

ENEA

Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente

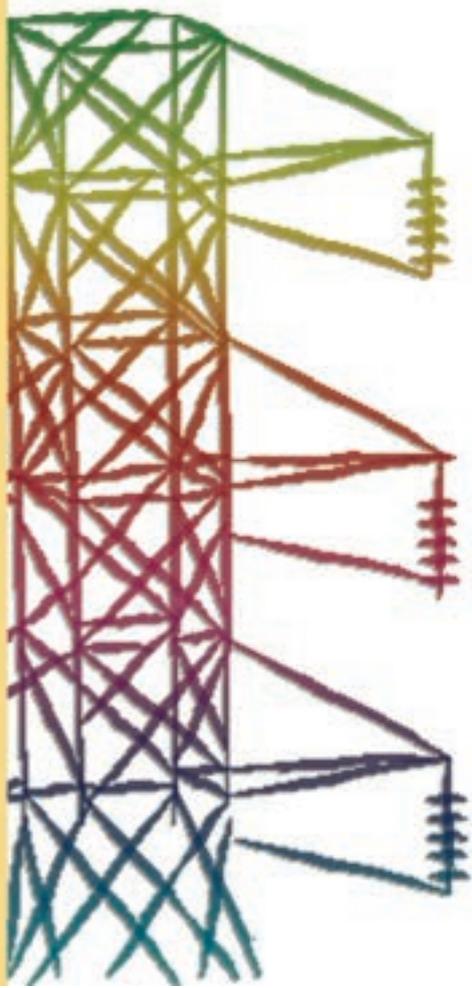


Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi termogravimetrica su campioni di carbone

C. Bassano, P. Deiana, G. Ricci, E. Veca



Report RSE/2009/187



Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Analisi termogravimetrica su campioni di carbone

C. Bassano, P. Deiana, G. Ricci, E. Veca

ANALISI TERMOGRAVIMETRICA SU CAMPIONI DI CARBONE

C. Bassano, P. Deiana, G. Ricci, E. Veca (ENEA)

Aprile 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone. Sviluppo di tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

INDICE

1. Introduzione	3
2. L’analisi termogravimetrica	4
2.1. Il meccanismo di bilanciamento	4
2.2. Il riscaldamento del campione.....	5
2.3. L’atmosfera di lavoro	6
2.4. Il campione	7
2.5. La misura ed il controllo della temperatura.....	7
2.6. La calibrazione	10
2.7. La presentazione e l’interpretazione dei dati	11
2.8. Le applicazioni	12
3. Studio e sperimentazione della gassificazione operata con CO₂ come agente gasificante	13
3.1. Il laboratorio ENEA e gli strumenti.....	15
3.2. Il metodo conforme ASTM per l’analisi immediata e la preparazione del campione.....	18
3.2.1. Proprietà dei campioni analizzati.....	18
3.3. La metodologia per l’analisi della reattività in corrente di CO ₂	21
3.3.1. Il metodo ed i risultati sperimentali	21
3.3.2. Il modello cinetico e l’analisi dei dati.....	26
3.3.4. Risultati dell’analisi sperimentale e discussione.....	30
3.3.5. Approfondimenti	38
4. Conclusioni e ricadute su impianti in scala reale	43

1. Introduzione

Il presente rapporto descrive le attività di sperimentazione su campioni di diversi carboni effettuate presso il laboratorio di analisi termogravimetrica del C. R. ENEA di Casaccia svolte nell'ambito della Ricerca di Sistema nell'Area PRODUZIONE E FONTI ENERGETICHE, gruppo tematico CARBONE PULITO, relativamente al tema: “5252 - Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”. Coerentemente con le finalità e l'articolazione delle attività descritte nel documento “Piano Annuale di realizzazione 2006”, le attività del laboratorio di analisi termogravimetrica sono state condotte perseguendo l'obiettivo del miglioramento dei processi di produzione di syngas mediante gassificazione di carbone a varie granulometrie per produzione di energia elettrica. In particolare esse sono state sviluppate nell'ambito del progetto per fornire dati utili ad una valutazione preventiva dell'esercizio degli impianti di gassificazione del carbone evidenziando eventuali criticità e problematiche.

Il lavoro svolto ha riguardato due ambiti principali relativi alla:

- a) caratterizzazione di diverse tipologie di carbone
- b) sperimentazione del processo di gassificazione che utilizza CO₂ come agente gasificante
- c) elaborazione dei dati e individuazione della cinetica di reazione
- d) confronto e ricadute della ricerca nell'applicazione ai processi in scala reale

Il dettaglio dei campioni analizzati comprende carbone Sulcis, carbone di importazione Sudafricano ed coke metallurgico ampiamente utilizzati nelle sperimentazioni effettuate presso la Piattaforma Sperimentale ENEA/Sotacarbo nel contesto delle attività sulla gassificazione del carbone. Altre prove hanno riguardato il carbone di legna e campioni di antracite di importazione. Le analisi sono state effettuate utilizzando una bilancia termogravimetrica modello Mettler-Toledo TGA-DSC1 recentemente acquisita presso i laboratori del Dipartimento Energia - Sezione Impianti.

Lo svolgimento delle attività con l'approfondimento di diversi aspetti ha consentito di determinare da un lato le composizioni immediate caratteristiche dei carboni utilizzati negli impianti dall'altro ha fornito una prima valutazione del comportamento cinetico dei diversi tipi di carbone sottoposti alla gassificazione che utilizza anidride carbonica come agente gasificante. Le attività hanno riguardato una prima fase di allestimento della matrice sperimentale, individuazione di opportuni metodi di prova, preparazione campioni e prove per l'analisi immediata con metodi uniformi alla normativa ASTM, a seguire sono state effettuate le analisi più centrate sul processo di gassificazione fino a pervenire, con l'elaborazione dei dati sperimentali, alla determinazione del comportamento reattivo dei diversi campioni descritto al variare della temperatura di reazione

tramite l'individuazione di un modello cinetico che dettagliato nei singoli parametri consente una prima stima della conversione nel tempo a differenti temperature di reazione

2. 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.

2.1. Il meccanismo di bilanciamento

Esistono diversi meccanismi di pesata. I sistemi a punto fisso sono di solito favoriti in quanto assicurano la posizione costante nel tempo del campione sottoposto a variazioni di massa. Diversi tipi di sensore vengono utilizzati per misurare lo spostamento del braccio della bilancia, per esempio, come riportato in figura, nei sistemi fotoelettrici si impiega un ostacolo opaco che solidale al braccio si interpone nel percorso ottico fra LED e fotocellula. L'ostacolo attenua il fascio luminoso alla fotocellula che emette un segnale utilizzato per riportare il sistema al suo punto fisso fornendo allo stesso tempo una misura della variazione di massa.

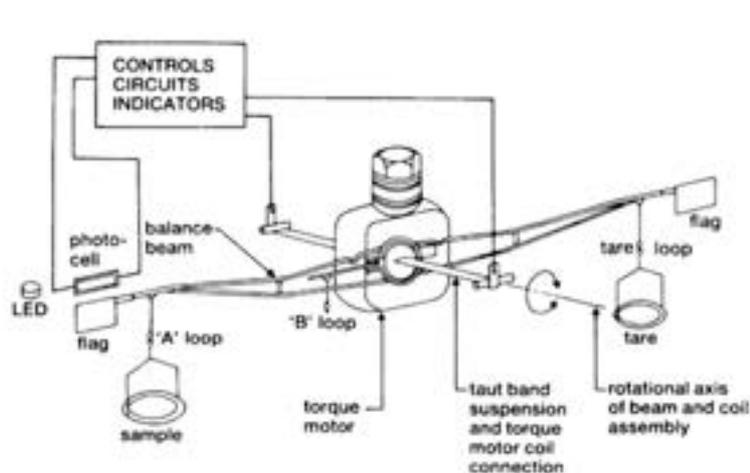


Figura 1 : Il meccanismo di bilanciamento della bilancia termogravimetrica

L'attuatore è di solito elettromagnetico. La sensibilità della bilancia e il massimo carico che può sopportare senza danno sono legati tra loro, valori tipici vedono carichi massimi dell'ordine dei grammi con sensibilità di microgrammi. Esistono sistemi basati su cristalli di quarzo che raggiungono sensibilità dell'ordine dei nanogrammi. Il software di controllo provvede all'effettuazione dell'operazione di tara ed al calcolo del fattore di scala in modo da dare un output di perdita/acquisizione di massa in termini di percentuale della massa iniziale. Si può differenziare l'output per via numerica rispetto al tempo o alla temperatura in modo da fornire curve derivate.

2.2. Il riscaldamento del campione

Nei sistemi più convenzionali si hanno tre principali modalità di posizionamento del campione all'interno della fornace. Il campione pende all'interno della fornace sospeso dal braccio della bilancia. Il sistema di sospensione abbisogna di schermi di protezione o di un raffreddamento che eviti che gas caldi pervengano nella zona del meccanismo di bilanciamento. Alternativamente il campione può insistere su un supporto rigido verticale posto sopra il braccio della bilancia con la fornace modificata per questa configurazione. In questo modo si evita il trasporto di calore per convezione ma la massa del supporto del campione riduce la sensibilità. Come mostrato in Figura 2, una terza configurazione prevede come supporto del campione un braccio orizzontale che va a prolungare il meccanismo di bilanciamento, in questo caso anche la fornace ha un dislocamento orizzontale. Vengono in questo modo ridotti i problemi di condensazione dei volatili sul supporto del campione ma divengono più critiche le dilatazioni termiche del braccio.

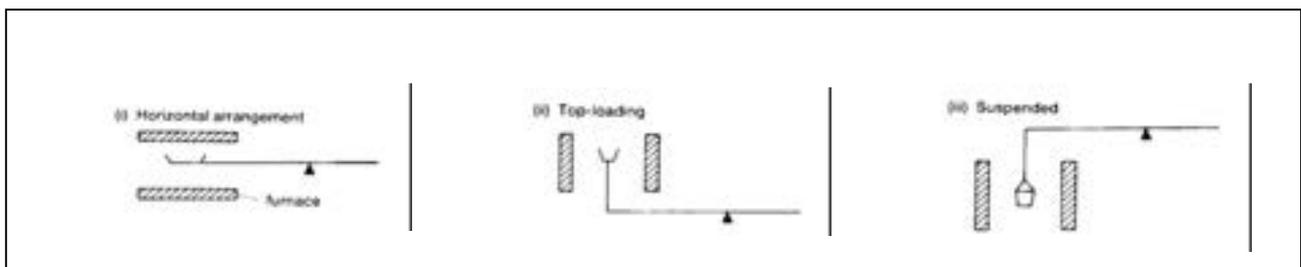


Figura 2 : Differenti configurazioni dei meccanismi di bilanciamento

La fornace è di solito dotata di un riscaldatore elettrico installato all'interno o all'esterno del dispositivo di contenimento. L'alloggiamento interno è conveniente nel caso di volumi di fornace contenuti, in questo caso lo scambio termico è favorito sia in riscaldamento che in raffreddamento consentendo nel tempo rapide variazioni di temperatura durante l'utilizzo dello strumento. In genere è del tipo non induttivo, è capace di raggiungere 100÷200°C oltre la temperatura di lavoro, è dotata di una zona calda a temperatura uniforme di ragionevoli dimensioni, è capace di riportarsi velocemente alla temperatura iniziale, è protetta nel meccanismo da irraggiamento e convezione. La scelta dei materiali delle resistenze è influenzata dalla temperatura massima e dalla tipologia di

atmosfera di lavoro. Oltre il limite caratteristico delle resistenze in rodio (1800°C) si utilizzano Molibdeno (2200°C) e Tungsteno (2800°C) ma solo in atmosfere non ossidanti. Spesso sono integrati anche circuiti di protezione che limitano l'innalzarsi della temperatura nel caso di avaria delle termocoppie.

I sistemi che si avvalgono di riscaldamento con resistenze elettriche effettuano il riscaldamento del campione principalmente per conduzione attraverso solidi o gas con gradienti di temperatura inevitabilmente elevati specialmente nel caso che si operi con campioni a bassa conduttività termica come polimeri e veri inorganici. Il meccanismo di irraggiamento diviene importante solo ad alte temperature. Sistemi alternativi considerano il riscaldamento con infrarossi o microonde. Nel primo caso ci si avvale della concentrazione della radiazione proveniente da diverse lampade alogene effettuata attraverso riflettori parabolici. La trasmissione del calore è virtualmente istantanea assunto che il percorso tra sorgente e campione è trasparente alla radiazione. Temperature superiori ai 1400°C possono essere raggiunte con velocità di riscaldamento pari 1000°C/min con un errore sul controllo di temperatura di circa 0.5°C. Se durante il riscaldamento del campione vengono rilasciati dei gas che assorbono l'infrarosso il flusso di calore verso il campione cambia specialmente nel caso che si abbia condensazione sulla superficie di contenimento della bilancia interessata al percorso ottico della radiazione. Diverse sono state le proposte di utilizzo di sistemi basati su microonde per generare campi di temperatura uniformi. Ci sarebbe il vantaggio significativo di poter utilizzare campioni di quantità maggiori notevoli sono le complicazioni in termini di controllo di potenza e temperatura dovute al difficile collocamento delle termocoppie. Anche l'utilizzo di laser e pirometri IR è stato suggerito per la misura a distanza della temperatura.

2.3. L'atmosfera di lavoro

Normalmente il meccanismo di misura è inserito all'interno di un sistema di contenimento in vetro o metallo in modo tale da consentire l'operatività con diversi tipi di atmosfera gas (inerte, ossidante, riducente o corrosiva) a valori di pressione che variano dal campo del vuoto fino a 70 bar e oltre. Le microbilance risultano affette da tutta una serie di disturbi. Una correzione che in genere si fa è quella che considera l'effetto di galleggiamento dovuto alla asimmetria del sistema. Se questa si può misurare in termini di volume, la massa del gas spostato è pari a $m = pMV/RT$. Il galleggiamento dipende quindi non solo dal volume ma anche da pressione, temperatura e tipologia del gas. Una via possibile è quella di ridurre al massimo il volume oppure si può o calcolare una correzione oppure si può effettuare una prova di riscaldamento con un inerte posto nelle stesse condizioni del campione. Il fenomeno è in particolare osservabile durante il rilascio di sostanze volatili. Alle pressioni caratteristiche del vuoto (da 10^{-2} fino a 270 Pa), nel caso di significativi gradienti termici il flusso termomolecolare che si instaura potrebbe dar luogo a variazioni di massa spurie. A pressione atmosferica si possono avere condizioni statiche o di flussaggio.

2.4. Il campione

Anche nel caso di campioni solidi che nominalmente hanno la stessa composizione chimica, vi possono essere notevoli differenze nel comportamento in fase di riscaldamento a causa di alcune differenze strutturali, come la presenza di vuoti, la porosità e le proprietà di superficie, che dipendono dal modo in cui il campione viene preparato e trattato dopo la preparazione. Ad esempio il comportamento di un campione costituito da cristalli singoli sarà generalmente molto diverso rispetto a quello osservato per quello costituito da materiali finemente macinati. Inoltre, l'influenza dei difetti sulla reattività, aumenta in genere con le dimensioni per questo le proprietà termiche delle polveri differiscono nettamente da quelle di materiali in pezzatura maggiore. Nel caso in cui la quantità di campione usato aumenta, alcuni problemi possono sorgere. La temperatura del campione diventa non uniforme sia a causa del lento trasferimento di calore che per effetti reattivi di auto-riscaldamento o raffreddamento. Anche lo scambio di gas con l'ambiente circostante è diminuito. Questi fattori possono portare a problemi di riproducibilità delle prove.

Anche quando il campione di materiale è omogeneo e disponibile in quantità, come nel caso di campioni di minerali e carbone, è opportuna la riduzione al minimo della massa del campione e sono comunque necessarie delle repliche di prova per esaminare la riproducibilità delle misure. Lavorare con campione contenuti in massa proteggere l'apparecchio anche in caso di esplosione o deflagrazione. Diciamo che in linea generale il campione deve essere in polvere in modo che il calore possa diffondere nel modo più uniforme possibile e va posizionato all'interno di un crogiolo contenitore di spessore sottile.

2.5. La misura ed il controllo della temperatura

La temperatura del campione, risulta di solito in ritardo rispetto alla temperatura del forno, e non può essere misurata molto facilmente senza interferire con il processo di pesatura. Il ritardo, può arrivare fino a $20 \div 30$ °C a seconda delle condizioni di funzionamento. Il ritardo è tanto maggiore quanto più si opera in vuoto o in rapido flussaggio o con un alto tasso di riscaldamento. La misura della temperatura è solitamente effettuata con l'ausilio di termocoppie separate per la misurazione della temperatura del forno e per quella del campione. I tipi di termocoppia comunemente utilizzati, sono individuati dalla letteratura con le denominazioni originariamente assegnate dallo standard americano ANSI C96.1-1964. La temperatura superiore ai limiti di impiego dipende dal diametro del filo utilizzato. Il punto di giunzione di riferimento va tenuto a temperatura costate e nota. Tradizionalmente si utilizzavano gli 0°C con un bagno di ghiaccio. Negli strumenti di oggi si utilizza un blocco isoterma mantenuto ad una temperatura leggermente al di sopra della camera. Il software di controllo utilizza le classiche curve di calibrazione temperatura/tensione per convertire il segnale in temperatura. Fattori la stabilità, la sensibilità (V/°C) e il costo determinano la scelta delle termocoppie. La stabilità può essere migliorata, a scapito di un aumento del tempo di risposta, posizionando la termocoppia in una guaina di materiale inerte. Il tempo di risposta e la durata della

termocoppia sono fortemente influenzate dal diametro del filo. Si va su diametri superiori per migliorare resistenza meccanica e la durata, ma anche diminuire la sensibilità e aumentare il tempo di risposta. La stabilità a lungo termine di una termocoppia dipende anche dal mantenimento nel tempo della sua composizione. A temperature molte elevate infatti fenomeni di diffusione e/o vaporizzazione possono portare a contaminazione reciproca dei due metalli costituenti il giunto con l'effetto che può quindi diminuire la sensibilità. Applicazioni tipiche vedono:

Tipo B - Platino-30 per cento rodio (+) contro platino rodio-6 per cento (-) (1700°C). Raccomandato per l'uso in continuo con comburenti o inerti atmosfere e nel breve termine anche sotto vuoto. Non dovrebbero essere utilizzati in atmosfere ridotte, né in quelle contenenti vapori metallici o non metallici se non adeguatamente protette.

Tipo E - nichel cromo-10 per cento (+) contro constantana (-) (430°C). Sono termocoppie sviluppare il massimo grado di emf per tutti i tipi comunemente usati, e spesso sono utilizzati principalmente a causa di questa caratteristica. Raccomandato per l'uso in atmosfere comburenti o inerti. In atmosfere riducenti e alternativamente ossidanti, nel vuoto e sono soggetti alle stesse limitazioni come termocoppie tipo K. Sono adatte per misurazioni di temperatura anche in criogenia in quanto non sono soggetti a corrosione in ambienti con un alto contenuto di umidità.

Tipo J - Ferro (+) contro constantana (-) (370°C). Questi sono adatti per l'uso nel vuoto e in atmosfere ossidanti, riducenti, o inerti, ma il tasso di ossidazione del ferro è rapido sopra 540°C e l'uso di fili più pesanti è consigliato quando la durata richiesta è elevata specie alle più alte temperature. Termocoppie nude non dovrebbero essere utilizzati in ambiente sulfureo sopra i 540°C. La possibile ossidazione e fragilizzazione rende il suo uso meno auspicabile rispetto al tipo T per misure a bassa temperatura.

Tipo K - 10 per cento di nichel-cromo (+) rispetto al nichel-5 per cento (alluminio, silicio) (-) (1270°C). Raccomandato per l'uso in continuo in atmosfere comburenti o inerti. Adatte per la misurazione della temperatura anche in ambiente freddo. Possono essere utilizzate in presenza di idrogeno o ammoniaca, ma non devono essere usate in atmosfere riducenti o alternativamente comburenti se non adeguatamente protette con tubi di protezione. In ambiente sulfureo e nel vuoto vanno utilizzate solo per brevi periodi di tempo.

Tipo R - Platino-13 per cento rodio (+) contro platino (-) (1480°C). Tipo S - Platino-10 per cento rodio (+) contro platino (-) (1480°C).

Sono raccomandati per l'uso in continuo in atmosfere comburenti o inerti. Essi non dovrebbero essere utilizzati in atmosfere riducenti, né in quelle contenenti vapori metallici e se non adeguatamente protette. Possono essere utilizzate in vuoto per brevi periodi di tempo, ma una maggiore stabilità si ottiene utilizzando le termocoppie di tipo B per tali applicazioni. L'uso continuato di termocoppie del tipo R e S ad alte temperature causa la crescita eccessiva dei grani

che può comportare distacchi nella zona del giunto. Variazioni nel comportamento sono causati anche dalla diffusione di rodio della lega in filo platino o dalla volatilizzazione del rodio dalla lega.

Tipo T - Rame (+) contro constantana (-) (200 ° C). Essi sono resistenti alla corrosione in atmosfere umide e sono adatti per la misurazione di temperatura molto basse. Possono essere utilizzate nel vuoto e in atmosfere ossidanti, riducenti o inerti.

Nel caso si utilizzino termoresistenze si sfrutta il fenomeno di variazione della resistenza elettrica dei conduttori metallici con l'aumento della temperatura. I coefficienti di correlazione relativi ai vari metalli non sono molto diversi. Il filo di platino di purezza elevata e di piccolo diametro ricotto in modo che sia privo di tensione e protetto contro la contaminazione, è comunemente utilizzato per la misurazione della temperatura nella gamma da 120 a 1300 ° C.

Controllare la temperatura del campione è la cosa più difficile e critica delle prove in termogravimetria. I tre aspetti fondamentali sono legati al trasferimento di calore da e verso il campione, alla determinazione della reale temperatura del campione, al feedback e al controllo della temperatura del forno. La regolazione della temperatura dei dintorni del campione è il principale strumento di controllo della temperatura del campione. Il controllo del processo di raffreddamento del campione è in genere più difficile rispetto a quello di riscaldamento. L'alimentazione del gas di purga ha un effetto di raffreddamento e questo effetto può essere aumentato facendo prima passare il gas attraverso un refrigerante. L'entità del raffreddamento è ottenuta dall'equilibrio tra l'effetto di raffreddamento dell'atmosfera che scorre e dall'assorbimento di energia del forno di riscaldamento. Per un controllo preciso della temperatura del campione è necessario che forno, controller, sensori, e geometria del sistema siano attentamente integrati e ottimizzati. Il sistema di riscaldamento deve rispondere rapidamente ai comandi dell'unità di controllo, ma non può essere soggetto a oscillazioni instabili. Dato che qualsiasi contatto diretto tra il sensore di temperatura e il campione interferiscono con la misurazione della massa del campione, la vera temperatura del campione è raramente misurabile. Le misurazioni di temperatura sono quindi indirette o effettuate con mezzi ottici solo su quella parte del campione ove l'ottica si concentra. Di solito sono separati i sensori utilizzati per il controllo del forno e per la misurazione della temperatura del campione. Quest'ultimo è posizionato il più vicino possibile al campione senza interferire con il processo di pesatura. Più sono estese le dimensioni della zona del forno riscaldata in modo uniforme, meno critica è la posizione della termocoppia. La dilatazione termica può causare problemi di contatto, tra il sistema di sospensione, termocoppie e fornace. Il controllo del forno si basa sul confronto tra la temperatura del forno e la serie tempo-temperatura programmata. La potenza al forno viene fornita in modo da mantenere la differenza tra la lettura della termocoppia e il setup di controllo a un minimo di impostazione. La differenza tra la temperatura del forno e quella del campione viene determinata dalla procedura di calibrazione.

Il programma più comune di variazione della temperatura nel tempo è quello dato dal riscaldamento o dal raffreddamento in rampa lineare. Anche lo stato isoterma viene spesso utilizzato per misurare

le variazioni di massa in funzione del tempo specie in studi di cinetica. Metodi più complessi contemplano variazioni di temperatura con combinazioni di rampe lineari e segmenti isotermi. Altre possibilità di includere nei programmi variazioni di temperatura tali da produrre un tasso costante di variazione della massa con il passare del tempo o di temperatura, o per separare complessi cambiamenti nella massa sono possibili. Il tipo di controllo che viene attuato è in genere del tipo proporzionale/integrale/derivativo (PID), piuttosto che semplice "on - off" e regola in base alla differenza tra la lettura della termocoppia e l'impostazione di controllo che viene dal metodo impostato.

2.6. La calibrazione

La precisione e la riproducibilità di una misurazione quantitativa dipendono in generale da diversi aspetti, in particolare dal tipo di strumentazione, dall'omogeneità del campione e dalla tecnica utilizzata nella sperimentazione. Una buona precisione, necessaria per la determinazione del valore reale della quantità misurata, può essere spesso alterata da errori sistematici che possono produrre una compensazione costante nella misura sperimentale, piuttosto che da fluttuazioni casuali. Per individuare ed eliminare questo tipo di errori si effettua la calibrazione. Nel caso degli analizzatori termogravimetrica sono obbligatori test sia sulla massa che sulla temperatura.

Campioni di riferimento di masse tarate in una vasta gamma di dimensioni e di diverse classi di precisione possono essere ottenuti da norme nazionali o attraverso organizzazioni commerciali e fornitori. Cambiamenti nel galleggiamento sono derivanti dal cambiamento di temperatura e in genere devono essere determinati sotto vuoto a parità di altre condizioni. A temperature molto alte (superiori a circa 1300°C per platino) la vaporizzazione di metallo dal campione al sistema di sospensione, può dare luogo ad un'inaspettata perdita di massa. Per quanto invece riguarda la taratura in temperatura un'attenta calibrazione è essenziale. Un metodo molto utilizzato è quello che sfrutta la temperatura di fusione caratteristica dei materiali. In pratica si utilizzano come campioni di materiale di composizione nota dei segmenti di filo metallico sottile mantenuti in sospensione. Quando l'incremento di temperatura raggiunge il punto di fusione, il filo fonde provocando un momentaneo disturbo rilevabile nella massa del segnale. L'ultima fase di calibrazione è relativa alla correlazione tra la temperatura di transizione "apparente" nota e le temperature misurate con il sensore di temperatura dell'apparecchiatura. I primi tentativi di utilizzare le perdite di massa connessi con alcune reazioni di decomposizione termica per la taratura sono falliti a causa della scarsa velocità di più di tali reazioni. Un ingegnoso metodo di calibrazione di temperatura per i piccoli forni, si avvale di una vasta gamma di metalli e leghe. Il riscaldamento di materiale ferromagnetico che perde la sua caratteristica ferromagnetica ad una temperatura caratteristica conosciuto come il punto di Curie viene utilizzato in termomagnetometria.

2.7. La presentazione e l'interpretazione dei dati

I risultati degli esperimenti di termogravimetria possono essere presentati in una varietà di modi grafici (vedi figura 3). L'utilizzo dei dati espressi come percentuale in massa per cento ha il vantaggio che i risultati di diversi esperimenti possono essere normalizzati rispetto a gruppi di assi. La derivata della massa nel tempo mostra il tasso di cambiamento di massa in funzione del tempo o della temperatura (derivato thermogravimetry, DTG); tale elaborazione può risultare utile nel tentativo di risolvere la sovrapposizione dei processi e per alcuni metodi di analisi cinetica.

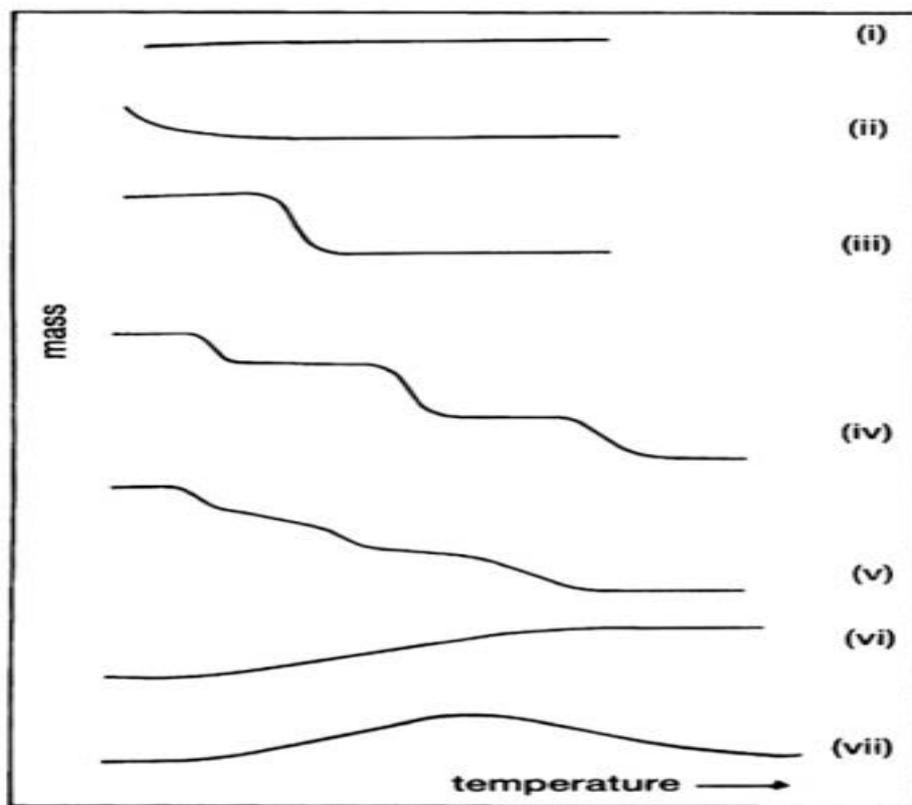


Figura 3: curve-massa temperatura

Le curve DTG sono anche facilmente paragonabili a quelle di altri strumenti derivati, come le misurazioni DTA, DSC, o EGA. Tuttavia tali curve di solito mostrano un aumento del rumore, quindi una qualche forma di peregazione potrebbe essere necessaria.

L'interpretazione delle curve ottenute possono essere classificate in diversi tipi ad esempio le possibili interpretazioni, delle curve, riportate in figura 3, sono le seguenti:

Tipo (i): il campione non subisce alcuna decomposizione con perdita di prodotti volatili l'intervallo di temperatura indicato. Nessuna informazione è quindi ottenuta se nella fase solida si sono

verificate transizioni, fusione, o altre reazioni di polimerizzazione che non hanno i prodotti volatili. L'uso di alcune delle altre tecniche è quindi necessario per eliminare questa possibilità.

Tipo (ii): La rapida perdita di massa iniziale osservata è caratteristica di un fenomeno di desorbimento o essiccazione.

Tipo (iii): Queste curve rappresentano la decomposizione del campione in una sola fase. La curva può essere utilizzato per definire i limiti di stabilità del reagente, per determinare la stechiometria del reazione, ed indagare la cinetica di reazione.

Tipo (iv): Queste le curve indicano più fasi di decomposizione. Anche in questo caso, la temperatura del limite di stabilità del reagente e delle fasi intermedie può essere determinata dalla curva.

Tipo (v): Queste le curve rappresentare anche esse più fasi di decomposizione, ma in questo esempio una fase stabile intermedia non si è sviluppata.

Tipo (vi): Queste curve mostrano un aumento di massa, a causa della reazione del campione con l'ambiente circostante. Un tipico esempio potrebbe essere l'ossidazione di un metallo campione.

Tipo (vii): Queste curve mostrano un andamento con un massimo come ad esempio si può riscontrare nel caso di una reazione di ossidazione dove il prodotto si decompone nuovamente a temperature elevate.

2.8. Le applicazioni

L'applicazione della TGA non copre tutti gli eventi termici accompagnati da cambiamenti di massa, ma nel caso di processi quali il desorbimento, l'ossidazione e la decomposizione molte informazioni preziose possono essere ottenute solo da TGA.

Si possono determinare le condizioni alle quali l'ossidazione dei metalli e la degradazione di polimeri più efficacemente avvengono utilizzando un'atmosfera di aria o ossigeno. La conoscenza della stabilità termica di un materiale fornisce poi informazioni su problematiche quali quelle legate al rischio di immagazzinare esplosivi, alla vita utile di un catalizzatore, alle condizioni per l'essiccazione di diverse colture, ad in generali applicazioni molto diverse.

Le curve TGA più complesse per i materiali, come i minerali e polimeri, non sono sempre immediatamente interpretabile in termini di reazioni che si verificano. Tali curve possono, tuttavia, essere utilizzati come un "impronta digitale". Difatti la curva TGA ottenuta su un determinato apparecchio, sotto determinate condizioni, viene confrontata con una banca dati di riferimento. Alcuni tipi di curve di riferimento sono state pubblicate, ma, come già detto in precedenza, il

confronto è migliore quando le curve di uno stesso strumento sono disponibili. Le reazioni corrispondenti alla variazioni della massa possono essere determinate, o confermate, da una simultanea analisi on-line del gas che viene sviluppato. Un'applicazione di routine per la TGA è la caratterizzazione del carbone, attraverso l'analisi immediata, effettuata nel nostro studio con il riferimento ASTM. Per quanto poi attiene lo specifico del lavoro svolto l'utilizzo della TGA fornisce inoltre informazioni sulla cinetica dei processi di cui si conosce la stechiometria e ne permette una sua caratterizzazione cinetica.

3. Studio e sperimentazione della gassificazione operata con CO₂ come agente gasificante

Nell'ambito delle tecnologie innovative per la produzione di energia con separazione e confinamento della CO₂, sono state recentemente proposte numerose configurazioni impiantistiche alternative alle tecnologie convenzionali. Tra queste appare molto interessante la possibilità di operare la gassificazione del carbone (o la co-gassificazione di carbone e biomasse) utilizzando la CO₂ come agente gasificante. Tale tecnologia, oltre a consentire, in generale, una maggiore efficienza di conversione del carbonio presente nel combustibile, consente infatti di avere, a valle del gassificatore, un syngas composto principalmente da CO, idrogeno, CO₂ e vapor d'acqua e, a valle del sistema di combustione, un gas combusto composto quasi esclusivamente da anidride carbonica e vapore, facilmente separabili mediante una semplice condensazione dell'acqua. La tecnologia di gassificazione con CO₂ non presenta, allo stato attuale, applicazioni commerciali, ma sono diversi, a livello mondiale, gli studi e le sperimentazioni a riguardo.

I processi di gassificazione con CO₂ attualmente in fase di sviluppo sono principalmente di due tipologie che essenzialmente si contraddistinguono per la presenza o meno di ossigeno nella miscela di gas alimentati al gassificatore. I processi di gassificazione con CO₂ e O₂ sono adatti alla modifica dei processi di gassificazione convenzionali ad aria al fine di adattarli alle esigenze della separazione della CO₂; mentre quelli che utilizzano solo CO₂ garantiscono migliori prestazioni rispetto ai primi ma, dal momento che richiedono condizioni operative del tutto particolari, possono essere adottati solamente in impianti nuovi. Per un'analisi delle due differenti tecnologie, è importante richiamare quelle che sono le principali reazioni che hanno luogo nei processi di gassificazione convenzionali :

$Composti\ organici \Leftrightarrow tar + char + gas$	pirolisi
$Composti\ minerali \Leftrightarrow ceneri$	decomposizione
$C + O_2 \Leftrightarrow CO_2 + \Delta H$	combustione totale
$C + 1/2 \cdot O_2 \Leftrightarrow CO + \Delta H$	combustione parziale
$C + H_2O \Leftrightarrow CO + H_2 - \Delta H$	gassificazione
$C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO - \Delta H$	gassificazione
$CO + H_2O \Leftrightarrow H_2 + CO_2 + \Delta H$	shift conversion
$CO + 3H_2 \Leftrightarrow CH_4 + H_2O + \Delta H$	metanazione

3.1. Il laboratorio ENEA e gli strumenti

Lo strumento utilizzato per effettuare l'analisi del processo di gassificazione con CO₂ su campioni di carboni di varia natura, è una bilancia termogravimetrica, modello Mettler-Toledo TGA-DSC1, in dotazione presso i laboratori Enea dell'unità TER-ENE-IMP



Figura 4: bilancia termogravimetrica modello Mettler-Toledo TGA-DSC1

La termogravimetria (TGA) è una tecnica analitica che monitorizza la massa di una sostanza, soggetta ad un programma di temperatura, e consente un'analisi quantitativa precisa di quanto varia il peso del campione in funzione della temperatura o del tempo, per effetto di un processo di decomposizione termica o chimico.

Il riscaldamento, opportunamente programmato a velocità costante, avviene all'interno di un fornello in cui è collocato il contenitore del campione collegato ad una bilancia che misura e registra in forma grafica le variazioni di peso alle differenti temperature.

La bilancia (modello UMX1) permette di pesare campioni dell'ordine di 1 grammo con una risoluzione di 0,1 µg

In particolare, il modello Mettler-Toledo TGA-DSC1 è dotato di una fornace orizzontale (figura 4) e di una bilancia ad asse orizzontale; tale peculiarità permette di minimizzare le interferenze del flusso gassoso e degli scambi termici sulla misura termogravimetrica.

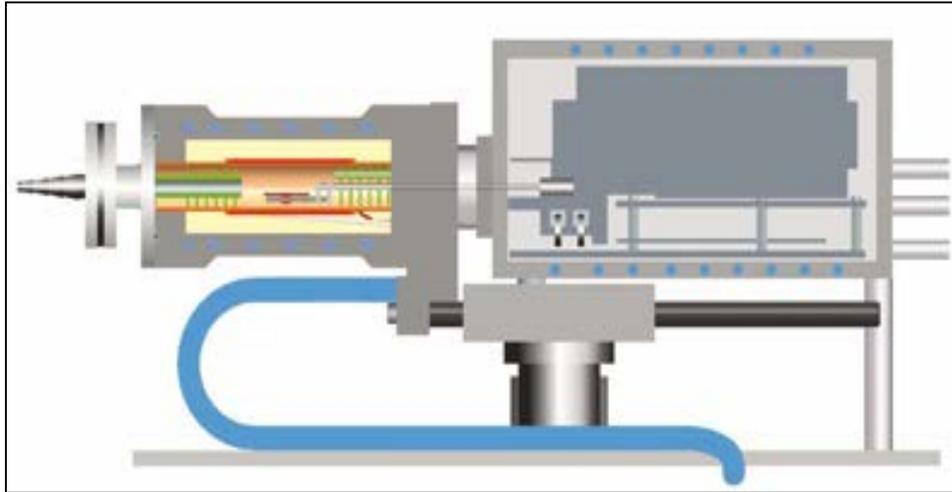


Figura 5: schema della bilancia termogravimetrica

La temperatura del campione è rilevata mediante un sensore di campionamento della temperatura (sensore LF SDTA FR), costituito da una termocoppia di tipo R, posizionata sotto il piatto di pesata della bilancia, che rileva scostamenti termici di $\pm 0,25^\circ\text{K}$, dalla temperatura ambiente fino a 1600°

E' quindi, possibile monitorare, durante le prove, lo scambio termico tra campione e flusso di gas che si attua a causa di fenomeni reattivi o di cambiamento di fase.



Figura 6: alloggiamento del campione sulla bilancia

Lo strumento può essere connesso on-line mediante una sonda campionatrice, definita anche transfert line, ad una strumentazione analitica (Spettrometro di massa MS o FTIR) in modo da potere effettuare l'analisi qualitativa e quantitativa in continuo dei composti prodotti dalla misura termogravimetrica.



Figura 7a: Accessorio di campionamento per l'interfaccia con MS



Figura 7b: Vista di dettaglio della fornace con il doppio crogiolo

3.2. Il metodo conforme ASTM per l'analisi immediata e la preparazione del campione

3.2.1. Proprietà dei campioni analizzati

Le prove sperimentali sono state condotte su campioni costituiti da carbone del Sulcis e su carbone Sudafricano con una granulometria da 250 μm (60 mesh).

Con l'obiettivo di utilizzare campioni i più rappresentativi possibili, si è utilizzato nel prelevare il quantitativo da analizzare il metodo della quartatura.

Tale metodo si applica qualora il campione primario si presenti in volumi tali da dover subire una riduzione volumetrica, quindi si procede, dopo la miscelazione dei volumi iniziali, alla sua riduzione fino al raggiungimento del volume necessario per effettuare le analisi di laboratorio.

Impiegando un idonea attrezzatura, si distribuisce in modo uniforme (in uno spazio adeguato) il materiale da esaminare in un cumulo o una 'torta' con un'altezza corrispondente a circa un quarto del raggio della stessa. Questa va divisa in 4 parti di uguale dimensione: il materiale di due quarti opposti deve essere scartato, mentre quello dei due quarti rimanenti va mescolato e ridistribuito in una nuova 'torta'. Si ripetono le operazioni eseguite sopradescritte e si sceglie i due quarti rimasti come campione (figura 8).

Qualora il volume ottenuto risultasse essere eccessivo si ripetono le operazioni descritte tante volte fino al volume necessario alla formazione del campione secondario, garantendo la rappresentatività del campione.

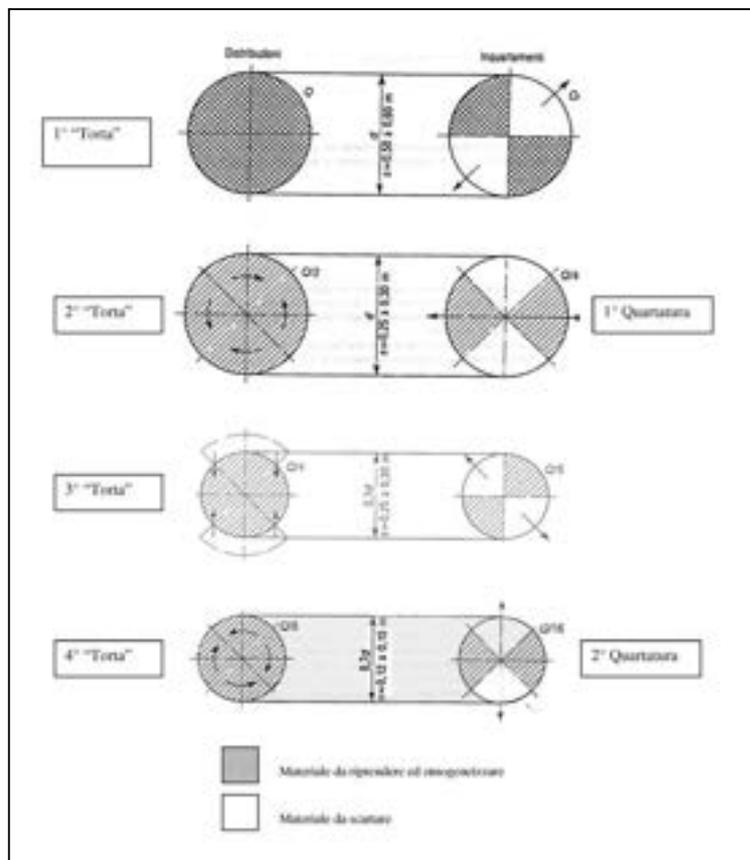


Figura 8: metodo della quartatura

I campioni analizzati sono stati caratterizzati attraverso l’analisi immediata, eseguita seguendo quanto prescritto dalla norma ASTM D5142/02.

Il metodo standard ASTM fornisce una procedura generale per la determinazione strumentata del contenuto di umidità, materia volatile, carbonio fisso, e ceneri del carbone oggetto di studio.

Attraverso l’utilizzo della bilancia termogravimetrica si è impostata una metodologia che permettesse di ottenere l’analisi immediata secondo tale norma, si sono di conseguenza impostate le rampe di temperatura ed i gas di reazione in modo da determinare le diverse velocità di perdita di peso che sono funzione dei differenti tenori rispettivamente di umidità, materia volatile, carbonio fisso e ceneri contenuti nei campioni sottoposti ad analisi.

Nella figura successiva viene rappresentata graficamente la metodologia individuata, espressa come variazione della temperatura nel tempo.

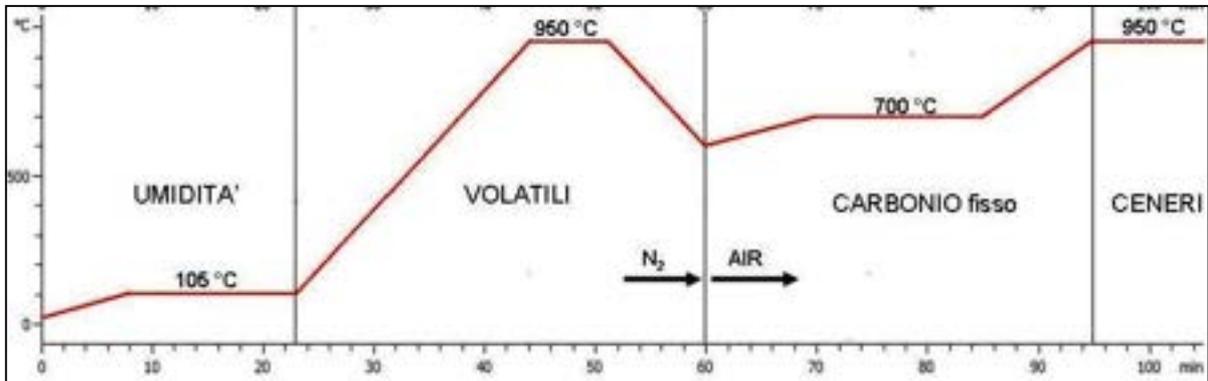


Figura 9: Metodologia per determinare l’analisi immediata mediante l’utilizzo della bilancia termogravimetrica

Di seguito viene riportato in tabella il programma di temperatura ed i gas di reazione.

T [°C]	Rampe di temperatura [°C/min]	Gas di reazione N ₂ [ml/min]	Gas di reazione Air [ml/min]
25-105	10	150	–
105	isotermo 15 min	150	–
105-950	40	150	–
950	isotermo 7 min	150	–
950-600	-40	150	–
600-700	10	–	150
700	isotermo 15 min	–	150
700-950	25	–	150
950	10	–	150

Tabella 1: programma di temperatura, e gas di reazione impiegati per l’analisi immediata del carbone Sulcis

Le figure successive riportano i risultati, rappresentati come perdita in peso espressa in %, ottenuti applicando tale metodologia eseguita su i due campioni Sulcis e Sudafricano.

I valori numerici ottenuti sono riportati nella tabella seguente.

campione	granulometria	Umidità % peso	Volatili % peso	Carbonio fisso % peso	Ceneri % peso
Carbone Sulcis	250 µm (60 mesh)	7,59	40,37	38,15	13,89
Sudafricano	250 µm (60 mesh)	3,68	8,52	71,90	15,89

Tabella 2: Analisi immediata condotta secondo la norma ASTM D 5142/02 su carbone del Sulcis e Sudafricano mediante TGA

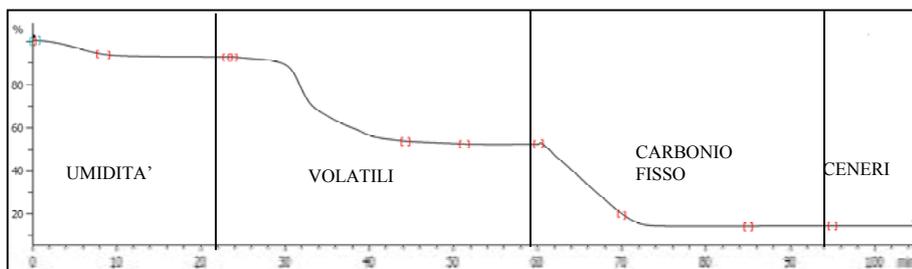


Figura 10: Variazione in peso del campione Sulcis per determinare analisi immediata secondo la norma ASTM

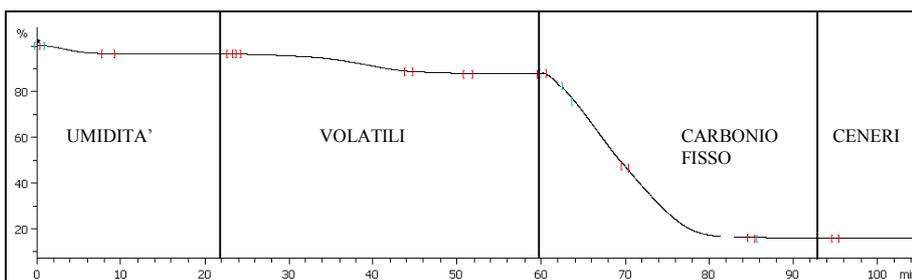


Figura 11: Variazione in peso del campione Sudafricano per determinare analisi immediata secondo la norma ASTM

3.3. La metodologia per l’analisi della reattività in corrente di CO₂

Il metodo definito per analizzare il processo di gassificazione del carbone con CO₂ mediante l’utilizzo della bilancia termogravimetrica prevede:

- Individuazione di un modello cinetico
- Individuazione di una metodologia di analisi sperimentale
- Riscaldamento del campione in rampa di temperatura da 25-1000°C in flusso di azoto 50 ml/min
- Fase di reazione con un flusso costante di CO₂ (50 ml/min) mantenendolo ad una temperatura costante (condizioni di isothermicità) per il tempo necessario alla completa o parziale conversione del carbonio fisso, ossia fino al raggiungimento del plateau.
- Stima della conversione nel tempo X(t) a differenti temperature di reazione (T = 900-1000-1100°C)
- Valutazione e confronto delle differenti conversioni in funzione delle differenti temperature di reazione.
- Individuazione dei parametri cinetici del modello individuato e dei limiti di validità
- Individuazione delle costante cinetica a differenti temperature per calcolare i parametri dell’equazione di Arrhenius

3.3.1. Il metodo ed i risultati sperimentali

Nella tabella e nella figura successiva sono riportati il programma di temperatura, e i gas di reazione impiegati per condurre l’analisi dei parametri cinetici associati al processo di gassificazione del char con CO₂ in condizioni isoterme a 1000°C.

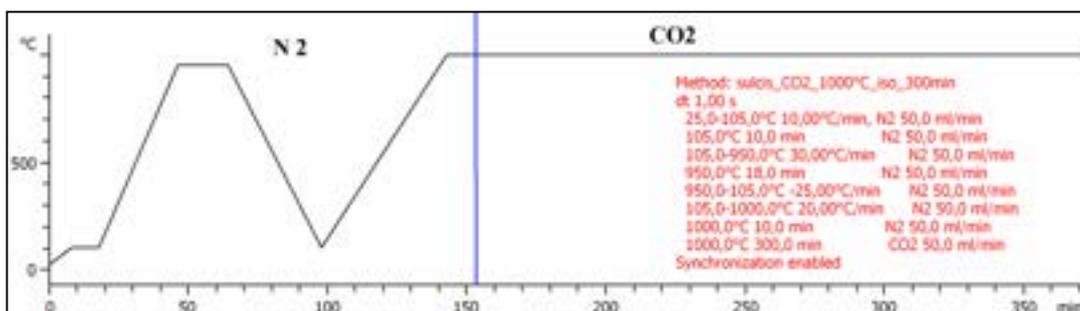


Figura 12: Variazione in peso e programma di temperature impostato per l’analisi della gassificazione con CO₂ del Sulcis

T	tempo	Rampe di temperatura	Gas di reazione N ₂	Gas di reazione CO ₂
[°C]	min	[°C/min]	[ml/min]	[ml/min]
25-105	8	10	50	–
105	18	isoterma 10 min	50	–
105-950	46	30	50	–
950	64	isoterma 18 min	50	–
950-105	98	-25	50	–
105-1000°C	143	20	50	–
1000	153	isoterma 10 min	50	–
1000	453	isoterma 300 min	–	50

Tabella 3: Programma di temperatura, e gas di reazione della metodologia impostata in condizioni isoterme a 1000°C

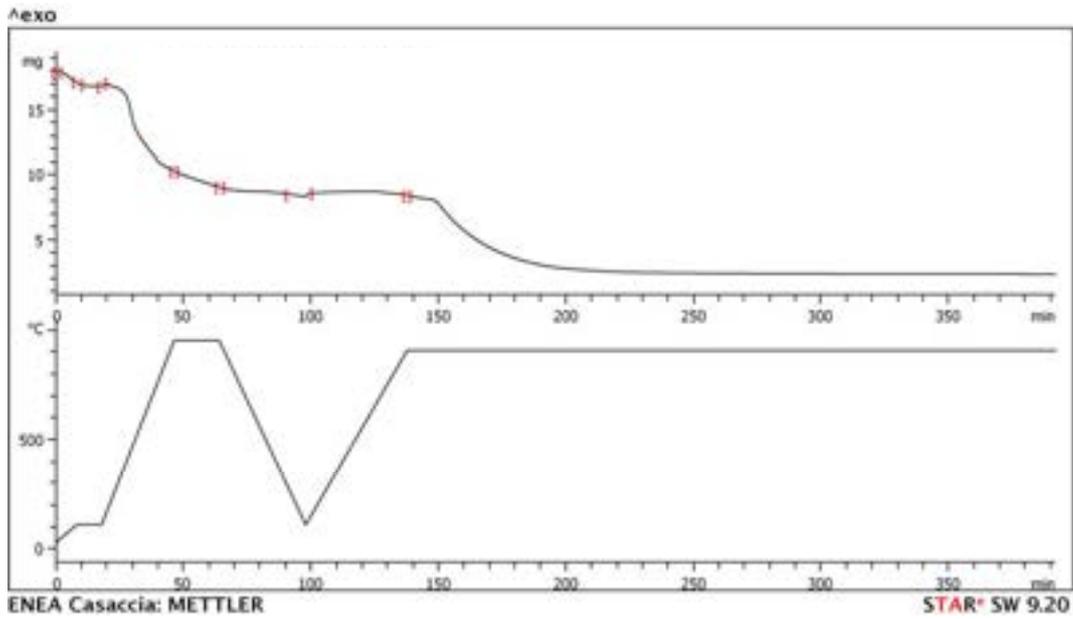


Figura 13: Variazione in peso per l’analisi della gassificazione con CO₂ a 900°C su campione Sulcis

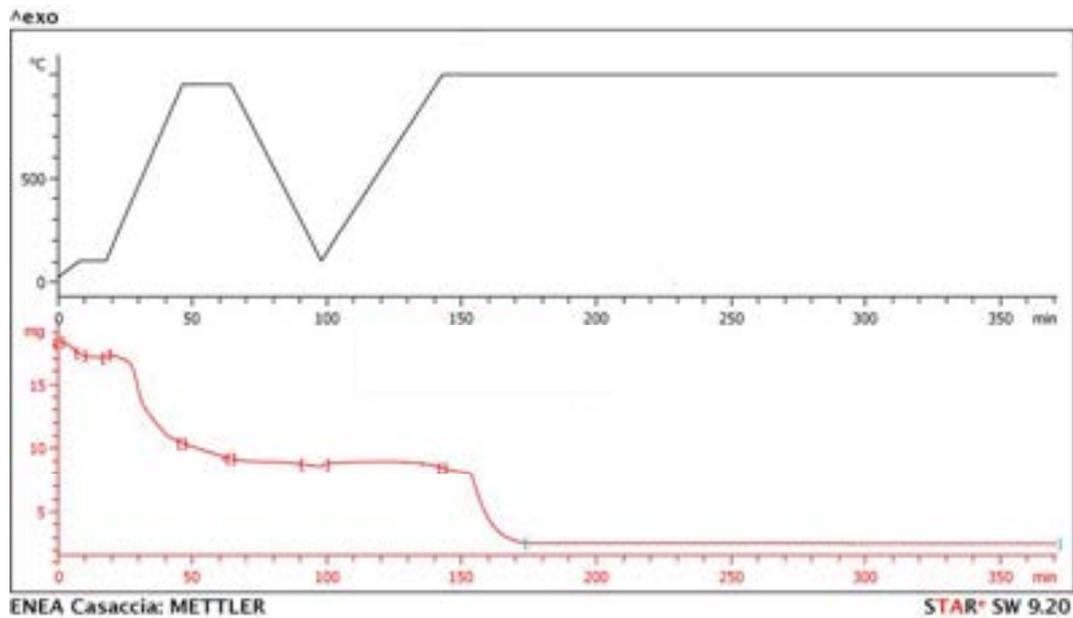


Figura 14: Variazione in peso per l’analisi della gassificazione con CO₂ a 1000°C su campione Sulcis

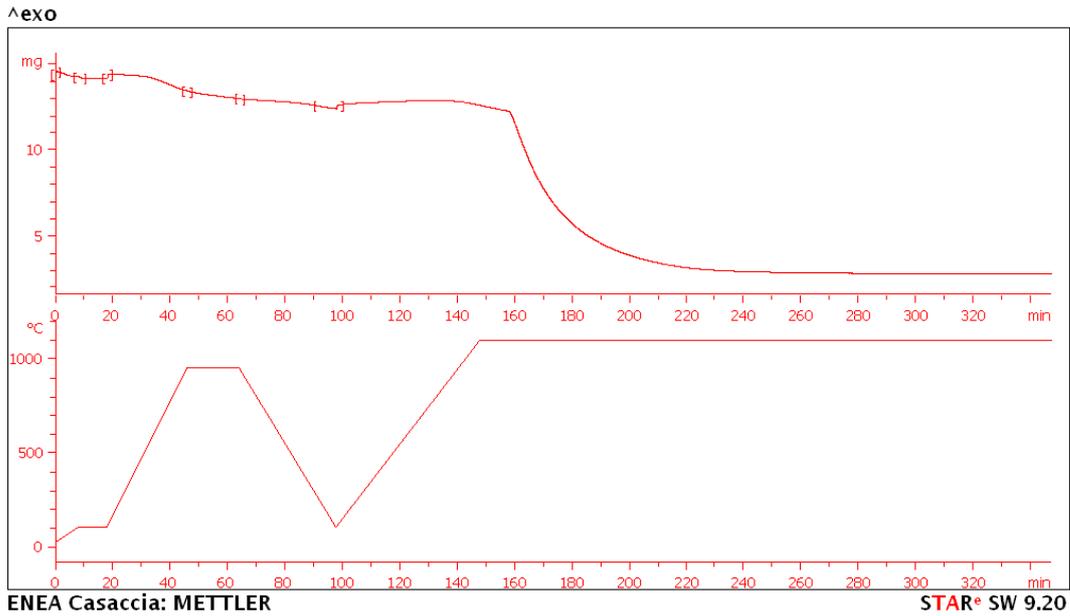


Figura 15: Variazione in peso per l'analisi della gassificazione con CO₂ a 1100°C su campione Sulcis

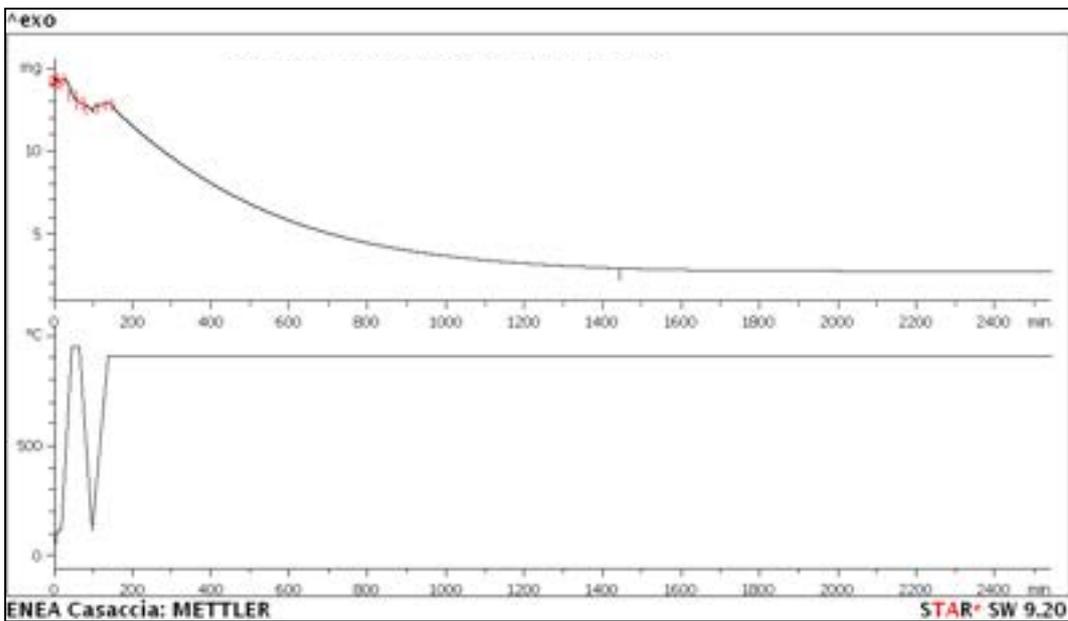


Figura 16: Variazione in peso per l'analisi della gassificazione con CO₂ a 900°C su campione Sudafricano

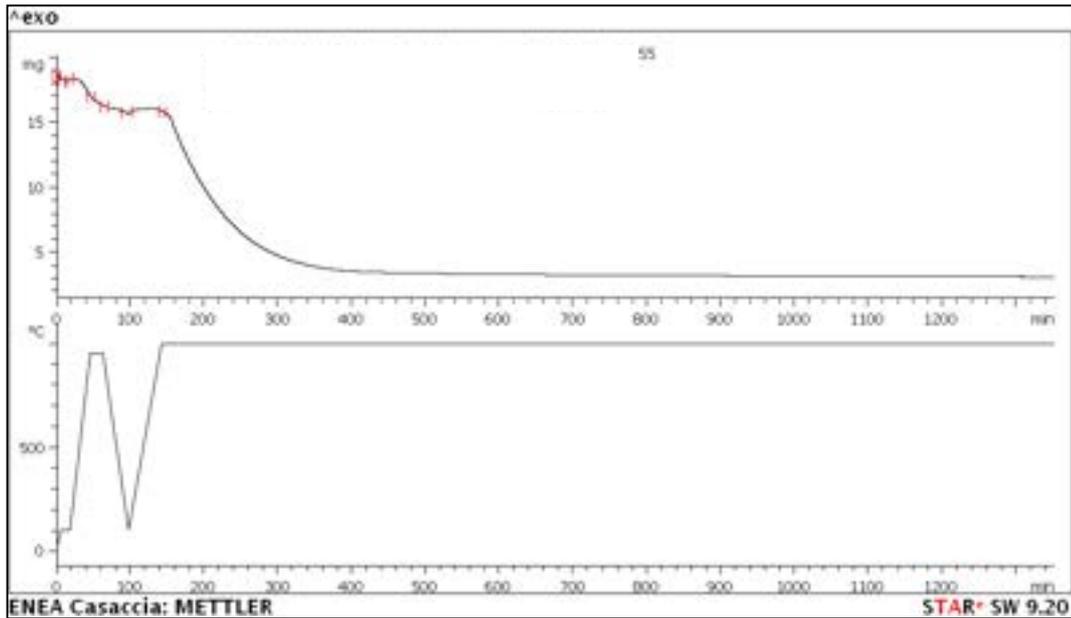


Figura 17: Variazione in peso per l'analisi della gassificazione con CO₂ a 1000°C su campione Sudafricano

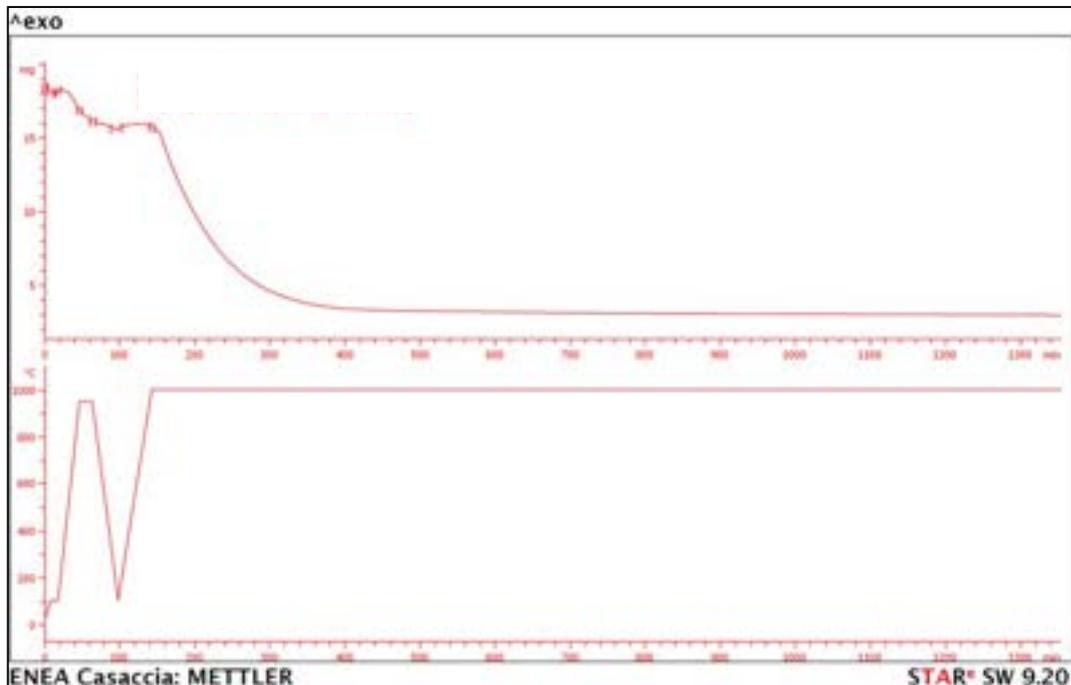


Figura 18: Variazione in peso per l'analisi della gassificazione con CO₂ a 1100°C su campione Sudafricano

3.3.2. Il modello cinetico e l’analisi dei dati

L’attività sperimentale inerente lo studio del processo e della cinetica della gassificazione del carbone mediante CO₂ si è svolta mediante l’utilizzo della bilancia termogravimetrica (TGA); sfruttando la peculiarità di questa strumentazione di analizzare le cinetiche delle reazioni gas-solido.

La gassificazione del carbone con CO₂ si sviluppa con assorbimento di calore attraverso un processo endotermico ($\Delta H^0 > 0$) ed ha una termodinamica favorita a temperature superiori ai 700°C; l’equazione della reazione, definita anche come reazione di Boudouard, è la seguente:



Generalmente, la reattività di un carbone nel processo di gassificazione viene determinata attraverso la velocità di reazione r , definita riferendosi alla variazione della conversione del char (su base daf², secca e priva di ceneri).

$$r = \frac{dx}{dt} \qquad (1)$$

dove:

$$X(t) = \frac{W(\text{peso iniziale del char pirolizzato ed essiccato}) - W(t) (\text{peso char})}{W(\text{peso iniziale del char pirolizzato ed essiccato}) - W_a (\text{peso ceneri})}$$

Come tutte le reazioni gas solido, la reazione di Boudouard procede attraverso una serie di fasi successive, ciascuna caratterizzata da una sua velocità; di conseguenza a seconda delle condizioni con cui si sviluppa il processo, si ha la predominanza della fase più lenta che va a costituire lo step controllante della reazione.

Le fasi possono essere così riassunte:

1. chemisorbimento del gas reagente sulla superficie del solido attraverso un fenomeno diffusivo
2. la reazione chimica gas-solido
3. il chemidesorbimento del gas prodotto sulla superficie del solido attraverso un fenomeno diffusivo

¹ Fonte: “Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination” pag. 2000, P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona, S. Alcantarilla- Fuel 81 (2002) 1989–2000- Elsevier

² daf: dry ash free

Inoltre, dato che la reazione passa attraverso un meccanismo eterogeneo, assai complesso nel suo insieme, i fattori che ne influenzano la velocità sono molteplici, e si possono suddividere in fattori intrinseci ed estrinseci, quali:

- Effetto della granulometria
- Effetto della superficie specifica attiva
- Effetto della temperatura
- Tipologia di carbone (alto o basso rango)
- Effetto della pressione parziale della CO₂
- Effetto dell’aggiunta di catalizzatori quali metalli alcalini
- Effetto dell’attività catalitica delle ceneri

Nella presente attività sperimentale si sono considerati, fissando la granulometria, i seguenti parametri da indagare: la tipologia di carbone e la temperatura.

I modelli cinetici individuati in letteratura per descrivere il processo di gassificazione con CO₂ sono molteplici, alcuni tengono conto dei parametri intrinseci altri ne ipotizzano una loro costanza, tra questi, si sono di seguito, elencati i più utilizzati³:

Modello omogeneo

Il modello assume che la reazione proceda omogeneamente attraverso la particella di solido, determinando di conseguenza una variazione lineare della velocità con la conversione. La reazione avviene, quindi, su tutti i siti attivi che si ipotizzano distribuiti uniformemente.

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x)$$

$$x = 1 - e^{-kt}$$

dove k è la costante cinetica del modello e x la conversione

Shrinking core model

Il modello assume che la reazione avvenga sulla superficie esterna di ciascun grano, considerato di forma sferica, il cui volume di solido reagente diminuisce con il progredire della reazione lasciando uno strato di cenere attraverso cui diffonde il gas reagente, in modo che le dimensioni totali della particella restano costanti nel tempo.

La velocità $\frac{dx}{dt}$ decresce nel tempo poiché la superficie attiva decresce parallelamente.

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x)^{2/3}$$

$$x = 1 - (1 - kt)^3$$

³ Fonte: “Reactivity of coal gasification with steam and CO₂” Alejandro Molina and Fanor Mondrago- Fuel Vol. 77, No. 15, pp. 1831–1839, 1998-Elsevier

dove k è la costante cinetica del modello e x la conversione

Random pore model

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)\sqrt{1-\psi \ln(1-x)}$$

Dove k è la costante cinetica del modello, x la conversione e

$$\psi = \frac{4\pi L_0(1-\varepsilon_0)}{S_0^2}$$

Dove L_0 , ε_0 e S_0 rappresentano la lunghezza dei pori, la porosità del solido e l'area superficiale dei pori all'istante iniziale.

Questo modello descrive un processo in cui si presenta un massimo della reattività con il progredire della reazione, come conseguenza di due effetti competitivi: il primo dovuto all'iniziale crescita dei pori e quindi della superficie a disposizione per la reazione, il secondo dovuto alla coalescenza dei pori stessi che conduce ad una parallela diminuzione della superficie attiva.

In questo studio preliminare si è utilizzato un modello che permette di analizzare come varia nel tempo la conversione del char, supponendo di trascurare l'effetto della granulometria, della porosità dei grani e della diffusione del gas reagente sul solido e del gas prodotto dal solido.

Si è quindi ipotizzato che il fenomeno controllante risulti la fase della reazione chimica, trascurando quindi il fenomeno diffusivo.

Non si è inoltre considerata l'influenza della pressione parziale della CO_2 sulla velocità di reazione, dato che, nelle condizioni sperimentali in cui si è operato, questa si è mantenuta costante.

Tali assunzioni potrebbero essere verosimili date le piccole dimensioni delle particelle e le temperature elevate.

La velocità di conversione si può, quindi, esprimere come segue attraverso un modello cinetico di ordine n rispetto alla componente solida di natura empirica (definito in letteratura come modello unificato⁴):

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \tag{2}$$

⁴ Fonti:

“Gasification Kinetics of Coal Chars Carbonized Under Rapid and Slow Heating Conditions at Elevated Temperatures” Journal of Energy Resources Technology 2001 by ASME MARCH 2001, Vol. 123 pp 21-26 Chunhua Lu, o Tomokazu Watanabe, Makoto Nakamura, Shigeyuki Uemiya, Toshinori Kojima

“Unification of Coal Gasification Data and Its Applications,” Ind. Eng. Chem. Res., 28, pp. 518–523 Raghunathan, K., and Yang, Y. K., 1989

“Reactivity in Oxygen and Carbon Dioxide of Char Formed in the Pyrolysis of Refuse-Derived Fuel” Valerio Cozzani Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 864-872

dove:

$k(T)$ è la costante cinetica $k(T)=Ae^{-E_a/RT}$

$X(T,t)$ la conversione del char su base daf sopra definita

n l'ordine di reazione rispetto alla fase solida

Tale espressione integrata fornisce la seguente legge di variazione della conversione nel tempo:

$$X(T,t)=1-[1-(1-n)kt]^{1/(1-n)} \quad (3)$$

Ovvero sostituendo alla costante $k(T)$ l'espressione di Arrhenius, la conversione si può anche esprimere in funzione del tempo e della temperatura con la seguente equazione:

$$X(T,t)=1-[1-(1-n)e^{-E/RT}t]^{1/(1-n)} \quad (4)$$

In particolare nel caso di ordine di reazione pari a 1 si ha il modello omogeneo e per $n=2/3$ si ha il modello dello shrinking core.

Con l'obiettivo di calcolare i parametri cinetici k e n , a partire dall'elaborazione dei dati sperimentali ottenuti, si è linearizzato il modello della velocità di reazione assunto (equazione 2) e si è applicato il metodo di utilizzo dei dati differenziale.

Si sono quindi analizzati i dati attraverso la regressione lineare semplice interpolando i dati con il metodo dei minimi quadrati.

L'equazione da interpolare è stata, quindi, la seguente:

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln k + n \ln(1-x) \quad \text{equazione della velocità linearizzata (5)}$$

Il metodo dei minimi quadrati porta a determinare quella funzione tale, per cui è minima la somma dei quadrati degli scostamenti tra valori osservati e i valori stimati della variabile y ; in altri termini:

$$\sum_{i=1..n} (y_i \text{ osservato} - y_i \text{ stimato})^2 = \text{minimo} \quad (6)$$

Al fine di valutare la stima dell'esattezza della correlazione si è utilizzato il valore di R^2 (Indice di determinazione lineare), il suo valore difatti misura la bontà dell'accostamento della retta ai punti osservati, ovvero la capacità del modello di rappresentare la realtà.

Infine per calcolare i parametri cinetici, validi su tutto il campo di temperatura entro cui risulta termodinamicamente favorita la reazione, va correlata la costante cinetica K di una reazione chimica alla temperatura attraverso l'equazione di Arrhenius:

$$k(T)=Ae^{-E_a/RT} \quad (7)$$

dove:

$k(T)$ coefficiente di velocità;

T temperatura assoluta (in gradi K);

R costante dei gas (8,314 J/mol K);

A fattore di frequenza; costante che dipende dalla frequenza delle collisioni delle molecole e dalla loro direzionalità (1/min)

E_a energia di attivazione ossia la minima energia che le molecole debbono possedere perché la reazione proceda (kJ/mol)

Ponendo l'equazione di Arrhenius in forma logaritmica, si linearizza l'espressione:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Risulta di conseguenza possibile con il metodo dei minimi quadrati calcolare il $\ln A$ e la E_a come pendenza ed intercetta della retta ottenuta, stimandone l'errore attraverso l' R^2 .

3.3.4. Risultati dell'analisi sperimentale e discussione

Attraverso l'analisi dei dati sperimentali si è condotto uno studio parametrico sul processo di Boudouard per valutare le dinamiche della reazione in funzione del tipo di campione utilizzato e della temperatura.

A tal fine le prove sperimentali sono state condotte, applicando la metodologia in precedenza descritta, ossia mantenendo i campioni in regime di gassificazione sotto un flusso costante di CO_2 in condizioni isoterme a 900°C, 1000°C e 1100°C.

I dati di variazione in peso dei campioni di char, riportati alle pagine precedenti, si sono elaborati come variazione del tempo della conversione $X=f(T,t)$ graficandoli in funzione delle temperature considerate nelle figure 19-20, le curve così ottenute presentano delle forme simili.

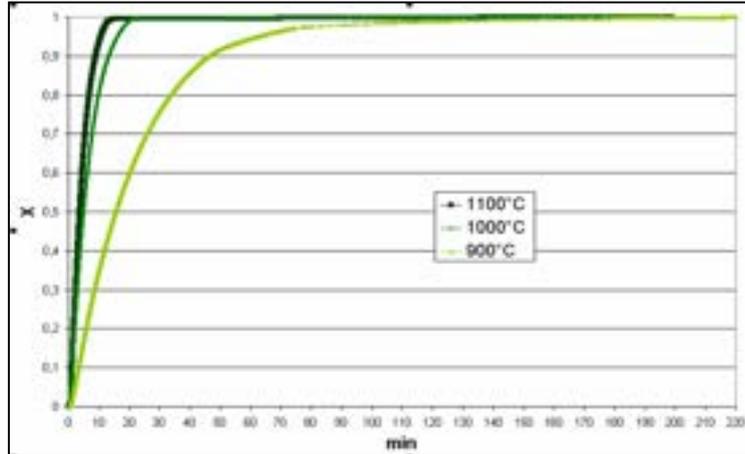


Figura 19: Andamento della conversione X nel tempo per campione di carbone Sulcis

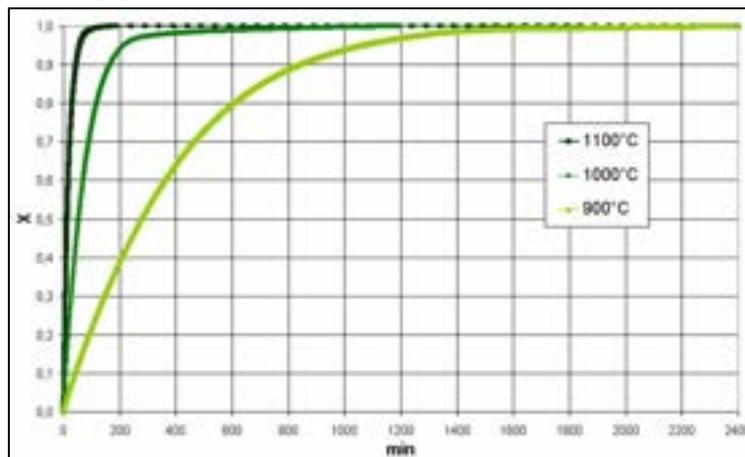


Figura 20: Andamento della conversione X nel tempo per campione di carbone Sudafricano

Relativamente all'andamento temporale della conversione, va evidenziata la differente scala dei tempi tra i due carboni; di fatti se per il carbone Sudafricano il tempo necessario ad ottenere la conversione unitaria nel caso della prova condotta a 900°C è di 2400 minuti, per il Sulcis sono sufficienti, nelle medesime condizioni, sperimentali 220 minuti.

Da tali grafici si evince una reattività del carbone crescente con la temperatura, testimoniata dalle curve della conversione con pendenze maggiori; ed una reattività maggiore del Sulcis rispetto al carbone Sudafricano, i cui tempi di reazione necessari ad ottenere la conversione unitaria sono circa dieci volte maggiore del Sulcis.

Per calcolare i parametri cinetici a partire dall'elaborazione dei dati sperimentali ottenuti si è linearizzato il modello della velocità di reazione assunto come descritto al paragrafo successivo.

L'equazione da interpolare è la seguente:

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln k + n \ln(1-x) \quad \text{equazione della velocità linearizzata}$$

Nelle figure 21-22, sono riportate le curve ottenute dalla correlazione lineare dei dati sperimentali espresse come $\ln \frac{dx}{dt}$ in funzione di $\ln(1-X)$, rispettivamente per il Sulcis e per il Sudafricano.

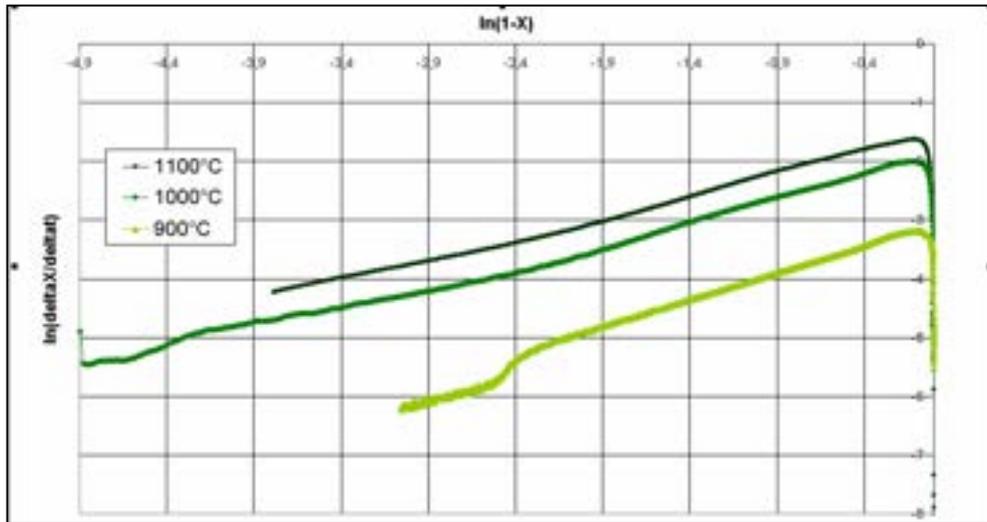


Figura 21: Andamento del $\ln \frac{dx}{dt}$ in funzione del $\ln(1-X)$ per campione di carbone Sulcis

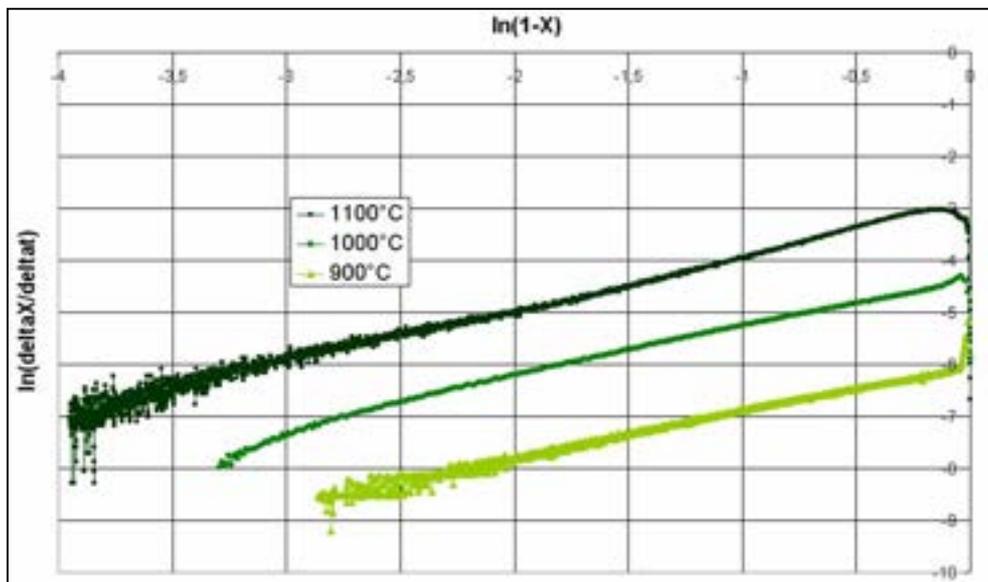


Figura 22: Andamento del $\ln \frac{dx}{dt}$ in funzione del $\ln(1-X)$ per campione di carbone Sudafricano

I parametri cinetici k e n così calcolati, costituiti rispettivamente dalla pendenza e dall'intercetta della retta, nonché i tempi totali del processo per raggiungere la conversione unitaria, R^2 e altri parametri vengono di seguito riportati per le due tipologie di carbone analizzate (tabella 4 e 5)

Sulcis			
T (°C)	900	1000	1100
lnk	-2,96	-1,99	-1,54
T (K)	1173	1273	1373
1/T (1/K)	0,0008525	0,000786	0,000728
k (1/min)	0,051	0,136	0,214
n	1	0,74	0,75
R ²	0,99	0,99	0,99
X finale della correlazione lineare	0,95	0,99	0,98
t ₅₀ (min)	15,52	5,05	3,68
R ₅₀ (1/min)	0,0322	0,0990	0,1357

Tabella 4: parametri del modello cinetico calcolati per il carbone Sulcis

Sudafricano			
T (°C)	900	1000	1100
lnk	-6,00	-4,26	-2,90
T (K)	1173	1273	1373
1/T (1/K)	0,000853	0,000786	0,000728
k (1/min)	0,0024	0,014	0,0550
n	0,91	1	1
X finale della correlazione lineare	0,94	0,96	0,98
R ²	0,99	0,99	0,99
t ₅₀ (min)	275	54	13
R ₅₀ (1/min)	0,0018	0,0092	0,0378

Tabella 5: parametri del modello cinetico calcolati per il carbone Sudafricano

Per t_{50} si è indicato il tempo in minuti necessario a raggiungere una conversione del campione del 50 % ($X=0,5$) mentre R_{50} , l'indice di reattività, è espresso dal seguente rapporto:

$$R_{50}=0,5/t_{50}$$

Inoltre si è riportata la conversione X (X finale della correlazione lineare) entro cui è risultato validato il modello cinetico assunto con un valore dell' R^2 pari a 0,99.

L'analisi dei dati indica una maggiore reattività del processo a temperature maggiori, come peraltro risultava evidenziato dall'andamento della conversione, difatti sia i parametri cinetici, ossia i valori della velocità di reazione k (1/min), assumono valori crescenti da 900°C a 1100°C, sia l'indice di reattività risulta anche esso crescente con la temperatura (figura).

L'ordine di reazione individuato per il carbone Sudafricano, pari a circa 1, indica che la reazione per tale carbone, segue un meccanismo di variazione della conversione nel tempo quasi lineare, ossia meno dipendente dalle dimensioni e porosità della particella reagente (modello omogeneo).

I parametri cinetici ricavati risultano quindi descrivere il comportamento del campione a differenti temperature per valori di conversione fino a 0,96 nel caso della prova a 900°C e di 0,99 e 0,98 nel caso di isoterme rispettivamente a 1000°C e a 1100°C; tali valori e i parametri di Arrhenius, da essi desunti, permettono di conseguenza di descrivere il processo quasi nel suo insieme escludendo gli effetti iniziali e finali che risultano di minima entità in termini di conversione.

Come detto, per descrivere l'effetto della temperatura sulla cinetica si è utilizzata l'equazione di Arrhenius a partire dai dati cinetici precedentemente calcolati; si è quindi correlato il valore della velocità espresso in forma logaritmica $\ln k$ con la temperatura alla quale è stato calcolato. (tabella 4 e 5 e figure 21-22)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{equazione di Arrhenius linearizzata}$$

I valori dell'energia di attivazione E_a e del fattore pre-esponenziale A (fattore di frequenza) per entrambi i carboni sono riportati nella tabella seguente, così come il valore di R^2 ; sulla base dei risultati ottenuti il Sulcis con valori di E_a più bassi necessita di una minore energia affinché si sviluppi la reazione rispetto al carbone Sudafricano.

$$k(T) = 991 * \exp(-96/RT) \quad \text{equazione di Arrhenius per carbone Sulcis}$$

$$k(T) = 74280 * \exp(-208/RT) \quad \text{equazione di Arrhenius per carbone Sudafricano}$$

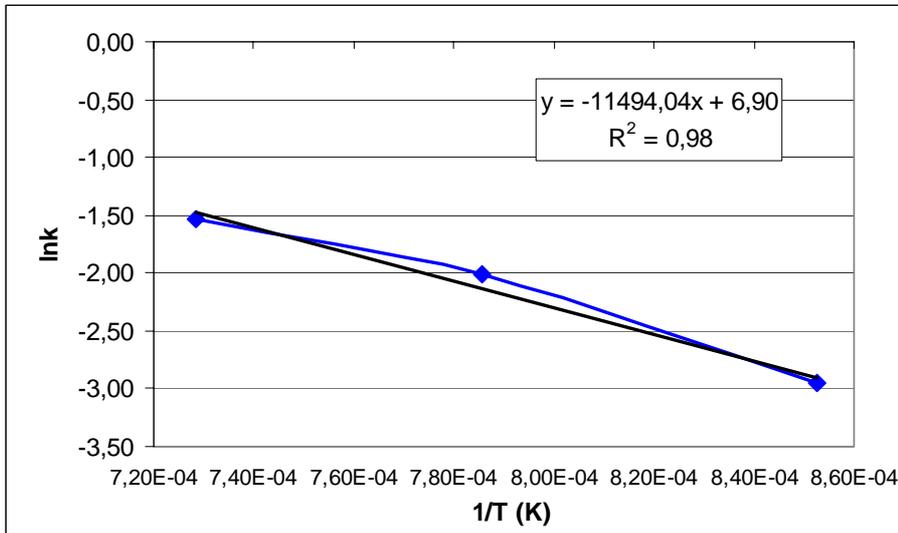


Figura 23: Equazione di Arrhenius e retta di correlazione per carbone Sulcis

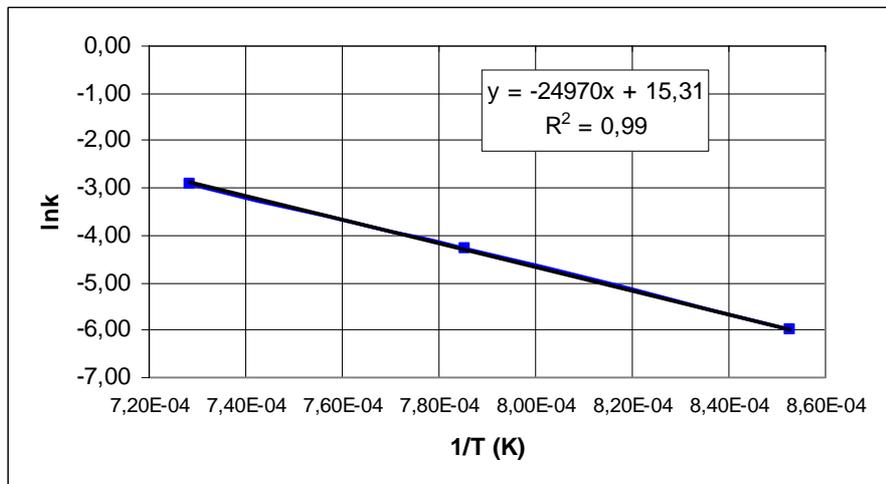


Figura 24: Equazione di Arrhenius e retta di correlazione per carbone Sudafricano

		Sulcis	Sudafricano
lnA		6,9	15,3
A	1/min	991	74280
-E/R		-11.494	-24.970
Ea	kJ/mol	96	208
R ²		0,98	0,99

Tabella 6: Costanti dell'equazione di Arrhenius per carbone Sulcis e Sudafricano

		Sud Australiano	Standard coal alto rango
A	1/min	1327	-
Ea	kJ/mol	91	200

Tabella 7: riferimenti in letteratura delle costanti dell'equazione di Arrhenius

Il valore dell'energia di attivazione Ea rispecchia quanto riportato in letteratura dove si trova una Ea variabile tra 90 per carboni di più basso rango e 250 kJ/mol per quelli di alto rango.

Le fonti da cui si sono desunte tali informazioni sono state:

- "Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies" D. P. Ye*, J. B. Agnew and D. K. Zhang- Fuel Vol. 77, No. 11, pp. 1209-1219, 1998 Elsevier
Tale lavoro sperimentale riporta l'analisi della gassificazione con CO₂ di un carbone South Australian di basso rango, il Bowmans, la cui analisi immediata presenta valori simili al carbone Sulcis, la sperimentazione è stata svolta in un microreattore di 4 g, la cui elaborazione dei dati sperimentali, effettuata applicando il modello omogeneo, conduce ad un valore di E paria a 91 kJ/mol.
- Gasification Kinetics of Coal Chars Carbonized Under Rapid and Slow Heating Conditions at Elevated Temperatures Journal of Energy Resources Technology 2001 by ASME MARCH 2001, Vol. 123 pp 21-26 Chunhua Lu, Tomokazu Watanabe, Makoto Nakamura, Shigeyuki Uemiya, Toshinori Kojima
Tale lavoro sperimentale riporta l'analisi della gassificazione con CO₂ di un carbone di alto rango, elaborando i dati sperimentali con il medesimo modello cinetico implementato nel presente lavoro. I valori dell'energia di attivazione ottenuti dall'attività sperimentale condotta è stato pari a 200 kJ/mol.

L'equazioni delle conversioni, espresse in funzione del tempo e della temperatura, per i due carboni valide per temperature maggiori di 1000°C, sono:

$$X(T,t)=1-(1-0,26*991e^{-91/RT}t)^{3,8} \quad \text{carbone del Sulcis}$$

$$X(T,t)=1-e^{-74280\exp(-208/RT)t} \quad \text{carbone Sudafricano}$$

Dove con R si è indicata la costante dei gas.

3.3.5. Approfondimenti

Una volta definiti i parametri cinetici, si è proceduto ad elaborare i limiti di validità del modello applicato, attraverso l'analisi della variazione della velocità nel tempo ed in funzione della conversione. La velocità di conversione, espressa come dX/dt in funzione di X e del tempo, si delinea con un andamento caratterizzato da un massimo, ossia il processo subisce un iniziale accelerazione, per raggiungere un valore massimo e in seguito decrescere, decelerando, fino a raggiungere il valore nullo della velocità relativo alla conversione unitaria. (figure di 25-26-27-28)

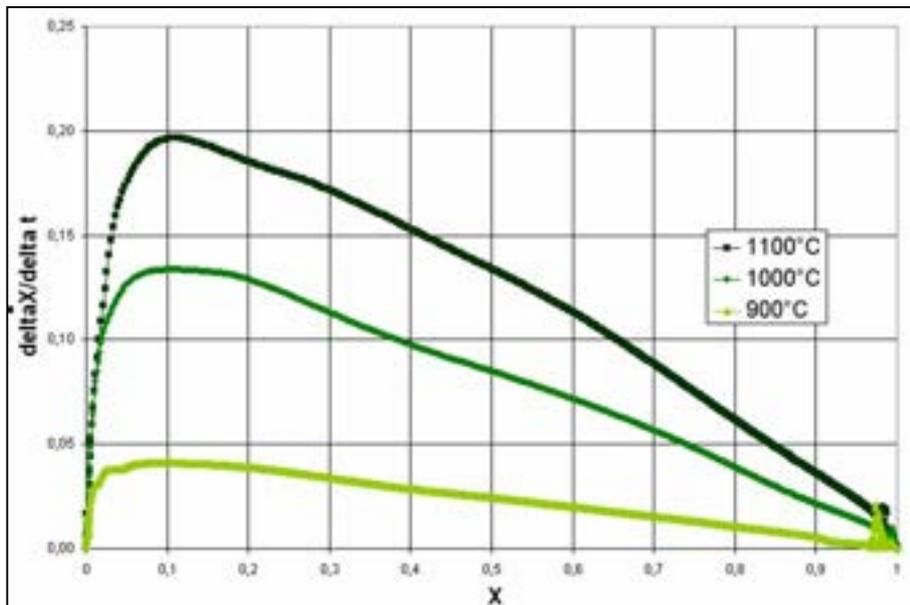


Figura 25: Andamento della velocità dX/dt in funzione di X per campione di carbone Sulcis

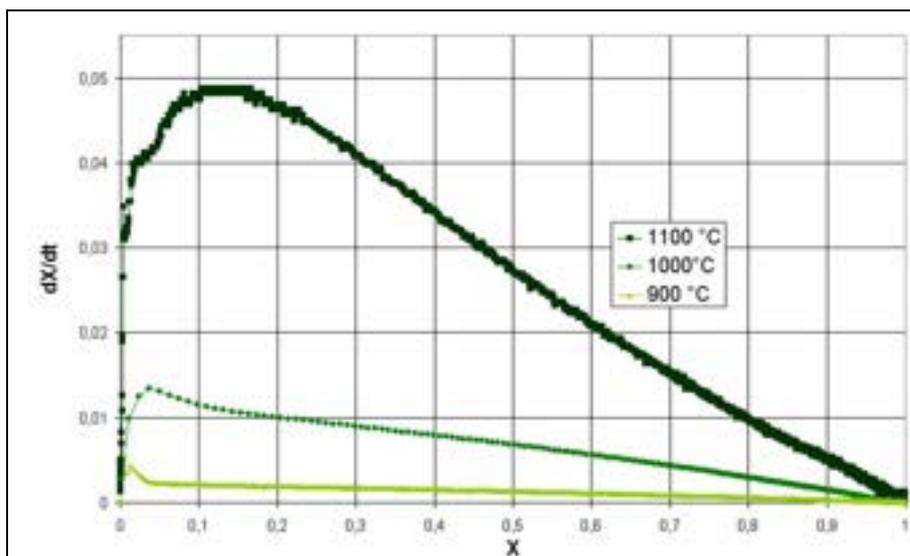


Figura 26: Andamento della velocità dX/dt in funzione di X per campione di carbone Sudafricano

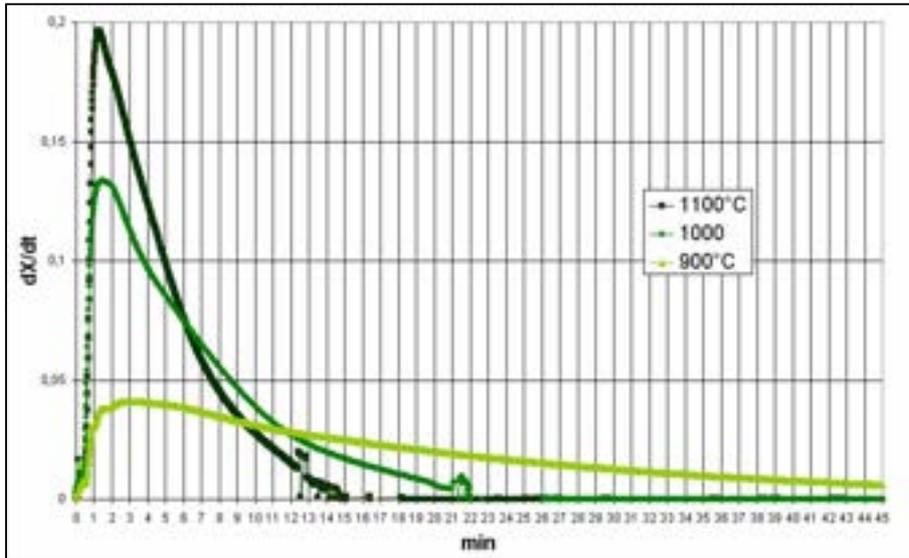


Figura 27: Andamento della velocità dX/dt in funzione del tempo per campione di carbone Sulcis

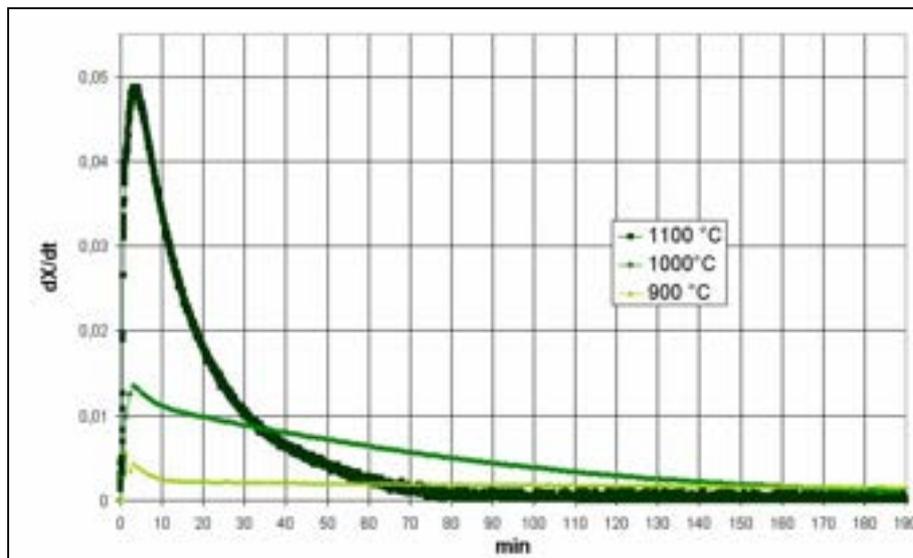


Figura 29: Andamento della velocità dX/dt in funzione del tempo per campione di carbone Sudafricano

Un andamento così configurato si potrebbe spiegare attraverso un'iniziale accelerazione del processo dovuta ad un accrescimento della superficie specifica di reazione che giunta al valore massimo inizia a decrescere saturandosi.

Tale andamento costituito dal sopra citato massimo della funzione dX/dt , risulta spostarsi al crescere della temperatura verso conversioni maggiori e verso tempi minori. (figure di 25-26-27-28)

Perciò dato che temporalmente questo fenomeno si manifesta in un arco temporale minimo, rispetto alla durata dell'intero processo di gassificazione, si è applicata la legge cinetica correlando i dati dal punto di massimo fino a valori oltre i quali il meccanismo di reazione entra nella fase diffusiva.

Il modello applicato nella presente attività sperimentale presenta, quindi, dei limiti di validità entro cui risulta validato, tali limiti vengono di seguito riportati.

Sulcis			
T (°C)	900	1000	1100
X per dX/dt max	0,07	0,096	0,100
X finale della correlazione lineare	0,97	0,99	0,98
t per dX/dt max (min)	2,63	1,38	1,28
t correlazione lineare (min)	70,78	21,783	12,12
Sudafricano			
T (°C)	900	1000	1100
X dX/dt max	0,006	0,037	0,147
X correlazione lineare	0,94	0,96	0,98
t dX/dt max (min)	1,3	3,3	3,9
t correlazione lineare (min)	1016,3	241,3	76,6

Tabella 8: Individuazione dei limiti di validità del modello assunto: tempo, velocità e conversione

Dove in tabella si è indicato:

X per dX/dt max	il valore della conversione alla quale si presenta il valore di massimo della dX/dt e da cui si applica il modello
X correlazione lineare	il valore della conversione entro cui risulta validato il modello cinetico
t dX/dt max	il valore del tempo in minuti al quale si presenta il valore di massimo della dX/dt e da cui si applica il modello
t correlazione lineare	il valore del tempo in minuti entro cui risulta validato il modello cinetico

Relativamente alla conversione, come si può evincere dalla tabella, il modello risulta coprire quasi tutto il campo compreso tra 0 e 1, limitatamente al tempo invece l'efficacia del modello copre un arco temporale minimo rispetto alla durata dell'intero processo.

Difatti la reazione nel suo insieme per ottenere la conversione unitaria presenta tempi molto lunghi (tabella 9); ma per entrambi i char, i tempi in cui risulta predominante il meccanismo cinetico risultano molto più brevi e si sviluppano in un arco temporale minimo rispetto alla durata dell'intero processo.

Sulcis			
T (°C)	900	1000	1100
t correlazione lineare (min)	71	21	12
t totale per X=1(min)	238	198	198
Sudafricano			
t correlazione lineare (min)	1016	241	77
t totale per X=1(min)	2385	1189	190

Tabella 9: Tempi totali di conversione e tempi entro cui risulta predominante il meccanismo descritto dal modello individuato

Dove in tabella si è indicato:

t correlazione lineare il valore del tempo in minuti entro cui risulta validato il modello cinetico

t totale per X=1 il valore del tempo in minuti necessario ad ottenere la conversione unitaria

Ne segue che, si può dedurre, che apparentemente sono due le cinetiche che governano il processo: inizialmente prevale la fase governata dalla reazione chimica, e nella fase finale prevale il controllo diffusivo; con cinetiche molto lente dovute al probabile ostacolo alla diffusione causato dalla formazione delle ceneri.

Tale deduzione è un informazione molto utile al successivo scale up del processo dato che velocità maggiori e tempi brevi determinano reattori di dimensioni minori, lasciando in parallelo solo una minima parte di char non reagito.

Attraverso l'indice di reattività, R_{50} , (figura 29), nonché comparando i differenti valori dell'energia di attivazione E_a (tabella 6), è possibile confrontare le due differenti tipologie di carboni soggetti al processo di gassificazione; dai valori ottenuti si deduce una maggiore reattività del carbone proveniente dal Sulcis rispetto al carbone Sudafricano a più alto contenuto di carbonio fisso (carbone di alto rango), tali valori rispecchiano quanto riportato in letteratura dove si riporta una diminuzione della reattività con l'aumentare del rango del carbone; difatti il più alto contenuto di volatili nel sulcis determina un aumento della porosità del carbone durante la fase di devolatilizzazione ed una sua conseguente maggiore reattività

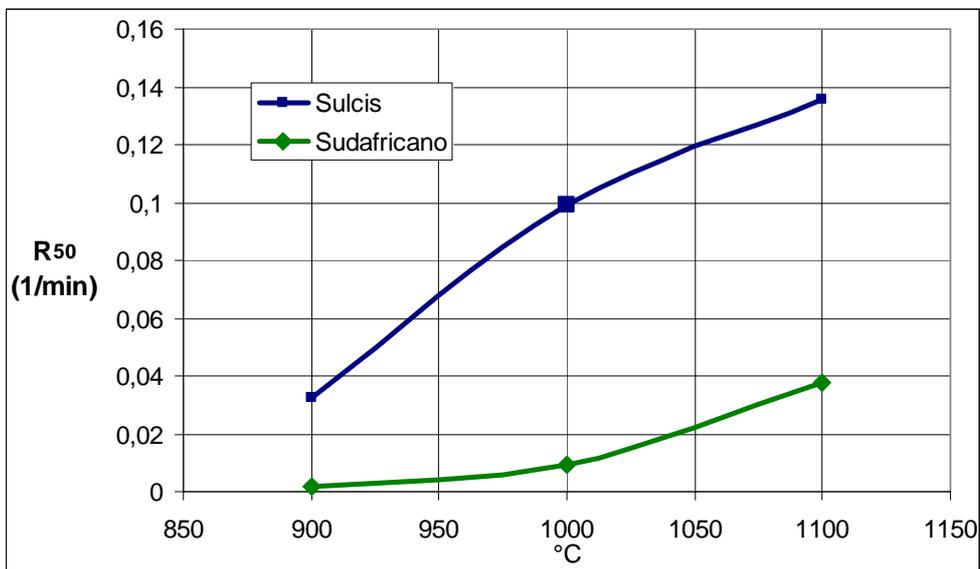


Figura 29: Confronto degli indici di reattività R₅₀ in funzione della temperatura per il campione Sulcis e per campione Sudafricano

4. Conclusioni e ricadute su impianti in scala reale

Il presente rapporto ha descritto le attività di sperimentazione su campioni di diversi carboni, effettuate presso il laboratorio di analisi termogravimetrica del C. R. ENEA di Casaccia, e svolte nell'ambito della Ricerca di Sistema nell'Area PRODUZIONE E FONTI ENERGETICHE, gruppo tematico CARBONE PULITO, relativamente al tema: “5252 - Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone”.

L'attività sperimentale svolta, si è posta come finalità l'approfondimento del processo di gassificazione del carbone con CO₂, per definirne problematiche e vantaggi in modo da poter sviluppare successivamente potenziali applicazioni su scale maggiori.

A tale fine, su scala di laboratorio, si è effettuato uno studio della cinetica associata alla reazione oggetto dello studio sperimentale. La strumentazione principalmente utilizzata è una bilancia termogravimetrica, in grado di monitorare la variazione in peso di un campione, sottoposto ad un programma di temperature prestabilito in un atmosfera reagente controllata.

Sfruttando tale proprietà si è impostata una metodologia sperimentale così da uniformare le prove condotte e definire le condizioni con cui operare, in modo da studiare la dipendenza della reazione dalla temperatura e dalla tipologia di carbone utilizzato, mantenendo fissi gli altri parametri.

Le prove sono state condotte in condizioni isoterme (900°C, 1000°C, 1100°C) analizzando due tipi di carbone: Sulcis di basso rango e Sudafricano di alto rango. I dati sperimentali ottenuti sono stati elaborati attraverso l'utilizzo di un modello cinetico, di ordine n rispetto alla conversione. Di tale modello si è validata l'attendibilità mediante il coefficiente di correlazione, che ha permesso di confermare per i due carboni analizzati la qualità del regressione lineare in campo logaritmico con i dati sperimentali.

Sulla base dell'analisi dei grafici della conversione nel tempo si è dedotta poi una reattività del carbone crescente con la temperatura, testimoniata dalle curve della conversione con pendenze via via maggiori; ed una reattività maggiore del Sulcis rispetto al carbone Sudafricano, i cui tempi di reazione necessari ad ottenere la conversione unitaria sono risultati dieci volte maggiori.

Correlando i parametri cinetici, ottenuti alle differenti temperature, attraverso l'equazione di Arrhenius, sono state calcolate le costanti E (energia di attivazione) ed A (fattore pre-esponenziale) per entrambi i tipi di carbone, con un ottimo coefficiente di correlazione. La bontà della correlazione dei dati sperimentali con quanto descritto secondo una legge cinetica tipo Arrhenius ha permesso di convalidare la scelta del modello e delle condizioni sperimentali, ossia l'ipotesi che la reazione si sviluppasse in controllo chimico e non diffusivo.

Le equazioni così ottenute per entrambi i carboni sono state le seguenti:

$$k(T)=991 * e^{-96/RT} \quad \text{equazione di Arrhenius per carbone Sulcis}$$

$$k(T)=74280 * e^{-208/RT} \quad \text{equazione di Arrhenius per carbone Sudafricano}$$

Le due differenti tipologie di carbone, soggette al processo di gassificazione, sono state confrontate attraverso i valori dell'indice di reattività, R_{50} e dell'energia di attivazione E_a ; da tali valori se ne è dedotto una maggiore reattività del carbone proveniente dal Sulcis rispetto al carbone Sudafricano; confermando quanto riportato in letteratura.

Questa differenza di reattività è probabilmente imputabile al più alto contenuto di volatili nel Sulcis rispetto al Sudafricano, difatti i volatili rilasciati durante la fase di pirolisi liberano degli spazi che generano un incremento della porosità del carbone, determinando una conseguente maggiore reattività.

Sono state inoltre individuati i limiti di validità del modello, sia in termini di conversione che di tempo. In particolare per quanto riguarda la conversione, il modello risulta coprire l'intero fenomeno con quasi tutti valori del dominio analizzato, mentre per quanto riguarda la variabile tempo, la sua efficacia descrittiva è limitata ad un primo arco temporale, non risultando quindi efficace nella parte conclusiva delle prove e comunque per l'intera durata del processo.

Presumibilmente il processo è governato da due fenomeni paralleli: nella fase iniziale prevale la reazione chimica e quindi il comportamento tipicamente legato alla cinetica, mentre nella fase finale prevale il controllo diffusivo e quindi le caratteristiche di porosità e diffusività del campione.

Tale informazione risulta essere molto utile per un successivo scale up del processo, dato che velocità maggiori e/o brevi tempi determinano reattori di dimensioni minori, lasciando in parallelo solo una minima parte di sostanza (char) non reagito.

Gli sviluppi futuri della presente attività potrebbero prevedere il confronto di più tipologie di carbone e la valutazione dell'attività catalitica dei composti alcalini (Na, K, Ca), del contenuto di materiale inorganico nelle ceneri e di altri fattori che influenzano la velocità di reazione; nonché lo scale up dell'intero processo analizzando i limiti della strumentazione utilizzata (TGA) legati in particolare all'utilizzo di quantitativi minimi e di una granulometria piuttosto piccola.

Va infine evidenziato che la presente attività di caratterizzazione della reazione di gassificazione del carbone con CO_2 , è un primo studio finalizzato a migliorare le conoscenze del processo e della reazione che in generale è comunque presente in sede di gassificazione in ambienti tipicamente riducenti. Ulteriore obiettivo è quello poi di testare tale gas come agente gassificante all'interno di un sistema che prevede la cattura della CO_2 ed il suo ricircolo in sede di gassificazione.

5. Bibliografia

Michael, E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, 2001.

ASTM D5142-02, Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures

Mettler Toledo, Thermal Analysis Excellence TGA/DSC1, Operatig Instruction Manual, 2007.

Mettler Toledo, STAR^e Software System, Operating Manual, 2007.

Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies, D. P. Ye*, J. B. Agnew and D. K. Zhang- Fuel Vol. 77, No. 11, pp. 1209-1219, 1998 Elsevier.

Gasification Kinetics of Coal Chars Carbonized Under Rapid and Slow Heating Conditions at Elevated Temperatures, Journal of Energy Resources Technology 2001 by ASME MARCH 2001, Vol. 123 pp 21-26 Chunhua Lu, o Tomokazu Watanabe, Makoto Nakamura, Shigeyuki Uemiya, Toshinori Kojima.

P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona, S. Alcantarilla, Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination”, Fuel 81 (2002) 1989–2000- Elsevier