

# Università degli studi di Napoli Federico II



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base  
Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

## **Tesi di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio**

Dipartimento di Ingegneria chimica, dei Materiali e della Produzione industriale

*"Tecniche di pretrattamento di correnti gassose per la rimozione  
di idrogeno solforato"*

Relatore  
Ch.mo Prof.  
Bruno de Gennaro

Candidato:  
Raffaella Sbrescia  
Matr.: N49000200

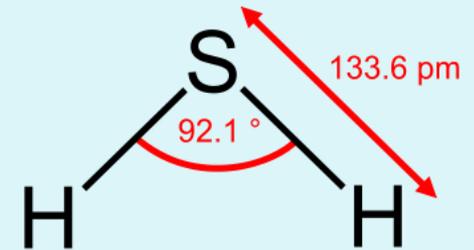
Anno Accademico 2013 - 2014

## Obiettivo del lavoro di tesi

- Studio delle caratteristiche chimico – fisiche dell' $\text{H}_2\text{S}$
- Origine naturale e antropica: metodi di analisi
- Analisi delle tecniche di pretrattamento per la rimozione dell'idrogeno solforato

# Caratteristiche chimico-fisiche dell'H<sub>2</sub>S

Gas incolore, di odore caratteristico. Allo stato anidro non ha proprietà acide che invece si manifestano in presenza di H<sub>2</sub>O; in tali condizioni forma i solfuri e i solfidrati. È acido, tossico e può formare con l'aria, in determinate proporzioni, miscele esplosive; è un gas altamente infiammabile.



|                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| Massa molecolare          | 34.08u                      |
| Limite esplosione         | 4.3-45.5% in volume         |
| Temperatura autoignizione | 270°C                       |
| Acido debole              | Solubile 4g/l a 20°C-pH 4.5 |
| Densità                   | 1.5392 kg/mc                |
| Temperatura fusione       | -86°C                       |
| Temperatura ebollizione   | -60°C                       |

In natura si trova nei gas di palude, sorgenti naturali, giacimenti petroliferi; l'H<sub>2</sub>S si forma in presenza di sostanze organiche biodegradabili tramite processi di solfato riduzione.

L'origine antropica dell'H<sub>2</sub>S è da attribuire alle emissioni prodotte da attività industriali.

# H<sub>2</sub>S: Origine vulcanica- metodi di analisi



**Per le attività fumaroliche e vulcaniche si attuano delle analisi all'avanguardia che permettono di avere risultati veloci e certi circa il livello di idrogeno solforato.**

## Gasromatografia

Metodo di separazione che si basa sull'equilibrio di ripartizione dei componenti da separare, i quali sono distribuiti tra due fasi: una fissa, costituita da un solido/fluido (fase stazionaria); l'altra mobile (fase fluida) che contiene i componenti da separare e che percola attraverso la prima. Nel caso di H<sub>2</sub>S è ottimale il Thermal Conductivity Detector, rilevatore a termoconduttività che permette di rilevare l'H<sub>2</sub>S in una corrente inquinata al 100%.



# Emissioni in atmosfera

Come detto le emissioni naturali non possono essere trattate ma solo analizzate e controllate.

Pertanto si agisce sulle emissioni prodotte da attività industriali che devono rispettare i limiti di rilascio dettati dalle normative.



## Valutazione Impatto Ambientale: riferimenti legislativi

Introdotta in Europa dalla Direttiva Comunitaria 85/337/CEE del 1985 "Valutazione dell'impatto ambientale di determinati progetti pubblici e privati", quale strumento fondamentale di politica ambientale. Ha anticipato il concetto di sviluppo sostenibile definito come *"uno sviluppo che soddisfi le nostre esigenze d'oggi senza privare le generazioni future della possibilità di soddisfare le proprie."*

In Italia la VIA è stata recepita con:

- la legge n°349 del 1986 e s.m.i., legge che istituisce il Ministero dell'Ambiente e le norme in materia di danno ambientale.
- Legge Obiettivo n°433/2001 e relativo decreto di attuazione D.Lgs. N°190/2002
- Il D.lgs. n°4/2008 ha integrato il Testo Unico Ambientale e s.m.i., introducendo i principi fondamentali di sviluppo sostenibile, prevenzione e precauzione.

## H<sub>2</sub>S: Limiti alle emissioni in atmosfera – riferimenti legislativi

D.M. 12 luglio 1990, "Linee Guida per il contenimento delle emissioni degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione" è di:

- 5 ppm per l'industria non petrolifera
- 30 ppm per quella petrolifera

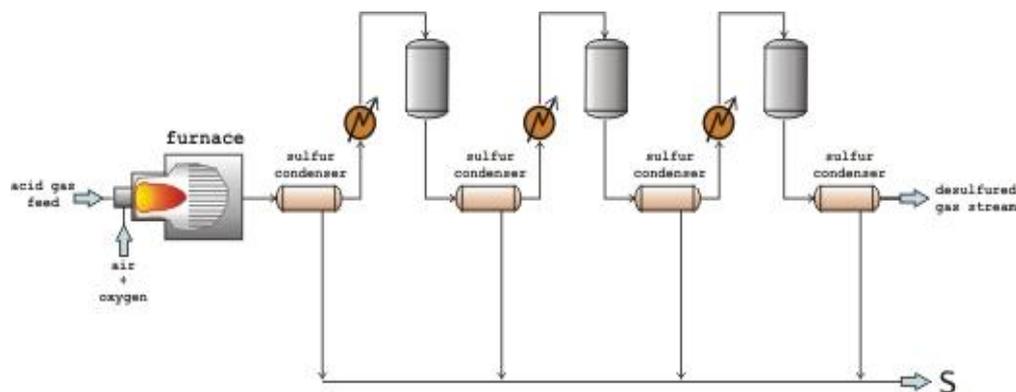
I limiti di emissione in atmosfera per impianti industriali sono regolati da D.P.R. n. 322 del 15/04/1971 che fissa all'art.8 i seguenti parametri:

| Inquinanti         | Concentrazioni di punta 1013 millibar 25 °C |                                     |                    | Concentrazioni medie 1013 millibar 25°C |                            |
|--------------------|---|-------------------------------------|--------------------|---|----------------------------|
|                    | p.p.m.<br>(mg./mc)                          | Durata del<br>prelievo in<br>minuti | Frequenza in 8 ore | p.p.m.<br>(mg./mc)                      | Durata del prelievo in ore |
| Idrogeno solforato | 0,07  | 3                                   | 1                  | 0,03                                    | 24                         |
|                    | (0,10)                                      |                                     |                    | (0,04)                                  |                            |

Decreto legislativo 3/04/2006 n. 152 - Limiti emissioni degli effluenti gassosi degli impianti Claus:

- minimo 10 mg/Nm<sup>3</sup> (6.6 ppm)
- massimo 30 mg/Nm<sup>3</sup> (19.7 ppm)

# Desolforazione dei gas del petrolio



L'H<sub>2</sub>S è condotto nei reattori chimici dove hanno luogo le reazioni del processo Claus che portano ad ottenere lo zolfo elementare:

L'H<sub>2</sub>S è estratto tramite composti amminici MEA,DEA,TEA; il processo prevede:

- Nel primo reattore,termico, a T=1400°C una reazione di ossidazione



- Nel secondo reattore, catalitico, a T=230°C avviene la reazione di SO<sub>2</sub> con il residuo H<sub>2</sub>S per produrre zolfo elementare

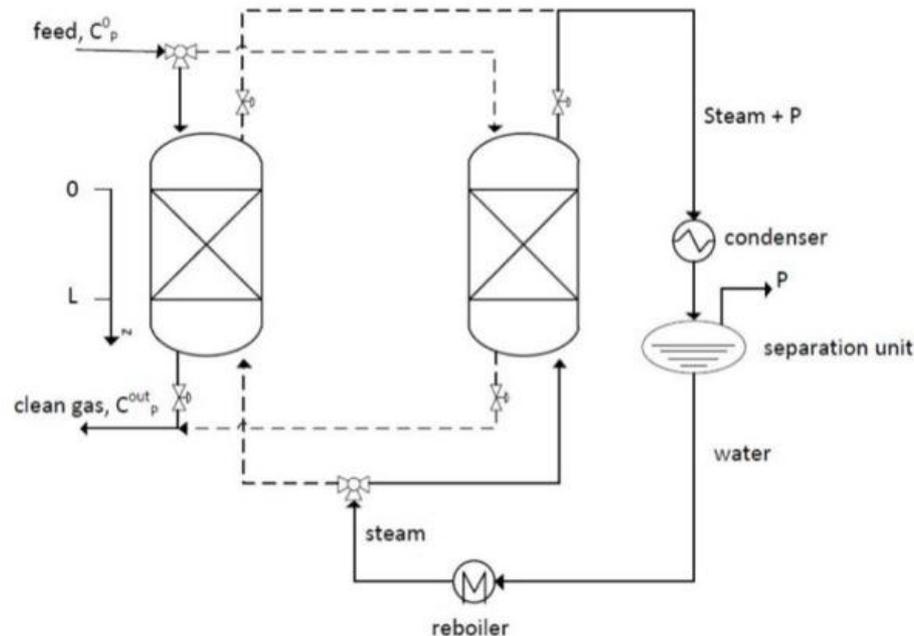


Conversione teorica: 96/97%

Conversioni impianti tail gas: 99.8%

## Desolfurazione del biogas con carboni attivi

Il processo è condotto in colonne a letto fisso; all'interno vi è il materiale adsorbente supportato su piastra forata. La corrente gassosa contenente l'inquinante (P) è alimentata in continuo dall'alto verso il basso per evitare problemi di ritrascinamento del solido. L'adsorbimento è eseguito a temperatura ambiente e pressione costante per ridurre i costi di esercizio. Una colonna quindi funge da adsorbimento mentre l'altra da rigeneratore del letto esausto.



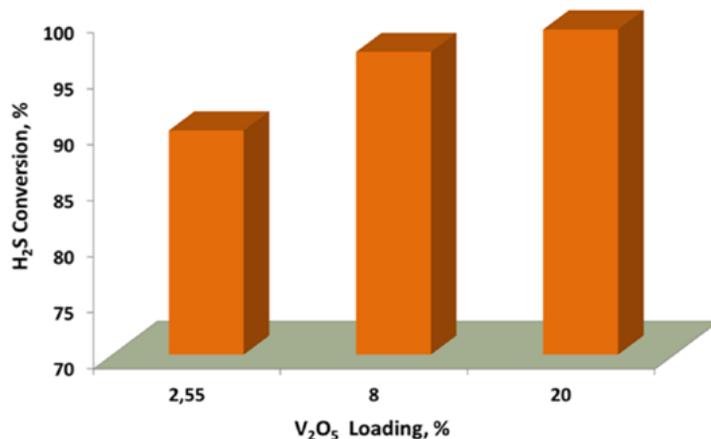
Tale fase di rigenerazione è condotta con vapore, il quale fornisce l'energia necessaria al desorbimento della specie interessata.

Efficienza del 95%.

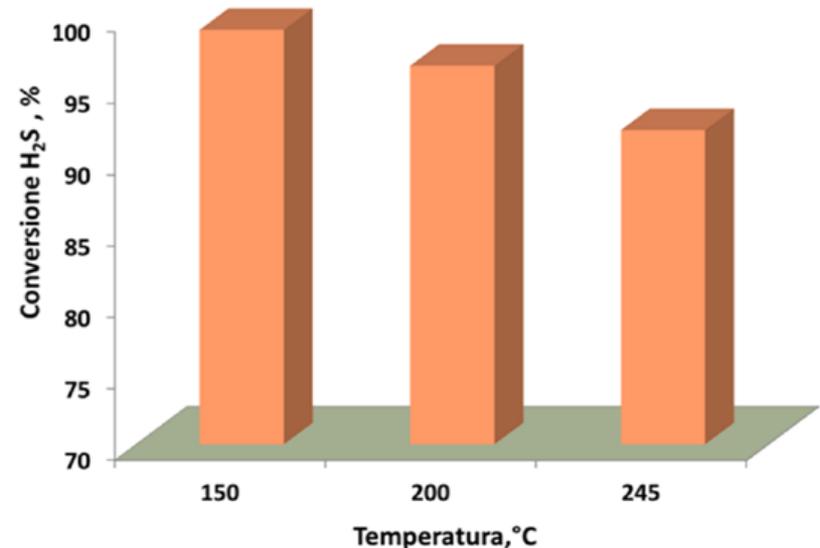
# Rimozione di $\text{H}_2\text{S}$ in biogas con $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$

Preparazione del catalizzatore:

- individuazione carico ottimale di fase attiva
- valutazione efficienza del catalizzatore al variare di parametri come temperatura, tempo di contatto e rapporto di alimentazione stechiometrico  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$



Risultati ottenuti per la ricerca del livello ottimale di  $\text{V}_2\text{O}_5$



## Risultati sperimentali in letteratura

| Temperatura, °C | H <sub>2</sub> S, % | SO <sub>2</sub> , ppm |
|-----------------|---------------------|-----------------------|
| 80              | 36                  | 1                     |
| 100             | 68                  | 2.4                   |
| 120             | 82                  | 3                     |
| 150             | 96                  | 13                    |

Schema relativo ai risultati sperimentali  
Temperatura – abbattimento H<sub>2</sub>S

| Tempo di contatto, ms | H <sub>2</sub> S, % | SO <sub>2</sub> , ppm |
|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| 40                    | 36                  | 1                     |
| 120                   | 94                  | 3.3                   |
| 240                   | 99                  | 4                     |

Schema relativo ai risultati sperimentali  
Tempo di contatto – abbattimento H<sub>2</sub>S

Unendo le diverse temperature, i tempi di contatto e ripetendo più volte la prova si è evinto che un'efficientissima riduzione di idrogeno solforato si ha combinando il 20% di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con la corrente gassosa inquinata a T = 120°C e τ=240 ms ; si ottiene una rimozione di H<sub>2</sub>S del 98/99 %

# Rimozione di H<sub>2</sub>S con gomme catalitiche rigenerabili

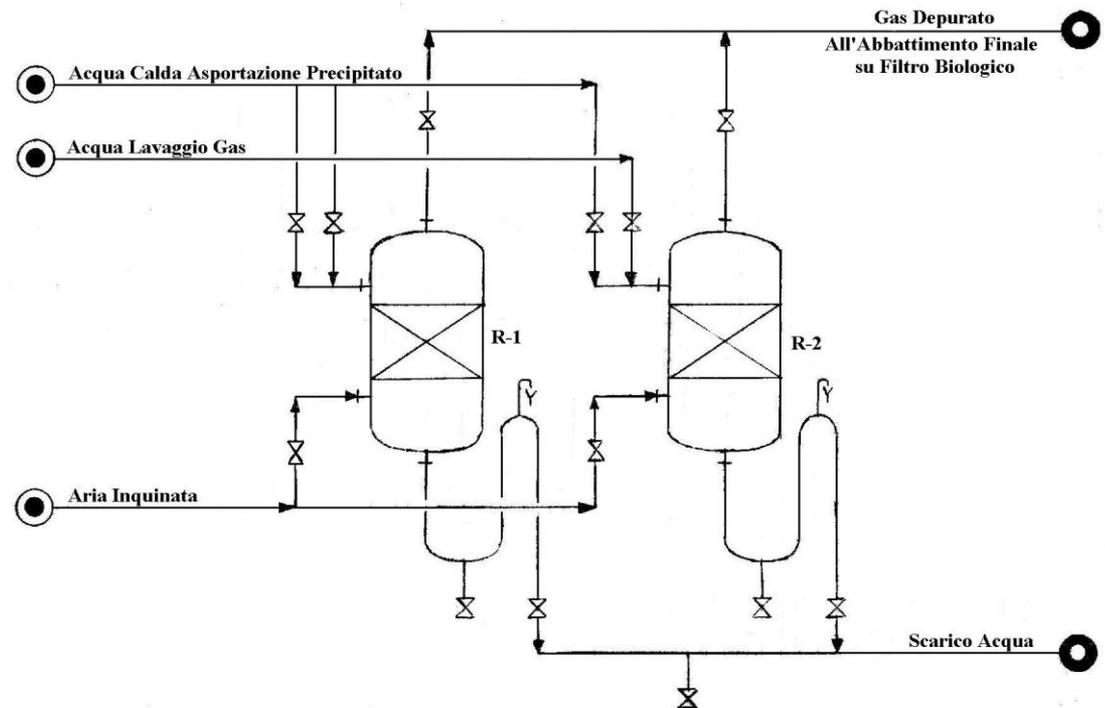
Risultati di sperimentazione eseguiti su impianto “full scale”

E' ancora in fase di sperimentazione.

Tale impianto prevede due reattori: R1-R2, uno di riserva in caso di possibile manutenzione del reattore in esercizio.

L'aria inquinata entra nel reattore, dove entra in contatto con l'acqua destinata al lavaggio dei gas e all'acqua calda che serve per l'asportazione del precipitato.

Nella zona inferiore dell'impianto vi è un condotto per lo scarico dell'acqua. Il gas depurato che tende a risalire verso l'alto, esce da un condotto superiore ed è trasportato su filtri biologici per l'abbattimento finale.



## Risultati sperimentazione in letteratura

Il controllo dell'efficienza del catalizzatore viene effettuato mediante analisi di laboratorio su un campione di gas uscente dal reattore.

|                                    | Ispessitore – camera<br>pressatura fanghi | Stoccaggio<br>fanghi | Digestore<br>anaerobico |
|------------------------------------|---|----------------------|-------------------------|
| Concentrazione<br>H <sub>2</sub> S | 30 – 140 mg/m <sup>3</sup>                | 22 – 100<br>ppm      | 1900 – 7000 ppm         |
| Rimozione H <sub>2</sub> S         | 50% - 80%                                 | 91.2 %               | 50%                     |

Unendo tale metodo con il successivo abbattimento finale tramite filtri biologici si riporta una tabella dove sono indicati i valori di abbattimento finale

|                    |         |
|--------------------|---------|
| Composti organici  | 98.9%   |
| Composti azotati   | 97.9%   |
| Mercaptani         | 92-95%  |
| Idrogeno solforato | 98-100% |
| Ammoniaca          | 92-95%  |

# Conclusioni

Il problema dell'impatto ambientale al giorno d'oggi è una delle tematiche più affrontate, non solo a livello nazionale ma anche europeo.

La tematica analizzata, riguardante la rimozione dell'idrogeno solforato da correnti gassose inquinate, è solo uno degli aspetti su cui lavorare ma come si è visto di grande spessore.

Si sono studiate in maniera approfondita diverse tecniche anche in fase di sperimentazione, col fine ultimo di utilizzare elementi che rimuovessero quasi totalmente l'inquinante solforato per emettere in atmosfera gas quasi del tutto privo di H<sub>2</sub>S.

Nel corso del tempo sono stati riscontrate tecniche sempre più all'avanguardia e che portassero a risultati sempre più soddisfacenti; obiettivo è quindi continuare su questa scia di progresso per migliorare qualitativamente la vita dell'uomo e dell'ambiente che lo circonda.

**GRAZIE PER L'ATTENZIONE!!!**