



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione di campioni di carboni e biomasse per applicazioni di generazione di energia elettrica

A. Plaisant, D. Multineddu, A. Orsini, R. Cara

CARATTERIZZAZIONE DI CAMPIONI DI CARBONI E BIOMASSE PER APPLICAZIONI DI GENERAZIONE DI ENERGIA
ELETTRICA

A. Plaisant, D. Multineddu, A. Orsini, R. Cara (Sotacarbo)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: B.2 – Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la cattura della CO₂ in pre-combustione

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*"

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana

Responsabile scientifico Sotacarbo: Enrico Maggio

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 TECNOLOGIE DI GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE E CO-GASSIFICAZIONE CON CARBONE.....	6
2.1 LA TECNOLOGIA DI CO-GASSIFICAZIONE CARBONE/BIOMASSE	6
2.2 IL PROCESSO DI CO-GASSIFICAZIONE APPLICATO ALL'IMPIANTO DIMOSTRATIVO SOTACARBO	7
2.2.1 L'IMPIANTO DIMOSTRATIVO SOTACARBO	7
2.2.1.1 GASSIFICATORE	8
2.2.1.2 SCRUBBER	8
2.2.1.3 TORCIA	8
2.2.1.4 SISTEMI AUSILIARI	9
2.2.2 INTEGRAZIONI E MODIFICHE IMPIANTISTICHE	9
2.2.2.1 SEZIONE DI RICEZIONE, CONTROLLO E STOCCAGGIO DELLA BIOMASSA.....	9
2.2.2.2 SEZIONE DI ALIMENTAZIONE DEL COMBUSTIBILE	9
2.2.2.3 SEZIONE DI GASSIFICAZIONE	9
2.2.2.4 SEZIONE DI TRATTAMENTO SYNGAS.....	10
2.2.2.5 SEZIONE DI PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA	10
3 COMBUSTIBILI PER LA CO-GASSIFICAZIONE	12
3.1 IL CARBONE	12
3.1.1 ORIGINI E CLASSIFICAZIONE DEL CARBONE	12
3.1.2 CARATTERIZZAZIONE DEL CARBONE	13
3.2 LE BIOMASSE	16
3.2.1 POTENZIALITÀ, TIPOLOGIA E DISPONIBILITÀ.....	17
3.2.2 CLASSIFICAZIONE DELLE BIOMASSE	18
3.2.2.1 BIOMASSA DAL COMPARTO FORESTALE ED AGROFORESTALE	18
3.2.2.2 BIOMASSA DAL COMPARTO AGRICOLO.....	19
3.2.2.3 BIOMASSA DAL COMPARTO ZOOTECNICO	19
3.2.2.4 BIOMASSA DAL COMPARTO INDUSTRIALE	19
3.2.2.5 BIOMASSA DA RESIDUI URBANI	20
3.2.3 BIOMASSE IN SARDEGNA.....	20
3.2.3.1 BIOMASSE AGROFORESTALI	20
3.2.3.2 BIOMASSE AGRICOLE	20
4 TEST DI CARATTERIZZAZIONE DEI CARBONI	21
5 TEST DI CARATTERIZZAZIONE BIOMASSE.....	25
6 CONCLUSIONI.....	32
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	33

Sommario

L'analisi dello stato dell'arte dei processi di gassificazione della biomassa con produzione di energia elettrica e delle applicazioni industriali dei processi di co-gassificazione di carbone e biomassa in impianti a ciclo combinato di grosse dimensioni o cogenerativi svolto nell'ambito del medesimo progetto per l'annualità IV, (Studio tecnico-economico sulla applicabilità del processo di co-gassificazione di carbone e biomasse con produzione di energia elettrica nel preesistente impianto di gassificazione Sotacarbo da 5 MWt) ha sottolineato che, con le dovute modifiche impiantistiche anch'esse analizzate nello studio citato, esiste la concreta possibilità di applicare il processo di co-gassificazione carbone-biomasse per la produzione di energia elettrica nell'impianto sperimentale Sotacarbo.

Il presente studio, dopo una sezione introduttiva riguardante la classificazione e la caratterizzazione dei carboni e delle biomasse, presenta i risultati ottenuti dalle analisi condotte nei laboratori Sotacarbo su differenti campioni di carboni e di biomasse. Sono stati infatti selezionate sei diverse tipologie di carbone (già testati nelle prove di gassificazione condotte nell'impianto pilota Sotacarbo) e otto tipologie di biomasse (con particolare riferimento alle biomasse legnose autoctone sarde). Sui suddetti combustibili sono state eseguite, previa preparazione dei campioni, analisi di caratterizzazione in laboratorio in termini di analisi elementare, immediata e termica. I risultati analitici ottenuti sono qui presentati e sono state fatte valutazioni in riferimento ai possibili utilizzi dei combustibili impiegati in test di co-gassificazione nell'impianto pilota Sotacarbo.

1 Introduzione

Le biomasse sono una fonte rinnovabile di energia la cui caratteristica principale è di essere intrinsecamente legate al territorio, ovvero disponibili ovunque e largamente diffuse, anche se in qualità e quantità diverse. Proprio per la loro diversità sono disponibili numerose tecnologie di conversione che producono altrettante forme finali di energia (energia elettrica e/o termica, combustibili liquidi, biogas). L'utilizzo delle biomasse a scopo energetico è uno degli strumenti indicati per la riduzione delle emissioni di gas serra in atmosfera: il bilancio della CO₂ relativo alla conversione delle biomasse in energia è considerato neutro. Le emissioni di CO₂ prodotte dalla biomassa sono compensate dalla quantità di CO₂ assorbita, attraverso la fotosintesi, durante la crescita della biomassa stessa. Al bilancio bisogna aggiungere le emissioni di CO₂ equivalenti derivate dal trasporto e dalle altre attività correlate alla produzione, raccolta e trattamento delle biomasse. Da questa breve introduzione, emerge chiaramente la necessità di approfondire lo studio dei sistemi di produzione di energia da biomasse, eventualmente miscelate con carbone.

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂".

In particolare, nell'ambito dell'obiettivo OR2, **Ottimizzazione del processo di gassificazione e di trattamento e conversione del syngas** sono state previste attività di caratterizzazione di differenti tipologie di carbone e biomasse da utilizzare in alimentazione all'impianto di gassificazione Sotacarbo da 5 MW_{th}, appositamente convertito per supportare il processo di co-gassificazione di carbone e biomasse con produzione di energia elettrica.

2 Tecnologie di gassificazione di biomasse e co-gassificazione con carbone

Il processo di gassificazione è costituito dall'insieme delle trasformazioni chimico-fisiche attraverso le quali si ottiene la conversione di biomasse da sole o in miscela con altri combustibili, come il carbone, nel caso della co-gassificazione, in combustibile di sintesi in fase gassosa. Tale gas, una volta depurato in maniera adeguata, è facilmente utilizzabile in impianti di conversione dell'energia di tipo convenzionale (turbine a gas e motori a combustione interna) o avanzata (celle a combustibile o sistemi ibridi), oppure per la produzione di idrogeno e di altri combustibili di sintesi. In tal senso i processi di gassificazione delle biomasse sono oggetto di notevole attenzione in quanto potenzialmente in grado di assicurare maggiori rendimenti globali di conversione rispetto ai processi di combustione abbinati a impianti motori termici.

In un impianto di gassificazione, si possono individuare tre principali sezioni:

- la sezione di gassificazione, che include oltre al reattore di gassificazione anche i sistemi di alimentazione del combustibile e, nel caso, i sistemi di produzione e alimentazione degli agenti gassificanti;
- la sezione di trattamento del gas prodotto, che include le apparecchiature per la depurazione, il trattamento termico ed eventualmente la compressione;
- la sezione di conversione in energia elettrica.

L'ottimizzazione delle prestazioni delle singole sezioni e dell'integrazione energetica tra esse, in grado di garantire elevati valori di rendimento, risulta un processo tendenzialmente complesso in quanto ciascuna sezione presenta problematiche e livelli di sviluppo tecnologico differenti. Attualmente le attività di ricerca e sviluppo sulla sezione di gassificazione hanno come obiettivo il miglioramento del grado di automazione e affidabilità, la riduzione della presenza di tar nel syngas prodotto, la massimizzazione del rendimento di processo e la riduzione dei costi. Per quanto riguarda la sezione di trattamento, l'attenzione è volta a garantire adeguati livelli di depurazione da tar e particolato, per ridurre problemi derivanti da sporramento, corrosione e ostruzione nelle apparecchiature a valle. L'ottimizzazione del rendimento di generazione elettrica, attraverso nuove configurazioni impiantistiche o il perfezionamento di quelle esistenti, costituisce infine l'oggetto delle attività di ricerca relative alla sezione di conversione energetica.

Fra le diverse opzioni possibili per migliorare le prestazioni degli impianti di gassificazione con biomasse, è inclusa la co-gassificazione con carbone. Questa consente di ridurre i problemi legati alla reperibilità di sufficienti quantitativi di biomasse e ai fattori di stagionalità. Peraltro in genere anche il livello qualitativo del syngas migliora notevolmente. In particolare viene ridotta la formazione di tar e char.

2.1 La tecnologia di co-gassificazione carbone/biomasse

La co-gassificazione di carbone e biomassa è un'area di ricerca relativamente nuova. Risultati preliminari ottenuti da vari studi su scala pilota hanno mostrato risultati promettenti in termini di qualità del syngas e di un ridotto impatto ambientale. Anche da un punto di vista economico, la co-gassificazione appare maggiormente attuabile rispetto ad impianti alimentati a sola biomassa. Infatti, l'utilizzo della biomassa come unico combustibile per produrre vettori energetici o energia elettrica presenta numerose criticità [1]:

- bassa densità specifica e basso potere calorifico (i valori medi del potere calorifico sono circa pari alla metà dei rispettivi valori mostrati dal carbone e il valore della densità è pari ad un quinto, quindi l'energia specifica della biomassa è pari a circa un decimo rispetto al carbone);
- elevati costi di trasporto su lunghe distanze;
- approvvigionamento limitato e variabile con le stagioni;
- stoccaggio a lungo termine pericoloso (lo stoccaggio di alcuni tipi di biomassa, come ad esempio trucioli di legno, può causare dei problemi poiché, se il contenuto di umidità dell'ambiente è superiore al 20%, l'attività biologica può portare a sviluppo di calore, perdita di materiale secco, significativo deterioramento e, in alcuni casi, anche fenomeni di autocombustione. Ancora è possibile

che alte concentrazioni di polveri e spore presenti nella biomassa possano far insorgere problemi di salute e sicurezza).

Da queste considerazioni appare chiaro perché il suo uso come unica alimentazione è normalmente limitato ad applicazioni su piccola scala.

Con la co-gassificazione, la biomassa risulta utilizzabile anche in impianti su larga scala: infatti variando opportunamente la quantità di carbone alimentato al gassificatore è possibile alleviare il problema delle fluttuazioni della produzione di biomasse, in quanto gli impianti possono continuare a funzionare a solo carbone nelle stagioni in cui la disponibilità di biomassa è limitata o assente.

Quando utilizzati insieme il carbone e la biomassa mostrano un comportamento sinergico. Un interessante modo in cui si manifesta la sinergia dei due combustibili riguarda la velocità di reazione: una miscela al 50% in peso di carbone e biomassa ha una energia di attivazione più bassa rispetto a quella dei singoli componenti. Questo porta, nella co-gassificazione, ad una maggiore reattività, minori tempi di reazione e minore richiesta di agente gassificante. Anche la conversione del carbonio della miscela è maggiore rispetto a quella corrispondente ai singoli combustibili. Pertanto co-gassificando carbone e biomassa si hanno differenti composizioni del syngas rispetto a quelle mostrate da miscele dei rispettivi gas. L'alimentazione combinata ha un effetto positivo sulla qualità del syngas prodotto anche per basse concentrazioni di biomassa in alimentazione (10% in peso): è anzitutto da notare un significativo aumento nella produzione di CO e H₂, una diminuzione di CO₂, N₂ e composti dello zolfo e un corrispondente aumento del PCI [2]. Le interazioni che si riscontrano nelle miscele di carbone e biomassa possono essere dovute alla maggiore reattività della biomassa rispetto al carbone. Quando il carbone è alimentato al reattore con la biomassa, quest'ultima agisce rapidamente rilasciando un'elevata quantità di volatili a seguito della rottura termica o ossidativa dei più forti legami covalenti della matrice organica. Questa, a seguito della scissione, si decompone e vengono a formarsi vari radicali liberi, i quali reagiscono non soltanto con la materia organica della biomassa, ma anche con quella del carbone promuovendo e accelerando le reazioni di decomposizione, ossidazione e gassificazione del carbone. Inoltre le molecole a basso peso, ricche di idrogeno, prodotte dalla devolatilizzazione della biomassa e dal cracking dei volatili, reagiscono con i volatili prodotti dal carbone e in questo modo impediscono reazioni di ricombinazione e formazione di char secondari meno reattivi. Infine i metalli alcalini presenti nella materia minerale della biomassa (Na, K, Ca) favoriscono le reazioni eterogenee di gassificazione del carbone [3].

Da un punto di vista ambientale, l'uso del carbone per la produzione di energia elettrica in impianti di potenza comporta un impatto notevole a causa della produzione di SO_x e NO_x oltre che di CO₂. L'utilizzo di biomassa può in maniera significativa contribuire alla riduzione delle emissioni nette di CO₂. Quando i due combustibili carbone e biomassa vengono co-gassificati mostrano un effetto sinergico anche nei confronti delle emissioni complessive, incluse le emissioni di gas serra, senza sacrificare per questo il contenuto energetico del gas prodotto.

2.2 Il processo di co-gassificazione applicato all'impianto dimostrativo Sotacarbo

2.2.1 L'impianto dimostrativo Sotacarbo

L'impianto dimostrativo Sotacarbo è basato sul processo di gassificazione in letto fisso updraft, prevede il lavaggio tramite scrubber del syngas prodotto e il successivo invio del gas trattato alla torcia.

Specificatamente, l'impianto è stato definito e dimensionato per applicazione a carbone, allo scopo di condurre campagne sperimentali con l'obiettivo di ottimizzare il processo di gassificazione, in differenti condizioni operative, per la sua commercializzazione. Sarà indispensabile, prima di procedere ad una campagna sperimentale condotta al fine della produzione di energia elettrica basata sul processo di co-gassificazione di biomasse e carbone, procedere alla verifica di quanto già in essere e al completamento della linea di trattamento del syngas e produzione elettrica.

Attualmente, l'impianto dimostrativo è costituito, nei suoi componenti principali, da:

- sistema gassificatore;

- scrubber;
- torcia;
- sistemi ausiliari.

2.2.1.1 Gassificatore

Il sistema gassificatore comprende:

- un reattore di gassificazione;
- il sistema di alimentazione del combustibile.

Il gassificatore è del tipo a letto fisso in controcorrente (up-draft). Sono stati definiti ed introdotti per la specifica applicazione il sistema di movimentazione della griglia, lo stirrer, con la duplice funzione di rompiponti e livellatore del letto, il sistema distribuito di rilevazione delle temperature del letto combustibile, il sistema di misura dell'altezza del letto del combustibile e il sistema di alimentazione del combustibile. Il reattore della taglia nominale di circa 5 MW_{th}, variabile con le caratteristiche del combustibile alimentato, è dimensionato per una portata massima di 700 kg/h. Funzionante a volume del letto costante in condizioni di regime, opera a pressione atmosferica (1050 mbar nominali).

2.2.1.2 Scrubber

Questa sezione è preposta alla funzione di:

- abbattere la temperatura del syngas;
- assorbire in acqua l'HCl;
- condensare il tar;
- dispositivo antiritorno di fiamma.

La sezione è costituita da uno scrubber ad acqua in cui il syngas proveniente dal gassificatore viene trattato tramite un flusso in equicorrente di acqua immesso mediante tre ugelli conici, di tipo a cono pieno, disposti su tre rampe sovrapposte al fine di garantire un completo ed intimo lavaggio del gas. La funzione di guardia idraulica antiritorno di fiamma è svolta dalla parte del corpo cilindrico della torre di lavaggio, che è immersa per 200 mm al di sotto del pelo libero dell'acqua. Il syngas in uscita, attraversa un demister costituito da 8 dischi forati sovrapposti; il flusso gassoso cede in questo modo l'acqua eventualmente trascinata ai piatti di condensazione. Il tar separato dal syngas confluisce nella parte conica inferiore dello scrubber, da qui, mediante una pompa monovite, viene rimosso ed indirizzato allo stoccaggio. Il volume dell'acqua contenuto nello scrubber è pari a circa 6.000 l. Tale vaso, unito a quello della vasca di accumulo, consente di avere un discreto volano termico e di mantenere efficiente il potere lavante dell'acqua, evitando fenomeni repentini di saturazione sia in rapporto all'acidità cloridrica sia alla concentrazione salina. Lo scrubber è collegato mediante una tubazione alla vasca di accumulo, che ha anch'essa un vaso di circa 6000 l, ed è divisa internamente da due setti che fungono da barriere per il trattamento dell'eventuale frazione surnatante o di quella sedimentale. Il reintegro dell'acqua evaporata durante il lavaggio del syngas è effettuato tramite una valvola dalla condotta idrica cittadina. L'adduzione dell'acqua allo scrubber avviene mediante pompe centrifughe orizzontali.

2.2.1.3 Torcia

La torcia di smaltimento del gas di gassificazione, concepita per bruciare gas a basso potere calorifico, è dotata di un bruciatore a gpl sempre acceso, che garantisce lo smaltimento anche in caso di discontinuità della qualità del gas prodotto. Il syngas, in arrivo dall'impianto, si immette nel condotto di torcia dove viene miscelato con una portata di aria di combustione ed una seconda portata di gpl. La portata d'aria che si immette in torcia è garantita da un ventilatore ed è regolata da una serranda azionata da un servomotore pneumatico.

2.2.1.4 Sistemi ausiliari

I sistemi ausiliari comprendono:

- Generatore di vapore, la cui funzione è quella di generare il vapore per alimentare il gassificatore. Il sistema è costituito da un corpo caldaia, un serbatoio di acqua di alimento, un gruppo di alimento acqua e un bruciatore di gpl a due stadi.
- Generatore di aria compressa, la cui funzione è quella di fornire aria di processo. Il sistema si compone del compressore, del serbatoio, delle scarico della condensa, e della strumentazione.
- Azoto di lavaggio. Il sistema si compone di un serbatoio criogenico di stoccaggio d'azoto, di un evaporatore e della strumentazione necessaria per la distribuzione dell'azoto all'impianto.
- Sistema stoccaggio gpl, la cui funzione è quella di fornire gpl per l'alimentazione della torcia e della caldaia per la produzione di vapore.

2.2.2 Integrazioni e modifiche impiantistiche

Al fine di utilizzare l'impianto dimostrativo Sotacarbo per la produzione di energia elettrica da carbone e biomasse, o alternativamente, mediante sole biomasse, è necessario provvedere alla modifica e all'integrazione delle sezioni esistenti.

È stata perciò ipotizzata una serie di interventi di adeguamento sull'impianto e una nuova configurazione per la linea di trattamento del syngas prodotto e per la produzione di energia elettrica. Vedasi, a questo proposito, il report "C3.2 Studio tecnico-economico sulla applicabilità del processo di co-gassificazione di carbone e biomasse" (CERSE IV).

2.2.2.1 Sezione di ricezione, controllo e stoccaggio della biomassa

Si prevede di utilizzare una parte dell'attuale parco carbone come area da adibire alla ricezione e stoccaggio della biomassa. In particolare, per quanto riguarda l'approvvigionamento di biomasse legnose, come meglio dettagliato in seguito, si sono considerate le seguenti ipotesi:

- ricezione di biomasse tal quali, disomogenee dal punto di vista dimensionale e con un elevato grado di umidità, con l'eventuale presenza di materiali inerti. In tal caso il layout dovrà prevedere l'inserimento di un sistema di trattamento e purificazione del combustibile, che preveda l'essiccamento e controllo dimensionale (eseguito ad esempio tramite cippatura e vaglio del prodotto nella dimensione desiderata) della biomassa;
- ricezione di biomasse prive di materiale inerte, aventi forma, dimensione e umidità adeguate al processo di gassificazione. In tal caso, il layout potrebbe prevedere, solo al fine di migliorare le prestazioni energetiche del gassificatore, l'inserimento di una sezione di essiccamento.

È possibile che, tenendo conto della diversità della biomassa rispetto al carbone, sia necessario stoccare volumi maggiori di combustibile, e sia di conseguenza indispensabile provvedere all'adeguamento del parco carbone.

2.2.2.2 Sezione di alimentazione del combustibile

L'utilizzo dell'attuale sistema di alimentazione prevede che il combustibile sia contenuto in big bags. Pertanto, nel caso di approvvigionamento di biomassa sfusa, sarebbe necessario provvedere alla preparazione in loco dei big bags, o, alternativamente, alla automatizzazione della sezione di alimentazione (tramite ad esempio un nastro trasportatore dal parco combustibile alla tramoggia di carico).

2.2.2.3 Sezione di gassificazione

Sulla sezione di gassificazione si sono ipotizzate delle ottimizzazioni al fine di limitare la produzione di tar e migliorare la resa del processo di gassificazione. Si è pensato, in tal senso, di provvedere alle seguenti modifiche:

- inserimento di un sistema di alimentazione degli agenti gassificanti a diverse altezze lungo il reattore (staging), in modo da uniformare il profilo termico del gassificatore favorendo le reazioni di scissione del tar nella parte alta solitamente fredda;
- inserimento di un preriscaldatore degli agenti gassificanti, costituito da resistenze elettriche in grado di realizzare un adeguato innalzamento della temperatura (dipendente dalla miscela di combustibili utilizzata), al fine di evitare formazioni di condensa e di limitare la produzione di tar nel reattore di gassificazione.

2.2.2.4 *Sezione di trattamento syngas*

Come già visto, il syngas prodotto dalla co-gassificazione di carbone e biomassa necessita di ulteriori trattamenti prima di essere utilizzato. Il syngas proveniente dalla sezione di gassificazione, subisce un primo condizionamento nello scrubber (già esistente), che mediante lavaggio con acqua, garantisce l'abbattimento di polveri, tar e composti acidi idrofili e consente un raffreddamento della corrente gassosa fino a temperature dell'ordine di circa 50 °C.

La successiva linea di trattamento dovrà essere dimensionata per trattare una portata di syngas pari a circa 2100 Nm³/h e dovrà garantire efficienze di abbattimento dei singoli inquinanti presenti in maniera tale da consentire che la corrente gassosa inviata all'isola di potenza soddisfi le specifiche di purezza richieste dalle apparecchiature adibite alla produzione di energia elettrica. Al fine di rimuovere il particolato e il tar residui, nonché i contenuti di ammoniaca e idrogeno solforato, si è ipotizzato di integrare l'impianto dimostrativo con una sezione di trattamento e condizionamento syngas costituita da un elettrofiltro, da una unità di rimozione dell'ammoniaca e un'ulteriore unità di rimozione dell'H₂S.

L'elettrofiltro potrà essere del tipo a umido, provvisto di un sistema di iniezione di acqua in ingresso per garantire un adeguata umidificazione del gas in modo da rendere più efficace l'azione del campo elettrico successivo. Le pareti dei tubi-elettrodo che costituiscono le unità di trattamento, saranno mantenute a temperature adeguate mediante circolazione di acqua fredda in modo da evitare fenomeni di condensazione sulle pareti stesse ed evitare quindi il deposito di catrame sui tubi. Questo accorgimento consentirà di ridurre i cicli di pulizia dell'apparecchiatura, che comunque dovranno essere effettuati mediante apposito sistema di spruzzatura automatico, integrato nell'apparecchiatura stessa.

Il syngas uscente dall'elettrofiltro verrà, secondo le ipotesi fatte, inviato alle unità di rimozione del NH₃ e di abbattimento dell'H₂S, che potranno essere costituite da due torri di lavaggio con riempimenti random e con ricircolo della soluzione lavante. Al fine di abbattere i composti azotati, nella prima colonna potrà essere utilizzata una soluzione acquosa di acido solforico, mentre per l'abbattimento dei composti solforati, potrà essere previsto l'uso di una soluzione acquosa di soda e ipoclorito di sodio. Entrambe le colonne dovranno essere dotate di opportuni sistemi automatizzati per il dosaggio dei solventi nelle soluzioni lavanti.

2.2.2.5 *Sezione di produzione di energia elettrica*

Si è ipotizzato che la produzione di energia elettrica venga effettuata tramite un motore a combustione interna. In particolare, l'isola di potenza potrà essere realizzata mediante un impianto di cogenerazione, basato su modulo CHP (Combined Heat and Power), al fine di ottenere il duplice obiettivo di una riduzione nei consumi delle fonti energetiche non rinnovabili e il miglioramento dei rendimenti. L'impianto di cogenerazione costituirà un unico sistema integrato formato da:

- motore primario a combustione interna, usato per convertire il combustibile in energia meccanica;
- generatore, che convertirà l'energia meccanica ottenuta dal motore in energia elettrica;
- sistema di recupero termico, effettuato sui gas di scarico. L'energia termica ottenuta, potrà essere disponibile sotto forma di vapore e/o di acqua calda destinata agli usi tecnologici richiesti. In particolare si è ipotizzato di poter utilizzare il vapore prodotto per provvedere all'essiccamento delle biomasse in fase di trattamento primario;
- interconnessioni elettriche.

La generazione di energia elettrica e termica potrà essere ottenuta con l'impiego di gruppi elettrogeni a combustione interna funzionanti a ciclo otto, della potenza elettrica complessiva di circa 1000 kW, e dovrà produrre energia elettrica in parallelo alle rete pubblica. Il funzionamento del gruppo elettrogeno dovrà essere garantito alimentando un syngas caratterizzato da un PCI (Potere Calorifico Inferiore) compreso nell'intervallo 4,2-14,0 MJ/Nm³.

Al fine di rispettare i limiti di emissioni in atmosfera, l'impianto di generazione di energia elettrica dovrà essere dotato di un sistema di riduzione degli NOx contenuti nei fumi di scarico, ad esempio realizzato con un sistema di riduzione catalitica.

Inoltre, l'impianto dovrà essere integrato con uno scambiatore a fascio tubiero che, sfruttando il calore proveniente dai gas di scarico, permetta di operare il recupero dell'energia termica in essi contenuta.

3 Combustibili per la co-gassificazione

3.1 Il carbone

L'utilizzo dei combustibili fossili, con particolare riferimento al carbone, nella generazione elettrica nazionale è al momento una necessità imprescindibile per soddisfare il crescente fabbisogno di energia elettrica e per mantenere il sistema economico italiano a livelli competitivi con quelli delle altre economie sviluppate. L'utilizzo "pulito" di queste fonti è quindi l'obiettivo primario di tutto il sistema energetico.

3.1.1 Origini e classificazione del carbone

I carboni sono rocce sedimentarie costituite da sostanze organiche accompagnate da sostanze minerali e da acqua. Il carbone trae la sua origine dalla vegetazione esistente sulla terra nel lasso di tempo a cavallo tra il periodo Carbonifero (tra 360 e 286 milioni di anni fa) e il periodo Terziario (tra 65 e 1,8 milioni di anni fa), quando vaste aree ricoperte da foreste subirono un rapido processo di sprofondamento, cosicché la vegetazione si ritrovò improvvisamente in un ambiente sotterraneo ricco di acqua e privo di ossigeno [4]. Man mano che le piante venivano sommerse dall'acqua, la materia organica cominciava a subire un lento processo di carbonizzazione ossia una particolare forma di fossilizzazione che determina perdita graduale e continua di atomi di idrogeno e ossigeno con il conseguente accumulo di una elevata percentuale di carbonio. In tal modo si sono formati i primi giacimenti di torba ricoperti con il tempo da strati più o meno spessi di terreno. La pressione e il calore degli strati sovrastanti, i sommovimenti della crosta terrestre e il calore dei vulcani hanno compresso e compattato gli originari depositi di torba trasformandoli progressivamente in carbone. La materia prima da cui hanno avuto origine i carboni è dunque costituita per la gran parte da cellulosa e lignina. Oltre a questa massa fondamentale, sono poi presenti quantità più o meno elevate di cere e resine di origine vegetale, nonché grassi e albuminoidi derivanti da residui animali e vegetali. Il processo di trasformazione della vegetazione nell'attuale carbone viene convenzionalmente suddiviso in due fasi principali: una fase biochimica e una fase geochimica. Nella prima il materiale organico venne trasformato in torba con processi microbiologici avvenuti alle normali condizioni di pressione e temperatura e, successivamente, a seguito di ulteriori sprofondamenti, in lignite. Durante la fase geochimica la stessa lignite, morfologicamente e chimicamente disomogenea, si trasforma in carbone bituminoso a una profondità di circa 5000 metri e con temperature dell'ordine di 150 °C.

Nella prima fase agiscono batteri e funghi, decomponendo le sostanze vegetali e in particolare la cellulosa meno resistente della lignina. Dall'azione di questa attività biologica si formano sostanze umiche che fissano in modo preferenziale elementi metallici già presenti nel terreno con fattori di arricchimento che possono raggiungere anche un valore trenta volte superiore a quello della materia prima di partenza. Quando la decomposizione biologica per assenza di ossigeno o presenza di sostanze tossiche viene a cessare, sul prodotto organico contenente residui vegetali non decomposti con presenza di acidi umici, ha inizio la fase chimico metamorfica, nella quale intervengono variabili fisiche quali pressione e temperatura. Il prodotto della fase biologica è chiamato torba. La torba risulta visivamente amorfa e di colorazione dal bruno al nero, può contenere fino al 90% di acqua, che perde con l'essiccazione, e 40-50% di ceneri. Lo stadio intermedio tra la torba e il carbone fossile è la lignite, caratterizzata da contenuti di umidità del 50% e di materiali minerali sino al 10%. Il carbone fossile vero e proprio, frutto della successiva fossilizzazione o carbonizzazione, ha un aspetto opaco e può avere una natura fibrosa.

In base al grado di invecchiamento il carbone è suddiviso in [5]:

- Torbe: hanno un contenuto di carbonio compreso tra il 55 e 65% in peso e un grado di umidità compreso fra 80-90% in peso; derivano dalla trasformazione anaerobica del legno, di piante erbacee, di muschi. Sono combustibili poco utilizzati per le loro caratteristiche alquanto problematiche.
- Ligniti: hanno un contenuto di carbonio del 65-75% in peso e, a loro volta, si suddividono in ligniti torbose (con contenuti di umidità anche maggiori del 50%, di ceneri del 25-40% e basso potere calorifico compreso fra 16-21 MJ/kg), ligniti xiloidi (con contenuti di umidità del 45%, ceneri sino al

30% e potere calorifico di 23 MJ/kg), ligniti picee con contenuti di umidità dal 5 al 20%, ceneri tra il 10 e 20% e potere calorifico compreso fra 23-30 MJ/kg).

- Litantraci o carboni bituminosi: hanno un contenuto di carbonio compreso fra il 75 e il 90%. Hanno un aspetto compatto e rappresentano il carbone fossile più utilizzato a fini energetici, avendo un potere calorifico di 30 MJ/kg.
- Antraciti: hanno un contenuto di carbonio compreso fra il 90-95%. Rappresentano il carbone più pregiato e hanno un potere calorifico di circa 36 MJ/kg.
- Grafiti: rappresentano il carbonio puro ma non trovano impiego come combustibile.

3.1.2 Caratterizzazione del carbone

La caratterizzazione del carbone avviene principalmente mediante tre differenti metodologie analitiche:

- analisi immediata, tramite la quale si determinano i contenuti di umidità, elementi volatili, ceneri e carbonio fisso;
- analisi elementare, che quantifica la presenza dei singoli elementi chimici nella frazione organica del carbone (in particolare carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno);
- analisi termica per la determinazione del potere calorifico;
- analisi delle ceneri, che fornisce la composizione elementare delle stesse.

L'analisi immediata rappresenta il più utilizzato tra i metodi di valutazione delle caratteristiche di un carbone, grazie principalmente alla semplicità della strumentazione necessaria (bilancia termogravimetrica). Tale analisi è orientata principalmente alla valutazione del contenuto di umidità, di elementi volatili, di ceneri e di carbonio fisso. I metodi per la determinazione di tale analisi sono standardizzati (ASTM, ISO, DIN, BS). Essi si differenziano per le caratteristiche parametriche utilizzate nell'analisi (ad esempio per la temperatura utilizzata per la determinazione dei volatili).

L'umidità di un carbone è particolarmente importante, in quanto ne influenza notevolmente il potere calorifico e altri parametri. Generalmente si valuta l'umidità totale, somma dell'umidità superficiale e dell'umidità inerente: la prima è dovuta al sottile strato d'acqua ritenuto sulla superficie del carbone, mentre la seconda rappresenta l'acqua presente al suo interno, in particolare nei capillari e nei pori. L'umidità totale non tiene comunque conto dell'acqua di decomposizione (quella combinata chimicamente con i composti organici) e dell'acqua di idratazione (associata ai composti minerali del carbone). L'umidità del carbone è spesso adottata come parametro caratterizzante il rango: si è osservato che, all'aumentare dell'età si ha una riduzione del contenuto d'acqua, dovuto alla diminuzione della porosità. L'umidità del carbone, inoltre, condiziona notevolmente le operazioni di preparazione dello stesso. Ancora, l'umidità del carbone riduce la sua capacità di adsorbimento dei gas e la capacità dei gas a penetrare nella struttura poiché l'acqua va ad occupare gran parte dei micropori, rendendoli non più disponibili come siti di adsorbimento. Questo spiega perché un carbone di basso rango (il contenuto di umidità del carbone cresce al diminuire del rango) ha una capacità significativamente maggiore di adsorbimento di gas su base anidra, che su base idrata. La quantità di gas, in particolare di agenti gassificanti, adsorbita diminuisce con l'umidità fino ad una soglia critica, che è caratteristica di ogni carbone.

L'umidità è determinata solitamente riscaldando il campione di carbone in condizioni standard per 1 ora a 104-110°C. Tale metodo permette di determinare l'umidità totale data dalla somma della umidità superficiale e della umidità intrinseca. L'umidità intrinseca è l'acqua che è strettamente legata al carbone e può variare da pochi punti percentuali nel caso dell'antracite al 60-70% nel caso delle ligniti. L'umidità all'equilibrio o totale è definita nella norma ASTM D142 e BS1016 parte 21 mentre l'umidità intrinseca è definita nella norma ASTM D3173 e DIN 51 748.

Il contenuto di elementi volatili è impiegato in gran parte dei sistemi di classificazione ed è anch'esso utilizzabile per caratterizzare il rango di un carbone (in particolare diminuisce all'aumentare del rango). Esso è definito come somma dei contenuti di idrogeno, ossidi di carbonio, metano, vapor d'acqua e altri idrocarburi a basso peso molecolare, sostanze che tendono a separarsi quando il carbone viene opportunamente riscaldato in assenza di ossigeno. La presenza di elementi volatili è inoltre legata al contenuto di carbonio fisso e alla reattività del carbone.

Il contenuto di materia volatile è determinato riscaldando per un tempo definito e a una determinata temperatura e velocità di riscaldamento (es. 7 minuti a 950 °C secondo il metodo ASTM) il campione di carbone in contenitori disposti su un piatto forato. La perdita in peso (già decurtato dell'umidità) consente di determinare la massa dei componenti volatili formati per devolatilizzazione nelle condizioni sopra esposte. (ASTM D3175, BS 1016 part 104, DIN 51 720).

Le ceneri non sono altro che il residuo della combustione completa dei composti organici e della decomposizione dei composti minerali presenti nel carbone; il contenuto di ceneri fornisce pertanto una misura della quantità di materiale inerte in esso contenuto. Valutare il contenuto in ceneri risulta utile in quanto ha influenza sui fenomeni di adsorbimento e desorbimento e sulla reattività del carbone. I gas reagiscono preferenzialmente con la componente organica del carbone, per cui il contenuto di ceneri ha solo una funzione di inerte, aggravata dal fatto che la sua presenza genera un effetto negativo anche sui meccanismi di fratturazione del carbone [6]. Le ceneri consistono fondamentalmente in allumino silicati, ossidi di ferro, ossidi di calce e piccole quantità di metalli alcalini, ossidi di titanio e composti solforati. (ASTM D3174, BS 1016 part 104, DIN 51 719).

Il carbonio fisso rappresenta, infine, il residuo solido ottenuto asportando dal carbone gli elementi volatili e le ceneri. Poiché esso deriva dalla decomposizione della frazione organica, contiene spesso apprezzabili quantità di azoto, zolfo, idrogeno e ossigeno. La determinazione del carbonio fisso non viene effettuata in maniera diretta, ma come differenza tra la massa originaria del carbone grezzo e la massa complessiva degli altri componenti precedentemente misurati (ASTM D3172). Tale parametro, che aumenta all'aumentare della maturità geologica del carbone, viene generalmente utilizzato nella classificazione ASTM per la determinazione del rango. Esso, inoltre, è estremamente importante nell'ambito dei processi di gassificazione, in quanto condiziona la produzione di char e il consumo di ossigeno.

L'analisi elementare di un carbone consente di valutarne in dettaglio la frazione organica, ovvero, oltre al contenuto di ceneri e umidità, le percentuali di carbonio, idrogeno, zolfo e ossigeno (Carbonio e Idrogeno ASTM D3178, BS1016 part 106; Azoto ASTM D3179, BS1016; Zolfo ASTM D3177, BS1016 part 106), quest'ultimo determinato per differenza.

Il contenuto di carbonio condiziona il potere calorifico e, nell'ambito della gassificazione, fornisce indicazioni in merito alla quantità di syngas ottenibile. L'idrogeno, che diminuisce all'aumentare della maturità geologica del carbone, influenza notevolmente il potere calorifico e, nella gassificazione, la composizione del syngas prodotto. L'azoto in quantità pari a 0,5-2,5% in peso si trova prevalentemente legato con i composti organici; conoscerne il contenuto è importante per poter limitare le emissioni di NO_x. Durante la gassificazione solo una parte dell'azoto nel carbone è convertito in ammoniaca e acido cianidrico HCN, mentre il restante viene convertito in azoto molecolare. Lo zolfo si trova nel carbone in quantità comprese generalmente fra 0,5-6% in peso e sotto due differenti forme: zolfo organico, incorporato nelle molecole degli idrocarburi complessi che formano la struttura del carbone stesso, e zolfo contenuto nel materiale inorganico, sotto forma di solfuri e solfati (ASTM D2492). Il contenuto di zolfo, indipendente dall'età del carbone, è di fondamentale importanza nel controllo delle emissioni inquinanti, tanto da essere considerato un indice di qualità al pari del potere calorifico. Nei processi di combustione lo zolfo si ossida formando SO_x, mentre nella gassificazione si ritrova nel syngas in forma ridotta (H₂S, COS): in entrambi i casi va rimosso in quanto pericoloso.

Per quanto riguarda l'ossigeno, infine, vista la sua natura idrofila, risulta ancora più importante determinarne la quantità nei processi di combustione o gassificazione alimentati a slurry.

Il contenuto di cloro è solitamente al di sotto dell'1% in peso, anche se in alcuni carboni può raggiungere percentuali più elevate (sino al 2,5%). In combinazione con la presenza di azoto nel combustibile la presenza di specie clorurate nel syngas da carbone richiede una sezione di pulizia dedicata, generalmente condotta mediante agenti basici nella sezione di pulizia del syngas. L'eliminazione dei cloruri è necessaria per i seguenti motivi:

- hanno un punto di fusione compreso fra 350 e 800 °C e, allo stato liquido, possono depositarsi nelle superfici più fredde delle apparecchiature causando corrosione e sporcamento;
- nel reattore di gassificazione il cloro può reagire con l'idrogeno presente per formare HCl corrosivo;
- possibile la formazione di NH₄Cl in caso di elevata presenza di azoto.

Risulta interessante, oltre a quanto riportato sopra, conoscere sia la quantità che la composizione delle ceneri contenute nel carbone. Essa infatti influenza la scelta dell'ottimo di vari parametri di processo, tra cui la temperatura massima operativa (nella zona di combustione), la scelta dei materiali di cui è rivestito il reattore e i fenomeni di deterioramento delle apparecchiature a valle. Le ceneri da carbone sono composte prevalentemente da alluminosilicati e da ossidi derivanti dagli elementi minerali, tra cui CaO, MgO, Fe₂O₃ etc. Le temperature di fusione di tali composti sono molto diverse tra loro, per cui la temperatura di fusione globale delle ceneri è legata al rapporto reciproco tra i diversi composti.

Il potere calorifico è generalmente calcolato attraverso la formula di Dulong, una relazione empirica ottenuta combinando le principali reazioni di combustione e considerando l'energia associata a ciascuna di essa. Il potere calorifico dipende dallo stadio di sviluppo del processo di carbonizzazione della sostanza organica originaria e dal contenuto di materie minerali e umidità.

Nell'analisi del carbone possono essere determinati tre diversi tipi di densità riferiti al materiale privo di umidità e di materie minerali:

- la densità reale, che prende in considerazione solo il volume della frazione solida priva di pori e può essere correlata al rango del carbone e in particolare al contenuto di C;
- la densità particellare, cioè la massa dell'unità di volume del solido (inclusi pori e microfratture), che è in genere misurata attraverso l'analisi porosimetrica;
- la densità apparente o di bulk, che viene determinata con metodi picnometrici usando solventi organici e risulta in generale minore della densità reale.

Al fine di definire le caratteristiche di reattività associate ad una particolare tipologia di carbone, è necessario tenere in considerazione la composizione in termini dei cosiddetti macerali (ossia le più piccole particelle organiche del carbone distinguibili al microscopio), cioè le percentuali di vitrinite, inertite, exinite presenti in esso e, in particolare, la riflettenza della vitrinite, quest'ultima in stretta relazione con la maturità geologica del carbone e quindi il suo rango (lignite, carbone bituminoso, antracite e grafite).

La vitrinite deriva dalla parete cellulare e dalla materia tissutale delle piante ed è il macerale più abbondante nei carboni del Nord America (50-90%). I carboni del Sud Africa possono contenere percentuali di vitrinite variabili da 14 a 90%. Generalmente la vitrinite è il macerale più omogeneo ed è quello che maggiormente contribuisce alla formazione dei cleats, ossia delle fratture naturali presenti nelle particelle, che ne aumentano la superficie specifica e conseguentemente contribuiscono a conferire una certa permeabilità, determinandone un aumento di porosità. L'importanza di questo macerale risiede soprattutto nel fatto che da esso è possibile produrre elevate quantità di gas di idrocarburi. La vitrinite impartisce al carbone caratteristiche simili al coke, ossia una maggiore tendenza alla devolatilizzazione e la tendenza a rammollirsi e rigonfiarsi se soggetto a riscaldamento.

La liptinite, anche chiamata exinite, trae origine dalle parte resinosa delle piante ed è presente in percentuali tra 5 e 15% nei carboni Nord Americani e 2-8% nei carboni Sud Africani. Essa è caratterizzata da elevati contenuti di idrogeno, solitamente contiene la maggior parte dello zolfo del carbone e conferisce al carbone la potenzialità di produrre gas, oli di idrocarburi e tar.

L'inertite deriva dalla degradazione subita dalle piante nella fase di torba. I carboni Nord Americani hanno contenuti di inertite compresi tra 5 e 40%, mentre i Sudafricani possono contenere percentuali di inertite più o meno reattiva pari al 3-28% e percentuali di inertite completamente inerte pari al 20-57%. L'inertite ha un basso contenuto di volatili e di idrogeno rispetto agli altri due macerali ed è ricca in ossigeno e carbonio. È inerte e, se presente in grandi quantità nel carbone annulla le proprietà della vitrinite. La struttura morfologica della inertite è densa, amorfa, per lo più aromatica rispetto alle altre componenti che sono alifatiche e ricca in atomi di carbonio e se sottoposta a combustione, brucia sviluppando un intenso calore per un lungo periodo di tempo. In generale è più porosa della vitrinite ma più refrattaria alle reazioni chimiche. Dall'inertite non è possibile produrre né gas, né oli di idrocarburi, e un elevato contenuto di inertite nel carbone è indice di scarsa propensione a formare cleats.

Per una caratterizzazione completa dei carboni, è necessario valutare anche altri aspetti, tra cui la distribuzione granulometrica, il grado di macinabilità, la tendenza all'agglomerazione, l'indice di rigonfiamento, la viscosità dello slag (soprattutto se utilizzato in gassificatori a ceneri fuse) e, di particolare interesse, la temperatura di rammollimento e fusione delle ceneri.

In genere le ceneri da carbone sono composte da alluminosilicati aventi alto punto di fusione, ma la presenza in esse di metalli come il ferro, il sodio e il calcio determina una diminuzione di tale temperatura. Risulta necessario tener conto di questo ultimo aspetto soprattutto in caso di co-alimentazione con biomassa in reattori con estrazione delle ceneri allo stato secco: gli elementi presenti nelle ceneri da biomassa, infatti, spesso reagiscono con i composti delle ceneri da carbone creando degli eutettici basso fondenti.

3.2 Le biomasse

Con il termine “biomassa” ci si riferisce ad una gran quantità di materiali di natura estremamente eterogenea. Con alcune eccezioni, si può dire che è biomassa tutto ciò che ha matrice organica. Sono da escludere le plastiche e i materiali fossili, che, pur rientrando nella chimica del carbonio, non hanno nulla a che vedere con la caratterizzazione, che qui interessa, dei materiali organici.

La biomassa rappresenta la forma più sofisticata di accumulo dell’energia solare. Questa, infatti, consente alle piante, durante la crescita, di convertire la CO₂ atmosferica in materia organica, attraverso il processo di fotosintesi. In questo modo vengono fissate complessivamente circa 2·10¹¹ tonnellate di carbonio all’anno, con un contenuto energetico dell’ordine di 70·10³ Mtep [7]. La biomassa, attraverso il processo della fotosintesi, cattura la radiazione solare e la trasforma in energia chimica; essa costituisce quindi una risorsa rinnovabile ed inesauribile, se opportunamente utilizzata, per la produzione di altre forme di energia. In particolare, il contenuto in carbonio originario delle biomasse deriva da una reazione biologica tramite la quale le piante trasformano la luce solare, l’acqua e l’anidride carbonica in carboidrati e ossigeno, secondo la formula:



Questa prima definizione di biomassa contiene implicitamente il concetto di fonte rinnovabile, in quanto esclude tutte le biomasse fossilizzate e derivati, i cui tempi di formazione, dell’ordine dei milioni di anni, non sono comparabili con i tempi di sfruttamento della risorsa, ben più rapidi considerando l’attuale tasso di consumo.

In campo energetico con il termine biomassa si intende genericamente ogni sostanza organica, di origine vegetale o animale, da cui sia possibile ricavare energia. Ai sensi del D. Lgs. del 30 marzo 2011 di recepimento della Direttiva Europea 2009/28/CE sulla promozione dell’uso dell’energia da fonti rinnovabili, che ha modificato e successivamente abrogato le direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE, per biomassa si intende “la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall’agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l’acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”. Le risorse comprendono dunque una gamma molto vasta di prodotti, che va dai residui di origine vegetale (colture spontanee e residui del settore agroforestale), residui dell’industria agroalimentare e non, oltre alle colture energetiche dedicate, alle biomasse di origine animale (reflui zootecnici), alla frazione biodegradabile dei rifiuti.

L’energia contenuta nelle biomasse può essere sfruttata per via diretta (combustione) per ottenere calore e/o energia o per via indiretta, trasformando la biomassa in prodotti derivati (solidi, liquidi, gas). Con il termine biocombustibili si indicano tutti quei combustibili solidi, liquidi o gassosi che sono derivati direttamente dalle biomasse, oppure ottenuti in seguito ad un processo di trasformazione del materiale organico in esse contenuto in combustibile di diversa forma e proprietà. Con il termine bioenergia, infine, si va ad indicare qualsivoglia forma di energia utile (termica o elettrica) ottenuta tramite l’uso di biocombustibili.

A causa della grande varietà di tipologia delle biomasse, cui corrisponde la varietà delle caratteristiche chimico-fisiche, non esiste un’unica tecnologia per trasformare l’energia contenuta in energia utilizzabile. A seconda delle caratteristiche intrinseche delle biomasse e della tipologia di utilizzo finale (combustibile per produzione di energia elettrica o termica, ad uso diretto per autotrazione, etc.), i processi di conversione energetica, infatti, possono essere molto diversi fra loro. Si sottolinea che quando si parla di energia da biomasse, l’aspetto della conversione è solo una parte di un processo esteso, definito come filiera

energetica, che oltre ad essa, comprende, a livello generale, l'approvvigionamento, la raccolta e trasporto e l'utilizzo finale dell'energia.

La scelta del processo di conversione energetica è legata fortemente alle proprietà chimico-fisiche della biomassa, in particolare al rapporto tra le quantità di carbonio (C) e di azoto (N), e della sua umidità: nel caso di biomasse ricche di sostanze nutritive azotate ($C/N < 30$) e con un elevato contenuto di umidità ($u > 30\div 50\%$), i processi di conversione più adatti sono quelli di tipo biochimico, come la fermentazione alcolica (nel qual caso è di fondamentale importanza il contenuto di zuccheri o di amidi), la digestione di tipo aerobico ed anaerobico, in cui le trasformazioni chimiche sono attivate dall'azione di microrganismi, già presenti nei vegetali, con opportune condizioni di temperatura, pressione, etc. Viceversa, nel caso di biomasse con minori tenori di umidità ($u < 30\%$) ed elevata presenza di composti a base di carbonio ($C/N > 30$), i processi di conversione più adatti sono quelli di tipo termochimico come la combustione, la gassificazione e la pirolisi, nei quali le trasformazioni chimiche avvengono in presenza di elevati valori di temperatura, con elevati scambi termici. Nel caso poi di specie vegetali o residui ricchi di oli, si impiegano processi di conversione di tipo chimico-fisico finalizzati all'estrazione degli oli vegetali grezzi e poi, eventualmente, alla loro trasformazione chimica in biocarburante.

3.2.1 Potenzialità, tipologia e disponibilità

Pur non disponendo di una precisa stima della disponibilità di biomasse a scala globale, si può affermare che il loro utilizzo per la produzione di energia è largamente inferiore alle reali potenzialità offerte dal sistema ambiente-territorio. Una domanda fondamentale che è necessario porsi è in quali quantità le biomasse possono contribuire al soddisfacimento della domanda di energia, a livello sia globale sia regionale. Per quanto riguarda la qualità delle biomasse da utilizzarsi, la maggior parte degli studi prevede un contributo prevalente delle colture energetiche, il cui ruolo dominante negli scenari futuri implica la necessità di ipotesi sulla disponibilità di suolo e sulle rese attese di queste colture.

Le possibili fonti di biomassa sono strettamente correlate al contesto economico-produttivo di un paese, nonché alla realtà territoriale e alle caratteristiche geografiche dell'area considerata. Nel contesto italiano le fonti di biomassa disponibili sono principalmente le seguenti:

- i residui derivanti dalle coltivazioni agricole (paglie di cereali, lolla di riso, stocchi di mais ecc.);
- i residui derivanti dalle operazioni di manutenzione forestale (frascami, ramaglie, sfalci e residui di patate);
- gli scarti dell'industria del legno (ritagli di pannelli, segature e truciolame di varia pezzatura);
- i residui agroindustriali e delle lavorazioni alimentari (vinacce, sanse ecc.);
- la frazione organica dei rifiuti urbani;
- i reflui zootecnici;
- le colture energetiche dedicate (erbacee o arboree).

La maggior parte delle biomasse sono costituite dagli scarti delle diverse attività produttive agricole e industriali. Questi materiali, che vengono prodotti dalle aziende o prelevati al di fuori dei consueti circuiti commerciali dei combustibili, mal si prestano a precise rilevazioni quantitative. Per questo motivo, per valutarne la consistenza bisogna accontentarsi di stime indirette o parziali.

Un'importante fonte di biomassa potrebbe derivare dall'utilizzo di quelle migliaia di ettari tolti alle produzioni agricole, in quanto considerati eccedentari dalla norme economiche comunitarie. Tali terreni, denominati set-aside, potrebbero infatti essere adibiti a colture dedicate alla produzione di biomassa per scopi energetici. Le varietà ritenute maggiormente interessanti per la produzione di biocombustibili sono quelle oleaginose o alcoligene, mentre per la produzione di elettricità e calore si considerano tutte le colture da fibra, di natura lignocellulosica.

La valutazione delle potenzialità delle biomasse dal settore forestale è ancora più difficile da definire rispetto a quello dell'agricoltura; infatti, per l'agricoltura esistono almeno dati aggiornati e completi (ettari destinati ad ogni coltura negli anni), mentre le cartografie forestali sono estremamente differenziate da regione a regione e anche le informazioni sulle utilizzazioni forestali sono difficili da reperire. La crisi economica del settore legno degli ultimi decenni ha prodotto una lenta ma costante regressione delle

utilizzazioni boschive e del loro valore economico commerciale. Ogni anno diminuiscono i prelievi di massa legnosa, ma anche le superfici sottoposte ad interventi; ciò è dovuto spesso alla carenza di piani di assestamento o di piani di taglio, nelle proprietà pubbliche e private.

3.2.2 *Classificazione delle biomasse*

Le biomasse idonee alla trasformazione energetica possono essere distinte per comparto di provenienza nei seguenti settori:

- comparto forestale e agroforestale: residui delle operazioni selvicolturali o delle attività agroforestali, utilizzazione dei boschi cedui, etc.;
- comparto agricolo: residui colturali provenienti dall'attività agricola e dalle colture dedicate di specie lignocellulosiche, piante oleaginose per l'estrazione di oli e la loro trasformazione in biodiesel, piante alcoligene per la produzione di bioetanolo;
- comparto zootecnico: reflui zootecnici per la produzione di biogas;
- comparto industriale: residui provenienti dalle industrie del legno o dei prodotti in legno e dell'industria della carta, nonché residui dell'industria agroalimentare;
- rifiuti urbani: residui delle operazioni di manutenzione del verde pubblico e frazione umida dei residui solidi urbani.

3.2.2.1 *Biomassa dal comparto forestale ed agroforestale*

Le operazioni per l'approvvigionamento di biomassa forestale includono sia interventi selvicolturali in boschi a fustaia sia interventi in boschi cedui. Tali interventi consistono nel taglio ed eliminazione di alcune piante (alberi ed arbusti) che viene effettuato senza compromettere il processo di perpetuazione del bosco, in quanto le operazioni eseguite regolano la concorrenza tra piante. La biomassa legnosa di provenienza agroforestale è principalmente da ricondursi ai residui derivanti dall'uso a fini commerciali di coltivazioni legnose, in particolare derivanti da potature eseguite nel corso di crescita della pianta e da ramaglie.

Le caratteristiche fisiche più rilevanti per le biomasse legnose destinate ad usi energetici sono il tenore di umidità e la densità, fattori che, insieme alla composizione chimica, incidono sul potere calorifico. Il tenore di umidità varia in funzione di diversi fattori quali la specie, l'età, la parte di pianta considerata, la stagione del taglio. In generale le latifoglie presentano un grado di umidità inferiore rispetto alle conifere, più basso nelle parti basse rispetto alle parti alte della pianta e più basso se il taglio è avvenuto in estate rispetto all'inverno. La densità rappresenta l'indicatore della qualità del combustibile legnoso in quanto il valore del potere calorifico è direttamente proporzionale ad essa. La densità risulta assai variabile in funzione delle condizioni stagionali, della specie vegetale (ad esempio è più elevata nelle latifoglie rispetto alle conifere), dell'età della specie forestale, della parte della pianta, della forma di regime del bosco (fustaia o ceduo). La densità del legno ha valori variabili tra 800 e 1.120 kg/m³, se riferita allo stato umido, e tra 360 e 810 kg/m³, se riferita allo stato secco [8] [9].

Per quanto inerente le caratteristiche rilevanti ai fini della produzione energetica, la composizione del legno riveste un sicuro rilievo. I principali polimeri che costituiscono la biomassa legnosa e che ne contraddistinguono le proprietà, sono [10]:

- la lignina, presente in percentuali variabili tra il 20 ed il 30 % del peso secco, avente un elevato potere calorifico (circa 25 MJ/kg);
- la cellulosa, che costituisce il principale componente del legno (circa 50 % del peso secco), avente un potere calorifico medio (circa 16 MJ/kg);
- l'emicellulosa, costituente il restante 10-30 % del legno, che presenta un modesto potere calorifico.

Per quanto riguarda la composizione elementare del legno, esso è costituito quasi nella sua totalità da tre elementi: carbonio (49–51%), ossigeno (41-45%) ed idrogeno (5-7%), mentre azoto, zolfo ed altri elementi minerali sono presenti in basse quantità. In generale un alto contenuto di carbonio ed idrogeno determina un alto potere calorifico, mentre elevate presenze di ossigeno, azoto e minerali generano un effetto opposto.

La biomassa derivante dal comparto forestale viene venduta sul mercato in pezzature assai diverse per forma e grado di umidità. In alcuni casi viene avviata alla produzione di forme densificate (pellet e bricchette), oppure di tronchetti di legno e cippato.

Il principale ostacolo al reperimento della biomassa nei boschi può essere rappresentato dalle difficoltà logistiche ed in particolare dalla presenza o meno di una adeguata viabilità forestale fruibile dai comuni mezzi di raccolta e trasporto.

3.2.2.2 *Biomassa dal comparto agricolo*

Il comparto agricolo è in grado di fornire un'ampia gamma di materiali, che possono trovare un impiego ai fini della produzione di energia, distinguibili in prodotti:

- residuali;
- colture dedicate.

I residui agricoli sono riconducibili all'insieme dei sottoprodotti derivanti dalla coltivazione a scopo alimentare delle diverse specie agricole, scarti altrimenti non utilizzabili se non per impieghi marginali. I residui colturali maggiormente adatti allo sfruttamento per fini energetici sono [9] [11]:

- paglie dei cereali autunno-vernini, caratterizzate da un potere calorifico inferiore (PCI) compreso tra 14-17,5 MJ/kg di sostanza secca e che presentano un tenore di umidità alla raccolta del 14-20%;
- stocchi, torsoli e foglie di mais, caratterizzate da un PCI di 3700-4300 kcal/kg di sostanza secca e da un grado di umidità pari a 30-60 %,
- sottoprodotti e scarti di colture arboree da frutto, caratterizzate da un PCI di 15-19 MJ/kg di sostanza secca ed aventi un grado di umidità di 35-55%.

Le colture dedicate, cioè derivanti da coltivazioni allestite ad hoc, vengono distinte in tre categorie:

- colture alcoligene, caratterizzate da biomassa con elevato contenuto di carboidrati e, mediante un processo di fermentazione, destinate perlopiù alla produzione di bioetanolo;
- colture oleaginose, in cui sono presenti sostanze grasse che, mediante spremitura e conseguente estrazione di oli, vengono impiegate per la produzione di biodiesel;
- colture da biomassa lignocellulosiche, che previa cippatura o densificazione, possono trovare impiego come combustibili per la produzione termica o combinata di energia termica ed elettrica in impianti di cogenerazione.

3.2.2.3 *Biomassa dal comparto zootecnico*

Le deiezioni zootecniche presentano una composizione eterogenea in funzione sia dell'origine (bovina, suina, avicola, etc), sia delle modalità di allevamento e di gestione. Il potenziale energetico dei liquami zootecnici è direttamente proporzionale al contenuto di sostanza organica, che attraverso processi di digestione anaerobica, dà luogo alla formazione di biogas, combustibile ad alto potere calorifico.

3.2.2.4 *Biomassa dal comparto industriale*

Per quanto riguarda gli scarti di lavorazione dell'industria del legno, ai fini energetici sono perlopiù utilizzati i residui e i sottoprodotti legnosi non trattati chimicamente o trattati con prodotti che non contengono metalli pesanti o composti alogenati organici, al fine di evitare che in fase di combustione possano svilupparsi gas nocivi (diossine e furani).

Alcuni materiali di scarto provenienti dalle lavorazioni dell'industria agroalimentare si prestano al trattamento mediante digestione anaerobica, grazie al loro elevato carico organico e all'alto contenuto di umidità. I principali scarti che possono essere utilizzati per il recupero energetico con produzione di biogas sono:

- siero caseario, proveniente dalla lavorazione del formaggio;
- sottoprodotti di macellazione;
- acque di lavaggio derivanti da lavorazione e conservazione di pesce;

- residui della produzione di succhi di frutta, birra, distillati;
- effluenti derivati dalla lavorazione del melasso nell'industria saccarifera.

3.2.2.5 *Biomassa da residui urbani*

Sulla base della composizione merceologica media dei rifiuti solidi urbani (RSU), le componenti che rientrano nella definizione di biomassa e che quindi possono essere considerate fonti rinnovabili di energia comprendono tutta la frazione verde biodegradabile, che può essere suddivisa in una componente formata da scarti lignocellulosici e da una componente organica umida. Rientrano tra gli scarti lignocellulosici i residui urbani che derivano dalla manutenzione di aree verdi pubbliche e private. La frazione organica dei rifiuti può essere utilizzata nella produzione di biogas.

3.2.3 *Biomasse in Sardegna*

La conversione energetica delle biomasse è la parte finale di un processo di filiera energetica che comprende l'approvvigionamento, la raccolta e trasporto e l'utilizzo finale dell'energia. Nel caso della Sardegna uno dei maggiori problemi per l'utilizzo della biomassa è appunto l'approvvigionamento, reso difficoltoso dalla distribuzione spesso assai disomogenea della biomassa sul territorio.

Le biomasse sono state oggetto di un numero esiguo di studi di settore, soprattutto per quanto riguarda la consistenza delle produzioni.

Le biomasse prodotte utili alla ricerca in oggetto sono distinguibili in:

- biomasse agro-forestali: residui forestali, colture a breve accrescimento dedicate;
- biomasse agricole : colture dedicate, residui agricoli e residui zootecnici.

3.2.3.1 *Biomasse agroforestali*

Sull'isola in totale si contano circa 2450 km² di superficie forestale [10], da cui può essere stimata una disponibilità di circa 120 t/anno di legname, distribuita sul territorio, prevalentemente di latifoglie, circa 80% sul totale. Questi numeri non sono tuttavia rappresentativi delle quantità effettivamente ottenibili, poiché ogni zona presenta peculiari caratteristiche di categorie forestali, vincoli paesaggistici, ambientali e derivanti da dissesti idrogeologici che vanno attentamente considerati prima di programmare il prelievo. Ancora di più, va considerato che le zone maggiormente coperte di vegetazione sono le zone montuose, dove più difficili sono i collegamenti stradali: ciò rende l'approvvigionamento un altro fattore di cui tener conto al momento della progettazione di un impianto alimentato con biomasse legnose.

3.2.3.2 *Biomasse agricole*

Per quanto riguarda i residui agricoli, costituiti essenzialmente da potature di alberi da frutto, olivo e viti, sono disponibili dati più attendibili sulle entità delle produzioni, che si aggirano per tutta l'isola intorno alle 93000 t/anno. La dispersione del prodotto sul territorio è valido anche per le produzioni agricole, che però essendo prevalentemente dislocate in zone pianeggianti sono agevolate da un migliore sistema di collegamenti viari e da zone caratterizzate da un comparto specifico di produzione [10]: in alcuni casi, come per il comparto agricolo della zona di Arborea o di quello cerealicolo del Medio Campidano, l'entità della produzione potrebbe in alcuni casi giustificare anche un impianto di pre-trattamento (raccolta, stoccaggio, essiccazione) dedicato.

L'ultimo Piano Energetico Regionale della Sardegna, licenziato nel 2006, evidenzia l'importanza della biomassa agricola a fini energetici, ipotizzando una serie di impianti dislocati all'interno delle differenti zone a più alta vocazione agricola che possano fornire energia ai processi di produzione dell'agricoltura stessa.

4 Test di caratterizzazione dei carboni

Nella presente sezione verranno presentati i risultati ottenuti tramite le attività analitiche di caratterizzazione sviluppate presso i laboratori Sotacarbo su varie tipologie di carboni.

In particolare sono state prese in considerazione varie tipologie di carbone, aventi caratteristiche tra loro differenti e utilizzate nelle prove di gassificazione dell'impianto pilota Sotacarbo:

- carbone Sulcis (SUL), tipologia sub-bituminoso, proveniente dalla miniera di Monte Sinni (Sardegna Sud-Occidentale) gestita dalla Carbosulcis S.p.A.;
- carbone sudafricano (SUD), tipologia bituminoso, proveniente dal Sudafrica e acquistato sul mercato;
- carbone Alaska (ALK), tipologia lignite, estratto dalle miniere Usibelli presso Fairbanks, Alaska (USA), fornita dalla Usibelli Coal Mine Company;
- carbone russo (RUS), tipologia bituminoso, proveniente dalla Russia e acquistato sul mercato;
- carbone ungherese (UNG), tipologia lignite, estratto dalle miniere a cielo aperto situate nei pressi di Miskolc, Ungheria, fornita dalla Ormoszén Kft;
- carbone venezuelano (VEN), tipologia sub-bituminoso, proveniente dal Venezuela e acquistato sul mercato.

Le caratteristiche delle tipologie specificate nell'elenco precedente sono quelle indicate dai fornitori. Le analisi condotte presso i laboratori Sotacarbo su campioni dei suddetti carboni permetteranno di verificare e confermare il rango come da specifica. La Figura 1 mostra alcuni campioni di carbone utilizzati per la presente ricerca.

Al giorno d'oggi non esiste un sistema di classificazione dei carboni universalmente adottato, ma una vasta gamma di nomenclature utilizzate in vari paesi. Il sistema maggiormente diffuso è comunque quello sviluppato dalla ASTM (American Society for Testing and Materials), che suddivide i carboni in quattro grandi classi: ligniti, carboni sub-bituminosi, bituminosi e antraciti. Ciascuna classe viene poi divisa in sottoclassi, a seconda del contenuto di elementi volatili, del potere calorifico e delle caratteristiche agglomeranti del materiale. A prescindere dal sistema di classificazione adottato, una proprietà fondamentale nella caratterizzazione del carbone è il rango; questo indica lo stadio raggiunto dal carbone nel corso del processo di formazione, ossia rappresenta il suo grado di maturità geologica.



Figura 1. Campioni di carbone Sulcis, russo e ungherese utilizzati per le analisi in laboratorio

A partire dalle analisi effettuate sui campioni di carbone in nostro possesso, ne è stata perciò effettuata la classificazione individuandone il rango sulla base della norma ASTM D388. La norma consente a partire dal contenuto di volatili, di carbonio fisso e dal potere calorifico (calcolati su base secca e senza ceneri) di risalire approssimativamente all'età del carbone

Un campione di ciascun carbone da analizzare è stato sottoposto a macinazione su un mulino a croce al fine di ridurne la dimensione fino ad un valore adatto ($< 250 \mu\text{m}$) per le analisi previste (Figura 2). Successivamente la polvere di carbone così ottenuta è stata essiccata per un tempo superiore a 24 ore in stufa ($107 \text{ }^\circ\text{C}$). I campioni, conservati poi in essiccatore al fine di non alterare ulteriormente il contenuto in umidità, sono stati sottoposti alle analisi previste: elementare (per la determinazione delle percentuali di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo), immediata (per la determinazione delle percentuali di umidità, volatili, ceneri e carbonio fisso) e termica (determinazione potere calorifico superiore). Per l'analisi elementare è stato adoperato un determinatore LECO Truspec CHN/S; per l'analisi immediata un termogravimetro LECO TGA-701; per l'analisi termica un calorimetro LECO AC-500. Una breve descrizione di queste apparecchiature è riportata nel report "Attività di caratterizzazione dei sistemi di campionamento e analisi di solidi, gas e liquidi".



Figura 2. Campione di carbone russo sottoposto a macinazione nel mulino a croce

Per ciascun campione di carbone preparato, le analisi sono state ripetute per ogni strumento due o tre volte. La tabella che segue riporta i risultati ottenuti dalle analisi condotte per ciascun campione considerato e i valori mediati relativi.

	<i>Analisi elementare</i>				<i>Analisi immediata</i>				<i>Analisi termica</i>
	C %	H %	N %	S %	umid %	vol %	cen %	C fix %	PCS [MJ/kg]
Rus-1	84,2	1,41	0,939	1,02	0,04	5,16	13,78	81,03	28,76
Rus-2	83,7	1,39	0,918	1,08	0,08	5,05	13,74	81,14	28,68
Rus-3	83,8	1,40	0,892	1,03	0,11	5,08	13,71	81,1	
	83,9	1,40	0,916	1,04	0,077	5,10	13,74	81,09	28,72
Sul-1	63,2	4,45	1,591	7,23	0	43,20	14,21	42,88	25,85
Sul-2	63,3	4,47	1,588	7,22	0	43,34	14,24	42,64	24,77
Sul-3	63,0	4,38	1,590	6,98	0	43,57	14,17	42,46	
	63,2	4,43	1,590	7,14	0	43,37	14,21	42,66	25,31
Ven-1	79,0	4,95	1,492	0,814	0	34,57	9,05	56,40	30,51
Ven-2	78,7	4,88	1,471	0,828	0	34,50	9,08	56,42	30,85
Ven-3	79,8	4,87	1,501	0,830	0	34,55	9,04	56,42	
	79,2	4,90	1,488	0,824	0	34,54	9,06	56,41	30,68
Sud-1	85,8	2,87	1,505	0,580	0	14,88	8,00	77,15	31,76
Sud-2	86,0	2,80	1,498	0,534	0	13,39	8,23	78,39	31,78
Sud-3	85,7	2,84	1,483	0,553	0	14,88	8,10	77,02	
	85,8	2,84	1,496	0,556	0	14,38	8,11	77,52	31,77
Ung-1	35,9	2,80	0,693	4,84	0	32,35	43,41	24,34	13,59
Ung-2	36,1	2,88	0,673	4,88	0	32,71	43,56	23,83	13,78
Ung-3	35,4	2,89	0,735	4,91	0	32,74	43,42	23,91	
	35,8	2,86	0,700	4,88	0	32,60	43,46	24,03	13,68
Alk-1	62,3	4,51	0,903	0,271	0	51,10	10,08	39,21	22,93
Alk-2	62,3	4,51	0,856	0,296	0	51,80	9,92	38,60	23,26
Alk-3	61,9	4,50	0,855	0,290	0	52,34	9,73	38,21	
	62,2	4,51	0,871	0,286	0	51,75	9,91	38,67	23,09

Come si può osservare dalla tabella sottostante che riporta la classificazione dei carboni analizzati sulla base delle analisi condotte, le tipologie fornite all'atto dell'acquisizione dei carboni sono state sostanzialmente confermate per i campioni analizzati in laboratorio. I carboni russo, sudafricano e venezuelano sono classificabili come bituminosi mentre i carboni Sulcis, venezuelano e Alaska possono essere considerati sub-bituminosi.

<i>Tipologia</i>	<i>Classificazione del carbone secondo la norma ASTM D388</i>
Carbone Russo	Bituminoso con basso contenuto di volatili
Carbone Sulcis	Sub-bituminoso con alto contenuto di volatili
Carbone Venezuelano	Bituminoso con alto contenuto di volatili
Carbone Sud Africano	Bituminoso con contenuto medio di volatili
Carbone Ungherese	Sub-bituminoso con alto contenuto di volatili-lignitico
Carbone Alaska	Sub-bituminoso con alto contenuto di volatili al limite della lignite

Il carbone russo, avente un contenuto di zolfo relativamente basso (1%) è il carbone più pregiato fra quelli analizzati ed è caratterizzato da un rango elevato (al limite delle antraciti) come risulta evidente dal basso contenuto di materia volatile (circa 5%), dall'elevato contenuto di carbonio fisso-char (81%) e dal relativamente basso contenuto di ossigeno (12%), ricavato per completamento a cento dei dati ottenuti dal modulo CHN. Il basso contenuto di volatili implica una minore produzione di gas e tar in fase di devolatilizzazione ma ciò può influenzare la reattività del carbone durante la gassificazione essendo la porosità del char (residuo della pirolisi) dipendente proprio dal processo di devolatilizzazione del carbone. Infatti l'elevato contenuto di char abbinato a un basso contenuto di materia volatile può significare una reattività minore del carbone in fase di gassificazione dovuto all'instaurarsi di una cinetica con controllo diffusivo delle reazioni eterogenee char-gas. Il contenuto di ceneri nel carbone è mediamente basso (13%).

Il carbone sudafricano a basso contenuto di zolfo (0,6 %) è un carbone simile al russo con la differenza che presenta un minore contenuto di ceneri (circa 8%): ciò fa sì che abbia un maggiore potere calorifico (circa 30 MJ/kg contro 28 MJ/kg del russo) e un maggiore contenuto di volatili (14%). La maggiore quantità di materia volatile abbinata a un elevato contenuto di carbonio fisso (77%) potrebbe avere effetti positivi sulla reattività del carbone sia in fase di devolatilizzazione che in fase di gassificazione del char (reazioni eterogenee solido-gas).

Il carbone venezuelano ha un basso contenuto di zolfo (0,8%), un elevato potere calorifico (circa 30 MJ/kg) e un basso contenuto di ceneri (9%). Rispetto ai carboni dello stesso rango (russo e sudafricano), il carbone venezuelano è un carbone più giovane di conseguenza con un contenuto maggiore di ossigeno. Si può supporre che l'elevato potere calorifico sia legato all'alto contenuto di materia volatile (circa 35%) oltre che a una percentuale comunque elevata di carbonio fisso (56%).

Il carbone Sulcis è un carbone sub-bituminoso di basso rango con elevato contenuto di zolfo (7%) altamente volatile (43%). L'elevata volatilità del carbone indica per l'appunto un carbone giovane presumibilmente più reattivo di carboni di rango più elevato (come il russo e il sudafricano) caratterizzati da contenuti di carbonio fisso inferiori e char meno porosi. Di contro la gassificazione del carbone Sulcis porta ad un'elevata produzione di tar e di specie ridotte della zolfo (H_2S e COS in particolare).

Il carbone Alaska è un carbone del tutto simile al Sulcis con la differenza che presenta un basso contenuto di zolfo (0,28%) e un maggiore contenuto di ossigeno (32%) presentando così una minore maturità geologica del Sulcis.

Un caso a parte è costituito dal carbone ungherese caratterizzato come il Sulcis da un alto contenuto di zolfo (5%) ma soprattutto da un contenuto molto elevato di materiale inerte (circa 43% di ceneri). Ciò si riflette in un potere calorifico molto basso (circa 13 MJ/kg). Da un punto di vista delle proprietà chimiche, ha caratteristiche del tutto analoghe al Sulcis (ad eccezione del contenuto in ceneri) e potrebbe pertanto manifestare reattività simili.

5 Test di caratterizzazione biomasse

Sono stati analizzati campioni di biomassa (per lo più legnosa) sia per effettuare un confronto con le caratteristiche dei campioni di carbone considerati in questo report che per valutare i loro possibili utilizzi in prove di co-gassificazione. Il tipo di studio condotto ha permesso, inoltre, di mettere a punto metodi di preparazione del campione e procedure analitiche specifiche per questa tipologia di combustibile.

I campioni analizzati sono per lo più biomasse legnose in forma di cippato, pellet o ramaglie e stralci di potatura di varie tipologie (quercia, pino, ecc.). Sono stati anche analizzati campioni di paglia e frumento a fini teorici. I dati sperimentali ottenuti sono stati confrontati con quelli di letteratura riferiti a biomasse legnose al fine di avere un riferimento per confermare la bontà dei risultati ottenuti.

Nella tabella che segue sono riportate le caratteristiche delle biomasse legnose in generale.

Biomassa	Ceneri (% in peso)		PCS (MJ/kg daf)		PCI (MJ/kg daf)		Carbonio (% in peso daf)		Azoto (% in peso daf)		
	Tipico	Variazione	Tipico	Variazione	Tipico	Variazione	Tipico	Variazione	Tipico	Variazione	
Vergine	Conifere	0,3	0,2 - 0,5	20,5	20,2 - 20,8	19,2	18,8 - 19,8	51,0	47 - 54	0,1	0,1 - 0,5
	Latifoglie	0,3	0,2 - 0,5	20,2	19,5 - 20,4	19,0	18,5 - 19,2	49,0	48 - 52	0,1	0,1 - 0,5
	Corteccia conifere	4,0	2 - 6	21,0	20 - 23	20,0	19 - 21	54,0	51 - 56	0,5	0,3 - 1,2
	Corteccia latifoglie	5,0	2 - 10	21,0	20 - 23	21,0	20 - 21	55,0	52 - 56	0,3	0,1 - 1,0
Potatura	Conifere	2,0	1 - 4	21,0	20,8 - 21,4	20,0	19,5 - 20,0	52,0	50 - 53	0,5	0,3 - ,08
	Latifoglie	1,5	0,8 - 3,0	20,0	19,7 - 20,4	19,0	18,4 - 19,1	52,0	50 - 53	0,5	0,3 - ,08
Vergine	Salice	2,0	1,1 - 4,0	20,3	20 - 20,6	18,8	18,4 - 19,2	49,0	47 - 51	0,5	0,2 - 0,8
	Pioppo	2,0	1,5 - 2,5	20,2	20,0 - 20,4	18,8	18,6 - 19,1	49,0	47 - 51	0,4	0,2 - 0,6
	Paglia di grano, segale, orzo	5,0	2 - 10	19,8	18,5 - 20,5	18,5	17,5 - 19,5	49,0	46 - 51	0,5	0,2 - 1,6
	Residui colturali della colza	5,0	2 - 10	19,8	18,5 - 20,5	18,5	17,5 - 19,5	50,0	47 - 53	0,8	1,3 - 1,6
	Granella vergine	2,0	1,5 - 4	18,8	-	17,4	-	46,0	-	2,0	-
	Semi di colza	8,0	-	26,1	-	27,7	-	63,0	-	4,0	-
	Fieno	7,0	4 - 10	19,4	-	18,4	-	49,0	-	1,4	-
	Miscanto	4,0	1 - 6	19,8	-	18,4	-	49,0	-	0,7	-
	Paglia di mais	11,5	9,7 - 13,5	20,7	21,3 - 21,1	-	-	52,7	50,5 - 55,5	0,8	0,6 - 0,9
	Paglia di girasole	11,0	8,8 - 12,9	17,4	16,3 - 19,2	16,3	15,2 - 17,9	45,0	42,7 - 46,8	1,1	0,3 - 1,9
	Potatura vite	2,6	2,2 - 3,1	19,5	18,5 - 19,8	18,0	17,2 - 18,5	48,5	47,6 - 49,3	0,8	0,77 - 0,88
	Gusci mandorle	4,5	1,2 - 6,2	20,0	19,3 - 20,3	18,6	18 - 19	50,0	47,3 - 51,7	1,0	0,6 - 1,6
	Gusci nocciole	1,0	0,6 - 1,3	20,0	19,5 - 20,5	18,7	18,4 - 19	48,0	47 - 51,7	0,4	0,1 - 1,3

In generale le biomasse legnose sono caratterizzate da:

- PCI intorno ai 19 MJ/kg sul campione secco
- contenuti di carbonio intorno al 50 %
- contenuti di azoto compresi fra 0,1-1%
- zolfo assente
- elevati contenuti di ossigeno.

Sono state reperite e analizzate otto tipologie di biomassa di seguito descritte.

Sono stati considerati due diversi campioni di cippato di legno: cippato di legno misto (**BIO01**), di fornitura ENEA e cippato di legno di pino (**BIO03**, Figura 3), di origine forestale (Pinus Pinea), fornito dall'Ente Foreste della Sardegna. Il cippato è un biocombustibile prodotto tramite sminuzzatura con attrezzi taglienti in pezzature variabili: con pezzature fra 5 e 30 mm è definito fine, 30-50 medio e fra 50-100 mm grossolano. A seconda del legno di provenienza, viene classificato in classi da A1 (tronchi di primo taglio) a B (sottoprodotti e residui della prima lavorazione del legno e legno post consumo).

La paglia (**BIO02**, Figura 4) è il sottoprodotto della raccolta in campo del frumento, composta dai culmi e dalle foglie. La raccolta del frumento avviene in Italia verso giugno-luglio. Il raccolto comporta il taglio della pianta (mietitura) e la separazione dei chicchi dalla paglia e dalla pula (trebbiatura). In genere queste due operazioni sono svolte contemporaneamente, con l'impiego di una mietitrebbia. Il prodotto che si ottiene è raccolto in rotoballe che possono essere vendute, bruciate o interrate. La paglia viene normalmente utilizzata per lettiere dei bovini nelle stalle, per incrementare la razione alimentare animale, o per la fabbricazione della carta.



Figura 3. Campione di cippato di legno (BIO03)



Figura 4. Campione di paglia (BIO02)

La quercia roverella (**BIO04**, Figura 5) è la specie di quercia più diffusa in Italia, tanto che in molte località è chiamata semplicemente quercia. Appartiene alla famiglia delle Fagaceae. Questa pianta si trova principalmente nelle località più assolate in quanto è resistente all'aridità. Le foglie e le gemme della roverella sono ricoperte da una fine peluria che può facilmente sentirsi al tatto. Inoltre, è riconoscibile d'inverno in quanto mantiene le foglie secche attaccate ai rami a differenza delle altre specie di quercie. Il Legno della roverella fa parte della categoria delle legne dure, ovvero quei legni che hanno ottimo valore calorifico e lenta combustione. È per questo utilizzato quasi esclusivamente come legno da ardere, in quanto anche poco apprezzato.

Sono stati analizzati poi due campioni di eucaliptus: il primo direttamente proveniente dalla potatura delle fronde (**BIO05**, Figura 6), il secondo sotto forma di cippato del tronco intero (**BIO07**, Figura 7). L'eucaliptus è un genere di piante arboree sempreverdi originarie dell'Oceania, appartenente alla famiglia delle Mirtacee. È un albero sempreverde a rapido accrescimento, fino a 20 m in 6-7 anni. Introdotto in occidente nel XIX secolo, è ormai considerato una specie spontaneizzata ed è utilizzata per uso farmacologico e fitoterapico dell'olio essenziale, e, per la facilità dell'accrescimento, come legna da ardere, per la fabbricazione della carta e per la creazione di fasce frangivento.



Figura 5. Campione di quercia "roverella" (BIO04)



Figura 6. Campione di potatura di eucaliptus (BIO05)



Figura 7. Campione di cippato di eucaliptus (BIO07)

Il grano (**BIO06**, Figura 8) o frumento è un cereale della famiglia delle Graminacee, tribù delle Triticeae. Il genere *Triticum* comprende 6 specie classificate in base al numero di cromosomi che compongono il genoma ed alla composizione genomica, tra cui le principali come diffusione sono il *Triticum durum* (grano duro) e il *Triticum aestivum* (grano tenero). Esso cresce ovunque, tranne che nelle fasce tropicali. La pianta produce infiorescenze in spighe composte. I frutti sono cariossidi e, se macinati, producono farina.

Il pellet di legno (**BIO08**) è definito come biocombustibile solido costituito da piccoli cilindri aventi un diametro inferiore a 25mm, ottenuto mediante compressione meccanica di segatura di legni proveniente da miscele diverse. Come per il cippato, a seconda del legno di provenienza, è diviso in 4 classi da A1 a B2 e la classe determina l'uso principale: da A1 per apparecchi domestici a B2 per uso industriale.



Figura 8. Campione di frumento (BIO06)

La preparazione dei campioni di biomassa è stata effettuata secondo la seguente procedura:

- essiccazione dei campioni in stufa a 107 °C per un tempo superiore alle 24 ore;
- macinazione dei campioni;
- vagliatura dei campioni tramite setacciatura;
- analisi dei campioni aventi dimensione inferiore ai 250 µm.

Le fasi di preparazione dei campioni di biomassa hanno richiesto alcuni accorgimenti relativi alla varietà di campioni considerati. L'obiettivo era quello di preparare un campione il più omogeneo possibile al fine di poter avere delle analisi ripetibili e/o affidabili. In alcuni casi (vedasi cippato di eucaliptus, quercia roverella e frumento) i campioni utilizzati erano intrinsecamente non omogenei come natura: per esempio della quercia sono stati mescolati e macinati assieme rami e foglie. Altri campioni, come ad esempio la paglia e/o il frumento, hanno, per loro natura, difficoltà ad essere ridotti in polvere. In ogni caso, non potendo disporre di un mulino a coltelli, apparecchiatura probabilmente più adatta per questo tipo di operazioni, si è semplicemente utilizzato un sistema di macinazione/triturazione artigianale e successivamente il campione ottenuto è stato vagliato al fine di separare la parte più grossolana da quella più fine. Agli strumenti di analisi è stata così destinata solo la frazione di materiale avente dimensione inferiore ai 250 µm (figura 9).

Sui campioni di biomassa sono state eseguite le analisi elementare, immediata e termica utilizzando le stesse apparecchiature precedentemente elencate per le analisi sui carboni. Le metodiche di analisi degli strumenti sono state le stesse per ciò che riguarda l'analisi immediata (termogravimetro) e l'analisi termica (calorimetro). Per quanto riguarda invece l'analisi elementare (modulo CHN e modulo S), è stata modificata

la metodica di analisi come suggerito dagli standard della ditta LECO adottando la procedura analitica adatta per campioni di biomasse. Inoltre è stata realizzata una nuova retta di taratura usando uno standard certificato LECO a base di tabacco, con le percentuali in carbonio, idrogeno, azoto e zolfo specificate in tabella.

<i>Standard tabacco</i>	
C [%]	46,09±0,27
H [%]	6,16±0,04
N [%]	2,52±0,03
S [%]	0,55±0,01

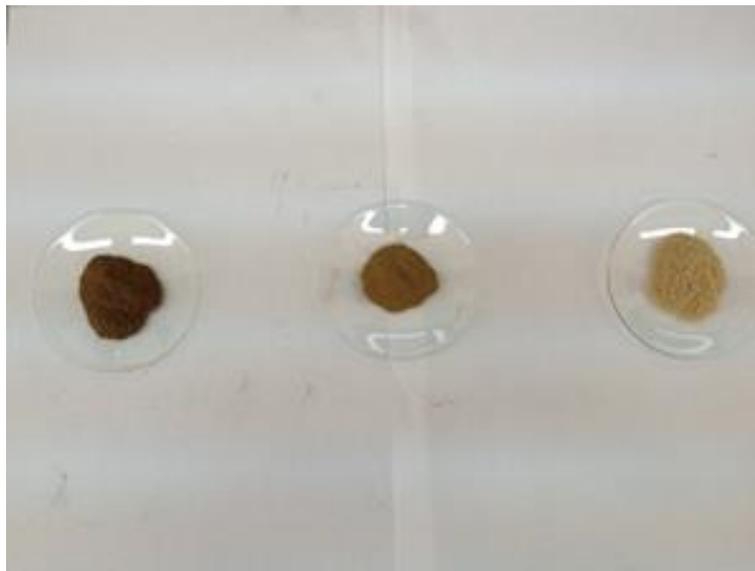


Figura 9. Campioni di biomassa macinati destinati alle analisi di laboratorio

Come nel caso dei carboni le analisi sono state ripetute, sullo stesso campione, due o tre volte. La tabella che segue riporta i risultati ottenuti da tutte le analisi condotte e le medie relative.

	<i>Analisi elementare</i>				<i>Analisi immediata</i>				<i>Analisi termica</i>
	C %	H %	N %	S %	umid %	vol %	cen %	C fix %	PCS [MJ/kg]
Bio01-1	46,2	5,65	1,570	0,379	8,43	66,68	7,26	17,63	18,53
Bio01-2	46,2	5,62	1,560	0,201	8,45	67,25	6,83	17,47	18,53
Bio01-3	46,0	5,59	1,522	0,200					
	46,1	5,62	1,551	0,260	8,44	66,97	7,05	17,55	18,53
Bio02-1	41,9	5,55	1,592	0,138	8,18	67,51	7,37	16,95	19,88
Bio02-2	44,1	5,76	1,711	0,112	8,21	67,43	7,28	17,07	18,52
Bio02-3	43,9	5,71	1,686	0,139					
	43,3	5,67	1,663	0,129	8,20	67,47	7,33	17,01	19,20
Bio03-1	49,2	5,82	0,154	0	7,84	69,26	2,59	20,31	18,31
Bio03-2	49,5	5,90	0,148	0	7,82	68,85	2,83	20,49	18,14
Bio03-3	49,1	5,80	0,160	0					
	49,3	5,84	0,154	0	7,83	69,06	2,71	20,40	18,22
Bio04-1	47,8	5,68	0,710	0,036	7,07	70,81	4,31	17,82	17,50
Bio04-2	47,4	5,66	0,666	0,030	7,02	70,37	4,38	18,23	17,53
Bio04-3	47,7	5,68	0,700	0,034					
	47,6	5,67	0,692	0,033	7,05	70,59	4,35	18,03	17,52
Bio05-1	48,6	5,60	1,524	0,106	4,85	69,14	6,26	19,75	17,95
Bio05-2	49,2	5,70	1,544	0,099	4,95	69,06	6,30	19,68	18,19
Bio05-3	49,5	5,72	1,583	0,088					
	49,1	5,67	1,550	0,097	4,90	69,10	6,28	19,72	18,07
Bio06-1	41,7	5,97	1,518	0,098	10,53	66,55	6,28	16,64	16,91
Bio06-2	41,6	5,96	1,511	0,105	10,26	66,27	7,20	16,26	16,65
Bio06-3	41,1	5,79	1,560	0,096					
	41,5	5,90	1,529	0,099	10,39	66,41	6,74	16,45	16,78
Bio07-1	43,3	5,30	1,123	0,049	8,35	67,26	8,41	15,98	16,70
Bio07-2	43,5	5,36	1,155	0,038	8,44	67,44	8,31	15,81	16,26
Bio07-3	43,6	5,38	1,163	0,043					
	43,5	5,35	1,147	0,043	8,40	67,35	8,36	15,90	16,48
Bio08-1	49,4	6,20	0,067	0	7,96	72,78	0,94	18,32	18,30
Bio08-2	49,1	6,15	0,066	0	7,91	72,96	0,91	18,22	19,10
				0					
	49,2	6,18	0,066	0	7,94	72,87	0,92	18,27	18,70

Dalle analisi effettuate, emerge che i dati ottenuti sono sufficientemente in linea con quelli di riferimento reperiti in letteratura. Come precedentemente sottolineato, la maggior parte delle biomasse considerate sono di tipologia legnosa e i risultati ottenuti non sono particolarmente discordi tra i vari tipi di biomassa considerati. La percentuale di carbonio, per esempio, varia tra i valori di 41-42% per paglia e frumento fino al 49% del cippato (BIO03) e dell'eucaliptus (BIO05). Per ciò che riguarda il potere calorifico si può osservare che i valori si attestano intorno ai 17-18 MJ/Kg, di poco inferiori al valore tipico di 19 M/kg per la legna. Occorre anche sottolineare, in tal senso, che la maggior parte dei campioni considerati sono non omogenei e costituiti non solo da legname ma anche da fogliame: questo spiega, per esempio, i valori piuttosto elevati ottenuti per le ceneri, dal momento che normalmente su campioni di legna pura si ottengono percentuali ben più basse.

6 Conclusioni

L'analisi di caratterizzazione di carboni e biomasse illustrata nel presente rapporto consente di individuare quali, tra i combustibili analizzati, siano più adatti all'impiego nell'impianto dimostrativo della piattaforma pilota Sotacarbo.

In termini generali, trattandosi di un processo di gassificazione in letto fisso up-draft (controcorrente), impiegante aria e vapore come agenti gassificanti e operante a pressione pressoché atmosferica, l'impianto risulta essere particolarmente adatto a combustibili molto reattivi, caratterizzati da un elevato tenore di umidità e volatili.

Relativamente ai carboni analizzati, i requisiti di cui sopra indicano come i carboni di rango più basso (carbone Sulcis, lignite Usibelli dell'Alaska, lignite ungherese e carbone venezuelano) siano, in linea di principio, i più adatti al processo di gassificazione. Ciò è pienamente confermato, tra l'altro, dai risultati dei test sperimentali effettuati sull'impianto pilota della stessa piattaforma Sotacarbo. Tali combustibili presentano una buona reattività, che consente una produzione elevata di syngas e una quantità limitata di materiale incombusto negli scarichi. Alcune caratteristiche peculiari di tali combustibili (tra cui l'elevato tenore di zolfo dei carboni Sulcis e ungherese e la bassa temperatura di fusione delle ceneri dello stesso carbone ungherese e di quello venezuelano) richiedono tuttavia particolari accorgimenti relativi sia alla gestione del processo di gassificazione, sia al trattamento del syngas prodotto. Nello specifico, sulla base dei risultati sperimentali presso l'impianto pilota Sotacarbo, la lignite Usibelli dell'Alaska ha presentato, ad oggi, le migliori prestazioni di gassificazione..

I carboni meno reattivi, come quello russo e quello sudafricano, presentano notevoli problemi se impiegati da soli come combustibile primario nel processo di gassificazione. Il loro scarso contenuto di volatili e umidità limita infatti l'elevato incremento della porosità caratteristico dei carboni di basso rango nel corso delle fasi di essiccazione e devolatilizzazione. L'ossidazione di tali combustibili porta dunque alla formazione di uno strato superficiale di ceneri che impedisce il passaggio degli agenti gassificanti all'interno delle singole particelle, limitando, nel complesso, l'avanzare delle reazioni. Ciò si traduce in una minore produzione di syngas e in un maggiore contenuto di materiale non reagito negli scarichi ossia, complessivamente, in una minore efficienza del processo.

Per via delle note sinergie tra differenti tipologie di carbone e biomasse, un netto miglioramento delle prestazioni di gassificazione si ottiene miscelando i carboni di rango elevato (nella fattispecie i suddetti carboni russo e sudafricano) con carboni di rango più basso (e dunque più reattivi) o con biomasse. Ad esempio, con riferimento alle esperienze maturate presso l'impianto pilota Sotacarbo, miscele di carbone russo e carbone Sulcis (con quest'ultimo al 40% in peso) hanno mostrato buone prestazioni e una notevole stabilità del processo di gassificazione. In altre parole, con la miscela suddetta, si riesce a mitigare la bassa reattività del carbone russo e l'elevato tenore di zolfo del carbone Sulcis, ottenendo un syngas con portata piuttosto costante nel tempo e di qualità sufficiente all'impiego dello stesso per la generazione elettrica senza la necessità di operare una desolforazione troppo spinta (che comporterebbe elevati costi operativi). Relativamente alle biomasse, va specificato anzitutto che l'elevato contenuto di volatili (attorno al 70%) le rende, in linea di principio, particolarmente adatte alla gassificazione in letto fisso up-draft. Tuttavia, data la struttura dell'impianto, è necessario caricare il combustibile con una granulometria tipicamente compresa tra 5 e 15 mm. Ciò esclude, di fatto, la possibilità di impiegare biomasse troppo "fini", quali paglia e frumento, limitando le possibilità di alimentazione al cippato di legno o al pellet (quest'ultimo, comunemente impiegato nelle fasi di accensione dell'impianto, non appare tuttavia particolarmente adatto all'impiego come combustibile primario per via degli elevati costi di approvvigionamento).

Infine, il presente studio ha consentito una prima, generale selezione delle tipologie di carbone e biomasse trattabili nell'impianto Sotacarbo. Esso può considerarsi come prima fase di uno studio più complesso che consentirà, con l'ausilio delle apparecchiature di laboratorio del Centro Ricerche Sotacarbo, di effettuare una più ampia e precisa caratterizzazione dei potenziali combustibili, con la valutazione delle loro prestazioni in fase di pirolisi, gassificazione e combustione.

7 Riferimenti bibliografici

1. R. Fernando (2005) *Fuels for biomass cofiring*. CCC/102, London, UK, IEA Clean Coal Centre, (2005) 37.
2. H.A.III Long, T. Wang (2011). *Case studies for biomass/coal co-gasification in IGCC applications*. Proceedings of ASME Turbo Expo 2011, Vancouver, Canada, June 6-10, 2011.
3. J. Feroso, M.G. Plaza, B. Arias, C. Pevida, F. Rubiera, J.J. Pis (2009). *Co-gasification of coal with biomass and petcoke in a high pressure gasifier*. Proceedings of the 1st Spanish National Conference on Advances in Materials recycling and Eco-Energy, Madrid, Spain, November 12-13, 2009.
4. A. Viscogliosi, C. Bassano, P.Deiana (2010). *Analisi e modellazione di impianti di produzione elettrica a carbone equipaggiati con sistemi CCS*. ENEA Report RdS/2010/3, 2010.
5. N. Graniglia (2011). *Combustibili fossili e carbone*. Appunti del corso di Tecnologia ed Economia delle Fonti di Energia, UNISI, anno 2011-2012.
6. Carbosulcis (2009). *Survey geologico e studio delle potenzialità di applicazione di tecnologie ECBM nel giacimento carbonifero del Sulcis*. Report RSE/2009/198, 2009.
7. Sito web: www.minambiente.it Ministero Dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare Argomenti-Fonti Rinnovabili-Biomasse.
8. A. Franco, T. Parabita (2004) *Biomasse per la generazione termoelettrica* – ne La termotecnica, Aprile 2004.
9. G. Pinelli, T. Zerlia (2005) *La caratterizzazione energetica e merceologica delle biomasse vegetali*. La Rivista dei Combustibili, vol 50 fasc.1, 2005.
10. E. Scano A. Olmeo (2008) *Biomasse in Sardegna, potenzialità di sviluppo e attività di ricerca*. Audit sulle fonti di Energia Rinnovabile in Sardegna- Sardegna Ricerche.
11. G.F. Clemente, Pace, Valenti, Vellone (2008) *Rapporto sulle migliori tecnologie disponibili per la produzione di energia da biomasse*. P.O.R. Sardegna 200-2006 Misura 3.13.
12. A.Arioli (2009) *Guida per Investire nella Pirogassificazione*. L'informatore Agrario 5/2009.
13. C. Baldacchini (2011) *Appunti del corso di Chimica Fisica Ambientale*. Unitus anno 2011-2012.