



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Primo stato di avanzamento sulle attività di pirolisi
del carbone Sulcis

R. Mecozzi, A. Calabrò, S. Cassani

PRIMO STATO DI AVANZAMENTO SULLE ATTIVITÀ DI PIROLISI DEL CARBONE SULCIS

R. Mecozz], A. Calabrò, S. Cassani

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



Unità UTTEI - COMSO	Classificazione UTTEI-COMSO COMSO/2010/009/I R		Distribuzione: Libera				
Progetto AdP MSE-ENEA			Parole chiave Pirolisi, Devolatilizzazione, carbone, TGA-DSC				
Attività Scheda 5.2.5.9							
Titolo Primo stato di avanzamento sulle attività di pirolisi del carbone Sulcis							
Autori Roberta Mecozzi, Antonio Calabrò, Stefano Cassani							
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. Questa attività si dovrà sviluppare in tre fasi: nella prima fase, oggetto della presente comunicazione, è stata effettuata la caratterizzazione del carbone Sulcis in una termobilancia per valutare l'influenza della velocità di riscaldamento sulla degradazione termica del campione. Successivamente gli esperimenti saranno condotti in un fornetto tubolare su quantitativi di campione più significativi e di diverse dimensioni granulometriche. Nella seconda fase gli esperimenti di pirolisi saranno condotti in un pirolizzatore a tamburo rotante scala da banco e nella terza fase su un pirolizzatore a tamburo rotante su scala pilota in grado di consentire una alimentazione di 10 kg/h di carbone.							
4							
3							
2							
1							
0		Mecozzi	22/7/10	Calabrò	22/7/10	Giammartini	22/7/10
Rev	Descrizione	Redazione	Data	Convalida	Data	Approvazione	Data

1. Introduzione

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

Il carbone oggi rappresenta la fonte energetica fossile maggiormente presente in natura che per i suoi costi di estrazione e per la sua diffusione crea meno problemi a carattere economico e politico. In uno scenario in cui i prezzi dei combustibili fossili definiti nobili (petrolio, gas naturale) tendono a lievitare continuamente a fronte di una loro non definita giacenza in natura, si rende sempre più necessaria la ricerca in campo energetico rivolta a fonti maggiormente presenti come il carbone, attraverso il quale, mediante processi di trasformazione chimico-fisica, si riesce a produrre un vettore energetico definito pulito per eccellenza quale l'idrogeno.

Nei processi termici come la gassificazione e la combustione del carbone, la pirolisi è la fase iniziale che riveste una notevole importanza. Questa può avvenire a velocità più o meno sostenute (Avid et al., 2002) a seconda del tipo di processo, ed i prodotti che ne derivano (una frazione solida residua: il char, una frazione liquida condensabile ed una gassosa) e la loro distribuzione sono influenzati dalle temperature e dai tempi di esposizione del materiale

La presenza di giacimenti minerari di carbone nell'area sud-occidentale della Sardegna non ci garantisce un sufficiente sfruttamento di tale fonte energetica a causa della composizione chimico-fisica che ne limita lo sfruttamento, soprattutto per l'eccessiva presenza di zolfo e di tar.

Il carbone presenta una complessa struttura porosa, che conferisce una elevata area superficiale (Levine et al., 1982), che assomiglia ad un network di macromolecole contenenti piccole quantità di specie leggere adsorbite. Durante la pirolisi, i gruppi funzionali che fanno parte del network reagiscono e si producono frammenti più piccoli. Per questo la pirolisi è considerata uno dei processi di trasformazione di combustibili solidi in liquidi, di produzione di composti chimici di interesse e di frazioni gassose. La reattività di un carbone alla pirolisi dipende fortemente dalla struttura della sua porosità, dalle condizioni di pirolisi (severità del processo) e dalla natura e dalla distribuzione del materiale inorganico (Calemma, 1991).

Il carbone del Sulcis è un carbone sub-bituminoso contenente una elevata quantità di composti volatili e di zolfo, prevalentemente presente in forma organica. Il syngas prodotto dalla gassificazione di un carbone come quello del Sulcis, è normalmente inquinato dalla presenza di idrocarburi che condensando a bassa temperatura (tars) che hanno un effetto estremamente dannoso sulle apparecchiature ed i condotti su cui si depositano.

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 primo stato di avanzamento, presenta i risultati sperimentali delle prove di caratterizzazione del carbone ed i risultati delle prime prove di pirolisi condotte in TGA-DSC per la valutazione del comportamento del carbone Sulcis durante un trattamento termico.

2. Schematizzazione dell'attività di ricerca sperimentale

Le attività sperimentali sono state divise in tre fasi, secondo lo schema proposto in tabella 1, per poter effettuare confronti tra i risultati ottenuti conducendo la pirolisi in batch in laboratorio e quelli ottenuti conducendola in continuo, prima in un tamburo rotante "da banco", successivamente su un impianto pilota di capacità superiore. In grassetto sono evidenziate le parti oggetto della presente comunicazione.

Fase 1: Sperimentazione in laboratorio	Caratterizzazione del carbone Valutazione della pirolisi in TGA-DSC Valutazione della pirolisi in batch in fornello tubolare Valutazione qualitativa on-line dei gas con FT-IR
Fase 2: Test su impianto da banco	Valutazione della pirolisi in continuo su un tamburo rotante attrezzato con trappola per la cattura del Tar Valutazione dei gas evoluti con GC Caratterizzazione del char residuo
Fase 3: Test su impianto pilota	Valutazione della pirolisi in continuo su un tamburo rotante attrezzato con scrubber ad acqua Valutazione dei gas evoluti Caratterizzazione del char residuo

Sulla base dei risultati ottenuti con la sperimentazione in laboratorio, verrà impostata la sperimentazione sull'impianto in scala banco e successivamente quella prevista sull'impianto pilota.

In figura 1 è mostrato l'impianto scala banco presente nei laboratori di UTTRI-RIF. Esso è composto dal sistema di alimentazione, dal tamburo rotante, da trappole fredde per la condensazione dei Tar, da trappole alcaline per la rimozione dei gas acid, da punti di campionamento per l'analisi GC e da un totalizzatore. Il tamburo rotante riscaldato con resistenze elettriche ha un reattore di allumina di lunghezza 1 m e 50 cm, 8 cm di diametro, ed il suo volume è di 7,79 dm³. Può raggiungere la temperatura di 1600°C.



Fig. 1 Tamburo rotante scala banco

In figura 2 è invece mostrato l'impianto pilota schematizzato in figura 3. L'impianto comprende una sezione di alimentazione, il tamburo rotante, uno scrubber ad umido, un condensatore ad

aria, dei filtri per il particolato, una torcia e dei punti di campionamento. Questo impianto può trattare fino a 10 kg/h di materia prima e il tamburo rotante può arrivare a 1050°C.



Fig. 2 Tamburo rotante scala pilota

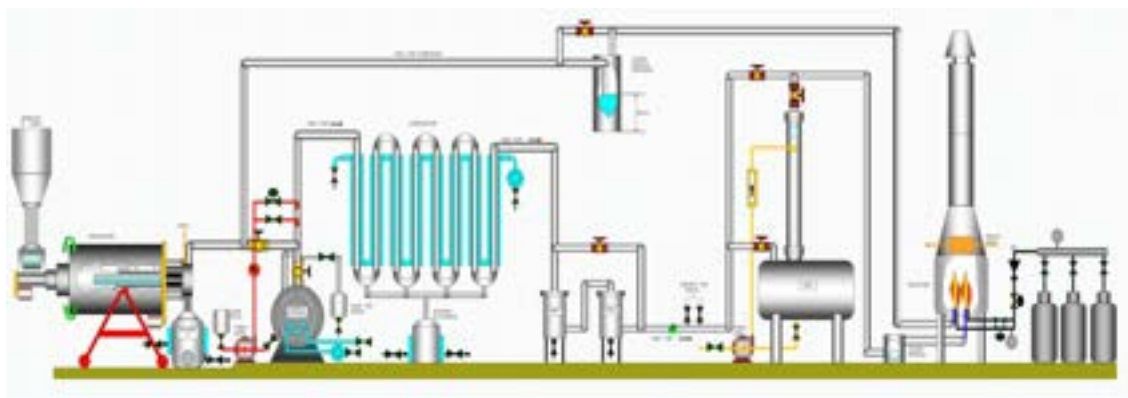


Fig. 3 Schema dell'impianto pilota

3. 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 ($< 4\text{mm}$) e SulcisB ($4\text{mm} < x < 10\text{mm}$).

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 N_2 di 30 mL min^{-1} . Sono stati utilizzati crogiuoli di allumina da $70\ \mu\text{L}$ sia per il campione che per il 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.

3.1 Caratterizzazione del carbone

È stata eseguita l'analisi immediata del carbone confrontando tra loro due metodi ASTM su campioni di circa 20 mg. Il metodo ASTM D5142 riguarda la proximate analysis specificatamente per i campioni di carbone o coke sia in muffola che in termobilancia, mentre il metodo ASTM E1131 è specifico per la termogravimetria su campioni solidi o liquidi. I due metodi si differenziano per la modalità di conduzione della fase di pirolisi e di ossidazione e per la durata dell'analisi molto diversa tra loro.

Il metodo ASTM-D5142 prevede in atmosfera inerte (N₂ 150 ml/min) un riscaldamento da 25 a 105°C a 10°C/min, una isoterma a 105°C per 15 min (determinazione dell'umidità), un riscaldamento fino a 950°C a 40°C/min ed una isoterma a 950°C di 7 min (volatili), un raffreddamento a 600°C e il passaggio ad una atmosfera ossidante (carbonio fisso) (aria 150 ml/min o O₂ 80ml/min), una rampa fino a 700°C a 10°C/min seguita da una isoterma a 700°C per 15 min, una rampa a 25°C/min fino a 950°C ed una isoterma di 10 min a 950°C (ceneri).

Il metodo ASTM-E1131 prevede un riscaldamento in N₂ 150 ml/min da 50 a 110°C a 50°C/min, una isoterma a 110°C per 5 min (determinazione dell'umidità), un riscaldamento fino a 950°C a 100°C/min ed una isoterma a 950°C di 15 min (volatili), e il passaggio ad una atmosfera ossidante (carbonio fisso) (aria 150 ml/min o O₂ 80ml/min), con una isoterma di 10 min a 950°C (ceneri).

È stata eseguita l'analisi elementare dei campioni. Il campione opportunamente macinato finissimo in un mortaio di agata è stato prima essiccato in stufa a 105°C per 24h e poi pesato ed incapsulato in una capsula di stagno e alimentato all'auto-campionatore dell'analizzatore EA 1110 CHNS della ThermoQuest equipaggiato con colonna Porapak PQS.

3.2 Prove di pirolisi in TGA-DSC

Le prove di pirolisi sono state condotte in TGA-DSC utilizzando campioni di circa 9 mg macinati in un mortaio di agata. Il programma di riscaldamento in N₂ 150 ml/min prevedeva partendo da 50°C, una iniziale rampa fino a 105°C a 10°C/min, la successiva isoterma a 105°C di 5 min, una rampa fino a 950°C con la velocità scelta, una isoterma di 2 minuti a 950°C, il passaggio ad una atmosfera ossidante (aria 150 ml/min) e la combustione del char per permettere la pulizia della fornace. Le velocità di riscaldamento considerate sono state: 5, 10, 20, 50, 75 e 100°C/min.

4. Risultati sperimentali

In tabella 2 sono presentati i risultati dell'analisi elementare e dell'analisi immediata condotta con i due metodi ASTM. Si conferma che il carbone Sulcis è ricco di materiale volatile e di Zolfo. Considerando i risultati dei due metodi su base priva di umidità e ceneri (daf), i risultati del contenuto di materiale volatile e di materiale combustibile risultano variare poco: meno di 1% per il SulcisA.

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 2: caratteristiche del carbone Sulcis

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. In figura 4 è illustrata la prova condotta con una velocità di riscaldamento pari a 100°C/min. La curva in nero è relativa alla perdita di peso percentuale, la curva blu è relativa alla sua derivata prima (DTG), mentre la curva rossa è relativa al tracciato del DSC. Tutti i dati sono stati normalizzati.

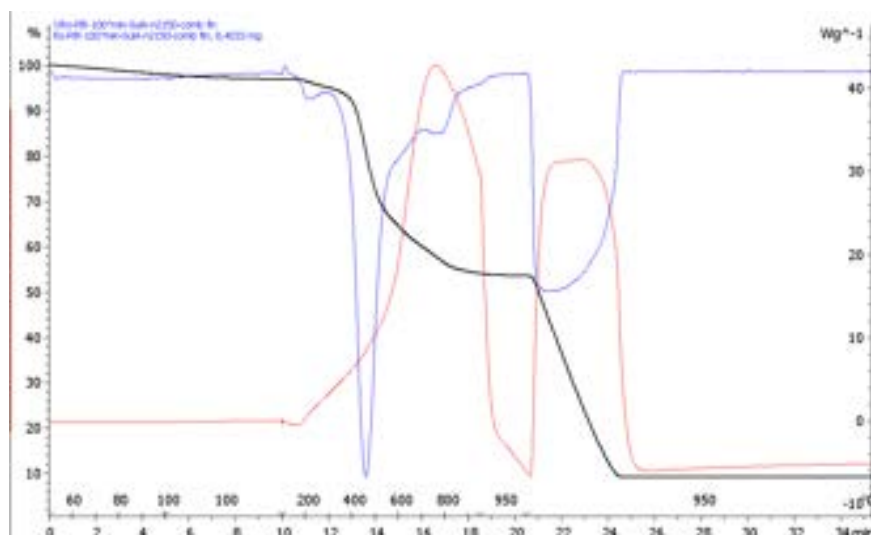


Fig. 4 Pirolisi del carbone Sulcis ottenuta a 100°C/min: curve normalizzate TGA, DTG e DSC

Si osservano, durante la fase di pirolisi, tre distinti fenomeni termici evidenziati dai picchi del DTG. Il primo di lieve entità si sviluppa subito dopo l'isoterma a 100°C intorno ai 200°C. Precisamente il punto di inflessione si presenta a 181°C.

Il secondo picco è il picco principale del DTG corrispondente ai fenomeni di pirolisi primaria. La sua temperatura di onset è di 401°C mentre punto di inflessione è a 452°C. La perdita di peso durante questa fase è la più consistente e corrisponde circa al 35%. Durante la pirolisi primaria si ha la formazione di acqua derivante: dalla rottura dei legami H, dalla decomposizione dei gruppi carbossilici per temperature inferiori ai 300°C e dei fenoli per temperature tra i 300-450°C. Si ha inoltre formazione di CO₂ e inizia la produzione di idrocarburi leggeri alifatici e di Tar attraverso i meccanismi di rottura dei "ponti", creazione dei radicali liberi e astrazione di un idrogeno dalle catene adiacenti. Le sostanze organiche leggere sono rilasciate come vapori o Tar diffondendo dalla massa interna del carbone attraverso i pori fino alla superficie e poi diffondendo e vaporizzando dalla superficie alla massa gassosa sovrastante, mentre frammenti più grossi non riescono ad uscire (Solomon, 1988; Gavalas, 1982).

Il terzo picco ben evidente si attesta sui 752°C. Questo corrisponde verosimilmente ai fenomeni di pirolisi secondaria o terziaria e vi è associata una perdita di peso di minore entità di circa il 6.49%.

In figura 5 si possono osservare i confronti tra le perdite di peso in funzione della temperatura, relative alla devolatilizzazione principale tra i 300 ed i 700°C a cui essa è completa. Le curve relative alle diverse velocità di riscaldamento si collocano in posizione intermedia tra le curve relative alla perdita di peso osservata a 5°C/min e quella misurata a 100°C/min. 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.

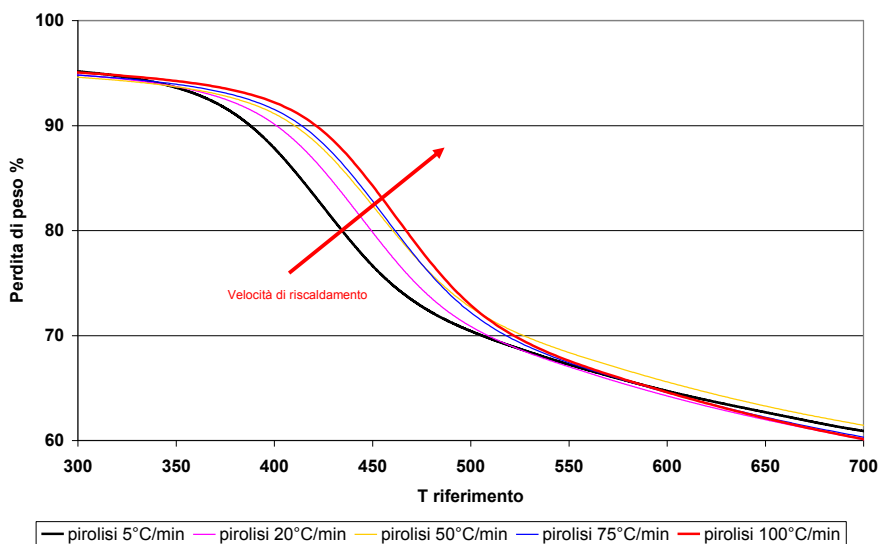


Fig.5. : confronto tra le perdite di peso osservate durante la devolatilizzazione principale del carbone Sulcis A

A parità di incremento nella velocità di riscaldamento, le differenze tra le perdite di peso registrate a velocità di riscaldamento crescenti, sono risultate essere minori, cioè le differenze tra le curve ottenute a 5°C/min e 20°C/min, erano maggiori di quelle riscontrate tra 75°C/min e 100°C/min. Questo si evidenzia bene in figura 6 dove le perdite di peso sono state divise in intervalli di temperatura per poter valutare meglio le temperature a cui attuare le prove sull'impianto continuo in scala da banco.

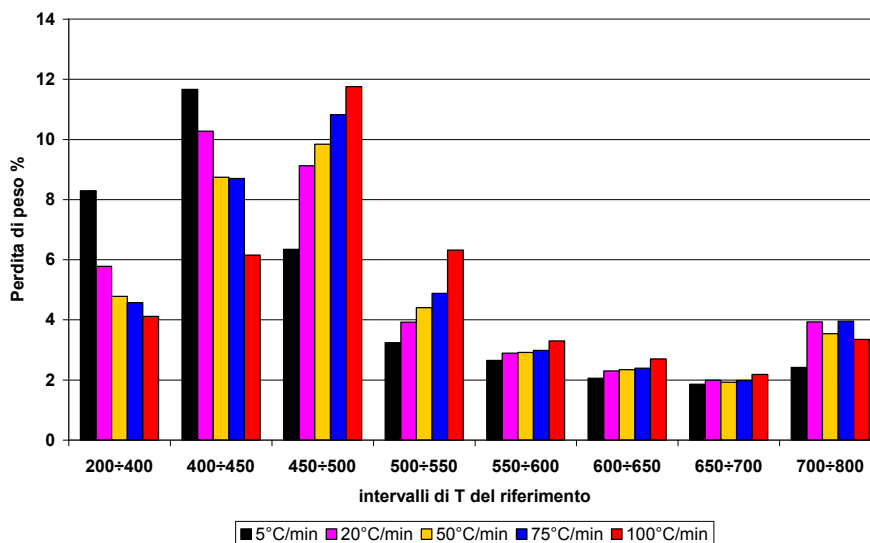


Fig. 6.: Perdite di peso percentuali del carbone Sulcis A sottoposto a pirolisi a diverse velocità di riscaldamento suddivise in intervalli di temperatura

Per velocità di riscaldamento basse, vi è più tempo per i prodotti di pirolisi di diffondere dalla fase solida a quella gassosa, pertanto si registra una maggiore perdita di peso a temperature più basse come anche osservato da Yongkang L., 2001 .

5. Conclusioni e futuri sviluppi

È stata condotta la caratterizzazione del carbone Sulcis. I risultati hanno mostrato come sia un carbone ricco di sostanze volatili e zolfo.

Sono state condotte delle prove di pirolisi in atmosfera di azoto in TGA-DSC a diverse velocità di riscaldamento: 5, 20, 50, 75 e 100°C/min. I risultati hanno evidenziato che il carbone Sulcis presenta tre picchi di devolatilizzazione il più importante dei quali si manifesta nell'intervallo 350-600°C. L'incremento della velocità di riscaldamento ha portato ad uno spostamento dei fenomeni su temperature più elevate.

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.

6. Bibliografia

Avid B., Purevsuren B., Born M., Dugarjav J., Davaajav Ya. and Tuvshinjargal A.: Journal of thermal analysis and calorimetry, **68** 877-885 (2002).

Levine D.G., Sholossberg R.H., and Silbernagel B.G.: Understanding the chemistry and physics of coal structure (A review). Proc. Natl. Acad. Sci. USA. Vol 79, pp 3365-3370, 1982.

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

Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A and Deshpande G.V.: A general model of coal devolatilization. Advanced Fuel Research, Inc., 87 Church St., East Hartford, CT 06108 USA, pp 83-98, 1988.

Gavalas G. R.: *Coal Pyrolysis*. Coal Science and Technology, 4 . Elsevier NY. (1982)

Yongkang L., Liping C. and Kechang X.: Effects of coal structure on its pyrolysis characteristics under N₂ and Ar atmosphere. Energy Sources 23, pp 717-725, 2001.