

ENEA

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

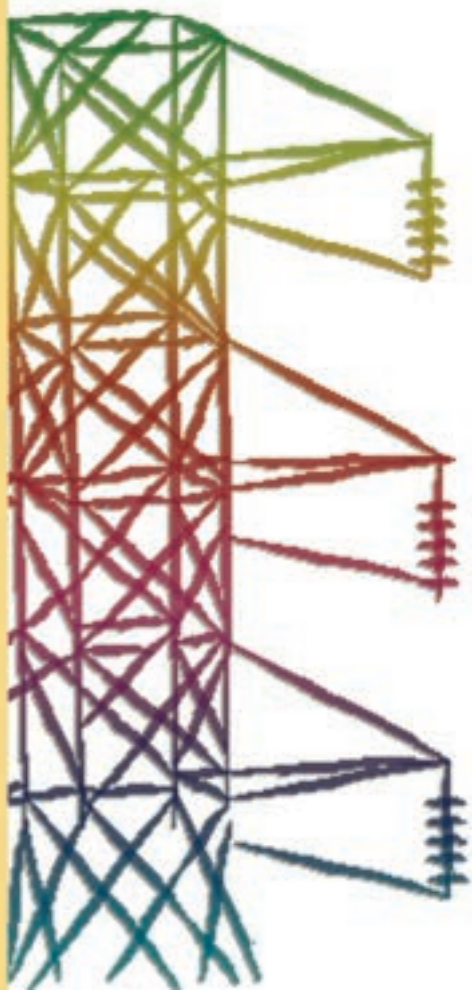


Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Valutazione del processo di gassificazione con miscele di ossigeno e CO₂

Alberto Pettinau





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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Valutazione del processo di gassificazione con miscele di ossigeno e CO₂

Alberto Pettinau

VALUTAZIONE DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE CON MISCELE DI OSSIGENO E CO₂

Alberto Pettinau (SOTACARBO)

Luglio 2008

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

Accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO per l'attività di ricerca dal titolo "Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂"

nell'ambito del tema di ricerca 5.2.5.2.

"Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone" dell'accordo di programma MSE-ENEA

Rapporto tecnico *Attività 5.2.5.2.- A*

Valutazione del processo di gassificazione con miscele di ossigeno e CO₂

Eseguito da:	Alberto Pettinau	
Verifica	Alessandra Madeddu	
Supervisione	Carlo Amorino	

Sommario

Premessa	3
1. Introduzione	5
2. Il processo di gassificazione con CO ₂	6
2.1. <i>Processi di gassificazione con CO₂ e ossigeno</i>	8
2.2. <i>Processi di gassificazione con CO₂ senza ossigeno</i>	9
3. La Piattaforma Sperimentale Sotacarbo	11
3.1. <i>Impianto pilota</i>	12
3.2. <i>Impianto Laboratorio</i>	16
3.3. <i>Apparecchiature ausiliarie</i>	24
4. Possibili applicazioni alla Piattaforma Pilota Sotacarbo	25
5. Adeguamento della Piattaforma Pilota per sperimentale il processo di gassificazione con CO ₂	26
5.1. <i>Sistema di alimentazione della miscela gassificante</i>	27
5.2. <i>Sistema campionamento e analisi syngas</i>	27
5.3. <i>Adeguamento sala controllo</i>	27
5.4. <i>Fornitura in opera del comando di emergenza</i>	28
5.5. <i>Valutazione rischio esplosione</i>	28
5.6. <i>Completamento Impianto antincendio</i>	29
5.7. <i>Realizzazione impianto di terra</i>	30
5.8. <i>Misure di tensione di passo e di contatto</i>	31
5.9. <i>Impianto stoccaggio temporaneo reflui</i>	31
5.10. <i>Modifica e completamento Sistema adduzione acque,</i>	33
5.11. <i>Opere civili per basamenti vasca e tubazioni</i>	34
6. Riferimenti bibliografici	36

Premessa

Il presente rapporto è stato sviluppato a fronte dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. stipulato il 26 marzo 2008, Prot. N. ENEA/2008/19034/TER, e del relativo allegato tecnico per l'attività di ricerca dal titolo *"Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂"*. In particolare il lavoro riguarda l'attività A. *"Valutazione del processo di gassificazione con CO₂ come agente gassificante"* relativo al Tema di Ricerca Area Carbone n.5.2.5.2 *"Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone"*.

Obiettivo dell'attività è quello di valutare la possibilità di utilizzare CO₂ come agente gassificante nell'impianto di gassificazione del carbone della Piattaforma Sperimentale ubicata presso Centro Ricerche della Sotacarbo, al fine di contenere i costi operativi e rendere economicamente più competitiva la produzione di energia da gassificazione.

Lo sviluppo delle attività previste nel tema 5.2.5.2. ha richiesto pertanto l'adeguamento della piattaforma pilota (anche attraverso la progettazione e realizzazione di alcune utilities necessarie) al fine di renderla idonea allo sviluppo delle sperimentazioni relative all'impiego della CO₂ come agente gassificante e alla sperimentazione di diversi sorbenti di desolforazione a caldo e di solventi per la cattura della CO₂.

Il presente rapporto tecnico è stato articolato come segue:

- Breve introduzione sulla tecnologia di utilizzo CO₂ come agente gassificante
- Descrizione della piattaforma pilota ubicata a Carbonia presso il Centro ricerche Sotacarbo;
- stato dell'arte della tecnologia, in cui è stata eseguita una ricerca bibliografica per definire il grado di studio, le attività di ricerca e sviluppo attualmente in corso sulla tecnologia in esame;

- adeguamento della piattaforma pilota del Centro Ricerche Sotacarbo per le successive fasi di sperimentazione del processo.
- Rapporto economico con il consuntivo dei costi sostenuti inclusi quelli di adeguamento impiantistico della piattaforma pilota.

1. Introduzione

Le emissioni di CO₂ dagli impianti termoelettrici costituiscono oggi il maggior contributo all'incremento delle concentrazioni in atmosfera dei gas a effetto serra, principale causa, secondo gran parte della comunità scientifica, dei mutamenti climatici e del riscaldamento globale.

La ratificazione, nel 2005, del protocollo di Kyoto e la successiva introduzione dei meccanismi quali l'International Emissions Trading stanno portando un sempre maggiore interesse verso le tecnologie che consentono una riduzione delle emissioni di CO₂ sia migliorando l'efficienza di conversione dell'energia, sia separando e confinando geologicamente l'anidride carbonica prodotta.

Nell'ambito delle tecnologie innovative per la produzione di energia con separazione e confinamento della CO₂, sono state recentemente proposte numerose configurazioni impiantistiche alternative alle tecnologie convenzionali. Tra queste appare molto interessante la possibilità di operare la gassificazione del carbone (o la co-gassificazione di carbone e biomasse) utilizzando la CO₂ come agente gassificante.

Tale tecnologia, oltre a consentire, in generale, una maggiore efficienza di conversione del carbonio presente nel combustibile, consente infatti di avere, a valle del gassificatore, un syngas composto principalmente da CO, idrogeno, CO₂ e vapor d'acqua e, a valle del sistema di combustione, un gas combusto composto quasi esclusivamente da anidride carbonica e vapore, facilmente separabili mediante una semplice condensazione dell'acqua.

La tecnologia di gassificazione con CO₂ non presenta, allo stato attuale, applicazioni commerciali, ma sono diversi, a livello mondiale, gli studi e le sperimentazioni a riguardo.

2. Il processo di gassificazione con CO₂

I processi di gassificazione con CO₂ attualmente in fase di sviluppo sono principalmente di due tipologie:

- processi di gassificazione con ossigeno;
- processi di gassificazione senza ossigeno.

I primi sono adatti alla modifica dei processi di gassificazione convenzionali ad aria al fine di adattarli alle esigenze della separazione della CO₂; i secondi garantiscono migliori prestazioni rispetto ai primi ma, dal momento che richiedono condizioni operative del tutto particolari, possono essere adottati solamente in impianti nuovi.

Per un'analisi delle due differenti tecnologie, è importante richiamare quelle che sono le principali reazioni che hanno luogo nei processi di gassificazione convenzionali (Qader, 1985; Cocco, 1993):

- *Composti organici* \Leftrightarrow tar + char + gas pirolisi (2.1)
- *Composti minerali* \Leftrightarrow ceneri decomposizione (2.2)
- $C + O_2 \Leftrightarrow CO_2 + \Delta H$ combustione totale (2.3)
- $C + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow CO + \Delta H$ combustione parziale (2.4)
- $C + H_2O \Leftrightarrow CO + H_2 - \Delta H$ gassificazione (2.5)
- $C + 2H_2O \Leftrightarrow CO_2 + 2H_2 - \Delta H$ gassificazione (2.6)
- $C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO - \Delta H$ gassificazione (2.7)
- $C + 2H_2 \Leftrightarrow CH_4 + \Delta H$ idrogassificazione (2.8)
- $CO + H_2O \Leftrightarrow H_2 + CO_2 + \Delta H$ *shift conversion* (2.9)
- $CO + 3H_2 \Leftrightarrow CH_4 + H_2O + \Delta H$ metanazione (2.10)
- $C_nH_m + \frac{4n-m}{2}H_2 \Leftrightarrow nCH_4 + \Delta H$ *hydrocracking* (2.11)
- $C_nH_m + nH_2O \Leftrightarrow nCO + \frac{2n+m}{2}H_2 - \Delta H$ gassificazione (2.12)

Gli equilibri di ciascuna delle suddette reazioni dipendono fortemente dalla tipologia del gassificatore, dalle caratteristiche del combustibile e dalle particolari condizioni operative.

Le reazioni di combustione 2.3 e 2.4, fortemente esotermiche, liberano il calore necessario per innalzare la temperatura del reattore a valori tali da rendere possibili le reazioni di gassificazione vere e proprie. In particolare, un primo innalzamento di temperatura (fino a circa 200÷300 °C) consente di liberare l'acqua e i composti gassosi volatili contenuti nel combustibile; successivamente, all'aumentare della temperatura, avvengono le reazioni vere e proprie di gassificazione. Da un punto di vista energetico, la combustione parziale del carbonio produce solamente il 20÷30% del calore ottenibile mediante una combustione totale dello stesso. Il restante 70÷80% è così disponibile sotto forma di potere calorifico del syngas.

Le reazioni di gassificazione vere e proprie (2.5, 2.6 e 2.7), endotermiche, sono chiaramente quelle di maggior rilievo nell'intero processo. È importante notare, tra l'altro, che il vapore acqueo presente nel reattore, oltre a rendere possibile le reazioni suddette, è importantissimo come moderatore della temperatura.

La reazione 2.9 di *shift conversion* riveste notevole interesse per la determinazione dei rapporti fra idrogeno, monossido di carbonio e CO₂ contenuti nel syngas, rapporti che sono di fondamentale importanza per il funzionamento delle apparecchiature a valle (Pettinau, 2006).

In base alla particolare composizione del combustibile da gassificare avvengono inoltre numerose reazioni secondarie, i cui prodotti (principalmente CH₄, H₂S, COS, NH₃, HCN, HCl, tar, alcali, fenoli e articolato) si ritrovano nel gas di sintesi. Inoltre, nei processi di gassificazione con aria, il syngas presenta notevoli quantità di azoto molecolare, che può essere considerato inerte.

Fra i vari parametri che caratterizzano il processo di gassificazione rivestono notevole importanza i rapporti massici tra ossigeno e carbone e tra vapore e carbone, oltre che la purezza dell'ossidante:

- $a = \text{massa di ossigeno} / \text{massa di combustibile}$

- μ = massa di vapore / massa di combustibile
- f = massa di ossigeno / massa di ossidante (purezza dell'ossidante)

In particolare, all'aumentare del rapporto a aumenta il contributo delle reazioni di combustione rispetto alla gassificazione, e quindi diminuiscono le frazioni molari di H₂, CO e CH₄ mentre aumentano quelle di CO₂ e di H₂O; all'aumentare di μ , invece, vengono favorite le reazioni di gassificazione e di *shift conversion*, per cui aumentano le percentuali di CO₂, H₂O e H₂ mentre diminuiscono quelle di CO e di CH₄; il valore di f , infine, condiziona fortemente la dinamica del processo e la percentuale di azoto nel syngas prodotto (Pettinau, 2006).

2.1. Processi di gassificazione con CO₂ e ossigeno

Come accennato, i processi di gassificazione con CO₂ e ossigeno sono facilmente applicabili a impianti di gassificazione ad aria già esistenti. In pratica si può pensare di sostituire, parzialmente o completamente, l'azoto della miscela ossidante con l'anidride carbonica, al fine di migliorare le condizioni operative del processo e controllarne la temperatura operativa aumentando contemporaneamente la pressione parziale di CO₂ nel syngas e, conseguentemente, l'efficienza dei sistemi di separazione della stessa.

A basse pressioni operative, la presenza della CO₂ nell'agente gassificante inibisce le reazioni di gassificazione (2.5 e soprattutto 2.6), ma favorisce la reazione endotermica 2.7, con l'ossigeno utilizzato per le reazioni di combustione 2.3 e 2.4 che forniscono l'energia termica necessaria alle reazioni di gassificazione. In tal modo, a parte una forte riduzione della concentrazione di azoto nel syngas (sostituito dalla CO₂ immessa), si ha un sensibile aumento della concentrazione del CO e una riduzione della formazione di idrogeno. Le variazioni nella concentrazione di tali gas comportano un parziale bilanciamento allo spostamento degli equilibri del processo di CO-shift dovuti all'elevata concentrazione di CO₂ nel gas.

In ogni caso, a valle dei sistemi di depurazione del gas e del processo di CO-shift, il syngas è composto quasi esclusivamente da CO₂ e idrogeno. Esso può essere pertanto utilizzato secondo due differenti strategie:

- inviato a un sistema di separazione della CO₂ (ad esempio mediante assorbimento con solventi chimici o fisici, a seconda della pressione operativa), con produzione di idrogeno (eventualmente da inviare in appositi processi per la produzione di energia elettrica);
- inviato direttamente a processi di combustione con ossigeno (e non aria) come agente ossidante; i gas combustibili, in tal modo, saranno composti principalmente dalla CO₂ presente nel syngas e dal vapor d'acqua derivante dalla combustione dell'idrogeno.

Quest'ultima soluzione è particolarmente interessante nel caso di processi di gassificazione ad alta pressione; infatti, in tal modo, è possibile recuperare l'energia potenziale correlata alla pressione della CO₂ presente nel syngas (nei processi di assorbimento con solventi liquidi, infatti, la CO₂ separata è disponibile solamente a bassa pressione).

2.2. Processi di gassificazione con CO₂ senza ossigeno

I processi di gassificazione con CO₂ senza ossigeno sono stati recentemente sviluppati per l'applicazione in impianti CO₂-free di nuova generazione.

In particolare, si può osservare che, sotto opportune condizioni di pressione (attorno ai 25 bar) e temperatura (preferibilmente entro il range 750-1400°C) e in assenza di ossigeno, la CO₂ si diffonde nel char, si dissocia e i radicali di ossigeno reagiscono con il carbonio dando luogo alla formazione di CO, secondo la reazione 2.7. Sotto le stesse condizioni, il vapor d'acqua immesso nel reattore come agente gassificante reagisce con il carbonio secondo la reazione 2.6. L'energia termica necessaria per l'attivazione della suddetta reazione viene fornita mediante la combustione di una piccola parte del syngas prodotto all'interno di un apposito combustore (esterno al gassificatore) i cui fumi vengono iniettati nel reattore di gassificazione.

Alle basse temperature, la presenza di elevate concentrazioni di CO inibisce, come precedentemente accennato, le reazioni di gassificazione; un aumento della pressione parziale del CO comporta una riduzione dell'efficienza del processo di gassificazione. Tale fenomeno è molto inferiore

per temperature elevate, alle quali le reazioni di gassificazione presentano una energia di attivazione negativa (Kajitani et al., 2004).

Tale tecnologia è particolarmente adatta all'impiego in gassificatori a letto fluido o, soprattutto, a letto trascinato.

3. La Piattaforma Sperimentale Sotacarbo

La Piattaforma Pilota Sotacarbo è composta da due impianti di gassificazione in letto fisso up-draft: un impianto pilota da 700 kg/h di carbone (circa 5 MWt), dotato di un sistema di scrubbing per depurare il syngas, successivamente inviato in torcia, e un impianto da 35 kg/h di carbone (circa 200 kWt), equipaggiato con una linea di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica.



Figura 1: La piattaforma pilota Sotacarbo

Oltre a tali impianti, sono presenti alcune apparecchiature ausiliarie al servizio di entrambi.

In particolare, la sperimentazione con miscele di ossigeno e CO₂ come agenti gassificanti verrà effettuata nell'impianto da laboratorio.

3.1. Impianto pilota

Lo scopo principale dell'impianto pilota, mostrato in figura 2, riguarda l'ottimizzazione del processo, l'ingegnerizzazione della tecnologia di gassificazione e la definizione delle procedure di avviamento e spegnimento.



Figura 2: Impianto pilota

L'impianto pilota è costituito fondamentalmente da un sistema di alimentazione del carbone, da un gassificatore a letto fisso da 700 kg/h (circa 5 MWt), da uno scrubber per il raffreddamento e la depolverazione del syngas prodotto e dalla torcia per la combustione del syngas stesso.

Sistema di alimentazione del combustibile

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 (comune a entrambi gli impianti) costituita da un ventilatore aspirante, da un filtro a maniche e da una tramoggia di raccolta polveri.

Durante la sperimentazione, i big bag vengono prelevati dal parco carbone mediante un carrello elevatore, posizionati in prossimità del paranco e successivamente trasportati e posizionati sulla tramoggia "svuota big bag", 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.

Gassificatore pilota da 700 kg/h

L'impianto pilota è costituito da un gassificatore a letto fisso da 700 kg/h, della potenza termica di circa 5 MW, basato sulla tecnologia Wellman-Galusha. Il combustibile viene introdotto nel reattore dall'alto attraverso quattro differenti punti di immissione (figure 3 e 4). Il gassificatore viene inoltre alimentato con aria (agente gassificante) e vapore (moderatore delle reazioni di gassificazione e della temperatura di processo).



Figura 3: il gassificatore pilota durante la fase di montaggio

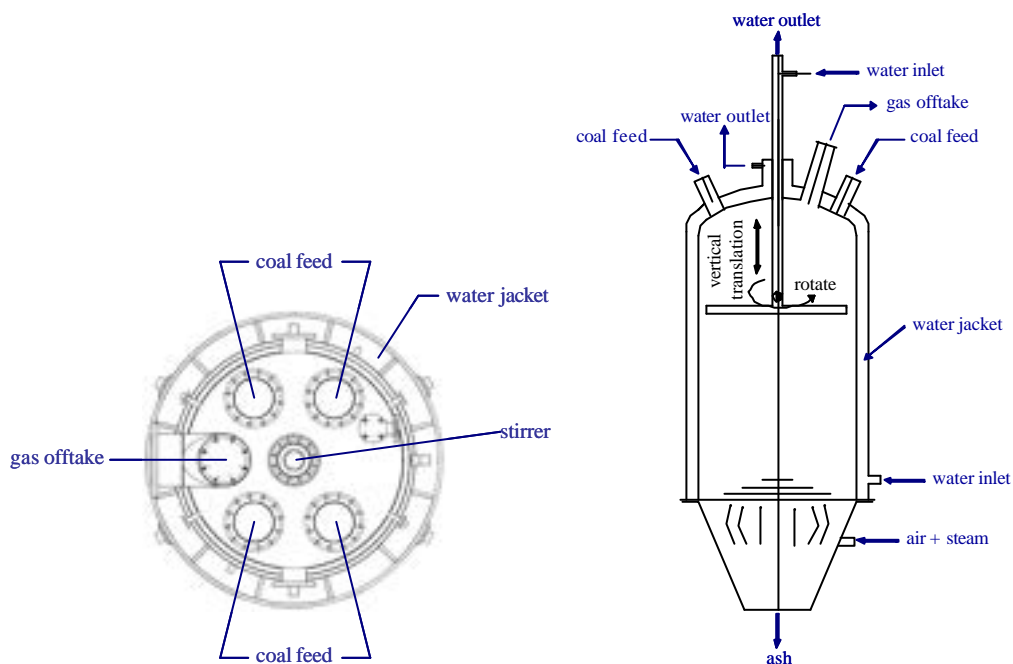


Figura 4: schema semplificato del gassificatore pilota

All'uscita del reattore si ha il syngas grezzo prodotto (circa 2500 Nm³/h) e le ceneri (circa 100 kg/h), che vengono rimosse allo stato secco e opportunamente stoccate e inviate allo smaltimento autorizzato.

Il gassificatore è dotato di due differenti sistemi di raffreddamento. Il reattore vero e proprio è raffreddato mediante una camicia d'acqua a evaporazione connessa a un impianto di raffreddamento a circuito chiuso, utilizzando acqua demineralizzata. Lo stirrer, ovvero l'agitatore meccanico interno al gassificatore, è refrigerato mediante un sistema di raffreddamento a ciclo semichiuso.

Scrubber

Il syngas prodotto dal gassificatore viene inviato a una torre di lavaggio (scrubber) che ne riduce la temperatura (fino a circa 80 °C) e abbatte le polveri, il tar e l'acido cloridrico (HCl) in esso contenuti. Il gas così trattato viene quindi inviato alla torcia.

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.



Figura 5: scrubber pilota

Torcia

Il gas depolverato nello scrubber viene inviato a una torcia (figura 6), che opera una combustione pressoché completa dello stesso e ne consente l'immissione in atmosfera, attraverso il camino.



Figura 6: torcia pilota

3.2. 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 e produzione di energia elettrica, comprendente un processo di desolforazione a freddo del syngas, seguito da un motore a combustione interna;
- una linea di trattamento a caldo per la produzione di idrogeno, comprendente un sistema di desolforazione a caldo, un sistema integrato di CO-shift e separazione della CO₂, e un sistema di purificazione dell'idrogeno.

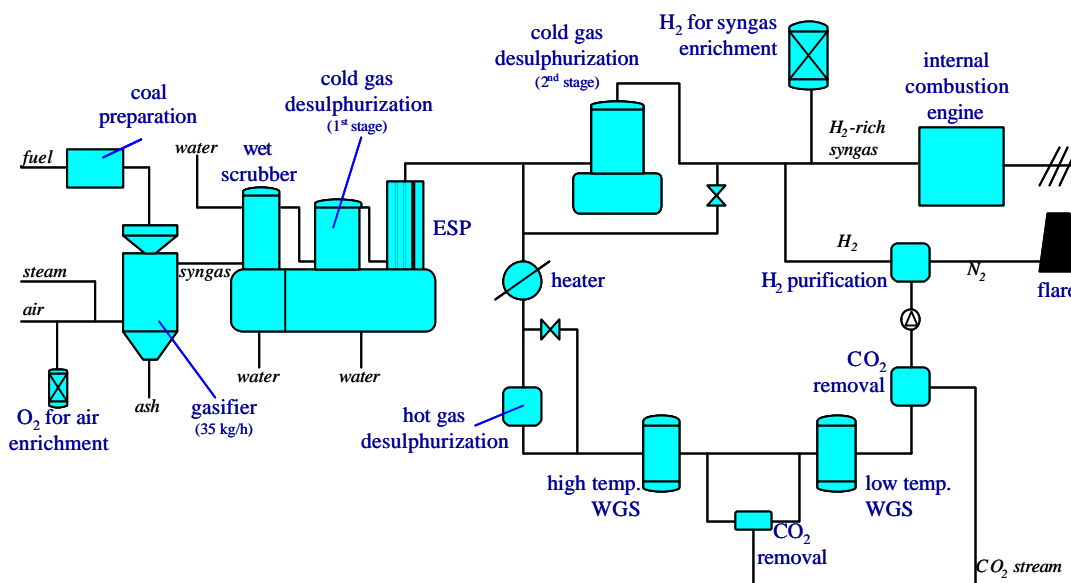


Figura 7: schema di flusso dell'impianto da laboratorio

Sistema di alimentazione del combustibile

Il sistema di alimentazione del combustibile dell'impianto da laboratorio è identico all'analogo sistema dell'impianto pilota, ed è composto da un paranco disposto a monte del gassificatore, una tramoggia vuota 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 (comune a entrambi gli impianti) costituita da un ventilatore aspirante, da un filtro a maniche e da una tramoggia di raccolta polveri.

Gassificatore da laboratorio

Il gassificatore da laboratorio ha una potenzialità di 35 kg/h ed è del tipo a letto fisso up-draft di tecnologia Wellman-Galusha, a ceneri secche. Rispetto al gassificatore pilota, date le dimensioni ridotte, è dotato di una struttura semplificata: le pareti del reattore non sono raffreddate mediante la camicia d'acqua, ma sono refrattariate, l'agitatore meccanico (stirrer) non è presente e il combustibile è immesso attraverso un unico punto di alimentazione.



Figura 8: parte inferiore del gassificatore da laboratorio

In ingresso al gassificatore, oltre al combustibile, si hanno le correnti di aria e vapore, mentre in uscita si ha il syngas (circa 130 Nm³/h, composto prevalentemente da monossido di carbonio, idrogeno e azoto) e le ceneri secche, estratte dal fondo del gassificatore.

Sistema di depolverazione a freddo

Il syngas grezzo uscente dal gassificatore viene inviato a uno skid composto da uno scrubber, un primo stadio di desolforazione a freddo del syngas e un precipitatore elettrostatico.



Figura 9: skid depolverazione a freddo

All'interno dello scrubber il syngas viene raffreddato fino a una temperatura prossima ai 50 °C e si ha la rimozione di polveri, tar e HCl fino a concentrazioni residue di circa 4 g/Nm³, 400 e 345 mg/Nm³, rispettivamente.

Il syngas uscente dallo scrubber è inviato a un primo stadio di desolforazione a freddo. Esso è costituito da un ulteriore sistema di lavaggio con un riempimento “random” e, oltre alla desolforazione parziale del syngas, ne completa il processo di raffreddamento e di umidificazione in modo da rendere più efficace l'azione del campo elettrico a valle. Tale sistema prevede un controllo del pH con 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, dove si ha la rimozione delle polveri e del tar residui, che fuoriescono dal fondo del precipitatore e vengono raccolti insieme alle acque di lavaggio del primo stadio di desolforazione.

All'uscita del precipitatore elettrostatico, il flusso di syngas viene suddiviso in due parti: uno stream (80%) è condotto verso il secondo stadio di desolforazione 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.

Linea di trattamento a freddo e produzione di energia elettrica

Nell'assorbitore a freddo, costituito da una colonna a riempimento, il syngas entra in contatto con un liquido solvente, a base di soda e ipoclorito di sodio, che porta alla rimozione dell'H₂S fino a concentrazioni dell'ordine di poche decine di ppm.



Figura 10: colonna di desolforazione a freddo

All'uscita dell'assorbitore il syngas viene inviato direttamente a un motore a combustione interna, da 30 kW, collegato a un elettrogeneratore per la produzione di energia elettrica (successivamente dissipata).

Linea di trattamento a caldo per la produzione di idrogeno

Il 20% del syngas prodotto viene inviato, mediante una soffiante, a uno scambiatore a resistenza elettrica; riscaldato fino a una temperatura compresa tra 300 e 550 °C, il syngas viene inviato a uno sistema di desolforazione a caldo che opera l'assorbimento dell'H₂S e delle tracce di COS tramite sorbenti a base di ossidi metallici. Tale sistema è costituito da

due reattori di assorbimento collegati in serie, uno operante l'assorbimento vero e proprio e l'altro operante come "guardia". I reattori sono preceduti da un reattore catalitico che converte la COS presente nel syngas in H₂S. Il syngas desolforato (circa 20 Nm³/h, con un contenuto di composti solforati inferiore ai 10 ppm) è successivamente inviato alla sezione di CO-shift.



Figura 11: desolforazione a caldo

Al fine di arricchire in idrogeno il syngas desolforato, l'impianto prevede l'impiego di un sistema integrato di CO-shift (in doppio stadio, ad alta e bassa temperatura) e rimozione della CO₂. In particolare, a valle del primo stadio di CO-shift, una parte del syngas viene refrigerato e inviato allo stadio intermedio di assorbimento della CO₂, al fine di ridurre la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al secondo stadio di CO-shift, spostando l'equilibrio verso i prodotti della reazione. Il syngas proveniente dal secondo stadio di CO-shift viene invece inviato per intero al secondo stadio di assorbimento della CO₂.

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 (in ingresso a ciascuno stadio) pari a circa 2,5, una conversione quasi completa (superiore al 99%) del monossido di carbonio in idrogeno e CO₂.



Figura 12: reattori di CO-shift

La separazione della CO₂ dal syngas è basata su un processo di assorbimento mediante una soluzione acquosa di monoetanolamina, che ha luogo in due identici reattori avanzati a membrana idrofoba polimerica. In particolare, il gas viene immesso nel reattore dal fondo e, mediante una prima membrana, viene fatto diffondere nel solvente, nel quale gorgoglia e avviene l'assorbimento dell'anidride carbonica. Il gas che fuoriesce dal reattore attraversa una membrana idrofoba polimerica, che opera una separazione spinta del liquido dal gas. Il solvente saturo viene successivamente stoccato temporaneamente e successivamente inviato alla rigenerazione esterna all'impianto.



Figura 13: reattori di assorbimento della CO₂

La depurazione dell'idrogeno ha lo scopo di produrre una corrente avente una concentrazione minima di H₂ dell'80% in volume. A tale scopo verrà utilizzato un processo PSA (Pressure Swing Adsorption) che, mediante l'ausilio di sorbenti solidi a base di zeoliti, operanti alla pressione di 5 bar (ottenuta con un'apposita soffiante), purifica l'idrogeno contenuto nel syngas. Il sistema comprende due reattori identici, operanti alternativamente come assorbitore e rigeneratore. L'idrogeno così prodotto potrà essere utilizzato per arricchire il syngas proveniente dal secondo stadio di desolforazione a freddo, da inviare al motore.



Figura 14: processo PSA

Torcia

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

3.3. Apparecchiature ausiliarie

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.

4. Possibili applicazioni alla Piattaforma Pilota Sotacarbo

Per quanto riguarda la possibilità di applicare la tecnologia di gassificazione con CO₂ alla Piattaforma Pilota Sotacarbo, la scelta è limitata al processo di gassificazione con immissione di ossigeno nel fluido gassificante.

La sperimentazione è prevista nell'impianto da laboratorio (opportunamente modificato e integrato come illustrato nel capitolo 5) sostituendo via via l'aria gassificante con la miscela di O₂ e CO₂, cercando di raggiungere, di volta in volta, lo stato stazionario (il raggiungimento di tale condizione è monitorato mediante l'analisi delle temperature e della composizione del syngas, misurata mediante un gascromatografo).

5. Adeguamento della Piattaforma Pilota per sperimentale il processo di gassificazione con CO₂

Per lo studio sperimentale del processo di gassificazione con miscele di ossigeno e CO₂ come agenti gassificanti, si è resa necessaria una serie di adeguamenti della Piattaforma Pilota, di seguito descritti.

Anzitutto 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.

Inoltre, la Piattaforma pilota è stata completata attraverso alcune integrazioni impiantistiche sia per renderla rispondente a maggiori esigenze di sicurezza e di flessibilità operativa, che per adeguarla alle necessità legate allo sviluppo delle sperimentazioni sulla gassificazione del carbone mediante CO₂ come agente gassificante. Sono state pertanto effettuate la progettazione e la realizzazione delle seguenti integrazioni impiantistiche che hanno consentito di completare la Piattaforma Pilota e renderla maggiormente flessibile per l'esecuzione di nuove sperimentazioni.

1. Sistema campionamento e analisi syngas
2. Adeguamento sala controllo
3. Installazione comando di emergenza
4. Valutazione rischio esplosione
5. Completamento impianto antincendio
6. Completamento impianto di terra
7. Misure di tensione di passo e di contatto
8. Impianto stoccaggio temporaneo reflui
9. Modifica e completamento Sistema adduzione acque,
10. Opere civili basamenti vasca e tubazioni
11. Integrazione del sistema regolazione controllo

I lavori hanno riguardato in particolare i sistemi di seguito elencati.

5.1. Sistema di alimentazione della miscela gassificante

L'alimentazione della miscela gassificante di ossigeno e anidride carbonica è effettuata mediante la già presente linea di alimentazione dell'ossigeno (già prevista dall'impianto per l'arricchimento in O₂ dell'aria gassificante). La miscela è effettuata mediante un apposito miscelatore, realizzato dalla Air Liquide Italia Service, alimentato da una serie di pacchi bombole di ossigeno e anidride carbonica.

Una descrizione più dettagliata di tale sistema è presentata nel rapporto 5.2.5.2.-B "Predisposizione delle prove di appoggio".

5.2. Sistema campionamento e analisi syngas

Per una più completa ed efficace determinazione dei parametri operativi del processo durante le attività sperimentali relative alla gassificazione con CO₂, la Piattaforma Pilota è stata dotata di un sistema di campionamento e analisi che consente di monitorare a monte e a valle di ogni sezione di trattamento la composizione del syngas prodotto dalla sezione di gassificazione.

Il sistema di campionamento, composto da:

- Prese di campionamento del syngas.
- Linee di trasporto e di condizionamento del syngas.
- Apparecchiature per l'analisi del syngas.

fa parte delle attività svolte nella fase successiva B1 e quindi riportate nel rapporto "Predisposizione delle Prove di appoggio"

5.3. Adeguamento sala controllo

Per lo sviluppo della sperimentazione sulla gassificazione con miscele di O₂ e CO₂ è stato necessario procedere con l'adeguamento dei quadri della sala controllo, variando le dimensioni dei quadri inizialmente previsti e l'area ad essi riservata (quella originaria risultava non sufficiente a contenere tutti i quadri elettrici).

E' stata pertanto necessario individuare una nuova area e adeguarla per il contenimento di tutti i quadri di controllo. L'adeguamento della nuova sala controllo è stato affidato con ordine n. 22/07 alla ditta ASE Impianti, che ha

provveduto a fornire in opera delle passerelle metalliche per il passaggio dei cavi di collegamento tra i quadri generali pilota e laboratorio e i quadri di potenza a servizio degli impianti. Si prevede inoltre in una fase successiva di completare l'allestimento della sala quadri con predisposizione di un pavimento flottante e di un grigliato per la delimitazione della stessa sala, al fine di renderla adeguata dal punto di vista della sicurezza.

5.4. Fornitura in opera del comando di emergenza

Al fine di consentire agli operatori in impianto, in situazioni di emergenza, una agevole e più veloce disalimentazione dei trasformatori elettrici delle cabine a servizio della Piattaforma pilota, è stata valutata, a completamento dell'impianto elettrico, la necessità di duplicare il comando di emergenza (già presente in cabina) anche nella sala controllo ed a bordo impianto come schematizzato nella figura seguente. Tale modifica è stata considerata indispensabile prima dell'avvio delle prove sperimentali di gassificazione con O₂ e CO₂. L'esecuzione di tale lavoro è stato effettuato dalla ditta ASE Impianti a fronte dell'ordine 46/07.

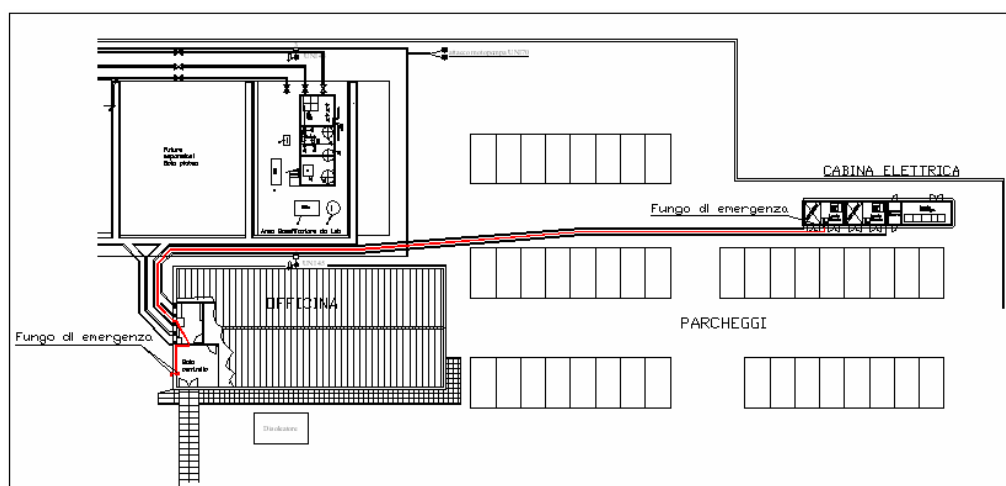


Figura 17: duplicazione del comando di emergenza in sala controllo

5.5. Valutazione rischio esplosione

Visto l'impiego di O₂ nel processo di gassificazione con miscele di O₂ e CO₂, con riferimento all'ossigeno, è stato necessario, tenere in considerazione l'eventuale presenza di nuovi rischi derivanti dallo stoccaggio

e dalla manipolazione di questo gas. Tali rischi dovranno essere considerati nell'elaborazione del documento di Valutazione del rischio derivante da atmosfere esplosive (previsto dal d.Lgs. 626/94 e s.m.i. in materia di salute e sicurezza dei lavoratori e, in particolare, al Titolo VII – bis, Capo II).

Al fine di predisporre tale documento Sotacarbo si è avvalsa di un consulente (l'ing. A. Brandas) che ha integrato lo studio eseguito dalla ditta Eletec 2000, relativo alla Piattaforma Pilota: In particolare è stata richiesta la revisione dei i seguenti documenti:

- Classificazione delle zone a rischio esplosione;
- Relazioni specialistiche riportanti le metodologie adottate per la valutazione delle zone pericolose, calcoli ove previsti e predisposizione degli elaborati grafici relativi alla zonizzazione.

5.6. Completamento Impianto antincendio

Al fine di rendere la Piattaforma Pilota agibile in sicurezza, e per effettuare le sperimentazioni di gassificazione con miscela di ossigeno e CO₂, è stato completato l'impianto antincendio in accordo alle indicazioni fornite dal Comando dei Vigili del Fuoco di Cagliari. La progettazione dell'impianto antincendio a servizio degli impianti di gassificazione e dei sistemi ausiliari, è stata affidate ad un tecnico abilitato con ordine n. 31/07 (vedasi schema seguente).

L'impianto è stato progettato e realizzato nel rispetto della normativa vigente ed è del tipo semifisso costituito da una rete di tubazioni e idranti a muro tipo UNI 45. Essi avranno la funzione di proteggere le aree ad essi circostanti, entro un raggio di azione di circa 20 m ciascuno, e saranno dislocati in posizione facilmente accessibile e visibile e segnalati da appositi cartelli per agevolarne l'individuazione a distanza.

Gli idranti sono in numero di sette del tipo UNI 45, completi di cassetta in lamiera , manichetta UNI 45 in nylon da 20 m, lancia in rame, valvola di intercettazione.

L'impianto idrico è costituito da una rete di tubazioni in PEAD con i tratti fuori terra in acciaio, realizzata ad anello, nell'area del gassificatore, con una

ramificazione verso il deposito GPL. L'impianto è inoltre dotato anche di un attacco UNI 70, per il collegamento con le autopompe dei VV.F. ed è ubicato all'interno del parcheggio posto all'ingresso del Centro Ricerche in un punto ben visibile e facilmente accessibile ai mezzi di soccorso.

La realizzazione dell'impianto antincendio è stata effettuata dalla Ditta ASE Impianti con ordine n. 36/07.

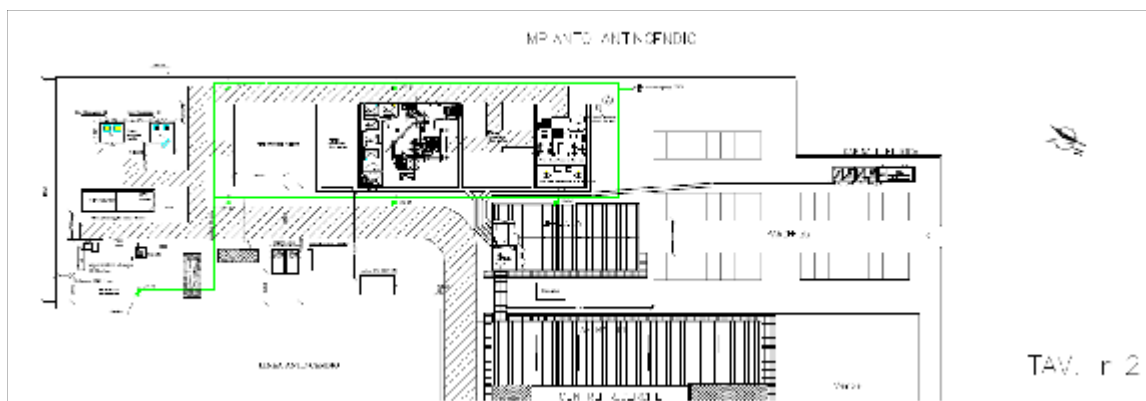


Figura 18: adeguamento impianto antincendio

5.7. Realizzazione impianto di terra

Viste le necessità di adeguare l'impianto alle future attività di sperimentazione del processo di gassificazione con miscela di ossigeno e CO₂, si è reso opportuno integrare l'impianto di terra già esistente per la cabina di trasformazione MT/BT che serve tutti gli impianti esistenti all'interno del Centro Ricerche. L'impianto è stato completato in accordo alle prescrizioni delle norme CEI 64-12, CEI 11-8, CEI 11-1, CEI 64-8 dalla ditta ASE impianti Srl, a cui è stato affidato l'incarico con l'ordine n. 06/07 e riguarda:

- Dispensori di terra.
- Conduttori di terra.
- Collettori di terra.
- Conduttori equipotenziali.

Successivamente si è resa necessaria una ulteriore integrazione per garantire i collegamenti dall'anello perimetrale dell'impianto di terra con alcune delle apparecchiature e/o macchine degli impianti di gassificazione con la rete di terra principale, inizialmente non previsti. L'integrazione del

sistema è stata affidata, con ordine n. 43/07, alla stessa ASE Impianti che ha realizzato l'intero sistema.

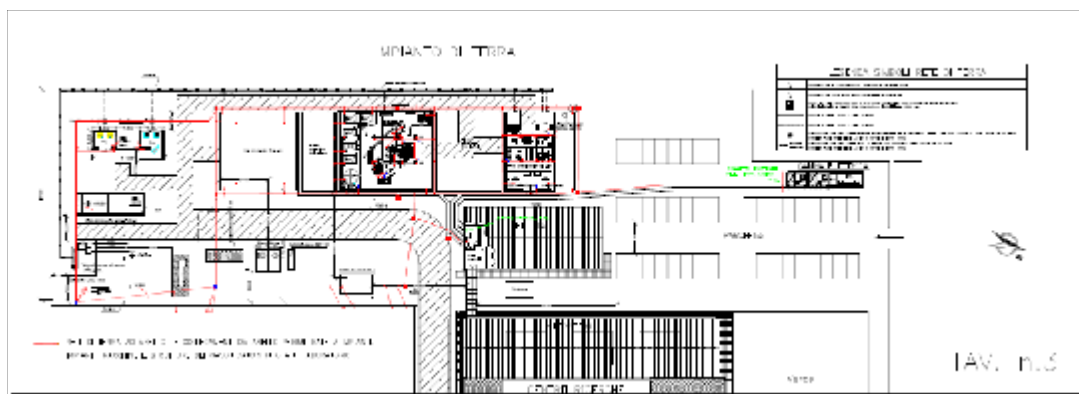


Figura 19: adeguamento impianto di terra

5.8. Misure di tensione di passo e di contatto

Per l'utilizzo dei sistemi costituenti gli impianti pilota e da laboratorio, anche in previsione delle future attività di sperimentazione del processo di gassificazione con miscela di ossigeno e CO₂, è stato ritenuto necessario per motivi di sicurezza verificare e misurare le tensioni di passo e di contatto. L'esecuzione di tali misure è stata affidata con ordine n. 48/07 alla ditta ASE Impianti, abilitata all'esecuzione di tali verifiche. In particolare la misura è stata eseguita secondo il metodo Volt-Amperometrico e individuando 5 punti di misura della resistenza di terra. L'esito della verifica è stato positivo.

5.9. Impianto stoccaggio temporaneo reflui

Al fine di consentire un adeguato smaltimento dei reflui provenienti dalla Piattaforma Pilota, derivanti dalle future attività di sperimentazione del processo di gassificazione con miscela di ossigeno e CO₂, è stato studiato l'impianto di stoccaggio temporaneo reflui, attenendosi alle indicazioni previste dalla normativa vigente in materia (Testo unico 152/2006), che nel caso di stoccaggio reflui in appositi serbatoi prescrive la realizzazione di un vasca di raccolta atta a contenere un volume minimo pari a quello contenuto nel serbatoio più grande nel caso di perdite dai serbatoi stessi.

In particolare per l'impianto Pilota, è stato previsto di raccogliere e stoccare le acque reflue provenienti dal fondo dello scrubber e dallo scarico

del serbatoio di alimentazione di quest'ultimo in due serbatoi collegati tra loro e aventi un volume complessivo di 36 m³. Per l'impianto da Laboratorio è stato previsto di raccogliere e stoccare le acque reflue provenienti dallo scrubber negli stessi serbatoi previsti a servizio dell'impianto pilota, mentre i reflui provenienti dalla sezione di desolforazione vengono raccolti in un serbatoio separato del volume di 12 m³.

La progettazione del basamento in calcestruzzo atto a contenere le vasche di raccolta e stoccaggio reflui è stata affidata allo studio "Ing. Giuseppe Soletta S.r.l." con ordine n. 26/07.

Si è proceduto pertanto alla realizzazione dell'impianto di stoccaggio temporaneo reflui che è costituito da:

- pozzetti di raccolta con capacità pari a 100 l;
- tubazioni in polietilene da 1" che convogliano le acque reflue provenienti dagli impianti di gassificazione pilota e da laboratorio ai serbatoi di stoccaggio appositi;
- pompe sommerse;

- serbatoi in calcestruzzo per lo stoccaggio delle acque reflue;
- vasca di contenimento in calcestruzzo armato rivestita con verniciatura epossidica anti corrosione della capacità di 38 m³ all'interno della quale sono sistemati i serbatoi di stoccaggio;
- sistema di controllo munito di indicatori di livello.
- I lavori di realizzazione delle opere civili (vasca di contenimento in calcestruzzo armato e rivestimento con verniciatura epossidica) dell'impianto stoccaggio temporaneo reflui sono stati eseguiti dalla ditta IMEC Surl a fronte del nostro ordine n. 25/07, mentre la realizzazione della parte impiantistica è stata effettuata dalla Ditta ASE Impianti a fronte del nostro ordine ordine 24/07.

Si è reso inoltre necessario apportare alcune modifiche impiantistiche nella sezione di desolforazione dell'impianto da laboratorio per raccordare gli scarichi dello "scrubber" e della "desolforazione" allo stesso impianto dei pozzetti di raccolta già realizzati in precedenza.

Tali modifiche e integrazioni sono state effettuate dalla stessa ASE Impianti. Dietro nostro ordine n. 2/08.



Figura 20: vasche di raccolta reflui

5.10. Modifica e completamento Sistema adduzione acque,

Al fine di rendere più razionale l'alimentazione dell'acqua agli impianti della piattaforma pilota, anche in previsione dello sviluppo delle attività di sperimentazione del processo di gassificazione con miscela di ossigeno e CO₂, si è reso necessario integrare il sistema di adduzione acque. L'impianto è stato realizzato dalla ditta ASE Impianti a fronte del nostro ordine n. 37/07 in particolare è stato realizzato il sistema di adduzione acque dalla riserva idrica a servizio degli impianti e del Centro Ricerche, e delle seguenti utenze della Piattaforma Pilota:

- impianto gassificazione pilota;
- impianto gassificazione da laboratorio;
- locale caldaie a servizio dell'impianto GPL;
- riserva idrica a servizio dell'impianto antincendio.

Successivamente si è reso necessario integrare e completare il sistema già realizzato (ordini n. 39/07 e n. 4/08) al fine di garantire la completa funzionalità dello stesso. Tra le modifiche apportate al sistema adduzione acque sono stati installati dei controlli di livello sui serbatoi di adduzione

acqua agli impianti e sul serbatoio di ricircolo acqua a servizio dell'impianto da laboratorio.

Lo schema del sistema di adduzione acque realizzato è di seguito schematizzato.

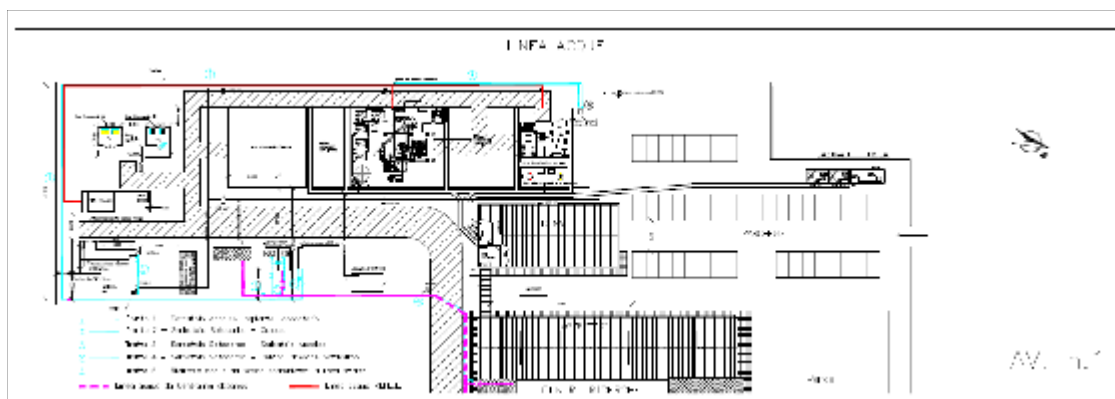


Figura 21: completamento del sistema di adduzione acque

5.11. Opere civili per basamenti vasca e tubazioni

Anche tali voci di costo riguardano la realizzazione di opere civili necessarie al corretto funzionamento della Piattaforma Pilota anche con riferimento alle future attività di sperimentazione del processo di gassificazione con miscela di ossigeno e CO₂. Tali opere riguardano:

- la realizzazione di un piano di appoggio in c.a. per il serbatoio di adduzione acqua da 2 m³ a servizio degli impianti. L'esecuzione di tale opera edile è stata affidata all' Impresa edile salvatore Soddu con ordine n. 45/07.
- La realizzazione di un piano di appoggio per le condotte di adduzione acqua posizionate fuori terra, mediante il posizionamento di blocchi di calcestruzzo quadrati con lato di 50 cm e spessore di 6 cm lungo il percorso perimetrale che si estende dal pozzo ubicato in prossimità del box gas tecnici a servizio del Centro Ricerche alla platea perimetrale realizzata per l'ancoraggio delle staffe di supporto delle condotte dei gas tecnici. L'esecuzione di tale opera edile è stata affidata all' Impresa edile Salvatore Soddu con ordine n. 38/07.

5.12. Integrazione del sistema regolazione controllo

A seguito delle modifiche apportate sulla Piattaforma Pilota per l'esecuzione delle prove sperimentali con miscele di O₂ e CO₂ è stata eseguito uno studio propedeutico al successivo adeguamento del sistema regolazione controllo.

6. Riferimenti bibliografici

- C. Amorino, A. Pettinau, F. Larceri (2007)**, “The Sotacarbo coal gasification pilot plant for hydrogen production and CO₂ removal”, proceedings of the 24th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg (South Africa), September 10-14, 2007
- D. Cocco (1993)**, “Analisi, valutazione e confronto delle tecnologie di gassificazione del carbone”, borsa di studio ENEA-SOTACARBO sulle tecnologie di gassificazione del carbone, rapporto finale, Cagliari, Italy, febbraio 1993
- S. Kajitani, N. Suzuki, M. Ashizawa, S. Hara (2004)**, “CO₂ gasification rate analysis of coal char in entrained flow gasifier”, proceedings of the 21st Annual International Pittsburgh Coal Conference, Osaka (Japan), September 13-17, 2004
- A. Pettinau (2006)**, “Produzione di idrogeno e altri vettori energetici da carbone”, Università degli Studi di Cagliari, Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale, tesi finale, gennaio 2006.
- S.A. Qader (1985)**, “Natural gas substitutes from coal and oil”, Coal Science and Technologies 8, Elsevier, 1985