



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Attività di caratterizzazione del carbone

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

ATTIVITÀ DI CARATTERIZZAZIONE DEL CARBONE

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

Aprile 2009

Report Ricerca 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

INDICE

1 Introduzione attività di caratterizzazione del carbone.....	3
2 Calcolo del potere calorifico del carbone.....	4
3 Densità del carbone.....	7
4 Analisi immediata ed elementare del carbone sulcis secondo la norma ASTM.....	8
5 Analisi della composizione del carbone con la termogravimetria	12

1 Introduzione attività di caratterizzazione del carbone

Le attività di laboratorio svolte nel corso dell'anno 2007/2008 si sono sviluppate nell'ambito dei progetti della Sezione Impianti con il principale obiettivo di fornire dati utili all'esercizio degli impianti da avviare, nonché di evidenziare eventuale problematiche associate alla gestione degli stessi impianti.

Difatti, per convalidare i dati delle campagne sperimentale che si condurranno sugli impianti, risulta utile caratterizzare il carbone in ingresso all'impianto così da individuare le più corrette condizioni con le quali operare quali: le portate di aria e di vapore, il quantitativo di volatili sviluppato, la reattività del carbone, il quantitativo di ceneri e la loro temperatura di fusione.

Nel presente documento, a tale riguardo, si riporterà quanto svolto in relazione alle attività di caratterizzazione del carbone, in modo da ottenere dati utili all'implementazione dei modelli numerici di simulazione degli impianti.

Le attività sono state condotte presso i laboratori di Giuseppe Ricci e hanno condotto a definire su campioni di carbone del Sulcis, di carbone di legna, coke e carbone di provenienza estera, le seguenti proprietà:

- L'analisi immediata non strumentale, seguendo quanto definito dalle norme ASTM D3172-02
- Il potere calorifico secondo quanto definito dalla norma ASTM D5865-04
- Densità effettiva

Si è inoltre definita ,servendosi di una bilancia termogravimetrica, una metodologia per effettuare l'analisi immediata strumentale di campioni di carbone, secondo quanto definito dalla norma ASTM D5142/02.

2 Calcolo del potere calorifico del carbone

Metodo standard ASTM 5865/04 per la determinazione del potere calorifico superiore

Il calorimetro impiegato per effettuare le misure è quello di Berthelot Mahler, ed è adatto alla determinazione del potere calorifico di combustione sia di sostanze solide che liquide, in conformità con le norme ASTM.

Il calorimetro è costituito da un vaso esterno cilindrico a doppia parete, nella cui intercapedine viene inserita dell'acqua a temperatura ambiente, che ha lo scopo di ridurre al minimo gli scambi di calore con l'esterno.



Figura 1: calorimetro di Berthelot Mahler

L'interno del vaso a doppia parete costituisce il vaso calorimetrico, il quale contiene sia l'acqua in cui si immerge la bomba, che l'agitatore ad elica.

La bomba è costituita da un cilindro di acciaio inox AISI 304, per avere una buona conduzione del calore alle pareti, ed evitare fenomeni di corrosione da parte di sostanze ossidanti prodotte dalla combustione.

All'interno della bomba si colloca il crogiolo che contiene la pasticca di combustibile.

La chiusura del circuito interno alla bomba viene realizzato da due elettrodi ai quali viene collegata una spirulina di ferro, che deve essere in contatto con il combustibile, in modo tale che, quando viene percorsa da corrente innesta l'accensione del combustibile.

La capacità termica ($\text{cal}/^\circ\text{C}$) del calorimetro è determinata effettuando dei test di funzionamento con una sostanza di riferimento di cui sia noto il calore di reazione (cal/g).

In particolare la norma ASTM prevede di utilizzare come riferimento l'acido benzoico

Bruciando, quindi, una quantità nota di combustibile si misura, attraverso il termometro di Beckmann, l'innalzamento della temperatura dell'acqua presente all'interno del vaso calorimetrico, da cui si ricava il potere calorifico.

Secondo la norma ASTM la prova si esegue attraverso una serie di step, così definiti:

- le pasticche sono ottenute a partire da un campione macinato a 250 μm .
- si pesa la pasticca, che avrà un peso compreso tra 0.8 - 1.2 g, al decimo di mg.
- si alloggia la pasticca nel crogiolo, si mette il crogiolo nel supporto.
- si pesa il filamento di acciaio al cromo, che costituisce la spiralina, lo si lega al prolungamento dell'elettrodo in modo tale che tocchi la pasticca di combustibile.
- si chiude la bomba, si pressurizza con aria a 30 atm.
- si riempie il vaso calorimetrico con 2,5 l di acqua.
- si collegano i morsetti agli elettrodi.
- si registra ad intervalli regolari di tempo la temperatura dell'acqua, una misura ogni minuto per 5 minuti, questo intervallo è chiamato periodo preliminare.
- all'inizio del 5 minuto si preme il pulsante che chiude il circuito interno alla bomba, si ha passaggio di corrente con innesto della combustione, da questo momento si registra l'innalzamento di temperatura dell'acqua ogni 30 secondi per altri 5 minuti. Questo intervallo è chiamato periodo di combustione.
- al termine di questo periodo, si continua a registrare la temperatura ogni minuto per 5 minuti, e questo intervallo di tempo è definito come periodo finale.
- la durata complessiva di una prova è di 15 min.
- al termine della prova si apre la valvola di scarico della bomba, si porta a pressione ambiente.
- si apre la bomba, si sfilava il coperchio con il crogiolo, ormai vuoto, si preleva il residuo della spiralina, e lo si pesa.

La taratura dello strumento viene effettuata attraverso la stima della capacità termica E del calorimetro definita, secondo quanto previsto dalla norma come ASTM, dalle seguenti relazioni:

$$E = [(H_c \cdot m) + e_2 + e_4] / (T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}} + k) \quad (\text{cal}/^\circ\text{C}) \quad (1)$$

Dove:

- m è la massa di combustibile inserita
- H_c è il calore di combustione dell'acido benzoico pari a 6330 cal/g a 20°C.
- e_2 è il fattore correttivo relativo alla fusione della spirulina, e si calcola come:

$$e_2 = K \cdot \text{massa consumata della spirulina} \quad (2)$$
dove K è pari a 1.4 cal/mg ed è il calore prodotto dalla fusione filetto
- e_4 è il fattore correttivo che tiene conto della piccola aggiunta di dietilene glycol sulla pasticca di combustibile, viene aggiunto (circa 5 µl) per favorire la combustione, nel senso che facilita l'innesco della pasticca al passaggio di corrente lungo la spirulina.

$$e_4 = H_a \cdot m_a \quad (3)$$
in cui H_a è il calore di combustione del dietilene glycol pari 5343 cal/g, e m_a è la massa del glycol in g.
- T_{finale} è la temperatura finale
- T_{iniziale} è la temperatura iniziale all'inizio del periodo di combustione quando si accende la spira
- k è il fattore di correzione del termometro ed è calcolato come:

$$k = (r_1 - r_2) / (t' - t'') \quad (4)$$
con r_1 si indica la velocità di crescita della temperatura nel periodo preliminare, e con r_2 quella nel periodo finale.

Una volta definito e calcolato E come valore medio su quindici campioni, utilizzando come sopra definito un combustibile, di riferimento, si sono calcolati i poteri calorifici di più tipologie di carbone utilizzando la seguente relazione:

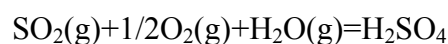
$$P.C.S. = [(T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}} + k) \cdot E - e_2 - e_3 - e_4] / \text{massa carbone (cal/g)}$$

Dove:

$$E_{\text{MEDIO}} = 3012 \text{ cal/g}$$

Il termine e_3 è un fattore di correzione dello zolfo presente nel campione di carbone, che durante la combustione all'interno della bomba si converte in acido solforico H_2SO_4 e non si trasforma in SO_2 .

La reazione è la seguente:



La correzione per la differenza tra il calore di formazione dell' H_2SO_4 e della SO_2 è:

$$e_3 = 13.18 \cdot S \cdot m$$

dove S è la % di zolfo che è presente nel carbone in esame, posta pari a 5.98%, m è il peso in grammi della pasticca di campione, e 13.18 (cal/g) è un fattore correttivo.

Applicando la metodologia sopra delineata si è proceduto alla valutazione del potere calorifico di più tipologie di carbone di differenti origine, riportati nella tabella seguente.

Tabella 1: Potere Calorifico Superiore ed Inferiore per differenti carboni secondo la norma ASTM 5865/02

Metodo	Campione	Riferimento normativo	Unità	PCS	PCI
Calorimetro di Berthelot-Mahler	Sulcis	ASTM D5865-04	MJ/kg	24,5	23,4
Calorimetro di Berthelot	Coke	ASTM D 5865-04	MJ/kg	30,1	30
Calorimetro di Berthelot	Carbone estero	ASTM D 5865-04	MJ/kg	31,3	31,2

3 Densità del carbone

La determinazione della densità del carbone si è effettuata servendosi della seguente strumentazione la bilancia idrostatica di Mohr-Westphal ed il picnometro.

Tabella 2: densità di differenti tipologie di carboni

Metodologia	Campione	Unità	Densità Effettiva
Bilancia di Mohr-Westphal	Sulcis	kg/m ³	1430
picnometro	Coke	kg/m ³	1.445
picnometro	Carbone estero	kg/m ³	1.045

4 Analisi immediata ed elementare del carbone sulcis secondo la norma ASTM

La norma ASTM D 3172 definisce come effettuare l'analisi immediata di un carbone attraverso l'individuazione di una serie di norme che conducono a determinare il contenuto in umidità, ceneri, volatili e dedurre per differenza il carbonio fisso.

Le norme da essa prescritte sono le seguenti.

- Metodo standard ASTM D 3173 per la determinazione dell'umidità.

Secondo questa norma per determinare la percentuale di umidità contenuta nel carbone, si procede nel seguente modo:

- la capsula in allumina viene scaldata in forno per un'ora a 110 °C, poi viene messa nell'essiccatore per 30 min e per ultimo viene pesata
- si pesa un grammo di campione, macinato e setacciato a 60 mesh (250µm), su una bilancia con una precisione alla quarta cifra decimale, si mette dentro la capsula essiccata, si ripesa
- si posiziona all'interno del forno la capsula più il campione, per un tempo pari a 1 h, ad una temperatura di 110°C
- dopo 1 ora si preleva si mette nell'essiccatore per 30 min per pesarli e valutare la variazione in peso del campione che fornisce il valore dell'umidità.

- Metodo standard ASTM D 3175 per la determinazione della materia volatile.

Secondo la presente norma è possibile determinare la percentuale di materia volatile contenuta nel carbone, si procede nel seguente modo:

- Un grammo di campione, macinato e setacciato a 60 mesh (250µm), è stato inserito nella capsula in alluminio e pesato su una bilancia con una precisione alla quarta cifra decimale, effettuando la tara della capsula.
- la capsula tenuta ermeticamente chiusa è stata collocata in un forno a 950°C e lasciata per 7 minuti
- la capsula estratta dal forno e lasciata raffreddare a temperatura ambiente è stata nuovamente pesata

La differenza in peso meno l'umidità fornisce il contenuto in volatili

○ Metodo standard ASTM D 3174 per la determinazione delle ceneri.

Secondo la seguente norma `e possibile determinare il contenuto di ceneri che rimane dopo la combustione di un campione di carbone. Si procede nel seguente modo:

- Un grammo di campione, macinato e setacciato a 60 mesh (250 μ m), è stato inserito nella capsula, e pesato su una bilancia con una precisione alla quarta cifra decimale.
- la capsula è stata inserita in una muffola , ventilata con un flusso d'aria di 950 litri /h (2 ricambi d'aria ogni minuto) e si è seguito il seguente range di temperature:
- si è fatta salire la temperatura da 25°C a 450°C in un ora
- si è fatta salire la temperatura da 450°C a 750°C nella seconda ora
- si è mantenuta la temperatura a 750°C per altre due ore
- prelevata la capsula e fatta raffreddare in un essiccatore quindi pesata, la quantità rimanente è il contenuto in ceneri (Figura 2)



Figura 2: crogiolo contenente le ceneri del campione Sulcis

Il carbonio fisso è un valore calcolato al netto dei valori dell'umidità, delle ceneri e dei volatili.

Le percentuali in peso rispettivamente dell'umidità; delle ceneri, dei volatili e del carbonio fisso, calcolati come media dall'analisi condotte su più campioni, per carbone del Sulcis sono di seguito riportati.

Tabella 3: analisi immediata secondo la norma ASTM D3172

	norma	valore medio % su tale	valore medio % su	Daf
		quale	base secca	Dry ash free
umidità	ASTM D3173	7,31	0,00	-
ceneri	ASTM D3174	15,71	16,95	-
volatili	ASTM D3175	43,38	46,80	56,35
carbonio fisso	ASTM D3172	33,60	36,25	43,65
totale		100	100	100,00

- Metodo standard ASTM 3177 per la determinazione del-lo zolfo totale.

La presente norma permette la misura del contenuto in zolfo secondo lo standard ASTM, che la individua come norma da seguire per effettuare l'analisi immediata del carbone.

Si è proceduto come segue:

- si prepara la miscela di Eschka costituita da 2 parti per peso di ossido di magnesio MgO calcinato, con una parte di carbonato di sodio Na₂CO₃.
- Un grammo di campione del carbone del sulcis, macinato e setacciato a 60 mesh (250µm), è stato inserito nella capsula con 3 grammi di miscela di Eschka, e quindi inserito in muffola
- si è seguita una rampa di temperatura da 25°C a 800°C in un ora
- si è mantenuta la temperatura a 800°C per un'ora e mezza
- il campione prelevato dalla muffola si inserisce in un beaker da 200 ml, contenente 100 ml di acqua calda, che viene mantenuto agitato e caldo per un tempo da ½ h a ¾ h.
- si filtra e si porta ad un volume di 250 ml aggiungendo acqua distillata per la successiva analisi quantitativa
- per la determinazione quantitativa la norma prevede una procedura che prescrive la precipitazione del solfato con l'aggiunta di cloruro di bario, nella presente analisi il contenuto in solfati è stato invece calcolato con cromatografia ionica mediante l'utilizzo di una colonna ad anioni.

I risultati ottenuti su più campioni di carbone del Sulcis, per i quali si è seguita la procedura di determinazione dello zolfo totale, precedentemente descritta, vengono riportati in tabella successiva.

Tabella 4: Metodo standard ASTM 3177 per la determinazione dello zolfo totale

norma	valore medio % di S su tal quale	valore medio % di S su base secca
ASTM 3177	5,3382	5,7591

5 Analisi della composizione del carbone con la termogravimetria

La termogravimetria (TGA) è una tecnica analitica che monitorizza la massa di una sostanza, soggetta ad un programma di temperatura, tale tecnica 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.

La TGA misura il peso di un campione solido, mantenuto in rampa di temperatura sia in fase di riscaldamento, sia in condizioni isoterme, che di raffreddamento in un'atmosfera di gas di reazione stabilita.

Sfruttando tale proprietà si è impostata una metodologia per effettuare l'analisi immediata di campioni di carbone, seguendo quanto definito dalla norma ASTM D5142/02.

La metodologia, così definita, riportata in Figura 1, permette di eseguire una rapida caratterizzazione di qualsiasi campione.

L'analisi sul carbone è stata effettuata con una bilancia termogravimetrica della Mettler Toledo modello TGA/DSC 1, presente presso i laboratori della sezione (figura 3)



Figura 3: bilancia termogravimetrica della Mettler Toledo TGA/DSC 1

Questo strumento è dotato di una fornace orizzontale a sezione cilindrica, gli elementi riscaldanti sono delle piastre di kanthal che si estendono per tutta la sua lunghezza; vicino alle pareti della fornace tubolare sono presenti delle termocoppie per il feedback al controllore di temperatura.

All'interno della fornace in posizione coassiale è presente un'asticella di materiale ceramico, che ha la funzione di supporto per il piattello sopra il quale si posiziona il crogiuolo con il campione da analizzare, in questo modo si connette il sensore al meccanismo della bilancia. Una termocoppia di tipo R è posizionata direttamente sotto il piattello, per garantire che la temperatura sia misurata in una zona molto vicina al crogiolo. Il peso del campione è misurato da una micro-bilancia interna allo strumento, il cui range di misura è fino ad 1 g di campione e la risoluzione è di 0.1 µg. Per convenzione in TGA `e sufficiente una piccola quantità di campione, dell'ordine dei 10-40 mg, questo permette di usare alte velocità di riscaldamento, e quindi tempi di analisi più brevi.

Viceversa una piccola quantità di campione potrebbe non rappresentare completamente la composizione dell'insieme da cui è stata estratta, ne segue che prima di effettuare le analisi è necessario un corretto campionamento.

Di seguito viene riportato in tabella 5 il programma di temperatura a cui `e stato sottoposto il campione di carbone da analizzare, all'interno della fornace della termobilancia Mettler Toledo.

Tabella 5: programma di temperatura, e gas di reazione impiegati per l'analisi immediata del carbone Sulcis

T	Rampe di temperatura	Gas di reazione N2	Gas di reazione Air
[°C]	[°C/min]	[ml/min]	[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

Nel primo quadrante `e riportato il profilo di variazione di peso di un campione di carbone sulcis (circa 30 mg): in ordinate si legge la percentuale del peso del campione originale, in ascisse il tempo (min), nel secondo quadrante è riportato il programma di temperatura. In corrente di azoto (150ml/min) la temperatura della fornace si porta a 105°C con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min, per favorire la perdita di umidità del campione, dopo 15 minuti questo viene riscaldato a 950°C e rimane in isoterma per 7 min.

La perdita in massa è attribuibile al rilascio della materia volatile presente nel carbone, a questo istante di tempo il gas di reazione cambia da azoto ad aria e la variazione di peso rimanente corrisponde alla percentuale di carbonio fisso e di cenere presenti nel campione

Mediante tale metodologia si è condotta l'analisi immediata dei seguenti campioni: carbone di legna, carbone del Sulcis, carbone estero e coke; riportata in Tabella 6.

I differenti valori ottenuti per il Sulcis, mediante TGA e mediante analisi non strumentale, sono da imputare all'estrema eterogeneità del campione e alla necessità, di conseguenza, di effettuare più valutazioni su un numero di campioni rappresentativo.

Il carbone estero, in accordo con quanto ottenuto nella determinazione del potere calorifico, è risultato un carbone di alto rango, con un elevato contenuto di carbonio fisso e un basso contenuto di volatili.

Tabella 6: Analisi immediata condotta secondo la norma ASTM D 5142/02 su differenti tipi di carbone mediante TGA

campione	granulometria	Umidità % peso	Volatili % peso	Carbonio fisso % peso	Ceneri % peso
Carbone legna	250 µm (60 mesh)	4,98	21,34	3,82	69,85
Carbone Sulcis	250 µm (60 mesh)	7,59	40,37	38,15	13,89
Carbone estero	250 µm (60 mesh)	3,68	8,52	71,90	15,89
Coke	250 µm (60 mesh)	0,67	1,94	90,42	6,97

Figura 4: Grafico della metodologia seguita per effettuare l'analisi immediata secondo la norma ASTM in TGA

