



Ricerca di Sistema elettrico

Pirolisi del carbone SULCIS

A. Donatelli, C. Innella, P. Iovane, P. Garzone

PIROLISI DEL CARBONE SULCIS

A. Donatelli, C. Innella, P. Iovane, P. Garzone (ENEA)

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: 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



Indice

1.	PREMESSA	5
2.	SCOPO	8
3.	CARATTERIZZAZIONE CHIMICA E CHIMICO-FISICA DEL CARBONE DEL SULCIS	9
3.1.	L'ANALISI TERMOGRAVIMETRICA	12
3.2.	SPETTROSCOPIA FTIR	16
3.3.	SPETTROMETRIA DI MASSA	18
3.4.	ANALISI ELEMENTARE	21
3.5.	ANALISI DI DIFFRAZIONE A RAGGI X (XRD)	21
3.6.	ANALISI DEI METALLI	24
3.7.	DETERMINAZIONE DEI SOLFATI E DELLO ZOLFO PIRITICO NEL CARBONE DEL SULCIS	25
3.8.	DETERMINAZIONE DEL POTERE CALORIFICO	25
4.	ATTIVITÀ SPERIMENTALE	26
4.1.	IMPIANTO DI PIROLISI/GASSIFICAZIONE A TAMBURO ROTANTE IN SCALA BANCO	26
4.2.	ATTIVITÀ PRELIMINARI AI TEST SPERIMENTALI	27
4.2.1.	<i>PROFILO DI TEMPERATURA NEL REATTORE A TAMBURO ROTANTE</i>	27
4.2.2.	<i>TARATURA DEL SISTEMA DI ALIMENTAZIONE A COCLEA</i>	29
4.2.3.	<i>DETERMINAZIONE DEL TEMPO MEDIO DI RESIDENZA DEL CARBONE</i>	30
4.2.4.	<i>MODALITÀ DI SCARICO DAL REATTORE DI MATERIALE A GRAN.TRIA VARIABILE</i>	33
4.2.4.1.	<i>MODELLO TEORICO</i>	34
4.2.4.1.1.	<i>Individuazione del valor medio e della deviazione standard della distribuzione granulometrica</i>	34
4.2.4.1.2.	<i>Correzione in caso di impiego di setacci non uniformemente distribuiti</i>	35
4.2.4.1.3.	<i>Distribuzione normale e modalità di scarico reattore</i>	36
4.2.4.2.	<i>DATI SPERIMENTALI</i>	37
4.2.4.2.1.	<i>Setacciatura carbone</i>	37
4.2.4.2.2.	<i>Sperimentazione sullo scarico del tamburo rotante</i>	38
4.2.4.3.	<i>CONFRONTO MODELLO TEORICO E DATI SPERIMENTALI</i>	39
4.3.	TEST DI PIROLISI SU SCALA BANCO	41
4.3.1.	<i>Influenza del tempo medio di residenza sul processo</i>	43
4.3.2.	<i>Influenza della temperatura sul processo</i>	44
4.3.3.	<i>Influenza delle dimensioni caratteristiche del carbone sul processo</i>	45
4.3.4.	<i>Caratterizzazione analitica dei char derivanti dalle prove di pirolisi</i>	46
5.	CONCLUSIONI	51
	BIBLIOGRAFIA	53

Sommario

Il presente documento riassume i principali risultati di una serie di attività sperimentali, svolte presso le strutture del Laboratorio UTTRI-RIF del Centro Ricerche ENEA Trisaia, eseguite su campioni di carbone del Sulcis di differente granulometria e mirate a valutare la possibilità di poter implementare un processo di trattamento termico di pirolisi preliminare e successiva gassificazione del residuo solido per scopi energetici.

I test sperimentali sono stati effettuati con l'obiettivo di comprendere l'influenza di alcune variabili chiave del processo, quali il tempo medio di residenza del materiale nel reattore, la granulometria del materiale e la temperatura di processo, sulle performance del processo stesso, in termini di quantità prodotte e di qualità del residuo solido e del flusso gassoso generato.

In particolare le attività sperimentali svolte sono state:

1. caratterizzazione del carbone al fine di individuarne le proprietà chimico-fisiche;
2. attività preliminari mirate alla definizione della scelta dei principali parametri di processo quali la temperatura di pirolisi, il tempo medio di residenza del materiale all'interno di un reattore a tamburo rotante, lo stesso in cui saranno eseguite le attività sperimentali di pirolisi, la distribuzione granulometrica del materiale e l'influenza di quest'ultima sulle modalità di scarico dal reattore;
3. test sperimentali di pirolisi su campioni di carbone di differente granulometria e in particolare:
 - carbone Sulcis A (frazione < 4mm) fornito da Carbosulcis S.p.A.;
 - carbone Sulcis B (frazione tra i 4 mm e i 10 mm) fornito da Carbosulcis S.p.A.;
 - carbone antracitico Russo.

Tali test sono stati condotti utilizzando l'impianto in scala banco equipaggiato con un forno a tamburo rotante ad alta temperatura,

Le attività di caratterizzazione del materiale hanno consentito la valutazione del tenore dei costituenti principali della matrice carboniosa e una stima dei prodotti ottenibili dal processo di pirolisi (volatili, carbonio fisso).

Parallelamente, alcune attività preliminari hanno consentito di poter correlare la geometria del reattore utilizzato (diametro e lunghezza del tamburo rotante) e la modalità di esecuzione dei test (velocità di rotazione e inclinazione del tamburo rotante) alle principali variabili del processo (tempo medio di residenza del materiale nel reattore, granulometria del materiale e temperatura).

A valle di queste attività, sono stati pianificati e realizzati alcuni test sperimentali di simulazione del processo di pirolisi, al fine di comprendere in che modo le variabili sopracitate influenzano le performance dello stesso, in termini di quantità prodotte (rese in fase solida e in fase gas) e di qualità del gas ottenuto (composizione volumetrica e potere calorifico inferiore).

1. Premessa

L'Italia è considerata tra i maggiori paesi industrializzati, e come tale è tra i maggiori consumatori e produttori di energia, ma a fronte di questa esigenza non vi è sul nostro territorio, la presenza sostanziale di fonti energetiche, in particolare fonti fossili: petrolio e gas naturale.

In uno scenario in cui i prezzi di tali combustibili fossili, definiti nobili, tendono a lievitare continuamente a fronte di una loro non definita giacenza in natura, si rende sempre più necessaria la ricerca in campo energetico rivolta a fonti maggiormente presenti come il carbone, attraverso il quale, mediante processi di trasformazione chimico-fisica, si riesce a produrre un vettore energetico definito pulito per eccellenza quale l'idrogeno.

Il carbone oggi rappresenta la fonte energetica fossile maggiormente presente in natura che per i suoi costi di estrazione e per la sua diffusione crea meno problemi a carattere economico e politico.

Nel corso degli ultimi anni l'ENEA ha sviluppato una serie di studi e ricerche inerenti la specifica valorizzazione energetica del carbone per la produzione di idrogeno attraverso il processo termico di gassificazione.

Particolare attenzione è stata rivolta alla presenza di giacimenti minerari di carbone nell'area sud-occidentale della Sardegna (bacino carbonifero del Sulcis), sebbene la composizione chimico-fisica dei carboni ivi presenti non garantisce un immediato sfruttamento di tale fonte energetica, per via dell'eccessiva presenza di zolfo e di tar.

L'estensione del bacino carbonifero del Sulcis, regione sud occidentale della Sardegna, è stimata in circa 200 km² onshore e circa altrettanti offshore.

L'area meglio conosciuta ha una estensione di oltre 100 km² a quote comprese fra i +100 m in corrispondenza degli affioramenti, al lembo più orientale del bacino, i -730 m rilevati in un foro sonda in prossimità del litorale di Portovesme, al limite occidentale e i -803 m a sud. È ipotizzabile la continuità del bacino al di sotto del braccio di mare che separa la Sardegna dall'isola di S. Pietro e dall'isola di S. Antioco e nel basso Sulcis.

A letto il produttivo poggia su una formazione carbonatica calcarea, mentre a tetto è a contatto con una formazione continentale arenaceo – conglomeratica a matrice argillosa, nota come "Formazione del Cixerri", dello spessore di circa 200 m, completamente impermeabile, a sua volta sovrastata da un complesso igninbritico che arriva fino alla superficie (questa configurazione geologica determina un cap rock assolutamente favorevole al confinamento della CO₂).

La Carbosulcis è titolare della concessione mineraria per combustibili fossili, denominata "Monte Sinni", che ha una estensione di 5940 Ha, all'interno della quale si trova l'area interessata dai lavori minerari, che attualmente si estende in sottosuolo per circa 1600 Ha. Il carbone totale conosciuto, carbone in situ, nell'area del progetto minerario è valutato in circa 250 milioni di tonnellate, le riserve stimate nell'area più vasta esplorata, sono state calcolate in oltre 1 miliardo di tonnellate. La stima per l'intero giacimento è di oltre 2 miliardi di tonnellate.

Il carbone Sulcis è stato classificato, secondo le ASTM, come sub – bituminoso A, anche se in effetti si colloca fra la fascia bassa dei bituminosi e la fascia alta dei sub – bituminosi. Secondo una recente analisi

effettuata da INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia) è classificabile come bituminoso C alto volatile.

Le riserve mondiali provate (fonte WEC, dati riferiti al 2005) di carboni sub – bituminosi sono di 266.837 milioni di tonnellate (contro 430.896 milioni di tonnellate di bituminosi), in Europa le riserve di sub – bituminosi è di 117.616 milioni di tonnellate (contro i 72.872 milioni di tonnellate di bituminosi), nel Nord America (prevalentemente USA) è di 100.086 milioni di tonnellate (contro 116.592 milioni di tonnellate di bituminosi). In particolare nel Nord America i consumi di sub – bituminosi nel 2005 sono stati di 486.595.000 tonnellate (contro i 525.393.000 tonnellate di bituminosi), in Europa, dove si sono consumate 508.950.000 tonnellate di lignite, il consumo di sub – bituminosi è stato di 62.959.000 tonnellate (contro i 562.296.000 di tonnellate di bituminosi).

L'utilizzo del carbone Sulcis, in una nazione povera di risorse energetiche come l'Italia, non dovrebbe suscitare scandalo e anzi necessiterebbe di una maggiore determinazione e di maggiori sforzi, soprattutto perché associato all'uso e allo sviluppo di tecnologie di produzione di energia elettrica quali l'IGCC, l'ultrasupercritico e altre di grande interesse anche per l'applicazione delle CCS.

Inoltre, il syngas prodotto dalla gassificazione del carbone e della biomassa è normalmente inquinato dalla presenza di idrocarburi che, condensando a bassa temperatura (tars), hanno un effetto estremamente dannoso sulle apparecchiature ed i condotti su cui si depositano.

Nel caso poi, ancora più gravoso, in cui vengono utilizzati carboni particolarmente sporchi e ricchi di componenti volatili, come nel caso del carbone del Sulcis, la presenza del tar può compromettere seriamente la funzionalità dell'impianto, come del resto dimostrato dai primi test sperimentali eseguiti con il carbone del Sulcis presso l'impianto di laboratorio di Sotacarbo.

Per questo motivo si rende necessaria la definizione di un'attività avente come obiettivo quello di fornire le indicazioni teorico-sperimentali sullo sviluppo della devolatizzazione/pirolisi del carbone in funzione delle condizioni operative di funzionamento, quali la pezzatura del carbone, la temperatura del reattore, il tempo di residenza del solido, ecc.

Gli interessi sinergici sul processo di pirolisi che legano le Unità UTTEI e UTTRI nel suo complesso, e lo studio sulla ottimizzazione della diagnostica ad esso connessa, offrono l'opportunità di realizzare un'attività di ricerca sulla pirolisi del carbone utilizzando in sintonia le attrezzature di laboratorio UTTEI-COMSO e le strutture impiantistiche che UTTRI-RIF gestisce presso il Centro di Ricerche Enea Trisaia.

Risultano di particolare interesse in tal senso gli impianti da laboratorio per la caratterizzazione dei materiali da processare (nel nostro caso varie tipologie di carbone), il forno a tamburo rotante da banco ed il forno a tamburo rotante in scala pilota.

L'attività di cui sopra si inserisce nel Progetto B.2 (PAR 2012) "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili" ed in particolare nel segmento "sviluppo e dimostrazione di una innovativa tecnica di pirolisi e separata gassificazione per il trattamento di carboni di basso rango" che comprende la realizzazione presso il Centro Enea Casaccia di un impianto integrato piro-gassificatore denominato VAL.CH.I.RI.A. (valorizzazione char, impianto ricerche avanzate).

Alla luce dei risultati riportati nel presente documento, da considerare preliminari e propedeutici, sarà poi effettuata la sperimentazione di un innovativo processo integrato di pulizia del syngas, basato su preventiva devolatizzazione/pirolisi di carboni di basso rango (alti zolfo e TAR) e successiva gassificazione del char.

La modularità dell'impianto Valchiria permetterà di utilizzare i principali componenti dello stesso (pirolizzatore e gassificatore) in modo "stand alone" e di conseguenza affrontare anche separatamente gli studi sulle diverse tematiche: pirolisi, gassificazione a letto fluido, trattamento delle due tipologie di syngas (da pirolisi e da gassificazione), abbattimento del tar e dello zolfo.

2.Scopo

La presente Relazione Tecnica introduce una serie di attività sperimentali svolte presso le strutture a disposizione del Laboratorio UTTRI-RIF del Centro Ricerche ENEA Trisaia, eseguite su campioni di carbone del Sulcis di differente granulometria e mirate a valutare la possibilità di poter implementare sugli stessi un trattamento termico di pirolisi e successiva gassificazione del residuo solido per scopi energetici.

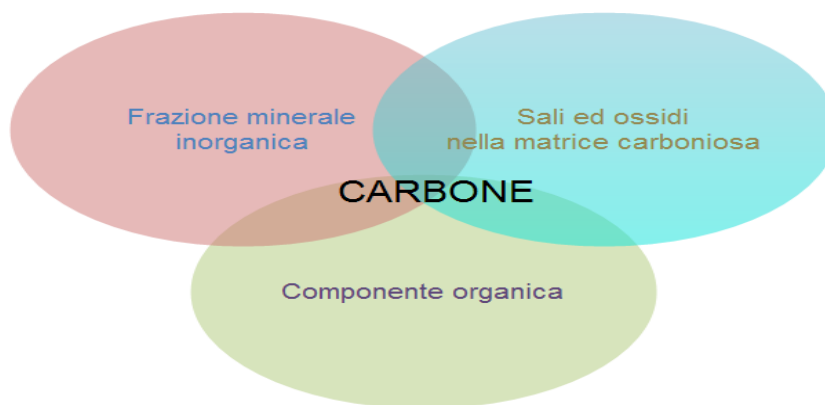
In particolare le attività sperimentali svolte sono state le seguenti:

1. caratterizzazione del carbone al fine di individuarne le proprietà chimico-fisiche;
2. attività preliminari mirate alla definizione della scelta dei principali parametri di processo quali la temperatura di pirolisi, il tempo medio di residenza del materiale all'interno di un reattore a tamburo rotante, lo stesso in cui saranno eseguite le attività sperimentali di pirolisi, la distribuzione granulometrica del materiale e l'influenza di quest'ultima sulle modalità di scarico dal reattore;
3. test sperimentali di pirolisi su campioni di carbone di differente granulometria;

Le attività si inseriscono all'interno di un Progetto di Ricerca denominato "Carbone Pulito" e l'ipotesi del processo da implementare si basa su un primo step di pirolisi della matrice carboniosa, al fine di allontanare in fase gas lo zolfo ivi contenuto, e una successiva gassificazione del residuo solido della pirolisi con un opportuno agente gassificante (aria o vapor d'acqua) per la produzione di un gas di sintesi combustibile da utilizzare per la produzione energetica. Il gas proveniente dal primo step di pirolisi potrà essere combusto per la fornitura di quota parte dell'energia richiesta dall'endotermicità della fase di pirolisi.

3.Caratterizzazione chimica e chimico-fisica del carbone del Sulcis

Il carbone è un materiale eterogeneo molto complesso costituito da materia organica e inorganica. Può essere considerato come un combustibile minerario di composizione variabile ed è spesso chiamato il combustibile dell'industrializzazione. I cambiamenti strutturali che il carbone subisce durante il riscaldamento influenzano tutti gli aspetti che riguardano l'utilizzo del carbone come fonte di energia [1].



Frazione minerale inorganica

Questa frazione è costituita principalmente da minerali argillosi che costituiscono il 60-70% della frazione inorganica dei carboni (caolinite, illite, montmorillonite, clorite) mentre la silice si attesta attorno al 20-30% :

- Illite: $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$
- Caolinite: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
- Alluminosilicati: $[Al_2Si_2O_5(OH)_4$ e $(Na, Mg, Al)Si_4O_{10}(OH)_2]$
- Montmorillonite : $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_{2-n}(H_2O)$
- Clorite : $(Mg, Fe, Al)_{12}(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{16}$
- Carbonati: Siderite $FeCO_3$ e Dolomite $MgCO_3 + CaCO_3$
- Silice : SiO_2
- Pirite : FeS_2
- Fosfati e solfati inorganici (Fe, Ba, Ca, Mg)

Sali ed ossidi della matrice carboniosa

- Ossidi di diversi metalli (Fe, Si, Al, Na, K, Ti);
- Solfati di Fe, Ca, Mg, Ba, Al.

Componente organica

- Composti solforati alifatici ed aromatici;
- Composti eterociclici;
- Tioli, mercaptani, solfuri, disolfuri (alifatici, aromatici).

Lo zolfo può essere presente nel carbone in varie forme:

- zolfo libero;
- zolfo organico (alifatico, aromatico come tiofeni, tioli, solfuri);
- zolfo da solfuri e disolfuri inorganici (generalmente pirite FeS_2 , marcasite);
- zolfo da solfati (solfati di calcio, ferro e bario).

Nelle prime tre forme esso può partecipare ai processi di combustione generando SO_2 ed in parte SO_3 , ed è definito zolfo combustibile (inquinante). Lo zolfo sotto forma di solfati si trova già al massimo numero di ossidazione e non può ulteriormente essere ossidato durante i processi di combustione, ed è pertanto definito zolfo incombustibile. Lo zolfo organico è legato chimicamente alla struttura molecolare del carbone e non può essere facilmente rimosso ma si trasforma in SO_x con la combustione.

Il carbone subisce una varietà di cambiamenti fisici e chimici quando è sottoposto a riscaldamento e la decomposizione termica del carbone è stata oggetto di numerosi studi [2-5].

Tutti i carboni rilasciano sostanze volatili quando sono sottoposte a riscaldamento. Le quantità di composti volatili che si formano dipendono dal rango del carbone, dalla velocità di riscaldamento e dalla temperatura e pressione a cui è sottoposto e d'altro canto la composizione chimica di un carbone influenza la sua combustibilità. Tutte le proprietà fisiche di un carbone e le complesse variazioni delle sue caratteristiche durante il riscaldamento sono correlati a fattori strutturali [6].

La struttura iniziale del carbone si trasforma per la rimozione di gruppi fenolici e carbossilici a circa 250°C [7]. La miscela di specie che si formano ad una data temperatura è funzione del rango del carbone. In ogni modo a temperature sotto i 200°C vengono persi soprattutto H_2O e CO_2 . La lignite che contiene molti gruppi carbossilici forma CO_2 mediante un processo di decarbossilazione termica.

Quando la temperatura del trattamento termico arriva nel range tra $200\text{-}370^\circ\text{C}$, i carboni perdono una grande varietà di specie organiche con peso molecolare più basso, soprattutto composti alifatici, che sono legati in modo debole alla parte più termicamente stabile della struttura del carbone. Anche alcune specie aromatiche con peso molecolare più basso si possono ottenere. A temperature più elevate (tra 370 e 700°C) vengono rilasciati metano, idrocarburi policiclici aromatici, fenoli e composti dell'azoto.

Le molecole organiche e inorganiche che includono lo zolfo sono soggette a significative variazioni nel trattamento termico. Questi cambiamenti dipendono da molte proprietà e

condizioni incluse le condizioni di riscaldamento. Le trasformazioni dello zolfo nel trattamento termico costituiscono il processo più importante nell'utilizzo di carboni con elevate quantità di zolfo e sono state ampiamente studiate e riportate in letteratura [8-10].

La pirite si trasforma principalmente in solfito e zolfo sopra i 350°C , lo zolfo a sua volta cattura idrogeno dal carbone e forma acido solfidrico.

Lo zolfo è anche catturato dalla matrice organica e da materiale minerale per formare zolfo organico e solfiti minerali (soprattutto composti del Ca, Na e Fe) nel char residuo [11-18].

La formazione dello zolfo comincia rapidamente da 450 °C in poi e la massima rimozione avviene tra 650-850 °C.

Lo zolfo organico presente nei carboni contenenti elevate quantità di zolfo può essere sotto forma di mercaptani, disolfito, tioli, solfiti aromatici e tiofeni [19], difficili da rimuovere.

Lo studio termogravimetrico di un carbone è un metodo ben noto che permette di capire le variazioni a livello di struttura del carbone che avvengono durante un processo termico [20-22].

Il carbone subisce molte variazioni chimico-fisiche quando è sottoposto a riscaldamento nel range tra 350-600 °C, durante il quale le molecole subiscono una rottura dei legami più deboli per formare radicali liberi che a loro volta si ricombinano con altri radicali o molecole per formare specie condensate più pesanti o composti volatili.

Quando la temperatura è aumentata a velocità costante, la devolatilizzazione primaria raggiunge un massimo, questa temperatura a cui la devolatilizzazione è massima aumenta con la velocità di riscaldamento. La velocità di devolatilizzazione diminuisce all'aumentare del rango del carbone. La devolatilizzazione rapida è essenzialmente completa a 550 °C. La devolatilizzazione secondaria del carbone avviene invece essenzialmente tra 600-800 °C, in cui si producono come prodotti principali H₂ e CH₂.

La devolatilizzazione è un processo complesso che coinvolge la decomposizione del carbone. Nella volatilizzazione primaria i carboni subiscono reazioni che determinano rotture di legami per cui le specie più leggere, che esistono soprattutto come "ospiti" molecolari sono rilasciati come prodotti gassosi e volatili.

Nella volatilizzazione secondaria ulteriori legami si rompono, portando alla formazione di sostanze organiche gassose che ricondensano (i tar) e reazioni che portano al carbone residuo.

I minerali presenti nel carbone sono di tipi e quantità diverse e sono presenti sotto forma di caolinite, illite, quarzo, pirite, siderite, ecc.

Carboni provenienti da zone diverse contengono diversa composizione di materiale minerale.

I minerali del carbone hanno effetti determinanti nell'utilizzo [23-24].

Il carbone del Sulcis è considerato un carbone di bassa qualità a causa dell'elevato contenuto di composti volatili e zolfo, presente soprattutto in forma organica [25].

Il processo di pirolisi può essere considerato come una sorta di procedura di cleaning per rimuovere i prodotti non desiderati, come i tars e lo zolfo [26] permettendo quindi di produrre un char di qualità più elevata da utilizzare per un successivo processo di gassificazione o combustione. Varie sono le ipotesi di modelli cinetici durante le fasi di pirolisi descritte in letteratura, ma uno dei modelli più recenti e più completo è quello descritto da Serio, Solomon [27].

Nell'ambito delle attività del progetto "Carbone Pulito" si vuole appunto sperimentare la possibilità di allontanare lo zolfo mediante pirolisi, utilizzando un impianto pilota di pirolisi a tamburo rotante. L'attività iniziale consiste comunque in una caratterizzazione dettagliata e puntuale sul carbone del Sulcis, anche perché in letteratura ci sono poche informazioni in merito. Si utilizzano campioni di carbone proveniente dal Sulcis e campioni di carbone russo come confronto, essendo questo un carbone ad alto rango.

Il carbone proveniente dalle miniere del Sulcis analizzato si presenta sotto forma di due diverse pezzature che per semplicità indicheremo con A (< 4 mm) e B (6-10 mm).

I campioni sono stati trattati secondo la metodica ASTM D 2013.

Essi sono stati macinati con un mulino a coltelli A10 - IKA e setacciati a 250 µm.

Su di essi è stato eseguito uno studio termogravimetrico utilizzando uno strumento Thermo TA TG 2950.

Le più comuni metodiche ASTM utilizzate per la caratterizzazione fisica e chimica del carbone sono:

TIPO DI CARATTERIZZAZIONE	DESCRIZIONE	RIFERIMENTO ASTM
Campionamento e preparazione del campione di carbone	Linee guida e metodologia per le analisi in laboratorio	D346-04 (2010) D2013/D2013M-09 D5192
Forme inorganiche dello zolfo nel carbone	Determinazione dello zolfo solfatico, piritico e zolfo organico mediante differenza, zolfo totale	D2492-02 (2007) D3177
Umidità	Determinazione dell'umidità del carbone	D3173-03 (2008)
Ceneri	Determinazione delle ceneri nel carbone	D3174-04
Volatili	Determinazione del contenuto di sostanze volatili nel carbone	D3175-07
Carbonio fisso, umidità, ceneri, volatili	Determinazione strumentale	D5142-09
Potere calorifico	Determinazione del potere calorifico	D5865-10a
Elementi in traccia	Determinazione strumentale (ICP-AES, GFAAS) dei metalli	D6357-04
Termogravimetria	Determinazione strumentale (TGA) di parametri fisici (frazione volatile, ceneri e materiale combustibile)	E1131-08 D5142-02

3.1 L'analisi termogravimetrica

La termogravimetria (TGA) si riferisce alla misura del cambiamento di massa di un campione sottoposto a variazioni di temperatura in atmosfera controllata all'interno di una termobilancia spesso indicata anche come analizzatore termogravimetrico.

La termobilancia è data dalla combinazione di una microbilancia elettronica di precisione con un forno dotato di un'accurata regolazione di temperatura.

Il sistema nel suo insieme è gestito da un computer che controlla, simultaneamente pesa e riscalda o raffredda il campione nel modo voluto dall'operatore registrando nel tempo i valori di massa e temperatura.

Il campione trova alloggio all'interno di un sistema di contenimento che consente anche il controllo della pressione e della composizione dell'atmosfera circostante. Il meccanismo della bilancia è invece di solito mantenuto ad una temperatura più bassa in atmosfera inerte.

L'analisi termogravimetrica è stata eseguita secondo la metodica ASTM E 1131-08, utilizzando uno strumento TA TG 2950.

Il programma termico è il seguente:

Azoto = 100 mL/min

50 → 110 °C (50°C/min)

110 °C (5 min)

110 → 950 °C (100 °C/min)

950 °C (15 min)

Aria = 100 mL/min

950 °C (50 min)

Mediante questo programma termico è stato possibile determinare l'umidità presente nel materiale (1° step), la quantità di volatili (2° step) e il carbonio fisso (3° step). Il materiale residuo è costituito da ceneri.

Il contenuto di umidità è stato calcolato sul tal quale come segue:

$$\% U_{\text{tq}} = 100 \cdot \frac{W_u - W_s}{W_s} \quad (1)$$

dove:

W_u =massa umida [kg];

W_s = massa secca [kg].

Il contenuto di ceneri è stato calcolato sul tal quale come segue:

$$\% C_{\text{tq}} = 100 \cdot \frac{P_c}{W_u} \quad (2)$$

In cui:

P_c =contenuto ceneri [kg]

W_u =massa umida [kg]

In figura 1 è riportato il termogramma relativo alla frazione A (fine) del carbone del sulcis, in figura 2 quello relativo alla frazione B (grosso) e in figura 3 il termogramma relativo al carbone russo.

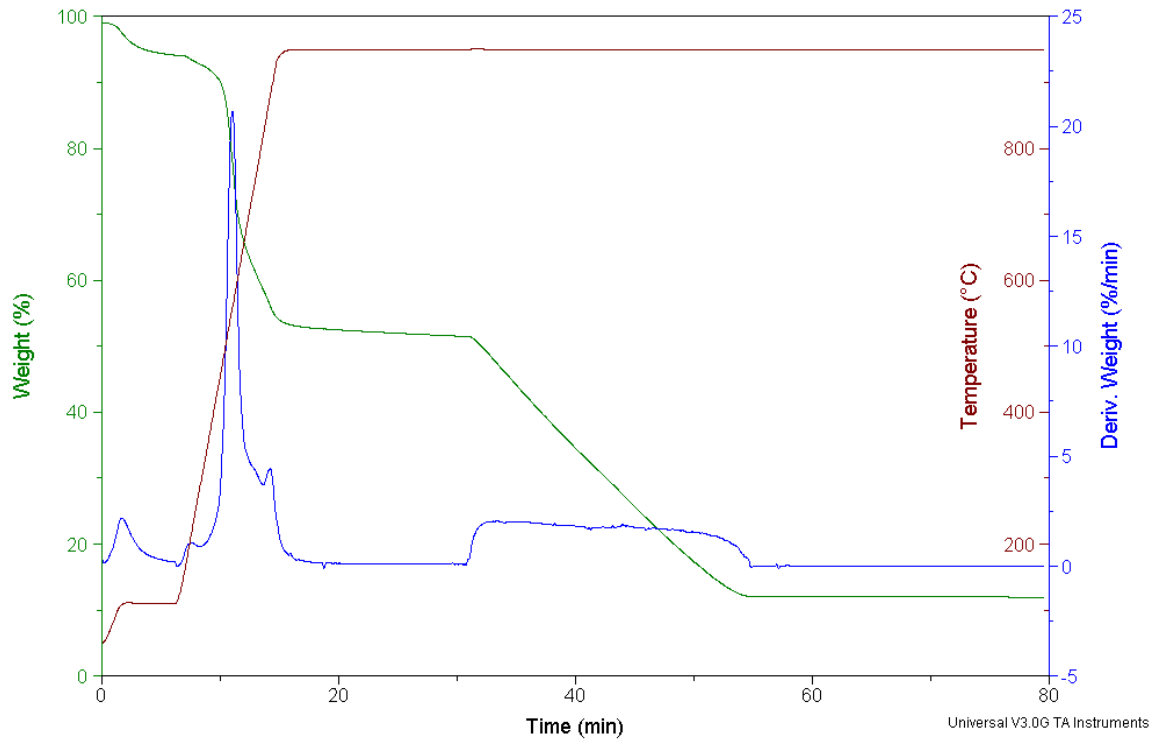


Figura 1 - Termogramma Carbone Sulcis A

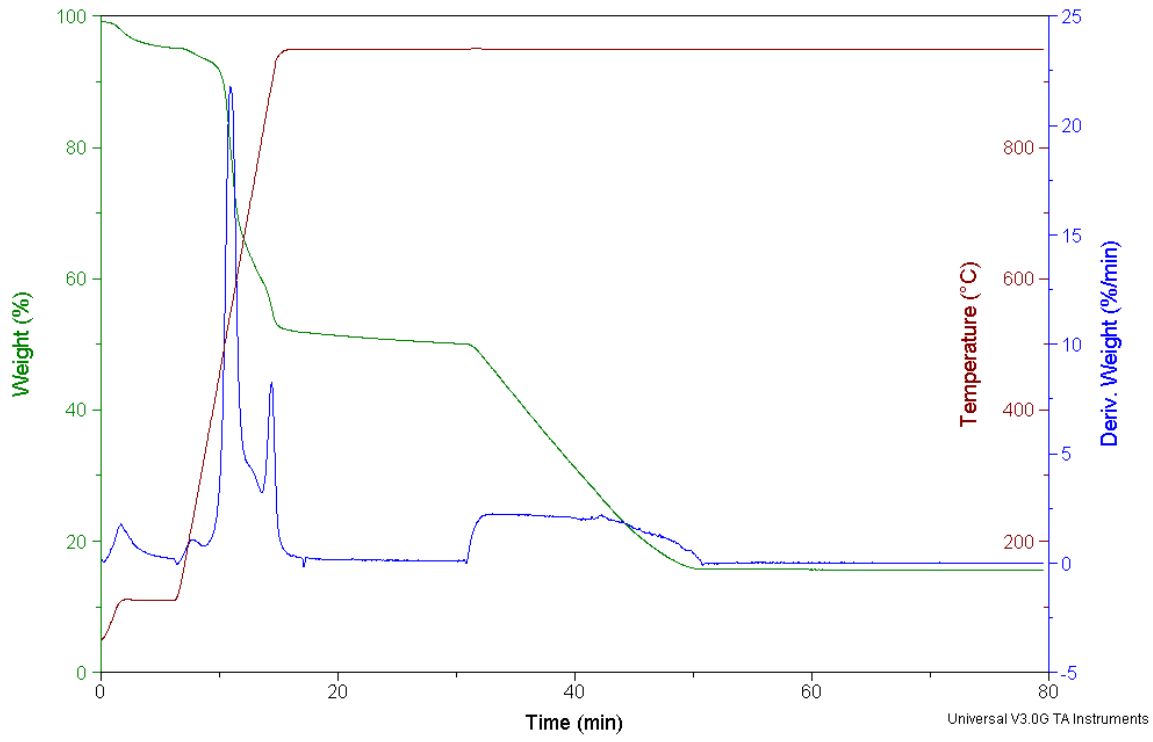


Figura 2 - Termogramma Carbone Sulcis B

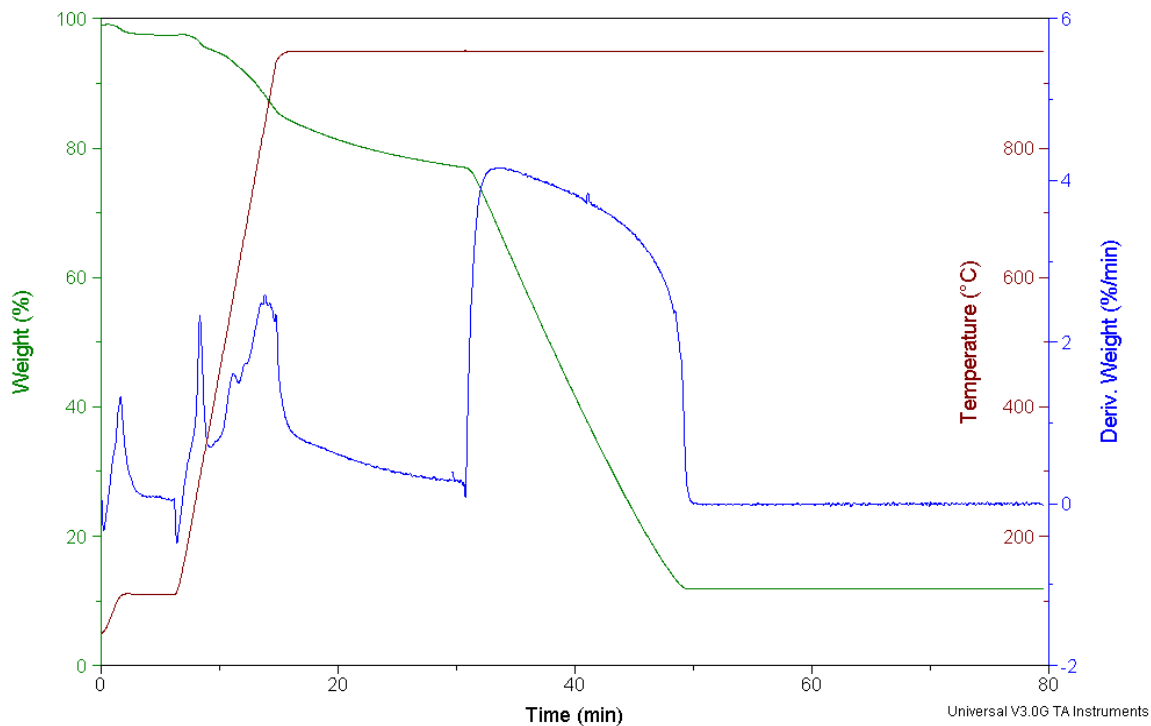


Figura 3 - Termogramma Carbone russo

In Tabella 1 si riportano i dati di analisi immediata relativi ai termogrammi eseguiti

Tabella 1: Analisi immediata del Carbone del Sulcis e del Carbone russo

	Umidità %	Volatili %	C fisso %	Ceneri %
Carbone Sulcis A	4.7	41.2	43.0	11.1
Carbone Sulcis B	3.3	41.1	43.1	12.5
Carbone russo	1.6	9.4	83.0	6.0

Non si riscontrano grandi variazioni di comportamento tra le due pezzature del carbone del Sulcis, mentre i termogrammi evidenziano che la decomposizione termica comincia per entrambe le tipologie di carbone a circa 250 °C ed è praticamente completa a 950 °C.

L'analisi termogravimetrica è una tecnica molto utile nello studio del carbone, in quanto dà informazioni sulla velocità e sulla perdita di peso in atmosfera inerte o ossidante quando la temperatura aumenta in un determinato range.

Tuttavia il carbone è un materiale estremamente eterogeneo e le temperature di decomposizione dei vari stadi spesso si sovrappongono.

Un modo per studiare i composti che si formano durante la decomposizione termica è quello di unire l'analisi termogravimetrica ad altre tecniche analitiche in modo da avere informazioni più dettagliate circa l'evento termico. Le tecniche più comunemente utilizzate per effettuare simultaneamente una analisi

termica e una analisi dei gas emessi da un campione sono quelle che utilizzano la spettroscopia di massa e la spettroscopia FTIR (analisi EGA). Entrambe le tecniche permettono una analisi in tempo reale, tuttavia la massa non permette di risolvere composti con lo stesso rapporto massa/carica e la tecnica FTIR determina soltanto componenti che subiscono una variazione dei momenti di dipolo.

TG-FTIR-MS è la tipologia analitica che è stata utilizzata nel nostro studio per tentare una caratterizzazione dei gas che si formano durante la decomposizione termica delle matrici di carbone utilizzate.

Gli strumenti utilizzati sono stati un FTIR ThermoOptek con una Tcella di 200 °C e una T transfer line a 200 °C, questo per evitare che i prodotti volatili si ricondensino; lo spettrometro di massa è un quadrupolo ThermoOnix ed è collegato alla termobilancia mediante un capillare.

3.2 Spettroscopia FTIR

La spettroscopia infrarossa o spettroscopia IR è una tecnica spettroscopica di assorbimento normalmente utilizzata nel campo della chimica analitica e della caratterizzazione dei materiali.

Quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. In un tipico spettro infrarosso in ascissa troviamo una scala di frequenze espresse in numero d'onda, ovvero quantità di onde per centimetro, e in ordinata la percentuale di trasmittanza o assorbanza. Se un materiale è trasparente alla radiazione infrarossa il suo spettro si presenterà come una linea parallela all'asse delle ascisse. Se un materiale non è completamente trasparente si verificheranno degli assorbimenti e quindi delle transizioni tra livelli energetici vibrazionali. In questo secondo caso lo spettro registrato sarà caratterizzato da una serie di picchi di altezza variabile per ciascuna transizione.

La condizione necessaria affinché una radiazione infrarossa possa originare una transizione vibrazionale consiste nel verificarsi di un cambiamento del dipolo elettrico molecolare a seguito del cambiamento di posizione degli atomi. Quindi le molecole omoatomiche (come N₂ o O₂) non sono attive all'infrarosso, mentre molecole apolari quali CO₂ possono entrare in risonanza con la radiazione solamente grazie alle vibrazioni asimmetriche che producono un dipolo istantaneo. La regola di selezione stabilisce che affinché si abbia assorbimento o emissione debba verificarsi una transizione tale che $\Delta v = \pm 1$.

Nella realtà è anche possibile osservare le cosiddette bande di overtone (armoniche superiori) in apparente violazione di quest'ultima regola di selezione; queste particolari bande sono dovute alla anarmonicità del legame chimico.

Considerando una molecola lineare formata da N atomi, in base all'orientamento lungo i tre assi cartesiani (x, y, z) sono possibili 3N-5 diversi modi vibrazionali; per una molecola non lineare tali modi sono 3N-6.

Le vibrazioni possono essere di due tipi: stiramento del legame chimico (*stretching*) e deformazione dell'angolo di legame (*bending*). Lo stiramento consiste in una variazione periodica della distanza interatomica e può essere simmetrico se i due atomi si avvicinano o allontanano contemporaneamente (indicato con ν_s) o asimmetrico nel caso contrario (indicato con ν_a). La deformazione può pure essere simmetrica o asimmetrica e può avvenire lungo il piano su cui giace l'angolo di legame o fuori da tale piano. La deformazione simmetrica nel piano è detta *scissoring* (apertura e chiusura di una forbice, indicata con δ), mentre quella asimmetrica è chiamata *rocking* (oscillazione, indicata con ρ); la deformazione simmetrica

fuori dal piano è detta *twisting* (torsione, indicata con τ) mentre quella asimmetrica fuori dal piano è chiamata *wagging* (agitamento, indicata con la lettera w).

Lo spettro IR rappresenta in ascissa il numero d'onda (più spesso utilizzata rispetto alla frequenza) e in ordinata la percentuale di radiazione trasmessa. Si può suddividere in tre diverse zone:

1. zona dei gruppi funzionali, che si estende da 3800 a 1300 cm^{-1} e comprende bande dovute sia a stiramenti che a deformazioni di gruppi funzionali (per esempio legami N-H, O-H, C-H, C=C, C=O, N=O, ecc.), con quest'ultimi compresi tra 1600 e 1300 cm^{-1} . È da notare che i legami con l'idrogeno si trovano a frequenze molto alte per via della massa molto ridotta di quest'atomo;
2. zona delle impronte digitali, da 1300 a 650 cm^{-1} e che deve il suo nome alla presenza di bande strettamente caratteristiche di ciascuna singola molecola in quanto originate da vibrazioni corali dell'intero scheletro molecolare;
3. zona del lontano IR, che si estende da 650 a 200 cm^{-1} e presenta bande dovute a stiramenti di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi di idrogeno e vibrazioni di scheletro.

I picchi risultanti si distinguono fra acuti e ampi: questi ultimi in particolare riflettono il carattere di un legame che può vibrare in un raggio di frequenze a seconda dell'ambiente chimico in cui si trova (notevole il caso del legame a idrogeno che produce un riconoscibile picco fra 3000-3500 cm^{-1}).

Dallo spettro infrarosso è possibile trarre utili informazioni per il riconoscimento di una molecola incognita. A tal proposito, al fine di associare un legame a un dato numero d'onda, si utilizzano apposite tavole riportate in bibliografia o librerie elettroniche incluse nel software della strumentazione.

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier, o in forma abbreviata FT-IR, viene realizzata sfruttando un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. La scansione è possibile grazie a uno specchio mobile che spostandosi introduce una differenza di cammino ottico, che origina una interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso da uno specchio fisso. In questo modo si ottiene un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio del tempo. Applicando la trasformata di Fourier un calcolatore permette di ottenere lo spettro infrarosso, ovvero la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza.

Tra i principali vantaggi della FT-IR, che garantisce prestazioni più elevate, vi è l'elevata disponibilità di energia che si traduce in un rapporto segnale/rumore nettamente migliore rispetto alla classica spettroscopia infrarossa. Inoltre i tempi di analisi risultano sensibilmente ridotti. Altre caratteristiche sono la presenza trascurabile di luce diffusa e il potere risolutivo che resta costante lungo tutto lo spettro IR.

L'identificazione dei composti che si formano è estremamente complessa.

Gli spettri FTIR correlati al secondo picco del termogramma (figura 4), cioè quello relativi ai componenti volatili sono sicuramente quelli più significativi. È estremamente complesso l'analisi di tutti i segnali di stretching e bending relativi ai gruppi funzionali dei composti presenti nelle due tipologie di carbone, e ciò che sicuramente è possibile evidenziare è che gli spettri FTIR, a parte l'intensità del segnale, sono assolutamente sovrapponibili, per cui i gas evoluti durante le prove in TGA sarebbero gli stessi, come tipologia, ciò che varia dei componenti volatili da un carbone ad un altro è la concentrazione.

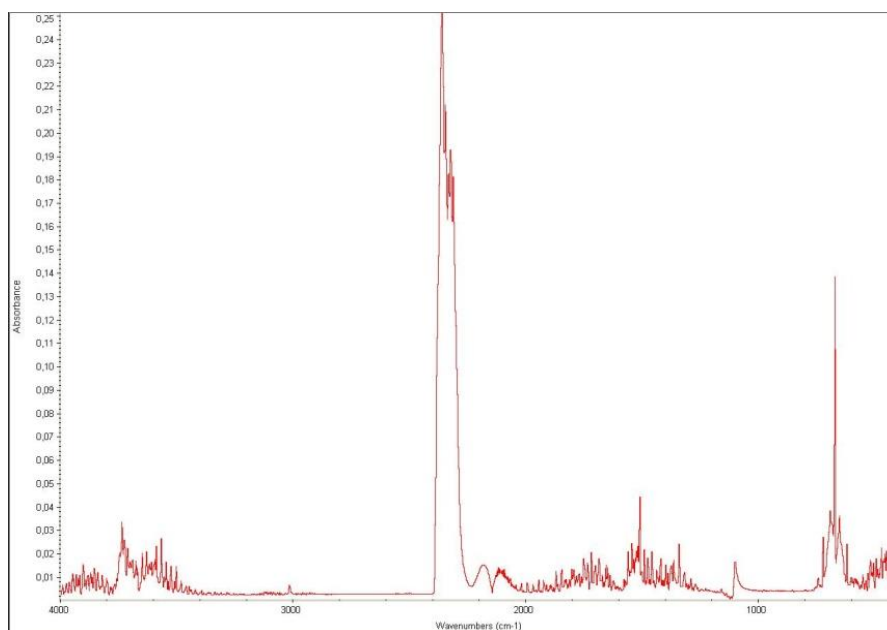


Figura 4 - Spettro FT-IR correlato a 18 min dei termogrammi delle figure 1, 2, 3

Nella tabella 2 si riporta un tentativo di assegnazione dei principali segnali di assorbimento all'IR in termini di numeri d'onda (cm^{-1}). Questi segnali sono comuni ad entrambe le tipologie di carbone analizzate.

Tabella 2: Principali segnali di assorbimento all'IR

Composto	Segnale FTIR (cm^{-1})
Diossido di carbonio	3600 - 2360 - 670
Metano	3018
Metile (-CH ₃) metilene (-CH ₂)	2900
Iodrogeno cloruro	2798
Monossido di carbonio	2178
Carbonilsolfuro (COS)	2074
Gruppo carbonilico (multipletto)	1800
Diossido di zolfo	1374
Gruppo carbossilico (C-O)	1170
Etilene	950
Furano	745
Clorobenzene	741
Acido cianidrico	712

3.3 Spettrometria di massa

Il principio su cui si basa la spettrometria di massa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica generalmente tramite campi magnetici statici o oscillanti. Tale miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione, principalmente facendo loro attraversare un fascio di

elettroni ad energia nota. Le molecole così ionizzate sono instabili e si frammentano in ioni più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica.

Il diagramma che riporta l'abbondanza di ogni ione in funzione del rapporto massa/carica è il cosiddetto spettro di massa, tipico di ogni composto in quanto direttamente correlato alla sua struttura chimica ed alle condizioni di ionizzazione cui è stato sottoposto.

La risoluzione è la capacità dello strumento di distinguere tra due picchi adiacenti. La risoluzione necessaria a separare A e B si calcola come $M/\Delta M$ dove:

- M è il valore di m/z del picco A,
- ΔM è la differenza tra i valori di m/z di due picchi contigui picco B e picco A.

(Per maggior precisione $M/\Delta M$ dovrebbe chiamarsi potere risolvente, mentre ΔM risoluzione).

L'altezza della valle non deve essere maggiore del 10% dell'altezza del picco perché i due picchi possano considerarsi risolti.

Un modo più recente di calcolare la risoluzione è quello di fare il rapporto tra il valore m/z del picco e la sua larghezza a metà altezza.

I principali tipi di ioni che possono formarsi durante la ionizzazione sono:

- Ione molecolare;
- Ioni isotopici;
- Ioni frammento;
- Ioni riarrangiamento;
- Ioni multicarica;
- Ioni metastabili;
- Ioni di interazione ioni-molecola;
- Ioni negativi (spettrometria di massa a ioni negativi).

In applicazioni di routine, gli spettri vengono normalmente rappresentati come istogrammi che riportano l'abbondanza di ogni ione in funzione della sua massa, ipotizzando ragionevolmente che tutti gli ioni prodotti dall'analisi abbiano carica singola.

Le abbondanze vengono riportate come rapporto rispetto al picco base, che è il picco più abbondante osservato nello spettro. Tale normalizzazione permette di avere spettri che sono funzione solamente dell'analita e delle condizioni di analisi.

Il picco base non sempre coincide con il picco molecolare o picco genitore, che è invece il picco che corrisponde alla molecola ionizzata (ione molecolare) e che consente di stabilire quindi il peso molecolare dell'analita. In genere, più uno ione molecolare è stabilizzato (per effetto induttivo o per risonanza), maggiore è la sua probabilità di giungere intatto al rivelatore, maggiore quindi sarà la sua abbondanza. Dall'abbondanza del picco genitore è possibile già ipotizzare a quale classe di composti appartenga l'analita. Nel caso della ionizzazione da impatto a medie energie si ha:

Il numero di picchi osservati in uno spettro di massa è sempre maggiore di quello dei frammenti prodotti dall'analisi, questo perché ogni picco è accompagnato da picchi satellite, prodotti da ioni contenenti isotopi

minoritari dei vari elementi. Dato che i rapporti medi tra le diverse quantità di isotopi di uno stesso elemento in natura sono noti e sostanzialmente costanti, dall'abbondanza dei picchi satellite è possibile ricavare informazioni che consentono di ipotizzare la formula bruta dell'analita. Un esempio particolarmente eclatante di questo effetto riguarda il cloro ed il bromo, la cui presenza nello spettro è immediatamente evidente:

Il cloro è presente in natura con due isotopi ^{35}Cl , 75% circa, e ^{37}Cl , 25% circa. Questo fa sì che gli ioni contenenti un atomo di cloro producano due picchi, uno a peso molecolare M ed uno a peso molecolare $M+2$ in rapporto 3:1.

Il bromo è presente in natura con due isotopi ^{79}Br , 51% circa, e ^{81}Br , 49% circa. Questo fa sì che gli ioni contenenti un atomo di bromo producano due picchi, uno a peso molecolare M ed uno a peso molecolare $M+2$ in rapporto circa 1:1.

Un effetto meno marcato è prodotto anche dal carbonio, dato che ^{13}C ha un'abbondanza in natura dell'1% circa.

Il rapporto isotopico fa sì che ci sia un cluster isotopico molecolare, l'intensità relativa dei picchi $M+1$ m/z e $M+2$ m/z , dove M è il picco dello ione molecolare, risente molto del rapporto isotopico. Sfruttando questo fenomeno è stata ricavata una formula, una cui versione semplificata è stata scritta da Fred McLafferty per i composti contenenti C, H, N, O, F, P, I, per determinare la formula bruta dell'analita.

Esistono in letteratura tabelle (le tabelle di Beynon) che mettono in correlazione le distribuzioni dei picchi satellite con la formula bruta di un composto, inoltre tali funzioni sono ormai integrate nei software di analisi ed interpretazione degli spettri di massa.

Il picco dello ione molecolare è quello prodotto dalla molecola dell'analita; avendo perso un elettrone, la molecola è diventata un radicale ione che, instabile, si decompone in frammenti che sono radicali e ioni. I primi, essendo neutri, non giungono al rivelatore, ma la loro massa può essere dedotta per differenza tra il peso molecolare del picco genitore e quello dei frammenti ionici. Gli ioni sono anch'essi stabilizzati per effetto induttivo e per risonanza, pertanto la presenza nello spettro di ioni di pesi molecolari tipici è rivelatrice della presenza di alcuni gruppi nella molecola. Possono avvenire ulteriori frammentazioni dei frammenti formati (frammentazione secondaria).

Nel sistema TG/MS utilizzato il range di acquisizione delle masse è tra 1-130 unità di massa atomica (amu). Il capillare utilizzato come transfer line ha un diametro interno di 0.5 mm. Questo sistema può campionare automaticamente i gas evoluti dalla termobilancia e analizzarli con il suo analizzatore quadrupolo. È estremamente complessa l'interpretazione degli spettri di massa derivanti da queste matrici.

Nella tabella 3 sono riportati i tentativi di assegnazione che sono stati fatti degli spettri di massa acquisiti sulla base della ricerca in libreria.

Tabella 3 - Assegnazione massa ione molecolare

Nome del composto	Massa ione molecolare
Naftalene	128
Etilbenzene	120
Clorobenzene	112
Xilene	106
Metiltiofene	98
Toluene	92
Triossido di zolfo	80
Diossido di zolfo	64
Carbonilsofuro (COS)	60
Anidride carbonica	44
H ₂ S	34
CO	28
acqua	18

3.4 Analisi elementare

L'analisi elementare è stata eseguita con un analizzatore Thermo-Quest EA 1110.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 4:

Tabella 4 - Analisi elementare Carbone Sulcis

	%C	%H	%N	%S	%O*(wt%dry)
Sulcis A (<4mm)	59.5	4.7	1.5	6.7	11.8
SulcisB (<10mm)	57.5	4.0	1.5	6.9	14.3

* L'ossigeno è stato calcolato per differenza

Nell'allegato 1 si riporta il lavoro di determinazione XRD e XPS effettuato dall'università di Bari.

Di seguito sono stati presi in considerazione solo gli aspetti più importanti inerenti tali determinazioni.

3.5 Analisi di diffrazione a raggi X (XRD)

Considerando gli spettri XRD acquisiti sui campioni di carbone sono stati studiati, da un punto di vista qualitativo, la composizione minerale delle componenti fondamentali e ben riconoscibili dello spettro.

Carbone del Sulcis.

In questo carbone è ben evidente il picco relativo alla pirite, la presenza di carbonio nella forma di grafite ed un certo numero di picchi relativi alla presenza di Caolinite, Calcite e Gesso (figura 5)

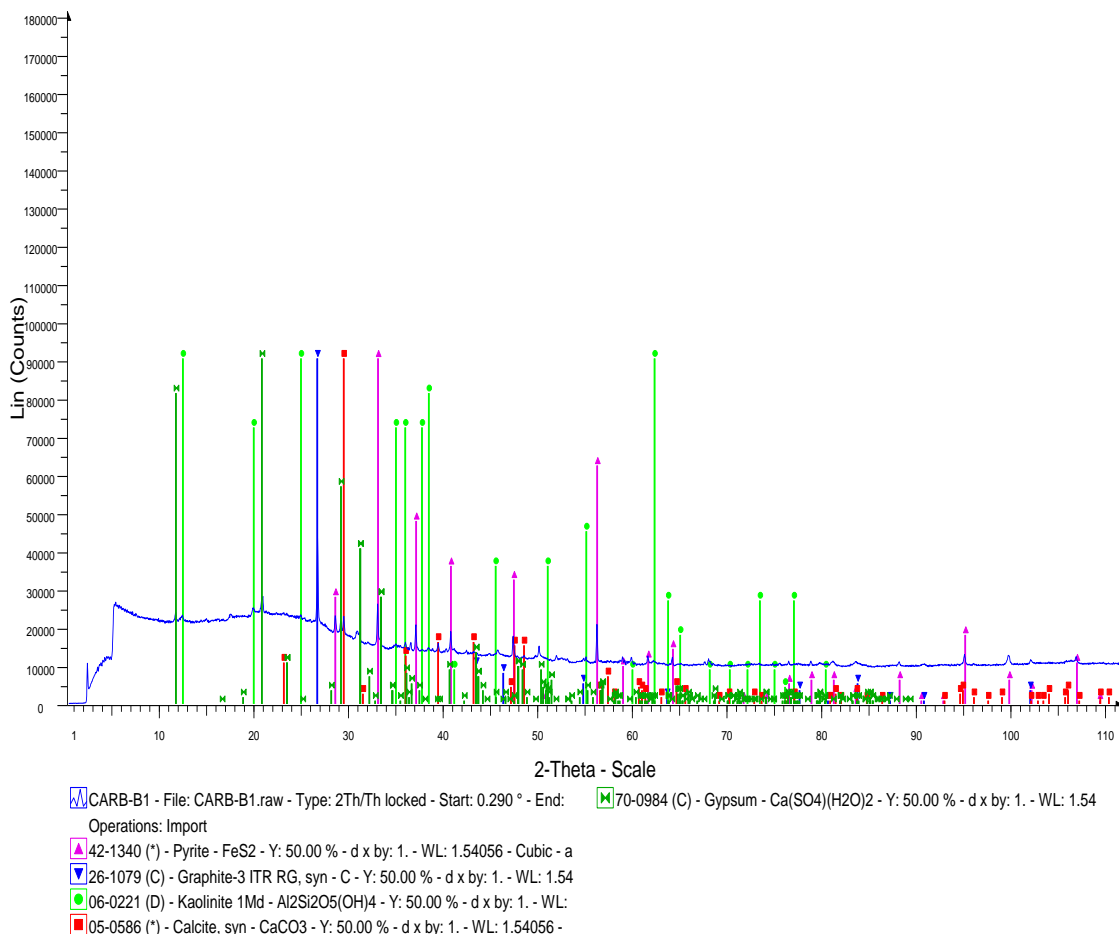


Figura 5 - spettro XRD relativo al carbone del Sulcis

Carbone russo di riferimento.

In questo caso non risulta essere presente il picco della pirite, ci sono due forme del carbonio (Graphite e Chaolite), sono presenti minerali dello zinco (zinco jacobsite) e del bario (bario ossido silicato) confermati dalle analisi chimiche che evidenziano in questo carbone la presenza di Mn e Ba non presenti nel carbone del Sulcis.

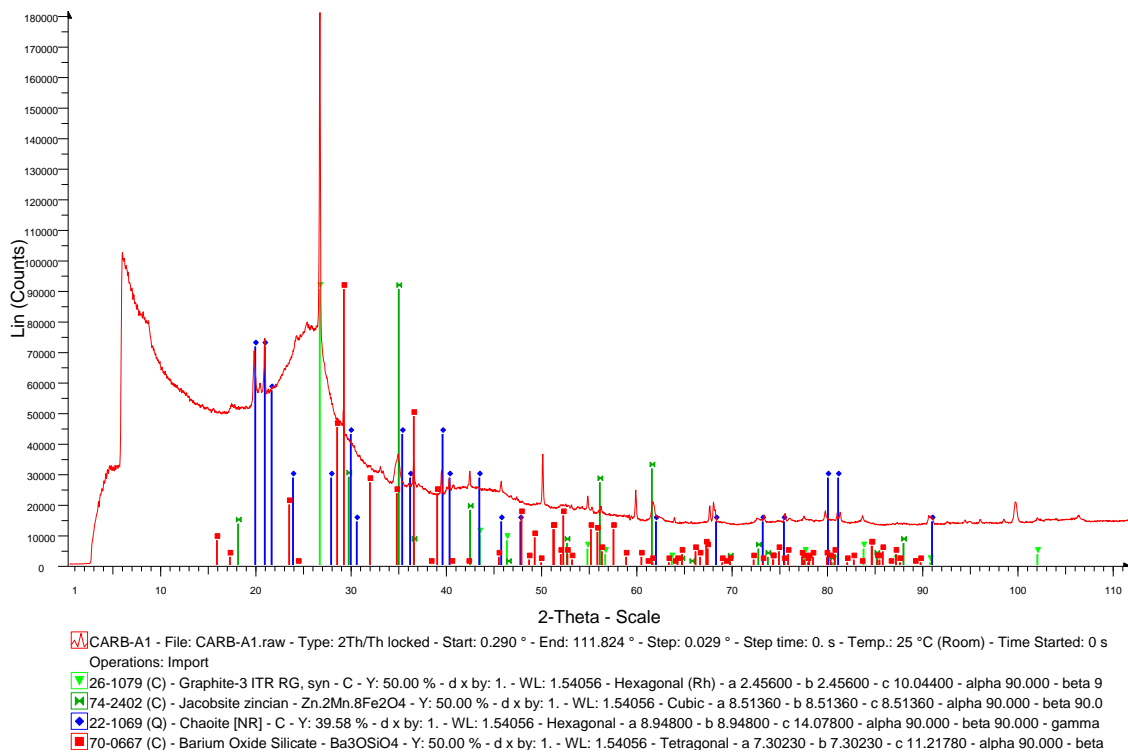


Figura 6 - spettro XRD relativo al carbone russo

Confronto tra carbone di riferimento Russo e carbone del Sulcis.

In rosso il carbone russo mentre in azzurro il carbone del Sulcis. Si può notare l'intensità del picco del carbonio del carbone del Sulcis inferiore rispetto al riferimento e la presenza dei picchi della pirite soprattutto nel carbone del Sulcis (figura 7).

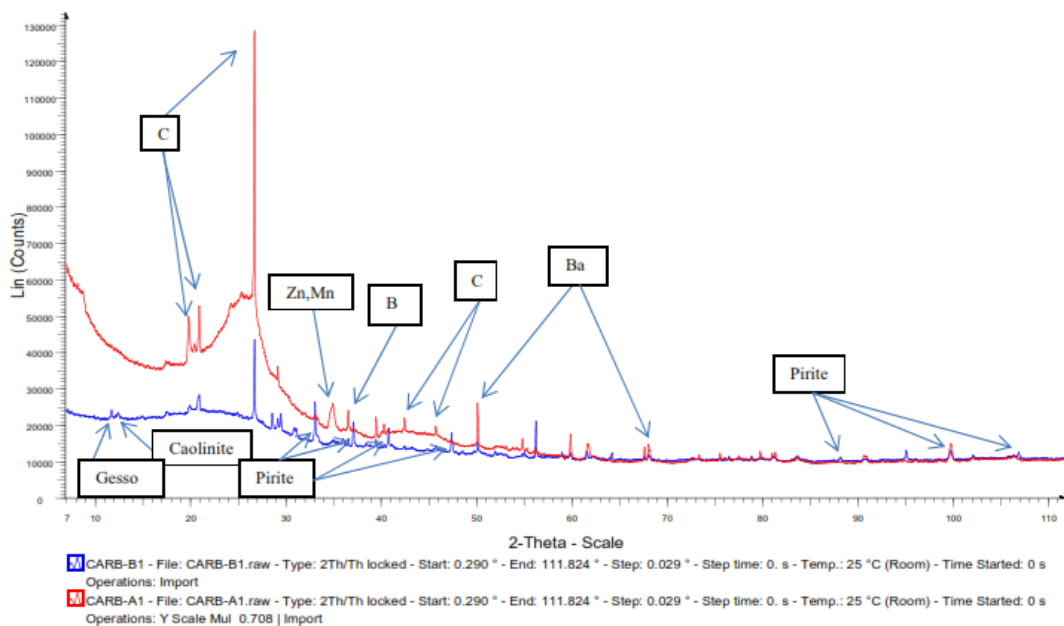


Figura 7 - Confronto spettri XRD

3.6 Analisi dei metalli

Sono stati determinati i metalli indicati in tabella previa mineralizzazione mediante microonde su tre repliche complete di ciascun campione di carbone. Le analisi in ICP-OES sono state eseguite con l'aggiunta di 50µL di Scandio 1000ppm (standard interno) e calibrazione mediante standard esterni su due livelli di concentrazione di ciascun metallo nel range 0.5mg/L e 5 mg/L. Per alcuni elementi (Si, Al) si sono verificati dei problemi analitici durante la calibrazione e/o analisi per cui non è stato possibile determinarli con sufficiente precisione.

Per quanto riguarda la mineralizzazione è stata utilizzata una metodica specifica per il tipo di matrice. Le aliquote di campione (0,2 g) sono state sottoposte ad una digestione in due stadi con uno specifico reagente e con rampe di temperatura differenti :

- step 1 : 0,2 g carbone+8ml HNO₃ 65% → a) 10 min a 180°C b) 10 min 200°C

Raffreddamento ed apertura dei vessel :

- step 2 : +2 ml HF 40% → a) 10 min a 200°C b) 15 min a 220°C

Tabella 5 - Analisi dei metalli

Concentrazione Metallo (g/Kg_{carbone secco})	Carbone Russo	Carbone Sulcis (4-10mm)	Carbone Sulcis (6-10mm)
Ca	5,94±0,13	11,2±1,5	11,6±0,11
Mg	1,27±0,61	3,4±0,4	3,6±0,5
Ba	16,6±3,5	(*)	0,18±0,03
Ti	0,7±0,2	0,46±0,12	0,53±0,05
Si	(*)	(*)	(*)
Cd	<LR	<LR	0,18±0,02
Cu	<LR	<LR	<LR
V	<LR	<LR	0,13±0,01
As	<LR	<LR	<LR
Co	<LR	<LR	<LR
Cr	<LR	<LR	<LR
Pb	0,98±0,37	<LR	<LR
Mn	<LR	<LR	0,21±0,02
Ni	<LR	<LR	0,16±0,015
Zn	14,2±1,3	0,08±0,02	0,124±0,002
Al	31,3±7,5	(*)	8,0±0,6
Se	<LR	<LR	<LR
Fe	2,9±0,3	17,8±1,7	17,97±0,38
Hg	nd	nd	0,078 (mg/Kg)

nd = non determinato

LR = Limite di Rivelabilità = 0,01

(*) = difficoltà analitica nella determinazione

3.7 Determinazione dei solfati e dello zolfo piritico nel carbone del Sulcis

Al fine di individuare i solfati e lo zolfo piritico presenti nel carbone del Sulcis, stata seguita la metodica ASTM di riferimento e sono stati ottenuti i seguenti risultati:

S-SO₄ 0,5 %

zolfo piritico (S_{pir})

S_{pir} % 1,15 %

3.8 Determinazione del potere calorifico

Il potere calorificoinferiore è stato determinato mediante una bomba calorimetrica IKA C5000 in modalità adiabatica e tenendo conto dei valori di umidità ed idrogeno.

I dati ottenuti sono i seguenti:

PCICarbone russo: 31.1 MJ/kg

PCI Carbone del Sulcis: 23.7 MJ/kg

4. Attività sperimentale

4.1 Impianto di pirolisi/gassificazione a tamburo rotante in scala banco

Le attività sperimentali sono state condotte utilizzando un impianto in scala banco equipaggiato con un forno a tamburo rotante ad alta temperatura, marca Lenton modello PTF 16\75\610, il cui schema è riportato in Figura 8.

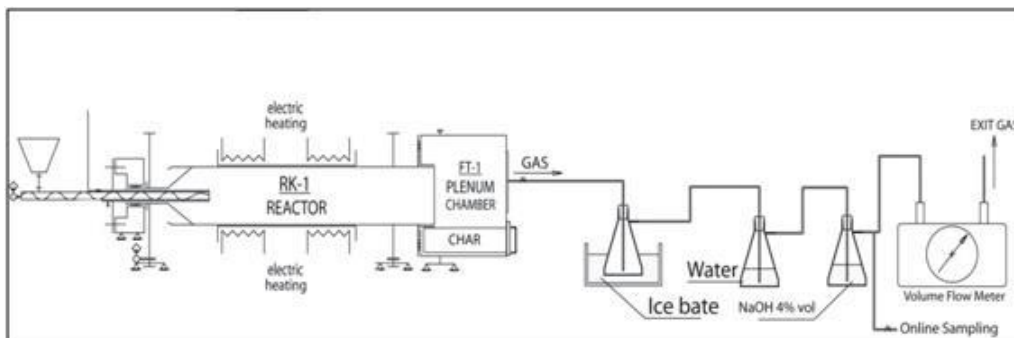


Figura 8 - Reattore a tamburo rotante in scala banco

La tabella 6 riporta le principali caratteristiche del forno.

Tabella 6 - Caratteristiche del reattore a tamburo rotante

Riscaldamento forno	Elettrico, tre zone indipendenti
Potenza massima	9.2 kW
Temperatura massima	1600°C
Temperatura di lavoro max.	1550°C
Lunghezza zona riscaldata	600 mm
Materiale Reattore	Allumina ricristallizzata
Lunghezza	1550 mm
Diametro interno	80 mm
Diametro esterno	94 mm
Volume reattore	7.79 dm ³

Di seguito si descrive la modalità di esercizio dell'impianto in scala banco.

Il materiale, caricato in una tramoggia della capacità massima di 5 litri, è alimentato al reattore attraverso una coclea di carico la cui rotazione è regolata da un inverter, che porta l'alimentazione all'inizio del reattore in allumina ricristallizzata.

La velocità di rotazione del forno è regolabile tramite un inverter; l'inclinazione del reattore può essere variata fino ad un valore massimo di 7°.

Il residuo solido del processo è raccolto in un serbatoio posto all'uscita del reattore; i vapori sviluppati sono alimentati ad un sistema di abbattimento: il flusso gassoso, previo passaggio in un filtro con ovatta per il trattenimento di eventuali particelle solide trasportate e raffreddamento per passaggio in una trappola a

freddo (camicia di ghiaccio), subisce un lavaggio basico per gorgogliamento in una soluzione 1 M di NaOH. Un secondo gorgogliatore riempito con acqua, successivo alla soda, riduce ulteriormente il trasporto di particelle sottili (carboncino). Il gas così trattato viene quantificato con un totalizzatore prima di essere analizzato e successivamente scaricato nel sistema di trattamento fumi della struttura.

Un flusso di azoto è impiegato come trasporto del gas e consente inoltre di lavorare in condizioni di diluizione del syngas prodotto.

I gas di reazione sono monitorati utilizzando un gas-cromatografo di processo, modello 3000A della AGILENT che permette di avere un'analisi di precisione dei principali gas di pirolisi (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) in un tempo pari a 2-3 minuti. Lo strumento è equipaggiato con due colonne operanti in parallelo (Molsieve 5A e Poraplot) ed è dotato di rivelatore a conducibilità termica (TCD); il gas di trasporto usato è l'argon.

4.2 Attività preliminari ai test sperimentali

I test sperimentali sui campioni di carbone del Sulcis sono stati effettuati con l'obiettivo di comprendere l'influenza di alcune variabili chiave del processo, quali il tempo medio di residenza del materiale nel reattore, la granulometria del materiale e la temperatura di processo, sulle performance del processo stesso, in termini di quantità prodotte e di qualità del residuo solido e del flusso gassoso generato.

A tal fine si sono rese necessarie alcune operazioni preliminari alla esecuzione dei test sperimentali di simulazione del processo, al fine di poter correlare la geometria del reattore utilizzato (diametro e lunghezza del tamburo rotante) e la modalità di esecuzione dei test (velocità di rotazione e inclinazione del tamburo rotante) alle variabili sopra citate.

4.2.1 Profilo di temperatura nel reattore a tamburo rotante

Il reattore a tamburo rotante, riscaldato elettricamente dall'esterno, è dotato di una termocoppia per il controllo della temperatura posta sul mantello esterno. La temperatura impostata durante il processo è proprio quella rilevata in questa posizione e sorge pertanto la necessità di comprendere se e in che misura la temperatura che si realizza all'interno differisce da quella misurata esternamente.

All'uopo si è provveduto al riscaldamento del reattore ad una temperatura prefissata e raggiunta la quale è stata misurata la temperatura lungo l'asse dello stesso in differenti posizioni. Introducendo un asse di riferimento con origine posto in corrispondenza della sezione di ingresso del reattore, il tratto riscaldato del reattore inizia al centimetro 50 e termina al centimetro 110, per un totale quindi di 60 cm. La tabella che segue mostra le misurazioni ottenute (T_{int}) per tre differenti valori di temperatura esterna sul mantello (T_{est}):

Tabella 7 - Profilo di temperatura all'interno del reattore

T_{est} [°C]	Distanza termocoppia dall'ingresso [cm]	T_{int} [°C]	T_{int}/T_{est} (%)	Note
800	40			
	50	580	72,50%	ingresso parte riscaldata
	60	705	88,13%	
	70	764	95,50%	
	80	769	96,13%	
	90	788	98,50%	
	100	777	97,13%	
	110	691	86,38%	uscita parte riscaldata
	120	523	65,38%	
900	20			
	40	480	53,33%	
	50	701	77,89%	ingresso parte riscaldata
	60	826	91,78%	
	70	880	97,78%	
	80	895	99,44%	
	90	894	99,33%	
	100	862	95,78%	
	110	760	84,44%	uscita parte riscaldata
120	577	64,11%		
1000	20			
	40	560	56,00%	
	50	820	82,00%	ingresso parte riscaldata
	60	937	93,70%	
	70	965	96,50%	
	80	989	98,90%	
	90	990	99,00%	
	100	973	97,30%	
	110	871	87,10%	uscita parte riscaldata
120	641	64,10%		

Come si evince dalla tabella 7, e ancora maggiormente dalla figura 9, la temperatura interna tende a raggiungere quella esterna in prossimità della parte centrale della zona riscaldata, vale a dire al centimetro 80, mentre si discosta da quella esterna nelle due estremità, con valori di temperatura tra il 72% e l'82% di quella esterna in prossimità dell'inizio della zona riscaldata e tra l'84% ed l'87% in prossimità della fine della zona riscaldata.

Occorre comunque precisare che le misurazioni della temperatura sono avvenute mantenendo aperto il reattore alle due estremità, le quali pertanto erano direttamente comunicanti con l'ambiente esterno con conseguente abbassamento della temperatura realizzata all'interno; è lecito attendersi un valore di

temperatura maggiore alle due estremità, e quindi un profilo di temperatura più uniforme e vicina a quella raggiunta sul mantello esterno, in condizioni di sperimentazione, quando il reattore non comunicherà più direttamente con l'ambiente esterno.

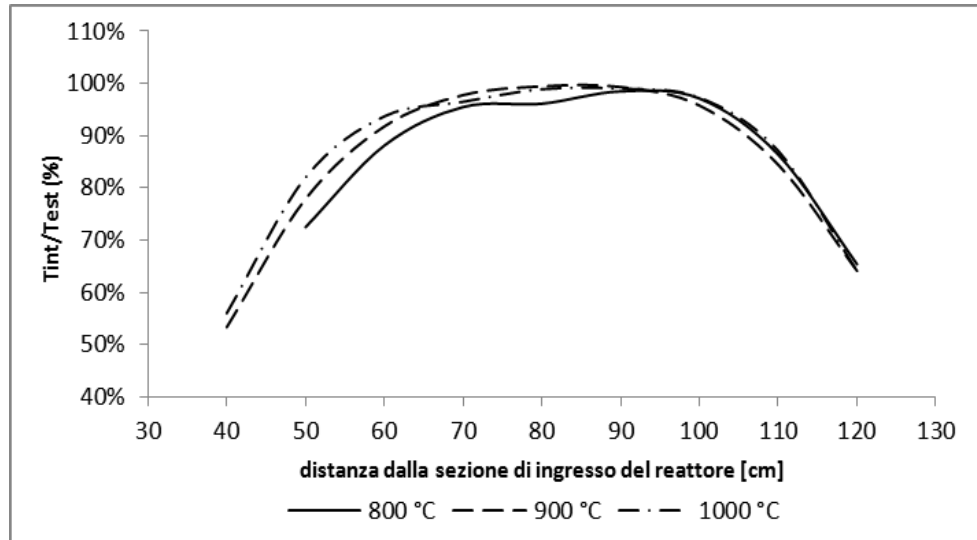


Figura 9 - Profilo di temperatura nel tamburo rotante.

4.2.2 Taratura del sistema di alimentazione a coclea

L'alimentazione del materiale da sottoporre al processo, preventivamente caricato in una tramoggia, all'interno del reattore avviene attraverso una coclea di carico la cui rotazione è regolata da un inverter. La relazione che intercorre tra la frequenza "f" dell'inverter (da cui dipende la velocità di rotazione e quindi di avanzamento della coclea) e la portata in massa alimentata "G" è lineare:

$$G = k \cdot f \quad (3)$$

in cui la costante di proporzionalità "k" dipende dalle caratteristiche fisiche del materiale (densità di mucchio, pezzatura), dalla geometria della coclea di alimentazione (passo elica, diametro esterno elica, diametro cuore dell'elica). Pertanto una taratura del sistema di alimentazione della coclea è un'azione sempre necessaria e propedeutica all'esecuzione di un test sperimentale, al fine di poter determinare la portata di materiale effettivamente inviata al processo.

A tal fine, pertanto, sono state eseguite delle operazioni di taratura del sistema di alimentazione a coclea con differenti frequenze dell'inverter, per il carbone del Sulcis di pezzatura 4-10 mm. La figura 10 mostra i risultati ottenuti e la costante di proporzionalità k che meglio interpola i dati sperimentali e che assume valore pari a: $k = 1.2078 \text{ g} \cdot \text{sec} \cdot \text{min}^{-1}$

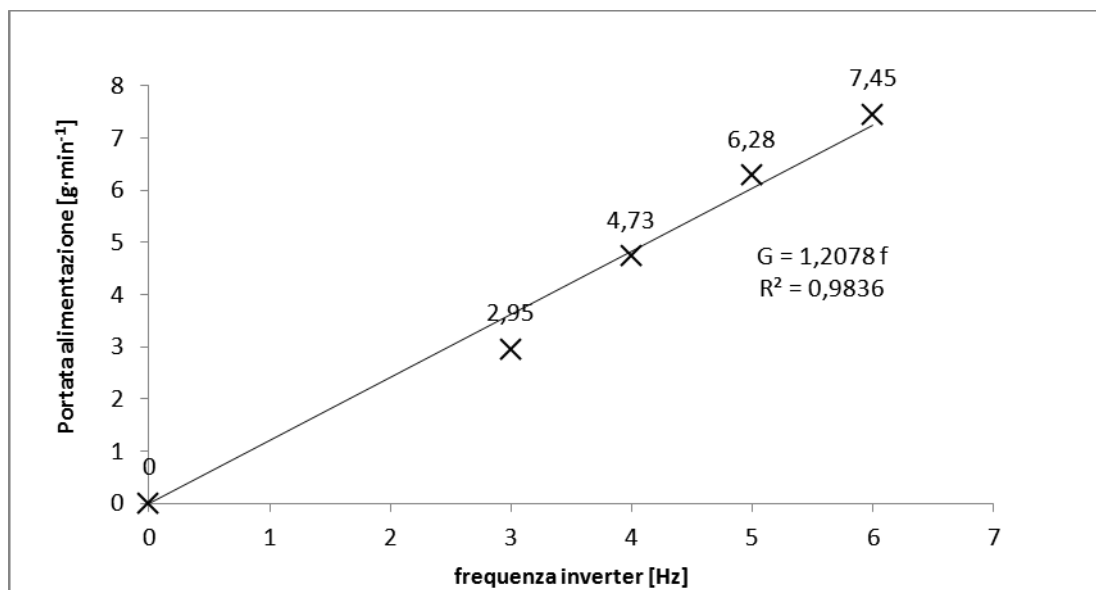


Figura 10 - taratura della coclea di alimentazione

4.2.3 Determinazione del tempo medio di residenza del carbone

Dalla analisi termogravimetrica, di cui si è discusso nel cap. 3.1, si evince che la sottrazione di tutti i componenti volatili dalla matrice di partenza avviene solo raggiungendo la temperatura di 900 °C. Ai fini di contenere i consumi energetici richiesti dall'endotermicità del processo di pirolisi, si ritiene opportuno moderare la temperatura della stessa e in tal modo accettare che solo una frazione dei volatili si allontani dalla matrice.

Dalla analisi termogravimetrica si evince che il 70% dei volatili viene allontanato dalla matrice solida se questa è mantenuta a temperature comprese tra 250°C e 600°C per un tempo di circa 30 minuti.

Nell'ipotesi di pirolisi condotta a T=600°C risulta pertanto necessario assicurare che i tempi medi di residenza della matrice carboniosa nella zona riscaldata del tamburo rotante siano di circa 30 minuti per assicurare la rimozione di circa il 70% dei volatili in essa contenuti.

Per "**tempo medio di residenza**" di un materiale all'interno di un reattore a tamburo rotante si intende la grandezza determinata con la seguente procedura:

- i. alimentazione del tamburo rotante con una portata in massa nota (G_c) e rotazione del tamburo rotante con una velocità di rotazione nota (n);
- ii. instaurazione delle condizioni stazionarie di scarico del reattore, ovvero di scarico a portata in massa costante dallo stesso;
- iii. raggiunta la stazionarietà di cui al punto ii., si arresta l'alimentazione del materiale in ingresso e si svuota il materiale ancora contenuto nel tamburo rotante, misurandone la massa (M_c);

si definisce quindi tempo medio di residenza del materiale all'interno del tamburo rotante la quantità come di seguito definita:

$$t_r = \frac{M_c}{G_c} \quad (4)$$

Sulla base di questa definizione, e adottando quindi la procedura di cui sopra, sono stati determinati sperimentalmente i tempi medi di residenza della matrice carboniosa per tre differenti valori della velocità di rotazione del tamburo rotante e per una inclinazione dello stesso di 3° rispetto all'orizzontale, come mostrato in tabella 8.

Tabella 8 - tempo medio di residenza in funzione della velocità di rotazione del tamburo rotante

Velocità rotazione tamburo rotante (n) [giri·min ⁻¹]	Portata massica alimentata (G _c) [g·min ⁻¹]	Massa scaricata dopo il raggiungimento delle condizioni di stazionarietà (M _c) [g]	Tempo medio di residenza del materiale (t _r) [min]
2	5	346.2	69.24
4	5	147.8	29.56
6	5	99.1	19.82

La letteratura^{1,2,3,4} fornisce una serie di relazioni che consentono la determinazione del tempo medio di residenza di un materiale solido all'interno di un reattore a tamburo rotante, nota la geometria di quest'ultimo, la sua configurazione e velocità di rotazione.

A valle della determinazione sperimentale dei tempi medi di residenza, questi ultimi sono stati confrontati (tabella 9) con quelli ottenibili utilizzando le principali equazioni presenti in letteratura; in particolare sono state prese in considerazione le seguenti relazioni:

$$t_{r,(Perry)} = \frac{L}{\pi \cdot D \cdot n \cdot \text{tg}\beta} \quad (5)^1$$

$$t_{r,(Sullivan)} = 1.77 \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{\sqrt{\theta}}{n \cdot \beta} \quad (6)^2$$

¹Perry's Chemical Engineers' Handbook – Seventh Edition – 23-60 "Chemical Reactors"

¹Sullivan, J.D., Maier, C. G., Ralson, O. C., 1927. "Passage of solid particles through rotary cylindrical kilns". U.S. Bureau of Mines Technical Paper, No. 384.

¹Chatterjee, A., Sathe, A. V., Srivastasa, M.P. Mukhopadhyay, P.K., 1983a. "Flow of materials in rotary kilns used for sponge iron manufacture: part I. effect of some operational variables". Metallurgical Transaction B 14B, 375-381.

¹Chatterjee, A., Sathe, A. V., Mukhopadhyay, P.K., 1983b. "Flow of materials in rotary kilns used for sponge iron manufacture: part II. effect of kiln geometry". Metallurgical Transaction B 14B, 383-392.

$$t_{r,(Chatterjee)} = \frac{0.1026 \cdot L^3}{Q} \cdot \left(\frac{\theta}{\beta}\right)^1 \cdot 0.054 \cdot \left(\frac{Q}{L^3 \cdot n}\right)^0 \cdot 0.981 \cdot \left(\frac{L}{D}\right)^1 \cdot 1 \quad (7)^{3,4}$$

in cui si definiscono:

- L lunghezza tamburo rotante [m];
- D diametro tamburo rotante [m];
- n velocità rotazione tamburo rotante [giri·min⁻¹];
- β inclinazione tamburo rotante [°];
- θ angolo di attrito interno materiale [°];
- Q portata volumetrica materiale [m³·min⁻¹].

La figura 11 mostra il confronto tra i valori ottenuti sperimentalmente e quelli ottenibili utilizzando le suddette relazioni, dalla quale si evince una soddisfacente congruenza con la relazione suggerita dal "Perry's Chemical Engineers' Handbook", in particolare per più alti valori della velocità di rotazione del tamburo rotante.

Tabella 9 - confronto tra valori teorici e sperimentali del tempo medio di residenza nel reattore

velocità di rotazione [giri·min ⁻¹]	tempo medio di residenza [min]			
	sperimentale	Perry	Sullivan	Chatterjee
2	69,24	59,58	38,83	29,9
4	29,56	29,79	19,41	15,15
6	19,82	19,86	12,94	10,18

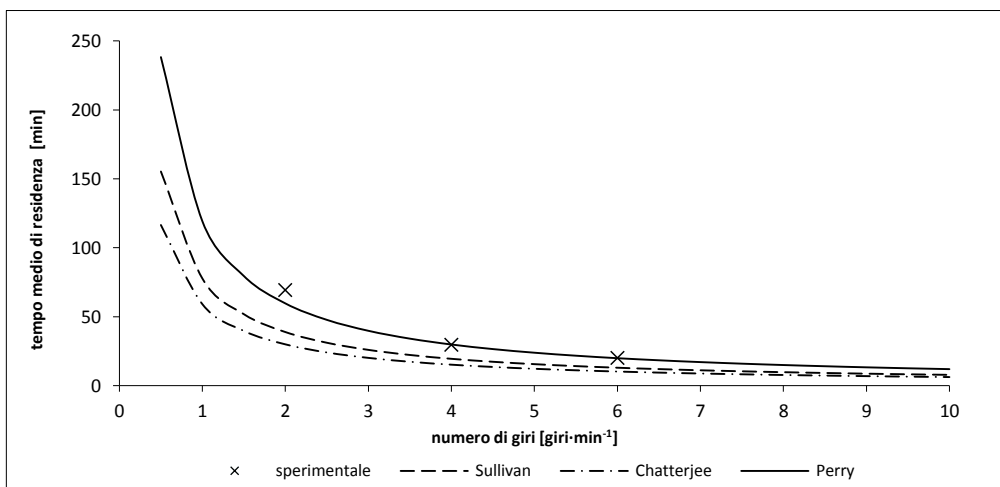


Figura 11 - Confronto tra valori teorici e sperimentali del tempo medio di residenza

Con riferimento a quanto detto in precedenza si fanno le seguenti considerazioni:

- è necessario che il carbone permanga per un tempo di circa 30 minuti ad una temperatura compresa tra 250 e 600°C affinché sia possibile allontanare dalla matrice solida circa il 70% dei volatili;
- la temperatura nella zona riscaldata del reattore è sempre superiore al 50% della temperatura imposta sul mantello esterno.

In virtù di queste considerazioni, e nel caso di reattore riscaldato a 600°C, occorrerà assicurare che il carbone permanga nella zona calda, la cui lunghezza è di 600 mm, per un intervallo di tempo di 30 minuti per consentire l'allontanamento di circa il 70% dei volatili contenuti nella matrice solida; ricordando che in tabella 9 sono mostrati i tempi di residenza del carbone per l'intera lunghezza del reattore (L=1550 mm), dalla stessa è possibile stimare i tempi medi di residenza del materiale nel solo tratto riscaldato, semplicemente considerando il fattore moltiplicativo $\frac{600}{1550}$.

Si perviene in tal modo ai seguenti valori del tempo di residenza del carbone nella sola zona riscaldata del reattore:

Tabella 10 - confronto tra valori teorici e sperimentali del tempo medio di residenza nella zona riscaldata del reattore

velocità di rotazione [giri·min ⁻¹]	tempo medio di residenza [min]			
	sperimentale	Perry	Sullivan	Chatterjee
2	26,80	23,06	15,03	9,97
4	11,44	11,53	7,51	5,05
6	7,67	7,69	5,01	3,39

Dalla tabella 10 si evince che è necessario utilizzare una velocità di rotazione di 2 giri·min⁻¹ per poter assicurare un tempo di residenza di circa 27 minuti nella zona calda del reattore.

4.2.4 Modalità di scarico dal reattore di materiale a granulometria variabile

Il carbone del Sulcis da sottoporre al processo di pirolisi ha in partenza una granulometria variabile ed inferiore ai 10 mm. Risulta comunque rilevante osservare che l'alimentazione del materiale attraverso una coclea ne implica una parziale frantumazione e quindi una conseguente variazione della distribuzione granulometrica, con la formazione di granuli di piccole dimensioni, anche inferiori al millimetro.

Si pone dunque la questione di comprendere in che modo un materiale di differente granulometria tenda a distribuirsi nel tamburo rotante, ed in particolare se il tempo di attraversamento del singolo granulo, parametro questo differente dal tempo medio di residenza del materiale nel tamburo rotante in precedenza definito, sia una funzione delle dimensioni caratteristiche dello stesso.

La comprensione di questo fenomeno è avvenuta attraverso:

- la definizione di un modello predittivo delle modalità di scarico di un reattore a tamburo rotante;
- una sperimentazione del fenomeno nel tamburo rotante in dotazione;
- un confronto tra i valori previsti dal modello teorico e i risultati sperimentali.

4.2.4.1 Modello teorico

Lo scopo del presente modello teorico è l'individuazione di una espressione che consenta di stabilire le modalità di scarico di una massa costituita da granuli di pezzatura differente da un reattore a tamburo rotante.

Si consideri una massa M di materiale costituita da granuli di dimensioni variabili tra un diametro minimo (φ_{min}) e uno massimo (φ_{max}). Ai fini del perseguimento dello scopo suddetto, è necessario individuare la distribuzione granulometrica della massa in questione, la quale, nella ipotesi che tutto il materiale sia stato prodotto attraverso lo stesso procedimento meccanico (quale ad esempio la triturazione), si può supporre sia una distribuzione normale. Ciò che occorre per individuare univocamente la distribuzione normale sono: il valor medio " μ " del diametro dei granuli e la deviazione standard " σ " degli stessi attorno al valor medio.

4.2.4.1.1. Individuazione del valor medio e della deviazione standard della distribuzione granulometrica

Data una massa M di materiale di granulometria variabile tra un diametro minimo (φ_{min}) e uno massimo (φ_{max}), si ipotizzi di impiegare dei setacci uniformemente distribuiti tra i valori estremi considerati (cioè tali che la differenza tra i diametri dei fori di un setaccio e quelli del setaccio immediatamente superiore sia costante). Attraverso l'impiego di tali setacci si determinano sperimentalmente le frazioni in massa di materiale il cui diametro è compreso tra due valori individuati dagli stessi setacci. Vale a dire, è possibile determinare la seguente tabella:

intervallo diametro	frazione in massa
$[\varphi_{min}; \varphi_1]$	f_1
$[\varphi_1; \varphi_2]$	f_2
...	...
$[\varphi_{i-1}; \varphi_i]$	f_i
...	...
$[\varphi_{n-1}; \varphi_{max}]$	f_n

O, analogamente, indicando con $\Delta\varphi$ la differenza tra le dimensioni di un setaccio e quello immediatamente successivo (o precedente), la tabella può essere riscritta nel seguente modo:

intervallo diametro	frazione in massa
$[\varphi_{min}; \varphi_{min} + \Delta\varphi]$	f_1

$[\varphi_{\min} + \Delta\varphi; \varphi_{\min} + 2 \cdot \Delta\varphi]$	f_2
...	...
$[\varphi_{\min} + (i-1) \cdot \Delta\varphi; \varphi_{\min} + i \cdot \Delta\varphi]$	f_i
...	...
$[\varphi_{\min} + (n-1) \cdot \Delta\varphi; \varphi_{\min} + n \cdot \Delta\varphi]$	f_n

in cui la frazione $f_i = M_i/M$ rappresenta il rapporto tra la massa M_i intercettata dall' i -esimo setaccio e la massa complessiva M considerata.

Nell'ipotesi già considerata di distribuzione normale, il valor medio " μ " del diametro e la deviazione standard " σ " sono così definite:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n f_i \cdot \varphi_i}{\sum_{i=1}^n f_i} \quad (8)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n f_i \cdot (\varphi_i - \mu)^2}{\sum_{i=1}^n f_i}} \quad (9)$$

in cui " f_i " rappresenta la frazione in massa costituita da granuli aventi un diametro " φ_i " pari al valore centrale degli intervalli in precedenza considerati, ovvero:

$$\varphi_i = \frac{\varphi_{\min} + (i-1) \cdot \Delta\varphi + \varphi_{\min} + i \cdot \Delta\varphi}{2} = \varphi_{\min} + \left(i - \frac{1}{2}\right) \cdot \Delta\varphi \quad (10)$$

4.2.4.1.2 *Correzione in caso di impiego di setacci non uniformemente distribuiti*

Qualora i setacci impiegati per l'individuazione della distribuzione granulometrica non siano uniformemente distribuiti tra i diametri limiti φ_{\min} e φ_{\max} , ovvero tali che la differenza tra le dimensioni dei fori di un generico setaccio e quelli del setaccio immediatamente superiore non è costante per tutti i setacci impiegati, è necessario apportare alcune correzioni alle frazioni in massa. In tal caso, infatti, le frazioni relative ai setacci per i quali la distanza dei diametri dei fori da quelli del setaccio immediatamente superiore è più alta di altri setacci avrebbero un peso superiore rispetto a quelli in cui tale distanza assume valori minori.

Si determina in tal caso quale sarebbe la distanza tra i diametri dei fori dei setacci, qualora gli stessi fossero distribuiti in maniera uniforme, ovvero:

$$\Delta\varphi_{\text{uniforme}} = \frac{(\varphi_{\max} - \varphi_{\min})}{n} \quad (11)$$

in cui " n " è il numero dei setacci impiegati. Quindi si correggono le frazioni f_i , determinati sperimentalmente come la massa di materiale intercettato dall' i -esimo setaccio, nel seguente modo:

$$f_i^* = f_i \cdot \frac{\Delta\varphi_{\text{uniforme}}}{\varphi_i - \varphi_{i-1}} \quad (12)$$

Si considererà quindi la seguente tabella

intervallo diametro	frazione in massa
$[\varphi_{\min}; \varphi_1]$	f_1^*
$[\varphi_1; \varphi_2]$	f_2^*
...	...
$[\varphi_{i-1}; \varphi_i]$	f_i^*
...	...
$[\varphi_{n-1}; \varphi_{\max}]$	f_n^*

e nell'ipotesi già considerata di distribuzione normale, il valor medio μ del diametro e la deviazione standard σ saranno così definite:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n f_i^* \cdot \varphi_i^*}{\sum_{i=1}^n f_i^*} \quad (13)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n f_i^* \cdot (\varphi_i^* - \mu)^2}{\sum_{i=1}^n f_i^*}} \quad (14)$$

in cui f_i^* rappresenta la frazione in massa costituita da granuli aventi un diametro φ_i^* pari al valore centrale degli intervalli in precedenza considerati, ovvero

$$\varphi_i^* = \frac{\varphi_{i-1} + \varphi_i}{2} \quad (15)$$

4.2.4.1.3 Distribuzione normale e modalità di scarico reattore

Individuati il valor medio e la deviazione standard della distribuzione granulometrica, quest'ultima è espressa dalla relazione:

$$f(\varphi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\varphi-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (16)$$

e la massa $M(\varphi^*)$ costituita esclusivamente da granuli il cui diametro sia compreso tra φ_{\min} e φ^* sarà:

$$M(\varphi^*) = M \cdot \int_{\varphi_{\min}}^{\varphi^*} f(\varphi) \cdot d\varphi = M \cdot \int_{\varphi_{\min}}^{\varphi^*} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\varphi-\mu)^2}{2\sigma^2}} \cdot d\varphi \quad (17)$$

Evidenze sperimentali hanno mostrato che il tempo di residenza nel reattore è funzione della granulometria del materiale, evidenziando in particolare che le particelle con diametro maggiore hanno un tempo di residenza minore. Indicando con t_{\min} il tempo di residenza delle particelle con diametro φ_{\max} e con t_{\max} il tempo di residenza delle particelle con diametro φ_{\min} , e nella ipotesi che l'intervallo tra φ_{\min} e φ_{\max} sia relativamente piccolo, si ipotizza un andamento lineare per il tempo di residenza in funzione della granulometria del materiale:

$$t(\varphi) = k_1\varphi + k_2 \quad (18)$$

in cui i valori delle costanti k_1 e k_2 sono tali da soddisfare le seguenti condizioni al contorno:

- i. Al tempo t_{\min} vengono scaricate le particelle di diametro $\varphi_{\max} \rightarrow t(\varphi_{\max})=t_{\min}$
- ii. Al tempo t_{\max} vengono scaricate le particelle di diametro $\varphi_{\min} \rightarrow t(\varphi_{\min})=t_{\max}$

Sotto tali ipotesi si ha:

$$k_1 = \frac{(t_{\max} - t_{\min})}{(\varphi_{\min} - \varphi_{\max})} \quad (19)$$

$$k_2 = t_{\min} - k_1 \cdot \varphi_{\max} = t_{\max} - k_1 \cdot \varphi_{\min} \quad (20)$$

Si noti che $k_1 < 0$, in virtù del fatto che il tempo di residenza delle particelle è una funzione decrescente al variare del diametro delle stesse.

Sostituendo le forme esplicite di k_1 e k_2 nella (18) si ottiene:

$$t(\varphi) = \frac{(t_{\max} - t_{\min})}{(\varphi_{\min} - \varphi_{\max})} \varphi + t_{\min} - \frac{(t_{\max} - t_{\min})}{(\varphi_{\min} - \varphi_{\max})} \varphi_{\max} = t_{\min} + \frac{(t_{\max} - t_{\min})}{(\varphi_{\min} - \varphi_{\max})} (\varphi - \varphi_{\max}) \quad (21)$$

Sotto tali ipotesi è ora possibile determinare la massa $M(t)$ scaricata dal reattore al generico istante t , che altro non è che la massa costituita da granuli il cui diametro è compreso nell'intervallo $[\varphi(t), \varphi_{\max}]$, vale a dire:

$$M(t) = M \cdot \int_{\varphi}^{\varphi_{\max}} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\varphi-\mu)^2}{2\sigma^2}} \cdot d\varphi = M \cdot \int_t^{t_{\min}} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\left(\frac{1}{k_1}t - \frac{k_2}{k_1} - \mu\right)^2}{2\sigma^2}} \cdot \frac{1}{k_1} \cdot dt \quad (22)$$

La velocità di scarico (portata in massa) è determinata invece dalla relazione:

$$\dot{M}(t) = \frac{dM(t)}{dt} = \frac{M}{k_1} \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\left(\frac{1}{k_1}t - \frac{k_2}{k_1} - \mu\right)^2}{2\sigma^2}} \quad (23)$$

4.2.4.2 Dati sperimentali

4.2.4.2.1 Setacciatura carbone

Ai fini della determinazione sperimentale della modalità di scarico del carbone dal reattore a tamburo rotante, è stata sottoposta a setacciatura una massa nota dello stesso, impiegando diversi setacci ed ottenendo i valori di masse setacciate mostrate in tabella 11:

Tabella 11 - setacciatura della massa carbone del Sulcis

Setaccio [μm]	Frazione [μm]	peso netto [g]	% peso (f_i)	peso integrale [g]
<425	< 425	1,5	0,19%	1,5
425	425 - 710	1,2	0,15%	2,7
710	710 - 1000	1,5	0,19%	4,2
1000	1000 - 1400	3,6	0,46%	7,8
1400	1400 - 2000	7,4	0,95%	15,2
2000	2000 - 3350	24,2	3,11%	39,4
3350	3350 - 4000	18,1	2,33%	57,5
4000	4000 - 4750	31,3	4,02%	88,8
4750	4750 - 5600	42,1	5,41%	130,9
5600	5600-8000	391,5	50,33%	522,4
8000	> 8000	254,9	32,77%	777,3
totale massa [g]		777,3		

Come evidente dalla tabella 11, i setacci impiegati non sono uniformemente distanziati l'uno dall'altro: tale mancanza di uniformità richiede una correzione sulle frazioni, al fine di eliminare l'errore implicito nell'impiego di intervalli di differente ampiezza. La correzione introdotta è quella suggerita al paragrafo 4.2.4.1.2, e la cui adozione implica l'ottenimento dei seguenti valori:

Tabella 12 - Correzione sui valori delle frazioni setacciate

$\Delta\varphi_{\text{uniforme}}[\mu\text{m}]$	n	$\varphi_i [\mu\text{m}]$	$f_i = f_i^* \Delta\varphi_{\text{uniforme}} / \Delta\varphi$
909,09		212,5	0,41%
	1	567,5	0,49%
	3	855	0,60%
	5	1200	1,05%
	7	1700	1,44%
	9	2675	2,10%
	11	3675	3,25%
	13	4375	4,88%
	15	5175	5,79%
	17	6800	19,07%
	19	9000	14,90%

in cui φ_i rappresenta il valore centrale degli intervalli di cui alla tabella 11, e il cui ultimo valore di 9 mm è individuato in virtù del fatto che il diametro massimo dei granuli non supera i 10 mm.

4.2.4.2.2 Sperimentazione sullo scarico del tamburo rotante

Un campione rappresentativo della distribuzione di cui al paragrafo 4.2.4.2.1 è stato immesso alla sezione di ingresso del reattore a tamburo rotante e, lasciando ruotare lo stesso ad una velocità di rotazione nota, sono stati misurate ad intervalli regolari le quantità di carbone scaricate in coda al reattore. Le velocità di rotazione impiegate per il reattore sono state due ($2 \text{ giri} \cdot \text{min}^{-1}$ e $4 \text{ giri} \cdot \text{min}^{-1}$), ottenendo i valori mostrati in tabella 13.

Tabella 13 - dati sperimentali scarico tamburo rotante

velocità di rotazione [giri·min ⁻¹]	tempo [min]	quantità espulsa [g]	integrale massa [g]	velocità di scarico [g·min ⁻¹]
2	20,25*	0,1	0,1	0,0049
	30,25	5,9	6	0,59
	40,25	6,1	12,1	0,61
	50,25	12,4	24,5	1,24
	60,25	22,3	46,8	2,23
	70,25	21,6	68,4	2,16
	80,25	14,8	83,2	1,48
	90,25	9,3	92,5	0,93
	100,25	7,4	99,9	0,74
	110,25**	5,2	105,1	0,52
	120,25	0	105,1	0
velocità di rotazione [giri min ⁻¹]	tempo [min]	quantità espulsa [g]	integrale massa [g]	velocità di scarico [g·min ⁻¹]
4	11,20*	0,1	0,1	0,0089
	21,20	12,9	13	1,29
	31,20	27,1	40,1	2,71
	41,20	21,4	61,5	2,14
	51,20	8,9	70,4	0,89
	61,20	6,2	76,6	0,62
	71,20**	5,2	81,8	0,52
	81,20	0	81,8	0

* t_{min} = istante di tempo in cui è scaricato il carbone di granulometria maggiore;

** t_{max} = istante di tempo in cui è scaricato il carbone di granulometria minore.

4.2.4.3 Confronto modello teorico e dati sperimentali

A valle dell'acquisizione dei dati sperimentali, si è provveduto al confronto tra questi ultimi e i dati previsti dal modello teorico messo a punto nel paragrafo 4.2.4.1.

Innanzitutto, una volta determinata la distribuzione granulometrica attraverso setacciatura, è stata individuata la curva normale della distribuzione granulare attraverso il calcolo del valor medio e della deviazione standard dei valori in tabella 12:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n f_i^* \cdot \varphi_i^*}{\sum_{i=1}^n f_i^*} = 6.25 \text{ mm}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n f_i^* \cdot (\varphi_i^* - \mu)^2}{\sum_{i=1}^n f_i^*}} = 2.34 \text{ mm}$$

Una volta noti "μ" e "σ", è stato determinato l'andamento della massa scaricata dal reattore in funzione del tempo e la velocità di scarico dello stesso, attraverso le relazioni (22) e (23).

Tale andamento è stato confrontato (figure 12 e 13) con quello ottenuto sperimentalmente attraverso i valori riportati in tabella 13.

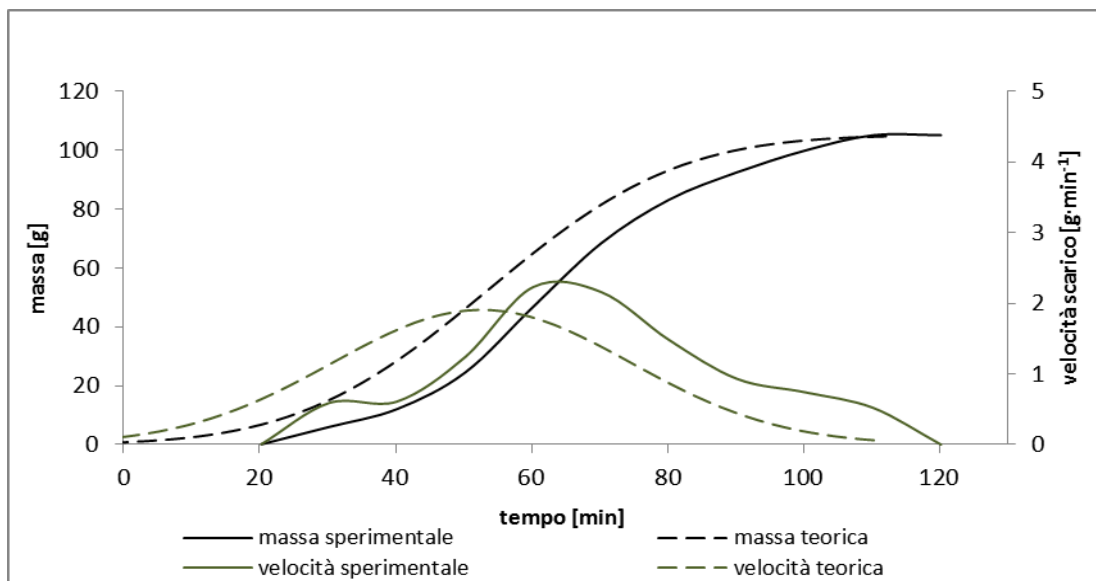


Figura 12 - Confronto dati teorici e sperimentali tempo di scarico del reattore a $n=2$ giri·min⁻¹

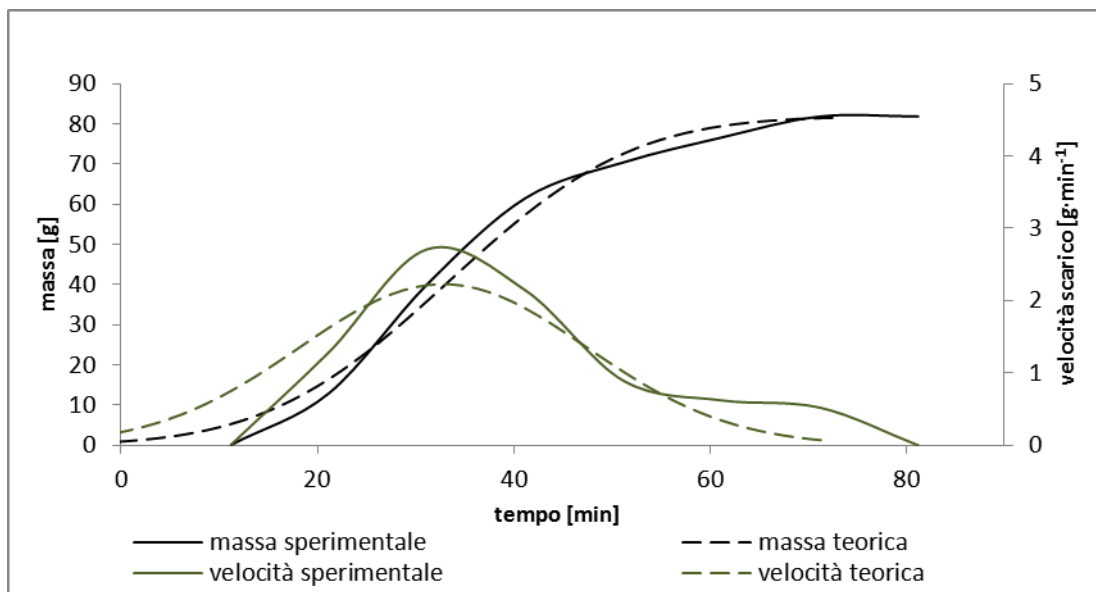


Figura 13 - Confronto dati teorici e sperimentali tempo di scarico del reattore a $n=4$ giri·min⁻¹

Dalle figure 12 e 13 si evince una soddisfacente congruenza dei dati previsti dal modello teorico con quelli ottenuti sperimentalmente, in particolare per una velocità di rotazione del tamburo rotante di 4 giri·min⁻¹.

4.3 Test di pirolisi su scala banco

L'obiettivo della presente sperimentazione è quello di comprendere l'influenza che alcuni principali parametri del processo di pirolisi (temperatura, tempo di residenza medio del materiale all'interno del reattore e dimensione caratteristica del carbone) hanno sul processo con il fine ultimo di sviluppare un pre-trattamento che permetta di ottenere un char di migliore qualità per i processi di gassificazione, l'allontanamento del tar e la sua successiva valorizzazione termica.

La sperimentazione è stata condotta sull'impianto in scala banco già descritto nel capitolo 4.1, mentre i campioni di carbone considerati sono stati i seguenti:

- carbone Sulcis A (frazione < 4mm) fornito da Carbosulcis S.p.A.;
- carbone Sulcis B (frazione tra i 4 mm e i 10 mm) fornito da Carbosulcis S.p.A.;
- carbone antracitico Russo.

I campioni di cui sopra sono stati processati tal quali, quindi senza una fase preliminare di essiccamento per l'allontanamento dell'umidità presente: ciò è stato possibile dati gli esigui valori di umidità presenti nei carboni di partenza, come evidenziato al paragrafo 3.1

Il programma di sperimentazione dei test di pirolisi è stato individuato prendendo in considerazione due differenti valori della temperatura, due velocità di rotazione del tamburo rotante (quindi due valori del tempo medio di residenza) e prendendo in esame i campioni di carbone sopra individuati, come evidenziato in tabella 14. Alla data di redazione del presente report, solo una parte del programma è stato eseguito (corrispondente ai test il cui codice identificativo è evidenziato in verde).

Tabella 14 - Programma di sperimentazione pirolisi

Codice prova	Pezzatura carbone [mm]	Portata [g·s ⁻¹]	Temperatura [°C]	Flusso azoto [l·min ⁻¹]	Velocità di rotazione [giri·min ⁻¹]	Tempo di residenza medio [min]
1A	Sulcis 6-10	5	450	1	2	27
2A		5	450	1	4	11
3A		5	600	1	2	27
4A		5	600	1	4	11
5A		5	450/600	2	2/4	11/27
1B	Sulcis<4	5	450	1	2	27
2B		5	450	1	4	11
3B		5	600	1	2	27
4B		5	600	1	4	11
5B		5	450/600	2	2/4	11/27
1C	Comm.le<4	5	450/600	1	2	27
2C	Comm.le 4-10	5	450/600	1	2	27

I test sperimentali sono stati eseguiti secondo le modalità descritte al capitolo 4.1, e i risultati sono riassunti in tabella 15.

La tipologia del sistema di abbattimento adottato (filtro con ovatta per trattenimento particelle sottili, trappola a freddo con camicia di ghiaccio, soluzione 1 M di NaOH, gorgogliatore riempito con acqua) ha

consentito la stima della somma dei tar prodotti, di acqua condensata e di polverino trascinato, non consentendo invece la valutazione dei singoli contributi.

Tabella 15 - Risultati test sperimentali

		Parametro	Simbolo	Valore			
CONDIZIONI DI PROVA	Codice prova			1A	2A	3A	3B
	Dimensione caratteristica del carbone [mm]		Φ	4-10	4-10	4-10	< 4
	temperatura [°C]		T	450	450	600	600
	tempo di residenza medio del solido [min]		t_r	27	11	27	27
BILANCI DI MASSA	portata ingresso [g/min]	carbone	G_{carbone}	4,63	3,67	4,10	6,49
		azoto	G_{azoto}	1,16	1,16	0,86	0,74
	portata uscita [g/min]	char	G_{char}	3,24	2,63	2,52	3,48
		tar+acqua+polverino	G_{tap}	0,41	0,31	0,46	1,02
		gas (N ₂ free)	G_{gas}	0,10	0,06	0,22	0,67
RESE	resa solido	η_s	70,0%	71,7%	61,5%	53,6%	
	resa in tar+acqua+polverino	η_{tap}	8,8%	8,3%	11,3%	15,7%	
	resa in gas (N ₂ free)	η_g	3,7%	2,8%	5,3%	10,3%	
COMPOSIZIONE VOLUMETRICA DEL GAS (%vol)	idrogeno	H ₂	3,7%	3,2%	25,9%	23,1%	
ENERGIA	monossido di carbonio	CO	15,9%	21,6%	10,9%	10,4%	
	biossido di carbonio	CO ₂	36,9%	30,4%	22,8%	28,0%	
	metano	CH ₄	28,5%	30,9%	31,9%	29,0%	
	etilene	C ₂ H ₄	0,0%	2,8%	0,0%	4,7%	
	etano	C ₂ H ₆	15,0%	11,0%	8,5%	4,8%	
ENERGIA	Potere calorifico inferiore gas [MJ/kg _{gas}]	PCI _{gas}	17,2	18,9	22,7	20,1	
	potenza per kg/h di carbone alimentato [kW/(kg _{carbone} /h)]	P	0,18	0,15	0,33	0,58	
	Potere calorifico inferiore carbone [MJ/kg _{carbone}]	PCI _{carbone}	23,6	23,6	23,6	23,6	
	Cold gas efficiency (CGE)	CGE	2,7%	2,3%	5,1%	8,8%	

I test così realizzati consentono di effettuare una prima stima dell'influenza dei parametri di processo sulle performance dello stesso in termini di quantità prodotte e di qualità del gas; in particolare i confronti tra:

- test 1A e 2A consente di valutare l'influenza del tempo medio di residenza del carbone nel reattore;
- test 1A e 3A consente di valutare l'influenza della temperatura di pirolisi;
- test 3A e 3B consente di valutare l'influenza delle dimensioni caratteristiche del carbone impiegato.

Le grandezze in tabella sono state definite come di seguito:

$$\eta_s = \frac{G_{char}}{G_{carbone}} \quad (24)$$

$$\eta_{tap} = \frac{G_{tap}}{G_{carbone}} \quad (25)$$

$$\eta_g = \frac{G_{gas}}{G_{carbone}} \quad (26)$$

$$CGE = \frac{G_{gas} \cdot PCI_{gas}}{G_{carbone} \cdot PCI_{carbone}} \quad (27)$$

Prima di procedere con un'analisi degli effetti prodotti dalle variabili investigate sul processo di pirolisi, occorre osservare che i test effettuati presentano degli errori nei bilanci di massa, imputabili principalmente a perdite della fase gassosa lungo la linea del processo a seguito di sopravvenute criticità durante la sperimentazione (ostruzioni di linee e apertura delle stesse per ripristinare le normali condizioni di funzionamento, etc).

4.3.1 Influenza del tempo medio di residenza sul processo

In test condotti utilizzando la stessa tipologia di carbone ($\varphi=4-10$ mm) e mantenendo costante la temperatura di pirolisi ($T=450$ °C), un aumento del tempo di residenza consente una maggiore produzione di tar e di gas durante il processo, a scapito della fase solida: tale comportamento era atteso poiché una maggiore permanenza del carbone nel tamburo rotante consente un maggior allontanamento dei volatili dalla matrice di partenza. Nel contempo, parte delle molecole più pesanti presenti nella fase gassosa subiscono un cracking termico con la conseguente formazione di composti più leggeri e non condensabili a temperatura ambiente.

La figura 14 evidenzia quanto detto:

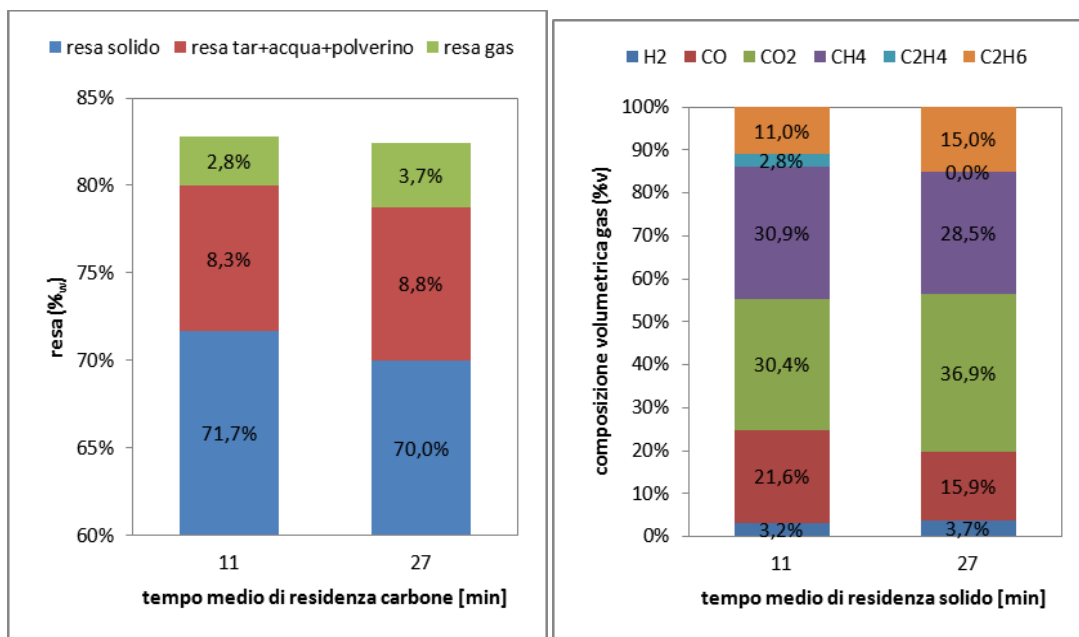


Figura 14 - Influenza del tempo medio di residenza sul processo.

Per quanto riguarda invece la qualità del gas prodotto, l'effetto di un aumento del tempo medio di residenza del carbone si traduce in un lieve incremento del tenore di idrogeno, soprattutto a scapito del metano ed una maggiore produzione dei composti più pesanti (C₂₊) favoriti da un più prolungato cracking termico del materiale.

Gli effetti su monossido e biossido di carbonio sono vari e di non semplice interpretazione, e nel complesso si osserva che l'incremento del tempo medio di residenza implica una riduzione del tenore di CO e un contestuale incremento del tenore di CO₂.

Inoltre, la variazione della composizione della fase gassosa si traduce in una lieve riduzione del PCI del gas prodotto; in virtù però dell'incremento della resa in fase gas, l'effetto complessivo è quello di un lieve aumento del CGE all'aumentare del tempo di residenza da 2,3% a t_r=11 min, fino ad un valore pari a 2,7% per t_r=27 min.

4.3.2 Influenza della temperatura sul processo

Mantenendo inalterato il tempo di residenza del carbone nel tamburo rotante (t_r=27 min) e la tipologia del carbone sottoposto al processo (φ=4-10 mm), si è studiata l'influenza della variazione della temperatura di pirolisi sulle rese e sulla composizione della fase gassosa prodotta.

Come si evince dalla figura 15, e come era lecito attendersi, un aumento della temperatura di processo consente una maggiore devolatilizzazione dei componenti presenti nella matrice di partenza, con una riduzione della resa in fase solido; la devolatilizzazione riguarda sia i composti più pesanti, che tendono a condensare a temperatura ambiente, e che quindi vanno ad incrementare la resa in tar, sia i componenti più volatili che restano in fase gassosa anche successivamente al raffreddamento del gas prodotto, con un conseguente incremento della resa in fase gas.

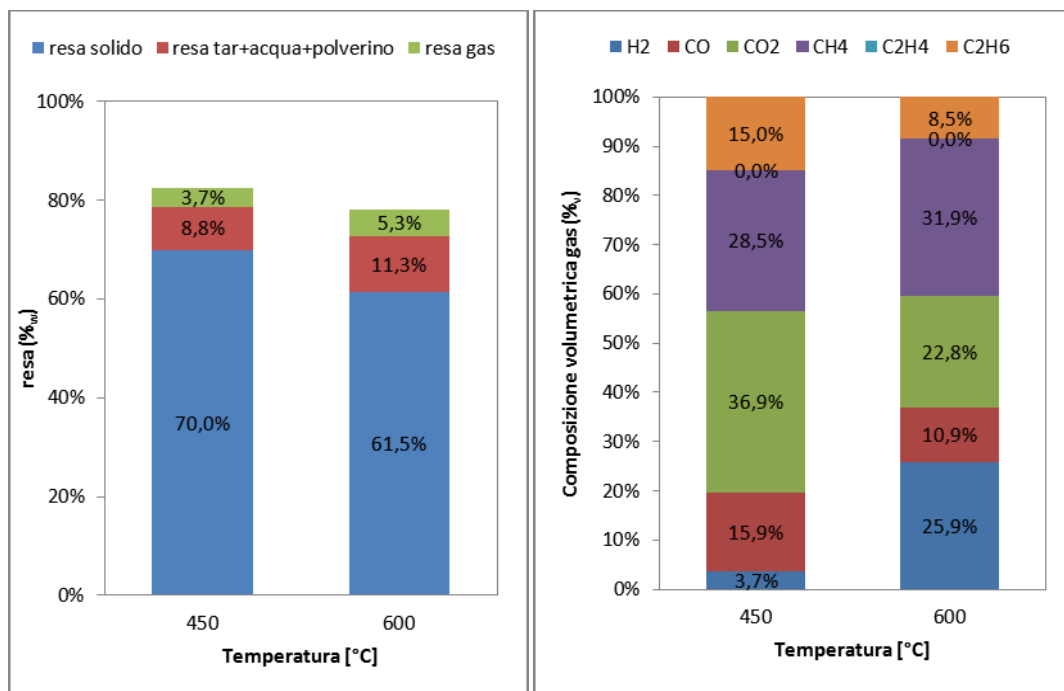


Figura 15 - *Influenza della temperatura sul processo.*

Dalla figura 15 si evince altresì che un aumento della temperatura di pirolisi contribuisce notevolmente all'incremento del tenore di idrogeno presente in fase gas, mentre si nota una riduzione dei componenti più pesanti i cui legami tendono a rompersi più facilmente alle più alte temperature.

Gli effetti su monossido e biossido di carbonio sono vari e di non semplice interpretazione, e nel complesso si osserva che l'incremento della temperatura comporta per entrambi una riduzione del loro tenore nella miscela gassosa prodotta.

Dal punto di vista energetico, come si evince dalla tabella 15, gli effetti di un incremento della temperatura si traducono in un incremento sia delle quantità di gas prodotto che del potere calorifico inferiore dello stesso, con un conseguente aumento del CGE che passa da un valore di 2,7% a $T=450^{\circ}\text{C}$ ad un valore di 5,1% a $T=600^{\circ}\text{C}$. Quest'ultima considerazione è di notevole interesse ricordando che il gas proveniente dalla prima fase di pirolisi del carbone potrà essere combusto per la fornitura di quota parte dell'energia richiesta dall'endotermicità della stessa fase.

4.3.3 *Influenza delle dimensioni caratteristiche del carbone sul processo*

Particolare attenzione è stata rivolta anche alla comprensione dell'influenza delle dimensioni caratteristiche del carbone in ingresso al tamburo rotante sul processo di pirolisi dello stesso. Si è potuto osservare che, a parità di temperatura di processo ($T=600^{\circ}\text{C}$) e tempo medio di residenza del carbone nel reattore ($t_r=27$ min), l'impiego di un carbone di pezzatura inferiore consente un maggiore consumo della fase solida e di conseguenza una maggiore devolatilizzazione dei componenti volatili presenti nella matrice. Questo risultato è immediatamente giustificabile in virtù della considerazione che le minore dimensioni del carbone consentono una migliore diffusione del calore al suo interno e quindi il raggiungimento delle temperature di processo desiderate anche nel nucleo centrale del carbone. La figura 16 mostra quanto detto, evidenziando una riduzione della fase solida, e contestualmente un incremento della fase gassosa, per il carbone di pezzatura inferiore.

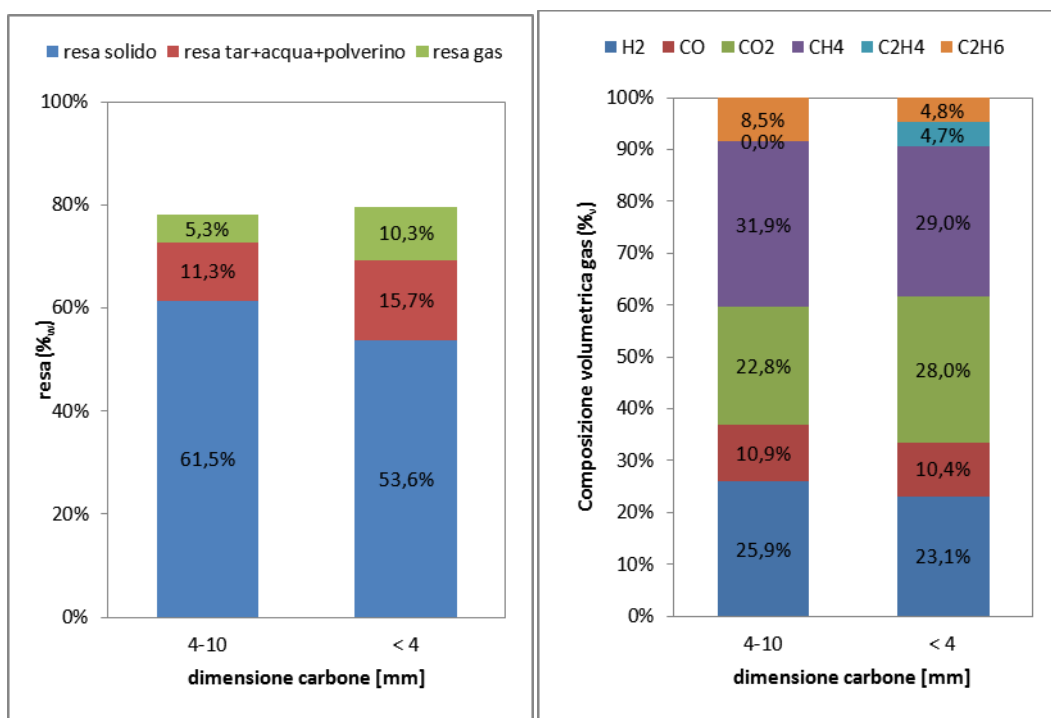


Figura 16: *Influenza della dimensione caratteristica del carbone sul processo*

Gli effetti della dimensione caratteristica del carbone non influenzano particolarmente la composizione della fase gassosa prodotta, come si evince dalla figura 16 in cui le variazioni del tenore dei vari componenti costituenti la miscela sono notevolmente inferiori a quelli introdotti dalle altre variabili investigate (temperatura e tempo medio di residenza). Di conseguenza il potere calorifico del gas rimane pressoché inalterato, ma l’aumento della resa in fase gas in caso di impiego di un carbone di pezzatura inferiore si traduce in un notevole incremento del CGE che, per i valori di temperatura e tempi di medi di residenza suddetti, passa da un valore di 5,1% per il carbone di pezzatura variabile nel range 4-10 mm ad un valore di 8,8% per il carbone più fine di dimensioni minori a 4 mm.

4.3.4 Caratterizzazione analitica dei char derivanti dalle prove di pirolisi

Nella tabella 16 si riportano i dati di analisi immediata relativa ai char derivanti dalle 4 prove di pirolisi effettuate. Le analisi dei char sono state eseguite su campioni preventivamente seccati in stufa alla T di 105 °C, per allontanare l’umidità.

Le analisi termogravimetriche dei char sono state eseguite utilizzando lo stesso programma di temperatura utilizzato per le matrici iniziali, metodo ASTM E 1131-08.

La lettura della tabella 16 conferma un maggiore allontanamento dei volatili all’aumentare del tempo di residenza del materiale all’interno del reattore, ma in misura ancora maggiore all’aumentare della temperatura di pirolisi o nel caso di impiego di un carbone di pezzatura inferiore.

La quantità dei volatili allontanati dalla matrice carboniosa è anche maggiore a quella inizialmente dedotta dalla lettura dei termogrammi del carbone, che ammontava a circa il 70%, raggiungendo valori compresi tra il 75% e 88% nel caso di pirolisi a 600° e tempo medio di residenza di 27 minuti (test 3A).

Tabella 166: Analisi immediata Char

Campione	Volatili %	C fisso %	Ceneri %
Char 1A	23%	58%	19%
Char 2A	25%	63%	12%
Char 3A	12%	71%	17%
Char 3B	16%	61%	23%

Nelle figure 17-20 sono inseriti i termogrammi relativi.

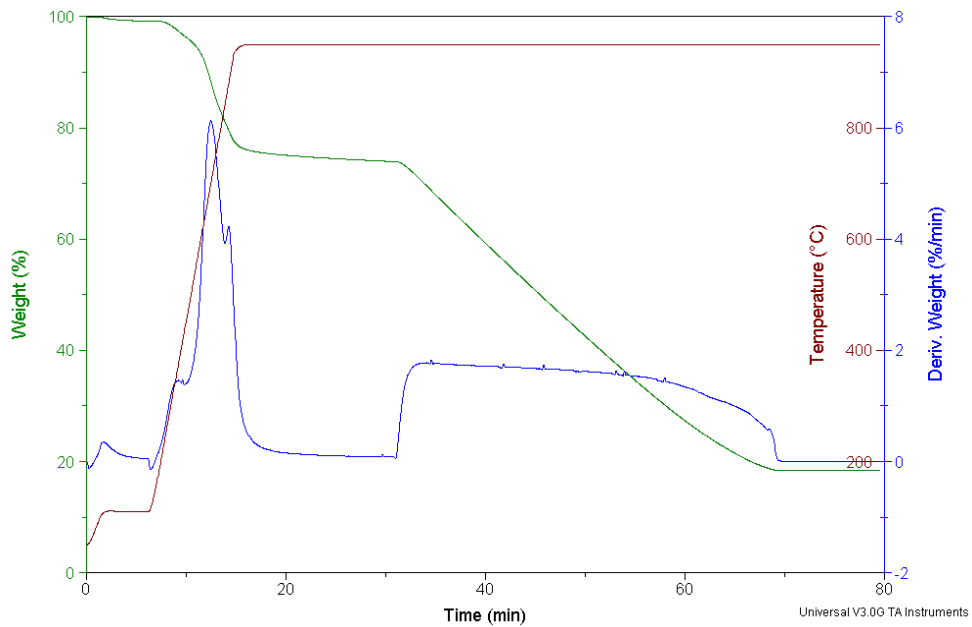


Figura 17: Termogramma relativo al Char 1A

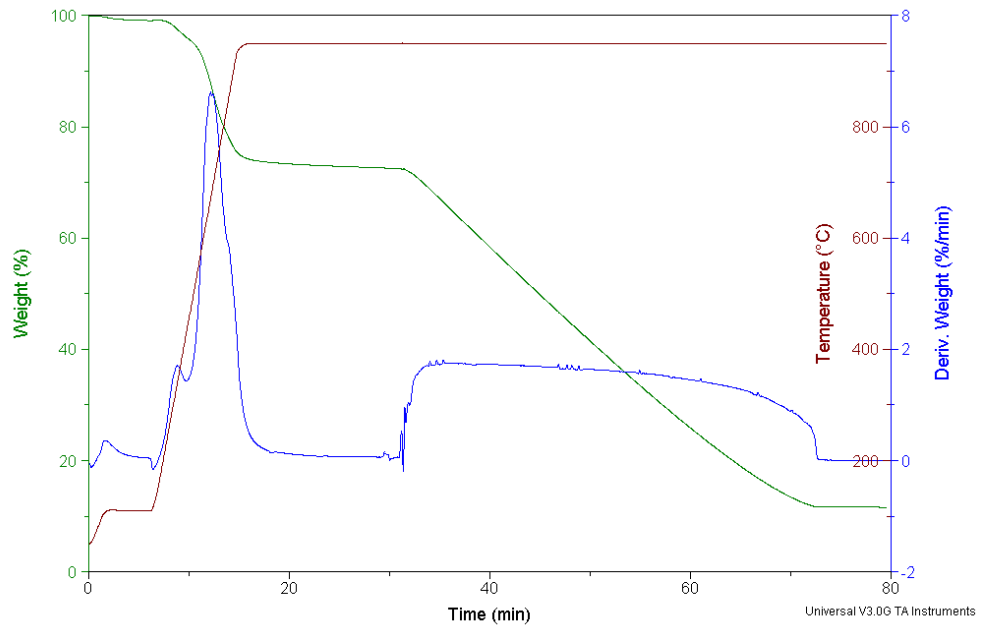


Figura 18: Termogramma relativo al Char 2A

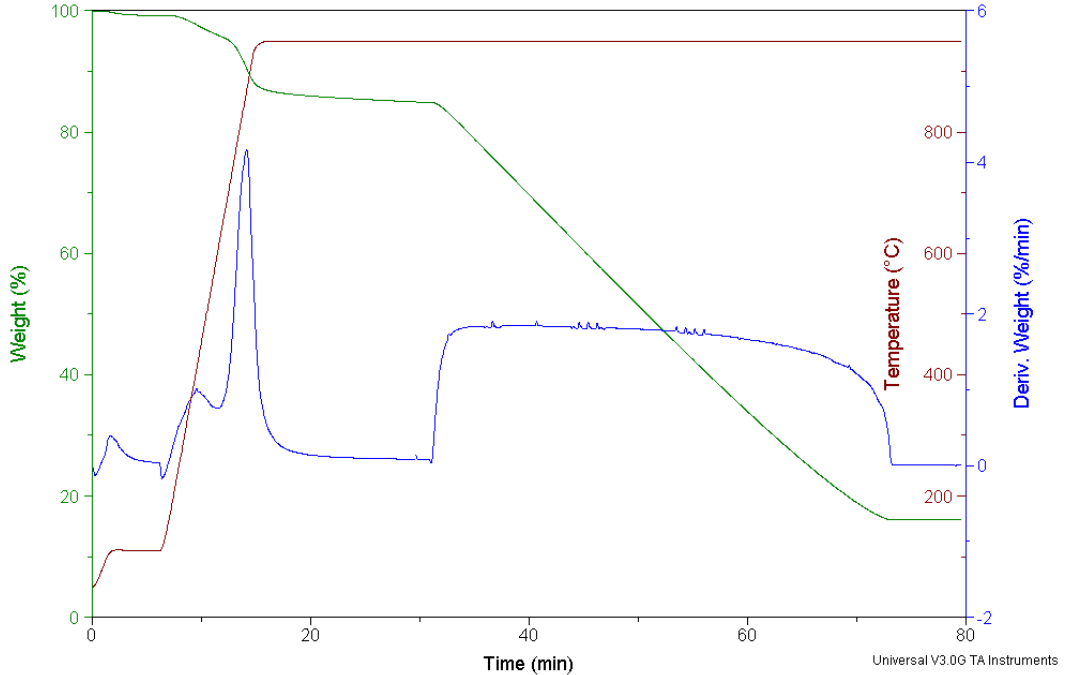


Figura 19: Termogramma relativo al Char 3A

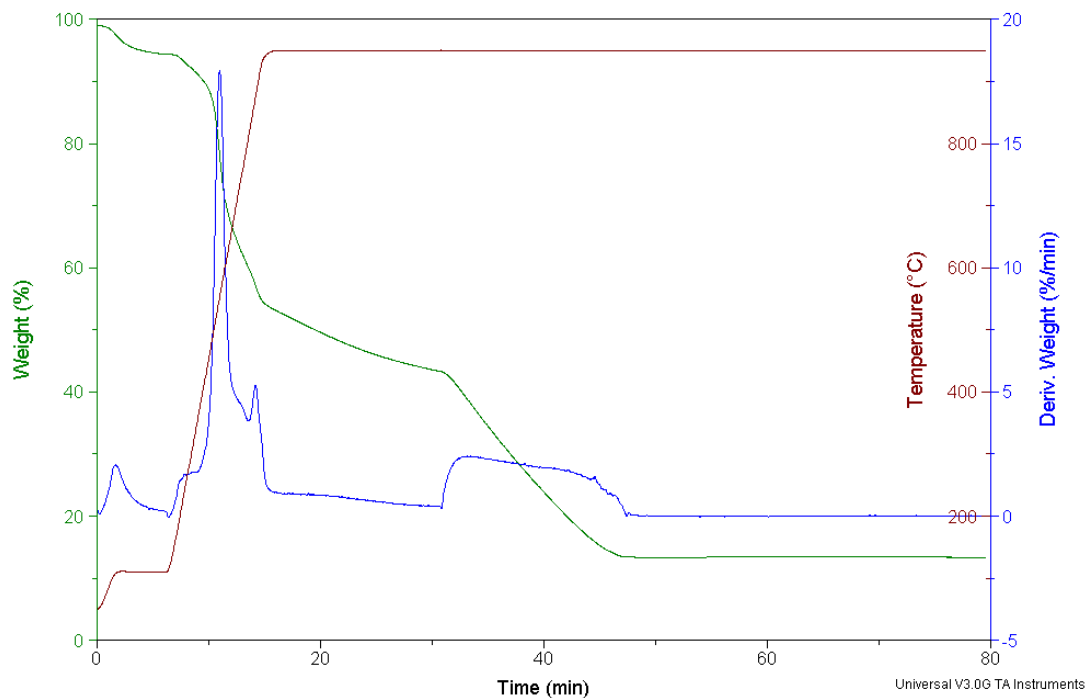


Figura 20: Termogramma relativo al Char 3B

Sui char è stata effettuata inoltre la determinazione del potere calorifico inferiore e dell'analisi elementare. Il potere calorifico è stato determinato mediante bomba calorimetrica IKAC5000 in modalità adiabatica, l'analisi elementare mediante analizzatore elementare CHN-macro cube vario M3) e cromatografo ionico Dionex DX500.

I dati sono riportati rispettivamente nelle tabelle 17 e 18.

Tabella 17: Potere calorifico inferiore del Char

Campione	PCI (MJ/Kg)
Char 1A	23.8
Char 2A	26.2
Char 3A	24.1
Char 3B	25.2

Tabella 18: Analisi elementare del Char (wt% dry)

Campione	%C	%H	%N	%S	%O*
Char 1A	58.8	3.7	0.6	4.2	13.7
Char 2A	64.1	4.4	0.6	4.6	14.3
Char 3A	64.5	3.2	0.6	3.4	11.3
Char 3B	64.7	2.7	0.6	4.7	4.3

*L'ossigeno è stato calcolato per differenza

Da questi dati si evidenzia subito che il processo di pirolisi ha permesso un abbattimento del contenuto di zolfo che varia dal 49% per il test 3A (il contenuto di zolfo in percentuale passa da 6.7 nella matrice di

partenza a 3.4 nel char residuo) al 32% per il test 3B e 2A (il contenuto di zolfo in percentuale passa da 6.7 a 4.6), come si può ben vedere dal grafico di figura 21.

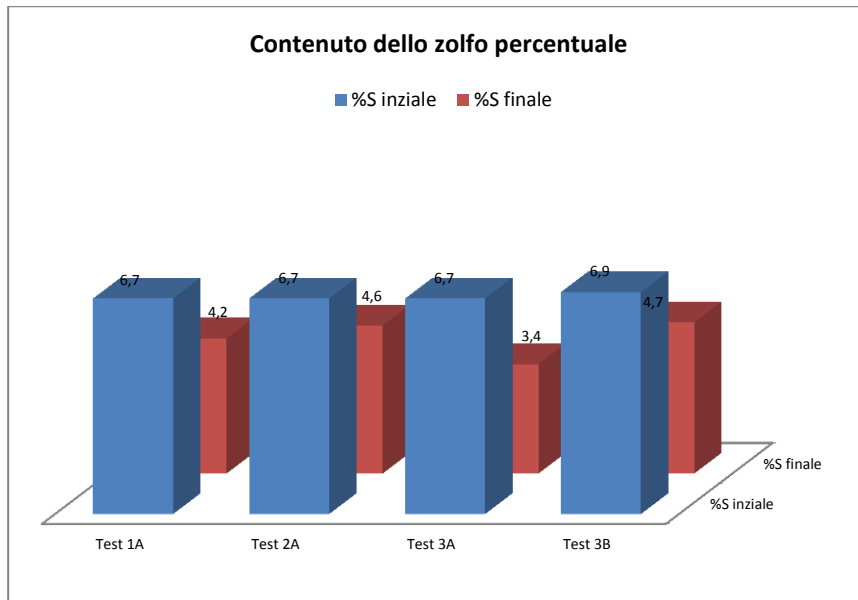


Figura 21: Diminuzione del contenuto percentuale di zolfo nei test effettuati.

5 Conclusioni

Il presente documento riassume i principali risultati di una serie di attività sperimentali, svolte presso le strutture a disposizione del Laboratorio UTTRI-RIF del Centro Ricerche ENEA Trisaia, eseguite su campioni di carbone del Sulcis di differente granulometria e mirate a valutare la possibilità di poter implementare sugli stessi un trattamento termico di pirolisi e successiva gassificazione del residuo solido per scopi energetici. In particolare le attività sperimentali svolte sono state le seguenti:

4. caratterizzazione del carbone al fine di individuarne le proprietà chimico-fisiche;
5. attività preliminari mirate alla definizione della scelta dei principali parametri di processo quali la temperatura di pirolisi, il tempo medio di residenza del materiale all'interno di un reattore a tamburo rotante, lo stesso in cui saranno eseguite le attività sperimentali di pirolisi, la distribuzione granulometrica del materiale e l'influenza di quest'ultima sulle modalità di scarico dal reattore;
6. test sperimentali di pirolisi su campioni di carbone di differente granulometria.

Le attività di caratterizzazione del materiale hanno consentito la valutazione del tenore dei costituenti principali della matrice carboniosa e una stima dei prodotti ottenibili dal processo di pirolisi (volatili, carbonio fisso).

Parallelamente, alcune attività preliminari hanno consentito di poter correlare la geometria del reattore utilizzato (diametro e lunghezza del tamburo rotante) e la modalità di esecuzione dei test (velocità di rotazione e inclinazione del tamburo rotante) alle principali variabili del processo (tempo medio di residenza del materiale nel reattore, granulometria del materiale e temperatura).

A valle di queste attività, sono stati pianificati e realizzati alcuni test sperimentali di simulazione del processo di pirolisi, al fine di comprendere in che modo le variabili sopracitate influenzano le performance dello stesso, in termini di quantità prodotte (rese in fase solida e in fase gas) e di qualità del gas ottenuto (composizione volumetrica e potere calorifico inferiore).

Gli effetti osservati si possono riassumere nel seguente modo:

- in test condotti utilizzando la stessa tipologia di carbone ($\phi=4-10$ mm) e mantenendo costante la temperatura di pirolisi ($T=450$ °C), un aumento del tempo di residenza consente una maggiore produzione di tar e di gas durante il processo, a scapito della fase solida, un lieve incremento del tenore di idrogeno, soprattutto a scapito del metano ed una maggiore produzione dei composti più pesanti (C_{2+}) favoriti da un più prolungato cracking termico del materiale. Inoltre lo stesso incremento del tempo di residenza si traduce in un lieve incremento del valore del CGE.
- un aumento della temperatura di processo consente una maggiore devolatilizzazione dei componenti presenti nella matrice di partenza, con una riduzione della resa in fase solido; la devolatilizzazione riguarda sia i composti più pesanti, che tendono a condensare a temperatura ambiente, e che quindi vanno ad incrementare la resa in tar, sia i componenti più volatili che restano in fase gassosa anche successivamente al raffreddamento del gas prodotto, con un conseguente incremento della resa in fase gas. Per ciò che concerne la composizione della fase gassosa, un aumento della temperatura di pirolisi contribuisce notevolmente all'incremento del tenore di idrogeno presente in fase gas, mentre si nota una riduzione dei componenti più pesanti i cui legami tendono a rompersi più facilmente alle più alte temperature. Infine, dal punto di vista energetico un aumento della temperatura di pirolisi comporta un notevole incremento del valore del CGE.
- l'impiego di un carbone di pezzatura maggiore consente una migliore diffusione del calore al suo interno e di conseguenza un maggiore consumo della fase solida e una maggiore devolatilizzazione

dei componenti volatili presenti nella matrice. Gli effetti della dimensione caratteristica del carbone non influenzano particolarmente la composizione della fase gassosa prodotta mentre si osserva un notevole incremento del CGE.

- la maggiore diminuzione del contenuto di zolfo si ha alla temperatura più elevata. Il processo di pirolisi ad una temperatura maggiore o uguale di 600 °C potrebbe rappresentare un valido step per ottenere un residuo carbonioso con una minore quantità di zolfo rispetto alla matrice di partenza, e dunque più idoneo ad un ipotetico utilizzo energetico come matrice da destinare alla gassificazione.

Di notevole interesse risulta infine l'aumento del "Cold Gas Efficiency", soprattutto con l'aumento della temperatura di processo e con la riduzione della pezzatura del carbone, in quanto l'ipotesi in considerazione è che il gas proveniente dalla prima fase di pirolisi del carbone possa essere combusto per la fornitura di quota parte dell'energia richiesta dall'endotermicità della stessa fase.

Bibliografia

- [1] B. K. Saikia, R. K. Boruah, P. K. Gogoi, B. P. Baruah, *FuelProcess. Technol.* 90 (2009) 196-203.
- [2] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, S. Kucukbayrak, H. Okutan, *Energy Sources, Part A* 28 (2006) 135-147.
- [3] L. Giroux, J.P. Charland, J.A. MacPhee, *Energy Fuels* 20 (2006) 1988-1996.
- [4] K.E. Ozbas, C. Hicyilmaz, M.V. Kok, *Energy Sources* 25 (2003) 33-42.
- [5] M.V. Kok, *Energy Sources* 25 (2003) 1007-1014.
- [6] N.V. Bodoev, J.M. Guet, R. Gruber, N.I. Dolgoplov, J.C. Wilhelm, O. Bazarova, *Fuel* 75 (1996) 839-842.
- [7] I. Watanabe, K. Sakanishi, I. Mochida, *Energy Fuel* 16 (2002) 18-22.
- [8] K. Miura, *Fuel Process Technol.* 62 (2000) 119-135.
- [9] S.C. Saxena, *Pror. Energy Combust. Sci.* 66 (1990) 55-94.
- [10] W. Wanzl, *FuelProcess. Technol.* 20 (1988) 317-336.
- [11] P.J. Cleyle, W.F. Caley, I. Stewart, S.G. Whitewag, *Fuel* 60 (1984) 1579-1582.
- [12] H.K. Chen, B.Q. Li, B. J. Zhang, *Fuel* 79 (2000) 1627-1631.
- [13] J.V. Ibarra, J.M. Palacios, R. Moliner, R.J. Bonet, *Fuel* 73 (1994) 1046-1050.
- [14] Q. Liu, H. Hu, Q. Zhou, S. Zhu, U. Chen, *Fuel Process. Technol.* 85 (2004) 863-871.
- [15] S. Karaca, *Fuel* 82 (2003) 1509-1516.
- [16] R.Q. Guan, W. Li, B. Q. Li, *Fuel* 82 (2003) 1961-1966.
- [17] M. Telfer, D.K. Zhang, *Fuel* 80 (2001) 2085-2209.
- [18] M. Sciazko, K. Kubica, *Fuel Process Technol.* 77 (2002) 95-102.
- [19] A. Kumar, S.K. Shirvastva, *Fuel* 71 (1992) 718-721.
- [20] B. Avid, B. Purevsuren, M. Born, J. Dugarjav, Y. Davaajav, A. Tuvshinjargal, *J. Therm. Anal. Calorim.* 68 (2002) 877-885.
- [21] E. Diaz-Faes, C. Barriocanal, M.A. Diez, R. Alvarez, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79 (2007) 154-160.
- [22] A. Arenillas, F. Rubiera, B. Arias, J.J. Pis, J.M. Faundez, A.L. Gordon, X.A. Garcia, *J. Therm. Anal. Calorim.* 76 (2004) 603-614.
- [23] G.L. Seinmetz, M.S. Mohan, R.A. Zingaro, *Energy Fuels* 2 (1998) 684.
- [24] P. Baruah, B.K. Saikia, P. Kotoky, P.G. Rao, *Energy Fuels* 20 (2006) 1550-1555, 4.
- [25] V. Calemma, L.R. Radovic, *Fuel* 70 (1991) 1027-1030.
- [26] S. Furfari, R. Cypres, *Fuel* 61, (1982), 453-459.
- [27] M.A. Serio, D. G. Hamblen, J. R. Markham, P. R. Solomon, *Energy & Fuels* 1, (1987), 138-152.