



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Secondo stato di avanzamento sulle attività di
pirolisi del carbone Sulcis

R. Mecozzi

Report RdS/2010/40

SECONDO STATO DI AVANZAMENTO SULLE ATTIVITÀ DI PIROLISI DEL CARBONE SULCIS
R. Mecozzi

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA



Pag. di
Copia di

Unità UTTEI - COMSO	Classificazione UTTEI-COMSO COMSO/2010/010/I R	Distribuzione: Riservata
Progetto	Parole chiave Pirolisi, Devolatilizzazione, carbone, TGA-DSC	
Attività		

Titolo

Secondo stato di avanzamento sulle attività di pirolisi del carbone Sulcis


Autori

Roberta Mecozzi

Sommario

È stata definita un'attività avente come obiettivo quello di fornire le indicazioni teorico-sperimentali sui processi di devolatilizzazione/pirolisi di un carbone sub bituminoso di basso rango come quello del Sulcis. In questa relazione sono descritte le prove di pirolisi ottenute a diverse velocità di riscaldamento in una termobilancia effettuando delle soste isoterme nei punti più significativi del processo, al fine di poter valutare le temperature da considerare nelle fasi successive del progetto.

4							
3							
2							
1							
0		Mecozzi	23/7/10	Calabro	23/7/10	Giammartini	23/7/10
Re v	Descrizione	Redazione	Data	Convalida	Data	Approvazione	Data

 UTTEL-COMSO	Documento	Data	Pag. di
	Sigla	Rev.	

1. Introduzione

Il carbone del Sulcis è un carbone sub-bituminoso contenente una elevata quantità di composti volatili e di zolfo, prevalentemente presente in forma organica. Essendo la pirolisi un processo termico in grado di convertire una carica di bassa qualità in un syngas di elevata qualità, si condurrà uno studio con il fine di valutare se è possibile, attraverso questo processo, ottenere un char di migliore qualità per i processi di gassificazione e/o combustione, l'allontanamento del tar ed in alternativa la sua successiva valorizzazione termica o la messa a punto di sistemi innovativi di abbattimento.

Per questo motivo è stata definita un'attività avente come obiettivo quello di fornire le indicazioni teorico-sperimentali sullo sviluppo della devolatilizzazione/pirolisi del carbone in funzione delle condizioni operative di funzionamento, quali pezzatura del carbone, temperatura del forno, tempo di residenza del solido, ecc.

Questo secondo stato di avanzamento, presenta i risultati sperimentali delle prove di pirolisi condotte in TGA-DSC con soste per la valutazione del comportamento del carbone Sulcis durante il trattamento termico.


2. Materiali e Metodi

Il carbone del Sulcis è stato cortesemente fornito gratuitamente da Carbosulcis SpA e Sotacarbo SpA in due pezzature. Di seguito tali pezzature saranno indicate come SulcisA (< 4mm) e SulcisB (4mm<x<10mm). La caratterizzazione, oggetto di una precedente comunicazione, è per comodità riportata in Tabella 1.

Analisi elementare	Carbone Sulcis (wt% dry)
C	61.31
H	4.39
N	1.67
S	6.33
O *	14.12
ASTM E1131	(wt%)
Umidità	4.24
Volatili	42.87
Combustibile	41.27
Ceneri	11.66
ASTM D5142	(wt%)
Umidità	3.28
Volatili	42.93
Combustibile	40.25
Ceneri	13.54

Tabella 1: caratteristiche del carbone Sulcis

Gli esperimenti sono stati condotti su una Termobilancia Mettler Toledo modello TG/DSC 1 Star System raffreddata con un criostato PolyScience modello 107A00647 tenuto ad una temperatura di 22°C, fornace di 20mm, Gas Controller GC200 Star System e sensore DSC HSS2. Per evitare problemi di corrosione dovuti allo sviluppo di gas corrosivi durante le prove, il blocco bilancia è stato mantenuto permanentemente sotto un flusso di N₂ di 30 mL min⁻¹.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

Sono stati utilizzati crogiuoli di allumina da 70 μL sia per il campione che per il riferimento. Le prove di pirolisi sono state condotte in TGA-DSC utilizzando campioni di circa 9 mg macinati in un mortaio di agata.


Sono state effettuate delle prove di pirolisi del carbone Sulcis A (circa 9 mg) al variare della velocità di scansione, in cui sono state effettuate delle soste in isoterma alle temperature ritenute più significative. Partendo da un iniziale riscaldamento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 100°C , le velocità indagate sono state 20, 50, 75 e $100^\circ\text{C}/\text{min}$ e i periodi di isoterma sono stati fissati pari a 20 min. Le temperature fissate per le isoterme sono state 350, 450, 600 e 800°C . In particolare si è scelta la temperatura di 350°C in quanto preliminare alla devolatizzazione principale, 450°C in quanto punto corrispondente al picco principale (massima velocità di devolatizzazione corrispondente ai fenomeni di pirolisi primaria) del DTG, 600°C in quanto in corrispondenza di una shoulder del picco principale del DTG indicante un fenomeno termico sovrapposto e comunque corrispondente circa alla fine della devolatizzazione principale, 800°C prossimo all'ultimo picco del fenomeno termico.



Figura 1: Bilancia Termogravimetrica e dettaglio del braccetto di misurazione con il crogiuolo del campione e del riferimento

Per ogni metodo creato, sono state condotte prove in bianco con entrambi i crogiolini vuoti per compensare gli effetti di incremento apparente della massa dovuti alla variazione di densità del gas flussato al variare della Temperatura (effetto Buoyancy). Le curve di bianco sono state poi sottratte a quelle misurate sul campione. Al fine di verificare la correttezza della misurazione della temperatura, è stata effettuata una prova di fusione di In purissimo. Alla fine di ogni prova, qualora non fosse previsto durante la prova stessa, è stata effettuata una pulizia dello strumento con combustione a 950°C in aria flussata a 150 ml/min per poter garantire la rimozione di nerofumo e particolato eventualmente depositatosi all'interno della fornace durante la pirolisi e limitare potenziali contaminazioni.

Al fine di evidenziare ulteriormente la natura dei fenomeni termici, sono state eseguite ulteriori prove di controllo posizionando quantitativi simili di allumina nel crogiolo e ripetendo le prove sulle ceneri del campione (reheat).

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

Per valutare l'effetto diffusivo delle sostanze volatili dal solido, sono state eseguite delle prove utilizzando diversi quantitativi di campione e coprendo il crogiuolo con un tappo di allumina foratop per permettere la lenta evacuazione dei gas ed evitare sovrappressioni.

Valutazione qualitativa FT-IR di alcuni gas evoluti

La valutazione qualitativa dei gas evoluti durante le prove di pirolisi è stata effettuata mediante spettrometria FT-IR. Lo spettrometro FT-IR utilizzato è stato il Varian 640 FT-IR con finestre in KBr, detector MCT (Mercurio-Cadmio Tellurio criogenico) raffreddato ad azoto liquido ed equipaggiato con una cella per gas biconica di acciaio inossidabile di volume 38.5 ml e diametro 28 mm alle estremità e 16 mm al centro riscaldata a $T=200^{\circ}\text{C}$ della Pike Technologies Inc. Lo spettrometro è stato collegato alla termobilancia attraverso una transfer line di acciaio inossidabile di lunghezza 1 m e diametro interno 3.175 mm riscaldata attraverso un controllore di temperatura Pike Technologies Inc a $T=180^{\circ}\text{C}$ per prevenire la condensazione di materiale organico. Le misurazioni FT-IR sono state condotte tra le lunghezze d'onda $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ impostando la risoluzione a 4 cm^{-1} e la sensibilità a 1.5 cm^{-1} . Gli interferogrammi sono stati immagazzinati su pc ad una frequenza di uno spettro al secondo e processati successivamente attraverso il software Resolutions ProTM di Varian per ottenere gli spettri di assorbimento.

La figura 2 illustra il collegamento tra TGA-DSC e FT-IR ed un dettaglio dell'attacco della transfer line sulla cella e del controllore di Temperatura.




Figura 2: collegamento TGA-DSC e FT-IR, attacco della transfer line sulla cella riscaldata e controllore di Temperatura

3. Risultati sperimentali

Pirolisi con soste

A seconda della Temperatura a cui è esposto il carbone durante la pirolisi e dei tempi di residenza, ossia a seconda della severità del processo di pirolisi, si distinguono diverse fasi che sono collegate alla decomposizione termica di specifici gruppi funzionali del carbone e alle reazioni di ripolimerizzazione e cross-linking dei frammenti: la pirolisi primaria, secondaria e terziaria, a cui si accompagneranno prodotti diversi.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

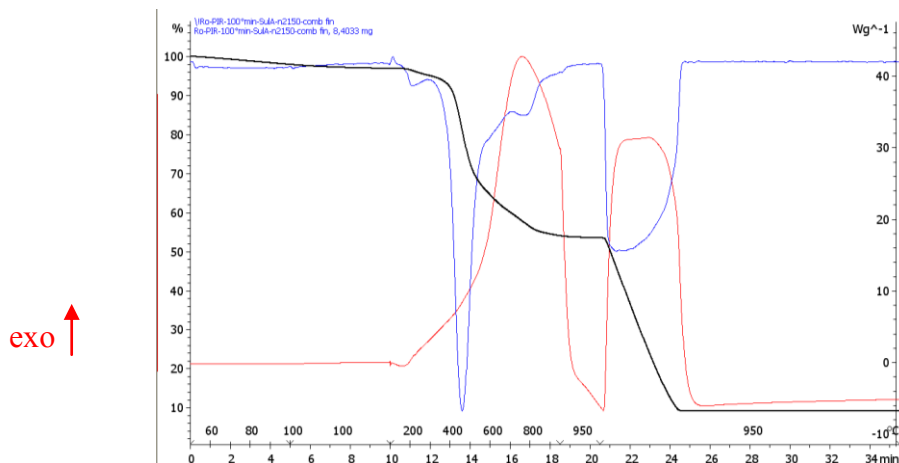


Figura 3: Pirolisi del carbone Sulcis ottenuta in continuo da 100°C a 950°C a 100°C/min: curve normalizzate TGA, DTG e DSC

Nelle prove in continuo (vedere relazione tecnica sul primo stato di avanzamento e figura 3), si osservavano durante la fase di pirolisi, tre distinti fenomeni termici evidenziati dai picchi del DTG. Il picco principale del DTG, corrispondente ai fenomeni di pirolisi primaria con temperatura di onset di 401°C e punto di inflessione a 452°C, presentava una piccola shoulder intorno a 600°C. Un altro picco ben evidente aveva punto di inflessione a 752°C.

Lo scopo delle prove di pirolisi con soste è stato quello di separare i fenomeni termici evidenziati in precedenti prove condotte con riscaldamento continuo per poter meglio valutare le temperature da indagare sugli impianti UTTRI-RIF Trisaia. Infatti il carbone alimentato al tamburo rotante, la cui temperatura sarà impostata, subirà un iniziale riscaldamento e poi potrebbe andare incontro ad una fase di equilibrio termico col reattore, se il tempo di residenza lo consentirà.

Nella figura 4 sono riportate le curve TG, DTG e DSC relative alla prova di pirolisi con soste e riscaldamento intermedio di 100°C/min.

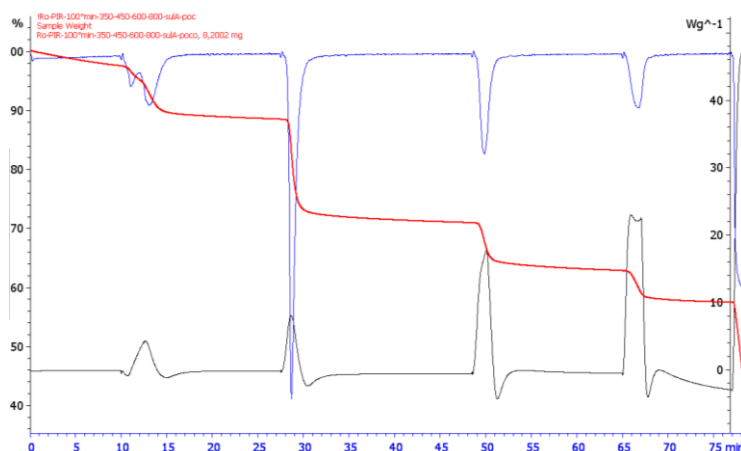



Figura 4: Pirolisi del carbone Sulcis ottenuta con soste a 350°C, 450°C, 600°C e 800°C e riscaldamenti intermedi a 100°C/min. Curve normalizzate TG (rosso), DTG (blu), DSC (nero)

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

Nella figura 5 sono riportate le curve TG, DTG e DSC relative alla prova di pirolisi con soste e riscaldamento intermedio di 50°C/min

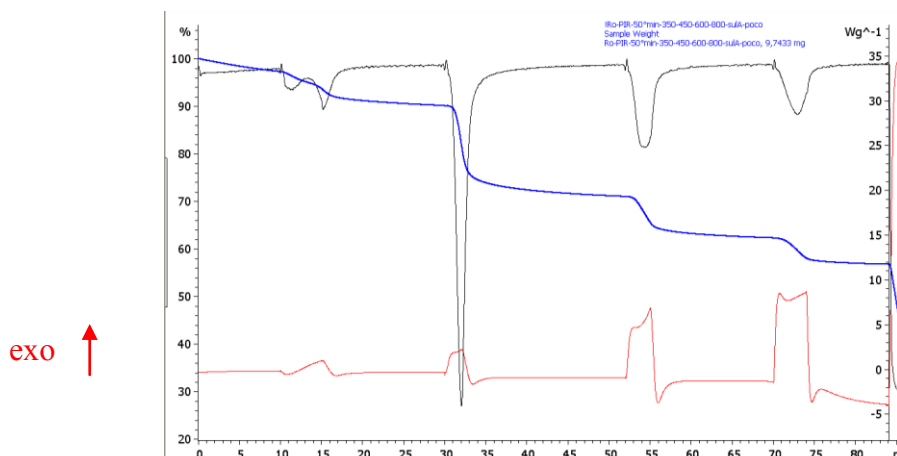



Figura 5: Pirolisi del carbone Sulcis ottenuta con soste a 350°C, 450°C, 600°C e 800°C e riscaldamenti intermedi a 50°C/min. Curve normalizzate TG (rosso),DTG (blu), DSC(nero)

Dalle figure 4-5 si può osservare come in questo caso si sia riuscito a distinguere i vari fenomeni termici che si sviluppano nell'intervallo di temperature considerato. Infatti i picchi del DTG risultano tutti separati e non presentano più le cosiddette “shoulders”. Anche in queste prove la sensibilità è aumentata al crescere della velocità del riscaldamento.

Nella tabella successiva si può osservare il dettaglio dei punti significativi, tra parentesi sono indicate le temperature corrispondenti alla massima velocità della perdita di peso per l'intervallo considerato.

Velocità di pirolisi	Perdita di peso % Primo step (T del flesso)	Perdita di peso % Secondo step (T del flesso)	Perdita di peso % Terzo step devolatilizzazione principale (T del flesso)	Perdita di peso % Quarto step (T del flesso)	Perdita di peso % Quinto step (T del flesso)
20°C/min	2.29 (121°C)	2.87 (351°C)	17.5 (443°C)	8.03 (558°C)	6.22 (728°C)
50°C/min	2.31 (169°C)	3.52 (355°C)	17.87 (450°C)	7.76 (567°C)	5.21 (741°C)
75°C/min	2.23 (145°C)	4.88 (367°C)	17.81 (451°C)	7.61 (575°C)	5.08 (753°C)
100°C/min	2.34 (178°C)	5.92 (382°C)	16.4 (451°C)	7.20 (572°C)	5.05 (755°C)

Generalmente, durante le analisi termiche, a maggiori velocità di riscaldamento corrispondono spostamenti dei fenomeni osservabili su Temperature più elevate, e questo fenomeno è tanto più evidente quanto minore è la conducibilità termica del materiale considerato. Se sono in corso di svolgimento delle reazioni chimiche, l'intervallo di Temperatura in cui si svolgeranno le reazioni sarà anch'esso dipendente dalla velocità di riscaldamento e a maggiori velocità corrisponderanno

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

reazioni che avvengono a temperature più elevate (Bottom, 2008). Questo è stato osservato anche nel nostro caso per le Temperature di Onset e quelle dei flessi delle curve TGA corrispondenti ai picchi DTG

In figura 6 è riportato, in funzione della temperatura, il confronto tra le perdite di peso registrate per le prove effettuate con soste alle velocità di riscaldamento: 20°C/min, 50°C/min, 75°C/min e 100°C/min.

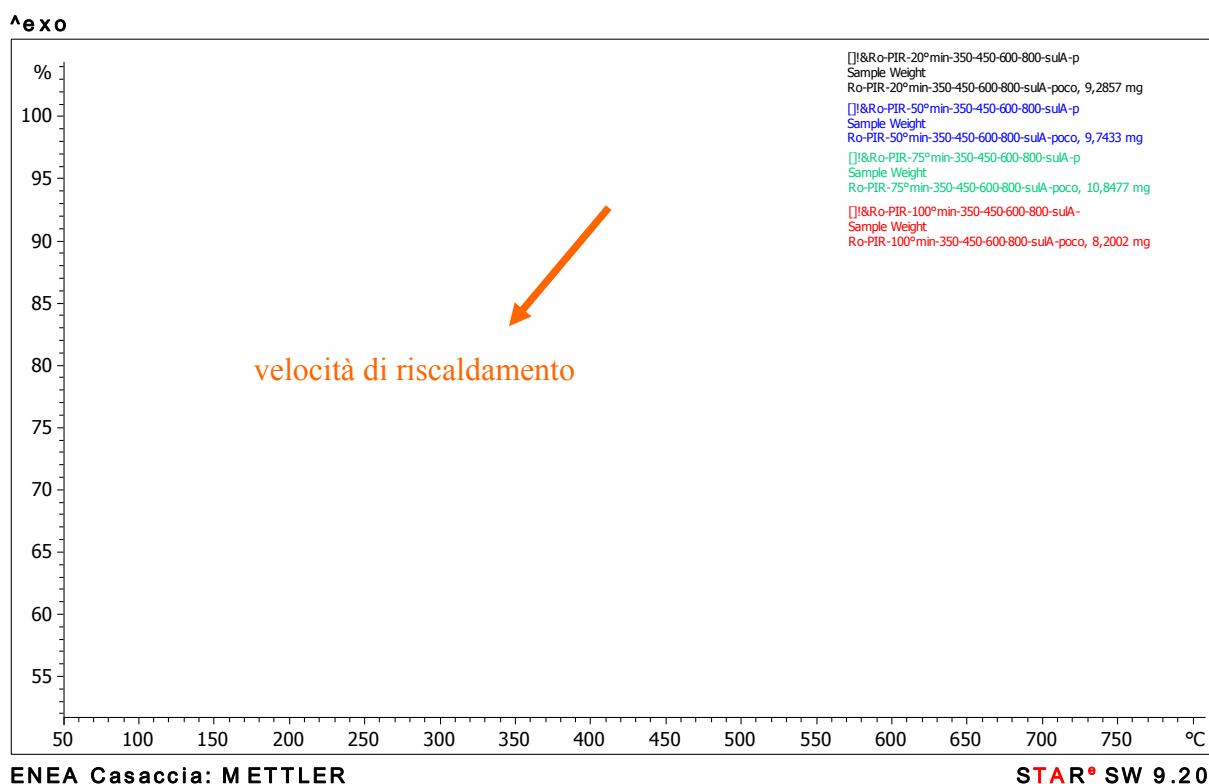



Figura 6: Pirolisi del carbone Sulcis ottenuta alle varie velocità con soste a 350°C, 450°C, 600°C e 800°C.

In figura 7 sono confrontate e suddivise nei diversi intervalli indagati, le perdite di peso misurate per le diverse velocità di riscaldamento,.

Si può osservare come il carbone pirolizzato a basse velocità perda maggior peso durante la rampa di riscaldamento rispetto a quello pirolizzato con velocità maggiori. Questo perché a basse velocità c'è più tempo (a parità di Temperatura) per i prodotti di reazione di poter lasciare la superficie solida. La perdita di peso invece in fase di isoterma risulta invece maggiore per i campioni riscaldati con maggior velocità soprattutto durante la pirolisi primaria. La forte inerzia termica del sistema potrebbe aver fatto salire in caso di elevate velocità di riscaldamento, la temperatura al di sopra di quella stabilita, amplificando questo effetto.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

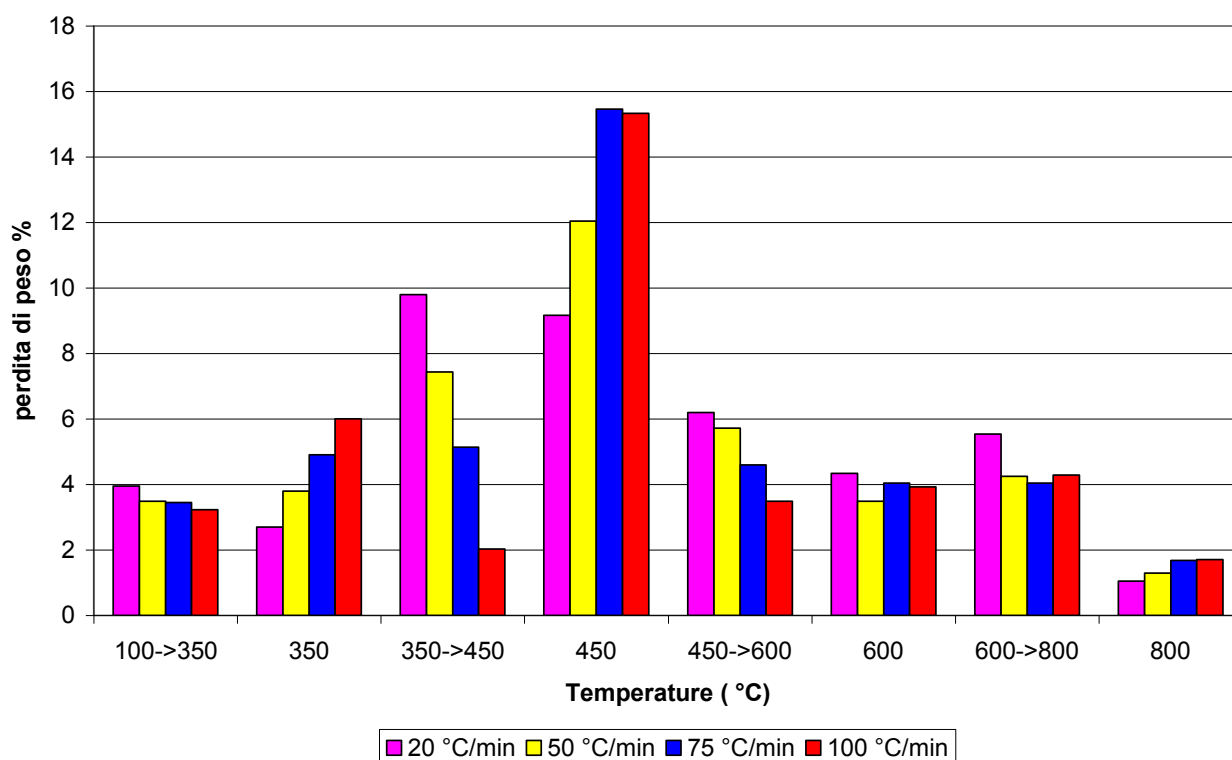


Figura 7: Perdita di peso percentuale del carbone Sulcis A durante le rampe e le isoterme nelle prove di pirolisi con soste condotte a diverse velocità


Valutazione del flusso di calore

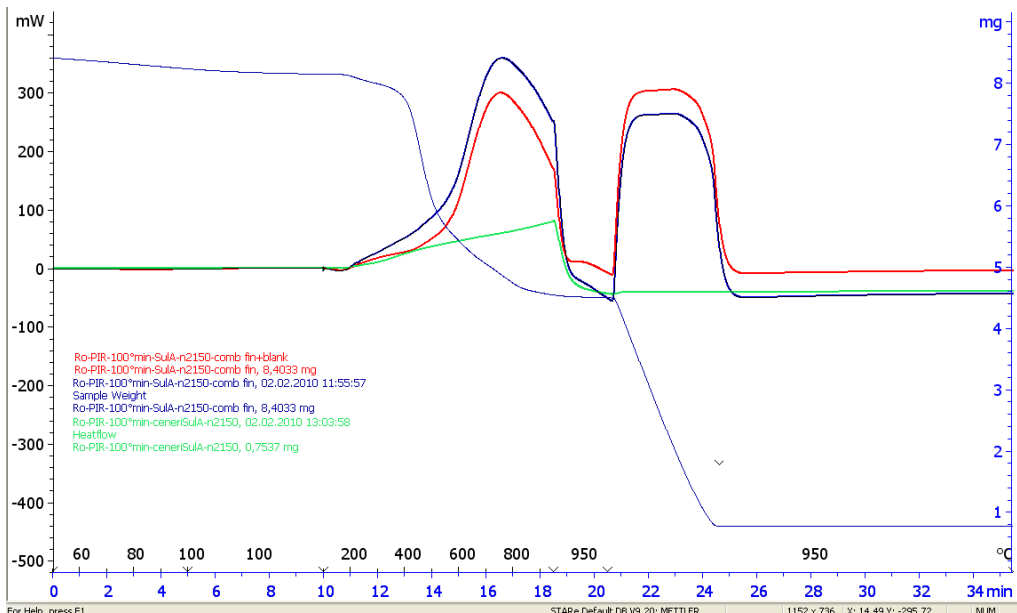
Le (Figure 3-5) mostrano anche l'andamento delle curve DSC in cui la temperatura del campione è confrontata con quella di un riferimento inerte sottoposto allo stesso processo. I picchi del DSC hanno area proporzionale al calore sviluppato dalla reazione, e questo tipo di misura è in grado di fornire informazioni sull'endotermicità o esotermicità dei fenomeni in corso. Le temperature del campione e del riferimento sono misurate a mezzo di 12 termocoppie posizionate sul fondo del braccetto porta campione.

Si è manifestato un comportamento esotermico del sistema per temperature superiori ai 450°C. Il fenomeno si è mostrato tanto più rilevante quanto maggiore era la velocità di scansione.

A maggiori velocità di scansione corrisponde una maggiore sensibilità dello strumento e si ottiene un incremento di flusso termico in un intervallo di tempo ovviamente più breve (Gabbott, 2008).

Per poter valutare con maggiore certezza questa circostanza, si sono sottoposte le ceneri del carbone appena analizzato ad un "reheat", ossia ad un riscaldamento con lo stesso programma termico, al fine di poter poi sottrarre al campione gli effetti dovuti alla struttura minerale. Si è scelta come velocità di riferimento la prova in continuo 100°C/min che permetteva di avere il fenomeno più evidente. Le stesse prove sono state inoltre condotte utilizzando una massa maggiore (da 8 mg a 30 mg) di campione per valutare gli effetti. I risultati non normalizzati rispetto al peso del campione, sono presentati in Figura 8 ed in Figura 9.

 UTTEL-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		



↑
exo

Figura 8: curve di pirolisi a 100°C/min del Sulcis A (8.4mg) e delle sue ceneri

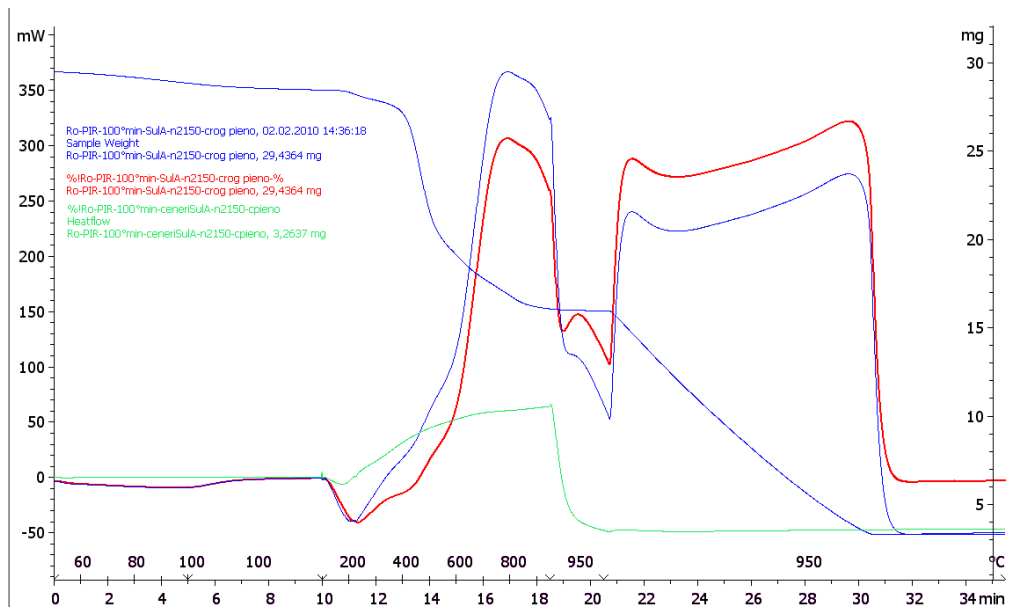



Figura 9: curve di pirolisi a 100°C/min del Sulcis A (29.4 mg) e delle sue ceneri

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

In blu sono le curve relative al carbone Sulcis A, in verde quelle relative alle sue ceneri ed in rosso la curva ottenuta sottraendo alla curva del carbone quella relativa alle sue ceneri. Si osserva come il fenomeno esotermico sopra i 500°C sia sempre presente.

Per tenere in considerazione il fatto che le ceneri comunque presentavano una massa notevolmente inferiore a quella del campione iniziale, sono state condotte prove inserendo al posto del campione una massa simile di allumina. I risultati sono riportati in Figura 13 e forniscono ulteriore prova della esotermicità della pirolisi a temperature superiori ai 500°C.

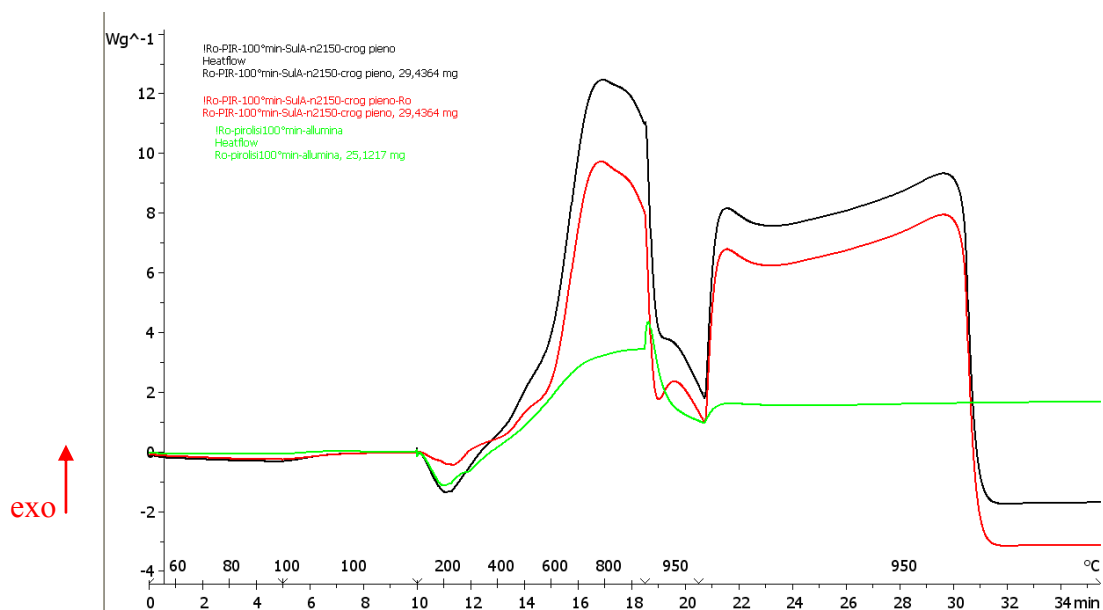



Figura 10: curve di pirolisi a 100°C/min del Sulcis A (29.4 mg) e dell'allumina (26 mg)

La pirolisi è generalmente un fenomeno endotermico perché vi predominano reazioni di dissociazione. Tuttavia nel caso dei carboni più giovani possono essere presenti reazioni di sintesi (ripolimerizzazioni, cross-linking) che sono esotermiche (Vancini, 1961) come avviene nel nostro caso.

Valutazione del gas prodotto

La valutazione qualitativa dei gas evoluti durante le prove di pirolisi è stata effettuata mediante spettrometria FT-IR. Questa tecnica permette di ricavare lo spettro di assorbimento nelle frequenze proprie dell'infrarosso, della miscela gassosa che sta passando. Il principio su cui si basa tale tecnica è che le molecole si muovono e ogni legame danno luogo a delle vibrazioni: di stiramento se varia la distanza interatomica, di deformazione se variano gli angoli del legame. Le molecole quando sono investite da una radiazione IR possono assorbirla se la sua frequenza coincide o è multipla di una possibile frequenza di vibrazione della molecola, e se la frequenza di oscillazione del campo elettrico della radiazione elettromagnetica ha la stessa frequenza del campo elettrico oscillante del dipolo molecolare. Nel caso di molecole pluriatomiche aumentano i gradi di

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

libertà ed il numero di oscillazioni possibili, tuttavia ciascun gruppo di atomi conserva frequenze vibrazionali caratteristiche. Questo permette l'individuazione dei gruppi funzionali presenti nelle molecole. L'analisi FT-IR prevede che la radiazione emessa dalla sorgente sia divisa in due raggi ognuno dei quali effettuerà un percorso diverso prima di arrivare ad investire il campione. Tali raggi ricombinandosi daranno luogo ad una interferenza costruttiva o distruttiva ossia daranno luogo ad un interferogramma che sarà poi trasformato nello spettro del gas attraverso la trasformata di Fourier.

I gas evoluti sono stati analizzati on-line mediante FT-IR (transfer line a T=180°C cella a T=200°C). In figura 11 si evidenzia il cromatogramma di Gram-Schmidt fino ai 600°C che evidenzia gli stessi fenomeni evidenziati dalla termobilancia (fig 5 riproposta per praticità) come intensità totale dell'assorbimento, un valore che è in relazione alla massa di gas che sta passando nella cella. Il tempo di ritardo per il flusso impiegato (150 ml/min) è stato misurato e pari a circa 2 s.

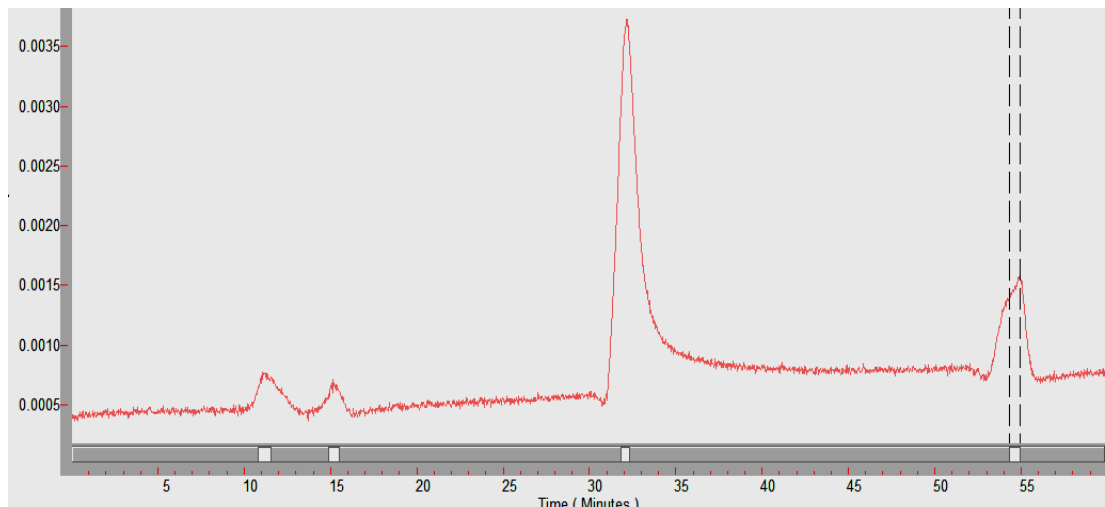
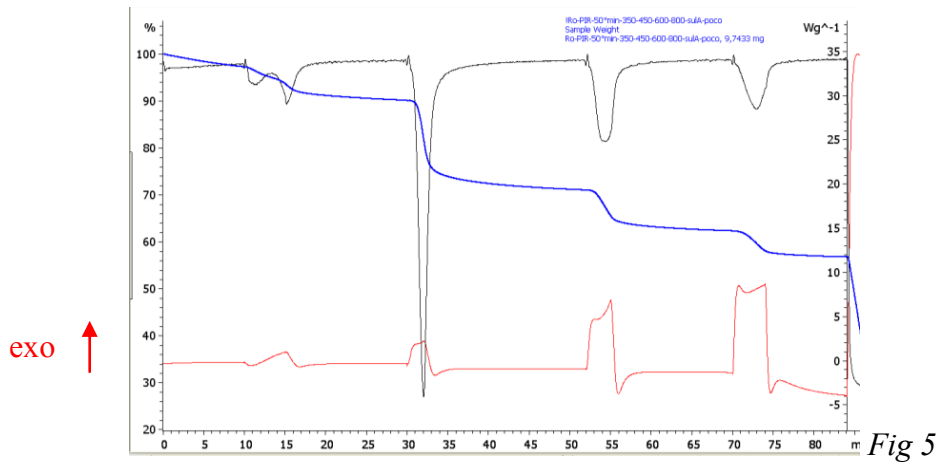



Figura 11: cromatogramma di Gram-Schmidt per la prova di pirolisi con soste effettuata a 50°C/min

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

In figura 12 sono riportati a titolo di esempio alcuni spettri IR relativi ai punti di massima intensità. È stata evidenziata la presenza di CO₂, CO, COS, CH₄, R-CH₃, R-CH₂ e di gruppi carbossilici, esteri ed eteri soprattutto a 450°C.

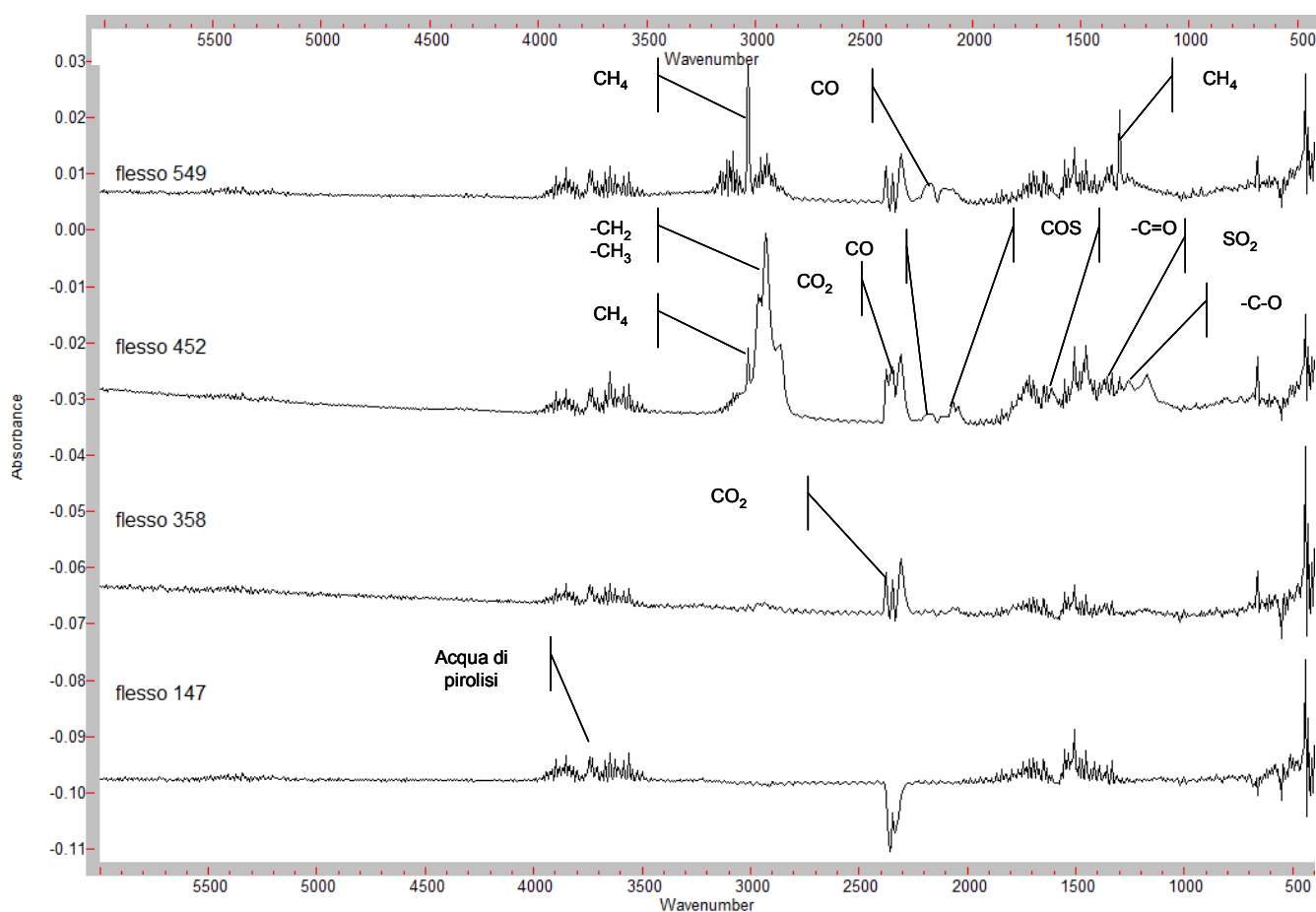



Figura 12: esempio di spettri FT-IR ottenuti alle diverse temperature per la prova con soste 50°C/min

4. Conclusioni e futuri sviluppi

Sono state condotte delle prove di pirolisi in atmosfera di azoto in TGA-DSC a diverse velocità di riscaldamento: 20, 50, 75 e 100°C/min effettuando delle soste isoterme a 350°C (prima della devolatilizzazione primaria) a 450°C, a 600°C e a 800°C. I risultati hanno evidenziato una buona separazione dei picchi di devolatilizzazione. L'incremento della velocità di riscaldamento ha portato ad uno spostamento dei fenomeni su temperature più elevate e a perdite di peso più consistenti durante la fase di isoterma.

È stato evidenziato un carattere esotermico della pirolisi per temperature superiori ai 500°C che potrebbe spiegarsi sia attraverso possibili reazioni di sintesi che imputandolo a piccoli fenomeni di combustione provocati dalla presenza di numerosi composti ossigenati.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

Le prove dell'accoppiamento TGA con FT-IR saranno ripetute inserendo quantitativi maggiori di campione per evitare l'eccessiva diluizione dei prodotti di pirolisi nella corrente gassosa e migliorare la sensibilità.

Successive prove di laboratorio da condursi in un forno tubolare in un intervallo di temperature ampio: 350-800°C, avranno come scopo quello di valutare il comportamento di questo carbone su quantitativi maggiori di materiale (5g), su pezzature diverse, in condizioni di riscaldamento anche più rapide separando la componente oleosa (Tar) dal gas formato e di valutare la qualità del char prodotto. Infatti le condizioni di pirolisi hanno un forte effetto sulla reattività del char prodotto: lenti riscaldamenti e lunghi tempi di residenza possono portare ad una diminuzione di reattività (Calemma, 1991).

Le prove sull'impianto da banco verteranno sull'intervallo relativo alla devolatilizzazione primaria 350-600°C in considerazione

Bibliografia

Gavalas G. R.: Coal Pyrolysis. Coal Science and Technology, 4 . Elsevier, New York, NY. 1982. ISBN 0-444-42107-6 <http://resolver.caltech.edu/CaltechBOOK:1982.001>

Bottom R.: Thermogravimetric Analysis. In: Principles and applications of thermal analysis. Ed Gabbott P., ISBN: 978-1-4051-3171-1, Blackwell Publishing Ltd, 2008.

Gabbott P.: A practical introduction to differential scanning calorimetry. In: Principles and applications of thermal analysis. Ed Gabbott P., ISBN: 978-1-4051-3171-1, Blackwell Publishing Ltd, 2008.

Vancini C.A.: La sintesi dell'ammoniaca. Ed Hoepli, Milano 1961.

Calemma V. and Radovic L.R.: On the gasification reactivity of Italian Sulcis coal. Fuel Vol 70, pp 1027-1030, 1991