

IL CARBONE

Il carbone è il combustibile fossile più abbondante sulla terra, inoltre è anche pulito ed economico.

1)Abbondante : il carbone è distribuito in riserve esistenti in più di 100 Paesi, sufficienti al bisogno energetico dell'umanità per oltre 270 anni, contrariamente al petrolio e al gas, i cui giacimenti sono distribuiti in pochi paesi e le cui riserve basteranno per meno di mezzo secolo, inoltre è estratto in più di 50 paesi;

2)Affidabile: la grande quantità e diversità distributiva rendono difficili manovre speculative, per cui il carbone ha mantenuto nel tempo un consistente vantaggio di prezzo nei confronti del petrolio e del gas, vantaggio che andrebbe a beneficio dei consumatori se la quota di utilizzazione fosse maggiore

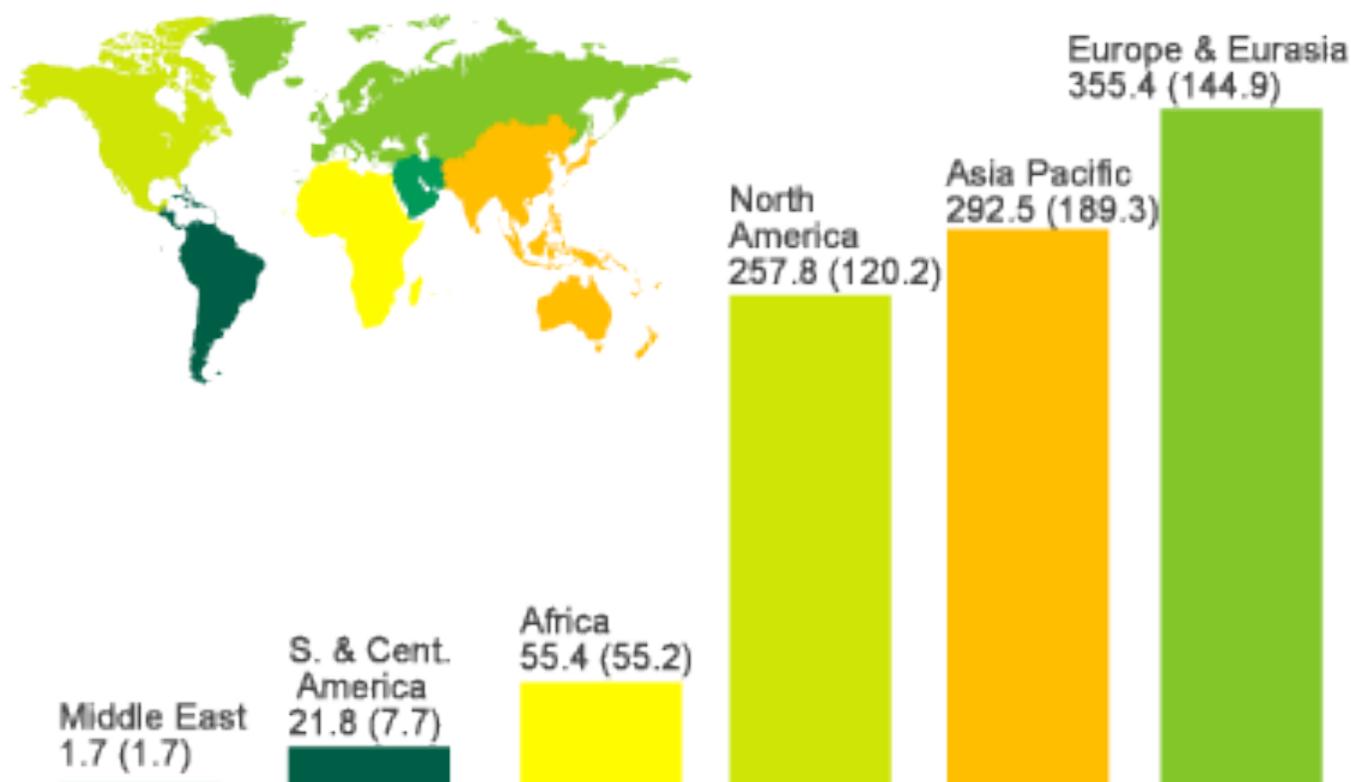
IL CARBONE

**Giacimenti di carbone accertati
tra parentesi sono indicate le quantità di antracite e litantrace bituminoso
In miliardi di tonnellate**

Proved coal reserves at end 2003

Thousand million tonnes

(share of anthracite and bituminous coal is shown in brackets)



IL CARBONE

- 3) **Sicuro**: non è né infiammabile, né esplosivo, né inquinante per il suolo o per l'acqua
 - a) Si caratterizza per la sua elevata sicurezza di trasporto via mare; il 99,4% del carbone viene importato in Italia via mare e non ci sono mai stati disastri ecologici provocati dall'affondamento di una nave carica di carbone (un carico di carbone che affondasse non causerebbe alcun inquinamento)
 - b) Per lo stoccaggio del carbone e la sua manipolazione a terra, esistono tecniche e mezzi adeguati di copertura e protezione sia dei nastri trasportatori sia dei depositi; ciò consente di contenere completamente la diffusione di polveri

- 4) **Pulito**: perché l'attuale tecnologia consente di bruciarlo con ridotto impatto ambientale

IL CARBONE

Bruciare carbone, infatti, non inquina di più che bruciare altri combustibili. Per le emissioni come i composti dello zolfo e dell'azoto esistono oggi tipologie di filtri in grado di ridurle ampiamente al di sotto dei limiti previsti dalla normativa vigente. Per quanto riguarda le emissioni di anidride carbonica, benché non si tratti di un gas inquinante, in virtù dei limiti previsti dalla ratifica del protocollo di Kyoto, è necessario strutturare il tasso di riduzione non imputandolo solamente all'industria energetica, ma anche a tutte le attività antropiche che comportano liberazione di CO₂.

Se consideriamo l'esempio della Repubblica Popolare Cinese, vediamo che il 68,2% di energia elettrica viene prodotto bruciando carbone. Ma se in una centrale cinese per produrre un chilowattora occorrono 404 grammi di carbone, nei paesi industrializzati ne occorrono in media 317 grammi. A fronte dello scarso rendimento, le centrali a carbone cinesi, obsolete e malfunzionanti, sono le principali produttrici mondiali di anidride solforosa (20,9 milioni di tonnellate nel 1998).

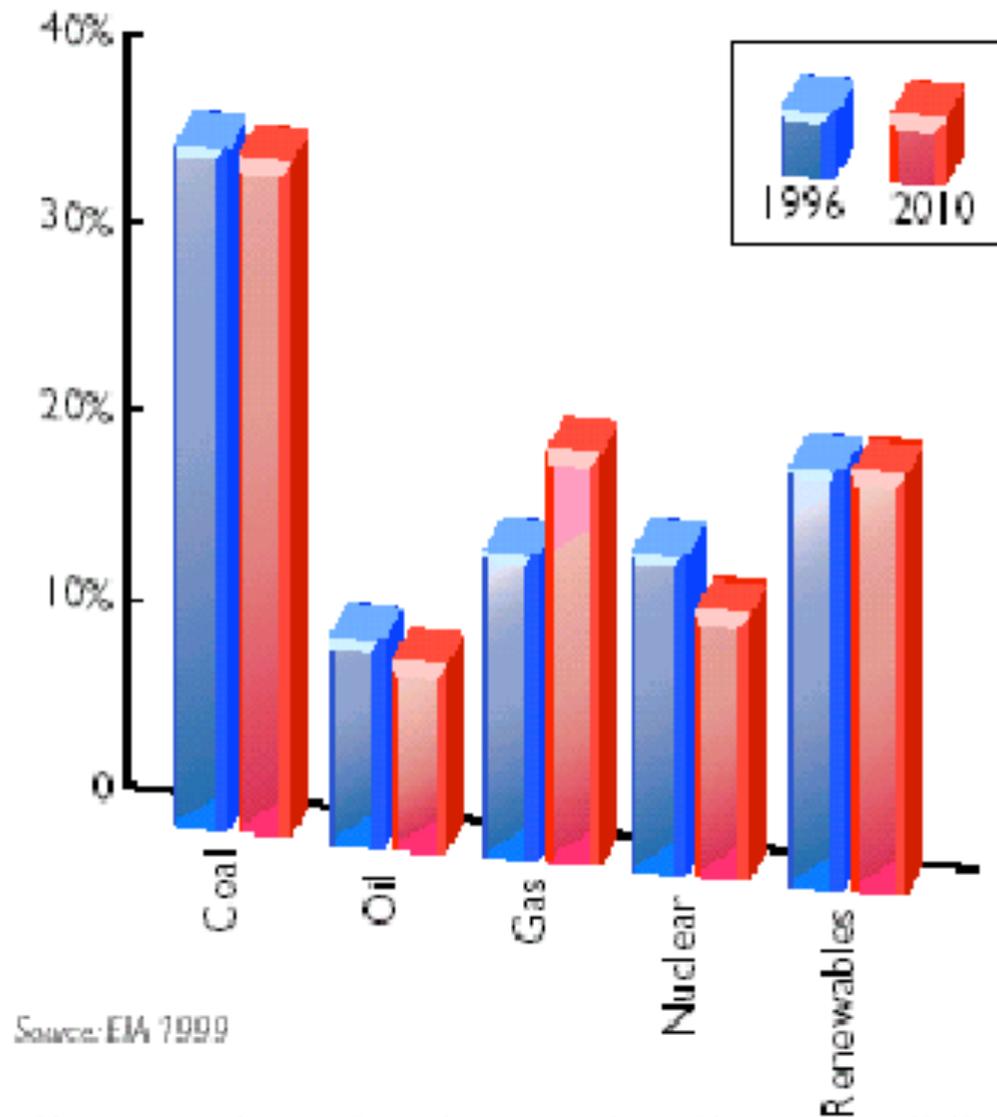
Nuove tecnologie sull'utilizzo del carbone in impianti termoelettrici messe a punto in Germania, invece, con rendimenti attorno al 50%, permettono di abbattere le emissioni del 20%

IL CARBONE

Attualmente il 37% dell'energia elettrica nel mondo è prodotta dal carbone e l'industria metallurgica si basa sul suo uso (è il principale riducente in questo settore).

Fino al 1960 il carbone era l'unica più importante fonte di energia primaria mondiale. Negli ultimi anni del 1960, il petrolio lo ha superato, ma si prevede che ritornerà ad essere la fonte leader entro la metà del ventunesimo secolo

L'importanza di altri combustibili fossili come l'olio combustibile e il gas e di fonti energetiche alternative come l'energia nucleare e rinnovabile non può essere ignorata. Tuttavia nessuna di loro si presenta come una fonte energetica priva di problemi e conveniente nel lungo periodo.



Aliquota di generazione elettrica per tipo di combustibile nel mondo

IL CARBONE

Nelle centrali elettriche italiane che vanno a carbone se ne consumano 8,5 milioni di tonnellate, mentre se ne potrebbero consumare il doppio in assoluta conformità con le normative ambientali nazionali e comunitarie, con un benefico effetto ammortizzatore sulle tariffe, in attesa delle centrali a idrogeno che per ora sono solo un'ipotesi scientifica

La media europea di consumo di carbone per produzione elettrica è del 34%, più del triplo di quella italiana (11%); ciò è una delle cause per cui gli utenti italiani pagano l'energia elettrica più degli altri europei

IL CARBONE

All'estero, anche in paesi molto sensibili alle problematiche ambientali come Germania e Danimarca, il carbone è una delle fonti energetiche più utilizzate grazie anche all'impiego di tecnologie avanzate che aumentano l'efficienza e riducono le emissioni inquinanti

	Italia	Germania	Spagna	Francia	Regno Unito
Carbone	11%	54%	33%	8%	30%
Gas	31%	10%	8%	1%	33%
Petrolio	37%	1%	8%	2%	2%
Idroelettrico/ geotermico	21%	6%	20%	14%	4%
Nucleare	0	29%	31%	76%	28%

ORIGINE DEL CARBON FOSSILE

Il carbone fossile è noto come combustibile fino dall'antichità, come è accaduto per il petrolio, ma è solo dal 1700 che è divenuto una fonte primaria di energia, sostituendo il legno soprattutto in Gran Bretagna con la famosa Rivoluzione Industriale.

I carboni sono delle vere e proprie rocce sedimentarie e sono costituiti dai resti di accumuli vegetali, modificati dalle pressioni e temperature che si trovano in profondità nella crosta, e come nel caso del petrolio, anche il carbone nasce attraverso una progressiva eliminazione, dai resti vegetali, di componenti come idrogeno e ossigeno con un conseguente arricchimento indiretto di carbonio che lo portano a diverse litologie a seconda della percentuale di carbonio presente.

Con il procedere dei fenomeni di invecchiamento delle piante, nel corso delle ere geologiche, si ha una progressiva “maturazione” o “carbonizzazione” che, in termini chimici è sinonimo di un progressivo arricchimento in carbonio o impoverimento di altri elementi.

ORIGINE DEL CARBON FOSSILE

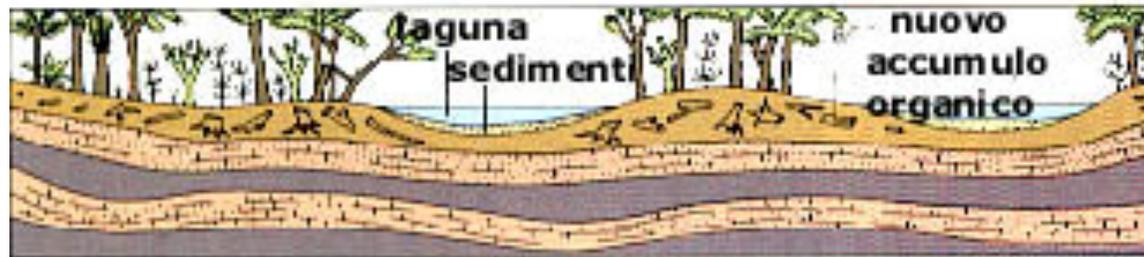
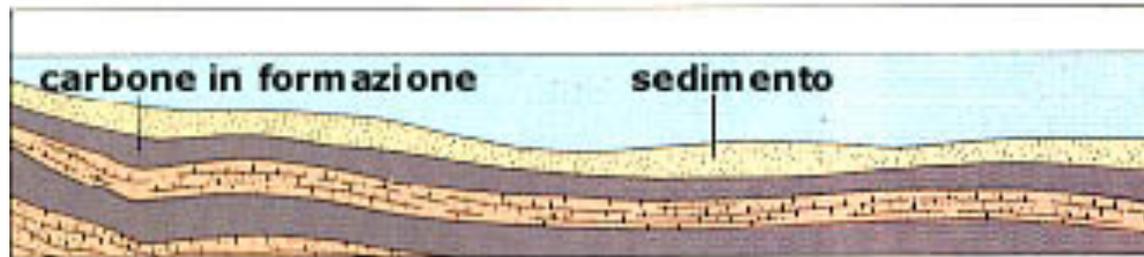
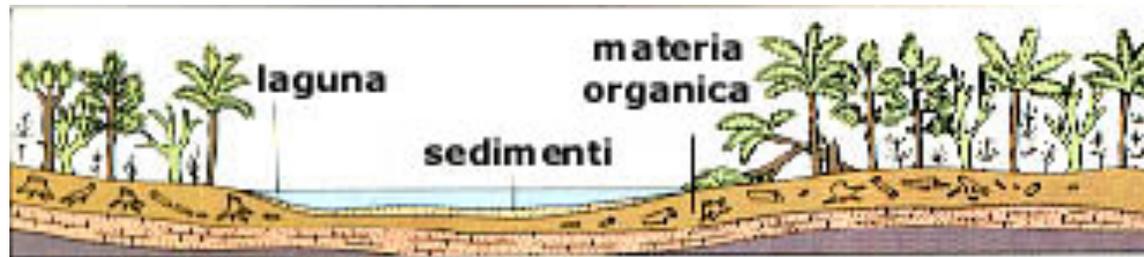
Quando questi accumuli vengono sepolti, inizia la fase di formazione del carbone che inizialmente sarà un fitto intreccio di resti vegetali chiamato **torba** dove le condizioni anaerobiche dell'ambiente impediscono l'ossidazione e la decomposizione batterica.

Con l'aumentare della profondità aumenta anche la temperatura e il materiale organico subisce una maturazione, cioè una eliminazione graduale dei componenti, aumentando sempre più la quantità di carbonio passando dalle **torbe** alle **ligniti**, ai **litantraci** fino alle **antraciti** dove il contenuto di carbonio raggiunge il 95% e quindi il suo potere calorifico è molto più alto.

Il processo che porta dalla pianta vegetale alla formazione di antracite naturalmente è lunghissimo e può richiedere diversi milioni di anni, se non centinaia di milioni per la sua attuazione.

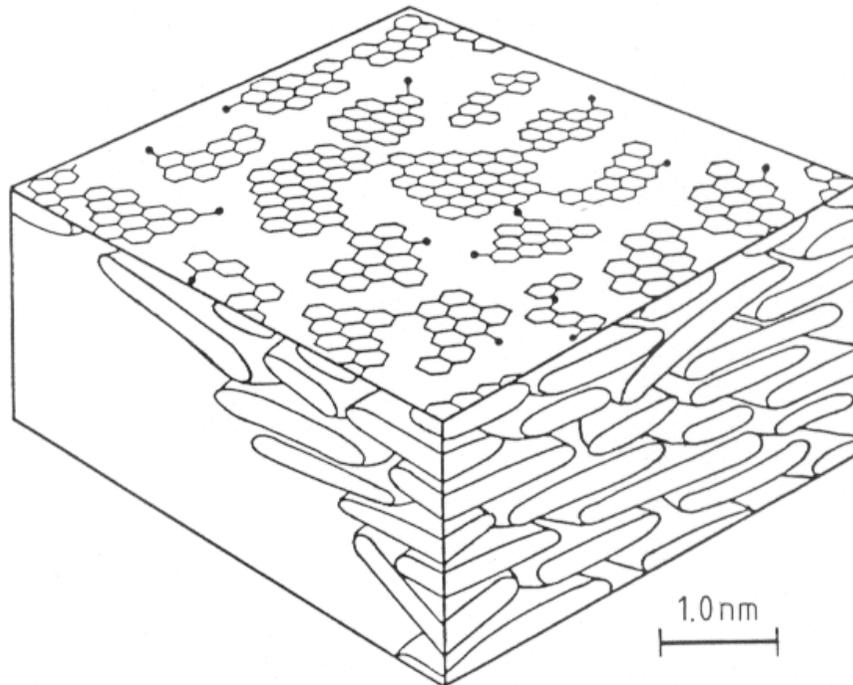
Nel caso che movimenti tettonici riportino il materiale in superficie il processo di maturazione del carbone si arresta immediatamente e il materiale inizia a degradarsi.

ORIGINE DEL CARBONE FOSSILE



ORIGINE DEL CARBON FOSSILE

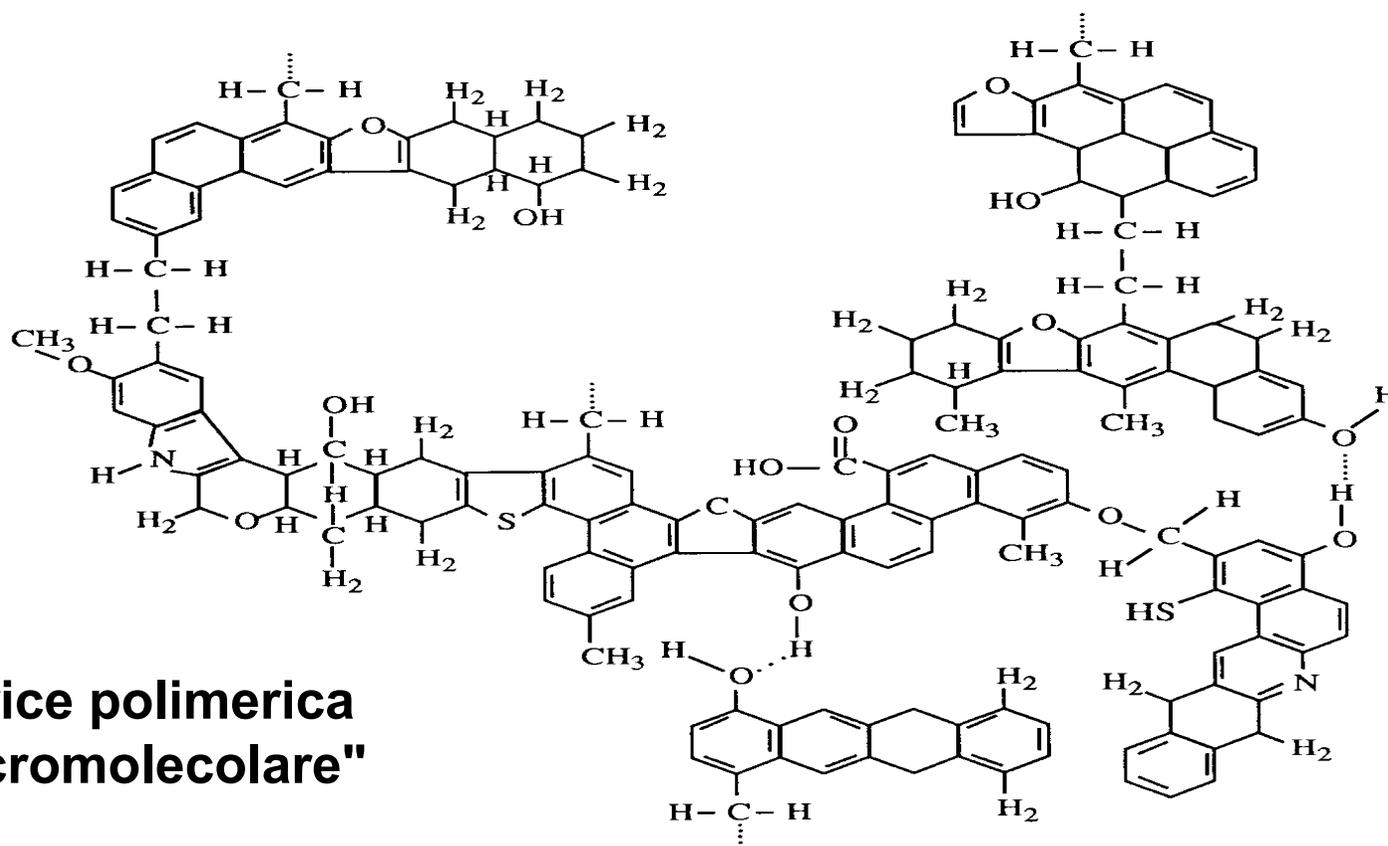
Il **Carbone fossile** è una sostanza eterogenea di sedimentazione
È una "**Roccia organica**" formatasi da residui vegetali



Il carbone si presenta
con struttura lamellare,
simile alla grafite

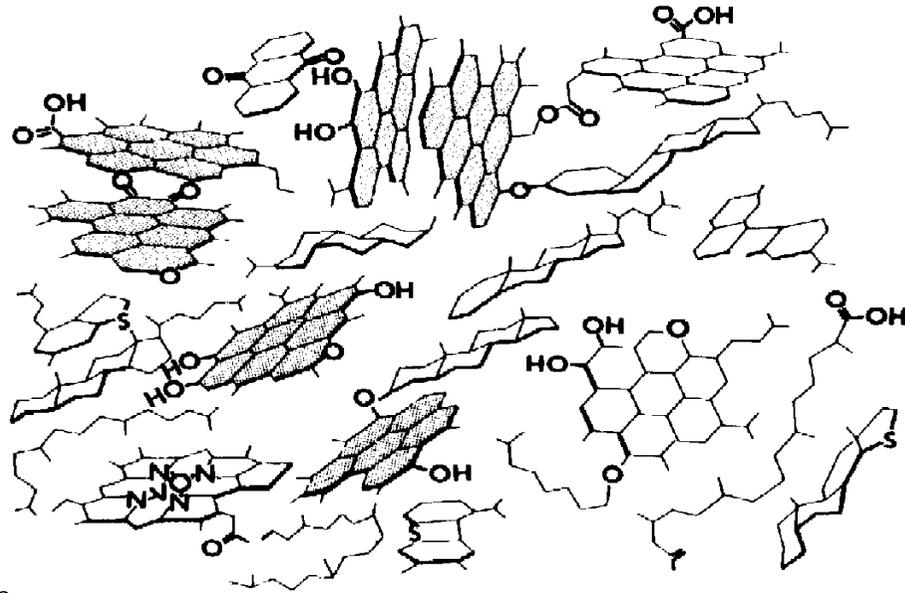
Macromolecola del Carbone

Dal punto di vista chimico, il carbone è costituito da una matrice polimerica all'interno della quale è dispersa una fase mobile intrappolata o debolmente legata alla matrice attraverso legami idrogeno o interazioni di tipo Van der Waals.

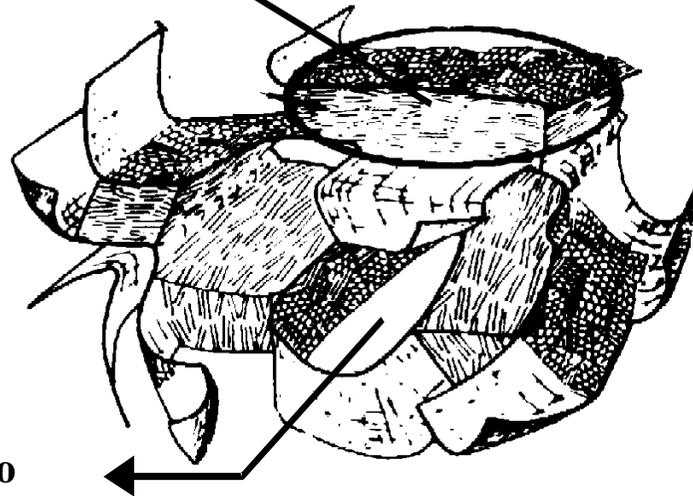


**Matrice polimerica
"macromolecolare"**

POROSITA' DELLA STRUTTURA



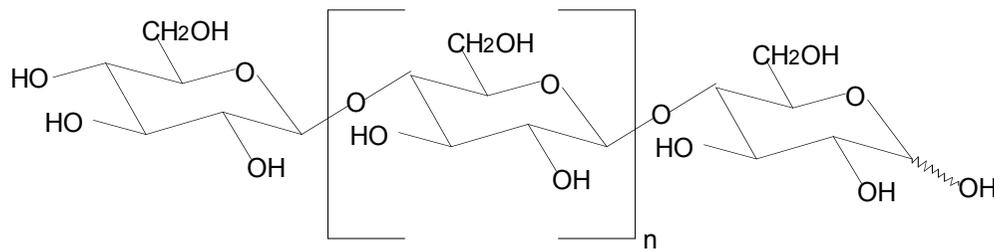
Parete
(10 μm)



L'unione di blocchi elementari
porta alla creazione di cavità

Poro

BIOMASSE: cellulosa, emicellulosa e lignina

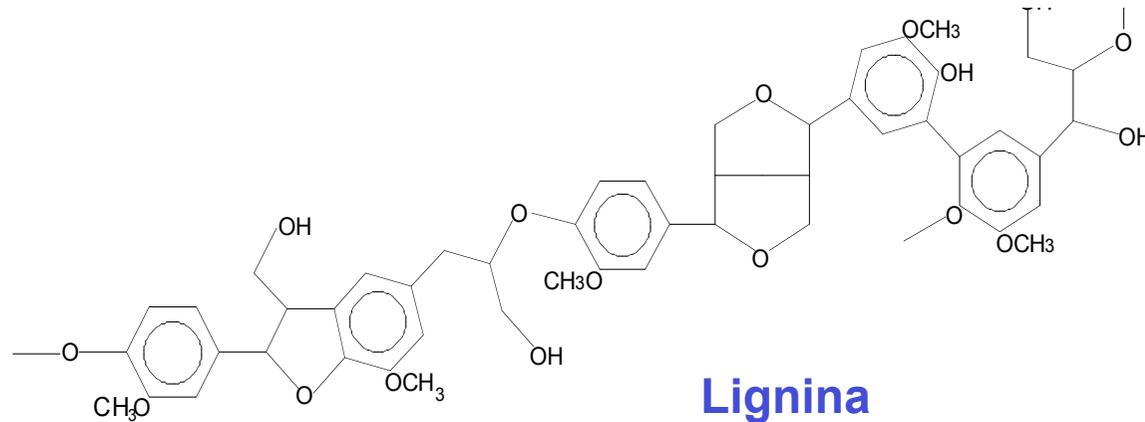


Cellulosa



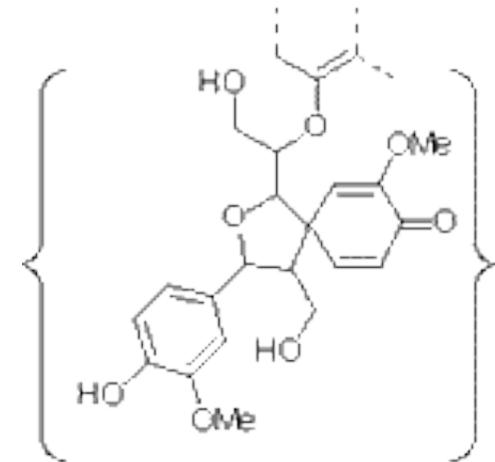
- **polimeri:** grandi (macro-)molecole che comprendono unità o combinazioni di unità che si ripetono (**monomeri**), normalmente in catene che danno origine a fibre
- polimeri naturali organici, p.e. la cellulosa, : ~10,000 unità monomeriche (glucosio) per polimero, il più abbondante polimero naturale
- **La cellulosa** è il maggiore costituente della biomassa lignocellulosica (30-60% in peso). L'instaurarsi di legami ad idrogeno tra le catene determina la formazione di domini cristallini che impartiscono resistenza ed elasticità alle fibre vegetali. In natura si trova allo stato puro solo nelle piante annuali come cotone e lino, mentre nelle piante legnose è sempre accompagnata da emicellulosa e lignina.

BIOMASSE: cellulosa, emicellulosa e lignina



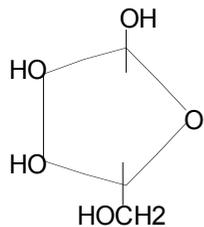
- maggiori composti aromatici nelle piante
- polimerico
- non presente nei tessuti animali
- insieme alla cellulosa = “legno”
- **La lignina**, è uno dei costituenti principali dei vegetali poiché ne rappresenta il 10-30% della massa, in dipendenza della specie. La sua principale funzione consiste nel legare e cementare tra loro le varie fibre per conferire compattezza e resistenza alla pianta.

Tipico monomero



BIOMASSE: cellulosa, emicellulosa e lignina

L'emicellulosa costituisce il 10-40% della biomassa lignocellulosica, si presenta come un polimero misto, relativamente corto (da 10 a 200 molecole) e ramificato, formato sia da zuccheri a sei atomi di carbonio (glucosio, mannosio, galattosio) sia da zuccheri a cinque atomi di carbonio (xilosio e arabinosio). Alla presenza dell'emicellulosa si devono alcune importanti proprietà delle fibre, la principale è quella di favorire l'imbibizione delle fibre, quando è presente l'acqua, che ne provoca il rigonfiamento. L'emicellulosa presenta proprietà adesive, pertanto tende a cementare o a diventare di consistenza cornea con la conseguenza che le fibre diventano rigide e si imbibiscono più lentamente.



Xilosio costituente
Dell'**emi-cellulosa**

Estratti (a basso peso molecolare)

- solventi organici (terpeni, grassi, cere e fenoli)
- acqua calda (tannini e sali inorganici)

Altri costituenti

proteine, zuccheri semplici, amido,
acqua, ceneri ...

BIOMASSE

SPECIE	ESTRATTI	LIGNINA	CELLULOSA	EMICELLULOSA
Abete	2,70	29,10	38,80	28,50
Pino silvestre	3,50	27,70	40,00	28,50
Larice	1,80	26,80	41,40	29,60
Acero rosso	3,20	25,40	42,00	28,90
Faggio	1,20	24,80	39,40	33,30
Betulla	3,20	22,00	41,00	32,40
di bosco				
Betulla	2,60	21,40	39,40	34,50
da carta				
Eucalipto	2,80	31,30	45,00	19,20
Acacia	1,60	20,80	42,90	33,60
Paglia di grano	7,40	16,40		54,60
Buccia di olive	8,70	28		37
Chicchi d'uva	15,60	30,40		34,30
Pula del riso	8	14,30		48,60

Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A28, pag. 315.

C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo, G. Rea, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1999), 38, pp. 2216-2224.

BIOMASSE: composizione e potere calorifico

	C	O	H	N	S	Potere calorifico [MJ/kg]
Cellulosa	44	49,5	6	<0,01	0,03	17.3
Emicellulosa	39,9	n.d.	6,1	0,007	0	
Lignina	67,4	26,3	6,2	n.d.	0,2	26.7

Materiale Volatile anche oltre il 90%

Potere calorifico del legno: circa **20 MJ/kg**

Riduzione di circa 0.20 MJ per ogni punto % di ceneri

Aumento di circa 0.39 MJ per ogni punto % di C

Limite per combustione autosupportata: 65% di umidità

TRASFORMAZIONI DEL CARBON FOSSILE

I cambiamenti intramolecolari che avvengono nel processo naturale di invecchiamento del carbone, possono essere sintetizzati in due punti:

1) carbonizzazione dei materiali combustibili giovani contenenti ancora cellulosa e lignina: questo processo prevede cambiamenti delle catene laterali senza modifiche nelle strutture aromatiche;

2) carbonizzazione dei fossili bituminosi: oltre ad una distruzione delle catene laterali, si verifica una radicale modifica delle strutture aromatiche, con condensazione spinta degli anelli aromatici con conseguente eliminazione di gran parte dell'idrogeno.



TRASFORMAZIONI DEL CARBON FOSSILE

I cambiamenti di composizione fra i prodotti di rango meno elevato, passando dalla torba ai carboni bituminosi, sono improntati al graduale ottenimento di una più forte stabilità dei legami.

Questi prodotti hanno una buona distribuzione spaziale delle unità costitutive, con forti legami tra di esse (legami di Ossigeno, di Idrogeno ed intramolecolari: una azione notevole svolgono i gruppi elettroattivi contenenti ossigeno, come ad esempio i fenoli).

I cambiamenti successivi, dai carboni bituminosi a quelli di più alto rango, iniziano con un indebolimento della forza dei legami e riduzione delle caratteristiche di coesione del materiale. Nel contempo si ha una sensibile riduzione della densità.

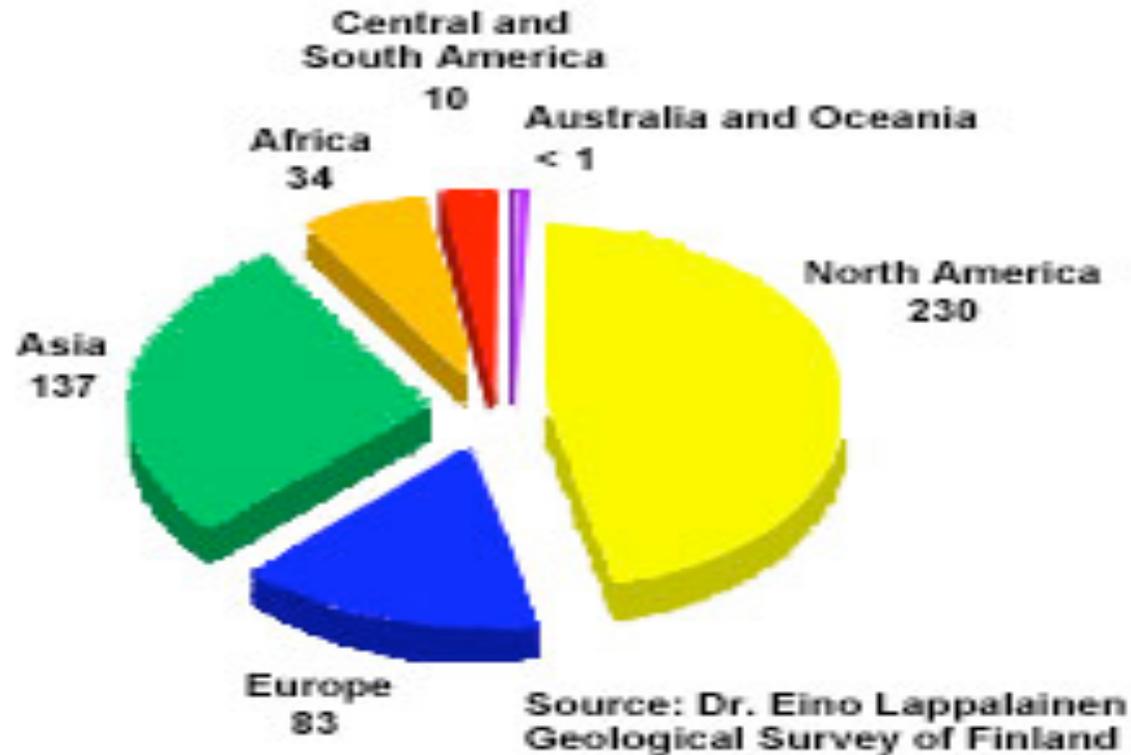
TRASFORMAZIONI DEL CARBON FOSSILE

Procedendo nel processo di maturazione (carboni fortemente bituminosi) si verifica una forte tendenza alla perdita dei gruppi funzionali superficiali ed il raggiungimento di una configurazione spaziale con legami atti a facilitare lo stato plastico se sottoposti a riscaldamento. La densità e le caratteristiche di coesione di questi materiali sono scarse.

Muovendo da questi carboni verso quelli a basso contenuto in sostanze volatili (antraciti), il processo di invecchiamento porta di nuovo ad un addensamento ed ad un consolidamento della struttura spaziale con legami aromatici molto forti. La densità è maggiore rispetto ai carboni di rango immediatamente inferiori.

Ulteriore consolidamento comporta la totale distruzione dei legami ancora presenti tra alcuni anelli aromatici con la conseguente perdita di idrogeno ed ossigeno (grafite), assumendo una struttura a nido d'ape. La percentuale di carbonio è $\approx 100\%$. Questo processo avviene quando il carbone, per eventi geomorfologici, è stato sottoposto a forti pressioni ed alte temperature.

Distribuzione di aree umide (milioni di ettari)



La torba è un materiale abbondante, largamente disponibile e relativamente facile da ottenere.

Approssimativamente 1.5% della superficie terrestre è ricoperta dalla torba (i depositi più estesi si trovano nella parte settentrionale dell'emisfero nord).

Il Canada e gli stati dell' USSR contengono circo l'80% del totale. Negli US, l'Alaska ha la più estesa area ricoperta da torba, seguita dal Minnesota, Michigan e Wisconsin.

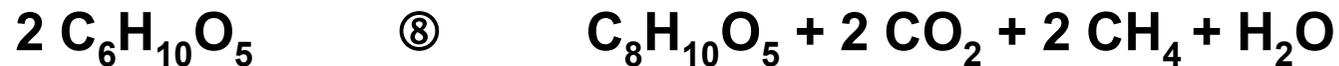
Tipi di Carboni

TORBA

E' la prima fase del processo di carbonizzazione delle biomasse sepolte in ambiente anaerobico. Quando viene seccata la torba brucia facilmente, il suo contenuto di carbonio è del 50% circa.

Due molecole di cellulosa ($C_6H_{10}O_5$) si degradano

ad acido umico ed altri composti ($C_8H_{10}O_5$) con formazione di CO_2 e CH_4 :



La velocità di formazione è di circa 0.03cm/anno

(sorgente energetica non propriamente rinnovabile).

Contiene fino all'80-90% di acqua libera

(necessita di essiccamento prima dell'utilizzo).



Tipi di Carboni

LIGNITI

Col passare del tempo e l'aumentare della copertura, la torba è disidratata e pressata. Reazioni chimiche del materiale vegetale provocano un aumento del tenore di carbonio e la torba si trasforma in lignite, un morbido materiale color bruno-nero, simile al carbone, con un tenore di carbonio del 70 % circa.



Tipi di Carboni

LIGNITI

In generale le ligniti traggono la loro origine da piante arborescenti od arboree.

Secondo l'aspetto le ligniti si distinguono in:

- **NERE, BRUNE, TERROSE**: più compatte di colore scuro tendente al nero;
- **XILOIDI**: mantengono evidente la struttura del legno o delle parti dei vegetali da cui sono formate;
- **PICEE**: compatte, per urto si spaccano con fratture concoidi e spesso si confondono con il litantrace;
- **BITUMINOSE o SCISTOSE**: dure, stratificate ed untuose al tatto;
- **TORBOSE**: formatesi da residui più minuti di vegetali e presentano una grande somiglianza con la torba.

Appena estratte possono contenere anche il 50-60% di acqua che si elimina facilmente, per esposizione all'aria, riducendosi al 30-10%.

Tipi di Carboni

LITANTRACI

A temperature elevate, come quelle che si registrano a grandi profondità, attraverso la "carbonizzazione" la lignite diventa lignite nera e quindi litantrace bituminoso, con un tenore di carbonio dell' 80/90%



Tipi di Carboni

LITANTRACI

I litantraci sono i carboni più importanti, perché di più vasto consumo e utilizzazioni diverse, in funzione del loro contenuto in materie volatili e del loro potere agglomerante:

gas illuminante o di uso domestico (attualmente sostituito dal metano);

- coke per le acciaierie come agente riducente;
- centrali termoelettriche;
- inceneritori (co-combustione).

CARBONIO,% (daf)	VARIETÀ	MATERIE VOLATILI,%	COKE
<80	Carboni magri a lunga fiamma	>40	Incoerente o appena agglutinato
80 - 85	Carboni grassi a lunga fiamma	25 - 40	Agglomerato, poroso, ben agglutinato
85 - 90	Carboni grassi a corta fiamma	14 - 25	Agglutinato poco poroso
90 - 93	Carboni magri a corta fiamma	<14	agglutinato o appena incoerente

Tipi di Carboni

ANTRACITI

Man mano che aumenta il grado di carbonizzazione, il carbone diventa più duro e più brillante e il tenore di carbonio e il potere calorifico aumentano. L'antracite ha un contenuto di carbonio fino al 98%



Tipi di Carboni

ANTRACITI

L'antracite è un carbone fossile formatosi nel paleozoico, contenente circa il 93 – 98% di carbonio.

È nero, compatto, lucente brucia con fiamma cortissima, per la quasi totale assenza di materie volatili ed è dotato di elevato potere calorifico. Il contenuto di materie volatili non è mai superiore al 8 – 10%.

È duro e compatto: per percussione si frantuma in pezzi abbastanza minuti.

L'antracite non ha potere agglomerante.

Tipi di Carboni

	Carbonio	Comp.volatili + ceneri	Potere calorifico
Antracite	92 % - 98 %	2 % - 8 %	7200 – 8000 Kcal/Kg
C. bituminoso	69 % - 92 %	8 % - 31 %	4600 – 7200 Kcal/Kg
Lignite	Oltre 69 %	Oltre 31 %	Oltre 4600 Kcal/Kg

	Carbonio	Idrogeno	Ossigeno	Azoto
Legno	50 %	6%	43%	1%
Torba	59%	6%	33%	2%
Lignite	69%	5.5%	25%	0.5%
Litantrace	82%	5%	12.5%	0.5%
Antracite	95%	2.5%	2.5%	Tracce
Grafite	98%	1%	Tracce	Tracce

RANGO

Lignitici

- poco pregiati
- molti volatili ($H/C = 1$)
- formano fuliggine
- PC = 16 kJ/g

Sub-bituminosi

- possono autoincendiarsi
- PC = 23 kJ/g

Bituminosi

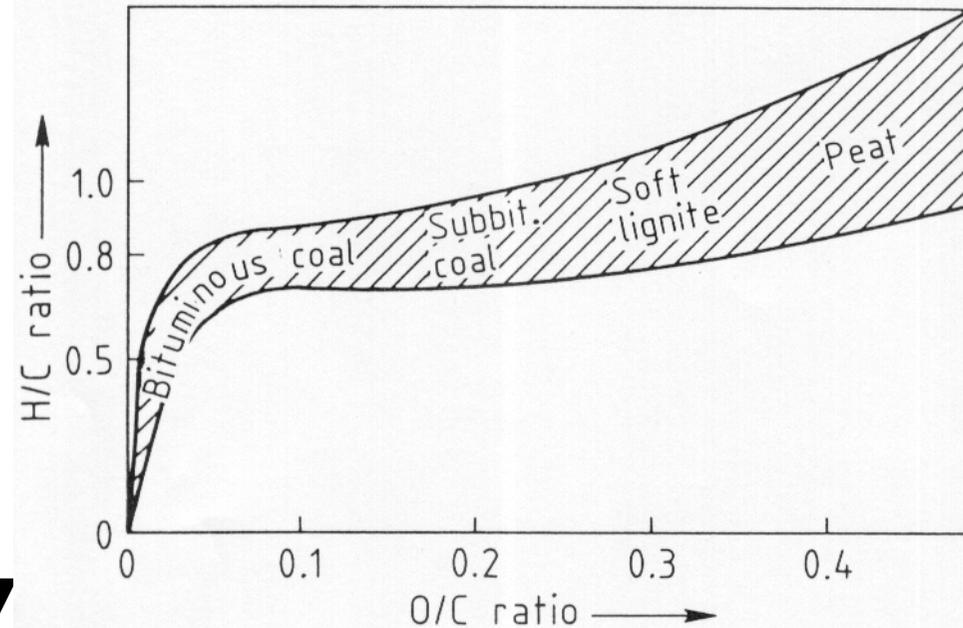
- Molto comuni
- pochi volatili -fiamma pulita
- PC = 32 kJ/g

Antracite

- pochi volatili ($H/C = 0.3$)
- PC = 32 kJ/g

Livello di CARBONIFICAZIONE o di MATURAZIONE DEL CARBONE

Carbonio Fisso,
Materia Volatile,
Potere Calorifico



Il grado del carbone (non il rango) è un indice del contenuto di cenere, zolfo ed altri contaminanti. Il carbone ha densità di $1.1-1.3 \text{ kg/dm}^3$. Particelle fini si separano dalle impurezze e minerali presenti. Si migliora cioè il grado del carbone con lavaggi, frantumazione e separazioni per gravità e flottazione.

Classificazione Internazionale del carbone

- L'elevata quantità o la particolare composizione delle ceneri può determinare problemi di fouling o di slagging delle apparecchiature, difficoltà nella rimozione del particolato, un volume maggiore di residui solidi da conferire in discarica e una riduzione del potere calorifico e della perdita di calore latente.
- La tendenza delle particelle ad agglomerare si misura, invece, con una prova standard da cui si ricava lo FSI (free swelling index) delle particelle e l'indice di ROGA.
- Un valore elevato dell'umidità intrinseca (la frazione di H₂O "legata" che non può essere allontanata mediante semplice essiccamento) determina valori di LHV più bassi, in quanto una parte del calore sviluppato dalla combustione è perduto come calore latente di evaporazione di H₂O.
- Se la quantità di volatili rilasciata è scarsa, il calore prodotto dalla combustione dei medesimi può non essere sufficiente a sostenere la combustione che risulta molto più lenta per l'elevata quantità di char. Viceversa, la presenza di volatili in eccesso può determinare problemi di ignizione e di stabilità di fiamma: infatti, quando nella fase di devolatilizzazione si libera velocemente una considerevole quantità di volatili, questi possono creare nei dintorni della particella un'atmosfera riducente, inadatta al mantenimento della combustione.
- Il contenuto di carbonio fisso e l'LHV sono indicativi del grado di fossilizzazione del carbone (rank), crescente nella serie da lignite a meta-antracite.

Classificazione Internazionale del carbone

CLASSIFICAZIONE INTERNAZIONALE DEI CARBONI (ASTM D 388a)

CLASSE	GRUPPO	CARBONIO FISSO (FC), % (a)	MATERIE VOLATILI (VM),% (a)	POTERE CALORIFICO INFERIORE (LHV), Btu/lb(a)	POTERE AGGLOMERANTE
I - ANTRACITE	1 - Meta Antracite	> 98	<2		Non agglomerante
	2 - Antracite	92 - 98	2 - 8		Non agglomerante
	3 - Semi Antracite	86 - 92	8 - 14		Non agglomerante (b)
II -BITUMINOSO	1 - Basso Volatile	78 -86	14 - 22		Generalmente agglomerante (c)
	2 - Medio Volatile	69 - 78	22 - 31		
	3 - Alto Volatile A	< 69	>31	? 14000 (1)	
	4 - Alto Volatile B			13000 - 14000 (1)	
	5 - Alto Volatile C			11500 - 13000 10500 - 11500	Agglomerante
III - SUB - BITUMINOSO	1 - Sub - Bituminoso A			10500 - 11500	Non agglomerante
	2 - Sub - Bituminoso B			9500 - 10500	
	3 - Sub - Bituminoso C			8300 - 9500	
IV - LIGNITI	1 - Lignite A			6300 - 8300	Non agglomerante
	2 - Lignite B			<6300	

(a) Calcolato su base secca e privo delle ceneri

(b) Nel caso fosse agglomerante deve essere inserito nella classe II, gruppo1.

(c) Nella classe II possono essere presenti carboni non agglomeranti a prescindere dal gruppo di appartenenza.

(1) Dei gruppi Alto Volatili possono esistere tre differenti categorie: agglomeranti e consistenti, agglomeranti e non consistenti e non agglomeranti e consistenti

(2) Determinato sul campione contenente solo l'acqua intrinseca.

NOTA: 1 Btu/lb = 0.5555kcal/kg

Da quanto detto in precedenza, i carboni migliori sono quelli con rank intermedio (bituminosi e sub-bituminosi).

PEZZATURA

In commercio i carboni fossili vengono distinti oltre per le caratteristiche chimico-fisiche anche per la pezzatura:

- **Tout venant: così come vengono estratti dalla miniera;**
- **Grigliati:**
 - 150 – 50mm (dimensioni *arancia*);**
 - 50 – 25mm (dimensioni *noce*);**
 - 25 - 5mm (dimensioni *pisello*);**
- **Polvere di carbone: granuli <3mm.**

TRATTAMENTI

PURIFICAZIONE

Il mercato richiede che il carbone abbia un'elevata purezza e qualità. Subito dopo l'estrazione il carbone è una miscela di frazioni di diversa grandezza contenenti impurezze come roccia e sporcizia. Dunque è necessario uno stadio di preparazione noto anche come “beneficiation”, in cui il carbone grezzo è suddiviso in una serie di prodotti puliti, uniformi e classificati pronti per la vendita.

In alcuni casi il carbone grezzo possiede un'elevata qualità tale da soddisfare le richieste dei consumatori: dunque non è necessaria la “beneficiation” e il carbone può essere semplicemente frantumato e setacciato affinché si ottenga il prodotto specifico.

Se il carbone grezzo non è di elevata qualità, una serie di separazioni fisiche sono applicate nel lavaggio e nella preparazione del carbone.

TRATTAMENTI

PROCEDURA 1: Dopo la sua frantumazione viene separato in varie frazioni in base alla grandezza: il materiale più grande (pezzi da 10 a 150 mm) è di solito sottoposto ad una separazione mediamente densa, durante la quale il carbone è separato dalle altre impurità facendolo flottare in un serbatoio contenente un liquido di adatta gravità specifica (solitamente una sospensione di magnetite finemente macinata).

Il carbone essendo più leggero flotta e viene separato, mentre la roccia più pesante e le altre impurezze affondano e sono rimosse come residui.

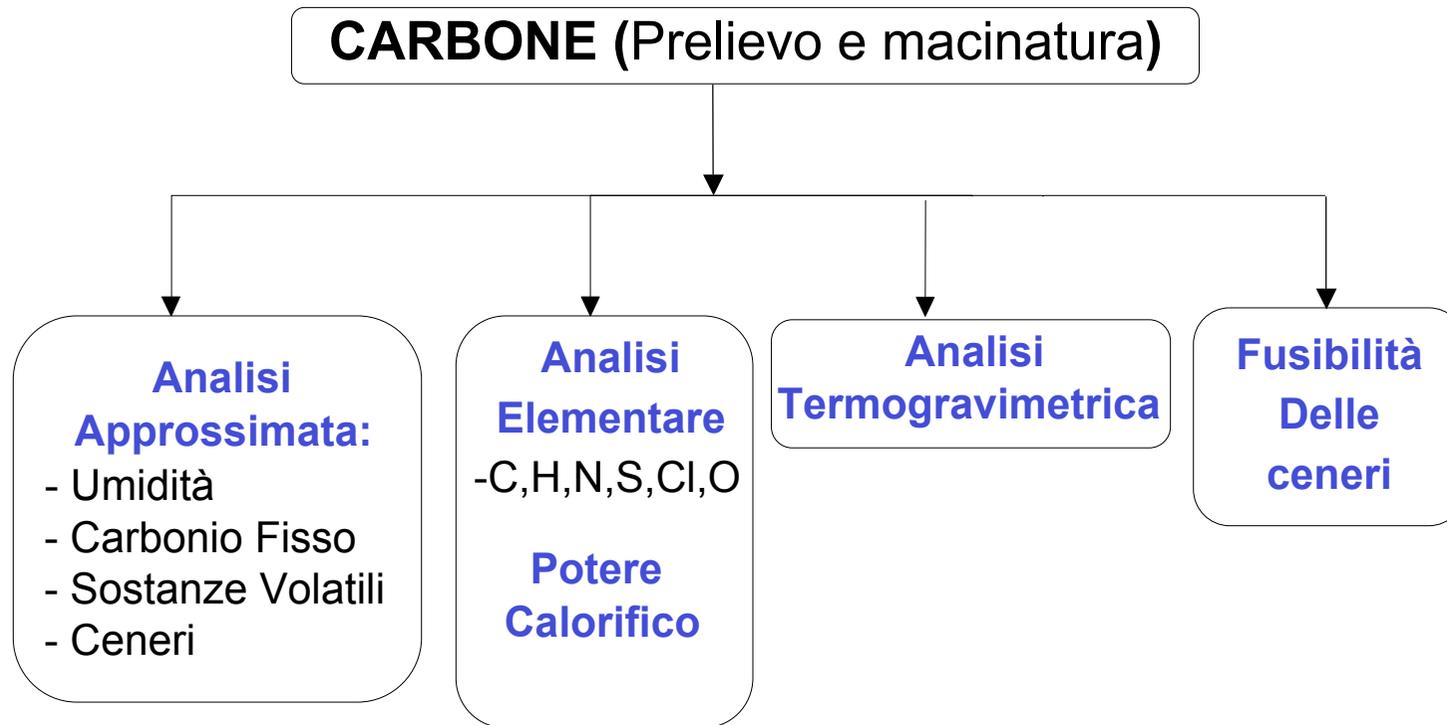
PROCEDURA 2: si basa sulle diverse proprietà superficiali del carbone e dei residui. Nella “froth flotation” le particelle di carbone sono rimosse in una schiuma prodotta dall’aria insufflata in un bagno d’acqua contenente reagenti chimici. Le bolle attirano il carbone e non i residui e vengono scremati per recuperare le particelle fini di carbone.

Si ottengono così tre prodotti:

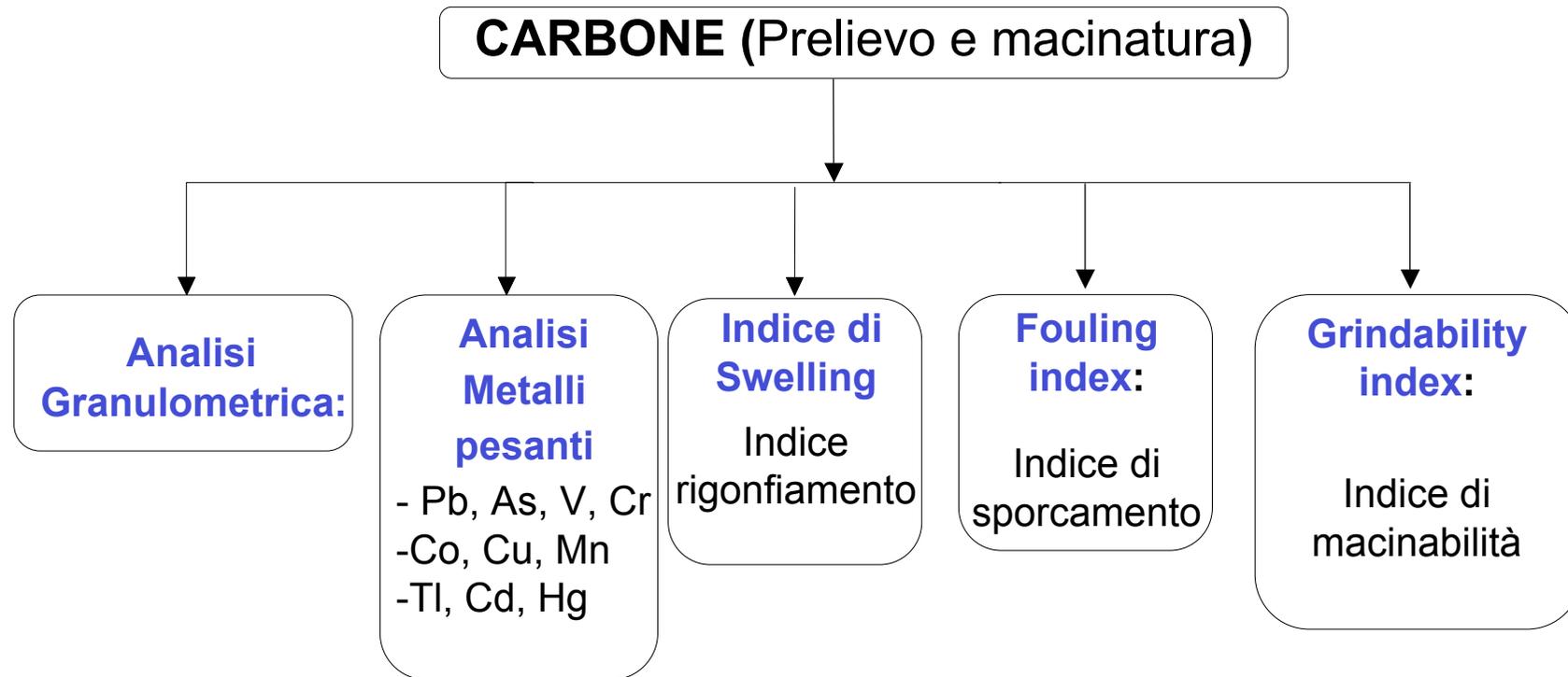
- Lavati propriamente detti: molto leggeri ($\rho = 1150 - 1400\text{kg/m}^3$);
- Classe mista: $\rho = 1400 - 1700\text{kg/m}^3$;
- Sterile: $\rho = > 1700\text{kg/m}^3$. Materiale di piccole dimensioni che viene compresso ricavandone delle *mattonelle* che trovano impiego nei cementifici.

Il lavaggio, oltre a diminuire il tenore delle ceneri, riduce anche quello dello zolfo piritico.

ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE



ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE



ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

Analisi Immediata:

L'analisi immediata definisce:

- contenuto di umidità – volatili – carbonio fisso – contenuto di ceneri.

I dati sono usualmente riportati su base secca.

- Contenuto di umidità (%) = $100 - m_d$

moisture free or dry basis (m_d)

- Materie volatili (%) = $(m_d - m_c) / m_d \times 100$

- Contenuto di ceneri (%) = $m_a / m_d \times 100$

- Carbonio fisso (%) = $100 - \text{materie volatili (\%)} - \text{contenuto di ceneri (\%)}$

La perdita di peso durante la devolatizzazione dipende dalla temperatura e dalla velocità di riscaldamento.

ANALISI IMMEDIATA

Umidità

Circa 10g di carbone, macinati fino alla dimensione $<0.1\text{mm}$, vengono lasciati ad essiccare all'aria, in ambiente il più possibile secco, fino a quando il suo peso non divenga costante (meno di 1mg/h di variazione).

La differenza di peso tra il campione iniziale e quello finale danno la percentuale di umidità assorbita (libera) del carbone.

In un pesafiltro preventivamente essiccato e pesato, si pesa circa 1g del campione essiccato all'aria e posto in stufa a $105 - 110^{\circ}\text{C}$ per 1h. Trascorso tale tempo, si chiude il pesafiltro e lo si lascia raffreddare in un essiccatore in atmosfera anidra.

La differenza di peso consente di determinare l'umidità del campione espresso in percentuale.

ANALISI IMMEDIATA

Materie Volatili

1g di carbone ($d_p = 250\mu\text{m}$) è pesato in un crogiolo munito di coperchio e posto in una muffola (alla temperatura di 600°C) munita di un ingresso per una piccola portata di azoto e di un tubo di scarico per la fuoriuscita delle materie volatili.

Dopo 6 minuti alla temperatura di 600°C , la temperatura viene innalzata fino a 950°C e dopo altri 6 minuti a tale temperatura, il crogiolo viene estratto dal forno e messo a raffreddare in un essiccatore in atmosfera priva di umidità.

Dalla differenza di peso, si risale alla percentuale di materie volatili del carbone, sottraendo la percentuale di umidità.

ANALISI IMMEDIATA

Ceneri

Il crogiolo ed il suo contenuto di coke è reintrodotta nella muffola (alla temperatura di 950°C e in atmosfera ossidante). Dopo 1h, si estrae il crogiolo, lo si lascia raffreddare e, dopo pesata, si calcola la percentuale di ceneri.

LOI (Loss On Ignition)

Questa determinazione consente di distinguere il carbonio organico da quello inorganico. 1g di carbone ($d_p = 250\mu\text{m}$) è pesato in un crogiolo e posto in una muffola (alla temperatura di 500°C in atmosfera ossidante) per 4h. Trascorso tale tempo si raffredda e si pesa. Si ottiene il contenuto di ceneri del campione. Per determinare il contenuto del carbonio inorganico, il crogiolo ed il suo contenuto di ceneri è reintrodotta nella muffola (alla temperatura di 850°C). Dopo 1h, si estrae il crogiolo, lo si lascia raffreddare e, dopo pesata, si calcola la percentuale della perdita dovuta alla decomposizione del calcare.

ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

ANALISI ELEMENTARE

Per la determinazione delle percentuali di **Carbonio**, **Idrogeno**, **Azoto**, **Zolfo**, **Cloro** ed **Ossigeno** non esiste una normativa specifica, ma accantonati i tradizionali e superati metodi chimici, si ricorre all'analisi strumentale ed in particolare agli analizzatori elementari.

Esistono due tipi di analizzatori: quelli per la microanalisi e quelli per la macroanalisi.

I primi possono determinare il carbonio, l'idrogeno, l'azoto, lo zolfo, e, con un kit particolare, anche l'ossigeno direttamente. Il peso del campione da analizzare è di circa 1 – 2mg. Pertanto il campione deve essere ben macinato per renderlo il più omogeneo possibile.

Quelli per la macroanalisi rilevano o singolarmente ogni specie chimica o C, H e N simultaneamente utilizzando campioni anche di 0.2g.

ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

POTERE CALORIFICO

Il potere calorifico di un combustibile è la quantità di calore sviluppata dalla combustione completa di un grammo del combustibile in esame.

Il **Potere calorifico superiore (HHV)** può essere misurato in una bomba calorimetrica facendo reagire il combustibile con l'ossigeno e misurando il calore rilasciato ad una quantità nota di acqua.



ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

DETERMINAZIONE DIRETTA DEL POTERE CALORIFICO

CALORIMETRO DI BERTHELOT - MAHLER

PARTI COSTITUENTI:

1. Recipiente metallico a doppia parete riempito di acqua a temperatura ambiente e rivestito esternamente da materiale isolante per renderlo, quanto più possibile, adiabatico.
2. Recipiente cilindrico in ottone della capacità di 4l nel quale saranno alloggiate la bomba calorimetrica di Mahler, un termometro ed un agitatore ed infine sarà riempito con 2.2l di acqua distillata.
3. Bomba calorimetrica di Mahler che consiste in un'autoclave cilindrica di acciaio inox e della capacità di 650ml. Il coperchio di chiusura porta inferiormente i due elettrodi di cui uno, terminando ad anello, sostiene la capsulina contenente il campione da esaminare. Nel coperchio stesso è alloggiata una valvola per il carico dell'ossigeno e lo scarico dei gas di combustione.
4. Termometro di Beckmann diviso in 1/50 di grado che permette di apprezzare, con buona approssimazione, la variazione di temperatura.
5. Agitatore ad elica per uniformare la temperatura dell'acqua.

ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

POTERE CALORIFICO

L'analisi elementare da la composizione elementare, di solito su base secca **-db-**o su base secca e libera dalle ceneri **-daf-**.

I componenti base sono C, H, N, S, O.

Il **Potere calorifico superiore (HHV)** è calcolato dall'analisi elementare in questo modo:

$$\text{HHV (MJ/kg combustibile secco)} = (34.1 \text{ C} + 118 \text{ H} + 6.3 \text{ N} + 10.1 \text{ S} - 9.85 \text{ O}) / 100$$

dove C, H, N, S, O rappresentano le percentuali in peso di C, H, N, S, O nel combustibile.

Per ottenere il potere calorifico inferiore (**LHV**) bisogna sottrarre dal **HHV**, 637 kCal per ogni kg di acqua presente come umidità o prodotta in fase di combustione, da un kg di combustibile.

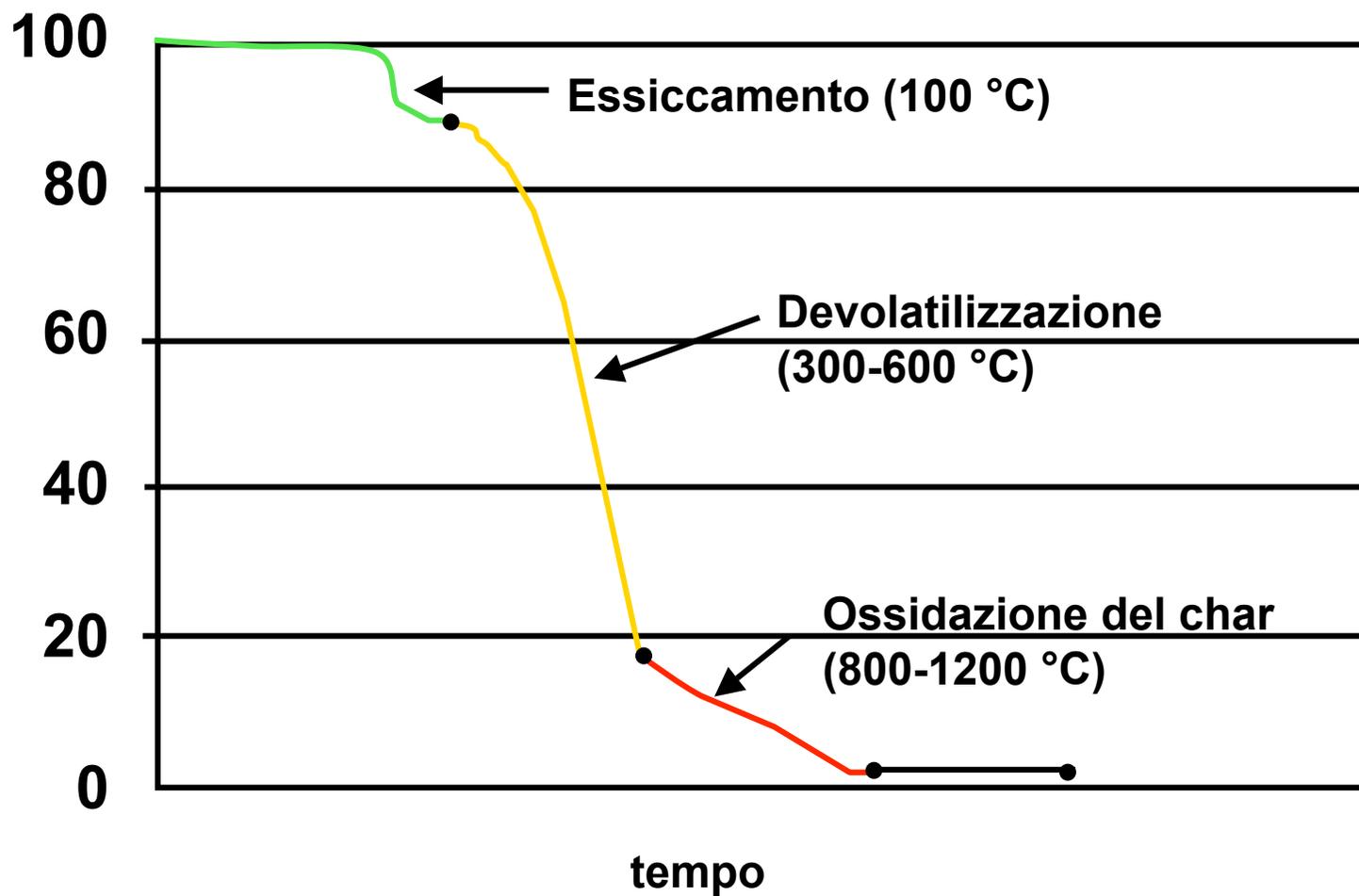
$$\text{LHV (MJ/kg dry fuel)} = [(34.1 \text{ C} + 118 \text{ H} + 6.3 \text{ N} + 10.1 \text{ S} - 9.85 \text{ O}) + 637 (\text{H} / 2)] / 100$$

$$\text{LHV (MJ/kg AR)} = [(34.1 \text{ C} + 118 \text{ H} + 6.3 \text{ N} + 10.1 \text{ S} - 9.85 \text{ O}) + 637 (\text{H} / 2 + \% \text{MOIST.})] / 100$$

ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

Analisi termogravimetrica

perdita % di peso del campione nel tempo



ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

Fusibilità delle ceneri

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

CARBONE: 3 – 5g; dimensioni: 250 μ m;
Combustione lenta fino alla temperatura di 800 – 900°C. Macinazione fino alla dimensione <74 μ m e successiva ulteriore ossidazione ad 850°C per 1h e 30'. Inumidire le ceneri con qualche goccia di una soluzione al 10% di destrina contenente lo 0.1% di acido salicilico e mescolare per ottenere una massa plastica. Pressare il campione nello stampo e poi lasciarlo asciugare all'aria.

PROVA

Il cono, insieme a quelli di riferimento, vengono messi in una muffola, munita di un foro per l'osservazione del processo e si inizia la fase di riscaldamento.

La muffola è anche dotata di un ingresso per gas in modo da poter operare sia in atmosfera riducente che ossidante.

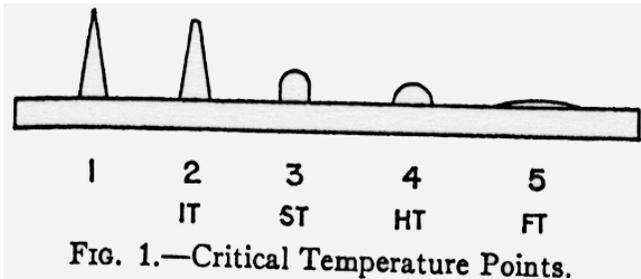


FIG. 1.—Critical Temperature Points.

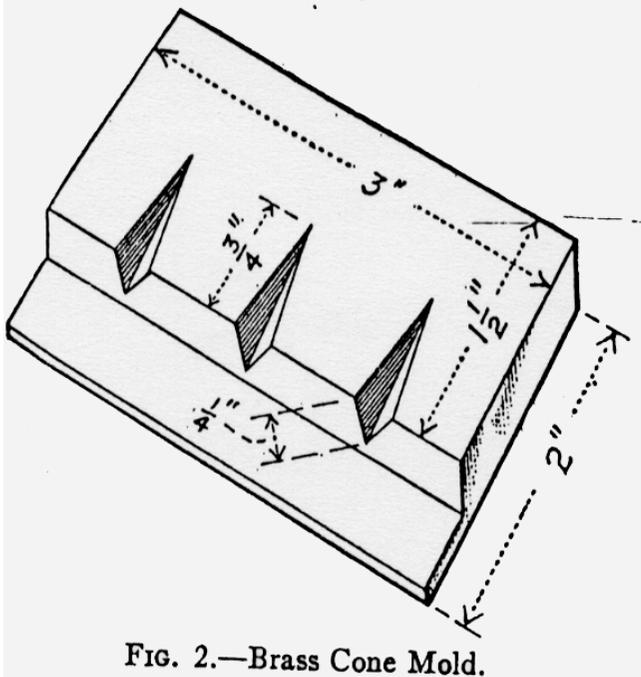
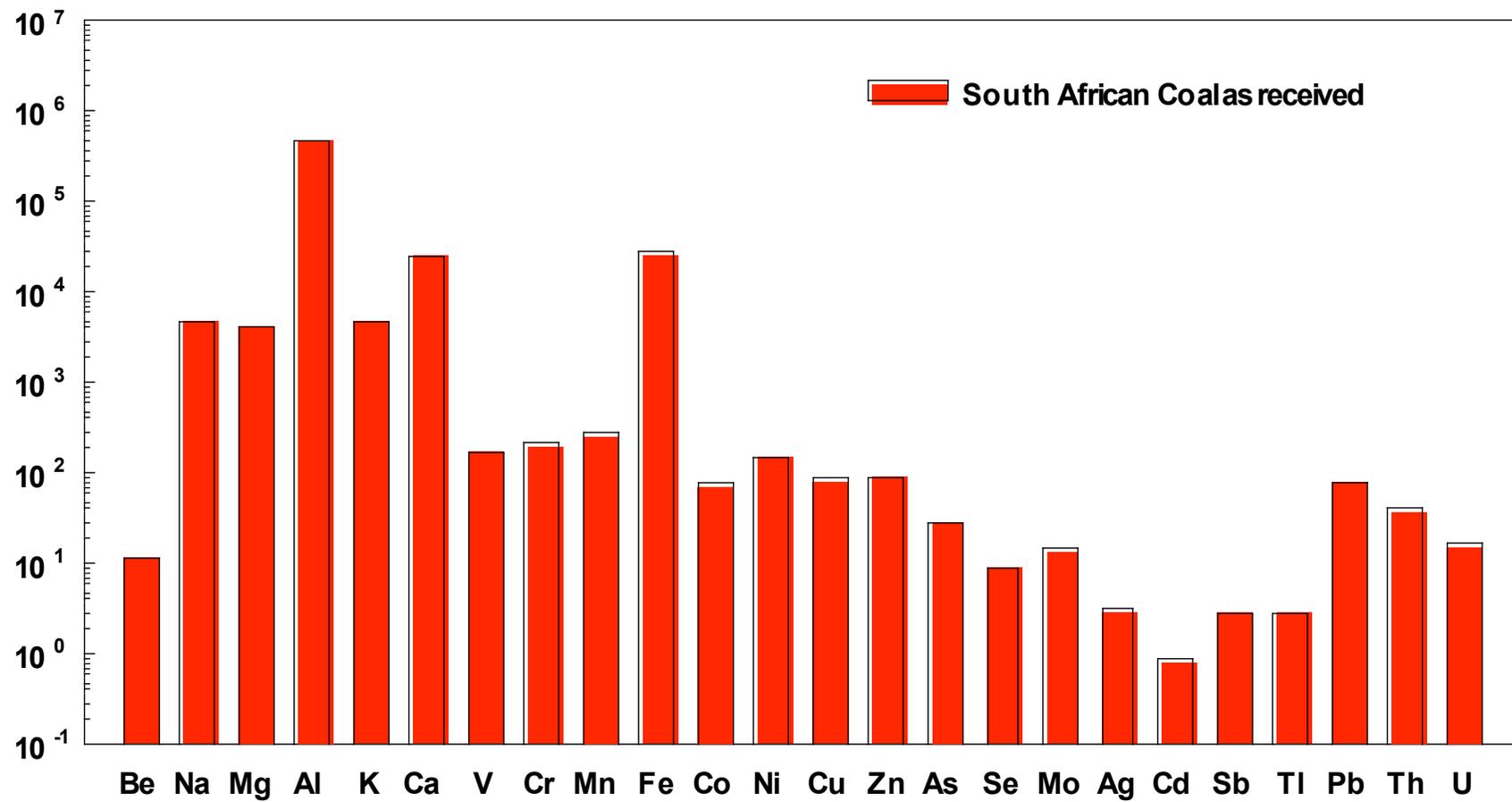


FIG. 2.—Brass Cone Mold.

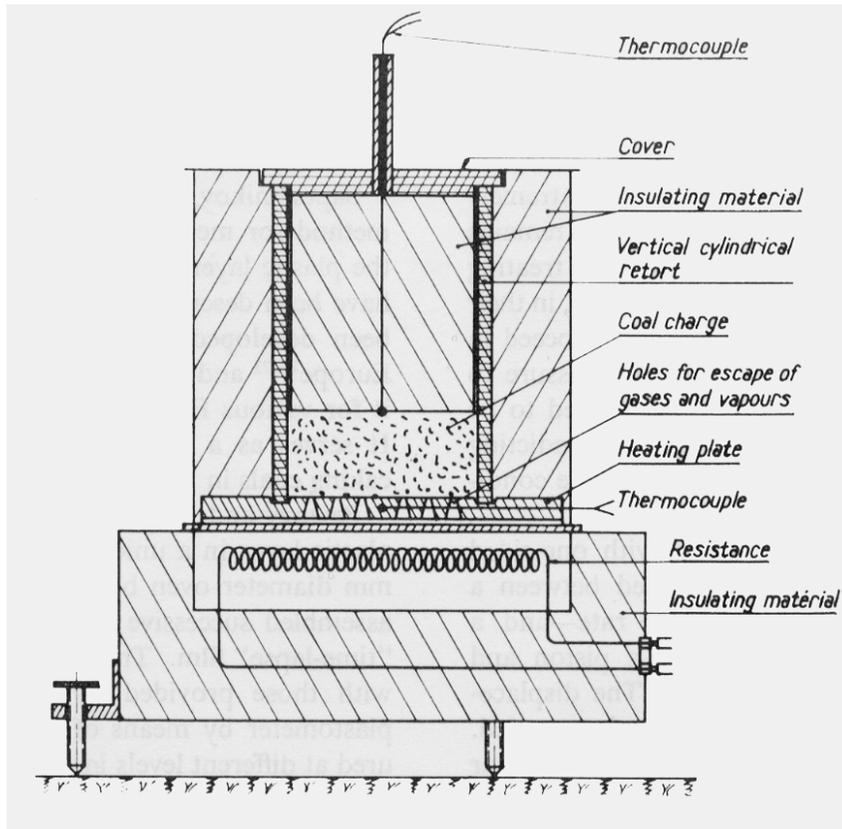
ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

Analisi metalli pesanti



ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

INDICE DI SWELLING



Crogiolo: di nichel o platino da 25 – 30ml

Peso del campione: $\approx 1\text{g}$

Dimensioni del carbone: $< 0.1\text{mm}$

Temperatura: $\approx 850^\circ\text{C}$

Atmosfera: inerte

CALCOLO: V_f/V_i dove V_f e V_i sono rispettivamente il volume del campione dopo riscaldamento e quello iniziale.

Molto più semplicemente l'indice libero di rigonfiamento si ottiene paragonando il "bottono" ottenuto con dei profili standard.

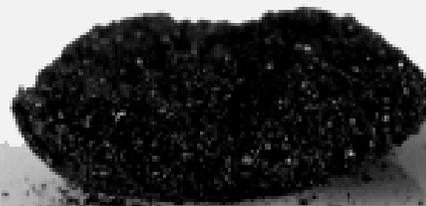
L'indice libero di rigonfiamento si misura su di una scala che va da 0 a 9.

ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

INDICE DI SWELLING

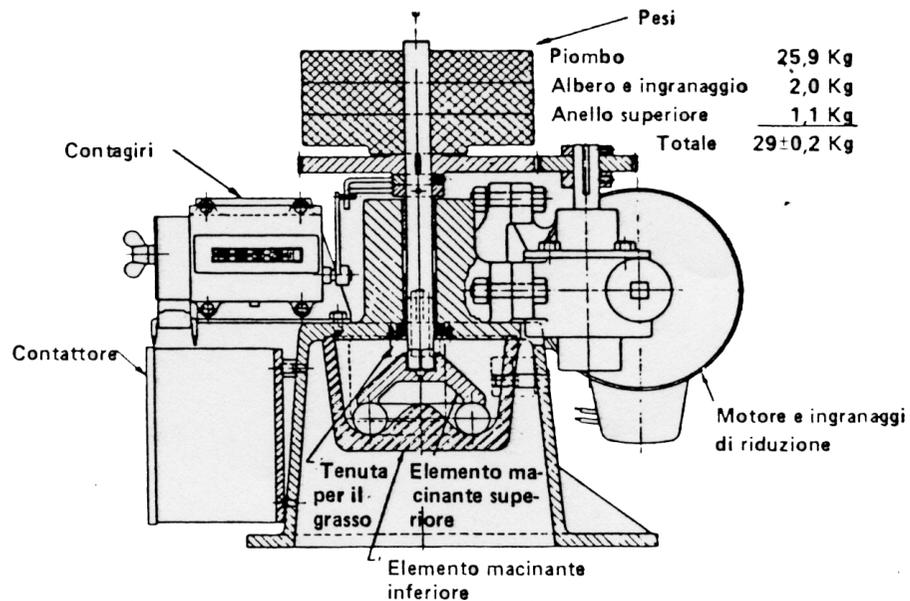
South African
bituminous coal

Marine Welsh
Coking coal



ANALISI TIPICHE CONDOTTE SUL CARBONE

INDICE DI MACINABILITA'



Campione: 50g

Dimensioni: 1.190 – 0.595mm

Numero di sfere: 8

Dimensioni delle sfere: 1''

Numero di giri: 60

Dim. del macinato: 0.074mm

Precisione pesata: 0.01g

L'indice di macinabilità è: $13 + 6.93W$

dove W è il peso del materiale stacciato $<74\mu\text{m}$ ovvero il peso iniziale meno quello della frazione $>74\mu\text{m}$.

Confronto fra carboni

	Bituminosi								
	Medio volatile			Alto volatile					
	S2C03 Sud-africano			ASH-1 USA Ashland			S2C19 Lignite spagnola		
	AR	DB	DAF	AR	DB	DAF	AR	DB	DAF
Analisi immediata									
Umidità	2.80	-	-	2.53	-	-	9.38	-	-
Materie volatili (VM %)	24.50	25.21	29.38	31.34	32.15	35.97	42.10	46.46	60.85
Carbonio fisso (FC %)	58.90	60.60	70.62	55.80	57.25	64.03	27.09	29.89	39.15
Ceneri (%)	13.80	14.20		10.33	10.60		21.43	23.65	
FR (fuel ratio = FC/MV)	2.40			1.78			0.64		
Analisi elementare									
Carbonio (%)	72.10	74.18	86.45	73.29	75.19	84.11	46.21	50.99	66.79
Idrogeno (%)	4.40	4.21	5.28	4.61	4.44	5.29	5.07	4.44	5.77
Azoto (%)	1.30	1.34	1.56	1.17	1.20	1.34	0.77	0.85	1.11
Zolfo (%)	0.50	0.51	0.60	0.80	0.82	0.92	1.12	1.24	1.62
Ossigeno (diff.,%)	-	5.96	-	-	7.75	-	-	18.80	-
Cloro (ppm)	93	96	112	1210	1241	1389	-	-	-
P.C.S. (Kcal/Kg)	6597	6787	7910	7197	7384	8259	4717	5205	6817
P.C.I. (Kcal/Kg)	6370	6553	7638	6370	6535	7310	4456	4917	6440
Analisi delle ceneri									
CaO (%)	6.73	6.92	8.07	0.50	0.51	0.57	11.33	12.50	16.38
MgO (%)	1.57	1.62	1.88	0.50	0.51	0.57	1.56	1.72	2.25
Na2O (%)	0.22	0.23	0.26	0.20	0.21	0.23	0.75	0.83	1.08
K2O (%)	0.66	0.68	0.79	2.10	2.15	2.41	2.60	2.87	3.76
Fe2O3 (%)	3.05	3.14	3.66	7.50	7.69	8.61	7.58	8.36	10.96
Al2O3 (%)	28.65	29.48	34.35	19.00	19.49	21.80	14.74	16.27	21.30
SiO2 (%)	54.69	56.27	65.58	65.40	67.10	75.05	47.50	52.42	68.65
TiO2 (%)	1.23	1.27	1.47	4.40	4.51	5.05	1.62	1.79	2.34
SO3 (%)	-	-	-	1.60	1.64	1.84	-	-	-

AR = As received

DB= Dry Basis

DAF= Dry Ash Free