



ANNARITA SALLADINI, ALESSIA BORGOGNA, GAETANO IAQUANIELLO
 NEXTCHEM SRL, ROMA
 EMANUELA AGOSTINI
 BIO-P SRL, ROMA

NUOVA VITA PER IL CARBONIO DEI RIFIUTI URBANI

La conversione dei rifiuti urbani in prodotti di sintesi, via gassificazione, rappresenta un'alternativa strategica e conveniente sia rispetto ai sistemi produttivi convenzionali, fondati sull'utilizzo di fonti non rinnovabili, sia rispetto alle attuali modalità di smaltimento di rifiuti non più riciclabili. Il carbonio e l'idrogeno dei rifiuti, convertiti in molecole quali metanolo o urea, possono essere reintrodotti nel ciclo produttivo, in linea con il concetto di economia circolare.



Negli ultimi decenni è cresciuta e si è sempre più diffusa la consapevolezza relativa alla non sostenibilità dell'attuale approccio adoperato per la produzione di energia, di prodotti di sintesi e, più in generale, di beni di consumo. Le emissioni di gas serra, tra cui l'anidride carbonica, ed i conseguenti cambiamenti climatici, sono un campanello d'allarme di come sia necessaria una transizione verso sistemi di produzione più sostenibile. L'obiettivo primario di questa transizione, già in atto, è quello di trovare alternative ai materiali base utilizzati per i processi produttivi, che, allo stato attuale, sono principalmente fonti fossili, quali carbone, petrolio e gas naturale. La ragione alla base di questo cambiamento è la necessità di provare a ristabilire un equilibrio tra la velocità di produzione di CO₂ legata alle attività antropologiche e la velocità con cui il sistema terrestre riesce a catturare e convertire la

CO₂. Per questo motivo nel processo di transizione già in atto, le fonti fossili sono state sostituite - o si cerca di farlo - con composti a base di carbonio aventi tempi caratteristici di formazione più brevi, generalmente definiti biomasse.

Allo stesso tempo, l'uso di biomasse forestali o derivanti dall'utilizzazione di terreni agricoli non è la soluzione ottimale. Infatti, le risorse forestali sono limitate e la loro attività di cattura della CO₂ è di rilievo nell'equilibrio prima citato. Parallelamente, l'uso di prodotti agricoli come feedstock di processi industriali entra in competizione con la produzione agricola a scopo alimentare [1]. Per questo, ci si è spostati verso l'utilizzo di biomasse residuali, come scarti di lavorazione del legno o della produzione di mais. Materiali residui, possono essere considerati anche i rifiuti solidi urbani (RSU). Questi ultimi sono infatti un altro importante problema ambientale da tenere in considerazione. L'idea di utilizzare i rifiuti per produrre nuovi composti chimici, finalizzati alla produzione di carburanti o materiali, rappresenta quindi un'alternativa in grado di integrare la soluzione ai due problemi sopra citati. Questa è l'idea alla base del processo descritto in questo articolo, che si pone l'obiettivo di recuperare carbonio ed idrogeno da quei rifiuti che non hanno altre possibili vie di essere recuperati: la frazione indifferenziata. Quest'ultima, convenzionalmente subisce una serie di trattamenti di natura meccanica/biologica e il risultato di questi processi porta alla produzione di un materiale con un mi-

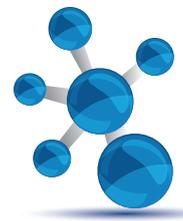


Fig. 1 - Gerarchia gestione rifiuti

nore contenuto di umidità ed un potere calorifico consistente (in media tra i 14-18 MJ/kg). Questo prodotto viene denominato CSS, ovvero combustibile solido secondario.

Il processo di produzione di chemicals da CSS tramite gassificazione rientra perfettamente nel concetto di economia circolare. Questa infatti promuove la *riduzione* a monte dei rifiuti, il loro *riuso* e *riciclo* e, nel caso non applicate e/o applicabili le precedenti opzioni, il *recupero*, prima dell'ultima opzione, che è lo *smaltimento* in discarica. Seguendo i principi su cui si fonda tale gerarchia (vedi Fig. 1), la conversione del CSS, passando per la produzione di syngas, in prodotti di sintesi, si inserisce tra la conversione volta al solo recupero di energia, meno virtuosa perché non permette di ottenere un recupero di materia, ed il riciclo meccanico del rifiuto. Inoltre, tale tecnologia, che sarà di seguito descritta, è di imminente applicabilità e necessaria considerato lo stato attuale:

- 1) le percentuali di raccolta differenziata sono ancora basse, 55,5% in Italia nel 2018 [2];
- 2) le tecnologie di riciclo non riescono a trattare tutta la frazione separata, di cui un esempio è il Plasmix, 40% in peso di plastiche miste residue dalla separazione della frazione plastica e non riciclabili meccanicamente.

La conversione di CCS e Plasmix in idrogeno e metanolo è, infatti, in procinto di essere implementata, a valle dell'accordo stretto tra NextChem ed Eni [3], rappresentando un passo verso la realizzazione dei target europei, secondo cui entro il 2030 vanno destinati a recupero il 65% dei rifiuti urbani ed il 75% del rifiuto derivante da packaging. Tutte le considerazioni di sopra, risultano intensificate dalle recenti questioni politiche, per cui la Cina, che fino a poco tempo fa riceveva gran parte dei rifiuti europei, ha deciso di interrompere l'importazione. Ciò ha complicato lo scenario europeo relativo ai rifiuti rendendo sempre più necessarie ed urgenti nuove tecnologie in questo settore.

L'utilizzo di rifiuti come feedstock per processi produttivi industriali risulta essere un vantaggio, considerato sia l'elevato contenuto di carbonio valorizzabile, che il ricavo connesso al suo smaltimento, compreso tra 50 e 100 € a tonnellata.

Come illustrato in Fig. 2, il processo di conversione del rifiuto per la produzione chimica è divisibile in 4 principali sezioni: gassificazione del rifiuto, pulizia e prelavaggio del syngas, condizionamento del syngas e, infine, separazione e/o sintesi chimica finale. Lo step cruciale ed innovativo all'interno dell'industria chimica è il primo, in cui il rifiuto è convertito

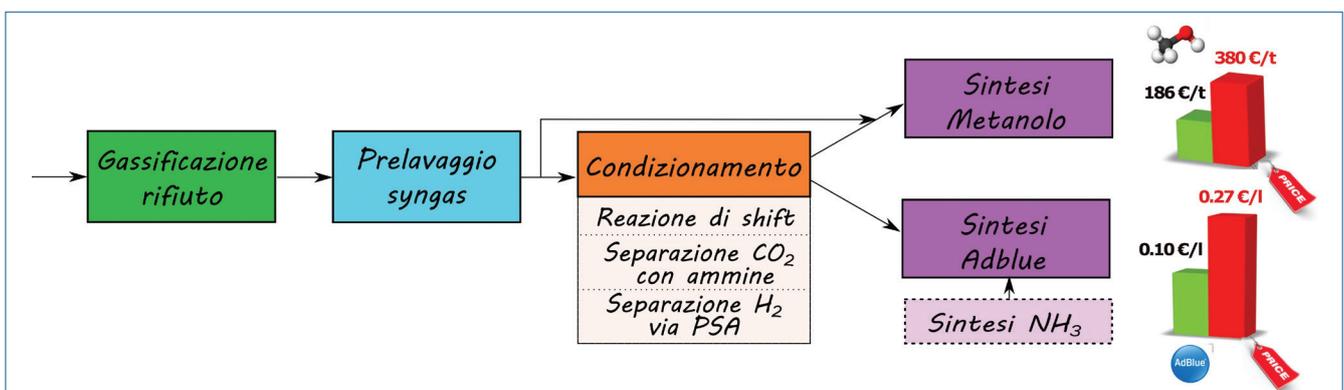


Fig. 2 - Schema a blocchi del processo di conversione di rifiuti a metanolo o AdBlue

in syngas tramite un sistema di gassificazione ad alta temperatura. Questo sistema, infatti, è progettato per raggiungere, al fondo del reattore, temperature notevolmente elevate, comprese tra i 1.600 e 2.000 °C, grazie allo sviluppo di calore dovuto alle reazioni di conversione. Queste temperature sono necessarie per la fusione del materiale inerte del rifiuto, che, di fatto, è una percentuale non trascurabile, se paragonata a quella di altre cariche solide convertite tramite i sistemi convenzionali di gassificazione, come il carbone. Tali temperature permettono, inoltre, di assicurare la completa conversione del carbonio contenuto nel rifiuto. Dal fondo, la scoria fusa passa in un serbatoio dove viene immersa in acqua per essere raffreddata. Da tale processo si produce un materiale granulato, separabile in una frazione metallica e una frazione vetrificata inerte, entrambe riutilizzabili. Nella zona centrale del reattore le temperature diminuiscono, come si può vedere dalla Fig. 3, raggiungendo all'incirca i 700 °C. Infine, nella zona superiore, detta di stabilizzazione, un'ulteriore introduzione di ossigeno permette l'aumento della temperatura fino a valori superiori ai 1.100 °C. Questo aumento

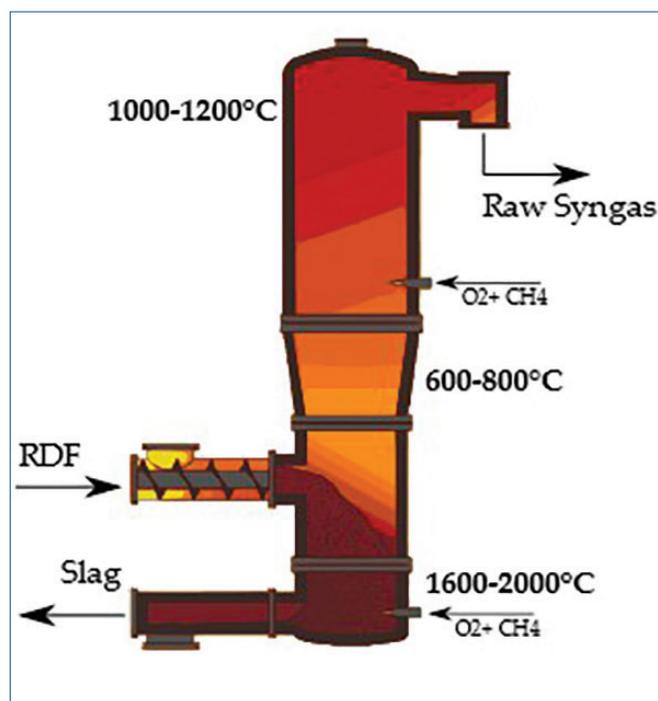
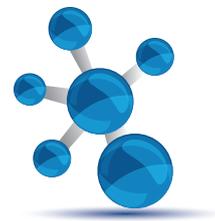


Fig. 3 - Sezione frontale del gassificatore

assicura la degradazione del tar, che è problematico per le apparecchiature a valle, e di composti nocivi, come ad esempio le diossine. In uscita dal reattore di gassificazione, il syngas prodotto viene rapidamente raffreddato in un quench evaporativo fino ad una temperatura di circa 90 °C. In questo modo, il calore non è recuperabile, ma il raffreddamento avviene in tempi caratteristici molto bassi, tali da non permettere la riformazione di diossine. Successivamente il syngas è sottoposto a lavaggi, uno acido ed uno alcalino, condotti in due colonne scrubber differenti. L'insieme di queste due colonne con il quench rappresenta la sezione di prelavaggio. Da questo treno si ottiene un syngas, con una composizione nei seguenti intervalli: $H_2=37,5-41\%$; $CO=36-46\%$; $CO_2=5-15,5\%$; $H_2O\sim 5\%$. La composizione, come la portata, del syngas, sono infatti dipendenti dalla composizione del rifiuto, altrettanto variabile per sua natura intrinseca. Questo è uno degli aspetti critici: bisogna infatti uniformare composizione e portata del syngas in modo da garantire il corretto funzionamento delle sezioni a valle. La dipendenza della composizione del syngas e la resa globale del processo in funzione della variabilità della composizione del rifiuto è stata dettagliatamente analizzata [4]. Vista la variabilità della portata, prima della sezione di condizionamento, il syngas passa attraverso un gasometro, che ha lo scopo di smorzare le oscillazioni. Per quanto riguarda la composizione del syngas, questa, all'interno dei limiti in cui risulta variabile, può non rispettare i valori richiesti per la produzione del prodotto chimico finale.

In questo articolo, entreremo più nel dettaglio per quanto riguarda la produzione di metanolo ed Adblue, ma va sottolineato che anche etanolo, idrogeno, metano o LDPE, possono essere prodotti a partire da questa tipologia di processo. La composizione del syngas viene quindi modificata nella sezione di condizionamento, il cui design dipenderà dal prodotto finale che si vuole ottenere. In entrambi i casi il syngas subisce un ulteriore processo di purificazione, in cui vengono rimossi i metalli residui, l'HCl residuo e si riduce il contenuto di H_2S fino a 0,5 ppm, requisito necessario per non disattivare i catalizzatori degli stadi di conversione



a valle, cioè la reazione di shift, che serve per aumentare la quantità di idrogeno nel syngas.

Nel caso di produzione di metanolo, il syngas avviato alla sintesi deve rispettare un valore chiamato modulo metanolo (MM) e definito come il seguente rapporto, $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$, uguale a 2,1. Questo rapporto non si modifica con la reazione di shift, ciò nonostante questa determina un aumento del contenuto di H_2 . È necessario, pertanto, introdurre un ulteriore stadio di condizionamento al fine di raggiungere un modulo metanolo a specifica. Rimuovendo una percentuale di CO_2 attraverso un sistema di assorbimento con ammine, tramite cui la CO_2 può essere recuperata e stoccata in forma liquida, si aumenta il valore di MM. Solo una frazione del syngas proveniente dal gassificatore subisce questo processo di condizionamento, tanto maggiore quanto più basso è il valore di MM del syngas proveniente dalla gassificazione. Per ridurre la frazione di syngas da mandare a questo trattamento, si può applicare un sistema di recupero dell' H_2 (PSA) sulla corrente di spurgo del ricircolo del reattore a metanolo. In questo modo si ottiene una corrente di idrogeno che viene mescolata al syngas prima dell'ingresso al reattore di sintesi. Una volta mandato a sintesi, il metanolo dovrà essere distillato per raggiungere la purezza desiderata.

Nel caso di produzione di Adblue, i processi di conversione applicati sono gli stessi. In questo caso una volta purificata, tutta la portata di syngas viene mandata allo stadio di shift, alla separazione di CO_2 con ammine, e alla separazione di idrogeno tramite PSA. L'idrogeno ottenuto è mandato a sintesi di ammoniaca, con l'azoto prodotto dal sistema di separazione dell'aria con cui è anche prodotto l' O_2 adoperato per la gassificazione. Parte della CO_2 recuperata con le ammine viene mandata a sintesi diretta di Adblue con ammoniaca.

Le rese dei due processi sono rispettivamente 0,40-0,42 ton di metanolo per ton di rifiuto e 2,1-2,3 ton di Adblue per ton di rifiuto. Per un'analisi economica abbiamo considerato un ricavo pari 85 € a tonnellata di rifiuto, e un costo di 50 € a MWh per l'energia elettrica e 0,3 € a kg per il metano. Considerando un impianto di produzione metanolo

di capacità pari a circa 76.000 tonnellate anno, il costo di produzione è di 185 € a tonnellata. Mentre per un impianto con capacità di 194 milioni di litri di Adblue per anno, il costo di produzione risulta pari a 0,10 € a litro. In Fig. 2 sono anche paragonati i costi di produzione ottenuti con il valore di mercato dei rispettivi prodotti.

Convertire rifiuti tramite gassificazione risulta un'alternativa strategica sia rispetto alla convenzionale produzione chimica basata su fonte fossile che agli attuali trattamenti di smaltimento di rifiuti non riciclabili. Il carbonio dei rifiuti, piuttosto che essere emesso in atmosfera come CO_2 , ottiene nuova vita rientrando in un nuovo ciclo produttivo. Inoltre, a prescindere dagli aspetti ambientali e legati alla transizione energetica in atto, il processo è allettante da un punto di vista economico, il gap tra costo di produzione e valore associato ai due prodotti in esempio assicurano, infatti, un ritorno dell'investimento di breve periodo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.M. Lapola, R. Schaldach *et al.*, *Proc. of the National Academy of Sciences*, 2010, **107**(8), 3388.
- [2] Rapporto rifiuti urbani - Edizione 2018, ISPRA.
- [3] **Accordo Eni e Maire Tecnimont.** Ultimo accesso: 10/7/2019.
- [4] A. Borgogna, A. Salladini *et al.*, *Journal of Cleaner Production*, 2019, **35**, 1080.

Giving Carbon of Waste a Second Chance of Life

The conversion of municipal solid waste, the non-recyclable fraction, via gasification, can be deemed as a clever and profitable alternative both to the conventional industrial production, based on the employment of non-renewable resources, and to the waste management methods. Carbon and hydrogen contents of waste are converted into molecules such as methanol and urea, and thus reintroduced in the production cycle, perfectly fitting circular economy concept.