

## PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE GASSIFICAZIONE IN LETTO FLUIDIZZATO DI FANGHI CIVILI E INDUSTRIALI

### Premessa su gassificazione in letto fluidizzato

Come è noto, la gassificazione di un combustibile solido (contenente C e H) è la sua parziale ossidazione mediante una corrente gassificante (ad esempio,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2/\text{O}_2$  o loro miscele). Lo scopo della gassificazione è ottenere un gas di sintesi ("syn-gas") costituito essenzialmente da  $\text{H}_2$  (il prodotto più nobile) e  $\text{CO}$ , che possa essere impiegato, ad esempio, come fonte di energia da bruciare in modo versatile, anche in tempi e luoghi diversi dalla sua produzione. Pertanto, la gassificazione può essere vista come un mezzo per trasferire l'energia dai legami chimici del combustibile solido verso una fase gassosa (e più flessibile). La necessità di ottenere un'efficiente miscelazione tra fase solida e fase gassosa e un ottimo controllo della temperatura (per orientare nel modo voluto l'andamento della rete di reazioni chimiche), può richiedere l'utilizzo di Gassificatori a Letto Fluidizzato (GLF), anche in considerazione della presenza di catalizzatori. I reattori GLF consentono, inoltre, la possibilità di controllare le emissioni inquinanti attraverso la corretta configurazione di

progetto e scelta delle condizioni operative [1-4]. Non bisogna tralasciare le problematiche riguardanti l'utilizzo di GLF, che devono essere attentamente controllate: possibile agglomerazione del materiale del letto, abrasione/frammentazione con conseguente elutriazione delle particelle solide, corrosione/erosione delle parti interne, solo per citarne alcune.

Da un punto di vista storico, il processo di gassificazione, già noto all'epoca della Rivoluzione Industriale (quando si notò che l'interazione tra acqua e carbone determinava lo sviluppo di gas), fu ripreso e brevettato (intorno all'anno 1925) in Germania da Winkler (GLF) (Fig. 1). Ciò va inquadrato nel contesto della grave crisi in Germania derivante dalla fine della Prima Guerra Mondiale, in seguito al Trattato di Versailles (1919). La Grande Depressione durante la Repubblica di Weimar spinse la Germania a trovare fonti di energia e materia, individuate nel gas di sintesi prodotto dalla gassificazione della lignite, materiale abbondante in quella regione d'Europa. Nel decennio 1930-1940 furono poi introdotte la gassificazione pressurizzata (processo Lurgi) e a flusso tra-

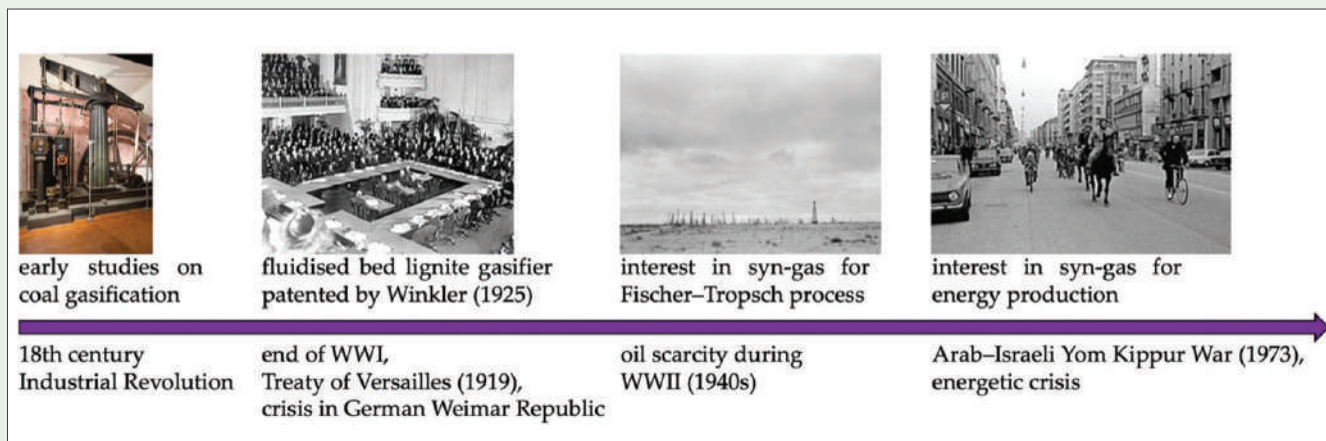


Fig. 1 - Gassificazione: principali cenni storici. Le immagini rappresentano, da sinistra a destra: una macchina a vapore, delegazioni al Trattato di Versailles (1919), un giacimento petrolifero in California ai tempi della Seconda guerra mondiale, persone a Milano durante il divieto di circolazione in auto del 1973

scinato (processo Koppers-Totzek). A causa della scarsità di petrolio durante la Seconda Guerra Mondiale, ci fu un grande interesse verso la sintesi di combustibili liquidi, possibile mediante il processo Fischer-Tropsch a partire dal gas di sintesi. Un'altra, e rilevante, ripresa dell'interesse per la gassificazione sorse intorno al 1973, a seguito delle preoccupazioni nell'approvvigionamento di petrolio legate alla crisi energetica scaturita dalla guerra arabo-israeliana dello Yom Kippur. Come riportato in [5], concentrandosi sugli impianti GLF alimentati a biomasse e situati in Europa (Austria, Danimarca, Finlandia, Germania, Svezia, Paesi Bassi, Regno Unito) con capacità  $>3 \text{ MW}_{\text{th}}$ , vengono prevalentemente utilizzate le seguenti alimentazioni: cippato e pellet, paglia, corteccia, scarti di legno, rifiuti agricoli ed animali.

### Fanghi da depurazione di acque reflue civili e il caso particolare dei fanghi industriali provenienti dal settore conciario

Negli ultimi decenni, il trattamento delle acque reflue urbane è diventato un bisogno imperativo in tutto il mondo, con particolare riferimento agli Obiettivi per lo Sviluppo Sostenibile n° 6 (acqua pulita e servizi igienico-sanitari) e n° 12 (consumo e produzione responsabili) dell'Agenda ONU 2030. Ogni anno vengono generate grandi quantità di fanghi di depurazione come principale sottoprodotto degli impianti di trattamento delle acque reflue, il che pone seri problemi di smaltimento. Su scala globale, si stima che la produzione giornaliera di fanghi di depurazione vari da circa 35 a 85 g di sostanza secca pro-capite e la tendenza è prevista in ulteriore aumento nei prossimi anni, trainata dalla rapida crescita della popolazione e dal veloce tasso di urbanizzazione in specifiche aree geografiche. L'incenerimento diretto (combustione) dei fanghi è destinato principalmente alla riduzione del volume dei rifiuti e alla distruzione dei contaminanti, piuttosto che essere visto come percorso di recupero energetico. Negli ultimi anni, sono allo studio metodi alternativi per il loro smaltimento. Particolare attenzione viene prestata a tecnologie promettenti, come la gassificazione, per raggiungere il duplice obiettivo dello smaltimento dei fanghi e della produzione sostenibile di un vettore energetico (il syn-gas). La gassificazione può essere applicata anche a fanghi provenienti da particolari lavorazioni industriali. Sono, in questo contesto, di interesse i fanghi da settore conciario. Il notevole volume di fanghi generati dall'industria della pelle, con una produzione globale annua di rifiuti solidi stimata nell'ordine di 1 tonnellata per tonnellata di pelle grezza, pone problemi

economici e ambientali legati al loro conferimento in discarica, principalmente per la rilevante quantità di prodotti chimici adottati nel processo conciario (mediamente, vengono utilizzati 2 kg di prodotti chimici per produrre 1 m<sup>2</sup> di pelle) [6]. La valorizzazione del contenuto organico dei fanghi conciari per produrre vettori energetici è una strategia nuova e promettente. Poiché però i fanghi conciari sono particolarmente ricchi in cromo, la loro combustione soffre di criticità ambientali che ne limitano l'applicabilità, in quanto le condizioni di piena ossidazione che si realizzano in camera di combustione porterebbero inevitabilmente all'ossidazione del Cr(III) verso lo stato più dannoso di Cr(VI). Nel caso della gassificazione, invece, le condizioni sub-stechiometriche (in termini di ossigeno) potrebbero ridurre la produzione di Cr(VI).

La letteratura è relativamente carente in merito a processi di gassificazione di fanghi in reattori a letto fluidizzato e lo è ancor di più nel caso dei fanghi da industria conciaria. Questa nota fornisce alcune indicazioni sperimentali ottenute dall'autore in merito. Per ogni ulteriore dettaglio, si indirizza il lettore interessato ai riferimenti [2, 3].

### Risultati

Fanghi di depurazione civili sono stati ottenuti da un impianto di trattamento delle acque reflue situato in Regione Campania. Gli esperimenti sono stati condotti in un GLF su scala di laboratorio (diametro interno 41 mm, altezza 1 m). La gassificazione è stata eseguita a 850 °C, con Rapporto di Equivalenza (RE) O<sub>2</sub>/fango compreso tra 0,1-0,2 (l'ossigeno alimentato nella corrente gassificante corrispondeva cioè al 10-20% di quello stechiometrico per la completa combustione del fango). Come si può osservare in Tab. 1, valori più bassi di RE hanno favorito la formazione di syn-gas a più alto contenuto di H<sub>2</sub>, e più basso tenore di CO<sub>2</sub>. Pertanto, il Potere Calorifico Inferiore (PCI) è risultato più alto (12,1 MJ/Nm<sup>3</sup> per RE=0,1).

	RE=0,1	RE=0,2	Variatione RE=0,1 vs RE=0,2
H <sub>2</sub>	33,30%	26,92%	+23,70%
CO	26,16%	30,99%	-15,59%
CO <sub>2</sub>	20,90%	28,97%	-27,86%
CH <sub>4</sub>	11,46%	10,15%	+12,91%

Tab. 1 - Principale composizione chimica del syn-gas (% vol., base secca e priva di azoto) prodotto dalla gassificazione a letto fluidizzato di fanghi di depurazione civili, per diversi valori del rapporto di equivalenza

	RE=0,15	RE=0,24
<i>Ceneri pesanti</i>		
Cr(totale)	11,8 g/kg	8,0 g/kg
Cr(VI)	8,2 mg/kg	9,6 mg/kg
Conversione a Cr(VI)	0,069%	0,120%
<i>Ceneri volanti</i>		
Cr(totale)	53,3 g/kg	56,4 g/kg
Cr(VI)	4,1 mg/kg	7,1 mg/kg
Conversione a Cr(VI)	0,008%	0,013%

**Tab. 2 - Speciazione del cromo nelle ceneri pesanti e volanti mediante gassificazione a letto fluido di fanghi di conceria con diversi valori del rapporto di equivalenza**

Utilizzando lo stesso impianto sperimentale per la gassificazione di un fango conciaro proveniente da un'industria italiana, indagando (a 850 °C) valori di RE nell'intervallo 0,15-0,24, si sono ottenuti gli stessi risultati qualitativi rispetto al caso precedente. In particolare, quando RE=0,15, il contenuto di H<sub>2</sub> e CO nel syn-gas è risultato rispettivamente del 41,58% e del 35,49% (come nel caso precedente, su base secca e priva di azoto), con PCI=12,0 MJ/Nm<sup>3</sup>.

In relazione a PCI, come termine di paragone, si faccia riferimento ai dati pubblicati da NETL-DOE (National Energy Technology Laboratory-Department Of Energy, USA) [7]. In [7] vengono riportati i dati di 13 gassificatori industriali per la produzione di syn-gas a fini energetici: si ricavano, su base secca e priva di azoto, valori di PCI compresi nell'intervallo 8,3-13,0 MJ/Nm<sup>3</sup>, nel quale ricadono i valori ottenuti in queste sperimentazioni.

La concentrazione di Cr(totale) nel fango conciaro di partenza è risultata pari a 20,65±0,05 g/kg (su base umida, corrispondente a 25,32±0,06 g/kg su base secca). Cr(VI) non è stato rilevato mediante analisi in spettrofotometria UV-visibile con limite di rilevabilità pari a 2 mg/kg di Cr(VI). Quindi, la concentrazione di Cr(totale) nel fango di partenza sostanzialmente coincideva con quella di Cr(III). Sia nelle ceneri pesanti che nelle ceneri leggere emesse dal gassificatore (Tab. 2), la concentrazione della specie nociva Cr(VI) è risultata, come previsto, maggiore nel caso di un RE più alto (9,6 vs 8,2 ppm nelle ceneri pesanti; 7,1 vs 4,1 ppm nelle ceneri volanti), ma le condizioni operative del gassificatore garantiscono effettivamente che questi valori siano di 3-4 ordini di grandezza inferiori alla concentrazione di cromo totale, che rimane nella forma preferita di Cr(III) e che tende a concentrarsi nelle ceneri elutriate, piuttosto che nel materiale

di fondo. Mentre la (sebbene limitata) presenza di ossigeno nel gassificatore è stata in grado di promuovere l'ossidazione del cromo a Cr(VI), il grado di ossidazione nelle ceneri pesanti è stato solo dello 0,069% (RE=0,15) e dello 0,12% (RE=0,24). Il minor tempo medio di permanenza delle ceneri volanti nel gassificatore ha, a questo proposito, una conseguenza positiva, cioè il cromo ha meno tempo per entrare in contatto con l'ossigeno. Infatti, il grado di ossidazione del cromo a Cr(VI) è stato dello 0,008% (RE=0,15) e dello 0,013% (RE=0,24), ovvero 1,6-1,7 volte inferiore rispetto al caso delle ceneri pesanti.

### Conclusioni

Questa nota riporta circa la possibilità di ottenere vettori energetici ricchi in idrogeno mediante gassificazione in letto fluidizzato di fanghi civili e industriali conciaro. Il processo, dalle chiare connotazioni ambientali, riveste particolare importanza geo-sociale con riferimento a fanghi prodotti in Regione Campania. Come è noto, si tratta di un'area geografica con alcune zone particolarmente danneggiate dall'inquinamento. Si veda, ad esempio, in letteratura l'espressione "terra dei fuochi", spesso utilizzata per indicare il fenomeno e le sue implicazioni socio-ambientali ed economico-politiche, che hanno indotto a parlare di una nuova "Questione Meridionale", dopo quella emersa nell'anno 1861 subito dopo l'Unità d'Italia [8, 9].

### BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Lopes Motta, N. Toscano Miranda *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **94**, 998.
- [2] R. Migliaccio, P. Brachi *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, **60**, 5034.
- [3] F. Di Lauro, R. Migliaccio *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, **61**, 16972.
- [4] F. Montagnaro, L. Zaccariello, *Energies*, 2022, **15**, 5833.
- [5] D.T. Pio, L.A.C. Tarelho, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **145**, 111108.
- [6] Unione Nazionale Industria Conciaria (UNIC), Rapporto di Sostenibilità 2021, [https://unic.it/storage/2021-Report\\_Sostenibilita\\_UNIC.pdf](https://unic.it/storage/2021-Report_Sostenibilita_UNIC.pdf)
- [7] <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifiedia/syngas-composition-igcc>
- [8] C. Greco, *Anthropology Today*, 2016, **32**, 16.
- [9] G. Rocco, T. Petitti *et al.*, *Anticancer Research*, 2016, **36**, 2119.