



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione dei residui dell'unità di gassificazione (di carbone o biomasse) del processo Zecomix e valutazione delle opzioni di riutilizzo dei residui, finalizzate alla riduzione dell'impatto ambientale del processo

Renato Baciocchi, Giulia Costa, Milena Morone



CARATTERIZZAZIONE DEI RESIDUI DELL'UNITÀ DI GASSIFICAZIONE (DI CARBONE O BIOMASSE) DEL PROCESSO ZECOMIX E VALUTAZIONE DELLE OPZIONI DI RIUTILIZZO DEI RESIDUI, FINALIZZATE ALLA RIDUZIONE DELL'IMPATTO AMBIENTALE DEL PROCESSO

Renato Baciocchi, Giulia Costa, Milena Morone (Università di Roma Tor Vergata)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Si ringrazia l'Ing. Alberto Pettinau della Sotacarbo (Società tecnologie avanzate carbone) S.p.A. per aver fornito il campione di cenere di carbone analizzato in questo lavoro.

Indice

INTRODUZIONE	4
1 Composizione tipica e opzioni di riutilizzo delle scorie da gassificazione del carbone	5
1.1 <i>Le applicazioni industriali del carbone</i>	5
1.2 <i>Caratteristiche del carbone</i>	6
1.2.1 <i>Composti minerali ed elementi in traccia</i>	7
1.2.2 <i>Tecniche di identificazione dei composti minerali nel carbone</i>	9
1.3 <i>Il processo di gassificazione</i>	10
1.4 <i>Caratterizzazione chimico-fisica e mineralogica delle scorie prodotte dai reattori di gassificazione</i>	15
1.4.1 <i>Analisi delle scorie prodotte da un reattore a letto trascinato</i>	16
1.4.2 <i>Analisi delle scorie prodotte da un reattore a letto fisso</i>	19
1.5 <i>Possibilità di riutilizzo delle scorie da gassificazione</i>	23
1.5.2 <i>Separazione char/slag</i>	24
1.5.3 <i>Produzione di aggregati leggeri LWA e MATERIALE POROSO ESPANSO</i>	24
1.5.4 <i>Produzione di mattoni (fired bricks)</i>	25
2. Caratterizzazione chimico-fisica e mineralogica dei residui dell'unità di gassificazione Wellman-Galusha	25
2.1 <i>Frazioni granulometriche</i>	25
2.1 <i>Composizione elementare del clinker</i>	30
2.1.1 <i>Composizione elementare: procedura sperimentale</i>	31
2.1.2 <i>Risultati</i>	31
2.2 <i>Analisi del carbonio elementare organico (TOC) e inorganico (IC)</i>	34
2.3 <i>Test di cessione EN 12457-2 e pH</i>	35
2.3.1 <i>pH</i>	36
2.3.2 <i>Comportamento alla lisciviazione</i>	38
2.4 <i>Analisi diffrattometrica ai raggi X</i>	39
2.4.1 <i>Risultati sperimentali</i>	39
3. Prove sperimentali di carbonatazione	42
3.1 <i>Procedure sperimentali</i>	43
3.2 <i>Risultati</i>	45
4. Prove sperimentali di granulazione	46
4.1 <i>Procedura sperimentale</i>	48
4.2 <i>Risultati sperimentali</i>	49
Conclusioni	51
Appendice	52
Riferimenti bibliografici	53

INTRODUZIONE

Le attività svolte nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e UTV hanno riguardato la caratterizzazione dei residui provenienti da impianti di gassificazione di carbone. In particolare, in attesa dell'avviamento dell'impianto dimostrativo Zecomix, sono state investigate le caratteristiche di residui provenienti da un impianto pilota di gassificazione a letto fisso di Sotacarbo. Sulla base delle caratteristiche chimiche, fisiche ed ambientali dei residui stessi, sono state effettuate valutazioni sulle diverse opzioni potenziali di riutilizzo, alcune delle quali sono state testate mediante prove di laboratorio. Lo studio sperimentale è stato preceduto da uno studio di letteratura, finalizzato ad identificare le potenziali opzioni di riutilizzo delle scorie di gassificazione.

La presente relazione è stata strutturata in accordo al programma delle attività condotte.

Il primo capitolo riassume innanzitutto le principali proprietà del carbone e i principi del processo di gassificazione, che costituiscono una premessa necessaria per comprendere i diversi meccanismi che portano alla formazione delle scorie; successivamente vengono sintetizzati i principali risultati di letteratura riguardanti la caratterizzazione chimico-fisica e mineralogica di scorie provenienti da impianti di gassificazione a letto fisso e trascinato. Infine vengono analizzate alcune delle opzioni di riutilizzo già valutate nella letteratura tecnico-scientifica.

I capitoli successivi sono invece dedicati a riassumere i principali risultati ottenuti dalle prove sperimentali condotte su campioni di scorie provenienti da un impianto di gassificazione a letto fisso Wellman-Galusha di Sotacarbo. In particolare, nel secondo capitolo vengono presentati i risultati ottenuti dalle prove sperimentali di caratterizzazione di queste scorie, confrontandoli, laddove possibile, con i risultati di letteratura. I capitoli 3 e 4 sono infine focalizzati sulla valutazione di alcune opzioni di riutilizzo delle scorie. Il terzo capitolo riporta infatti l'esito delle prove di carbonatazione, condotte sulla frazione fine del materiale, che è risultata la più idonea per dimensioni e mineralogia ad essere sottoposta a questo trattamento. Nel quarto capitolo, dopo un'introduzione sul processo di granulazione e sui parametri operativi che influenzano il processo, si riportano invece i risultati sperimentali ottenuti dai test di granulazione, che sono stati effettuati sulla frazione fine ($d < 0,25$ mm) del bulk di scorie iniziali.

La relazione si conclude con alcune considerazioni in merito alle prospettive di riutilizzo delle diverse frazioni di scorie investigate, sulla base dei risultati discussi nei capitoli 2-4 e del comportamento ambientale delle scorie, valutato sottoponendo a test di cessione le scorie.

1 Composizione tipica e opzioni di riutilizzo delle scorie da gassificazione del carbone

Il carbone rappresenta una delle principali risorse utilizzate a livello mondiale, soprattutto nel settore energetico e in altri comparti industriali, quali la siderurgia e l'industria del cemento. Si stima che le riserve mondiali di carbone ammontino a più di 860 miliardi di tonnellate che, sulla base della velocità di produzione attuale, corrispondono a circa 120 anni di utilizzo. In confronto, il petrolio e il gas naturale presentano valori drasticamente più bassi, rispettivamente pari a 46 e 59 anni (World Coal Association, 2012)

1.1 Le applicazioni industriali del carbone

Il carbone fornisce il 30.3% dell'energia primaria globale ed è responsabile, in misura differente nei vari paesi, di circa il 41% dell'elettricità prodotta, molta della quale deriva dalla combustione di polverino di carbone (World Coal Association, 2012).

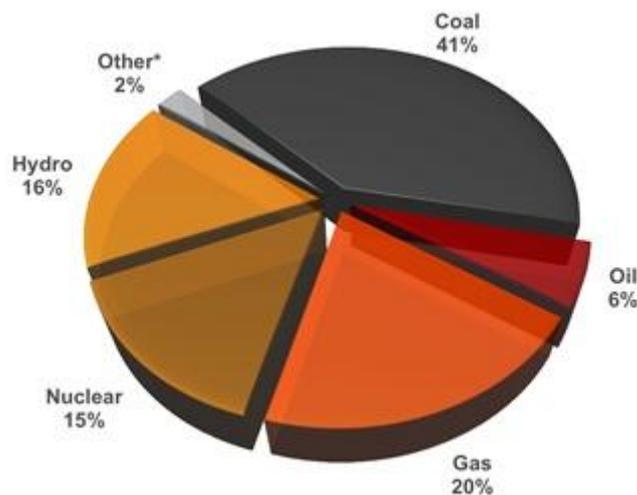


Figura 1. Percentuale di utilizzo dei combustibili per la generazione di elettricità (World Coal Association, 2012)

Oltre alla produzione di elettricità, il carbone viene utilizzato come risorsa energetica primaria soprattutto nella produzione di acciaio, con un contributo pari al 68% della produzione mondiale, e di cemento, che necessitano di un quantitativo di carbone ridotto in polvere pari a circa il 50% in peso del cemento prodotto. Come illustrato anche in Figura 2, il carbone è una risorsa impiegata in quasi tutti i settori industriali come vettore per la produzione di energia, e con pesi diversi tra le varie aree.

	North America	Europe	Australia	Japan	China	India
Iron and steel	30	60	37	81	95	92
Chemical and petrochemical	8	10	9	29	69	16
Non-ferrous metals	3	15	32	46	76	78
Non-metallic minerals	34	16	32	58	89	94
Food and tobacco	15	10	8	0	88	0
Paper, pulp and printing	8	6	22	26	92	100

Source: IEA Clean Coal Centre 2008

Figura 2. Consumo (%) del carbone, diviso tra le diverse regioni mondiali, come risorsa primaria nei principali settori industriali di investimento (World Coal Association, 2012)

1.2. Caratteristiche del carbone

Il carbone è una roccia sedimentaria composta prevalentemente da sostanze organiche carboniose, sostanze inorganiche, costituite da minerali e composti amorfi, e acqua, come riportato in Figura 3, che distingue le diverse fasi cristalline e amorse presenti.

Phase composition of coal

1. Organic constituents

1.1. Non-crystalline organic matter

1.1.1. Petrographic ingredients (lithotypes, microlithotype groups, and macerals)

1.1.2. Other amorphous phases (amber)

1.2. Crystalline (mineral) organic matter (for example, minerals from whewellite–weddellite, hartite–evenkite and mellite–kladnoite groups)

2. Inorganic constituents

2.1. Crystalline (mineral) inorganic matter

2.1.1. Crystals, grains and aggregates of different minerals

2.1.2. Cryptomere, metamict and gel minerals (e.g. opal, chalcedony, allophane, zircon, phosphates, Fe and Mn hydroxides)

2.2. Non-crystalline (amorphous) inorganic matter

2.2.1. Glass phases (volcanic and cosmic materials)

2.2.2. Metamict, metacolloid and gel phases (e.g. phosphates, hydroxides, silicates)

3. Fluid constituents in organic and inorganic matter

3.1. Gas phases (methane, ethane, propane)

3.2. Liquid phases (aqueous solutions)

3.3. Fluid inclusions in phases and minerals

Figura 3. Fasi costituenti il carbone (Vassilev et Vassileva, 1996)

Secondo gli standard ASTM, i carboni vengono classificati in quattro grandi classi: ligniti, sub-bituminosi, bituminosi e antraciti e ciascuna classe viene poi suddivisa in sottoclassi in funzione delle seguenti proprietà: carbonio fisso, composti volatili¹ e potere calorifico, espresse su base secca e senza minerali, come riportato in Tabella 1. Tali proprietà rappresentano inoltre, insieme all'umidità, i parametri di misura del rango, che indica lo stadio raggiunto dal carbone durante il processo di formazione, ovvero il suo grado di maturità geologica. In genere, i carboni a basso rango sono più friabili e deboli, a differenza di quelli ad alto rango, più resistenti e duri, dall'aspetto nero e vetroso. In particolare, il rango aumenta con la riduzione di elementi volatili e di umidità e con l'aumento del carbonio fisso all'interno del carbone, ovvero, sulla base della classificazione riportata in

Tabella 1, passando da un carbone antracite ad una lignite, si ha un incremento del rango dei carboni (Cortes et al., 2009). In tabella sono riportate anche le proprietà di agglomerazione dei differenti carboni in funzione del rango; tali proprietà, in funzione anche della temperatura alla quale avviene la combustione o gassificazione del carbone, influenzano le caratteristiche dei sottoprodotti in uscita dal reattore (van Heek et al., 1987).

¹ Per composti volatili si intende una miscela di vapori e gas rilasciati durante la pirolisi del carbone (CO, CO₂, H₂O e idrocarburi).

Tabella 1. Suddivisione del carbone in funzione del rango. (Garcia Cortes et al. (2009))

R A N G O	Gruppo	Abb.	Proprietà (su base secca e senza minerali)						Caratter. di agglomeraz.
			Carbonio fisso [%]		Volatili [%]		Pot. Calorif. [MJ/kg]		
			≥	<	>	≤	≥	<	
Antraciti	1 <i>meta-anthracite</i>	ma	98			2			Non agglomeranti
	2 <i>anthracite</i>	an	92	98	2	8			
	3 <i>semi-anthracite</i>	sa	86	92	8	14			
Carboni bituminosi	1 <i>low volatile bituminous coal</i>	lvb	78	86	14	22			comunemente agglomeranti
	2 <i>medium volatile bituminous coal</i>	mvb	69	78	22	31			
	3 <i>high volatile A bituminous coal</i>	hvAb		69	31		32,56		
	4 <i>high volatile B bituminous coal</i>	hvBb					30,24	32,56	
	5 <i>high volatile C bituminous coal</i>	hvCb					26,75	30,24	
Carboni sub-bituminosi	1 <i>subbituminous A coal</i>	subA					24,42	26,75	non agglomeranti
	2 <i>subbituminous B coal</i>	subB					22,10	24,42	
	3 <i>subbituminous C coal</i>	subC					19,31	22,10	
Ligniti	1 <i>lignite A</i>	ligA					14,65	19,31	
	2 <i>lignite B</i>	ligB						14,65	

Le ceneri, che rappresentano il materiale inerte, ovvero silicati di alluminio idrati, carbonati di calcio e magnesio, cloruri, e altre impurità residue incombuste a seguito della combustione del carbone, riducendo il potere calorifico del carbone, riducono il rango, come mostrato in Tabella 2.

Tabella 2. Contenuto di ceneri nel carbone in funzione del rango (Garcia Cortes et al., 2009)

	Ash (%)
Lignite	30-50%
Sub-Bituminous	20-30%
Bituminous	10-20%
Anthracite	<10%

1.2.1 Composti minerali ed elementi in traccia

Gli elementi che costituiscono il carbone possono essere divisi in tre gruppi (Xu et al., 2003): macroelementi (C,H,O,N,S) con concentrazioni superiori a 1000 ppm; micro elementi (Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Ti, F, Cl, Br, I) con concentrazioni comprese tra 100 e 1000 ppm ed elementi in traccia, aventi concentrazioni inferiori a 100 ppm.

In riferimento al carbone, i composti minerali ("mineral matter") rappresentano generalmente tutto il materiale inorganico non carbonioso in fase minerale e tutti gli elementi considerati inorganici, eccetto

carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto e zolfo. In realtà però, anche per questi ultimi elementi, escluso l'azoto, si riscontrano combinazioni inorganiche che rientrano nella macro-definizione di mineral matter. Ad esempio, il carbonio è presente nei carbonati $[Ca(Fe,Mg)CO_3]$; l'idrogeno nell'acqua come l'ossigeno, che è presente anche in carbonati, solfati e silicati; lo zolfo in solfuri e solfati (Gluskoter, 1975). In Tabella 3 sono riportati i minerali più comuni tipicamente riscontrati nei diversi tipi di carboni. Come si può osservare, in genere, i silicati rappresentano fino al 60% dei composti minerali, il quarzo è generalmente il secondo minerale più abbondante con una percentuale pari a 20, i carbonati e i solfuri di ferro contribuiscono in media ciascuno per il 10%, mentre gli altri minerali presenti (solfati di calcio e ferro, feldspati, etc.) sono presenti in concentrazioni pari a pochi punti percentuale (Renton, 1986).

Tabella 3. Minerali presenti nel carbone (Renton, 1986)

TABLE 1
COMMON COAL MINERALS

Major	{ Silicates	{ Clay Minerals	Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Illite	^a
			Mixed Layer	^b
			Chlorite	$(MgFeAl)_6(SiAl)_4O_{10}(OH)_8$
			Quartz	SiO_2
Minor	{ Carbonates	Calcite	$CaCO_3$	
		Dolomite	$(Ca,Mg)(CO_3)_2$	
		Ankerite	$Ca(Fe,Mg)CO_3$	
		Siderite	$FeCO_3$	
	{ Disulfides	Pyrite	FeS_2 (cubic)	
		Marcasite	FeS_2 (orthorhombic)	
	{ Sulfates	Coquimbite	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	
		Szomolnokite	$FeSO_4 \cdot H_2O$	
		Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	
Bassanite		$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$		
Anhydrite		$CaSO_4$		
Jarosite		$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$		
{ Feldspars	Plagioclase	$(NaCa)Al(AlSi)Si_2O_8$		
	Orthoclase	$KAlSi_3O_8$		

^aIllite has a composition similar to muscovite-
 $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, except for less K+ and more SiO_2 and H_2O

^bMixed layered clays are usually randomly interstratified mixtures of illitic lattices with montmorillonitic and/or chloritic lattices.

Tuttavia, è opportuno sottolineare che la mineralogia dei composti inorganici presenti nel carbone è altamente variabile in funzione del tipo di carbone e dei diversi processi di formazione. In particolare, Lindahl e Finkelman (1986) hanno evidenziato alcuni dei fattori che influenzano la variazione degli elementi in traccia, quali:

- il quantitativo di cenere, che aumenta all'aumentare delle concentrazioni di tali elementi;
- il rango: infatti nei carboni ad alto rango, i composti inorganici minerali sono presenti soprattutto sotto forma di quarzo, carbonati, argille e piriti, mentre i carboni a basso rango contengono alte quantità di elementi inorganici, quali Na, Cl e S, che possono risultare anche associati organicamente;
- i fattori geochimici (pH) e geologici (composizione chimica delle ceneri) del carbone.

Ad ogni modo, la conoscenza della modalità con la quale si distribuiscono all'interno del carbone è di rilevante importanza per prevederne il comportamento, e quindi le successive trasformazioni, nei processi di combustione o gassificazione (Vassilev e Vassileva, 1996). Ad esempio, a seguito della combustione del

carbone, uno dei maggiori problemi osservati in camera di combustione è il fouling, processo di sporcamento della superficie del reattore, causato dagli alti livelli di sodio presente soprattutto nei carboni a basso rango (Vuthaluru and French, 2008).

1.2.2 Tecniche di identificazione dei composti minerali nel carbone

L'identificazione dei composti minerali all'interno del carbone è fondamentale per la corretta comprensione delle trasformazioni subite a seguito di processi di combustione o gassificazione. In letteratura esistono diverse tecniche, basate sull'analisi diretta del carbone o delle ceneri prodotte a seguito di un processo di combustione. In quest'ultimo caso però, l'interpretazione dei risultati può variare a causa delle numerose trasformazioni subite dal carbone in fase di formazione delle ceneri. Secondo Maphala (2008), il metodo più corretto per caratterizzare i composti minerali (mineral matter) nel carbone è evitarne l'incenerimento (ashing). Le analisi chimico-fisiche condotte sul carbone sono le seguenti:

- Analisi immediata (Proximate Analysis), in cui, mediante una bilancia termo-gravimetrica, si valutano il contenuto di umidità, carbonio fisso, ceneri e delle sostanze volatili.
- Analisi elementare (Ultimate Analysis), in cui viene valutata la frazione organica, ovvero, oltre al contenuto di ceneri e umidità, le percentuali di carbonio, idrogeno, zolfo e ossigeno.
- Analisi delle ceneri, in cui viene fornita la composizione elementare delle ceneri presenti nel carbone.

In particolare, per quanto riguarda le ceneri, di seguito si riportano brevemente alcuni dei principali metodi di studio adottati in letteratura:

- **Ashing (incenerimento)**: i metodi di preparazione delle ceneri sono due, ovvero HTA (High Temperature Ash), in cui le ceneri sono preparate dalla combustione del carbone con T comprese tra 400 e 800 °C e LTA (Low Temperature Ash), in cui le ceneri sono preparate dall'ossidazione del carbone con un plasma a ossigeno con temperature non superiori a 200 °C. Si possono utilizzare entrambi questi metodi per l'analisi elementare del carbone, anche se si riscontra una leggera differenza nella percentuale in peso dovuta alle trasformazioni dei minerali alle alte temperature a causa della perdita delle specie più volatili come H₂O, CO₂ e SO_x, controbilanciato dalla formazione dei solfati quali CaSO₄ (Huggings, 2002).
- **Ash Fusion Temperature (AFT)**: la temperatura di fusione delle ceneri è uno dei metodi più usati per avere indicazioni sul comportamento alla fusione delle ceneri di carbone. In particolare, quest'analisi è utilizzata per capire la capacità di un carbone di formare scorie dalle trasformazioni dei composti minerali a seguito di un processo di combustione o gassificazione (van Dyk et al., 2006; Jak, 2002). In Figura 4 sono riportati i processi che avvengono durante un test AFT, in cui, al variare delle temperature (1000 - 1600 °C), una piramide triangolare di cenere da carbone (Cone) attraversa diversi stadi di fusione, ciascuno dei quali è caratterizzato da una specifica temperatura e forma del cono. La temperatura iniziale di deformazione (IDT) è la temperatura alla quale si ha un primo arrotondamento del cono ed in cui le ceneri diventano viscoso e la percentuale di fase vetrosa è più del 75% del materiale. La fase di agglomerazione delle ceneri ha inizio alla temperatura di rammollimento (ST, Softening Temperature), in cui l'altezza e la larghezza del cono si equivalgono. Quando l'altezza è pari alla metà della larghezza del cono, si ha una temperatura emisferica (Hemispherical Temperature, HT), ed infine quando l'altezza del cono è pari a 1.5 mm, si registra la Flow Temperature (FT) (Maphala, 2008). In realtà, Gupta et al. (1998) hanno osservato, nell'ambito di esperimenti condotti su diversi carboni Australiani, che l'IDT non definisce il primo stadio di fusione delle ceneri. Essi hanno infatti considerato, in alternativa alle temperature di fusione, quelle corrispondenti a significative deformazioni dei campioni (*shrinkage*, ritiro).

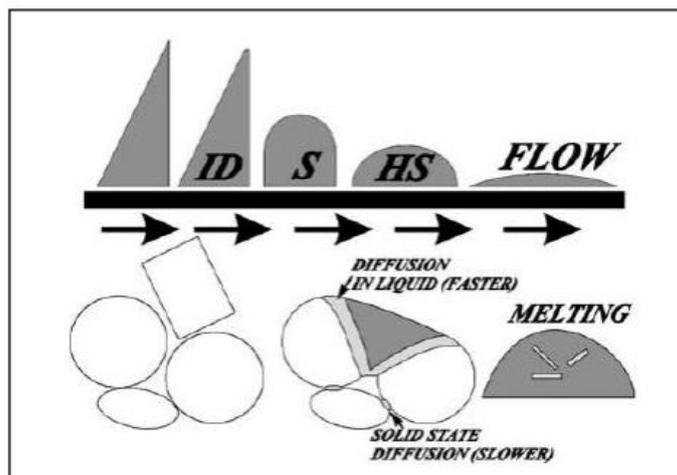


Figura 4. Variazione del cono di cenere al variare della temperatura di fusione (Jak, 2002)

I test di fusione delle ceneri sono pertanto uno strumento utile per capire il comportamento dei composti minerali all'interno del carbone. In realtà però, questi test dovrebbero essere supportati da altre analisi (e.g. XRD) in grado di identificare e quantificare la formazione di scorie in fasi di combustione, a temperature che non rientrano nei test AFT. Inoltre, anche altri fattori, quali il rapporto CaO/MgO o elementi come Fe, Na e K, possono influenzare tali test (van Dyk et al., 2006).

- **XRF, ICP, PXRD:** queste analisi sono tra le più utilizzate per caratterizzare i carboni e le ceneri. In particolare, le analisi XRF (X-Ray Fluorescence) e ICP (Inductively Coupled Plasma) permettono di ottenere in maniera quantitativa la composizione elementare, mentre l'analisi XRD (X-Ray Diffraction) fornisce indicazioni sulle fasi minerali presenti nel carbone. Il metodo sviluppato da Rietveld, applicato in diversi software quali SIROQUANT, permette inoltre di stimare, a partire dai pattern complessivi dell'XRD, le percentuali dei minerali presenti, sia per le fasi cristalline che per le fasi amorfe.

1.3 Il processo di gassificazione

Un processo di gassificazione realizza la conversione dei composti organici del carbone in gas di sintesi attraverso lo sviluppo di reazioni chimiche con ossigeno (alimentato puro o sotto forma di aria) e vapore d'acqua. Durante la gassificazione, la quantità di ossigeno utilizzata è generalmente 1/5 – 1/3 dell'ammontare richiesto per una completa combustione. Il principale prodotto della gassificazione è un gas di sintesi (syngas) costituito principalmente da CO, H₂, CH₄ e CO₂, che può essere inviato in turbina (caso IGCC) previa pulizia.

Concettualmente la gassificazione prevede diverse fasi che si succedono grazie al progressivo riscaldamento del carbone ad opera delle reazioni esotermiche. All'aumentare della temperatura avvengono le seguenti trasformazioni:

- *deumidificazione (fino a 200-300°C)* durante la quale vengono liberati l'acqua e i composti gassosi volatili;
- *volatilizzazione delle molecole di idrocarburi con legami deboli (a circa 500°C)*, in cui all'aumentare della temperatura le complesse strutture molecolari del carbone si spezzano e si formano il TAR (Topping Atmospheric Residue, costituito da idrocarburi pesanti) e il char (un residuo solido costituito praticamente da carbonio puro).
- *Gassificazione dei composti pesanti in fase liquida.* Il tar viene gassificato solo in presenza di idonee condizioni termodinamiche.
- *Gassificazione del char.*

Le fasi di gassificazione descritte sono schematizzate in Figura 5.

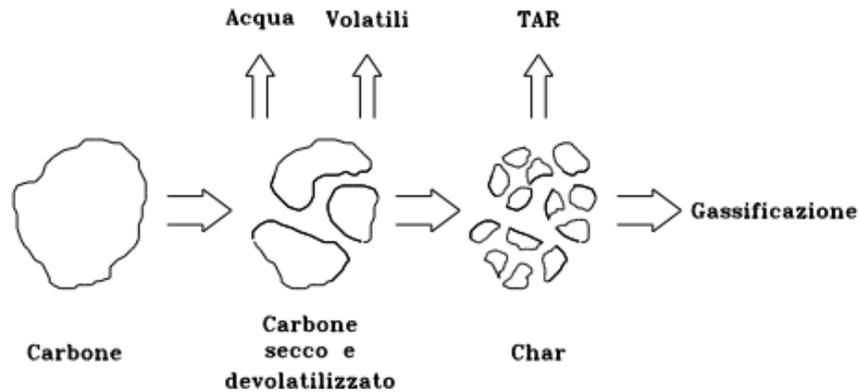


Figura 5. Processo di gassificazione del carbone e formazione dei sottoprodotti

Le ceneri prodotte dal processo di gassificazione possono essere portate allo stato fuso se si raggiungono temperature superiori a quella di fusione (1100-1200°C); in tal caso il successivo raffreddamento fa sì che esse possano subire fenomeni di coalescenza formando così un agglomerato inerte di grossa granulometria (slag) facilmente rimovibile. La figura seguente riporta la perdita percentuale in peso di un campione di carbone durante le fasi termiche descritte.

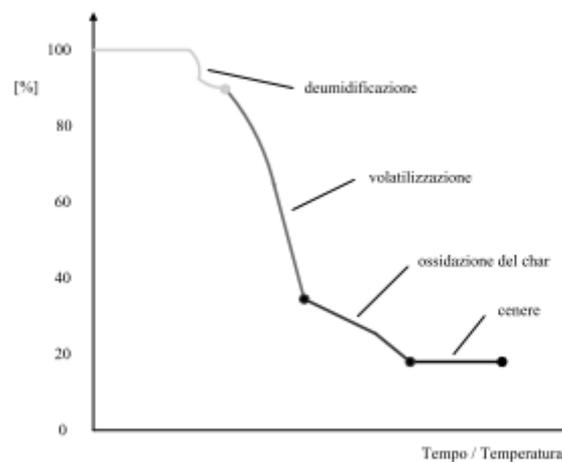


Figura 6. Perdita percentuale in peso di un campione di carbone durante le varie fasi termiche.

Le trasformazioni, ora descritte in maniera generale, avvengono diversamente a seconda del tipo di gassificatore utilizzato. Infatti le diverse tecnologie di gassificazione si differenziano principalmente per il modo in cui il carbone viene a contatto con l'agente gassificante; per il modo in cui viene fornito il calore necessario alla degradazione termica; per il tipo di agente gassificante (aria, ossigeno e/o vapore) utilizzato, per le condizioni operative (temperatura e pressione di esercizio) e per il tipo di prodotto generato, che può essere separato come segue:

- Gasification slag, è una cenere vetrificata contenente carbone non convertito;
- Agglomerate, se la temperatura operativa è superiore alla temperatura iniziale di deformazione delle ceneri (IDT, Initial Deformation Temperature), queste si fondono, diventano viscosi e producono agglomerati;

- Scorie secche (Dry ash), che si formano in assenza di fusione delle ceneri in quanto la temperatura operativa del gassificatore è inferiore all'IDT.

In genere, la scoria vetrosa è prodotta dai gassificatori a letto trascinato, che lavorano alle temperature più alte; i solidi vetrosi granulati o le scorie secche sono prodotte dai gassificatori a letto fisso, mentre le ceneri agglomerate o secche vengono prodotte dai gassificatori a letto fluido perché operano a basse temperature.

Di seguito si riportano le caratteristiche operative e funzionali dei diversi reattori di gassificazione.

- GASSIFICATORE A LETTO FISSO

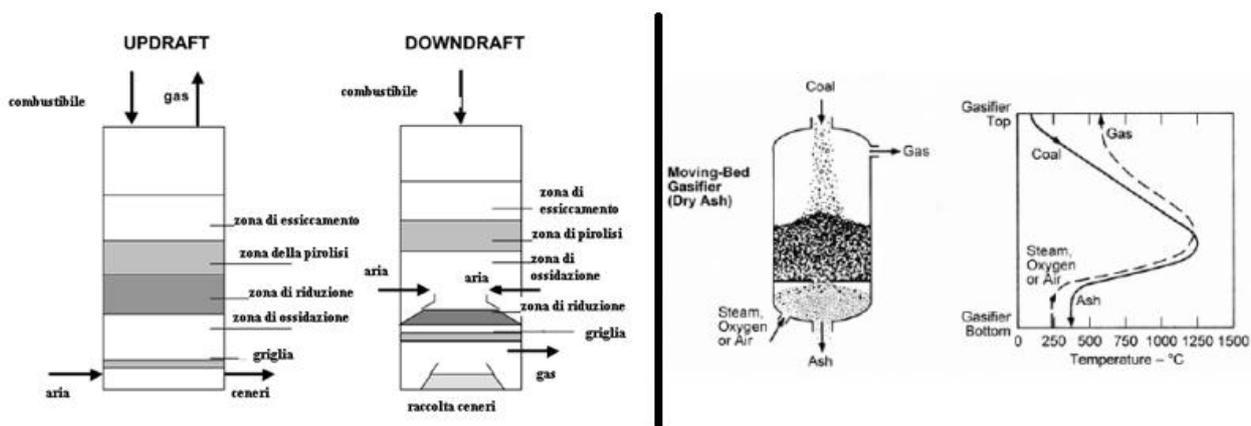


Figura 7. Gassificatori a letto fisso, updraft e downdraft, con variazione della temperatura nel reattore

I reattori a letto fisso sono caratterizzati da un letto in cui il combustibile si muove lentamente verso il basso per gravità mentre viene gassificato da un agente che può essere alimentato in configurazione controcorrente (updraft), equicorrente (downdraft) o in condizioni di flusso trasversale (crossdraft). Nella zona di essiccamento superiore, il carbone in ingresso viene riscaldato ed essiccato; nella zona di gassificazione (pirolisi) il carbone, ulteriormente riscaldato e devolatilizzato, gassifica per reazione con il vapore e con la CO₂, mentre nella zona inferiore del gassificatore, a temperature più alte, l'ossigeno reagisce con il char rimanente, producendo così ceneri e gas. Nella versione "dry-ash" (ex., gassificatore Lurgi dry ash), la temperatura è inferiore a quella tipica della reazione tra il char e il vapore, con eccesso di vapore. Le ceneri prodotte al di sotto della zona di combustione sono raffreddate mediante ingresso di vapore e ossidanti (ossigeno o aria). Nella versione "slagging" (ex. gassificatori British Gas/Lurgi o BGL) invece, è utilizzato meno vapore in modo da mantenere alti i valori della temperatura di fusione delle ceneri. Una problematica particolarmente importante nel campo dei gassificatori a letto fisso riguarda i cosiddetti "fini di carbone", definiti convenzionalmente come quelle particelle aventi diametro inferiore ai sei millimetri. Generalmente il contenuto massimo ammissibile di fini di carbone è compreso tra il 10 e il 35% della carica totale. Tutti i reattori a letto fisso presentano le seguenti caratteristiche:

- Bassa richiesta di ossidante
- Produzione di idrocarburi liquidi, come tars e oli
- Capacità limitata nel trattare materiale fine

Le principali tecnologie di gassificazione a letto fisso sono i processi Lurgi e British Gas – Lurgi (BGL) e, secondariamente, i processi Wellman-Galusha (W-G) e Ruhr 100.

Le scorie analizzate in questo report provengono da un reattore a letto fisso up-draft alimentato ad aria, tecnologia Wellman-Galusha (vedi Figura 8), utilizzato nell'impianto di gassificazione pilota Sotacarbo per il trattamento del carbone Sulcis. La scelta di tale tecnologia permette da un lato una maggiore flessibilità del

materiale in ingresso (carbone, biomassa, rifiuto), e dall'altro uno studio innovativo di tale processo su scala pilota (Pettinau et al., 2011). Il processo Wellman-Galusha è dotato di un agitatore interno che, mediante una traslazione e rotazione intorno all'asse, permette il mescolamento del combustibile in ingresso, favorendone la distribuzione. Il carbone si dispone su una griglia rotante in modo da favorire lo scarico delle ceneri e il syngas prodotto subisce una prima depolverazione mediante un ciclone posto a valle del reattore.

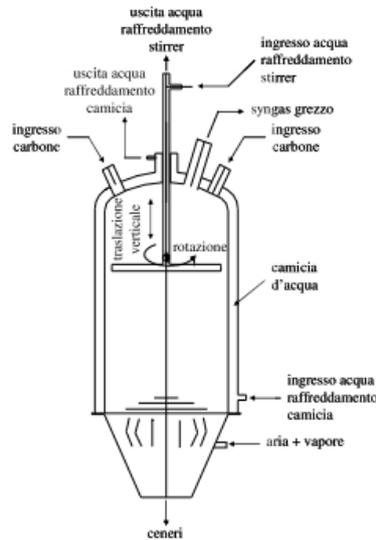


Figura 8. Gassificatore Wellman-Galusha

• GASSIFICATORI A LETTO FLUIDO

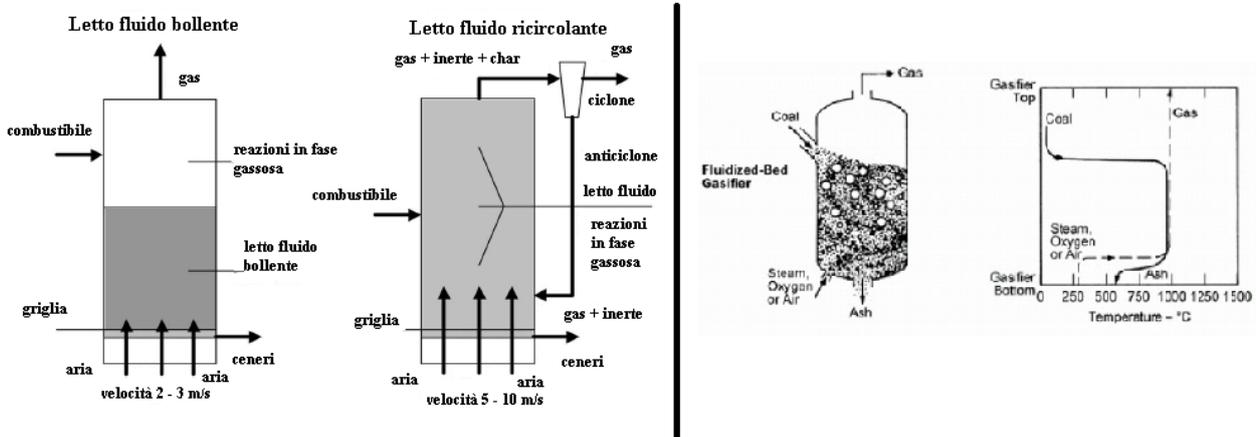


Figura 9. Gassificatori a letto fluido bollente e ricircolante, con andamento della temperatura nel reattore.

Nei reattori a letto fluido il combustibile in ingresso, finemente macinato e miscelato con un letto di inerti, in genere rappresentati da sabbia silicea, è fluidizzato grazie all'iniezione continua di un gas ad elevata pressione. Le temperature a cui avvengono le reazioni sono pari a 800-1000 °C e si mantengono costanti all'interno del reattore. La dimensione del combustibile in ingresso ha un ruolo critico; infatti, un materiale troppo fine tenderà ad essere trascinato con il syngas e solo parzialmente verrà recuperato nel ciclone posto a valle; un materiale eccessivamente grossolano tende a depositarsi sul fondo del letto subendo così, una cattiva conversione in gas. I reattori a letto fluido sono gassificatori in cui non si distinguono differenti zone di reazione; in essi infatti è presente un letto isotermico con temperature intorno ai 700 – 900 °C, più basse delle temperature massime raggiunte in un gassificatore a letto fisso e, comunque, inferiori al punto

di rammollimento delle ceneri, poiché la loro fusione, con la formazione degli aggregati, degraderebbe la qualità della fluidizzazione, rischiando il blocco del processo. Una conseguenza delle basse temperature di processo è l'incompleta conversione del carbone in un singolo stadio, che comporta la presenza di char residuo rimosso o bruciato in un'unità separata di combustione o ricircolato in testa al gassificatore.

I gassificatori a letto fluido possono differire nelle condizioni di scarico delle ceneri, distinguibili in secche o agglomerate. Il grado di qualità del carbone ha un'influenza diretta sulla reattività e sulle cinetiche di reattività del carbone e del char nei processi di gassificazione e di combustione, e ha anche un impatto sulla conversione carbone-gas nel gassificatore. Dal momento che la gassificazione a letto fluido è un processo a bassa temperatura (800-1050 °C), la reattività del carbone in ingresso deve essere sufficientemente alta, per favorirne la completa conversione. La reazione che gioca il ruolo più importante è la reazione endotermica, derivante dalla de-volatilizzazione del carbone. La velocità di tale reazione determina se il carbone è sufficientemente reattivo per la gassificazione in un letto fluido.

Le caratteristiche più importanti di questa tipologia di reattore sono le seguenti:

- Possibilità di utilizzo di diverse tipologie di materiale in input
- Temperatura uniforme e non eccessivamente alta
- Richiesta moderata di ossigeno e vapore
- Ampio ricircolo del char
- Maggiore potenzialità dei reattori a letto fisso e tempi di permanenza compresi tra i trenta e i sessanta minuti.

Le principali tecnologie di gassificazione a letto fluido sono i processi Winkler, HTW (High Temperature Winkler), KRW (Kellogg Rust Westinghouse) e U-gas, Synthane, CO₂-Acceptor, COGAS e Union Carbide-Battelle.

- GASSIFICATORE A LETTO TRASCINATO

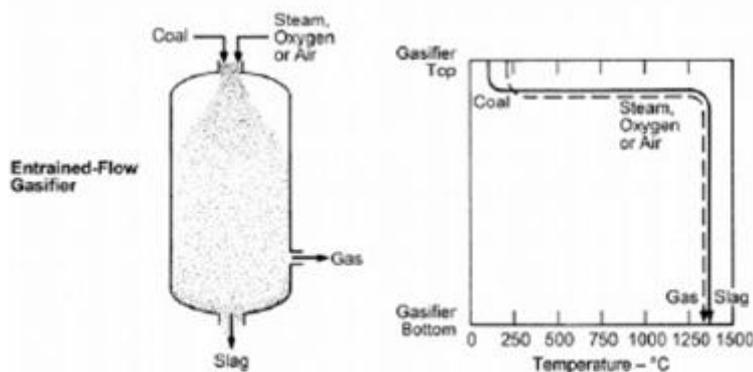


Figura 10. Reattore a letto trascinato, con variazione della temperatura.

I gassificatori a letto trascinato sono caratterizzati da velocità e temperature più alte rispetto alle altre tipologie di reattori. Il materiale in ingresso deve essere finemente macinato. Le temperature alle quali operano (1200-1600 °C) superano quelle di fusione delle ceneri che, all'uscita dal reattore, vengono scaricate in una vasca di acqua fredda formando così un materiale vetroso inerte. Le caratteristiche più rilevanti per questa tecnologia sono:

- Brevi tempi di residenza del carbone
- Produzione di gas senza tars e fenoli, ma con piccole quantità di metano
- Alta richiesta di ossidante, che in genere è ossigeno, a causa delle alte temperature
- Temperature uniformi ed elevate

Tali reattori sono caratterizzati da una potenzialità elevata (tempo di permanenza pari a pochi secondi) e accettano qualsiasi tipo di combustibile; pertanto, essi rappresentano la tecnologia più diffusa su applicazioni di media e larga scala.

Le più importanti tecnologie di gassificazione a letto trascinato sono la Texaco e la Shell, Koppers-Totzek, Prenflo, E-Gas (detta in passato Destec), Bi-Gas e DOW.

In Tabella 4 sono riportati i principali parametri operativi dei diversi reattori di gassificazione. Si osserva che lo stato di rimozione delle ceneri varia al variare del tipo di tecnologia utilizzata; infatti, nel caso di processi a medio-bassa temperatura si presentano generalmente secche (letto fluido, fisso Lurgi e Texaco, che lavora in slurry). Si presentano invece fuse o agglomerate in uscita dai reattori che operano a temperature superiori a quelle di fusione delle ceneri (letto trascinato e alcune tecnologie a letto fluido).

E' pertanto evidente che le caratteristiche fisiche dei sottoprodotti di gassificazione presentano un'estrema eterogeneità, in quanto dipendono fortemente dai parametri operativi, in primis temperatura e pezzatura del carbone, del reattore da cui sono generati.

Tabella 4. Parametri caratteristici dei principali reattori di gassificazione.

Parametri	Letto fluido				Letto trascinato				Letto fisso	
	Winkler	HTW	KRW	U-GAS	Texaco	Shell	K-T	Prenflo	Lurgi dry-bottom	BGL
Temperatura di gassificazione [°C]	900-1100	900-1100	950-1000	1050-1100	1200-1500	1400-1700	1800-1900	1350-2000	800-1200	1200-1600
Pressione di gassificazione [bar]	atm.	3-10	9	25	25-85	20-40	atm.	30-40	24-31	20-28
Pezzatura del carbone [cm]	0-1	0-1	0-0.3	0-0.6	0.005-0.01	0.005-0.01	0.005-0.01	0.005-0.01	0.5-5	0-5
Tempo di permanenza [minuti]	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1-2	1-2	1-2	60	30-60
Rapporto massico ossigeno/carbone	2-3	2-3	1.1-1.5	1-1.5	0.9-1.5	0.65-1	0.6-1	1	0.25-1	0.5-1
Rapporto massico vapore/carbone	3-4	3-4	0.6-1.3	0.4-0.6	0.8-3	0-0.2	0.5-1	0.1	1-4	1-1.25
Stato di rimozione delle ceneri	secco	secco	agglomerato	agglomerato	secco	fuso	fuso	fuso	secco	fuso

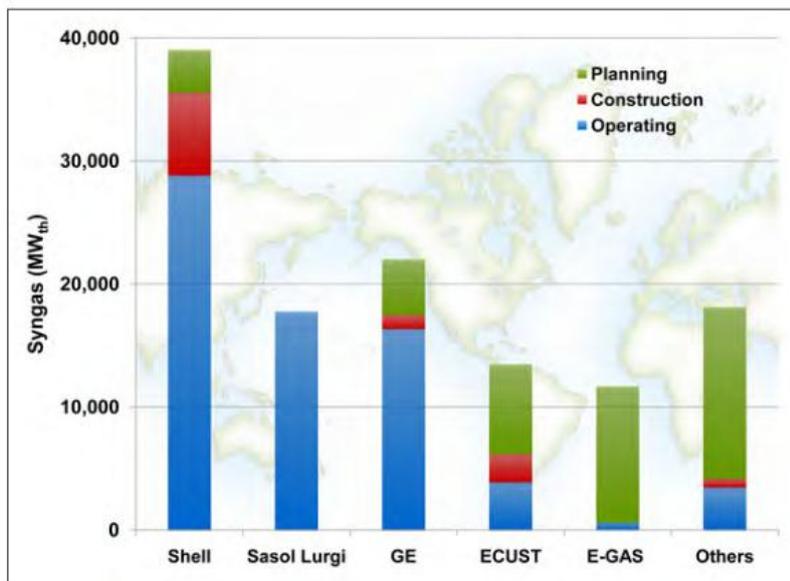
1.4 Caratterizzazione chimico-fisica e mineralogica delle scorie prodotte dai reattori di gassificazione

Come detto nella sezione precedente, le scorie prodotte dal processo di gassificazione possono essere secche (dry), fuse (fused) o agglomerate (agglomerated), in funzione delle temperature operative dei reattori e delle temperature di fusione delle ceneri presenti nel combustibile in ingresso. Ad esempio:

- I gassificatori a letto trascinato lavorano ad alte temperature e producono scorie vetrose;
- I gassificatori a letto fisso producono ceneri secche e solidi vetrosi granulati;
- I gassificatori a letto fluido operano a temperature più basse, producendo così ceneri secche o agglomerate.

Le scorie prodotte da un gassificatore sono costituite principalmente da composti silico-alluminati, ossidi di ferro provenienti dai minerali presenti nel del carbone, e discrete percentuali di ossidi di calcio, dovuti ai flussi aggiuntivi effettuati per controllare la temperatura di fusione delle ceneri e la viscosità.

Di seguito si riportano i dati di caratterizzazioni di scorie provenienti da impianti a letto trascinato e a letto fisso. Si è scelto di analizzare esclusivamente questi due flussi di materiali perché, come mostrato anche in Figura 11, queste sono le tecnologie maggiormente adottate su scala industriale.



Worldwide Gasification Capacity and Planned Growth – by Technology

Figura 11. Distribuzione mondiale, operatività e programmazione di alcune tecnologie di gassificazione (Shell, GE e E-GAS: letto trascinato; Sasol Lurgi: letto fisso)

1.4.1 Analisi delle scorie prodotte da un reattore a letto trascinato

In questa sezione si riportano i dati di caratterizzazione chimico-fisica e mineralogica di scorie provenienti da un gassificatore industriale (ELCOGAS SA) sito in Puertollano (Spagna) e dall’impianto Wabash River (USA), entrambi operanti con un reattore a letto trascinato. L’impianto di Puertollano genera due tipologie di residui che rappresentano l’85% dei residui totali: le scorie (ceneri ottenute dal rapido raffreddamento in acqua del materiale fuso a 1450 °C) e le fly ash (ceneri volanti solidificate separate e recuperate dai filtri nella sezione di pulizia gas dell’impianto)(Acosta et al., 2001). Nel caso dell’ impianto di Wabash River, i sottoprodotti generati dal reattore si presentano divisi in due frazioni (vedi Figura 12): una grossolana e vetrosa (FRIT), e una frazione fine (CFF) di carbone incombusto, ovvero char, avente un alto potere calorifico (Douglas e Chugh, 2006, Mohanty e Chugh, 2006).

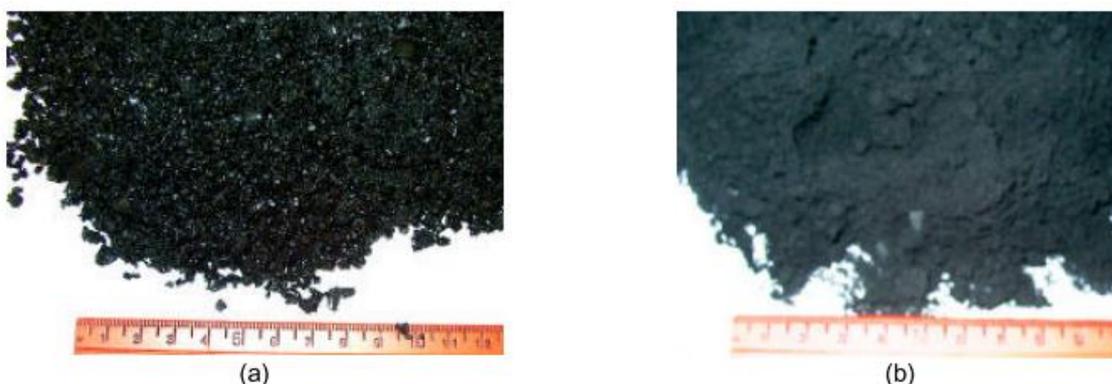


Figure 2 (a) and (b). Frit and carbonaceous fraction particles

Figura 12. Frazione grossolana e fine delle scorie provenienti dall’impianto Wabash River (USA) (Mohanty e Chugh, 2006).

- **Distribuzione granulometrica**

Dall’analisi granulometrica effettuata su diversi campioni di scorie di Puertollano si evince che tutte le scorie hanno dimensione inferiore ai 10 mm e il range dimensionale medio è compreso tra circa 1 e 5 mm.

Si nota inoltre una distribuzione granulometrica omogenea dovuta al processo di macinazione condotto nell'impianto a valle del processo di raffreddamento del materiale.

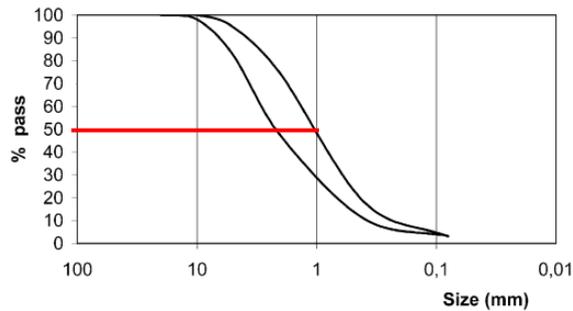


Figura 13. Range di distribuzione granulometrica di diversi campioni di scorie di Puertollano [Acosta et al., 2001]

Nel caso delle scorie provenienti dal Wabash River, si è osservata una distribuzione granulometrica molto omogenea, con una dimensione media per la frazione grossolana (FRIT) pari a circa 2.3 mm, e per la frazione fine (CFF) pari a 0.2. (vedi Figura 14).

)

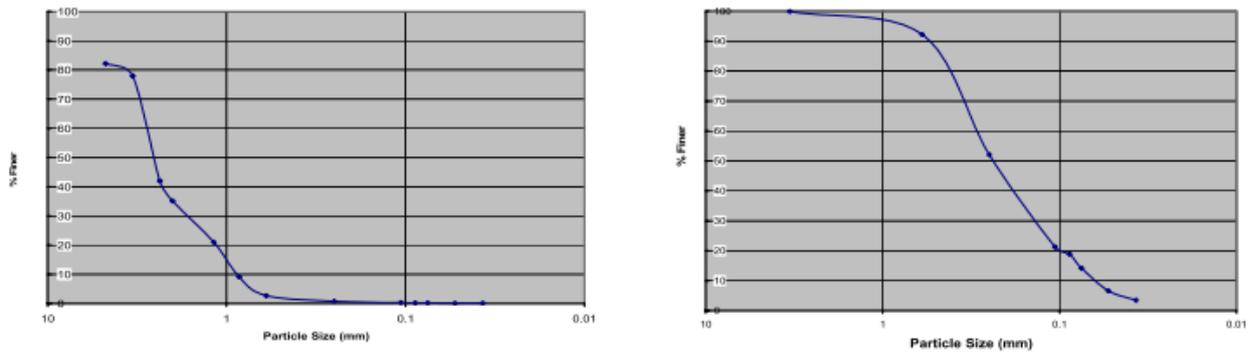


Figura 14. Curve di distribuzione granulometrica della frazione FRIT (sinistra) e CFF (Destra) di scorie provenienti dall'impianto Wabash River (USA).

- **Composizione elementale**

I dati di letteratura (Aineto et al. 2005, Acosta et al., 2001) relativi all'analisi elementare sui campioni di Puertollano, mostrano una percentuale rilevante di ossidi di silicio e alluminio, con valori inferiori di ossidi di calcio e ferro (vedi Figura 15).

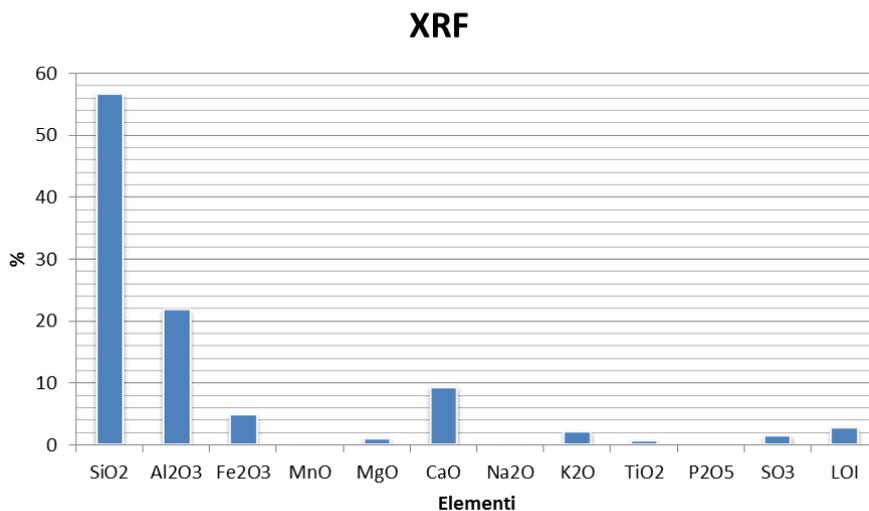


Figura 15. Analisi elementale delle scorie di Puertollano (Acosta et al., 2001)

Nel caso dei campioni dell’impianto di Wabash River (vedi Figura 16) la frazione FRIT presenta soprattutto ossidi di silicio, alluminio e ferro, con piccole percentuali di ossidi di sodio, potassio, calcio, vanadio e nichel. La frazione CFF presenta invece alte percentuali di ossidi di silicio, ferro, zolfo e alluminio, con piccole percentuali di ossidi di vanadio, sodio, potassio, calcio, titanio, nichel, fosforo e zinco. La presenza di nichel nei sottoprodotti in uscita dal gassificatore è dovuta principalmente alla miscela di carbone e coke petrolifero utilizzata in impianto durante la fase di campionamento delle scorie. (Douglas e Chugh, 2006)

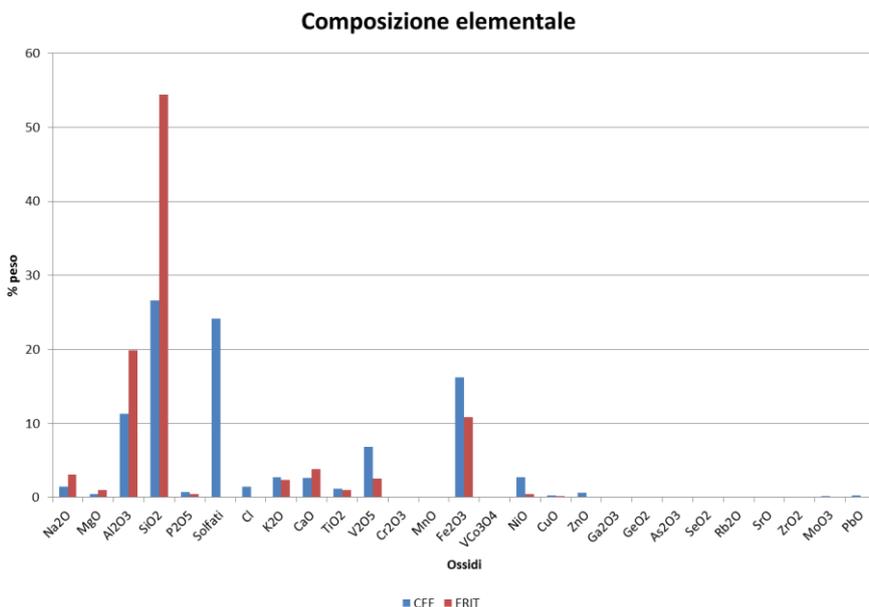


Figura 16. Analisi elementale delle frazioni FRIT e CFF delle scorie di Wabash River (USA) (Mohanty e Chugh, 2006; Douglas e Chugh, 2006)

- **Analisi mineralogica**

L’analisi XRD, condotta in letteratura su campioni di Puertollano (vedi Figura 17), ha mostrato un materiale amorfo, senza picchi ben definiti, come nel caso dei campioni del Wabash River, dove, per entrambe le frazioni FRIT e CFF, si è osservata la presenza di composti di ferro, alluminio, silicati e carbonati.

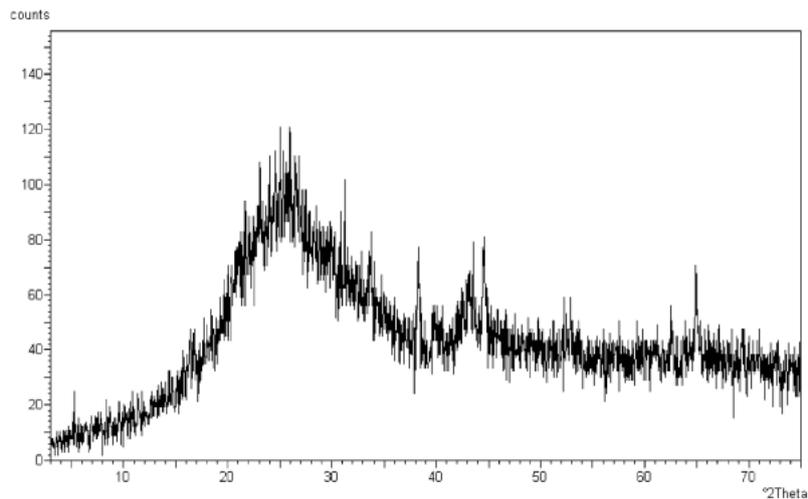


Figura 17. XRD delle scorie di Puertollano (Acosta et al., 2001)

1.4.2 Analisi delle scorie prodotte da un reattore a letto fisso

In questa sezione vengono riportati alcuni risultati di letteratura ottenuti dall'analisi chimico-mineralogica su diversi campioni di scorie provenienti da un reattore a letto fisso Sasol-Lurgi (vedi Figura 18), alimentato con carbone di rango medio C (bituminoso) e grossolano (>6 mm), trattato ad elevate temperature (>1350°C) e pressioni (>20 bar). Il sotto-prodotto principale è rappresentato dalle ceneri di gassificazione, definite "coarse ash", ovvero una combinazione di clinker sinterizzati con una tessitura eterogenea, variabile da materiale fine ad aggregati di forma irregolare di dimensioni variabili tra 4 e 75 mm. (Skhonde et al., 2009; Matjie et al., 2008; Matjie et al., 2006).

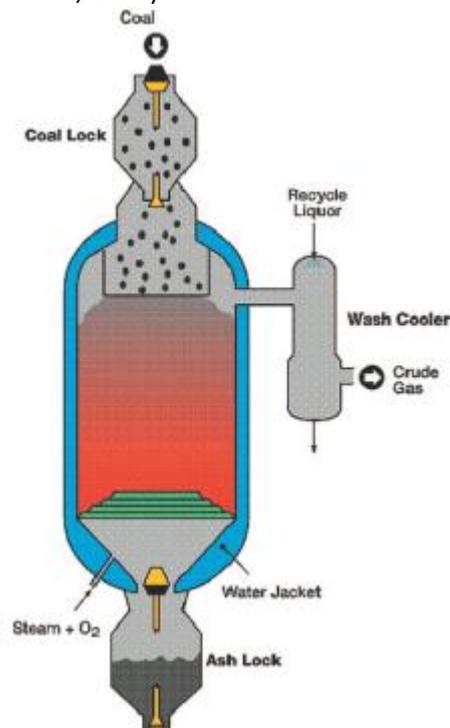


Figura 18. Rappresentazione di un reattore a letto fisso Sasol-Lurgi. (Skhonde et al., 2009)

Matjie et al. (2006) hanno separato due flussi di materiale in uscita dal gassificatore: una cenere grossolana e un clinker, consistente in frammenti di roccia in una matrice nera vetrosa, costituito da vetro di natura amorfa con differenti fasi cristalline (vedi Figura 19).



Figura 19. Clinker da gassificazione del carbone in un letto fisso (Matjie et al., 2006)

- **Composizione elementale**

Studi di letteratura (Matjie et al., 2006; Hlatshwayo et al., 2009) hanno osservato dall’analisi elementale (vedi Figura 20), condotta secondo il metodo XRF sia sul carbone in ingresso all’impianto che sulla cenere grossolana e sui clinkers, un’alta percentuale in peso di ossidi di silicio (52,2%) e di alluminio (24%), con discrete percentuali di ossidi di ferro (Fe₂O₃, 5,3%) e di calcio (7,2%).

Analisi XRF del carbone e delle ceneri prodotte dalla gassificazione con un reattore a letto fisso

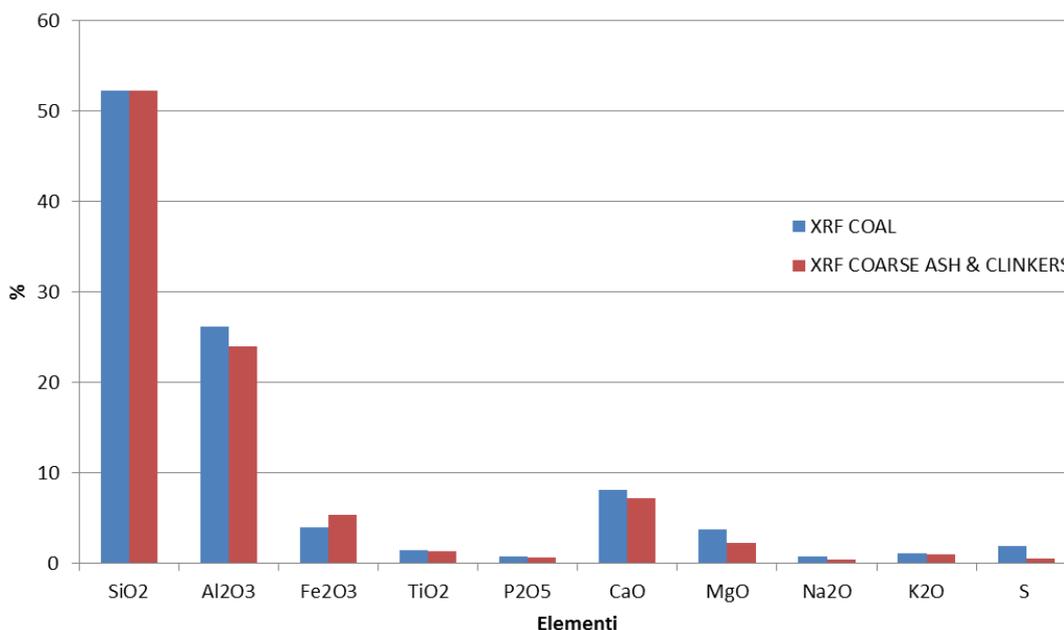


Figura 20. Composizione elementale del carbone Sud Africano alimentato all’impianto e delle scorie in uscita da un impianto Sasol-Lurgi (Matjie et al., 2006)

- **Analisi mineralogica**

Dall’analisi mineralogica condotta sia sulle ceneri che sui campioni di clinker, Matjie et al. (2006) hanno osservato quarzo, anortite, mullite e, in percentuali minori, augite, ematite, albite e magnetite. In uno studio successivo (Matjie et al., 2008), condotto sempre sulla stessa tipologia di campioni ottenuti dallo stesso impianto, è stata quantificata anche la fase amorfa vetrosa, risultata in media pari a circa il 50%. In questo stesso studio è stata rilevata anche la diopside (CaMgSi₂O₆), formatasi probabilmente dalle reazioni ad alte temperature di silicati amorfi con calcite e dolomite.

Sia nelle ceneri che nel clinker è stato inoltre individuata una percentuale di carbone incombusto (char) pari rispettivamente a 1,5 e 1 %, risultato dall'incompleta combustione del carbone nel reattore.

Bunt et al. (2012), al fine di comprendere le trasformazioni subite dai composti minerali presenti nelle ceneri da carbone durante il processo di gassificazione, hanno prelevato 5 campioni diversi dal reattore a letto fisso Sasol-Lurgi, suddividendolo in cinque zone sulla base delle diverse reazioni: zona di essiccamento (A), zona di riduzione secondaria o di de-volatilizzazione (B), zona di riduzione primaria o di gassificazione (C), zona di ossidazione o di combustione (D), zona di presenza e rimozione delle ceneri (D). Come si osserva anche in Figura 21, i range di temperatura variano lungo l'altezza del reattore. In particolare, le prime due zone sono interessate da un range di temperature da 25 a circa 700 °C; la zona di gassificazione varia tra i 700 e 1200 °C, nella zona di combustione si ha un decremento della temperatura da 1200 a 350 °C, che rappresenta la temperatura di rimozione delle ceneri.

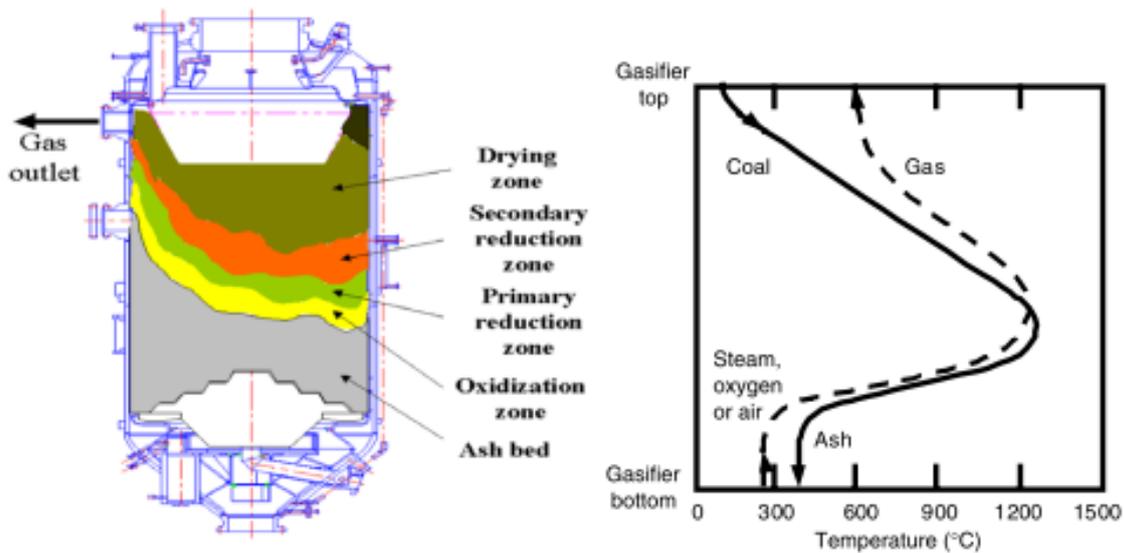


Figura 21. Divisione in 5 zone del reattore a letto fisso nel processo di gassificazione Sasol-Lurgi (Van Dyk et al., 2006)

L'analisi condotta da Bunt et al. (2012) ha mostrato che all'aumentare della temperatura di gassificazione, aumenta il contenuto di quarzo, anortite e mullite nelle ceneri prodotte rispetto al contenuto iniziale presente nel carbone in ingresso, mentre si riduce drasticamente la percentuale di fase amorfa, da 80% a circa il 50%, la diopside e la kaolinite nelle ceneri in uscita al gassificatore (vedi Figura 22). In uscita dal reattore, è stata osservata anche la presenza di anidrite, il cui contenuto di calcio ne rende possibile l'uso come materiale per la cattura dello zolfo (Skhonde et al., 2009).

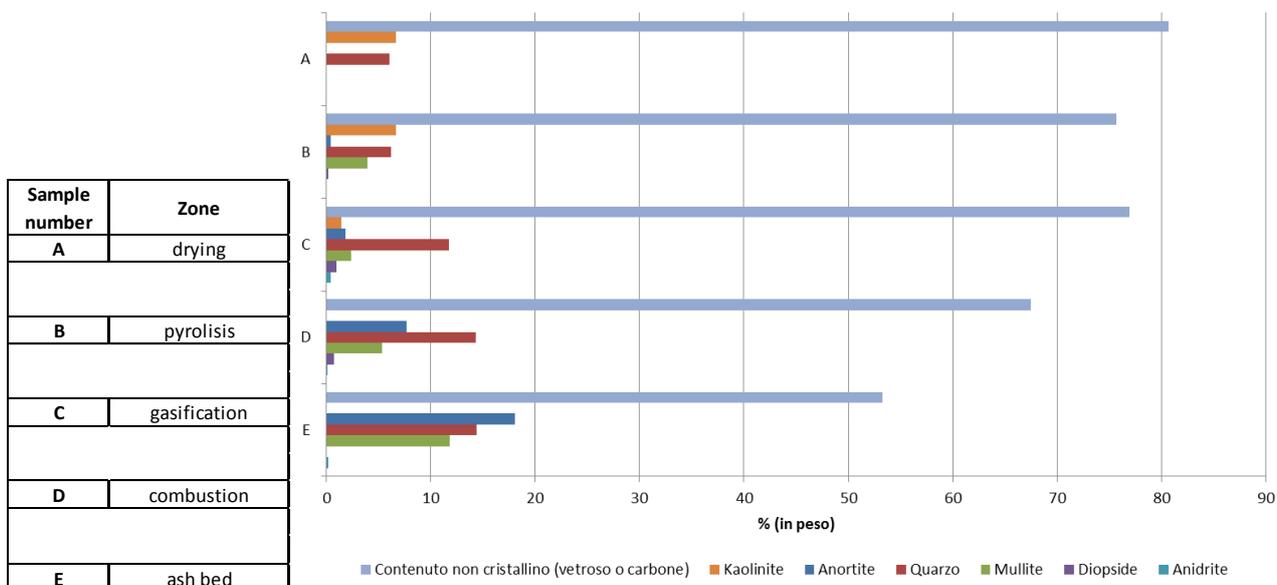


Figura 22. Analisi XRD quantitativa effettuata su 5 campioni prelevati da un reattore Sasol-Lurgi in zone a diversa temperatura, per la valutazione della trasformazione di alcuni dei principali minerali. (Elaborazione dati da Bunt et al., 2012, Skhonde et al., 2009)

Infine, di seguito si riporta una tabella, elaborata in un report finale da Pflughoeft-Hassett (1997), con le concentrazioni (esprese in mg/l) di alcuni elementi presenti nell’eluato di cessione ottenuto secondo due diverse metodologie condotte su scorie provenienti sia da reattori a letto fisso che a letto trascinato. Sulla base del test dinamico europeo, la cui procedura è confrontabile con la procedura UNI EN 12457-2, si osserva che tutti gli elementi per le tecnologie a letto trascinato GSP, presentano concentrazioni inferiori al valore limite di rilevabilità dello strumento. Nel caso della tecnologia a letto trascinato Prenflo, sono stati rilevati i valori dei seguenti elementi: bario (Ba), cobalto (Co), cromo (Cr), rame (Cu), manganese (Mn), molibdeno (Mo) e nichel (Ni).

Tabella 5. Comportamento ambientale di scorie a letto fisso (BGL) e a letto trascinato Pflughoeft-Hassett (1997).

Gasifier	BGL	Leaching Characteristics of IGCC Slag (mg/L)							
		PRENFLO			GSP		Texaco		
Coal Source	Pittsburgh No. 8	Pittsburgh No. 8	Walsam Rohfein Kohle	East Elbian Brown Coal	West Elbian Brown Coal	SUFCo	Illinois No. 6	Pittsburgh No. 8	Lemington
Ag	0.001	0.001	<0.001	-	-	<0.002	<0.002	<0.002	<0.022
As	0.003	0.001	<0.001	-	-	<0.06	<0.002	<0.002	0.003
B	1.070	0.210	<0.1	-	-	-	-	-	-
Ba	0.402	0.030	0.085	<0.001	<0.001	0.32	0.086	0.086	0.096
Be	ND	0.001	<0.001	-	-	-	-	-	-
Cd	0.002	0.001	<0.001	-	-	<0.002	0.013	0.003	0.008
Co	0.025	0.041	0.0031	<0.001	<0.001	-	-	-	-
Cr	0.053	0.0014	0.0013	<0.001	<0.001	<0.005	<0.005	0.006	<0.009
Cu	0.83	0.0037	0.0015	<0.001	<0.001	-	-	-	-
Hg	ND	0.001	<0.001	-	-	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Mn	2.06	0.028	0.0019	<0.001	<0.001	-	-	-	-
Mo	0.003	0.001	0.0026	-	-	-	-	-	-
Ni	0.075	0.190	0.033	<0.001	<0.001	-	-	-	-
Pb	0.007	0.001	<0.001	-	-	0.08	<0.002	<0.001	0.004
Sb	0.011	0.001	<0.001	-	-	-	-	-	-
Se	ND	0.001	<0.001	-	-	<0.08	<0.03	<0.003	<0.003
Sn	-	0.001	<0.001	-	-	-	-	-	-
Tl	-	0.010	<0.001	-	-	-	-	-	-
V	-	0.001	<0.001	-	-	-	-	-	-
Zn	0.110	0.021	<0.01	-	-	-	-	-	-
Leach Method	EPA-EP	EPA-EP	DIN-38414-54	DIN-38414-54		EPA-EP	EPA-EP	EPA-EP	EPA-EP

EPA-EP (U.S.) – 24-hour batch leaching test with acidic leaching solution, 16:1 liquid-to-solid ratio.
 DIN-38414-54 (German) – 24-hour batch (shake) leaching test with water used for leaching solution, 10:1 liquid-to-solid ratio.

1.5 Possibilità di riutilizzo delle scorie da gassificazione

Le scorie prodotte dalla gassificazione del carbone rappresentano un materiale amorfo con caratteristiche fisiche (secche, agglomerate o fuse/vetrificate) e chimiche (diverse percentuali di carboni e di ossidi vetrosi,) variabili in funzione sia dei parametri operativi del reattore che del tipo di combustibile utilizzato in input. Come mostrato in Tabella 6, il numero di gassificatori, alimentati a carbone, operativi e in costruzione al 2010, è pari a 218. Si stima inoltre, che un impianto basato sulla tecnologia IGCC da 100 MW, alimentato con 1000 ton di carbone contenenti il 10% di ceneri, produca circa 110 ton/giorno di scorie (vas Choudry e Hadley, 2006), ovvero circa l'11 % del carbone in ingresso. Considerando la gassificazione una tecnologia "pulita" nel trattamento del carbone, nasce spontanea la necessità di sviluppare metodiche e analisi volte al riutilizzo delle scorie prodotte da questo processo. Sulla base di queste considerazioni, di seguito si riportano alcune possibilità di riutilizzo delle scorie di gassificazione studiate in letteratura.

Tabella 6. Industrie di gassificazione operative al 2010, in costruzione e pianificate per il 2016, in funzione dei diversi input. (Netl 2010)

Summary of the Gasification Industry

Feedstock		Operating 2010	Construction 2010	Planned 2011-2016	Totals
Coal	Syngas Capacity (MW _{th})	36,315	10,857	28,376	75,548
	Gasifiers	201	17	58	276
	Plants	53	11	29	93
Petroleum	Syngas Capacity (MW _{th})	17,938			17,938
	Gasifiers	138			138
	Plants	56			56
Gas	Syngas Capacity (MW _{th})	15,281			15,281
	Gasifiers	59			59
	Plants	23			23
Petcoke	Syngas Capacity (MW _{th})	911		12,027	12,938
	Gasifiers	5		16	21
	Plants	3		6	9
Biomass/Waste	Syngas Capacity (MW _{th})	373		29	402
	Gasifiers	9		2	11
	Plants	9		2	11
Total Syngas Capacity (MW _{th})		70,817	10,857	40,432	122,106
Total Gasifiers		412	17	76	505
Total Plants		144	11	37	192

1.5.2 Separazione char/slag

I residui solidi ottenuti dalla gassificazione del carbone sono costituiti non solo da elementi vetrosi inerti, derivanti dal rapido raffreddamento delle ceneri, ma anche da carbone incombusto (char), risultato della incompleta gassificazione del carbone in ingresso. La presenza di carbone nelle scorie è sia un ostacolo al suo riutilizzo che una perdita di energia contenuta nel carbone stesso. Pertanto, quando il contenuto di char è rilevante ai fini di un possibile riutilizzo del residuo tal quale, è necessario separare le due frazioni. Un processo di separazione fisica su scala pilota è stato sviluppato dalla Praxis Engineering sulle scorie provenienti dall'impianto Wabash River (USA), contenenti il 15-30% di char, per produrre una frazione char-free e una frazione di char, contenente circa il 60-65% di carbonio finale (vedi Figura 23).

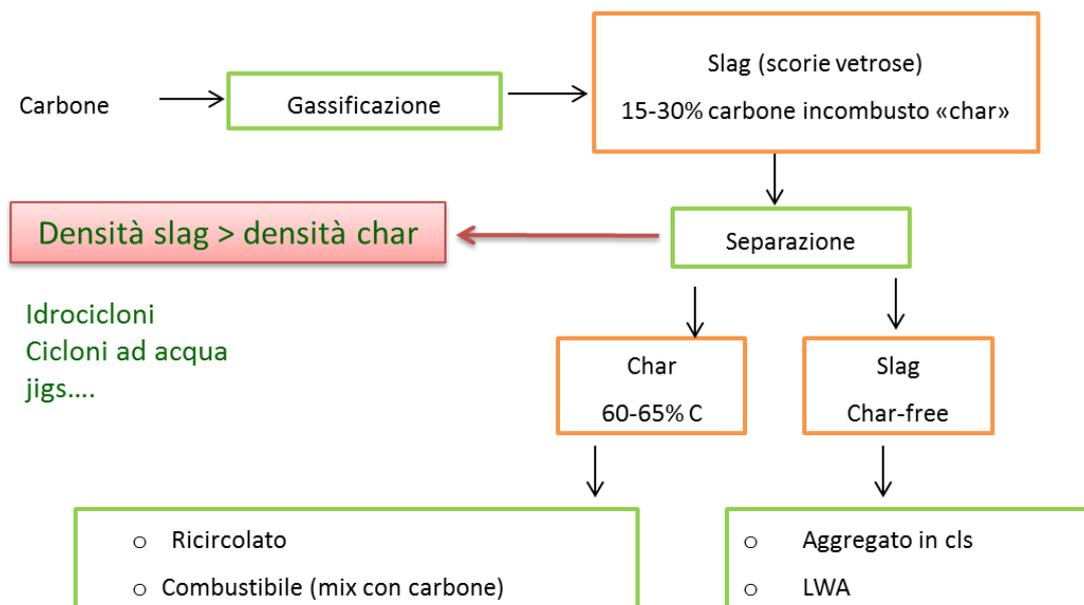


Figura 23. Processo di separazione adottato da Praxis Eng.

In uno studio di Matjie e van Alphen (2008), è stata descritta la separazione in diverse frazioni granulometriche del campione iniziale di scorie provenienti dalla gassificazione a letto fisso di carbone Sud-Africano, al fine di individuarne il più corretto riutilizzo. Per separare la frazione contenente un alto quantitativo di carbone incombusto, compresa tra 9.5 e 4.7 mm, dalla stessa classe granulometrica, è stata utilizzata la tecnica di separazione per densità. Il mezzo di separazione scelto è stata una miscela di bromoformio e toluene, di densità pari a 1.9 g/cm³. Le analisi XRD e del contenuto di carbonio hanno quindi permesso di stimare le possibili opzioni di riutilizzo per ciascuna frazione. In particolare, la frazione carboniosa separata può, come nel caso del processo della Praxis Engineering, essere ricircolata in ingresso all'impianto; la frazione grossolana, con alte percentuali di vetro e di anortite e mullite, può trovare impiego come materiale refrattario o come aggregato per la costruzione di mattoni; infine, la frazione più fine, avendo un alto tasso di allumino-silicati e ossidi di Ca e Mg, può trovare impiego nell'industria del cemento e del calcestruzzo.

1.5.3 Produzione di aggregati leggeri LWA e MATERIALE POROSO ESPANSO

Gli aggregati leggeri (Light-Weight Aggregate , LWA) sono aggregati aventi densità di 0,8-2 g/cm³, rispetto agli aggregati naturali, la cui densità è pari a circa 2,6 g/cm³. In genere, le caratteristiche degli aggregati leggeri sono le seguenti: 1) un nucleo a bassa densità, poroso e ceramico; 2) uno strato superficiale denso e pozzolanico per impedire l'ingresso di acqua e produrre dei forti legami cementizi con il calcestruzzo; 3) una forma quasi-sferica per migliorare le proprietà del calcestruzzo (Cheeseman et al., 2005). Per tali motivi,

essi sono utilizzati in numerose applicazioni, quali calcestruzzo leggero, coperture geotecniche leggere, idro-culture, drenaggio, materiale isolante, giardini pensili.

Aineto et al. (2005) hanno studiato le modalità di produzione di aggregati leggeri utilizzando le scorie e le ceneri volanti provenienti dalla gassificazione del carbone dall'impianto a letto trascinato di Puertollano. In particolare, sfruttando le proprietà di espansione di tali residui, sono state testate due miscele di aggregati, una composta dal 100% di ceneri volanti (fly ash) e un'altra dal 50% di scorie ($d < 300 \mu\text{m}$) e dal 50% di ceneri volanti. I LWA sono stati realizzati mediante modellazione manuale di sfere di diversa dimensione contenenti il 20-22% di acqua distillata, essiccate a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e in seguito introdotte in una stufa a temperatura costante per 10-15 minuti di 1150 , 1175 e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (processo di sinterizzazione). I pellets ottenuti mostravano un buon comportamento ambientale e caratteristiche confrontabili con gli aggregati commerciali.

Sempre le scorie da gassificazione di Puertollano, sono state oggetto di studio anche per la valutazione della capacità di espansione a seguito di processi di sinterizzazione ($T = 900\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$), per un riutilizzo come materiale poroso espanso. Alle alte temperature, le scorie aumentavano la porosità a causa del rilascio dei gas, mostrando buone proprietà di espansione (Aineto et al., 2006).

1.5.4 Produzione di mattoni (fired bricks)

Un'altra possibile applicazione delle scorie da gassificazione del carbone è rappresentata dalle miscele per la realizzazione di mattoni. Sia le scorie provenienti dall'impianto Wabash River che quelle dall'impianto di Puertollano, entrambi a letto trascinato, sono state analizzate in diverse miscele per la produzione di mattoni. Nel primo caso sono state utilizzate due miscele al 10 e 20% (Chen et al., 2009), mentre nel secondo caso le miscele presentavano il 30 e il 50% di scorie (Acosta et al., 2002). In quest'ultimo caso, si è osservato che all'aumentare del quantitativo di scorie presente, si riduce il contenuto di acqua richiesto, che comporta un recupero energetico nelle operazioni di essiccazione finale del mattone.

2. Caratterizzazione chimico-fisica e mineralogica dei residui dell'unità di gassificazione Wellman-Galusha

Nel seguente capitolo vengono presentate le attività svolte nel laboratorio di Ingegneria Ambientale dell'Università di Roma Tor Vergata relative alla caratterizzazione del campione di scorie provenienti dall'impianto Sotacarbo.

Di seguito verranno illustrate:

- le operazioni di separazione del campione iniziale di ceneri in diverse frazioni granulometriche, con i principali risultati ottenuti;
- le procedure analitiche seguite in laboratorio per la determinazione delle caratteristiche chimico-fisiche (composizione elementare, analisi del contenuto di carbonio organico e inorganico), mineralogiche (analisi XRD) e ambientali (test di cessione EN 12457-2) di ciascuna frazione granulometrica in cui è stato suddiviso il materiale.
- I risultati ottenuti analisi per ciascuna frazione granulometrica.

2.1 Frazioni granulometriche

Il campione di scorie, dal peso iniziale di circa 1.5 kg, ricevuto in laboratorio da ENEA, e ottenuto dalla gassificazione del carbone del Sulcis in un reattore a letto fisso con tecnologia Wellman-Galusha, si

presentava estremamente eterogeneo, composto principalmente da una frazione grossolana e una frazione fine (vedi Figura 24).



Figura 24. Campione iniziale di scorie da gassificazione del carbone nel reattore a letto fisso Wellman-Galusha

Come riportato in Tabella 7, il campione tal quale ricevuto è stato sottoposto a separazione dimensionale, mediante l'uso di setacci standard ASTM, consentendo di suddividere il campione in tre frazioni dimensionali.

Tabella 7. Dimensione dei setacci ASTM (mm) e separazione in frazioni granulometriche

Dimensioni ASTM [mm]	Frazioni granulometriche
4	Frazione grossolana d ≥ 4
1.18	Frazione intermedia d = 1.18-0.25
0.84	
0.25	
0.15	Frazione fine d < 0.25
<0.15	

In Figura 25 si riportano le percentuali in peso di ciascuna frazione. Si osserva che la frazione più abbondante è la grossolana, che rappresenta circa il 67% del campione totale; la frazione intermedia corrisponde invece a circa il 20%, mentre la frazione fine, ovvero la cenere, rappresenta la frazione meno abbondante, con il 13% in peso rispetto al totale.

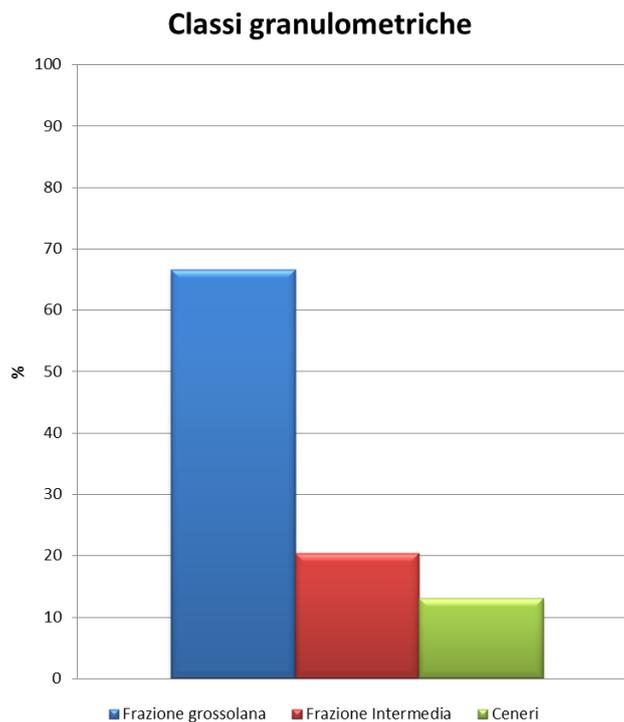


Figura 25. Percentuali in peso delle tre classi granulometriche iniziali rispetto al campione totale.

A valle della prima separazione granulometrica, la frazione grossolana è risultata ancora eterogenea e costituita da frazioni di diverso colore (rosso, nero, bianco) e di diversa consistenza (clinker e carbone incombusto). Pertanto, è stata effettuata un'ulteriore suddivisione della frazione in 4 classi distinte: clinker, costituito principalmente da composti vetrosi in una matrice nera, frazione rossa, frazione bianca e carbone incombusto. Di seguito si riporta un grafico con le diverse percentuali di ciascuna frazione rispetto alla frazione grossolana. Si osserva che circa più del 70 % è rappresentato da clinker, mentre sia le frazioni rossa e bianca che il carbone incombusto rappresentano ciascuna meno del 10% della frazione grossolana.

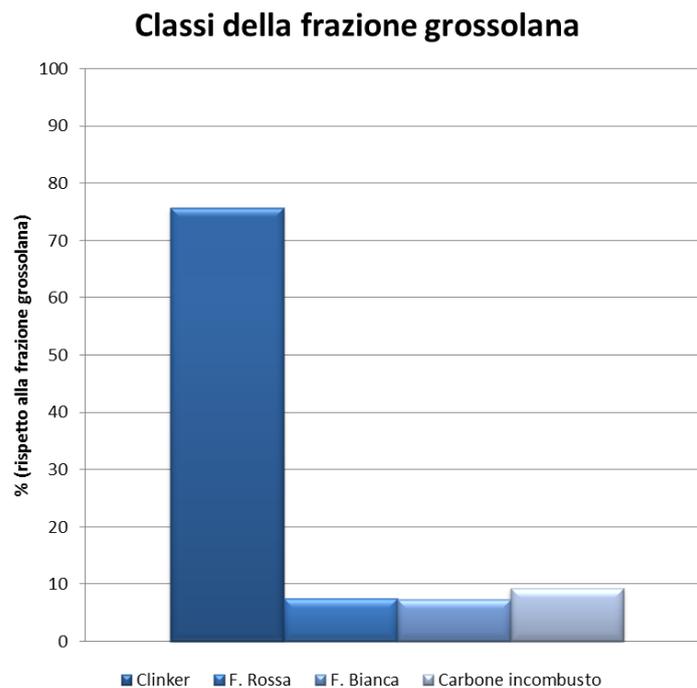


Figura 26. Rappresentazione delle % in peso delle diverse frazioni in cui è stata suddivisa la frazione grossolana.

In conclusione, si riportano le percentuali in peso di ciascuna frazione granulometrica rispetto al totale. Si evince che la frazione più abbondante è il clinker con circa il 50% in peso, mentre la frazione intermedia e le ceneri rappresentano rispettivamente il 22 e circa il 13%. Le frazioni bianca e rossa sono le meno abbondanti, pari al 5 e 4% rispettivamente, mentre il carbone incombusto è pari a circa il 7% sul totale.

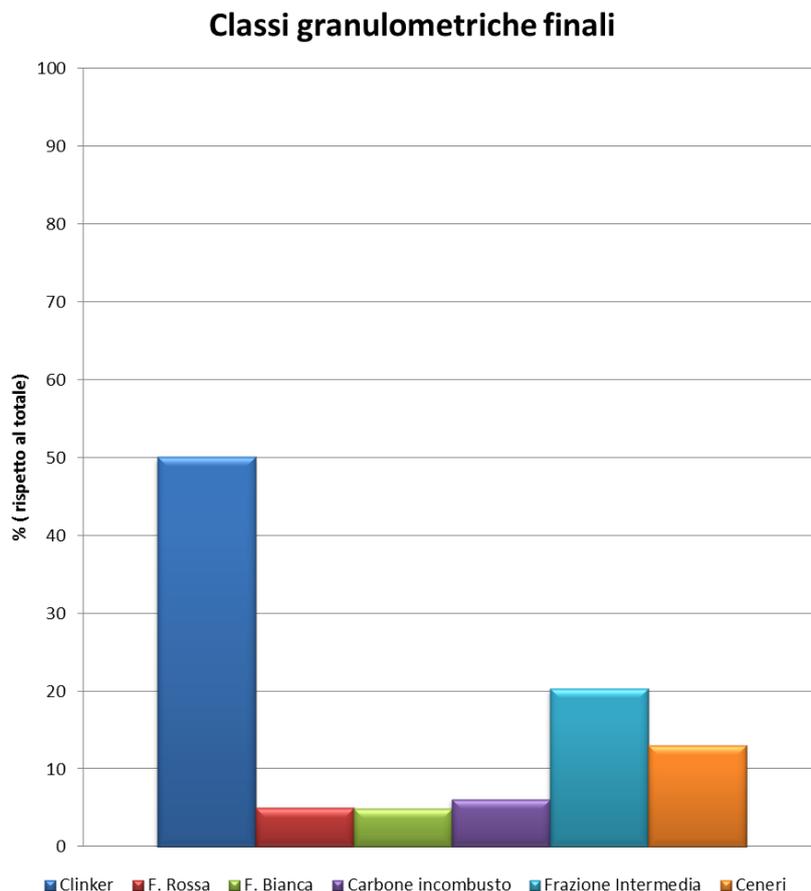


Figura 27. Rappresentazione delle % in peso rispetto al totale delle diverse frazioni in cui è stata suddiviso il campione.

Di seguito si riportano le immagini di ciascun campione ottenuto a seguito della vagliatura iniziale.

Frazione grossolana

- Clinker: composto prevalentemente grossolano e vetroso



- Frazione Rossa: materiale poroso dal colore rosso, associabile al clinker, ma probabilmente con un contenuto maggiore di ferro.



- Frazione bianca: frazione molto eterogenea



- Carbone incombusto (char): facilmente distinguibile dal resto del materiale in quanto molto simile al carbone



- Frazione intermedia



- Cenere



Tutte le analisi di caratterizzazione sono state condotte dopo aver macinato finemente ($d < 0.25$ mm) ciascuna frazione granulometrica, esclusa la cenere, mediante un mulino a vibrazione a dischi (Retsch, RS200). Durante il processo di macinazione, è stata riscontrata anche la presenza di metalli non frantumabili al mulino, in percentuali pari a circa lo 0.7% rispetto al totale. Su tali agglomerati, presenti soprattutto nella frazione clinker, derivanti probabilmente dalla fusione alle alte temperature dei metalli presenti nel carbone in ingresso all'impianto e dal rapido raffreddamento in uscita, non è stata effettuata alcuna caratterizzazione.

2.1 *Composizione elementale del clinker*

L'analisi elementare è stata condotta esclusivamente sul clinker, in quanto rappresenta la frazione più abbondante del materiale iniziale. Di seguito si riportano la procedura sperimentale condotta in laboratorio e i risultati ottenuti.

2.1.1 Composizione elementale: procedura sperimentale

La procedura della fusione alcalina è utilizzata per portare in soluzione i metalli contenuti nelle scorie; le concentrazioni di ogni singolo elemento sono state lette con uno spettrometro ottico di emissione atomica al plasma (ICP-OES) (Agilent 710-ES). La prova è stata condotta in triplo.

I materiali utilizzati per eseguire queste analisi sono:

- crogiolo di platino;
- tetraborato di litio;
- bastoncino in vetro con punta di platino;
- acido nitrico;
- soluzione di 1l di HNO₃ al 10% in acqua distillata, da preparare all'occorrenza;
- un contenitore di acqua e un beaker da 50 ml;
- vetrini da orologio, 2 ancorette piccole, imbuto, matraccio da 200 ml e filtro a fascia rapida.

La procedura adottata è la seguente:

- si pesano esattamente 0,5g di materiale e si sistemano in un crogiolo di platino;
- per ogni campione, si aggiungono 3g di tetraborato di litio (basso fondente), per permettere l'abbassamento della temperatura di fusione, e si mescola con un bastoncino in vetro, risciacquato con acido nitrico per ogni prova eseguita;
- ad ogni campione si aggiungono, senza mescolarli con il resto, altri 0,5g di tetraborato di litio, pesati su un vetrino da orologio, con la funzione di evitare in muffola la possibile volatilizzazione del materiale (funzione tappo);
- si mettono i campioni in muffola per 2 ore alla temperatura di 1050 °C;
- in seguito, si prepara una soluzione di 1l di HNO₃ al 10% in acqua distillata (bottiglia di partenza: 65% in volume di HNO₃, da $C_0V_0 = CV$ si ricava che $V_0 = 0,1 \cdot 1000 / 0,65 = 153,85$ ml, questo volume quindi si aggiunge, con un matraccio da 50 ml, in un matraccio da un litro, ricordandosi di mettere sempre un fondo di acqua distillata prima di aggiungere una soluzione acida);
- trascorse le due ore in muffola, si tira fuori un campione alla volta con le pinze con punta platinata (e munendosi di guanti appositi) e lo si immerge in un contenitore grande pieno di acqua, prestando molta attenzione che non entri acqua nei crogiuoli, finché non smette di "scricchiolare"; si passa successivamente il campione nell'altro contenitore e si pulisce l'esterno del crogiolo con acido nitrico;
- si provvede a sistemare il campione così ottenuto, con 2 ancorette piccole disposte in esso, in un beaker da 50 ml, con la soluzione di acido nitrico al 10% tale da ricoprire completamente il crogiolo nel beaker;
- si copre il beaker con un vetrino da orologio e si pone il sistema in agitazione (bassa per circa 2 ore), sotto cappa, alla temperatura di 60 °C finché la capsula di solido vetrificato interna al crogiolo non si sia completamente sciolta (almeno 12 ore);
- la soluzione ottenuta, facendo attenzione anche alle eventuali particelle fluide di vapore presenti sul vetrino posto a copertura del beaker, va filtrata, utilizzando un filtro di carta a fascia bianca (rapido) sistemato su un imbuto presente sul matraccio da 200ml;
- si porta a volume aggiungendo altra soluzione di acido nitrico e sciacquando il crogiolo, il beaker ed il filtro;
- si trasferisce la soluzione in un porta campione adeguatamente numerato.

2.1.2 Risultati

Studi di letteratura hanno dimostrato che i parametri che influenzano maggiormente la qualità delle scorie sono la natura del carbone in ingresso all'impianto e le tecnologie usate per la gassificazione (Galhetas et al., 2012; Skhonde et al., 2009).

Di seguito si riporta una tabella con i risultati medi, espressi in mg/kg, della composizione elementale del clinker. Si osserva che gli elementi più abbondanti sono alluminio (Al), ferro (Fe), potassio (K) e silicio (Si).

Tabella 8. Concentrazioni medie espresse in mg/kg della composizione elementale del clinker

Elementi	mg/kg
Ag	39.88053
Al	101576.5
As	17.57173
Ba	472.4933
Bi	6.7584
Ca	2680.777
Cr	41.28747
Cu	54.98853
Fe	19247.25
Hg	3.7766
K	27872.2
Mg	3506.359
Mn	189.1241
Mo	8.904
Na	1389.944
Ni	15.8064
Pb	6.2156
Sb	5780.2
Se	9.8382
Si	232142.1
V	42.23373
Zn	23.09907

Nei grafici seguenti sono riportate le concentrazioni (in percentuale in peso) dei macroelementi presenti nel clinker. La prevalente presenza di silicio e alluminio si riscontra anche nelle analisi di letteratura condotte su scorie provenienti dalla gassificazione a letto fisso (Matjie et al., 2006; Matjie et al., 2008; Bunt et al., 2012; van Dyk et al., 2009). Tali valori corrispondono al 43% di silicio in termini di SiO₂ e 19% di alluminio in termini di Al₂O₃, che sono in linea con i valori tipici riportati in letteratura, pari al 50% per il silicio e al 20% per l'alluminio. Nel caso di calcio e magnesio si osserva una percentuale di circa lo 0.3% in entrambi i casi, che non è esattamente concordante con i risultati di letteratura. Nel caso del calcio, ad esempio, Bunt et al. (2012) hanno osservato un incremento della concentrazione lungo il reattore (dal 3% in ingresso a circa l'8% in uscita), dovuta probabilmente alla formazione di minerali quali anortite (CaAl₂Si₂O₈), prodotti da anidrite e alluminio-silicati in fase di decomposizione alle alte temperature.

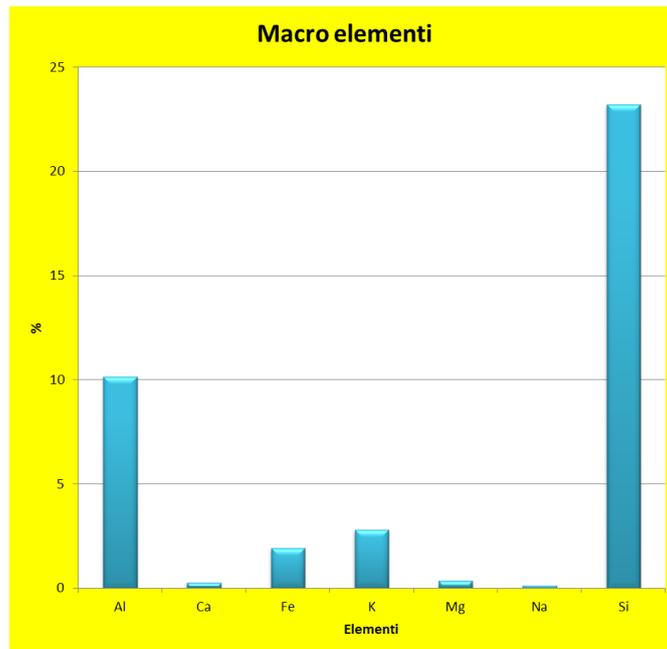


Figura 28. Concentrazioni medie in percentuale (in peso) dei macroelementi che costituiscono il clinker

Nel grafico seguente sono riportate le concentrazioni in percentuale degli elementi presenti in traccia nel clinker. Si osserva che gli elementi aventi una concentrazione maggiore dello 0.002% sono il manganese, il rame, il cromo, il vanadio, l'argento e lo zinco. Tutti gli altri elementi, ovvero l'arsenico, il bismuto, il mercurio, il molibdeno, il nichel, il piombo ed il selenio, presentano concentrazioni molto basse, inferiori allo 0.002%.

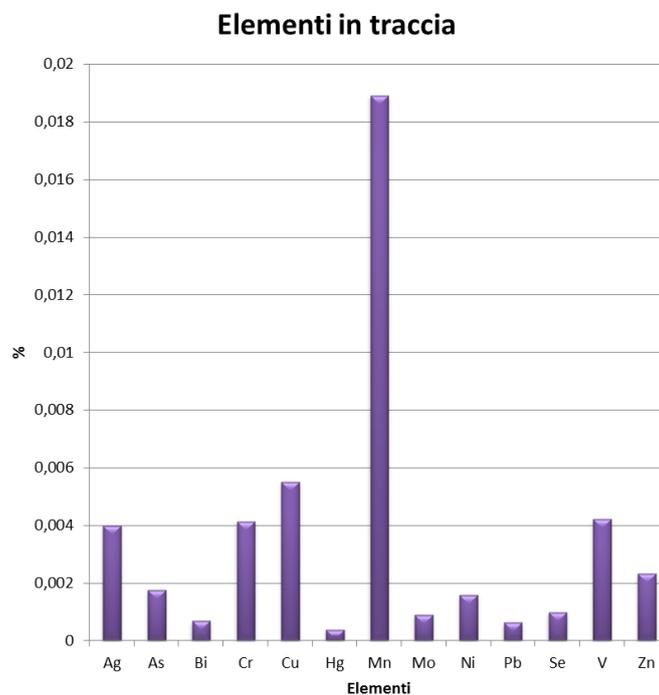


Figura 29. Concentrazioni medie in percentuale dei micro-elementi che costituiscono il clinker

2.2 Analisi del carbonio elementale organico (TOC) e inorganico (IC)

In questa sezione si riportano i risultati mediati su tre campioni delle analisi condotte per stimare il contenuto percentuale di carbonio organico e inorganico in tutte le frazioni granulometriche. Tali analisi, condotte in triplo, sono state effettuate utilizzando un analizzatore di carbonio organico totale (TOC) (Shimadzu, TOC-VCPH) con campionatore per solidi (Shimadzu, SSM-5000A).

Dall’esame della Figura 30, si evince che il TOC presenta un valore molto alto, pari al 47%, nel carbone, indice di una corretta separazione e classificazione di questa frazione dal resto del campione. In letteratura la presenza di un’alta percentuale di carbonio, pari a circa il 60%, è stata riscontrata a seguito di separazione fisica eseguita utilizzando solo setacci, nella frazione di dimensioni comprese tra i 4 e 10mm (Matjie et al., 2008).

La frazione intermedia presenta un contenuto di carbonio organico rilevante, pari a circa l’8%. Tale valore è dovuto soprattutto alla disomogeneità di questa frazione, in quanto essa rappresenta una miscela eterogenea di tutte le parti che compongono la frazione grossolana, con dimensioni inferiori a 4mm e superiori a 0.25.

La cenere presenta un contenuto di carbonio organico pari al 3%, mentre le frazioni rossa, bianca e il clinker presentano percentuali di carbonio organico comprese tra 1.5 e 1.7. Poiché il quantitativo in massa delle frazioni bianca e rossa è inferiore rispetto al clinker e al resto del campione, questo primo risultato sul carbonio organico permette di ipotizzare, per successive analisi di caratterizzazione, un possibile raggruppamento di queste tre frazioni in un unico campione.

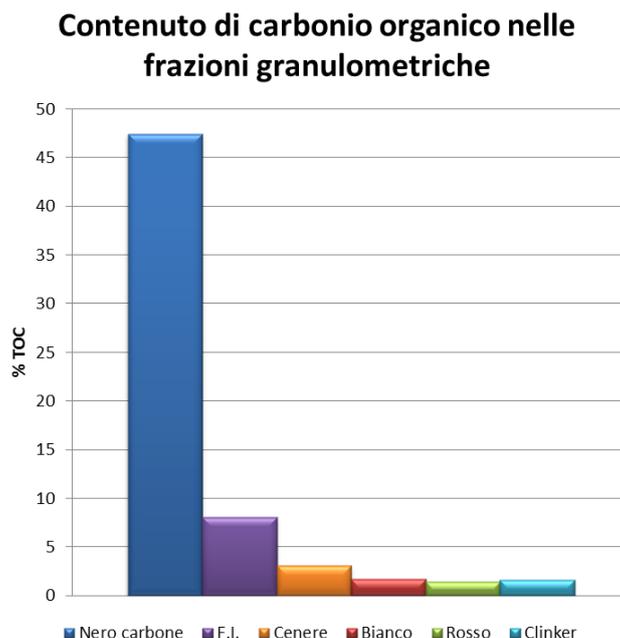


Figura 30. Percentuali di carbonio organico totale nelle diverse frazioni granulometriche.

Nel grafico seguente (Figura 31), si riportano le percentuali di carbonio inorganico solo sulle frazioni granulometriche che hanno presentato un contenuto diverso da zero. Si osserva che la cenere presenta il quantitativo più alto di IC, rispetto alla frazione intermedia e al clinker, con un valore assoluto intorno allo 0.11%.

Nella frazione intermedia e nel clinker si può osservare che tale composto è invece praticamente nullo.

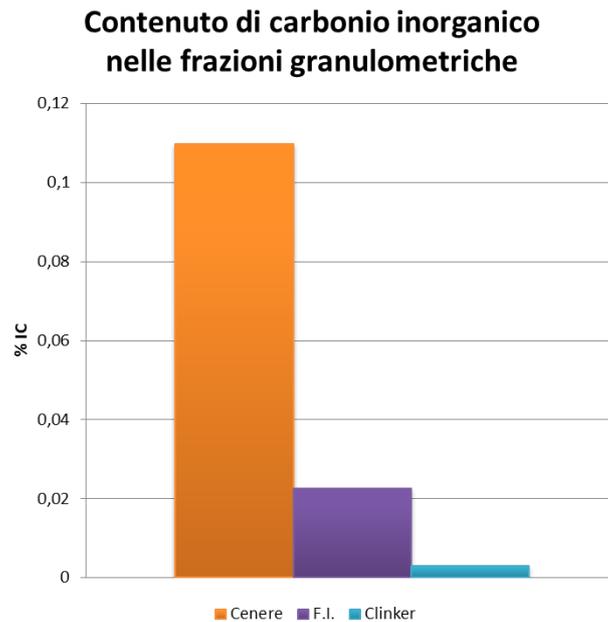


Figura 31. Percentuali di carbonio inorganico nelle diverse frazioni granulometriche.

2.3 Test di cessione EN 12457-2 e pH

Il comportamento ambientale delle diverse frazioni granulometriche nelle condizioni di pH naturale, è stato valutato mediante test di cessione, allo scopo di testare la conformità delle scorie ai criteri previsti per un loro eventuale riutilizzo, ai sensi del Decreto Ministeriale del 5/02/98 e s.m.i. o allo smaltimento finale in discarica, nel rispetto dei limiti riportati dal D.lgs. 133/05 ed allegati.

Il metodo analitico di campionamento utilizzato è l'EN 12457-2, che prevede di mettere a contatto il materiale da analizzare, la cui granulometria deve essere inferiore ai 4 mm, con una sostanza liscivante, ad es. acqua; l'eluato di cessione ottenuto dalla prova viene analizzato per il contenuto di metalli rilasciati dalle scorie in esame e confrontato con i limiti sopra citati. Raggiunto l'equilibrio tra la fase solida e la fase liquida durante il test, al termine della prova il residuo solido è separato dall'eluato per filtrazione con filtro a fascia rapida. Le analisi sull'eluato, ricavate attraverso l'uso dello spettrofotometro ottico di emissione atomica al plasma (ICP-OES), hanno fornito le concentrazioni degli elementi presenti nell'eluato espresse in mg/l. Le letture allo spettrofotometro hanno riguardato i seguenti metalli: Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, V, Zn.

La procedura standard seguita per ottenere l'eluato di cessione è descritta di seguito:

- Sono stati pesati 4g di materiale e disposti in una provetta Falcon da 50 ml;
- in seguito sono stati aggiunti 40 ml di acqua distillata nella provetta, rappresentante la quantità liscivante, in modo da rispettare il rapporto liquido/solido pari a dieci;
- le provette sono state disposte in agitazione su un tumbler, strumento per la movimentazione delle provette a velocità costante, per un tempo totale di contatto solido/liquido pari a 24 ore.
- Al termine delle 24 ore, le provette sono state posizionate verticalmente per facilitare la deposizione dei solidi sospesi per un tempo necessario a verificare che tutte le particelle si siano sedimentate;
- prima di filtrare l'eluato ottenuto, è stato misurato il pH per ogni campione mediante l'utilizzo di un pHmetro;
- in seguito è stato filtrato l'eluato con un filtro 0,45 µm e trasferito in un porta campione numerato per la determinazione dei metalli pesanti attraverso lo spettrofotometro.

E' stato inoltre calcolato per la frazione clinker, il contenuto di cloruri lisciviati, in modo da avere una stima del comportamento ambientale di questo elemento nella frazione più abbondante del campione in ingresso. E' stata seguita la procedura di seguito descritta:

- a partire dall'eluato, ottenuto con il test di cessione EN 12457-2, è stato ricavato, in una beuta da 200 ml, una soluzione costituita dall'eluato suddetto e da un indicatore, il cromato di potassio K_2CrO_4 , in quantità tali da rispettare il rapporto 1:2 tra indicatore e volume iniziale noto dell'eluato;
- il cromato di potassio è tale da conferire alla soluzione un colore giallo pallido;
- tenendo costantemente in agitazione il sistema, si è fatta titolare la soluzione con nitrato di argento $AgNO_3$ di normalità nota, inserito attraverso una buretta tarata, prestando attenzione al viraggio di colore da giallo-pallido ad arancio rosso-mattone in modo netto ed omogeneo. Il viraggio di colore avviene quando lo ione cloruro presente in soluzione precipita quantitativamente come cloruro di argento ($AgCl$) e si ha formazione di cromato di argento (Ag_2CrO_4), che conferisce alla soluzione il caratteristico colore rosso-mattone;
- appena si verifica il viraggio di colore, si chiude il rubinetto della buretta tarata e si legge su di essa la quantità di $AgNO_3$ aggiunta;

Per ricavare la quantità di cloruri, espressa in mg/l, presente in soluzione, è necessario effettuare le seguenti operazioni:

noti:

- V_{AgNO_3} volume del titolatore nitrato di argento letto sulla buretta (l)
- N_{AgNO_3} normalità del nitrato di argento (0.0935 mol/l)
- V_{Cl^-} volume dei cloruri presenti in soluzione, cioè il volume dell'eluato iniziale (l)

si ricava la normalità dei cloruri, espressa in mol/l nel caso di elementi con una sola carica, o numero di equivalenti di cloro, N_{Cl^-} , attraverso la formula seguente:

$$V_{AgNO_3} N_{AgNO_3} = V_{Cl^-} N_{Cl^-} = n_{equivalenti}$$

per ottenere il peso in grammi di cloro contenuto in ogni campione, si moltiplica il numero di equivalenti, appena ottenuto, per il peso molecolare (o peso formula) del cloro:

$$Grammi_{Cl^-} = N_{Cl^-} Pf_{Cl^-}$$

dove $P_f(Cl) = 35,45$ g/eq; massa equivalente e peso formula coincidono.

La prova è stata eseguita in triplo sulla frazione clinker.

2.3.1 pH

Di seguito si riportano la tabella e il grafico ad essa associato, con i valori di pH calcolati in doppio su ciascuna frazione granulometrica.

Tabella 9. pH misurato in doppio sull'eluato e valore medio per ciascuna frazione granulometrica

Campione			pH medio
Clinker	1	9.36	9.36
	2	9.36	
F. Rossa	1	10.25	10.265
	2	10.28	
F. Bianca	1	7.66	7.585
	2	7.51	
Carbone	1	6.97	6.955
	2	6.94	
Frazione intermedia	1	11.12	11.11
	2	11.1	
Cenere	1	12.34	12.345
	2	12.35	

pH delle diverse frazioni granulometriche

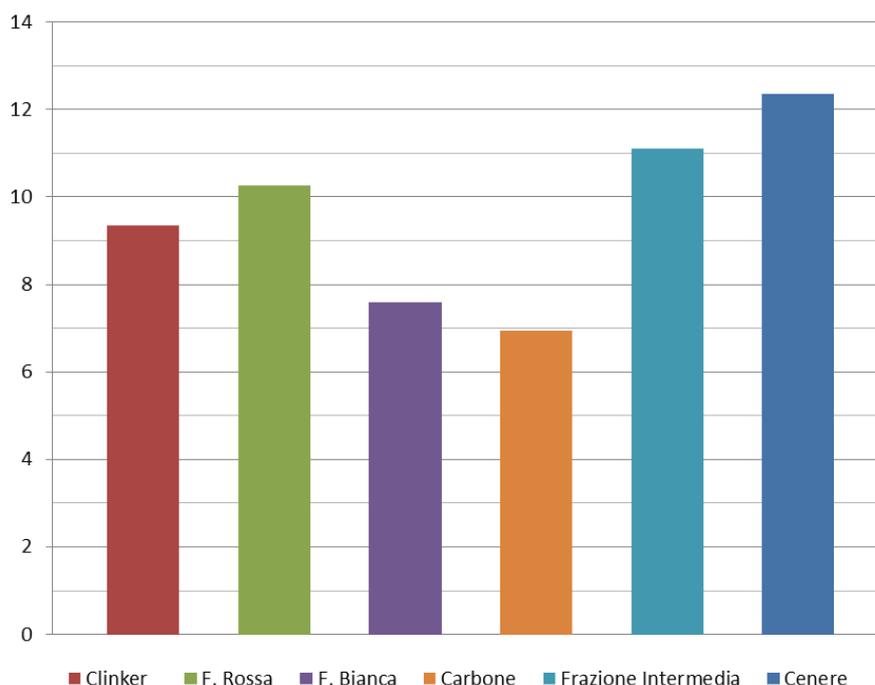


Figura 32. Valori medi di pH al variare delle diverse frazioni granulometriche.

Come si può notare dal grafico, il pH varia in funzione della diversa classe granulometrica considerata, passando da 7 nel carbone a 12 nella frazione più fine.

Valori di pH inferiori a 11 si riscontrano nel carbone, nel clinker, nella frazione bianca e rossa.

Al contrario, la frazione intermedia e la cenere presentano valori di pH superiori a 11. Per quanto riguarda la cenere, il valore di pH pari circa a 12, permette di ipotizzare la presenza di ossidi di calcio nel materiale. Tale ipotesi ha trovato un riscontro positivo anche dall'analisi XRD del campione, riportata nella sezione successiva.

2.3.2 Comportamento alla lisciviazione

Di seguito si riporta la tabella con i valori medi di concentrazione dei metalli misurati nell'eluato del test di cessione ed un confronto con i valori limite di normativa, relativi al conferimento in discarica per rifiuti inerti, secondo il Decreto Ministeriale 3/08/2005, e i limiti stabiliti per il recupero in procedura semplificata di rifiuti non pericolosi, in base al Decreto Ministeriale del 5/02/1998 e s.m.i..

Tabella 10. Concentrazioni medie dei metalli [mg/l] misurate nell'eluato del test di cessione (in verde sono mostrati i valori inferiori al limite di rilevabilità dello strumento utilizzato per le analisi; in rosso i valori superiori al limite per il conferimento in discariche per inerti e in blu i valori superiori al limite di riutilizzo) delle diverse frazioni granulometriche.

	F. Grossolana						Limiti smaltimento in discarica (D.M. 3/08/2005)	Limiti riutilizzo D. M. 5/02/98
	Clinker	F. Rossa	F. Bianca	Carbone	F.I.*	Cenere	Inerti	
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Li	0.007	0.008	0.009	0.095	<0.001	0.121	/	/
Pb	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.05	0.05
Al	0.777	1.193	2.045	<0.005	2.819	0.009	/	/
B	<0.1	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	/	/
Ba	<0.005	<0.005	0.007	<0.005	0.017	0.749	2	1
Ca	6.613	13.012	0.022	0.376	48.688	953.732	/	/
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.004	0.005
Cr	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.006	0.05	0.05
Cu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.2	0.05
Fe	0.135	<0.001	0.171	<0.001	<0.001	<0.001	/	/
K	5.934	6.344	10.608	17.044	4.461	24.569	/	/
Mg	0.619	0.992	0.181	0.231	0.108	<0.005	/	/
Mn	<0.001	<0.001	<0.001	0.014	<0.001	<0.001	/	/
Mo	0.037	0.022	0.026	0.099	0.263	0.413	0.05	/
Na	0.593	1.816	0.872	1.013	0.907	3.88	/	/
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	0.035	<0.01	<0.01	0.04	0.01
Sb	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	0.006	/
Si	3.066	7.998	7.327	3.933	7.61	0.36	/	/
V	<0.005	0.085	0.007	<0.005	0.003	<0.005	/	0.25
Zn	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.4	3
Cl-	65.2						80	100

* F.I. : Frazione Intermedia

Dalla tabella si evince che per il clinker, la frazione rossa e la frazione bianca le concentrazioni dei metalli lisciviati sono tutte inferiori ai limiti di legge sia per lo smaltimento in discarica di rifiuto inerte, che per il riutilizzo in procedura semplificata.

Per il carbone, la frazione intermedia e le ceneri si osserva che il molibdeno mostra concentrazioni superiori al limite per il conferimento in discarica di rifiuti inerti (0.05 mg/l) al diminuire della dimensione granulometrica, passando dalla frazione grossolana alla frazione fine. Probabilmente nella cenere, vi è una correlazione tra l'alto valore di pH e l'alto contenuto di molibdeno nel lisciviato. Per confermare tale ipotesi, potrebbe essere utile un test ANC per valutare la variazione della concentrazione lisciviata in funzione del pH.

Anche per il carbone si osserva che il nichel presenta una concentrazione superiore al limite per il riutilizzo in procedura semplificata (0.01 mg/l).

Il calcio presenta concentrazioni liscivate nel clinker, nella frazione rossa e intermedia, con valori pari a circa 6, 13 e 49 mg/l. Nella cenere si ha un aumento di quasi due ordini di grandezza, con un valore pari a circa 954 mg/l, mentre nel carbone e nella frazione bianca la concentrazione è inferiore all'unità.

2.4 Analisi diffrattometrica ai raggi X

In questa sezione si riportano i risultati dell'analisi ai raggi X condotta su ciascuna frazione granulometrica. Il diffrattometro usato per la sperimentazione è il Philips X'Pert PRO che utilizza il goniometro Bragg-Brentano. Il diffrattogramma che ne risulta presenta l'intensità in ordinate e l'angolo 2θ in ascisse. Per ottenere la caratterizzazione mineralogica del materiale analizzato, si procede al confronto tra i diffrattogrammi sperimentali ed i diffrattogrammi di alcuni composti, noti in letteratura. Ogni composto, infatti, è individuato da una particolare distribuzione dei picchi a cui è associata una determinata intensità. In questo modo, è possibile identificare le fasi cristalline presenti nei campioni analizzati.

2.4.1 Risultati sperimentali

Di seguito sono riportati i risultati dell'analisi mineralogica condotta su tutte le frazioni granulometriche. In tutti i diffrattogrammi si osserva un carattere iniziale amorfo, tipico di queste scorie, e la presenza in tutti i campioni di quarzo e mullite, in accordo con quanto mostrato in letteratura su scorie generate da diverse tecnologie di gassificazione (Aineto et al., 2005, 2006; Hlatshwayo et al., 2009; Bunt et al., 2012; Matjie et al., 2006, 2008; Skhonde et al., 2009; van Dyk et al., 2006).

- Clinker

L'analisi XRD del clinker ha mostrato un alto contenuto di quarzo, mullite ed ematite. Tale risultato conferma anche le analisi ottenute dalla composizione elementare, in cui si è osservata un'alta percentuale di silicio, alluminio e ferro. Si è osservata inoltre la presenza di picchi corrispondenti a nitruro di vanadio e solfuro di piombo, poco conforme ai dati presenti in letteratura.

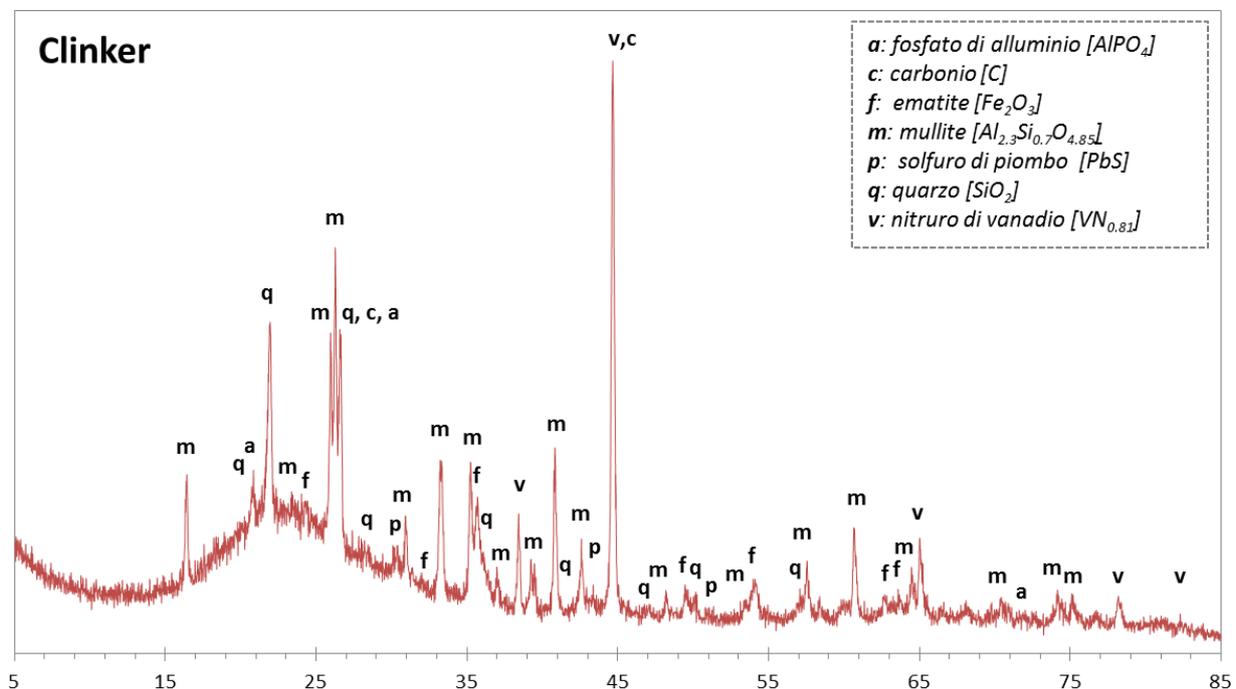


Figura 33. Analisi XRD del clinker

- Frazione rossa

Dall'analisi XRD sulla frazione rossa si evince la presenza di diversi composti del ferro, a conferma dell'ipotesi iniziale circa la separazione fatta sulla base del colore.

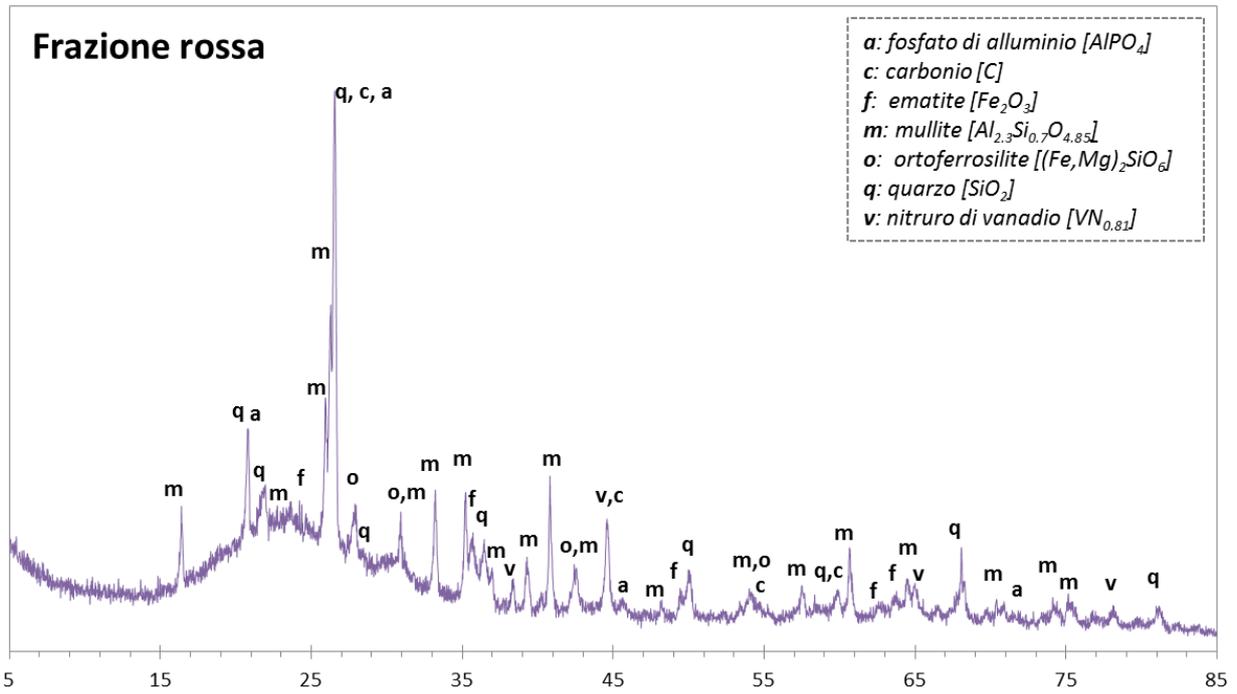


Figura 34. Analisi XRD della frazione rossa

- Frazione bianca

La frazione bianca presenta composti di silicio, alluminio, ferro e vanadio. Tra le fasi possibili che caratterizzano il picco più alto, si potrebbe escludere il carbonio, in quanto non risulta dalla analisi IC.

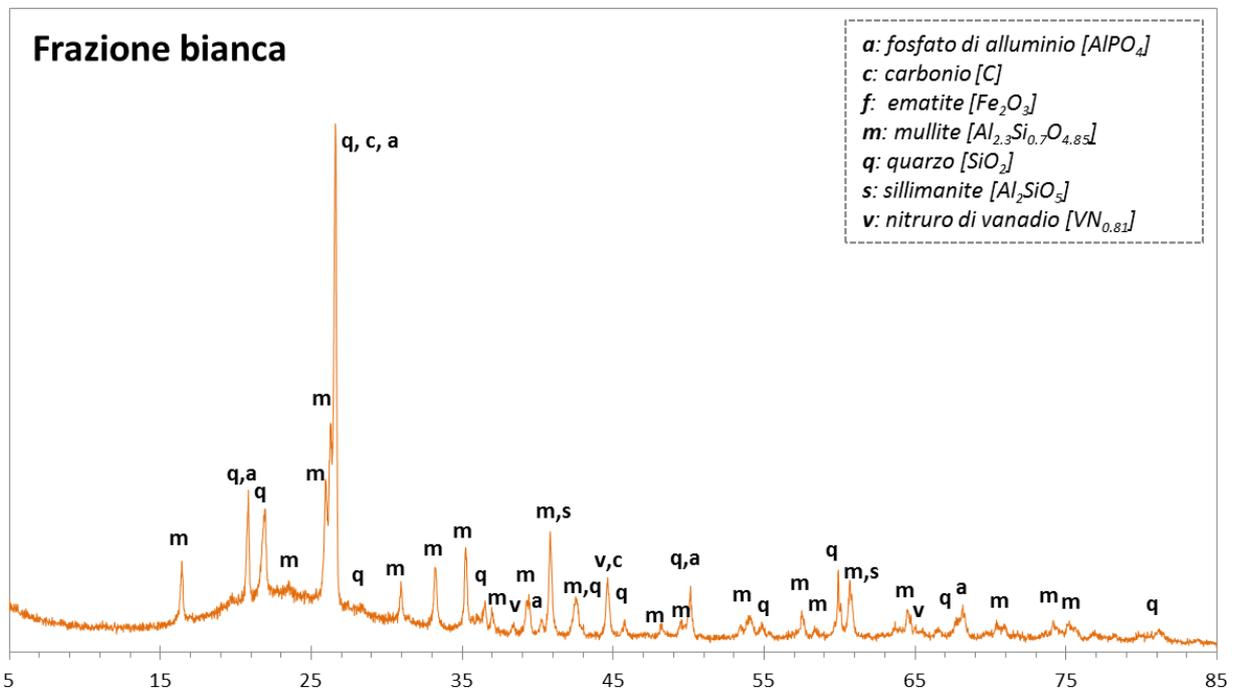


Figura 35. Analisi XRD della frazione bianca

- Carbone

Nel carbone si osservano picchi riconducibili a ossido di ferro (ematite) non presente nelle altre frazioni analizzate, mentre quarzo, ematite e mullite sono gli elementi più abbondanti.

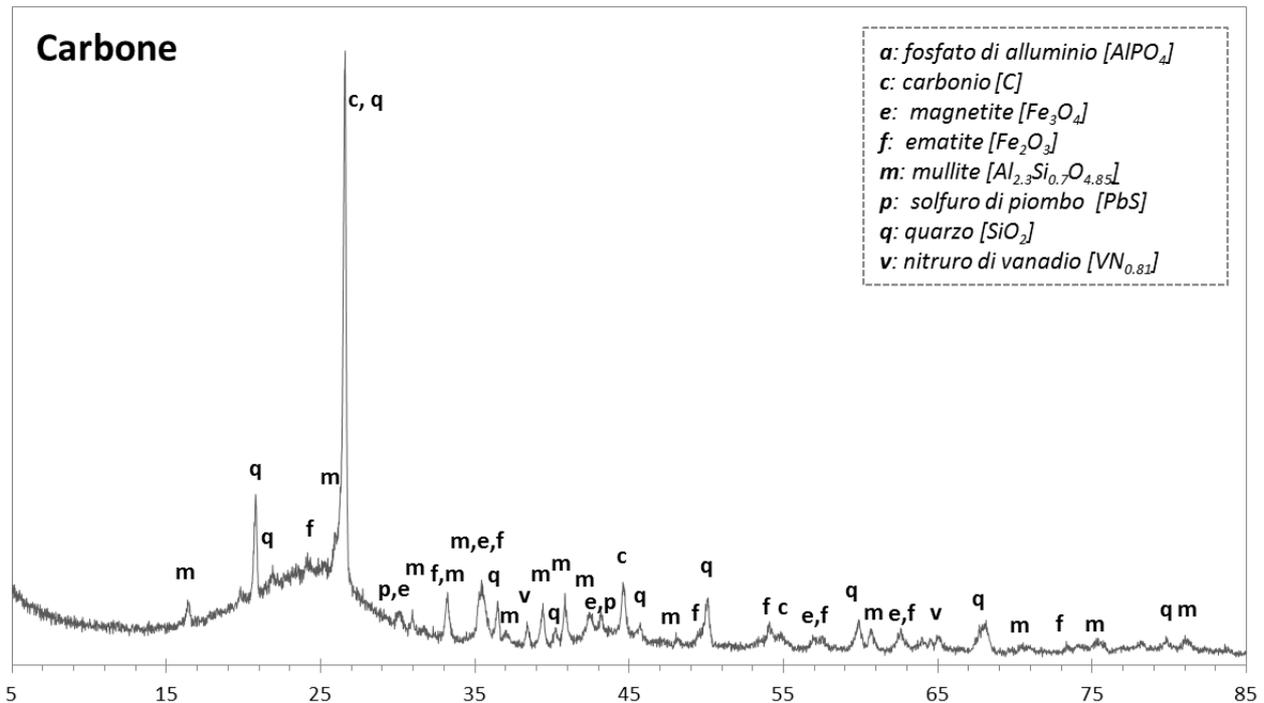


Figura 36. Analisi XRD del carbone

- Frazione intermedia

Nella frazione intermedia si osservano quasi tutti gli elementi che compongono le diverse frazioni grossolane: composti di alluminio, silicio e ferro, nonché carbonio. Questo risultato è legato al fatto che questa frazione è una miscela frantumata delle diverse frazioni che compongono la frazione grossolana.

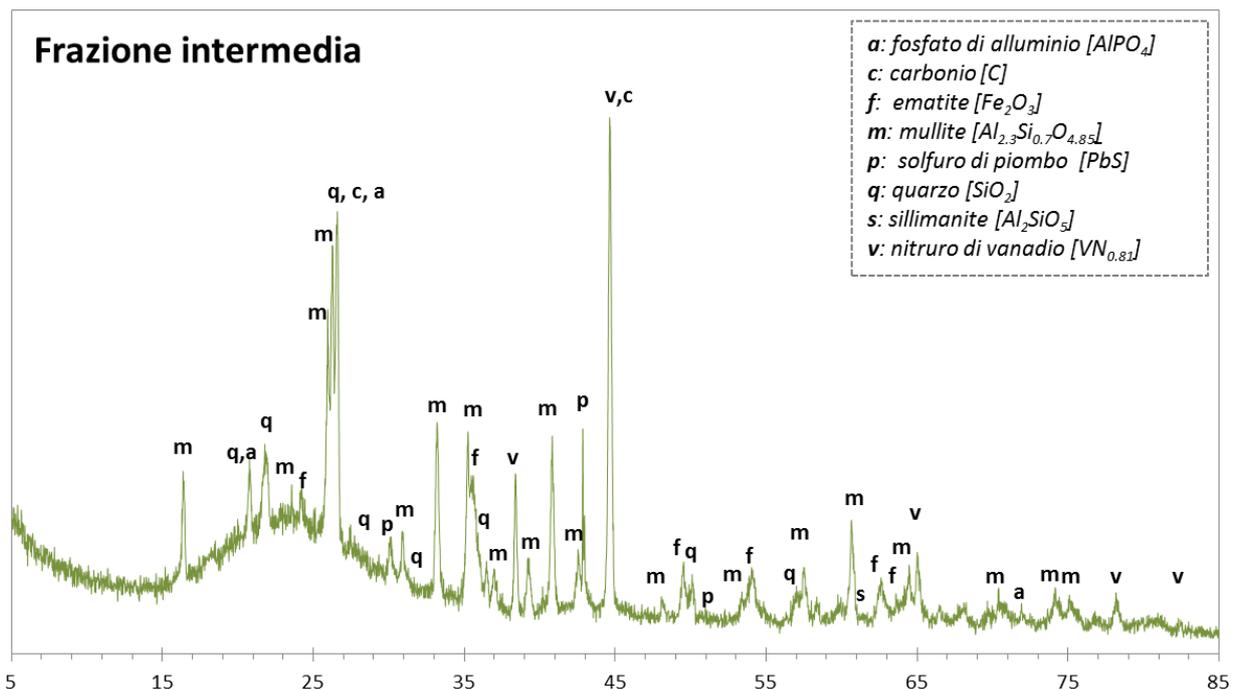


Figura 37. Analisi XRD della frazione intermedia

-Cenere

Il carattere amorfo della cenere è molto meno accentuato che nelle altre frazioni, dovuto probabilmente alla quasi totale assenza di composti vetrosi. E' opportuno inoltre osservare che in questa frazione, a differenza delle altre, sono presenti il carbonato e gli idrossidi di calcio, entrambi fasi reattive con la CO₂. Per questo motivo, la cenere è stata sottoposta al processo di carbonatazione, in modo da valutare l'uptake di CO₂ ottenibile.

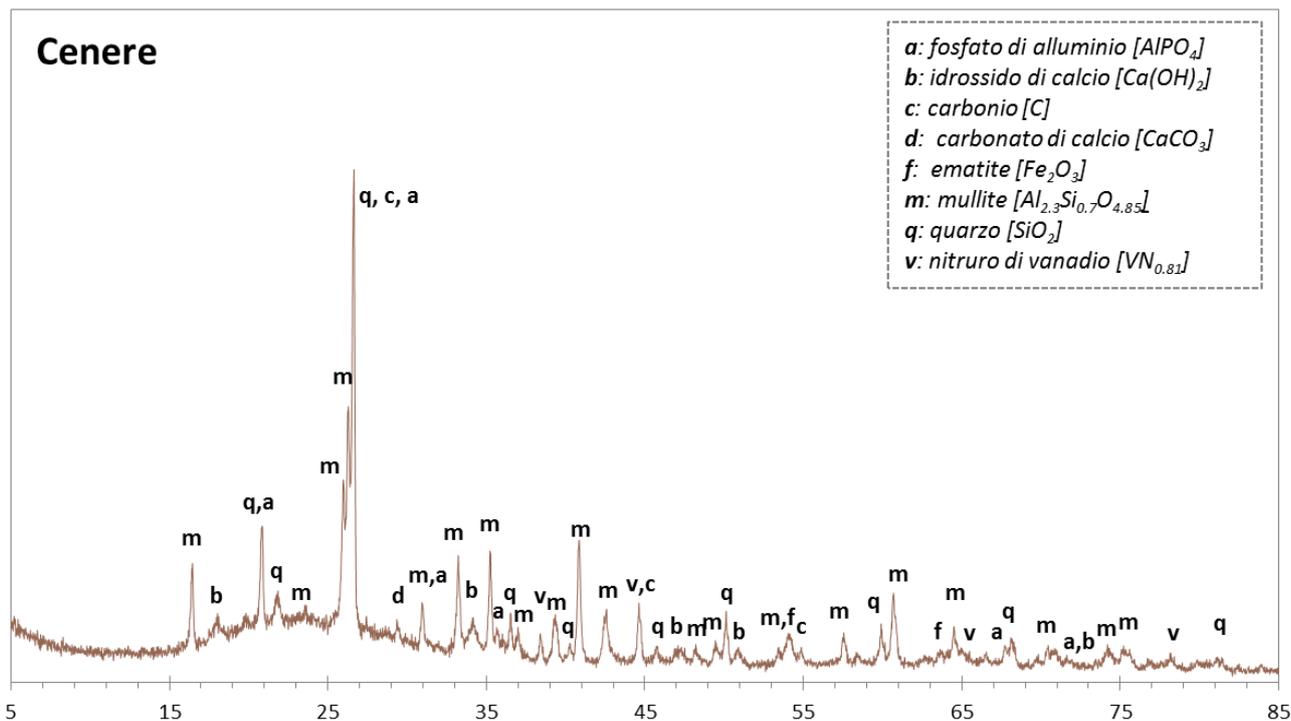


Figura 38. Analisi XRD della cenere

3. Prove sperimentali di carbonatazione

In questa sezione vengono presentati e discussi i risultati delle prove di carbonatazione accelerata effettuate sui residui di gassificazione a letto fisso del carbone. La route di processo selezionata è stata la route ad umido, adottando i seguenti parametri operativi:

- Temperatura = 50 °C
- Pressione CO₂ = 10 bar
- Rapporto liquido/solido = 0.3

I test di carbonatazione sono stati condotti a queste condizioni operative in quanto già sperimentate, e risultate ottimali, su scorie di acciaieria in precedenti accordi di collaborazione ENEA-UTV. Il materiale utilizzato in queste prove è stata la cenere, in quanto si è visto, dalle analisi all'XRD, che questa frazione è l'unica in cui sono presenti idrossidi di calcio suscettibili di reagire con la CO₂.

3.1 Procedure sperimentali

Nell'ambito dell'attività sperimentale di laboratorio sono state condotte, sui residui caratterizzati, prove di carbonatazione accelerata ad umido, allo scopo di individuarne le potenzialità in termini di sequestro di CO₂ e per valutare gli effetti della carbonatazione stessa sul comportamento ambientale delle scorie.

Le prove sono state realizzate ponendo il materiale umidificato in un reattore batch in atmosfera di CO₂ al 100%. La strumentazione utilizzata è stata la seguente:

- Bilancia di precisione
- Reattore in acciaio: con porta campione interno in teflon da 150 ml
- Bagno termostatico ad acqua;
- Termocoppia di tipo K;
- Bombola di CO₂ con purezza del 99,99%;
- Stufa;
- Essiccatore.

Le prove di carbonatazione sono state realizzate adottando la procedura di seguito descritta.

Per ogni prova sono stati realizzati 3 porta campioni di circa 2 cm di diametro, ottenuti tagliando e modellando opportunamente dei contenitori in alluminio più grandi. Ogni porta campione è stato successivamente pesato con una bilancia di precisione ottenendo così il peso della tara (P_{tara}) e sullo stesso è stato disposto il quantitativo di materiale prescelto ($P_{campione}$) nel nostro caso sempre 1 grammo. Per umidificare i campioni con acqua demineralizzata (distillata) è stata utilizzata una micropipetta. Il quantitativo di acqua aggiunto è espresso attraverso il rapporto in peso (L/S) con il quantitativo di materiale utilizzato per ogni singolo campione.

Si illustrano di seguito (Figura 39) una fotografia dei campioni preparati per una delle prove. I tre campioni contrassegnati da un numero, sono stati posti, dall'alto verso il basso, su di una struttura verticale in fil di ferro, dotata di tre ripiani (Figura 40) che viene inserita nel reattore in acciaio.



Figura 39. Campioni preparati per una delle prove.



Figura 40. Struttura verticale in fil di ferro.

Prima di inserire la struttura in fil di ferro nel reattore sul fondo di quest'ultimo è stato posto un tappo di plastica di bottiglia contenente acqua distillata satura di cloruro di sodio (NaCl) per fissare il valore dell'**umidità relativa della miscela gassosa ad un valore pari a circa il 75%**.

Inseriti quindi la soluzione salina e la struttura in fil di ferro con i tre campioni, si è provveduto alla chiusura ermetica del reattore e alla sua immersione in un bagno termostatico ad una temperatura prestabilita.

Al raggiungimento della temperatura stabilita, misurata all'interno del reattore tramite una termocoppia, dopo aver effettuato 3 flussaggi ad 1 bar per liberare il volume del reattore dall'aria atmosferica, si è proceduto all'apertura della valvola del riduttore di pressione della bombola di CO₂, fino all'ottenimento del desiderato valore di pressione.

Per studiare le cinetiche di reazione dei materiali sono state svolte prove ai seguenti tempi (t_r): **1h, 2h, 4h, 8h**.

Al termine di ogni prova, i campioni estratti dal reattore sono stati nuovamente pesati (**Pumido**) e successivamente messi in stufa a 105°C per circa un giorno. Dopo essere stati raffreddati in essiccatore sono stati pesati nuovamente per determinare il peso secco dopo carbonatazione (**Psecco**).

Di seguito viene riportato un frammento del foglio di calcolo excel (Tabella 11) esplicativo delle modalità con cui sono stati annotati i risultati delle prove sopra descritte.

Tabella 11. Frammento del foglio di calcolo excel.

Genere (T=50 °C; L/S=0.3; P=10 bar; t=1h)					
	Tara	Peso	Peso carbonatate	Peso secco	Aumento in peso
	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]
Campione 1	0,4404	1,0017	1,1928	1,0014	-0,029949087
Campione 2	0,4641	1,006	1,2159	1,0051	-0,089463221
Campione 3	0,433	1,0031	1,2262	1,0024	-0,069783671

Oltre all'aumento in peso percentuale, per ogni prova si è proceduto al calcolo della CO₂ sequestrata. Per stimare l'aumento di contenuto di CO₂ a seguito della carbonatazione, è stato misurato il contenuto di carbonio inorganico nel materiale dopo il trattamento mediante l'analizzatore TC-IC. Si è successivamente riportato questa percentuale a quella corrispondente di CO₂, rapportando i pesi molecolari. La CO₂ contenuta nel materiale carbonatato è stata poi detratta del quantitativo iniziale presente nel residuo per calcolare il valore del sequestro di CO₂ netto ottenuto (CO₂ uptake):

$$CO_2 \text{ uptake} [\%] = \frac{CO_2 \text{ final} [\%] - CO_2 \text{ initial} [\%]}{100 - CO_2 \text{ final} [\%]} \cdot 100$$

3.2 Risultati

Vengono di seguito riportate sia il contenuto iniziale di CO₂ presente nella cenere (Tabella 12), che i risultati, mediati su tre campioni, relativi alle prove di carbonatazione effettuate (Tabella 13).

Tabella 12. Contenuto di carbonio inorganico, carbonato di calcio e CO₂ presenti nella cenere tal quale.

Condizioni iniziali		
IC [%]	CaCO ₃ [%]	CO ₂ [%]
0.110	0.913	0.402

Tabella 13. Risultati delle prove di carbonatazione a diversi tempi

Condizioni operative				Aumento in peso [%]	IC [%]	CaCO ₃ [%]	CO ₂ finale [%]	CO ₂ uptake [%]
T [°C]	P [bar]	L/S [kg/kg]	t [h]					
50	10	0.3	1	-0.063	0.312	2.596	1.142	0.749
50	10	0.3	2	0.117	0.317	2.644	1.163	0.770
50	10	0.3	4	0.137	0.352	2.930	1.289	0.899
50	10	0.3	8	0.273	0.339	2.821	1.241	0.850

La percentuale di carbonio inorganico presente nelle ceneri aumenta nella prima ora, passando dal valore iniziale di 0.11 a 0.31. Successivamente i valori di carbonio inorganico non subiscono variazioni significative, collocandosi ad un valore di plateau, come illustrato anche in Figura 41, dove i dati di carbonio inorganico sono stati convertiti in termini di uptake di CO₂. Infatti, il valore massimo di uptake si raggiunge dopo un'ora di carbonatazione, con un valore pari a circa 0.7-0.8%, che non cambia sostanzialmente nell'intervallo temporale investigato. Questo risultato porta a concludere che in realtà non sia presente un elevato contenuto di fasi di calcio reattive nella cenere. La ridotta frazione di calcio presente è presumibilmente costituita da ossidi e idrossidi di calcio, che reagiscono nella prima ora.. Questa ipotesi dovrebbe essere confermata da un'analisi XRD sui campioni di cenere carbonatata, in modo da verificare la riduzione o scomparsa dei picchi corrispondenti a ossidi e idrossidi.

Cinetica di carbonatazione della cenere

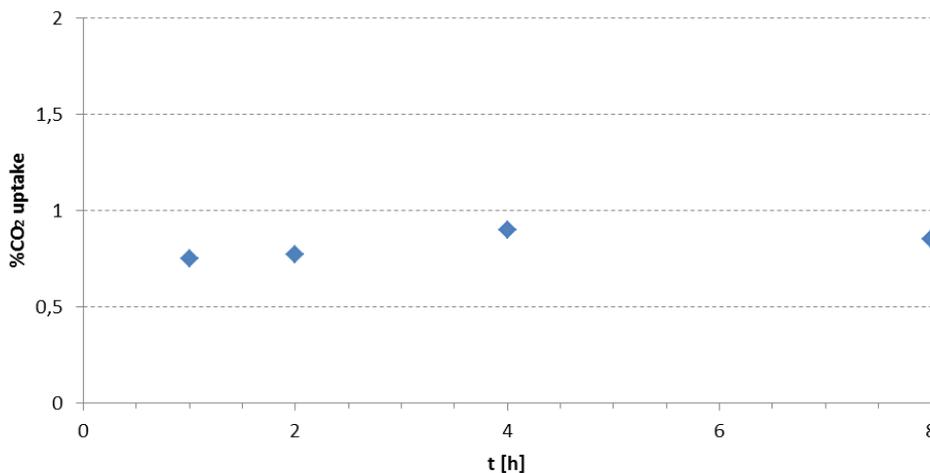


Figura 41. Cinetica di carbonatazione della cenere (T=50 °C; p=10 bar; L/S=0.3)

4. Prove sperimentali di granulazione

La granulazione, altrimenti conosciuta come pellettizzazione, è un processo di agglomerazione delle particelle in aggregati di dimensioni maggiori e semipermanenti, mediante l’aggiunta di un legante liquido che permetta l’aggregazione delle stesse all’interno di reattori rotanti, letti fluidi, ed altri reattori in grado di miscelare in modo efficiente le particelle ed il legante (Iveson et al., 2001). La granulazione trova numerose applicazioni a livello industriale, in particolare nei processi di produzione di sostanze utilizzabili in ambito agricolo, produzione di detersivi, di sostanze farmaceutiche e nel settore chimico. E’ proprio in quest’ultimo ambito che si stima che il 60 % dei prodotti sono realizzati sotto forma di particolati, mediante processi vari di granulazione, e circa il 20 % degli ingredienti è costituito da polveri (Iveson et al., 2001). E’ quindi evidente come un processo del genere comporti numerosi vantaggi legati soprattutto ad una ridefinizione delle proprietà delle particelle; alcuni dei quali sono elencati nella Tabella 14.

Tabella 14. Vantaggi del processo di granulazione (da Iveson et al., 2001).

Vantaggi
Riduzione della produzione di polveri
Miglioramento della densità del materiale
Miglioramento delle proprietà meccaniche e ambientali dei materiali sottoposti a granulazione
Produzione di granulati con una composizione uniforme
Migliora le performance, ad esempio migliorando la disintegrazione dei granuli, attraverso la cattura al loro interno di polveri

Nel caso della granulazione di residui ottenuti da flussi industriali, è possibile includere questo processo nel ciclo di vita del materiale, favorendone così la stabilizzazione di sostanze pericolose e/o tossiche in esso contenute. A seguito di un trattamento di questo tipo, il materiale granulato può essere riutilizzato, ad esempio nell’ambito delle costruzioni, come aggregato o come materiale di riempimento in discariche. In

alternativa, se non dovesse rispettare le caratteristiche meccaniche adeguate, questo materiale presenterà comunque delle buone caratteristiche ambientali, quali la ridotta presenza di polveri, o il miglioramento al comportamento alla lisciviazione. E' comunque evidente che, la possibilità di reimmettere nel ciclo di produzione un materiale di scarto dell'industria risulti un altro dei vantaggi ottenibili attraverso la granulazione.

Di seguito vengono esposti i parametri che, sulla base dei dati sperimentali di letteratura, sono risultati essere i più importanti nei meccanismi di granulazione. Questo processo, applicato generalmente su un materiale fine, avviene in presenza di legante, che rappresenta l'elemento liquido in grado di permettere i legami chimico-fisici tra le suddette particelle, e il reattore, ovvero la struttura in cui avviene il processo. Sulla base di questi tre elementi, fondamentali in fase sperimentale per garantire una corretta granulazione, si possono individuare i principali parametri operativi che influenzano il processo.

Proprietà tipiche dei granuli

Porosità: all'interno di un granulatore, i granuli sono soggetti ad agitazione che comporta numerose collisioni con altri granuli e con le pareti del reattore. La porosità pertanto, sarà influenzata da queste collisioni, che a loro volta sono la causa della consolidazione tra i granuli, come verrà spiegato in seguito. La porosità condiziona inoltre la forza e la deformabilità dei granuli e la saturazione liquida, che hanno un'elevata influenza sui meccanismi di crescita degli stessi (Iveson et al., 1998).

Distribuzione granulometrica: la distribuzione iniziale dei granuli è fondamentale in quanto da questa dipende la crescita delle particelle. Se ad esempio il sistema è costituito da granuli con una distribuzione fine e ampia, esso tende a crescere più lentamente. Allo stesso tempo, la morfologia e la distribuzione delle particelle influenzano la minima porosità raggiunta dal sistema (Iveson et al., 2001).

Proprietà meccaniche: la capacità del materiale granulato di resistere a sollecitazioni esterne permette di valutare se è possibile riutilizzare lo stesso in applicazioni civili.

Proprietà del legante

Quantità: il quantitativo di legante rappresenta un parametro chiave nella crescita e consolidazione dei granuli, in quanto si è visto che l'incremento della quantità di leganti a bassa viscosità (come ad esempio l'acqua), incrementa la velocità iniziale di consolidazione dei granuli (Kapur e Fuerstenau, 1969; Iveson et al., 1998). Va comunque sottolineato che, in funzione delle caratteristiche del materiale sottoposto a granulazione, vi sarà un limite oltre il quale il sistema diventa una sorta di fango, rendendolo così inefficiente ad ottenere dei risultati efficaci.

Viscosità: la viscosità ha un'influenza sia sulla velocità con la quale i granuli consolidano, che sul valore della minima porosità raggiunto dal sistema. Essa inoltre, come Iveson et al. (1998) hanno dimostrato, incide in maniera diretta sul quantitativo di legante immesso nel sistema, in quanto per bassi contenuti di legante, i leganti viscosi consolidano meglio di quelli non viscosi. Mentre, per alti quantitativi, leganti viscosi provocano una minore consolidazione che i non viscosi. Un altro effetto studiato della viscosità è legato al fatto che essa ha una forte influenza sulla deformazione dei granuli, come mostrato a seguito di esperimenti condotti da Iveson et al. (1996).

Modalità di immissione: questo parametro è stabilito dallo sperimentatore ed influenza sia la crescita dei granuli che il contenuto di legante immesso nel sistema.

Proprietà del reattore

Velocità: La velocità del reattore influenza sia la forza dei granuli che la velocità con la quale si ha consolidazione (Ennis et al., 1991). Incrementando la velocità con la quale si realizza il processo, e quindi applicando esternamente una sufficiente quantità di energia cinetica, è possibile però influenzare e controllare la distribuzione finale delle particelle, a causa di fenomeni quali rottura e attrito delle stesse sia con le pareti del reattore che con le altre particelle. In genere questi fenomeni sono stati riscontrati in granulatori ibridi e con maggiori potenze. (Iveson, 2001).

Geometria: la geometria del reattore gioca un importante ruolo in quanto in funzione di essa si possono avere uniformità o meno nella distribuzione finale delle particelle. A livello industriale e sperimentale sono

stati sviluppati diversi reattori, di cui si parlerà in seguito, i cui contributi al processo di granulazione sono differenti, in funzione delle singole caratteristiche. Si avranno pertanto reattori con geometria di sezione circolare o cilindrica, con strutture aggiuntive, come una o più lame interne al reattore, con maggiore o minore inclinazione, il cui obiettivo è favorire influenzare la frequenza di collisione delle particelle, introducendo complesse perturbazioni al sistema. (Tardos et al., 1997).

4.1 Procedura sperimentale

Il processo di granulazione è stato applicato sulla cenere, in quanto, essendo l'unica frazione non sottoposta al processo di macinazione, non richiede, soprattutto nell'ottica di applicazioni su larga scala, un processo di trattamento intermedio. Inoltre, essendo la cenere l'unica frazione con un valore superiore ai limiti per il conferimento in discarica di rifiuti inerti (vedi il molibdeno), la granulazione può essere adottata come processo di stabilizzazione dei contaminati, mediante valutazione del rilascio degli stessi dopo la formazione di aggregati. A causa del ridotto quantitativo di materiale a disposizione per condurre diverse prove di granulazione al fine di ottimizzare il processo di granulazione, è stata effettuata una prova qualitativa di valutazione sia del rapporto liquido/solido, che della capacità del materiale a granulare.

Il reattore utilizzato nelle prove di granulazione condotte in laboratorio è costituito dalle seguenti parti:

- Corpo centrale cilindrico in acciaio inox con diametro = 31 cm ed altezza = 22 cm. (Figura 42).
- Motore necessario per la rotazione del reattore, a velocità variabile e controllabile dall'operatore mediante apposita manopola.
- Possibilità di inclinazione del sistema.
- Lama in grado di favorire il processo di granulazione all'interno del granulatore.



Figura 42. Corpo cilindrico centrale del reattore di granulazione.

I parametri operativi utilizzati durante la prova sono stati i seguenti:

- Inclinazione del reattore = 50°
- Velocità del sistema = 24 rpm

La prova è stata inoltre eseguita utilizzando il 40% di cemento.

La procedura seguita per la ricerca delle condizioni ottimali negli esperimenti sulle scorie condotti in laboratorio ha previsto una sequenza di fasi. Il campione è stato dapprima pesato e disposto all'interno del granulatore. In seguito, è stato pesato il liquido (acqua distillata) contenuto in appositi contenitori spray in grado di distribuirlo uniformemente all'interno del granulatore. Una volta regolata la velocità e

l'inclinazione, è stato fatto partire il timer e ad intervalli regolari è stata aggiunta acqua al sistema utilizzando lo spray, cercando di individuare visivamente il raggiungimento delle condizioni ottimali. Avendo osservato una crescita dimensionale delle particelle dopo soli 4 minuti, si è ritenuto opportuno prelevare un quantitativo rappresentativo di materiale a tempi regolari in modo da valutare l'incremento dimensionale delle particelle nel tempo e all'aumentare del rapporto liquido solido.

Le condizioni di partenza della prova sono riportate nella tabella seguente.

Tabella 15. Condizioni iniziali di granulazione

Peso cenere [g]	120.2
Peso cemento [g]	79.8
Totale granulato [g]	200
% cemento	40%

4.2 Risultati sperimentali

A seguito della prova di granulazione con cenere e cemento al 40%, si è ottenuto un rapporto liquido/solido ottimale compreso tra 0.2 e 0.4. I risultati delle curve granulometriche effettuate sui campioni prelevati a diversi tempi durante l'esperienza, in funzione della modalità di crescita dei granuli, sono riportati nel grafico seguente.

Curve granulometriche ottenute dalla granulazione della cenere

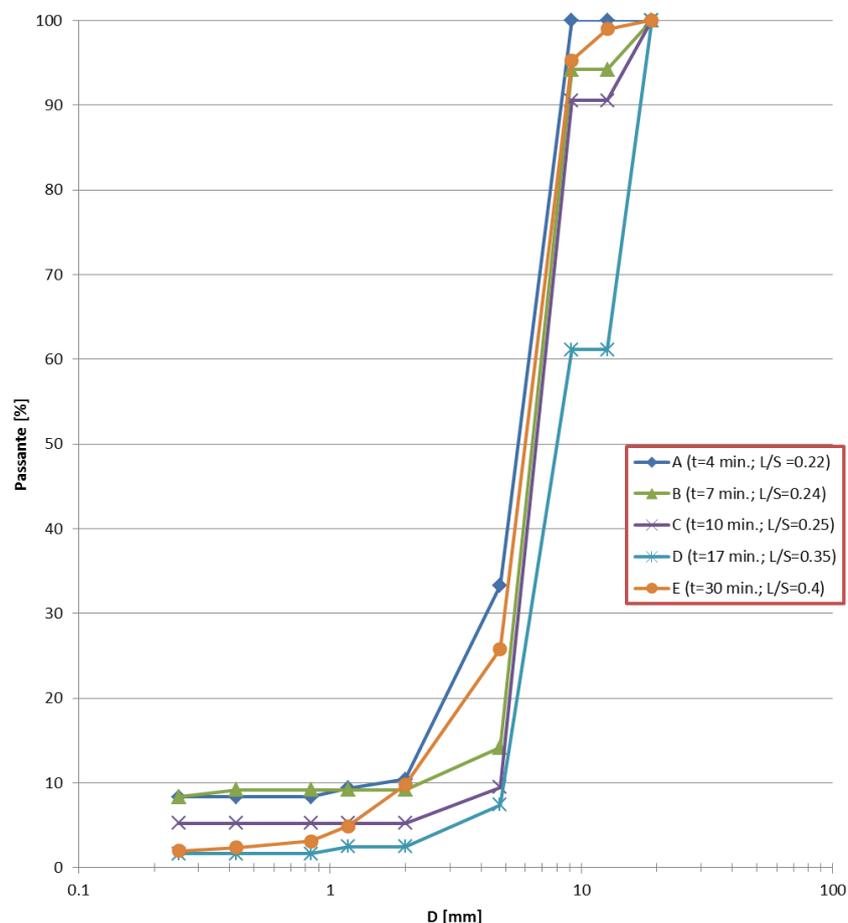


Figura 43. Curve granulometriche ottenute dalla granulazione della cenere.

La cenere iniziale sottoposta a granulazione presenta una dimensione complessiva inferiore a 0.25mm, con una dimensione media compresa tra 0.12 e 0.15 mm.

Durante la fase di granulazione, il sistema ha evidenziato una rapida aggregazione, con formazione dei granuli dopo 4 minuti e con bassi rapporti liquido/solido. In realtà, all'aumentare del tempo e del contenuto d'acqua nel sistema, non si sono osservate grandi variazioni dimensionali delle particelle, per cui la prova è stata interrotta dopo circa 30 minuti. Dalle curve granulometriche si evince che la dimensione media, rimasta invariata durante la prova, è pari a circa 5 mm, con un incremento di un ordine di grandezza rispetto al materiale iniziale (vedi figura seguente). Inoltre si osserva una riduzione del contenuto di fini nel materiale prelevato a 30 minuti, indice di una completa granulazione.



Figura 44. Granuli formati a diversi tempi di granulazione; confronto con la dimensione della cenere iniziale

Questo primo risultato è molto incoraggiante in quanto ha dimostrato che la cenere è un materiale dalle buone proprietà agglomeranti. Sono comunque necessari ulteriori esperimenti, per valutare il comportamento del materiale al variare dei parametri operativi (contenuto di cemento, rapporto liquido/solido, tempi di granulazione).

Conclusioni

Le attività svolte nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e UTV hanno riguardato la caratterizzazione dei residui provenienti da impianti di gassificazione di carbone. In particolare, in attesa dell'avviamento dell'impianto dimostrativo Zecomix, sono state investigate le caratteristiche di residui provenienti da un impianto pilota di gassificazione a letto fisso di Sotacarbo. Sulla base delle caratteristiche chimiche, fisiche ed ambientali dei residui stessi, sono state effettuate valutazioni sulle diverse opzioni potenziali di riutilizzo, alcune delle quali sono state testate mediante prove di laboratorio. Lo studio sperimentale è stato preceduto da uno studio di letteratura, finalizzato ad identificare le potenziali opzioni di riutilizzo delle scorie di gassificazione. Tale studio ha consentito di evidenziare che le caratteristiche dei residui, e le conseguenti opzioni di riutilizzo, dipendono fortemente dalla tecnica di gassificazione (letto fisso, letto trascinato, letto fluido), dalle condizioni operative applicate e dal tipo di carbone utilizzato. Inoltre, trattandosi di materiali tipicamente eterogenei, sia per dimensione che per caratteristiche chimico-fisiche, è prassi comune procedere ad una separazione dei residui in diverse frazioni maggiormente omogenee.

Il campione di scorie è stato suddiviso in tre frazioni granulometriche (grossolana, intermedia e fine). La frazione grossolana è stata inoltre suddivisa in quattro frazioni (clinker, frazione rossa, frazione bianca e carbone) con diverse caratteristiche. Il clinker è risultata la frazione più abbondante, pari al 50% in peso del peso del campione di residui, la frazione intermedia rappresenta il 22%, mentre la cenere è pari al 13 % rispetto al totale. La restante parte è costituita dalle frazioni rossa bianca e dal carbone.

L'analisi del carbonio inorganico e organico condotta su tutte le frazioni ha mostrato alti valori di carbonio organico, pari al 47%, per il carbone, indice di una buona separazione di questa frazione dal resto del campione. Visto l'alto contenuto di carbonio, il carbone incombusto potrebbe essere ricircolato in testa all'impianto.

Il contenuto di carbonio inorganico è invece rilevante solo per la cenere, con un valore pari a 0.1%.

Le concentrazioni misurate negli eluati del test di cessione, confrontati con i limiti stabiliti per il conferimento in discarica per inerti (D.M. 03/08/2005) e con i limiti per il recupero in procedura semplificata di rifiuti non pericolosi (D.M. 05/02/1998), hanno mostrato che, per tutti gli elementi, sono rispettati i limiti suddetti, tranne nel caso del molibdeno per il carbone, la frazione intermedia e la cenere, la cui concentrazione supera il limite per il conferimento in discarica per rifiuti inerti. E', pertanto, opportuno effettuare ulteriori test, quali l'ANC, per valutare la dipendenza della lisciviazione di tale metallo in funzione del pH.

Dai risultati dell'analisi elementare sul clinker si evince che il silicio e l'alluminio sono gli elementi più abbondanti, in accordo con gli studi di letteratura su scorie provenienti da diversi impianti di gassificazione del carbone (Matjie et al., 2006; Acosta et al., 2001)

L'analisi XRD ha evidenziato un carattere amorfo e un contenuto di quarzo e mullite comune per tutte le frazioni. E' interessante osservare la presenza di idrossidi e carbonati di calcio nella cenere, confermati anche dal valore elevato di pH (pH = 12). Questa frazione è stata dunque valutata di potenziale interesse per il riutilizzo in processi di carbonatazione e, vista la dimensione granulometrica inferiore a 250 µm, tale frazione è stata considerata anche di interesse per un processo di granulazione finalizzato alla produzione di aggregati.

I test di carbonatazione sulla cenere, condotti a condizioni operative già sperimentate su scorie di acciaieria in precedenti accordi di collaborazione ENEA-UTV (T=50°C, rapporto L/S=0.3 kg/kg, p=10 bar), hanno evidenziato rese molto limitate, con uptake di anidride carbonica inferiori all'1%. Si può pertanto concludere che il riutilizzo in processi di carbonatazione non sia di particolare interesse.

Al contrario, le prove di granulazione condotte sulle ceneri, utilizzando cemento come legante (40% in peso della miscela), hanno dimostrato la possibilità di ottenere un materiale di dimensione granulometrica di

potenziale interesse come aggregato. La dimensione media dell'aggregato prodotto è pari a circa 5 mm, un ordine di grandezza maggiore rispetto a quella del materiale di partenza. Ulteriori prove di granulazioni sarebbero comunque necessarie per ottimizzare il processo, variando sia il contenuto d'acqua, che nella prova condotta era compreso tra 0.2 e 0.4, che la percentuale di cemento.

In conclusione, i risultati ottenuti, sebbene limitati ad un campione rappresentativo di una sola tipologia di gassificatore (a letto fisso), hanno consentito di evidenziare i seguenti punti:

- il potenziale riutilizzo dei residui di gassificazione richiede una preventiva classificazione (quanto meno dimensionale), che consenta di individuare frazioni omogenee;
- La frazione grossolana, in prevalenza costituita da clinker (silico-alluminati) può essere sottoposta a sinterizzazione per la produzione di aggregati leggeri; la frazione carboniosa può essere invece ricircolata all'impianto di gassificazione;
- La frazione fine (cenere) può essere sottoposta a processi di granulazione per la produzione di aggregati;
- La frazione intermedia non può essere utilizzata tal quale, ma richiede eventuali ulteriori step di separazione, eventualmente sfruttando la diversa densità delle componenti presenti.

Appendice

Il gruppo di ricerca di Ingegneria Sanitaria Ambientale (ISA) del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica dell'Università degli studi di Roma "Tor Vergata", è formato da ricercatori che operano sia sul fronte della didattica universitaria, con diversi corsi di settore, sia su quello della ricerca scientifica, con risultati riconosciuti a livello nazionale ed internazionale.

I principali argomenti di ricerca sono:

Cattura, stoccaggio e utilizzo di CO₂;
Bonifica e gestione di siti contaminati e dismessi;
Valorizzazione di residui industriali;
Trattamento e gestione di rifiuti solidi;
Analisi del Ciclo di Vita (LCA);
Trattamento delle acque.

Il Laboratorio di Ingegneria Ambientale, struttura operativa del gruppo di ricerca, è dotato di strumentazioni di ultima generazione, che permettono di realizzare un'ampia gamma di analisi chimiche, fisiche e ambientali e di effettuare prove di fattibilità finalizzate allo sviluppo di processi di trattamento applicabili a diverse matrici ambientali. Tutto il personale strutturato fa parte dell'Associazione Nazionale di Ingegneria Sanitaria Ambientale (ANDIS) e del gruppo italiano di Ingegneria Sanitaria Ambientale (GITISA).

Il gruppo è stato ed è tuttora coinvolto in numerosi progetti di ricerca nazionali ed internazionali. In particolare, oltre alla partecipazione negli ultimi anni all'accordo di programma sulla ricerca per il sistema elettrico, si segnala la partecipazione al Progetto Europeo FP7: Holistic Management of Brownfield Regeneration (HOMBRE) (Gennaio 2011 – Gennaio 2015), al Progetto Europeo Life+: UPGAS-LOW CO₂ (Gennaio 2010 - Giugno 2012) ed in passato al Progetto PRIN: Processi innovativi biologici e chimico-fisici e tecniche di monitoraggio per la bonifica di suoli inquinati (Novembre 2004 - Novembre 2006). Inoltre, si segnalano attività di ricerca applicata nell'ambito di numerosi progetti di ricerca su tecnologie di bonifica in-situ e approcci innovativi di analisi di rischio finanziati dal gruppo ENI, attività nel campo della gestione dei rifiuti, finanziati dal gruppo AMA e nel campo del trattamento acque, finanziate dal gruppo ACEA. Infine, il gruppo di ricerca è promotore della rete sulla gestione e bonifica di siti contaminati (www.reconnet.net) ed è membro del CO₂ club (www.co2club.it).

Riferimenti bibliografici

- Acosta A., Aineto M., Iglesias I., Romero M., Rincon J. Ma. (2001). "Physico-chemical characterization of slag waste coming from GICC thermal power plant". *Materials Letters* 50, 246-250
- Acosta A., Iglesias I., Aineto M., Romero M., Rincon J. Ma. (2002). "Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks(by pressing) for use in building bricks manufacturing" *Waste Management* 22, 887-891
- Aineto M., Acosta A., Rincon J. M., Romero M. (2005). "Production of lightweight aggregates from coal gassification fly ash and slag". Conference: World of coal ash (WOCA).
- Aineto M., Acosta A., Rincon J. Ma, Romero M. (2006). "Thermal expansion of slag and fly ash from coal gasification in IGCC power plant". *Fuel* 85 2352-2358
bottom gasification – utilization of HT-XRD and FactSage modeling". *Minerals Engineering* 19, 1126-1135
- Bunt J. R., Waanders F. B., Schobert H. (2012). "Behaviour of selected major elements during fixed-bed gasification of South African bituminous coal". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93, 85-94
- Cheeseman C.R., Makinde A., Bethanis S. (2005). "Properties of lightweight aggregate produced by rapid sintering of incinerator bottom ash". *Resources, conservation and Recycling* 43, 147-162
- Chen L-M., Chou M-M., Chou S. J., Stucki J. W. (2009), Producing fired bricks using coal slag from a gasification plant in Indiana". Conference: World of coal Ash (WOCA).
- Decreto Ministeriale 3/08/2005. "Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica".
- Decreto Ministeriale 5/02/1998. "Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22».
- Douglas F., Chugh Y. P. (2006). "Feasibility of utilizing integrated gasification combined cycle (igcc) byproducts for novel materials development". Final Report for National Energy Technology Laboratory.
- Ennis B. J., Tardos G., Pfeer. R. (1991). "A microlevel-based characterization of granulation phenomena." *Powder Technology* 65, 257-272.
- Galhetas M., Lopes H., Freire M., Abelha P., Pinto F., Gulyurtlu I. (2012). "Characterization, leachability and valorization through combustion of residual chars from gasification of coals with pine". *Waste Management* 32, 769-779
- Garcia Cortes C., Tzimas E., Peteves S. D. (2009) "Technologies for Coal based Hydrogen and electricity co-production power plants with CO₂ capture". JRC Scientific and Technical Report
- Gluskoter H. J. (1975). "Mineral matter and trace elements in coal". *Trace elements in fuel*.
- Gupta S.K., Wall T.F., Creelman R.A., Gupta R.P (1996). "Ash fusion temperatures and the transformations of coal ash particles to slag". *Fuel Processing Technology* 56, 33-43
- Hlatshwayo T. B., Matjie R. H., Li Z., Ward C. R. (2009) "Mineralogical Characterization of Sasol Feed Coals and Corresponding Gasification Ash Constituents". *Energy & Fuels* 23, 2867-2873

- Huggins F. E. (2002). "Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal". *International Journal of Coal Geology* 50, 169–214
- Iveson S.M., Lister J.D. (1998). "Fundamental studies of granule consolidation. Part 2: Quantifying the effects of particle and binder properties." *Powder Technology* 99, 243-250.
- Iveson S.M., Lister J.D., Ennis B.J. (1996). "Fundamental studies of granule consolidation 1. effects of binder content and binder viscosity." *Powder Technology* 88, 15-20.
- Iveson S.M., Lister J.D., Hapgood K., Ennis B.J. (2001). "Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review." *Powder Technology* 117, 3-39.
- Jak E. (2002). "Prediction of coal ash fusion temperatures with the FACT thermodynamic computer package". *Fuel* 81, 1655-1668
- Kapur P.C. e Fuerstenau D.W. (1969). "A coalescence model for granulation." *Ind. Engng Chem. Process Des. Dev.*, 8, 56–62.
- Lindahl P. C., Finkelman R. B. (1986). "Factors influencing trace element variation in U.S. coals." *Mineral matter and ash in coal*, ACS Symposium Series, Vol. 301, capitolo 5, pp 61–69
- Maphala T. (2008). "Identification of sintering and slagging materials: Characterization of coal, ash and non-coal rock fragments". Ph.D thesis
- Matjie R. H., van Alphen C. (2008). "Mineralogical features of size and density fractions in Sasol coal gasification ash, South Africa and potential by-products". *Fuel* 87, 1439-1445
- Matjie R. H., van Alphen C., Pistorius P. C. (2006). "Mineralogical characterisation of Secunda gasifier feedstock and coarse ash". *Minerals Engineering* 19, 256-261
- Mohanty S. e Chugh Y. P. (2006). "Material Characterization of Coal Gasification Byproducts".
- Pettinau A., Frau C., Ferrara F. (2011). "Performance assessment of a fixed-bed gasification pilot plant for combined power generation and hydrogen production". *Fuel Processing Technology* 92, 1964-1953
- Renton J. J. (1986). "Semi quantitative determination of coal minerals by X-Ray diffractometry". *Mineral matter and ash in coals*, ACS Symposium Series, Vol. 301, capitolo 4, pp 53–60
- Skhonde M. P., Matjie R. H., Bunt J. R., Strydom A. C., Schobert H. (2009). "Sulfur Behavior in the Sasol - Lurgi Fixed-Bed Dry-Bottom Gasification Process". *Energy & Fuel* 23, 229-235
- Tardos G.I., Khan M.I., Mort P.R. (1997). "Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders." *Powder Technology* 94, 245-258.
- Van Dyk J.C., Melzer S., Sobiecke A. (2006). "Mineral matter transformation during Sasol-Lurgi fixed bed dry bottom gasification – utilization of HT-XRD and FactSage modeling". *Minerals Engineering* 19, 1126-1135
- Van Heek K.H. e Muhlen H.J. (1987). "Effect of coal and char properties on gasification". *Fuel Processing Technology*, 15, 113-133.

Vassilev S. V., Vassileva C. G. (1996) " Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes". Fuel Processing Technology 48, 85-106

Vuthaluru H. B., French D. (2008). "Ash chemistry and mineralogy of an Indonesian coal during combustion: Part II – Pilot scale observations". Fuel Processing Technology, 89, 608-621

Xu M., Yan R., Zheng C., Qiao Y, Han J., Sheng C. (2003). "Status of trace element emission in a coal combustion process: a review". Fuel Processing Technology 85, 215-237

www.worldcoal.org

www.netl.doe.gov