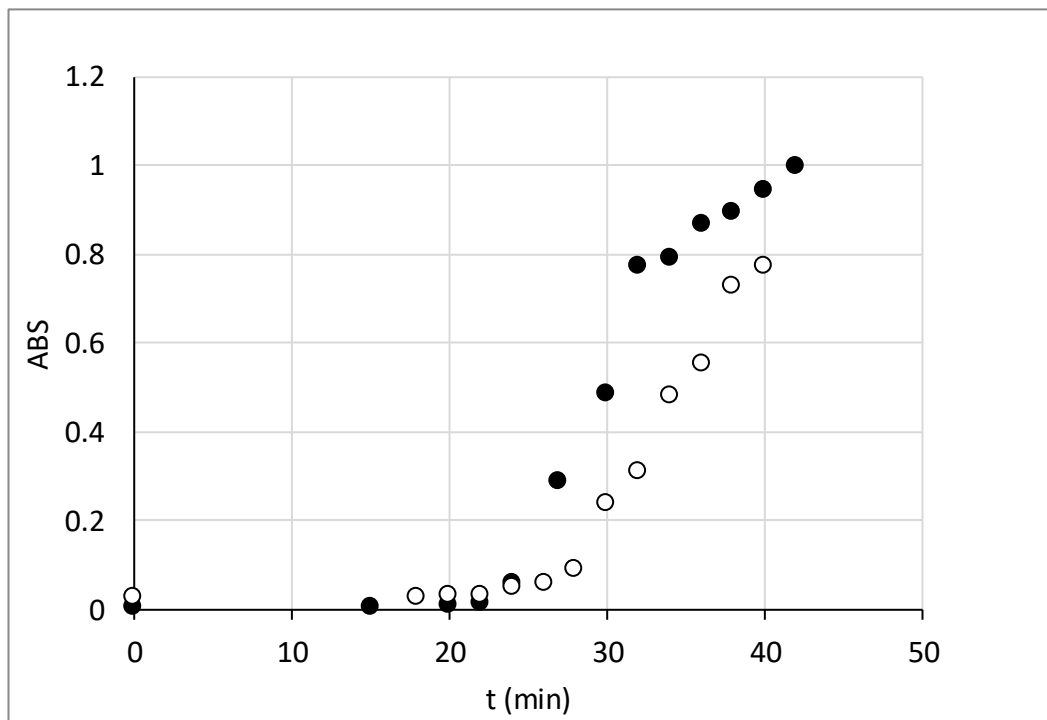


Figura 13: confronto tra le curve di breakthrough dei campioni di carbone Venezuela (simboli pieni) e Sudafrica (simboli vuoti) ottenute con il refluio diluito 1:10, portata 2.5 ml min⁻¹.



Prove a impulso

La prova a impulso prevede l'iniezione di un volume piccolo di inerte (KNO_3) o di refluo all'interno della colonna di adsorbimento in flusso con acqua distillata. L'iniezione di liquido (inerte o refluo) è effettuata tramite una valvola a sei porte montata a monte della colonna, analogamente ai sistemi di analisi cromatografica. Come per le curve di breakthrough, anche in questo caso sono stati analizzati i campioni allo spettrofotometro e ottenuti i valori di assorbanza. La distribuzione e la forma del picco che si ottiene nel grafico fornisce informazioni sulla fluidodinamica del processo (dispersione, eventuali percorsi preferenziali) e sulla capacità di adsorbimento del carbone. Sono state effettuate differenti prove in base alla portata di acqua distillata che è stata fatta variare tra 2,5 e 10 ml/min. Le prove seguenti sono state effettuate con il carbone colombiano.

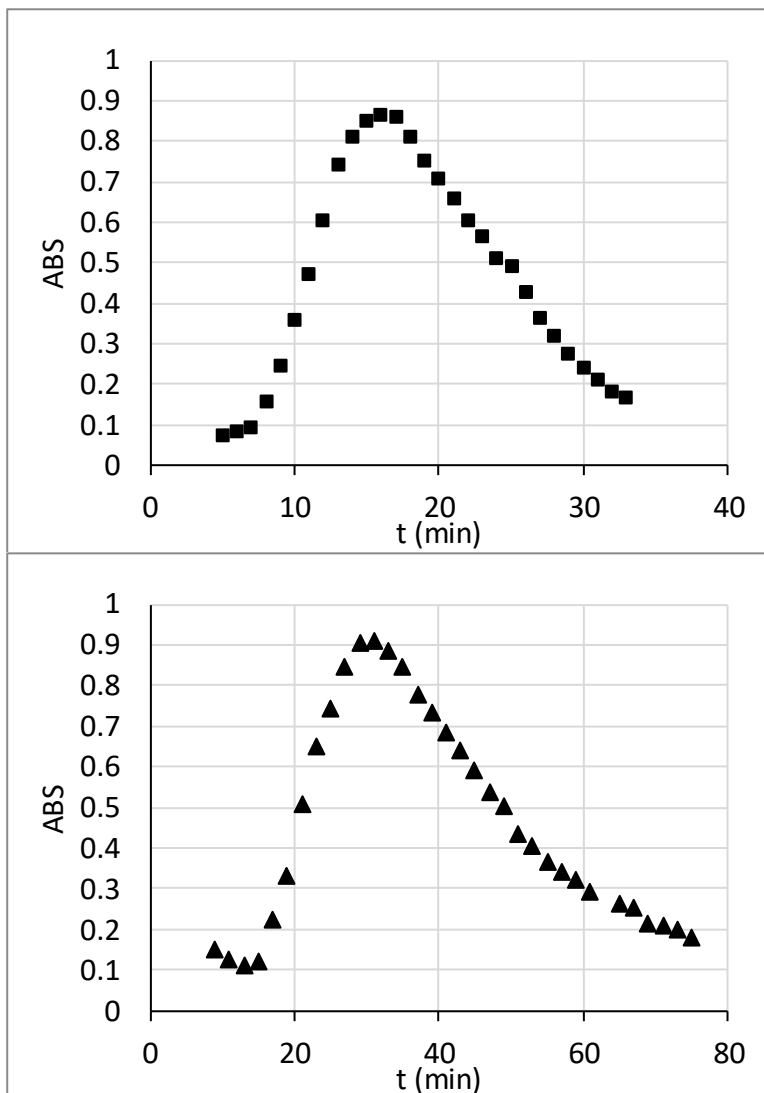


Figura 14 A e B: curve impulso-risposta del campione di carbone Colombia ottenute alle portate di 2.5 (A) e 5 (B) ml min⁻¹

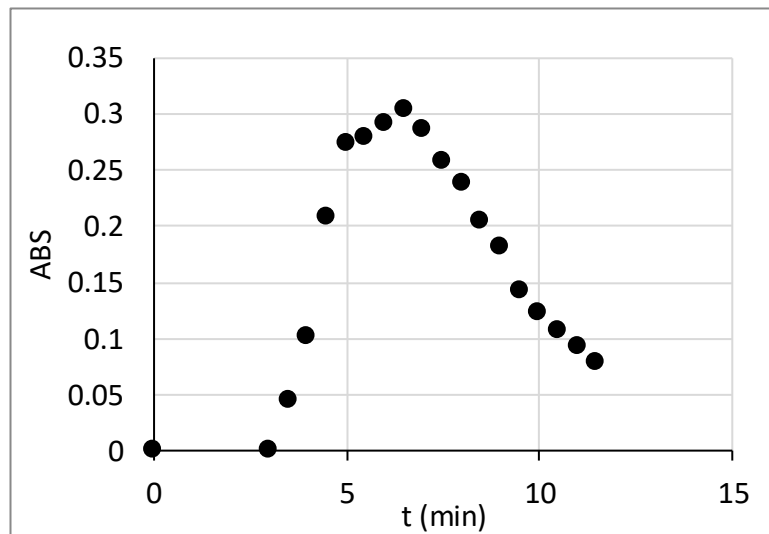


Figura 14 C: curve impulso-risposta del campione di carbone Colombia ottenute alla portata di 10 ml min⁻¹



Prove presso Sotacarbo

Sono stati analizzati 2 campioni provenienti rispettivamente dalla parte alta dello scrubber e dalla parte alta del tank. Di questi campioni è stata misurata la conducibilità elettrica come misura indiretta dei solidi totali sospesi e l'assorbanza.

Il pH dello scrubber era pari a 2.5, mentre quello del tank era pari a 7.

Comparando i valori della conducibilità elettrica prima e dopo la filtrazione, è risultato che per quanto riguarda il campione prelevato dallo scrubber, si osservava una diminuzione della conducibilità e quindi una piccola rimozione dei solidi presenti, mentre la filtrazione del campione prelevato dal tank non portava a nessun risultato, in quanto i Tar probabilmente vengono eliminati nello scrubber quando si lavora a pH acidi.

Prima Prova in Impianto (25 Luglio 2017)

Avendo a disposizione i suddetti dati, è stata fatta una prima prova in impianto, con una colonna di 5cm di diametro, alta 30cm, e con carbone colombiano di granulometria mediamente pari a 3mm.

A monte della colonna il refluo, preventivamente filtrato, veniva ulteriormente filtrato attraverso filtri con maglia di circa 1mm. Sono stati eseguiti dei campionamenti a monte del filtro e a valle della colonna di adsorbimento, mantenendo una portata pressoché costante intorno ad un valor medio di 400ml/min. I campioni sono stati prelevati ogni 5/10 minuti per un tempo complessivo di 60 minuti. L'impianto era a regime.

Nella tabella in allegato sono riportati i dati ottenuti a seguito delle analisi effettuate, ovvero la misura dell'assorbanza, della conduttività (misura indiretta dei solidi totali sospesi), del pH, dei solidi totali. Assorbanza e conduttività sono state misurate sia dopo una prima filtrazione con filtri carta a maglia relativamente larga, sia dopo filtrazione con pompa a vuoto e filtri a maglia molto stretta (0,45 μm).

I risultati ottenuti, tuttavia, non sono positivi in quanto i valori di assorbanza, dei TSS e dei TS sono rimasti pressoché invariati o in alcuni casi si è verificato un aumento di tali valori in uscita dalla colonna (forse per l'eccessiva presenza, all'interno dei campioni, del carbone, già di per sé polverulento, dovuta al fatto che la sua granulometria all'interno della colonna era eterogenea e presentava



anche particelle molto sottili). Filtrare i campioni in maniera più spinta avrebbe sicuramente eliminato da essi il carbone, ma avrebbe eliminato certamente anche altri composti, rendendo l'analisi meno attendibile. Pertanto, si è scelto di utilizzare una filtrazione blanda con filtri carta.

Prove del 12 e 13 Settembre

La prova pilota del 12 settembre è stata effettuata su una colonna simile alla prova del 25 luglio; l'unica differenza è la lunghezza, ora pari a 1,5m. La portata del reflu è circa pari a 20-30 ml/min. La granulometria del carbone, mediamente di 3-5 cm di diametro, è tendenzialmente eterogenea, anche se in misura minore rispetto alla precedente prova. L'impianto è in fase di start up pertanto l'acqua è relativamente più pulita rispetto al processo allo stazionario.

I campionamenti sono stati effettuati ogni 10 minuti per un totale di circa 2 ore.

Nella tabella in allegato (sotacarboprovepilota.xls) sono riportati i dati ottenuti a seguito delle analisi effettuate, ovvero la misura dell'assorbanza, della conduttività (misura indiretta dei solidi totali sospesi), del pH, dei solidi totali.

In generale è bene ricordare che il reflu contiene solidi disciolti e sospesi. La filtrazione con filtro carta rimuove solo le particelle sospese più grosse, mentre la filtrazione a vuoto mediante l'uso di filtri con maglia di 0,45µm rimuove tutti i solidi sospesi.

Per quanto riguarda il pH, i campioni a monte della colonna, presentano un pH inizialmente basico dovuto a soda presente nell'acqua di lavaggio e successivamente sempre più acido, in quanto il syngas che lo scrubber lava ha caratteristiche acide.

L'assorbanza diminuisce dopo il passaggio in colonna e ciò significa che il carbone sta svolgendo discretamente il suo ruolo di adsorbente. Col tempo l'assorbanza aumenta in quanto l'impianto è avviato da poche ore e quindi l'acqua è ancora relativamente pulita.

I solidi totali prima e dopo il passaggio del reflu nella colonna presentano dei valori contrastanti; metà dei campioni rileva una diminuzione dei solidi, metà rileva un loro aumento. Ciò può essere dovuto al fatto che ogni campione presenta una differente quantità di carbone residuo (pressoché impossibile da eliminare con filtrazione), che si somma al resto dei solidi totali, e ne inficia la misura. Tuttavia, tale prova è da ritenersi positiva in quanto è la prima in cui si rileva una significativa diminuzione dei solidi totali, soprattutto in quanto non si conosceva la pezzatura del carbone utilizzato, e che risultava piuttosto disomogenea e difficilmente filtrabile in laboratorio e in impianto.



La prova pilota del 13 settembre è stata effettuata su una colonna simile alla prova del 12 luglio; l'unica differenza è la lunghezza, ora pari a 0,75m. La portata del refluo è circa pari a 20-30 ml/min. La granulometria del carbone, mediamente di 3 cm di diametro, è tendenzialmente omogenea, in quanto ottenuta mediante l'uso di setacci. L'impianto è allo stazionario; l'acqua è molto più sporca, si nota la presenza di tar, di oli e di aromatici.

I campionamenti sono stati effettuati ogni 10 minuti per un totale di 80 minuti.

Nella tabella in allegato sono riportati i dati ottenuti a seguito delle analisi effettuate, ovvero la misura dell'assorbanza, della conduttività (misura indiretta dei solidi totali sospesi), del pH, dei solidi totali.

Per quanto riguarda il ph, in questo caso esso assume valori molto bassi in quanto il refluo contiene molte sostanze acide provenienti dal syngas; inoltre la colonna è la metà rispetto alla prova precedente e quindi il carbone, che tende a portare alla neutralità il ph, ha meno influenza su tale paramentro; infine il carbone ha una granulometria omogenea e buona parte di esso è trattenuto dal filtro; quindi i campioni hanno mantenuto sostanzialmente invariato il ph di partenza.

L'assorbanza rimane pressoché invariata prima e dopo il passaggio in colonna, ed è globalmente maggiore rispetto all'assorbanza dei campioni prelevati in fase di start up dell'impianto, in quanto il refluo è molto più inquinato. Ciò è confermato dal fatto che, in seguito alla filtrazione con filtri 0,45µm, la conduttività si riduce notevolmente, in quanto è stata eliminata la quasi totalità dei solidi. In questo caso la conduttività dopo filtrazione è più bassa anche dei campioni del 12 settembre, e questo è dovuto sempre al fatto che in tali campioni la presenza di micro particelle di carbone è maggiore e ne fa aumentare la conduttività.

La conducibilità è maggiore rispetto al giorno precedente per la medesima motivazione. Per quanto riguarda il “prima” e “dopo” il passaggio in colonna, valgono le considerazioni fatte per i campioni del 12 settembre.

Pertanto i risultati non sono soddisfacenti in quanto probabilmente l'acqua è eccessivamente contaminata e il carbone non riesce a adsorbire in maniera efficace gli inquinanti. Servirebbe una colonna più grande o un tempo di contatto maggiore tra refluo e adsorbente.

Tuttavia non bisogna trascurare l'obiettivo dei test: la emssa a punto di un sistema di pre-trattamento del refluo. Estendendo i risultati alla scala di impianto, il refluo non raggiungerebbe mai le concentrazioni della seconda prova pilota, dal momento che l'inquinante verrebbe rimosso nella colonna di adsorbimento.



time (min)	pH		Absorbance					
	before	after	before			after		
			no filtration	gravity filtration	void filtration	no filtration	gravity filtration	void filtration
0	3.67	3.5	12.97		8.50	12.74	10.66	7.73
10	3.5	3.5	13.45		8.92	13.28	11.99	8.66
20	3.55	3.4	14.4		9.30	14.14	12.74	9.06
25	3.3	3.4	15.09	13.52	9.74	14.68	13.5	9.20
30	3.4	3.4	15.11		9.63	14.86	13.79	9.77
35	3.2	3.3	14.65		9.90	15.37	13.84	9.92
40	3.2	3.3	14.56		9.98	14.84	13.91	10.24
45	3.3	3.3	15.87	14.72	10.28	15.54	14.8	10.52
50	3.3	3.2	16.01	15.07	10.27	15.64	14.65	10.55
55	3.3	3.2	16.18		10.48	15.86	15.2	10.64
60	3.2	3.2	16.63		10.50	16.06	15.37	10.72

Tab 1 A e B Risultati delle prova pilota del 25 Luglio: misure a monte (before) e a valle (after) della colonna di adsorbimento

time (min)	Conductivity (μS/cm)				Weight of Filters (g)						Total solids (mg/L)	
	before		after		Vol. filtrate (L)	before		after		before	after	
	no filtration	void filtration	no filtration	void filtration		weight before	weight after	weight before	weight after			
0	1144	1017	1248	1230	0.01	1.235	1.237	1.231	1.233	203	201	
10	1138	1028	1126	1090	0.01	1.365	1.367	1.245	1.247	185	230	
20	1150	1044	1115	1080	0.01	1.236	1.238	1.235	1.238	218	250	
25	1159	1027	1115	1084	0.01	1.236	1.238	1.238	1.240	200	256	
30	1123	1057	1118	1051	0.005	1.248	1.250	1.239	1.241	270	440	
35	1141	1038	1117	1046	0.01	1.245	1.247	1.231	1.234	171	345	
40	1133	1090	1116	1052	0.005	1.229	1.230	1.239	1.241	294	382	
45	1149	1055	1119	1060	0.005	1.233	1.234	1.237	1.239	280	418	
50	1151	1100	1116	1051	0.005	1.380	1.380	1.244	1.246	136	392	
55	1158	1076	1116	1059	0.01	1.246	1.248	1.235	1.237	173	203	



time (min)	pH		Absorbance				Conductivity ($\mu\text{S/cm}$)				
	before	after	before		after		before			after	
			gravity filtration	void filtration	gravity filtration	void filtration	no filtration	gravity filtration	void filtration	gravity filtration	void filtration
0	9.00	6.65	5.06	4.22	5.22	2.29	1273	1307	1320	1849	1845
10	8.08	6.68	3.91	3.74	2.05		1271	1308	1320	1960	
20	7.91	6.61	3.99	3.54	2.10	1.86	1249	1292	1386	2070	2000
30	7.93	6.63	4.03	3.56	1.83	1.89	1266	1297	1303	2100	2110
40	7.84	6.62	3.81	3.64	1.72	1.66	1269	1281	1364	2220	2220
50	7.86	6.55	3.78	4.15	1.53	1.63	1280	1341	1355	2280	2240
60	7.74	6.54	3.81	3.63	1.91	1.78	1303	1350	1326	2230	2160
70	7.65	6.50	3.84	3.86	1.41	1.52	1342	1389	1401	2420	2290
80	7.65	6.43	3.90	3.89	1.41	1.42	1365	1408	1399	2420	2390
90	7.60	6.40	3.97	3.80	1.58	1.58	1373	1393	1400	2420	2360
100	7.39	6.46	4.06	3.82	1.40	1.35	1328	1448	1517	2310	2310
110	7.24	6.62	4.25	4.09	1.45	1.62	1397	1457	1466	2240	2220
120	6.96	6.65	4.33	4.22	1.83	1.58	1415	1437	1467	2160	2190
130	6.78	6.58	4.94	4.78	1.67	1.61	1378	1470	1511	2140	2120
140	6.24	6.61	5.37	4.29	1.97	2.09	1442	1488	1540	2060	2060
200	4.82	6.56	7.32	4.95	4.25	1.20	1495	1575	1580	1670	1665

Tab 2 A Risultati delle prova pilota del 12 Settembre: misure a monte (before) e a valle (after) della colonna di adsorbimento



time (min)	Weight of Filters (g)						Total solids (mg/L)	
	Vol. filtrate (L)	before		Vol. filtrate (L)	after		before	after
		weight before	weight after		weight before	weight after		
0	0.016	1.234	1.237	0.017	1.228	1.238	146.9	601.82
10	0.0225	1.363	1.365	0.026	1.244	1.246	86.7	96.15
20	0.024	1.235	1.238	0.023	1.234	1.237	124.6	100.43
30	0.022	1.247	1.250	0.021	1.239	1.241	100.9	118.05
40	0.022	1.228	1.230	0.023	1.238	1.240	90.0	112.61
50	0.023	1.376	1.377	0.030	1.243	1.245	48.7	73.00
60	0.025	1.246	1.249	0.024	1.235	1.237	100.8	73.33
70	0.021	1.235	1.237	0.025	1.237	1.238	65.2	74.00
80	0.022	1.244	1.245	0.032	1.231	1.236	53.2	165.94
90	0.023	1.385	1.387	0.038	1.238	1.241	73.0	63.20
100	0.021	1.231	1.233	0.025	1.239	1.241	90.5	60.41
110	0.022	1.242	1.244	0.026	1.237	1.239	94.1	75.00
120	0.022	1.384	1.386	0.024	1.370	1.373	85.5	113.75
130	0.0235	1.376	1.378	0.025	1.366	1.377	61.7	437.20
140	0.023	1.375	1.380	0.027	1.226	1.228	209.1	81.48
200	0.022	1.369	1.372	0.023	1.388	1.391	160.5	120.00

Tab 2 B Risultati delle prova pilota del 12 Settembre: misure a monte (before) e a valle (after) della colonna di adsorbimento



time (min)	pH		Absorbance				Conductivity ($\mu\text{S/cm}$)			
	before	after	before		after		before		after	
			gravity filtra- tion	void filtra- tion	gravity filtra- tion	void filtra- tion	gravity filtra- tion	void filtra- tion	gravity filtra- tion	void filtra- tion
0	2.81	2.85	45.54	47.5	44.69	50.06	2290	1311	3920	1041
10	2.8	3.06	45.1	47.02	46.69	47.94	2270	1541	3750	1275
20	2.85	3.1	46.66	46.96	47.69	49.03	2350	1545	3770	1313
30	2.6	2.82	46.44	47.28	46.71	55.77	2260	1441	3620	1217
40	2.87	3.06	46.84	48.26	50.23	49.11	2290	1536	3600	1459
50	2.85	3.07	45.04	47.46	51.74	52.94	2270	1493	3370	1390
60	2.75	2.93	43.04	47.38	49.94	56.03	2260	1372	3260	1394
70	2.65	2.81	47.26	48.82	51.46	53.83	2300	1573	3230	1515
80	2.58	2.82	44.64	46.26	52.77	52.77	2310	1489	3260	1376

time (min)	Weight of Filters (g)						Total solids (mg/L)	
	before			after			before	after
	Vol. filtrate (L)	weight before	weight af- ter	Vol. filtrate (L)	weight before	weight af- ter		
0	0.032	1.23476	1.24149	0.035	1.22914	1.23716	210	229
10	0.021	1.36454	1.37161	0.033	1.24454	1.25239	337	238
20	0.032	1.23545	1.24297	0.031	1.23475	1.24235	235	245
30	0.031	1.24805	1.25542	0.033	1.2389	1.2465	238	230
40	0.032	1.22867	1.23602	0.0265	1.23879	1.24596	230	271
50	0.0305	1.37741	1.38465	0.0255	1.24376	1.25042	237	261
60	0.03185	1.24788	1.25579	0.036	1.23496	1.24239	248	206
70	0.0345	1.23554	1.24315	0.0325	1.23713	1.24432	221	221
80	0.037	1.24453	1.2514	0.0445	1.23036	1.23848	186	182

Tab 3 A e B Risultati delle prova pilota del 13 Settembre: misure a monte (before) e a valle (after) della colonna di adsorbimento



Conclusioni

In base ai risultati sperimentali ottenuti, è possibile trarre alcune conclusioni, alcune già utilizzate per implementare in impianto alcune soluzioni processistiche, altre utilizzabili per sviluppi futuri ed eventuale implementazione su scala di impianto.

- 1) Il refluo risulta stabile a valori di pH superiori alla neutralità. In tale regione, è difficile pensare ad una separazione fisica degli inquinanti come solidi: i composti risultano per la maggior parte in soluzione e si può ottenere una separazione solo con centrifugazione spinta.
- 2) A valori più bassi di pH il refluo risulta invece instabile: è possibile separare, con relativa facilità, una fase pesante per sedimentazione ed eventualmente una leggera per flottazione. E' importante osservare che un'azione flottante è esercitata in impianto dai gas che si separano dal liquido di lavaggio nello scrubber e nel tank.

Sulla base di questi risultati, nei test di gassificazione sono state adottate alcune soluzioni processistiche. Altre, che richiedono anche modifiche di impianto, sono in fase di sviluppo e progettazione. In particolare sono state modificate le procedure di lavaggio dei filtri di guardia delle pompe di ricircolo: la procedura prevedeva l'iniezione di soda concentrata nel circuito, a monte dei filtri. Questo portava ad un sostanziale controllo del pH a valori al di sopra della neutralità, all'interno della zona di stabilità del sistema. E' stata implementata una nuova procedura, che prevede il lavaggio off-line dei filtri. Questo ha consentito la stabilizzazione dei valori del pH dell'acqua di lavaggio a valori al di sotto della zona di stabilità, e il recupero per sedimentazione di una parte consistente del tar, che viene prelevata dal fondo dello scrubber. E' in fase di realizzazione un sistema di aspirazione di acqua dal pelo libero dello scrubber, che consentirà il recupero di ulteriori frazioni di organico separate e portate in superficie dall'azione flottante dei gas in fase di disimpegno dal liquido.

- 3) Alcuni composti (essenzialmente quelli misurati come assorbimento nel visibile) risultano stabilmente disciolti nel refluo e necessitano pertanto di un trattamento chimico/fisico, tipo adsorbimento, per la loro rimozione.
- 4) I campioni di carbone esaminati presentano una limitata, ma comunque apprezzabile capacità adsorbente, e possono essere utilizzati per ridurre il carico organico nei reflui, purché utilizzati dalle fasi di avviamento, quando la concentrazione di organico nel refluo è compatibile con la capacità di adsorbimento del carbone commerciale.



E' possibile pertanto un sistema integrato di rimozione dei solidi sospesi e disciolti che si basi su tre possibili processi, i primi due utilizzabili anche in maniera indipendente dal terzo:

- Sedimentazione delle frazioni pesanti del refluo nel fondo dello scrubber o del tank e successiva rimozione.
- Prelievo delle frazioni leggere dalla superficie del liquido nel tank o nello scrubber, operazione facilitata dall'effetto flottante dei gas che si separano dal liquido di lavaggio.
- Rimozione tramite adsorbimento con carbone dei solidi disciolti, soluzione sicuramente più complessa delle altre due, e per la quale occorrono ulteriori prove in campo, ma che consentirebbe una rimozione elevata del carico organico, senza necessità di rigenerazione del letto adsorbente esausto, che sarebbe alimentato al gassificatore.