

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Preparazione di miscele acqua-carbone**Studio sperimentale sull'influenza delle caratteristiche del carbone e delle variabili operative sulle proprietà reologiche delle miscele CW****R. Ciccu, C. Tilocca, G. Mei**



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Preparazione di miscele acqua-carbone

Studio sperimentale sull'influenza delle caratteristiche del carbone e
delle variabili operative sulle proprietà reologiche delle miscele CW

R. Ciccu, C. Tilocca, G. Mei

PREPARAZIONE DI MISCELE ACQUA-CARBONE
STUDIO SPERIMENTALE SULL'INFLUENZA DELLE CARATTERISTICHE DEL CARBONE E DELLE
VARIABILI OPERATIVE SULLE PROPRIETÀ REOLOGICHE DELLE MISCELE CW

R. Ciccu, C. Tilocca, G. Mei (Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali – DIGITA –
dell'Università di Cagliari)

Marzo 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



Università degli Studi di Cagliari

Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali

Contratto ENEA

PREPARAZIONE DI MISCELE ACQUA-CARBONE

STUDIO SPERIMENTALE
SULL'INFLUENZA DELLE CARATTERISTICHE DEL CARBONE
E DELLE VARIABILI OPERATIVE
SULLE PROPRIETA' REOLOGICHE DELLE MISCELE CW



Reponsabile della Ricerca:

Prof. Raimondo Ciccu

Gruppo di Ricerca:

Ing. Caterina Tilocca

Ing. Giovanni Mei

A – PARTE GENERALE

1. INTRODUZIONE

Il carbone è un combustibile fossile generato dalla trasformazione, sviluppatasi in tempi geologici e in ambiente riducente, di accumuli di sostanza organica vegetale in forme progressivamente più stabili e ricche di carbonio. Insieme al petrolio e al gas naturale il carbone costituisce ancora la principale fonte energetica dell'umanità e le riserve accertate ne garantiscono la disponibilità per almeno 200 anni ai ritmi di consumo attuali.

Tuttavia i combustibili fossili presentano numerosi svantaggi:

- Rilasciano prodotti di combustione inquinanti (ossidi di S e N, particolato, composti vari di origine organica o inorganica), nonostante l'adozione di tecnologie per migliorare la qualità del combustibile (lavaggio spinto del carbone, gassificazione e, in prospettiva futura, liquefazione e produzione di idrogeno).
- Determinano un incremento della concentrazione di CO₂ in atmosfera, un gas non inquinante ma oggi considerato come il maggiore responsabile del surriscaldamento del pianeta Terra. Con l'utilizzo di sistemi moderni ad alta efficienza energetica, le emissioni specifiche per kWh prodotto si sono ridotte, non tanto tuttavia da riuscire a stabilizzare le quantità globalmente emesse.
- Non sono rinnovabili, dato che il processo di fossilizzazione della sostanza organica è estremamente lento e la quantità che si fossilizza è trascurabile rispetto ai fabbisogni energetici della società in cui viviamo.

Poiché i giacimenti sono destinati ad esaurirsi mentre le richieste energetiche aumentano (con conseguente aumento del prezzo), quote sempre maggiori di fonti energetiche alternative entrano nel paniere energetico nazionale, europeo e mondiale. A questa tendenza contribuisce la pressione dell'opinione pubblica che vede nei combustibili fossili, non sempre a ragione, la principale fonte di danni ambientali.

Il carbone è un combustibile pronto all'uso, composto principalmente da carbonio e idrocarburi, oltre a vari altri elementi assortiti, compreso lo zolfo.

Nonostante gli inconvenienti ambientali legati al suo uso il carbone è molto importante per la vita di tutti i giorni e lo sarà ancora per molto tempo in quanto è il combustibile fossile più abbondante e geograficamente meglio distribuito (vaste riserve di carbone sono presenti in oltre 100 paesi).

Essendo solido è il materiale più sicuro da trasportare, conservare e utilizzare, contrariamente al petrolio. In Italia circa il 99.4% del carbone è importato via mare.

2. I DIVERSI TIPI DI CARBONE

Mano a mano che processi geologici applicano pressione alla torba, questa si trasforma nel tempo in lignite, poi in litantrace sub-bituminoso, litantrace bituminoso e infine in antracite.

2.1. Lignite

La lignite, detta anche carbone marrone (brown coal), è il livello qualitativo di carbone più basso, ed è usata quasi esclusivamente come combustibile nelle centrali termoelettriche “a bocca di miniera” con turbine a vapore o a ciclo combinato. È una sostanza con un alto contenuto di umidità, a volte più del 45%. È difficile da immagazzinare e trasportare perché presenta un forte rischio di combustione, e all'aria aperta tende a polverizzarsi. Il calore generato dalla lignite varia fra i 9 da 10 a 20 MJ/kg, per materiale umido e privo di componenti minerali. Non si presta per la preparazione di miscele CW.

2.2. Litantrace sub-bituminoso

Le proprietà di questo materiale sono intermedie fra quelle della lignite e del litantrace bituminoso. Viene utilizzato prevalentemente come combustibile nelle centrali elettriche a turbina, bruciando genera molto fumo, e si polverizza abbastanza lentamente. Può variare a seconda del livello al quale viene estratto: cedevole al tatto, friabile, marrone scuro o nerastro negli strati inferiori, oppure più chiaro, legnoso e relativamente duro negli strati superiori. Il litantrace sub-bituminoso può contenere umidità dal 20 al 30% del suo peso. Il calore generato da questo materiale varia dai 17 dai 20 ai 21 MJ/kg, partendo da materiale grezzo. Può essere impiegato solo eccezionalmente per la preparazione di miscele CW.

2.3. Litantrace bituminoso

Il litantrace bituminoso è un carbone denso, generalmente nero, a volte marrone scuro, spesso con strisce ben definite di materiale chiaro e friabile, usato principalmente nelle centrali elettriche a turbina, ma in quantità non trascurabili per riscaldamento e in impianti di produzione per ottenere coke metallurgico. Produce fumo durante la combustione, e si decompone facilmente se esposto all'aria. Il suo tasso di umidità è inferiore al 20%, quando non addirittura del 12% per la qualità *seaborne trade*, adatta al trasporto via mare. Il suo potere calorifico varia da 24 a 35 MJ/kg per il materiale puro. E' il carbone ideale per la preparazione delle miscele CW.

2.4. Antracite

L'antracite è il carbone di qualità superiore, generalmente privo di S, usato principalmente per il riscaldamento domestico. È duro, fragile e nero lucido, contiene un'alta percentuale di carbonio fisso e una bassa percentuale di materie volatili. L'umidità contenuta nell'antracite appena estratta è in genere inferiore al 15%. Il potere calorifico specifico dell'antracite pura varia da 26 a 33 MJ/kg. A partire dagli anni 1980, gli scarti e i residui poveri di antracite vengono usati per la generazione di energia elettrica. Non è interessante, per motivi economici, per la preparazione di miscele CW.

2.5. Coke

Il coke è un residuo solido carbonioso di litantrace bituminoso con bassi livelli di cenere e di solfuri, dal quale le componenti volatili sono state estratte attraverso la cottura in forni alla temperatura di 1000°C e in assenza di ossigeno. Questo procedimento permette di fondere insieme il carbonio fisso e le ceneri. Il coke è utilizzato come combustibile e come agente di riduzione nei forni per la fusione dei minerali metalliferi e in siderurgia. È grigio, duro e poroso, e ha capacità di riscaldamento di 29.6 MJ/kg. I sottoprodotti della conversione del carbone in coke sono catrame o pece, ammoniaca, oli leggeri e "carbone gassificato", o "gas di carbone".

Il coke ottenuto come residuo del processo di raffinazione del petrolio può assomigliare a quello proveniente dal carbone, ma contiene troppe impurità per essere utilizzato in applicazioni metallurgiche.

3. LE RISERVE MONDIALI DEL CARBONE

Nel 1996 è stato stimato che le riserve mondiali di carbone economicamente accessibile con le tecniche minerarie oggi conosciute ammontano a circa 15 mila miliardi di tonnellate, la metà delle quali costituite da antracite. Le riserve probabilmente dureranno, ancora per circa 300 anni ai consumi attuali.

Le riserve mondiali di carbone oltre ad essere imponenti sono uniformemente ben distribuite e questo è chiaramente un vantaggio per la sicurezza del flusso di approvvigionamenti non condizionata dal monopolio delle aree di produzione petrolifera.

4. IL FUTURO DEL CARBONE

Sono state sviluppate tecnologie che permettono di utilizzare il carbone in modo "pulito" con emissioni compatibili con l'esigenza di mantenere l'equilibrio climatico del pianeta. Tuttavia a causa del lungo periodo di ammortamento ci vorrà molto tempo per sostituire le vecchie centrali tradizionali oggi esistenti (rendimenti energetici tipici intorno al 30-35%) con quelle di nuova concezione (caldaie a letto fluido con produzione di vapore supercritico, combustore a carbone gassificato con ciclo combinato (con rendimenti superiori al 50% o più se si considera il calore recuperato con cogenerazione o trigenerazione).

Queste considerazioni dovrebbero permettere alle associazioni di consumatori e ai movimenti ambientalisti di considerare questa fonte di energia accettabile, almeno in un'ottica di transizione verso l'utilizzo di fonti di energia rinnovabili o esenti da emissioni nocive (energia nucleare).

Sul piatto della bilancia, però, vanno messi anche aspetti che vanno al di là dell'inquinamento prodotto dalla combustione. Quindi il futuro del carbone sarà quello di sostituire totalmente il petrolio nella produzione di energia elettrica utilizzando tecniche capaci di abbattere quasi completamente le emissioni di inquinanti.

5. L' ESTRAZIONE DEL CARBONE

Le dichiarazioni sulle riserve mondiali di carbone generano anche qualche perplessità. Molti giacimenti si trovano fra i 1500 e i 2000 metri di profondità, quindi l'estrazione del carbone sarebbe economicamente svantaggiosa, rispetto a metano e petrolio. Questo ridurrebbe le riserve coltivabili a 250 miliardi di tonnellate.

Inoltre più della metà dei giacimenti di carbone sono costituiti da materiale di scarsa qualità (torba, lignite e litantrace sub-bituminoso) con contenuto di carbonio relativamente basso, e importante presenza di sostanze inquinanti e di altri prodotti della decomposizione della sostanza organica, come il metano. Tutti questi aspetti ridimensionerebbero notevolmente le scorte effettive di carbone utilizzabile, portandole a un livello non molto più alti di quelli del gas naturale e del petrolio.

Tutto questo è chiaramente vero; ma bisogna tener conto di tutti gli aspetti, prima di tutto il costo della materia prima che è molto minore rispetto a quella del petrolio, ma anche all'impatto ambientale.

6. LA PREPARAZIONE DEL CARBONE

Il carbone grezzo, a seconda della qualità, viene sottoposto ad una serie di operazioni per ottenere prodotti puliti, uniformi e classificati, pronti per la vendita.

Dopo la frantumazione, il carbone viene suddiviso in varie frazioni in base alla dimensione dei frammenti (setacciatura e classificazione idraulica) e quindi viene sottoposto ad un primo trattamento di separazione dalle impurità facendolo galleggiare in una vasca contenente un mezzo di densità intermedia (di solito una sospensione di magnetite finemente macinata).

Metodi successivi, tra i quali la flottazione che si basa sulle diverse proprietà superficiali del carbone e dei materiali di ganga, consentono di ottenere la qualità finale desiderata.

Dopo i trattamenti le varie frazioni sono nuovamente setacciate, essiccate e omogeneizzate prima delle operazioni di campionamento finale e di controllo della qualità.

6.1. La comminuzione

Nella preparazione dei minerali, la comminuzione svolge un ruolo fondamentale che consiste nel ridurre la dimensione granulometrica. Questa operazione ha lo scopo fondamentale di liberare gli elementi valorizzabili dai minerali di ganga o anche di ridurre il materiale solido alle dimensioni che saranno dettate dall'utilizzazione.

La comminuzione può comprendere più stadi:

- Lo stadio di frantumazione: applicato in diversi campi. La frantumazione può essere suddivisa principalmente in: frantumazione primaria, frantumazione secondaria e

frantumazione terziaria. Quella primaria consente la riduzione di minerali di grosse dimensioni sino a ridurli a diametri inferiori a 100mm; quella secondaria, parte dai frammenti ottenuti dalla frantumazione primaria, per ridurli ulteriormente a delle dimensioni inferiori ai 25mm. Infine, avremmo la frantumazione terziaria che darà luogo a frammenti di dimensioni inferiori ai 10mm. Solitamente quest'ultima prende il nome di granulazione.

- Lo stadio della macinazione: ha il compito, partendo da frammenti ottenuti dalla frantumazione secondaria o terziaria, di ridurli in prodotti aventi dimensioni ancora più fine (generalmente 0.4mm per materiali metalliferi da arricchire per flottazione). Nel caso in cui tale tecnica venga eseguita a secco prenderà il nome di polverizzazione.
- Lo stadio di micronizzazione: avente l'obiettivo di ridurre i solidi a dimensioni inferiori a qualche decina di micron.

6.1.2. Parametri caratterizzanti la comminuzione

I principali parametri caratterizzanti la comminuzione sono:

- La natura del solido da frantumare o macinare
- La massima dimensione dei prodotti di alimentazione
- Il rapporto di riduzione
- La granulometria alla quale si vuole pervenire.

Per quanto riguarda la natura del solido, i parametri caratterizzanti la sua macinabilità sono: la durezza, l'abrasività, la struttura (omogenea o eterogenea). Più pronunciate saranno queste caratteristiche nel solido in esame, più difficile risulterà il processo di macinazione; che comporterà chiaramente un consumo maggiore di energia ed ad un più rapido consumo dei corpi macinanti delle apparecchiature.

Per quanto riguarda la massima dimensione di alimentazione, questo influenzerà le apparecchiature da utilizzare.

6.1.3. Modi di realizzazione della frantumazione e della macinazione

Le forze agenti nei processi di comminuzione, capaci quindi di portare a rottura il solido, sono:

- Compressione
- Flessione
- Taglio
- Urto

Le principali apparecchiature che vengono utilizzate nei processi di comminuzione sono i frantoi, nei quali vengono coinvolte forze di compressione, urto e se necessario anche di flessione; e le macine nelle quali vengono coinvolte anche le forze di taglio e flessione.

L'utilizzo per cui deve essere ridotto il carbone determina il tipo di macchinario che verrà utilizzato. I macchinari, quindi, si suddividono in base alla dimensione massima dei frammenti accettati e al grado di riduzione che sono in grado di eseguire. Sono inoltre influenzati dalla natura del carbone e delle altre rocce che possono ridurre.

Dovendo scegliere una macchina per ridurre la dimensione o un processo con più passaggi, bisogna tenere a mente quanto segue:

a) Ogni macchina per la riduzione del diametro delle particelle è limitata da:

- dimensione di alimentazione della macchina;
- natura/proprietà delle rocce da trattare;
- portata di alimentazione della macchina;
- tasso d'umidità del materiale.

Per aggirare i limiti costruttivi delle macchine scelte, potrebbe essere necessario utilizzare più macchine in serie o in parallelo con schemi a circuito aperto o chiuso. Nessuna macchina riesce infatti a produrre perfettamente in un solo passaggio le classi grosse e quelle fini secondo le caratteristiche granulometriche desiderate.

b) La modalità di comminuzione può essere influenzata da fattori limitanti come ad esempio le caratteristiche di resistenza alle azioni meccaniche (compressione, urto, taglio) e dai requisiti finali come ad esempio la micronizzazione.

c) La riduzione dalla dimensione è richiesta per diversi motivi:

- Per facilitare il trasporto;
- Per fornire il carbone in una forma che può essere di immediata utilizzazione. Questo include l'eliminazione dei pezzi troppo grandi, la riduzione in misure prestabilite e la polverizzazione;
- Per ottenere una separazione del carbone da altri materiali e facilitare un miglior recupero del carbone stesso.

Ci sono tre azioni fondamentali nel processo di comminuzione

1. L'impatto o urto - che si verifica quando un oggetto colpisce un altro oggetto con una velocità relativa sufficientemente alta.
2. L'attrito - che è generato da due superfici dure che scorrono in senso opposto l'una rispetto all'altra che applicano una sollecitazione di taglio.
3. La compressione - che si ha quando il materiale si trova tra due superfici dure in movimento relativo l'una verso l'altra che applicano una sollecitazione di compressione.
4. La flessione – applicabile ai minerali di forma allungata o tabulare.

Generalmente si ricorre alla combinazione di più azioni di tipo semplice per ottenere l'effetto desiderato e controllare anche la forma dei frammenti..

L'effetto dell'impatto viene utilizzato in due modi differenti. I due oggetti possono essere entrambi in movimento oppure uno dei due è privo di movimento. Queste due differenti modalità sono spesso chiamate impatto dinamico e impatto gravitazionale.

L'effetto dell'attrito riduce il materiale per azione di taglio. Questo avviene solitamente come effetto secondario nelle macchine frantumatrici dove il carbone viene condotto in passaggi stretti tra parti meccaniche ferme e parti in movimento, causandone la riduzione di dimensione con un effetto combinato di abrasione e rottura.

L'effetto di compressione è sfruttato principalmente in frantumatrici di materiali duri, a ganasce, rotative e a cono, le quali sfruttano l'effetto compressione combinato all'attrito e alla rottura.

6.1.4. Circuiti di frantumazione e macinazione

Ogni schema di comminuzione sarà costituito da più stadi di frantumazione e macinazione. L'operazione di comminuzione può essere effettuata o in circuito aperto o in circuito chiuso.

Nel circuito aperto il prodotto uscente dal frantoio o dal mulino rappresenta il prodotto finale dell'operazione. Quindi nel circuito aperto si avrà, attraverso un unico passaggio, la riduzione alle granulometrie volute. Al contrario, nel circuito chiuso, il prodotto fuoriuscito dai frantoi verrà fatto passare attraverso un apparecchio di classificazione granulometrica in modo tale da poter eliminare quei frammenti aventi granulometrie inferiori a quelle volute; o recuperare quei frammenti che dovranno essere ulteriormente ridotti di dimensione.

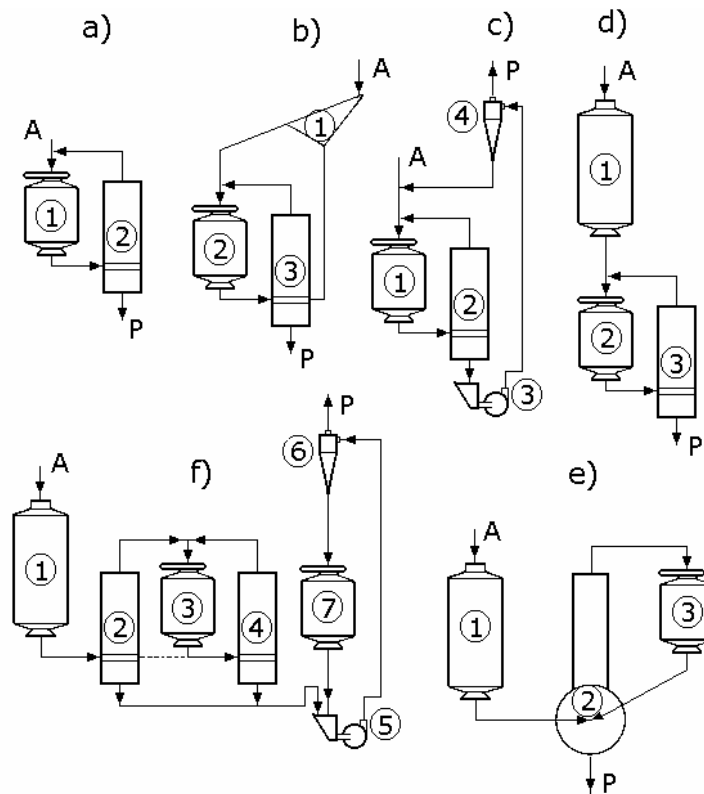


Figura 1. Circuiti tipici di macinazione a umido dei minerali e del carbone

6.1.5. Macchine per la frantumazione

La frantumazione avviene con l'utilizzo di macchine che lavorano principalmente per compressione, più raramente anche per flessione, come infatti accade nei frantoi a mascelle e in quelli a rotativi. I frantoi possono però anche funzionare ad urto, come avviene, infatti, nei frantoi a martelli.

La loro funzione, come precedentemente detto, è quella di ridurre i solidi aventi grandi dimensioni, anche di 2m, a dimensioni comprese fra 5mm e qualche centimetro. La loro classificazione è funzione del modo in cui operano e più precisamente dalle forze agenti.

- Frantoi a pressione :
 - Frantoi a mascelle
 - Frantoi rotativi
 - Frantoi a cilindri lisci
- Frantoi ad urto :
 - Frantoi a martelli
 - Frantoi a cascata

In questa categoria di frantoi, gli urti saranno ottenuti per gravità, lasciando cadere i solidi dall'alto su placche o barre d'acciaio. Questi frantoi saranno maggiormente efficienti quanto maggiore sarà la dimensione dei solidi da frantumare.

- Frantoi a flessione:
 - Frantoi a cilindri scanalati
 - Frantoi ad un solo cilindro dentato

6.1.5.1. Frantoi a mascelle e a cono

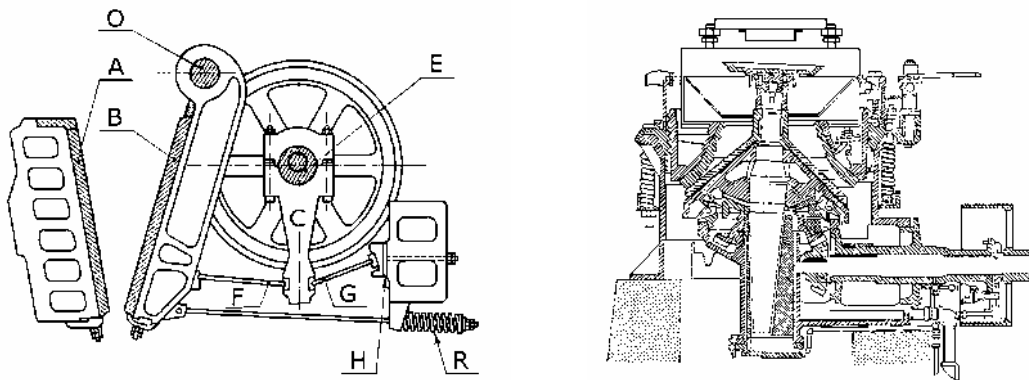


Figura 2. Macchine di frantumazione per compressione: frantoio a mascelle e a cono

Il loro funzionamento è paragonabile a quello di uno schiaccia noci, infatti, la frantumazione è ottenuta fra una mascella fissa e una mobile che oscilla intorno ad un asse orizzontale.

Questo tipo di macchina non è largamente usato nelle riduzioni iniziali come i frantoi rotanti, ma è frequentemente utilizzata quando nelle operazioni in miniere a cielo aperto si incontrano tipi di carbone particolarmente duro. Il funzionamento consiste in due piastre di metallo che si aprono e si chiudono su se stesse come le fauci di un animale. Le piastre, quando aperte, sono poste ad un certo angolo l'una rispetto all'altra e una delle due si può muovere mentre l'altra è immobile..

6.1.5.2. Frantoi a rulli (cilindraie)

Queste macchine sono costituite da due cilindri ad assi paralleli dello stesso diametro che ruotano in senso opposto, formando tra loro una camera di frantumazione a V.

Le due superfici possono essere una rotante e l'altra ferma, oppure entrambi rotanti con direzioni di rotazione opposte. In base al tipo di riduzione che si intende ottenere le superfici possono essere lisce, corrugate o dentellate.

Le dimensioni dei rulli e il tipo di frantoio, la distanza fra loro e la velocità di rotazione, vengono determinate in base al tipo di carbone che si deve ridurre, in base alle dimensioni dei pezzi e alle dimensioni che vogliamo ottenere. Esistono macchine a più stadi di frantumazione, dove nel primo stadio avviene la frantumazione più grossolana e nel secondo, la riduzione alle dimensioni richieste.

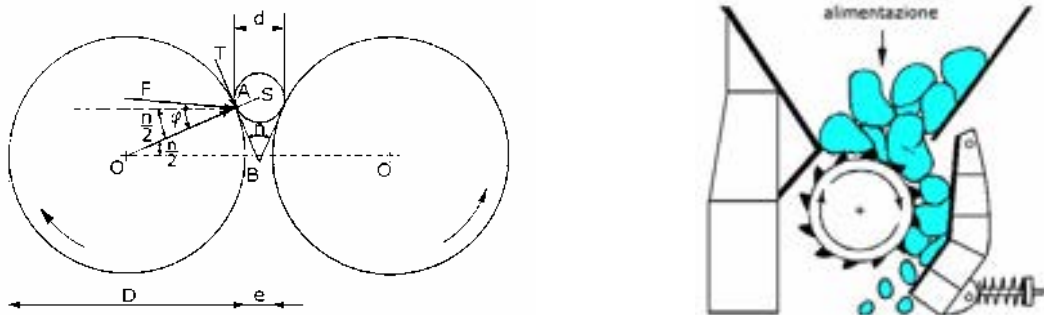


Figura 3. Macchine di frantumazione per compressione: frantoio a cilindri lisci (cilindraia)

6.1.5.3. Frantoi a rulli dentati

I solidi che vengono immessi all'interno della macchina vengono frantumati dai denti applicati a un tamburo rotante avente velocità periferica intorno a 2 m/s. La funzione dei denti è quella di comprimere i solidi contro una piastra fissa. I denti non presentano tutti la stessa dimensione ma saranno alternativamente grandi e piccoli per poter frantumare sia i solidi di grandi dimensioni che quelli di piccole dimensioni.

Questi frantoi sono principalmente adatti alla frantumazione di minerali teneri o di media durezza, o anche di minerali con struttura stratificata.

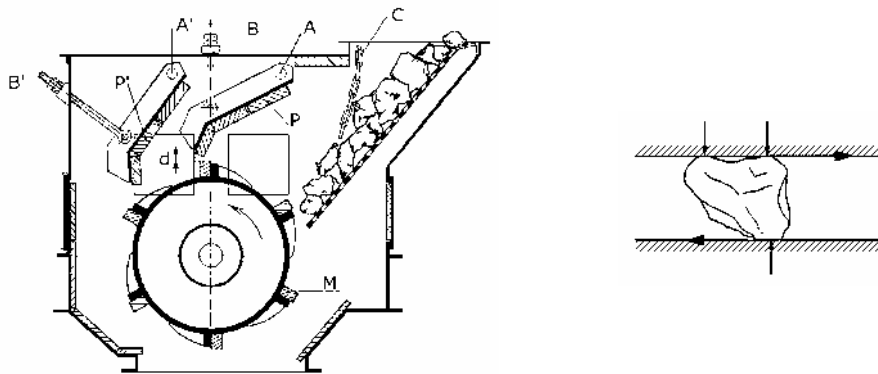


Figura 4. Macchine di frantumazione per flessione: frantoio a cilindro dentato

6.1.5.4. Frantoi a martelli

L'comminuzione avviene a seguito di forze impulsive di urto, applicate al carbone alimentato per caduta, per mezzo di martelli disposti alla periferia di un tamburo rotante ad asse orizzontale.

La caduta del materiale è frenata da catene pesanti regolarizzando, in questo modo, l'alimentazione. Il martello (M) urta il solido ad una velocità di 15-50 m/s, e il solido a sua volta è lanciato contro la placca d'acciaio (P), subendo urti successivi.

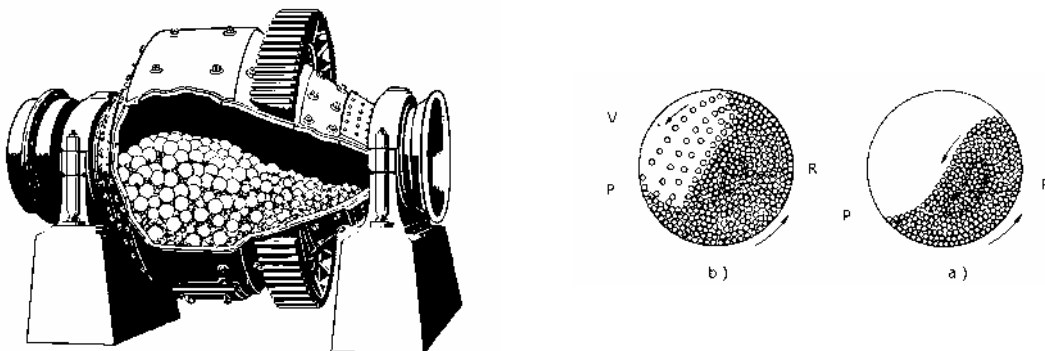


Figura 5. Macchine di frantumazione per urto: frantoio tipo Hazemag

6.1.6. Macchine per la macinazione

La riduzione della dimensione di materiali friabili in polveri sottili è chiamata in termini di processi minerari come processo di macinazione. In questi ultimi anni la macinazione del carbone ha ricevuto crescente attenzione, derivante dal largo utilizzo del sistema di combustione del carbone polverizzato e dallo sviluppo della tecnologia coal-water slurry.

La funzione degli apparecchi di macinazione è quella di ridurre solidi aventi dimensioni molto fini.

Attraverso l'utilizzo di queste macchine si potranno avere i seguenti tipi di macinazione:

- Macinazione grossolana: prodotti aventi diametro compreso tra 0.5mm e 2-3mm
- Macinazione media: prodotti aventi diametro compreso tra 0.2mm e 0.5mm
- Macinazione fine: prodotti aventi diametro inferiore a 0.1mm

Le macine o mulini sono macchine che mettono in gioco principalmente forze di flessione e di urto. Tali forze vengono generate dal fatto che il materiale di alimentazione viene compresso fra due superfici parallele dotate di moto relativo longitudinale l'una rispetto.

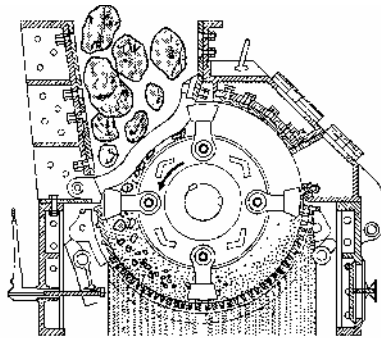


Figura 5. Macchine di macinazione per urto: mulino a martelli snodati

6.1.6.1. Mulini a martelli

Le macine a martello sono delle macchine che consentono di ridurre il diametro delle particelle di carbone. Questo è inizialmente colpito da martelli snodati rotanti, successivamente verrà ulteriormente ridotto dall'impatto con piastre grigliate, contro il rivestimento interno, o contro altri martelli. Comunque, la riduzione maggiore si avrà a causa dell'impatto con i martelli. Le successive riduzioni avvengono per compressione e attrito tra i martelli e le piastre del rivestimento. Questa componente d'attrito può generare una grande quantità di polveri o di pezzi più grandi del necessario, quindi solitamente la macchina viene integrata con reti vaglianti che separano quei prodotti aventi le dimensioni desiderate dagli altri.

6.1.6.2. Mulini a caduta (tumbling mills)

Le macine a caduta (a sfere o a barre) sono largamente usate nel trattamento dei minerali. Vengono utilizzate per la triturazione fine che crea la liberazione di minerali utili che andranno successivamente lavorati. Nella preparazione del carbone la macinazione tramite le macine a caduta è più o meno confinata nei seguenti campi d'utilizzo:

Figura 6. Macchine di macinazione per caduta: mulino a sfere

- a) Preparazione di carbone polverizzato asciutto per i sistemi di combustione dei generatori di energia;
- b) Preparazione di sospensioni in acqua di carbone (coal slurries) per il trasporto con pipeline;
- c) Arricchimento approfondito del carbone tramite processi a umido come la flottazione e l'agglomerazione;

- d) Concentrazione del carbone tramite processi a secco come la separazione elettrica e magnetica;
- e) Preparazione di combustibile composti da carbone "liquido".

I mulini a caduta possono essere distinti in:

1. Mulini a sfere, che utilizzano sfere di acciaio, di leghe metalliche o di ceramica;
2. Mulini a barre, che utilizzano corpi macinanti cilindrici di leghe d'acciaio.

La triturazione in questo tipo di macchina avviene, inizialmente per impatto e compressione ma, man mano che le dimensioni dei pezzi di carbone diminuiscono, entrano in gioco altre forze quali l'abrasione e l'attrito. La caratteristica di queste macchine è quella di utilizzare dei mezzi di macinazione (sfere o barre) aventi dimensioni e peso molto maggiori dei frammenti di carbone da tritare. Queste caratteristiche, però, risultano "piccole" se relazionate alla dimensione interna della camera di macinazione, della quale occupano complessivamente appena la metà del volume disponibile.

Con la rotazione della camera tubolare di triturazione, il materiale e i corpi macinanti (carico del mulino) vengono trascinati nella parte superiore della camera fino ad un certo punto oltre il quale una parte del carico incomincia a cadere per gravità mentre l'altra parte scorre lungo la parete.

6.1.6.3. Macchine a ruote o a dischi

Questa tipologia di macine, usate esclusivamente per polverizzazioni fini del carbone o di altri materiali teneri (caolino, talco, argilla) si suddivide in base alla forma dell'elemento triturante.

Il concetto che accomuna queste macchine è il seguente: una superficie dura rotola o striscia su un'altra intrappolando il carbone e producendo la comminazione per un effetto combinato di compressione e abrasione. Un flusso d'aria calda asciuga il carbone. Per ottenere una polverizzazione molto fine si devono spendere grossi quantitativi di energia. Si è rilevato, infatti, che l'energia aumenta esponenzialmente al diminuire delle dimensioni volute.

Queste macine accettano pezzi di carbone di circa 10mm e producono polveri di circa 75 micrometri.

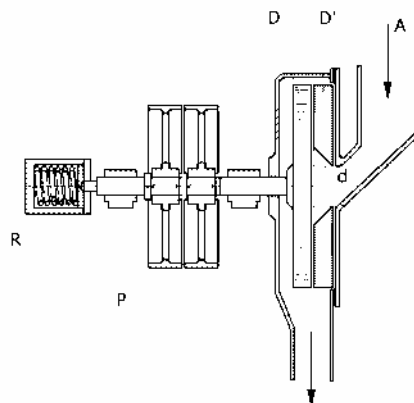


Figura 7. Macchine di macinazione per flessione/taglio: mulino a dischi

La parte del carico che cade come una cascata impatterà con la zona bassa della camera, mentre la parte che scorre verso il basso subirà l'effetto abrasione. La velocità di rotazione deve essere ben calcolata per poter produrre entrambi questi effetti.

In caso di macinazione a secco, per migliorare la capacità di trattamento di questo tipo di macchine, l'aria viene tenuta in un circuito chiuso e riscaldata per asciugare meglio il carbone e conseguentemente polverizzarlo meglio. Le macine a sfere producono una polvere più sottile rispetto a quelle a barre. Le dimensioni di alimentazione sono nell'ordine dei 50 mm, mentre il prodotto può presentare dimensioni tra 1 mm e 10 micrometri.

Le dimensioni delle sfere variano tra i 20mm e i 100mm. La capacità di queste macchine è solitamente intorno alle 300 t/h.

6.1.7.. Criteri di scelta

Per poter scegliere tra i vari macchinari quello più adatto alle particolari esigenze, bisogna considerare tutte le caratteristiche di ogni singola tipologia di macchina (dimensione, potenza assorbita, ecc.) e stilare una lista delle alternative a disposizione.

I fattori chiave che determinano la scelta delle macchine di macinazione sono strettamente correlati:

- energia specifica o energia per unità di massa richiesta per ridurre il carbone fornito alle dimensioni del prodotto finito;
- grado di triturabilità (HGI) ottenuta con il metodo standard per testare le macchine (metodo di Hardgrove);
- rapporto di riduzione (RR) o il rapporto tra la media delle dimensioni del materiale in alimentazione e la media delle dimensioni del prodotto ottenuto.

6.2. Metodi di separazione

I metodi di separazione permettono di separare specie di minerali differenti, sulla base delle loro proprietà fisiche, quali granulometria, suscettività magnetica, morfologia, densità, proprietà elettrostatiche ecc. o fisico-chimiche.

Tali metodi vengono utilizzati ogni qual volta si voglia ottenere concentrati di particolari fasi mineralogiche. E' opportuno sottolineare come raramente un solo metodo di separazione sia in grado di raggiungere risultati soddisfacenti. Per questo motivo vari metodi vengono spesso combinati per ottenere dei migliori risultati.

Nel seguito vengono esaminati i due gruppi di metodi di separazione più frequentemente applicati nel caso del carbone:

- Metodi gravimetrici
- Flottazione

6.2.1. Metodi gravimetrici

I metodi di concentrazione in mezzo denso permettono di separare il campione frantumato e classificato, disperso in una sospensione stabile di opportuna densità intermedia, in due frazioni: una più pesante (sink) e una più leggera (float) meno densa del liquido stesso.

In caso di utilizzazione di liquidi pesanti (es. tetrabromoetano), la frazione pesante (che decanta) viene eliminata per prima e recuperata per filtrazione o vagliatura. La frazione leggera (che galleggia) viene recuperata nello stesso modo. I filtri contenenti le frazioni separate vengono lavati con acqua ed essiccati sotto cappa per consentire il recupero completo dei separati. Questa operazione, non più usata industrialmente, viene eseguita in laboratorio per determinare la “curva di lavabilità” del grezzo.

I liquidi pesanti sono molto costosi quindi è bene recuperarli dopo l’utilizzo, anche se più o meno diluiti per le operazioni di lavaggio.

In mineralurgia, la separazione con mezzi densi viene utilizzata per conseguire due obiettivi principali:

- la produzione di un concentrato commerciabile, come per esempio nella preparazione dei carboni in cui il metodo trova frequente applicazione;
- per ottenere un prodotto francamente sterile a costi accettabili, riducendo così l’onere economico della successiva concentrazione;

Le principali proprietà dei mezzi densi di interesse per la separazione sono:

- la densità;
- la viscosità;
- la stabilità;
- la contaminazione;
- la resistenza alla degradazione fisica e chimica.

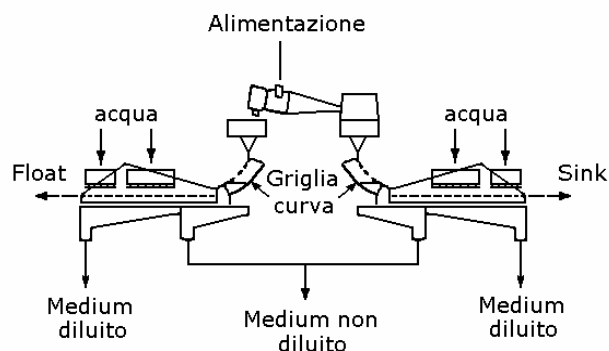


Figura 8. Impianto di separazione a mezzo denso

In generale il metodo non funziona bene per granulometrie inferiori a 100 μm o quando le differenze di densità siano minori di 0.1 g cm^{-3} . La sua efficacia, tuttavia, può essere di gran lunga aumentata lavorando in campo centrifugo (cicloni a mezzo denso). Liquidi poco viscosi consentono una maggiore precisione rispetto a quelli più viscosi.

6.2.2. La flottazione

Il metodo della flottazione venne applicato inizialmente ai solfuri di rame, piombo e zinco; oggi, è esteso a quasi tutti i minerali metallici e non metallici, compreso il carbone.

La flottazione offre numerosi industriali:

- Capacità di trattamento elevata;
- Costi di investimento e di esercizio relativamente bassi;
- Disponibilità di un'ampia varietà di macchinari ed attrezzature appositamente create e collaudate;
- Disponibilità di un'ampia varietà di prodotti chimici specifici;
- Relativa semplicità di attuazione e di controllo del processo.

Inoltre, molto più che per qualunque altro metodo, la flottazione non presenta limitazioni nella separazione di una grande varietà di minerali.

In questo metodo di separazione si sfruttano le differenze tra le proprietà superficiali del minerale utile, naturali o modificate artificialmente, e quelle dei minerali "di ganga". Si applica a grezzi macinati più o meno finemente a seconda del minerale da separare, preferibilmente privi di fango per eliminare quella frazione inferiore a 10 micron che può ostacolare il processo. Il materiale macinato prima di essere alimentato alle celle di flottazione viene disperso in acqua per formare una "torbida" opportunamente diluita, che viene posta in agitazione all'interno di una vasca di condizionamento, nella quale vengono addizionate piccole quantità di reagenti (collettori, modificatori del pH, disperdenti, deprimenti) per creare le condizioni più favorevoli alla separazione.

6.2.2.1. Tipologie di flottazione

Il tipo di flottazione, attualmente in uso, è quella con schiuma (froth flotation), nella quale un gas, generalmente aria, si comporta sia da antagonista alla fase acquosa sia da veicolante dei grani non bagnati dall'acqua.

A seconda della tecnica impiegata per la generazione delle bolle d'aria si ha:

Flottazione per agitazione meccanica: le bolle sono generate per aspirazione e trascinate meccanicamente all'interno della torbida.

Flottazione sottovuoto: le bolle d'aria vengono liberate nella torbida, in una cella posta in forte depressione.

Flottazione pneumatica: le bolle vengono prodotte iniettando aria nella torbida.

Flottazione con agitazione a getti d'acqua: le bolle ad alta velocità e di dimensioni fini sono generate per mezzo di getti d'acqua (pressione intorno a 10-20 MPa) immessi nella cella attraverso ugelli (diametro 0,3-0,5 mm). Questa tecnica sviluppata presso il laboratorio waterjet del DIGITA si è dimostrata efficace anche nel caso del carbone.

In ogni caso la flottazione è composta da due fasi principali:

- 1) Il condizionamento: in questa fase, realizzata generalmente nei condizionatori, si modificano le caratteristiche superficiali dei minerali da flottare e si preparano le condizioni fisico-chimiche del solido e del liquido, necessarie per la flottazione.
- 2) La collezione: in questa fase, che avviene nelle celle di flottazione, si creano le schiume sia meccanicamente sia chimicamente, aggiungendo dei tensioattivi, che facilitano la formazione di schiume persistenti.

A queste due fasi se ne può aggiungere una terza, che però ha un carattere puramente tecnologico/applicativo. Parleremo di flottazione diretta se nelle schiume si raccoglie il prodotto utile, di flottazione inversa se invece in esse si raccoglie lo sterile.

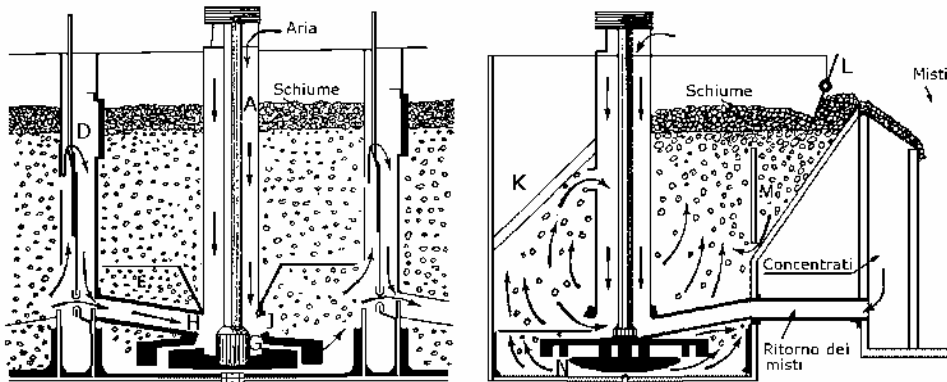


Figura 9. Sezione di una cella di flottazione di tipo classico

6.2.2.2. I collettori e reagenti

La capacità di aderire alle bolle d'aria e quindi la tendenza a flottare può essere una proprietà naturale o acquisita dalla superficie del minerale mediante opportuni reagenti, detti collettori.

La principale funzione dei collettori è quella di aumentare l'angolo di contatto. Infatti, tale angolo è quasi nullo per i minerali completamente idrofili, mentre può raggiungere e superare i 90° , per i minerali naturalmente o artificialmente flottabili.

E' importante sottolineare, che i collettori devono contenere due parti: una non polare ed una polare, che presenta una specifica affinità per i diversi minerali (specialmente metalli). Infatti, anche se gli idrocarburi sembrano essere degli ideali agenti collettori, in quanto le loro superfici non polari sono idrorepellenti, nella realtà, in presenza di acqua, non aderiscono al solido polare; essi formano una protezione, solo sulla superficie di minerali già collezionati e, dunque, non possono essere considerati dei veri e propri collettori.

I collettori sono agenti che vengono aggiunti alle torbide già trattate, ad esempio con modifica del pH e aggiunta di eventuali modificatori, in un condizionatore o direttamente nelle celle di flottazione.

Collettori ionici: si tratta di composti organici eteropolari, costituiti da molecole a lunga catena, delle quali un'estremità, priva di cariche elettriche è idrorepellente, mentre l'altra avente delle cariche elettriche, viene adsorbita sulla superficie dei grani minerali.

Si crea, così, sulla superficie del minerale utile, una pellicola idrorepellente, che facilita l'adesione all'aria. In base alle caratteristiche del radicale ionico attivo, si possono classificare i collettori ionici in collettori anionici e collettori cationici.

Collettori non ionici: sono costituiti da oli idrocarburici non polari di uso comune nella flottazione soprattutto dei minerali non metallici.

L'effetto dell'olio o del kerosene è quello di aumentare l'angolo di contatto minerale-bolle d'aria molto al di sopra di quello che si avrebbe in sua assenza.

L'olio rende possibile la flottazione di un più ampio intervallo dimensionale di particelle, grazie ad un più stretto legame bolla-particella e ad una più efficace risalita dei sistemi bolla-olio-particella.

I modificatori

Il trattamento della superficie del minerale deve anche controllare la selettività, consentendo l'adsorbimento preferenziale del collettore sul minerale utile ed imponendole l'adsorbimento anche sullo sterile. Questo è difficilmente realizzabile utilizzando solo il collettore, poiché solitamente l'alimentazione contiene più di un minerale sensibile alla sua azione.

Si indica con il termine modificatore, un composto in grado di controllare la selettività e di modificare le condizioni fisico-chimiche del solido o del liquido, per favorire o impedire, l'adsorbimento dei collettori.

6.2.2.3 Macchine per la flottazione

Dopo che un pretrattamento della roccia mineralizzata ha reso uno o più minerali potenzialmente flottabili, le macchine per la flottazione hanno il compito di creare le condizioni idrodinamiche e meccaniche, che permettono la separazione.

Oltre alla necessità di permettere l'entrata dell'alimentazione e l'uscita degli scarti e la rimozione idraulica e meccanica della schiuma mineralizzata, le celle devono anche provvedere a:

1. Efficace sospensione e dispersione delle particelle minerali, sia per prevenire la sedimentazione, sia per permettere il contatto con le bolle d'aria.
2. Ingresso dell'aria, formazione e dispersione delle bolle.
3. Condizioni favorevoli al contatto bolla-particella ed al loro agganciamento.
4. Regione superficiale non turbolenta per consentire la formazione di una schiuma stabile e la sua rimozione.

Una cella di flottazione è un recipiente di forma prismatica, anticamente costruito in legno, oggi in lamiera d'acciaio, rivestito a volte in gomma, nel quale la torbida che vi fluisce, viene agitata e areata.

Oltre ad avere il compito di creare bolle d'aria e disperderle nella torbida, assolve alla sedimentazione ed allo scarico dei grani che non aderiscono a tali bolle, alla risalita, alla raccolta ed allo scarico delle bolle mineralizzate.

Le celle di flottazione applicate industrialmente sono di tre tipi principali, in base al metodo di introduzione dell'aria:

1. celle ad agitazione, nelle quali la dispersione delle bolle d'aria avviene tramite un vortice creato da una girante, che è pure in grado di suddividere e distribuire le bolle. L'agitazione in questa macchina è così forte che è necessario disporre una zona separata più "tranquilla", in cui possa avvenire la formazione dello strato di schiuma. E' divisa in due scomparti comunicanti, uno per l'agitazione della torbida e l'altro per la decantazione dello sterile e per la raccolta delle schiume flottate. La schiuma che risale in superficie è prelevata da due palette rotanti ed immessa nel canale di raccolta del flottato. Tale cella è ormai utilizzata solo per prove in laboratorio.
2. celle pneumatiche, nelle quali l'aria è introdotta in pressione alla base delle celle stesse, attraverso un diaframma. Rispetto alle macchine ad agitazione, sono caratterizzate da una agitazione relativamente moderata, per cui risulta corrispondentemente ridotta la quota di sterile inglobata nelle schiume per trascinarsi meccanico. In generale tali celle danno pochi problemi di funzionamento, ma l'uso estensivo di questo tipo di macchine è stato limitato dai bassi tenori dei concentrati prodotti e dal fatto che l'aria è utilizzata non solo per produrre le schiume ma anche per mantenere in sospensione le particelle, il che richiede eccessive portate d'aria.
3. celle ad agitazione e subareazione, nelle quali l'aria è aspirata per effetto fluidodinamico (eiezione), dovuto alla rotazione di una girante, che assolve anche al compito di suddividere finemente le bolle. Si tratta dei modelli più moderni, ora maggiormente in uso, impiegati nelle installazioni industriali. Tali celle sono formate da un cassone parallelepipedo nel quale la girante produce un'energica agitazione della torbida. Immediatamente al di sotto di tale girante sono collocate le tubazioni per l'immissione della torbida e dell'aria, risucchiate per effetto centrifugo. Possono essere presenti dispositivi, quali grate o risalti, che hanno il compito di frangere i vortici e uniformare, così, la dispersione delle bolle d'aria. Sulla superficie del pelo libero, una pala rotante, lentamente, o una coppia di esse, trascina in un canale di raccolta la schiuma, mentre la torbida, contenente i minerali non flottati, è evacuata mediante fenditure, collocate il più lontano possibile dal tubo di immissione della torbida.

6.2.2.4. Circuiti di flottazione

Ogni circuito di flottazione rappresenta la soluzione del problema di trattamento di una particolare mineralizzazione, coltivata per un certo periodo di tempo, in un certo contesto economico e tecnico.

A tale soluzione si perviene sulla base delle analisi di laboratorio relative alla mineralizzazione da trattare e dei test condotti su impianti pilota.

Il circuito è composto da un sistema di celle e da un insieme di apparecchiature, che hanno lo scopo di realizzare la flottazione di un minerale grezzo, raggiungendo i tenori richiesti per i prodotti commerciali. All'interno di un circuito di flottazione le celle vengono raggruppate, in serie, in una o più batterie, per trattare le forti portate di torbida degli impianti industriali.

La realizzazione della flottazione in una batteria di celle in serie fa sì che il prodotto flottato prelevato dalle varie celle abbia composizione diversa in rapporto alla facilità di flottazione e dal tenore residuo di minerale. Statisticamente, in ogni cella successiva vi sarà sempre meno minerale utile: il contenuto diminuisce rapidamente, dalla prima all'ultima cella, mentre uno sterile dopo l'altro si ammassa nella schiuma.

Schematicamente si possono suddividere i circuiti di flottazione in:

1. Circuiti di separazione semplici, che impiegano essenzialmente solo la flottazione per raggiungere la separazione;
2. Circuiti di separazione complessi che includono altri processi.

6.2.2.5. Ottimizzazione degli impianti di flottazione

La corretta gestione di un impianto di flottazione, comporta il monitoraggio di alcuni parametri di controllo, i cui valori devono essere accuratamente valutati in sede di laboratorio.

7. TECNOLOGIE PULITE DI UTILIZZAZIONE DEL CARBONE

Le trasformazioni e l'impiego del carbone pongono problemi di tutela dell'ambiente. Controllare, limitare e possibilmente eliminare le conseguenze negative significa ancora impiegarsi in attività di innovazione tecnologica e di gestione degli impianti.

Sono state avviate numerose iniziative a livello internazionale nel quadro delle tecnologie pulite del carbone (Clean Coal Technologies).

Le tecnologie innovative sono:

- Combustione a letto fluido
- Gassificazione del carbone
- Polverizzazione del carbone
- Combustione a letto fluido pressurizzato
- Polverizzazione pressurizzata del carbone

Le attuali tecnologie consentono di impiegare il carbone in maniera compatibile con l'ambiente.

Desolficatori, denitrificatori, lavaggio a umido, filtri per la captazione elettrostatica delle ceneri nei camini, sono metodi che portano le emissioni da carbone ad eguagliare quelle di metano ed olio combustibile.

Gli interventi hanno consentito una significativa riduzione di tutte le emissioni inquinanti. Gli obiettivi previsti sono:

- 80% in meno di anidride solforosa SO₂
- 75% in meno di emissioni di polveri
- 60% in meno di ossidi di azoto NO_x
- Recupero del 100% delle ceneri

Oggi si interviene su due fronti:

- Abbattimento delle emissioni inquinanti, con sistemi di trattamento dei fumi sempre più sofisticati, quali desolficatori, denitrificatori e i depolverizzatori;
- Prevenzione della loro formazione, per abbattere all'origine la produzione di emissioni inquinanti con tecniche e processi innovativi che migliorano le efficienze energetiche.

Questo processo innovativo ha portato la produzione di energia elettrica da carbone, in Italia, a standard di eccellenza ambientale, con un rendimento del 43% rispetto al 39% della media europea. Gli ultimi studi dell'agenzia internazionale sull'energia prevedono nel 2020 un rendimento medio europeo del 42%: si può dire che tale obiettivo le centrali italiane lo abbiano raggiunto con ben 20 anni di anticipo.

9. LA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

Gli studi sul processo di gassificazione furono iniziati alla fine del '700 e sono industrialmente applicati da molti decenni.

Negli anni trenta solamente negli stati uniti esistevano, infatti, 11000 gassificatori, sia pure di modeste dimensioni e limitata efficienza.

Dalla fine degli anni trenta la Germania ha acquisito una solida e duratura leadership nel settore, sviluppando una nuova concezione tecnologica di gassificatori.

La nuova frontiera tecnologica è costituita dall'integrazione in cicli combinati per la produzione di energia elettrica (impiego del gas da carbone in una turbina).

Il processo di gassificazione consiste nella reazione ad alta temperatura, in atmosfera riducente, del carbone con un gassificante, che è in genere vapore, ed un agente ossidante (aria od ossigeno) allo scopo di produrre un gas combustibile sintetico.

Il gas prodotto, a seconda della tecnologia d'impianto, appartiene a tre classi, con riferimento al potere calorifero posseduto.

La scelta del tipo di gas da produrre dipende sostanzialmente dell'uso al quale si intende destinarlo e quindi in definitiva dalla somma dei costi di gassificazione, depurazione, e trasporto che è possibile sostenere.

9.1. Gassificatori

9.1.1. I gassificatori a letto fisso

Questo tipo di gassificazione utilizza il carbone in pezzatura. In generale viene prodotto un gas a temperatura relativamente bassa (500-600°C) prevalentemente costituito da CO, H₂, da un limitato volume di metano ed altri idrocarburi, nonché da residui combustibili oleocatramosi.

Tale tipo di gassificatore gode di una notevole affidabilità impiantistica, si presta ad assorbire un notevole carico specifico e dà luogo ad un residuo di combustione (ceneri) inerte senza grandi problemi di collocazione e discarica.

Secondo il metodo utilizzato le ceneri possono essere rimosse allo stato solido o fuso.

La tecnica con rimozione delle ceneri a secco è conosciuta come gassificazione pressurizzata ed è utilizzata per la produzione di gas sintetici e di gas combustibile.

9.1.2. I gassificatori a letto fluido

Hanno temperature di funzionamento che cadono tipicamente nell'intervallo 800-1000°C e sono stati concepiti originariamente per l'impiego di carboni di basso rango (ligniti) ad alta reattività.

Non includono l'obiettivo di un'alta efficienza di conversione. In alcuni casi hanno il vantaggio di un agevole ed economica desolforazione del gas.

La lignite ed i carboni altamente reattivi sono particolarmente adatti per questo tipo di gassificatore.

In un gassificatore a letto fluido si ha un miscelamento intenso tra gas e particelle solide che dà luogo a condizioni praticamente isoterme dentro il reattore.

A causa della temperatura uniforme e delle minori dimensioni delle particelle di carbone si realizzano delle velocità di reazione più elevate rispetto a quelle del letto mobile e come conseguenza si hanno potenzialità più elevate.

Il gassificatore deve essere sfruttato in maniera tale che la tendenza delle ceneri all'agglomerazione non distrugga il letto fluido per cui deve operare al di sotto della temperatura di fusione delle ceneri.

9.1.3. I gassificatori a letto trascinato

In un gassificatore di questo tipo il carbone è alimentato direttamente nella fiamma con l'agente ossidante e con tempi di permanenza dell'ordine del secondo; il contenuto del gas uscente consiste essenzialmente di CO e H₂O. Date le alte temperature, la maggior parte delle ceneri viene rimossa allo stato fuso.

Questi sistemi sono caratterizzati da alte conversioni ed alimentazione a secco; inoltre possono essere utilizzati tutti i tipi di carbone indipendentemente dalle loro caratteristiche agglomeranti, dal contenuto di cenere e di zolfo.

Alti contenuti di ceneri possono comunque richiedere un aumento del consumo di ossigeno con penalizzazione sull'efficienza termica e sul costo globale del processo.

Il successo commerciale della gassificazione per fini di produzione di energia elettrica è collegato a quello degli sviluppi tecnici e commerciali delle nuove turbine a gas.

L'effettiva possibilità tecnica di accoppiare un buon gassificatore con una turbina a gas avanzata, che è la condizione per acquisire il vantaggio di rendimento termico migliore rispetto al ciclo convenzionale, passa necessariamente attraverso l'impiego di sistemi avanzati di depurazione del gas prodotto che necessitano di convincenti dimostrazioni tecniche ed economiche.

La progettazione e la costruzione di un impianto del genere comporta necessariamente scelte sulle soluzioni impiantistiche senza attesa di un immediato ritorno di natura economica.

10. LA LIQUEFAZIONE

La liquefazione è un processo nel quale il carbone può essere convertito in combustibili liquidi come benzina o gasolio. Questa tecnica porta dei sensibili vantaggi di trasporto e di protezione dell'ambiente. Il primo processo di liquefazione del carbone per mezzo di idrogenazione è stato brevettato da Bergius in Germania nel 1913.

L'innovazione di Bergius si basa sulla scoperta che, in certe condizioni di temperatura e pressione, è possibile arricchire di idrogeno le molecole di carbone, rendendole più simili a quelle del greggio e dei derivati petroliferi. Questo procedimento avviene attraverso la rottura delle molecole di carbone ad alte temperature e pressioni; modificandone la struttura, aggiungendo idrogeno, in presenza di catalizzatori, ed eliminando zolfo ed altre impurità.

11. MISCELE ACQUA-CARBONE

11.1 Definizione

Il coal water slurry (CWS) può essere definita come una miscela combustibile con circa il 65-70% in peso di carbone, fluida, stabile e, nonostante la presenza di acqua, ad elevato contenuto energetico, poiché utilizza carboni con basso contenuto di materie minerali.

La corretta distribuzione granulometrica del carbone polverizzato e l'aggiunta di una piccola quantità di uno o due additivi conferiscono alla miscela caratteristiche tali da poter essere manipolata, trasportata, stoccata e bruciata come olio combustibile pesante.

E' sostanzialmente un combustibile di consistenza liquida ottenuto con un costo relativamente basso (al prezzo di mercato del carbone reso franco impianto occorre

aggiungere il costo della macinazione ed eventualmente uno stadio di separazione per eliminare gran parte delle materie minerali presenti), sviluppato principalmente per sostituire l'olio combustibile nei sistemi per la produzione di energia.

L'alta competitività nei confronti dei combustibili fossili alternativi garantisce un sicuro ritorno del capitale investito per la conversione o l'adattamento degli impianti esistenti.

E' prodotto con un processo di macinazione del carbone completamente ad umido, studiato per ottenere una granulometria ottimale per la combustione, per minimizzare i consumi energetici nella produzione e raggiungere elevate concentrazioni di carbone.

L'aggiunta dell'additivo esalta le doti di fluidità e stabilità, garantendo un prodotto perfettamente rispondente alle esigenze della movimentazione, del trasporto per condotta e dello stoccaggio prolungato.

11.2. Stato dell'arte nella preparazione del CW

Il processo di produzione permette la preparazione di miscele partendo da diversi tipi di carbone, indipendentemente dalla forma in cui sono resi disponibili e non necessariamente beneficiati attraverso operazioni di concentrazione del grezzo di miniera.

Utilizzando i più comuni tipi di carbone è possibile formulare miscele con concentrazioni comprese tra il 65-75% in peso e viscosità modulabili in un ampio intervallo.

La miscela acqua-carbone è un combustibile pronto all'uso. La geometria del bruciatore, adattata opportunamente al tipo di applicazione prescelta, tiene conto delle caratteristiche del carbone di partenza. L'atomizzazione viene effettuata con aria compressa utilizzando ugelli appositamente studiati per fluidi viscosi.

Le prove eseguite su impianti pilota hanno consentito l'individuazione e l'ottimizzazione di diversi sistemi di combustione in grado di bruciare la miscela con rese elevate.

Le tecnologie sviluppate sino ad oggi in campo internazionale garantiscono un sicuro impiego di questo combustibile come sostituto diretto dei combustibili derivati dal petrolio per impieghi analoghi.

Per quanto riguarda il trasporto, il coal-water viene agevolmente manipolato e trasportato come l'olio combustibile in fusti, cisterne o per mezzo di pipeline. Infatti, la miscela CW è una sospensione omogenea non sedimentante, pertanto il trasporto a lunga distanza per condotta può essere convenientemente realizzato anche in regime laminare ed il sistema può essere gestito a qualsiasi portata. Inoltre, il trasporto può essere realizzato anche a basse temperature. L'arresto della linea, se necessario, può essere mantenuto anche per parecchie settimane senza problemi di riavviamento. Lo stoccaggio utilizza serbatoi convenzionali.

Come nuovo modo di trasportare il carbone, questo combustibile consente innegabili vantaggi ecologici.

Per quanto riguarda gli aspetti economici, si può dire che una delle principali voci del costo di preparazione delle miscele è rappresentata proprio dall'impiego di additivi chimici.

Con l'obiettivo di ridurre tale incidenza e migliorare la competitività si è cercato di sviluppare un additivo capace di agire simultaneamente su fluidità e stabilità caratterizzato da:

- Basso costo
- Piccola quantità richiesta (dosaggio non superiore allo 0.5% in peso della miscela)
- Materie prime facilmente reperibili
- Stabilità chimica per lunghi periodi
- Trascurabile effetto sulle ceneri

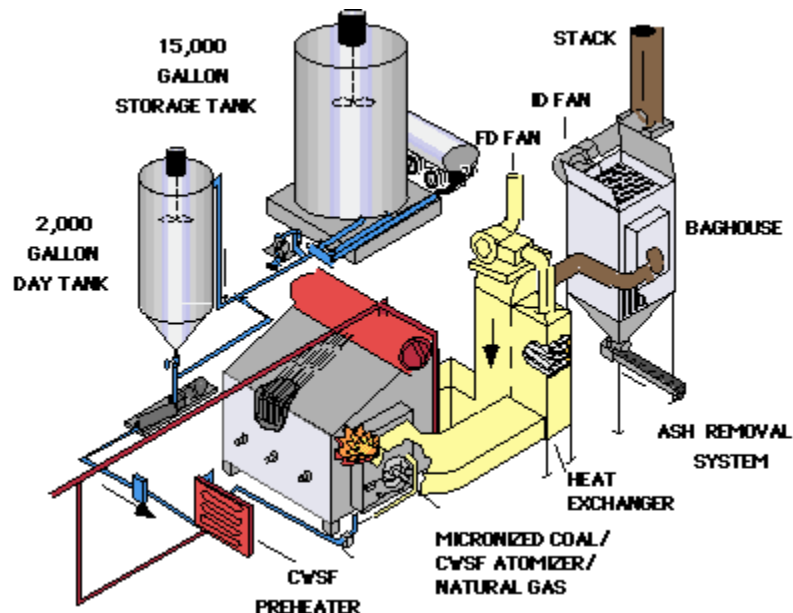


Figura 10. Impianto sperimentale di combustione di miscele coal-water

12. LE PROPRIETA' GENERALI DELLE MISCELE ACQUA-CARBONE

E' di fondamentale importanza la determinazione delle caratteristiche chimiche e fisiche della miscela in modo tale da poter prevederne il comportamento durante la movimentazione e la combustione. Infatti, attraverso la conoscenza di tali caratteristiche sarà possibile determinare le norme guida relativamente all'impiego delle miscele CW nei processi di combustione.

Anche se le proprietà delle miscele possono cambiare nel tempo, sono di fondamentale importanza le analisi per individuare taluni standard minimi di qualità al di sotto dei quali la miscela non è proponibile come sostituta dell'olio combustibile.

Per quanto concerne le caratteristiche chimico-fisiche della miscela, è importante analizzare:

- Il potere calorifero del combustibile
- La sua distribuzione granulometrica
- La densità
- Il PH
- La sua stabilità all'agglomerazione o alla sedimentazione
- Le proprietà reologiche della miscela.

Il coal-water per poter essere introdotto nei normali esercizi dell'impianto deve avere una buona stabilità statica ed un basso valore della viscosità apparente con un contenuto di carbone del 70%.

Le caratteristiche della miscela acqua-carbone cambiano a seconda del tipo di carbone che viene utilizzato per la sua formazione.

Le proprietà di una buona miscela CW dovrebbero avvicinarsi a quelle rappresentate nella seguente tabella.

CARATTERISTICHE	VALORI
Contenuto di carbone [%]	68-70
Potere calorifico superiore [kcal/kg]	5000-5200
Potere calorifico inferiore [kcal/kg]	4600-4800
Consistenza apparente [mPas]	1000
Densità [-]	1,25
Contenuto in peso di ceneri [%]	6
Tenore di zolfo [%]	0,2
Massa <200 mesh [%]	80-85

Per quanto concerne la granulometria, l'esperienza acquisita nella preparazione e utilizzazione delle miscele CW suggerisce di attenersi alle indicazioni riportate nella tabella seguente

PARAMETRI GRANULOMETRICI	VALORI
Dimensione massima delle particelle [μm]	150-500
Dimensione media delle particelle [μm]	10-20
Massa < 74 μm [%]	>80
Proporzione di finissimi (alcuni μm)	Circa 10 %

12.1. Densità

La densità è naturalmente funzione della massa volumica propria del carbone, nonché della sua concentrazione volumetrica o, in alternativa, dalla sua percentuale massica. Essa dunque può essere calcolata:

- facendo riferimento alla percentuale volumetrica di solido fondamentale, con la

$$D = 1 + \frac{\% \text{vol.}}{100} (d_s - 1)$$

formula

- facendo riferimento alla percentuale in peso di solido fondamentale, con la formula

$$D = \frac{d_s}{d_s - \frac{\% \text{peso}}{100} (d_s - 1)}$$

dove D è la densità della sospensione e d_s la massa volumica del carbone.

Dunque, la percentuale in peso di solido necessaria per ottenere una sospensione di densità D può calcolarsi con la formula

$$\text{Peso} \cdot \% \cdot \text{di} \cdot \text{solido} = 100 \cdot \frac{d_s (D - 1)}{D(d_s - 1)}$$

La proporzione limite di solido in una miscela CW, oltre la quale la sospensione perde fluidità diventando non pompabile dipende dalla densità di “packing” ossia la densità apparente assunta dal solido secco macinato a una certa granulometria dopo compattazione in assenza di compressione (tap-density). Il test viene eseguito in una apposita macchina da laboratorio.

La tipica correlazione lineare tra la proporzione di carbone della miscela e la densità apparente del solido secco compattato è riportata in figura

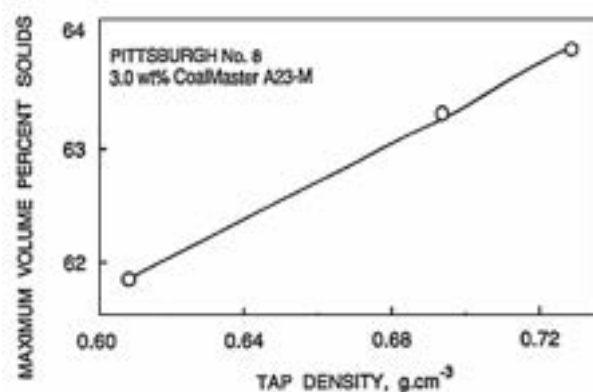


Figura 11. Densità della miscela CW espressa in termini di carica solida in funzione della densità di compattazione del solido secco (tap-density)

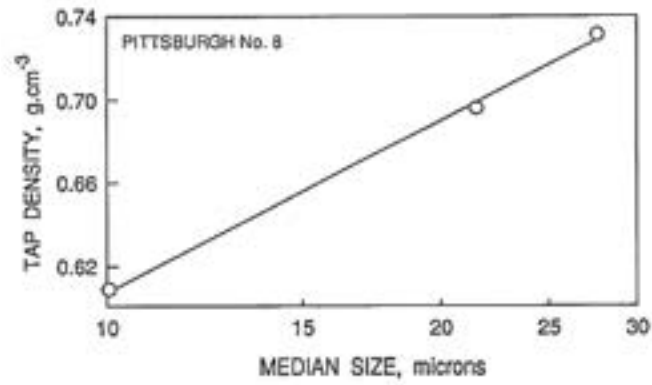


Figura 12. Dipendenza della densità di compattazione del solido secco in funzione del raso di finezza.

Naturalmente la tap density dipende dalla finezza di macinazione rappresentata dalla mediana della distribuzione come mostrato nella figura ma è influenzata anche dalla dispersione della granulometria.

12.2. Viscosità

La viscosità, oltre che dalla concentrazione volumetrica di solido, e quindi dalla densità della sospensione, dipende, per una data densità, anche dalla granulometria e dalla forma dei grani di carbone e dalla quantità e natura dei solidi parassiti contaminanti.

Per misurare la viscosità di una sospensione possono essere utilizzati due tipi di apparecchi.

Un primo apparecchio, messo a punto dagli americani De Vaney e Shelton e denominato “consistometro” misura il tempo che un certo volume di sospensione impiega a fluire attraverso un orifizio calibrato. La consistenza, o viscosità apparente, è misurata dal rapporto fra questo tempo e quello relativo ad acqua pura. Una variante di questo metodo è utilizzata per la determinazione della viscosità dei fanghi bentonitici usati nelle perforazioni petrolifere.

Il secondo apparecchio, messo a punto presso le miniere di stato olandesi, è costituito da una bilancia, un'estremità della quale oscilla nella sospensione. La viscosità è misurata a partire dal tempo necessario per ammortizzare il movimento del pendolo.

Esistono poi metodi di determinazione strumentale più accurati che con uso di viscosimetri rotativi quale quello utilizzato nelle sperimentazioni del presente studio.

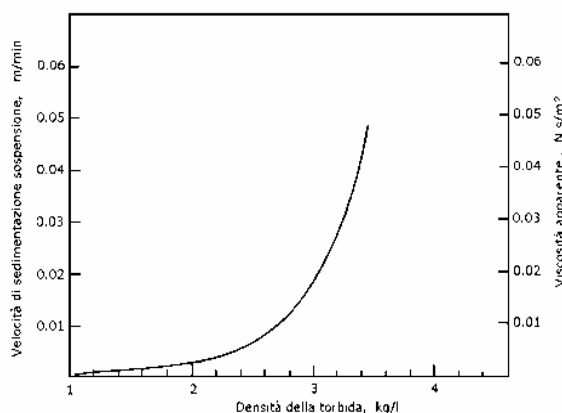


Figura 13. Viscosità apparente in funzione della densità di una sospensione di grani di ferrosilicio macinato con grani a spigoli vivi (angolare).

La curva che esprime la viscosità in funzione della percentuale volumetrica di solido fondamentale, cioè in funzione della densità della sospensione, ha un andamento ben definito, come quello rappresentato in figura che si riferisce a un mezzo denso usato per la separazione gravimetrica di minerali (sospensione di ferrosilicio in acqua).

Naturalmente la curva può spostarsi lateralmente in funzione della granulometria e della forma dei grani, ma conserva sempre un andamento caratteristico. Si può osservare che sino ad una certa densità (o percentuale volumetrica) la curva è praticamente rettilinea e cresce lentamente sino a 0,01-0,015 N.s.m⁻². Aumenta poi rapidamente raggiungendo valori di viscosità apparente molto elevati per valori della percentuale volumetrica compresi fra il 40 ed il 50%. La concentrazione volumetrica a partire dalla quale la viscosità apparente cresce rapidamente prende il nome di concentrazione critica.

Un andamento simile si registra anche nel caso delle miscele CW come dimostrato dallw curve di figura che si riferiscono a un carbone americano di alto rango.

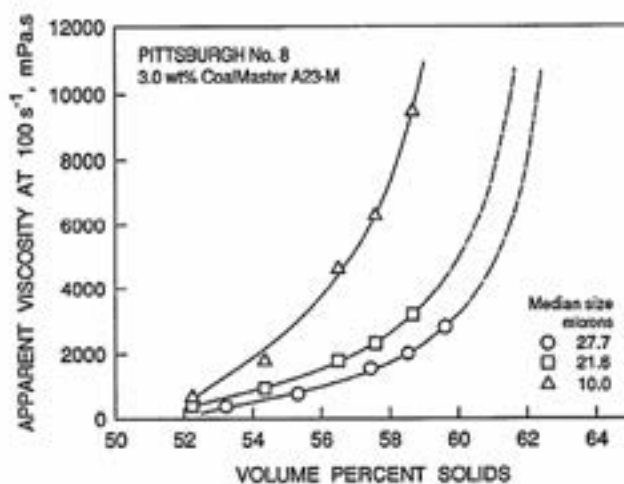


Figura 14. Viscosità apparente di miscele coal-water preparate con carbone finemente macinato a diverse dimensioni (esprese dal valore della mediana della distribuzione granulometrica) in funzione della densità (in termini di rapporto ponderale percentuale di solido in acqua).

Per quanto concerne l'influenza della dimensione delle particelle del solido nella miscela, occorre precisare che, in linea generale, le sospensioni dense utilizzano particelle di dimensioni massime pari a 0,1 mm o poco superiori. Nel caso delle miscele CW la granulometria è generalmente al disotto di 200 micrometri.

In pratica le particelle si ripartiscono fra 0 ed un limite superiore, ma agli effetti dell'influenza delle dimensioni dei grani il valore medio della ripartizione ha una maggiore influenza rispetto al limite superiore della stessa. Quanto più grande è la dimensione media dei grani tanto maggiore sarà la densità che ci si può aspettare con una viscosità ancora accettabile. Inoltre, una sospensione formata da grani di dimensioni medie, ma ben calibrate in un intervallo ristretto, consente di ottenere una densità più alta che non una sospensione avente la stessa dimensione media dei grani ma con uno spettro dimensionale più ampio.

Anche la forma dei grani ha influenza sulla viscosità della sospensione. I grani prodotti per macinazione possiedono generalmente una forma spigolosa, che si arrotonda man mano nel corso dell'esercizio. Questa variazione di forma provoca una riduzione, spesso notevole, della viscosità della sospensione a significare appunto l'importanza della forma. Occorre infine considerare la possibilità che la viscosità sia influenzata da fenomeni indesiderati, quali la presenza di fini determinati dal degrado granulometrico e dalla contaminazione.

Il controllo della densità ha importanza anche nelle operazioni di concentrazione gravimetrica dei carboni, in mezzo denso statico o dinamico. In pratica, per densità comprese nel campo fra 1,3 e 1,8 kg/litro possono utilizzarsi sospensioni particolarmente economiche quali quelle a base di sabbie quarzose o di argille plastiche.

Questo campo di densità interessa essenzialmente la preparazione dei carboni, particolarmente quando la liberazione è ottenuta a dimensioni relativamente grossolane, in quanto l'agitazione richiesta per mantenere le sabbie in sospensione o le non ottimali

caratteristiche reologiche delle sospensioni di argilla plastica non influenzano significativamente il comportamento idrodinamico delle particelle da separare.

Più spesso nel campo della preparazione dei carboni, per densità superiori a 1,5 kg/litro vengono preferite sospensioni dense di magnetite naturale macinata, soprattutto per la possibilità di ricuperare in modo semplice ed economico questo solido fondamentale per semplice separazione magnetica (vedi dopo).

Per separazioni nel campo di densità compreso fra 2,7 e 2,9 kg/litro sono generalmente impiegate sospensioni a base di ferrosilicio macinato, anch'esso ricuperabile per via magnetica, oppure di miscele di ferrosilicio macinato e magnetite macinata per limitare l'onere economico essendo la magnetite meno costosa del ferrosilicio.

Per separazioni nel campo di densità compreso fra 2,9 e 3,6 kg/litro il solo solido fondamentale adatto è costituito da ferrosilicio sferulizzato (grado ciclone), il quale produce sospensioni di mezzo denso di caratteristiche reologiche molto diverse rispetto a quelle che competono al ferrosilicio macinato, cioè a spigoli vivi.

12.3. Stabilità

La stabilità, ossia la proprietà che possiede una sospensione di mantenere l'omogeneità nel tempo, è un'altra caratteristica fondamentale sia nella preparazione del mezzo denso sia nel caso delle miscele CW. Da essa dipende in larga misura il buon funzionamento del separatore e del circuito di ricupero del mezzo denso.

Se l'omogeneità di una sospensione si mantiene facilmente nel tempo senza il ricorso all'agitazione o all'uso di correnti importanti, la sospensione è stabile ed ha molta analogia con un vero liquido omogeneo.

La stabilità di una sospensione è normalmente misurata con la sua velocità di sedimentazione, e cioè con la velocità di discesa del livello che separa il liquido chiaro dalla sospensione in corso di addensamento entro un recipiente cilindrico. La stabilità è l'inverso di questa velocità di sedimentazione ($s.m^{-1}$).

In una sospensione molto stabile la velocità di sedimentazione è molto bassa e questo comporta che quando essa è diluita il suo addensamento è molto lento.

La precisione della separazione (E_p) è perciò sempre in relazione con il differenziale di densità, che può essere definito come differenza fra la densità al fondo e la densità in superficie, o fra la densità al fondo e la densità media di tutta la sospensione.

Sulla stabilità influiscono vari fattori:

- la differenza fra la densità del solido fondamentale e quella dell'acqua; quanto maggiore è quella differenza tanto più grande, a parità di altri fattori, è la velocità di sedimentazione;
- l'abbondanza volumetrica del solido in sospensione; la velocità di sedimentazione diminuisce al crescere dell'abbondanza volumetrica;
- la granulometria del solido disperso; sospensioni più stabili per granulometrie minori;
- la forma delle particelle; le particelle più angolose danno luogo a stabilità più alta;
- le proprietà chimico-fisiche della superficie delle particelle e le loro interazioni con l'acqua.

L'influenza di alcuni di questi parametri sulla stabilità è bene evidenziata dai diagrammi di Figura 4 che si riferiscono a sospensioni di varie qualità di ferrosilicio.

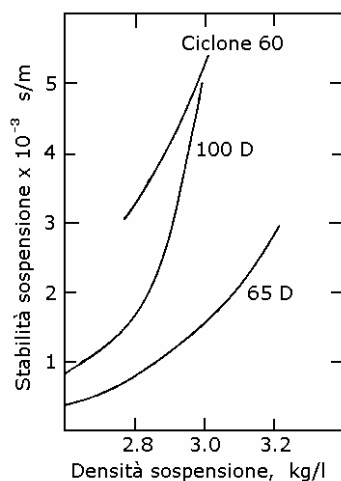


Figura 15. Stabilità in funzione della densità di sospensioni di ferrosilicio di diversa qualità.

I rapporti fra stabilità e viscosità sono molto complessi. In effetti la viscosità, come si è visto non dipende che da fattori quali la proporzione volumetrica, granulometria e forma dei grani del solido fondamentale, mentre la stabilità dipende non solo da questi fattori ma anche dalla densità dei grani e da particolari fenomeni chimico-fisici legati alle loro

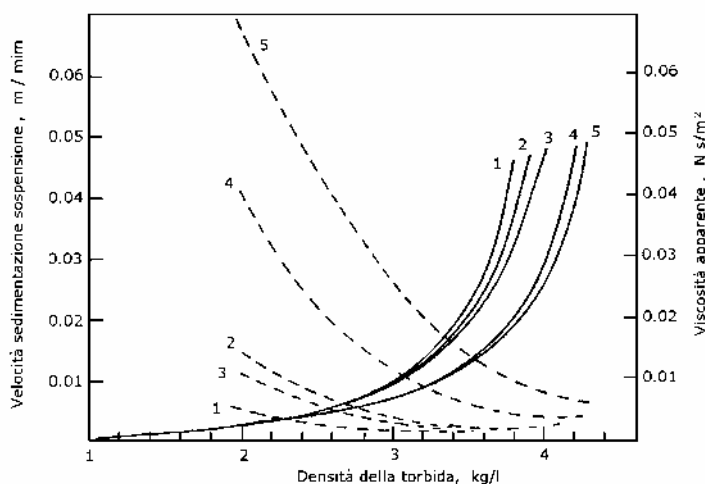


Figura 16. Relazione fra velocità di sedimentazione (linee tratteggiate) e viscosità apparente (linee a tratto pieno), in funzione della densità, di sospensioni di ferrosilicio sferulizzato addizionate con vari conta-minanti. 1 - 5% di caolinite; 2 - 1% di bentonite; 3 - 5% di limi di mangesiferi; 4 - 0,1 % di bentonite; 5 - solo ferrosilicio sferulizzato.

proprietà superficiali.

Come regola generale si può affermare che quanto più una sospensione è viscosa tanto più essa è stabile; ad una viscosità infinita corrisponde cioè una stabilità completa. Tuttavia la correlazione inversa non è sempre verificata poiché, ad esempio, una sospensione di grani molto fini avente bassa viscosità (sospensione colloidale) può essere perfettamente stabile.

L'aggiunta di piccole proporzioni di una sostanza stabilizzante argillosa (caolinite o, meglio, bentonite) può conferire ad una sospensione grande stabilità senza effetto

rilevante sulla viscosità. La Figura 5 mostra l'effetto di aggiunte di caolinite, di bentonite e di limi di un minerale di manganese sulla stabilità e sulla viscosità apparente di sospensioni di ferrosilicio sferulizzato.

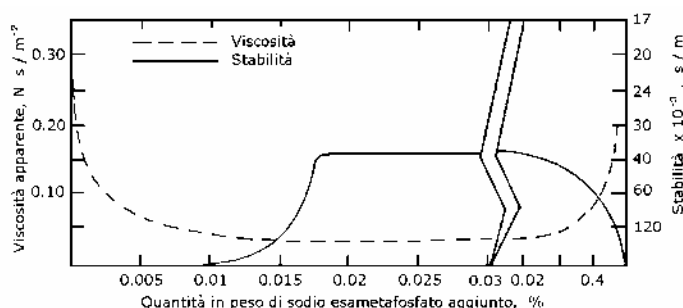


Figura 17. Viscosità apparente e stabilità in funzione dell'aggiunta di quantità variabili di esametafosfato di sodio, espresse in % in peso rispetto alla sospensione, per una sospensione di ferrosilicio sferulizzato, addizionato con 1% in peso di bentonite, avente densità di 3,6 kg/litro.

Un ruolo analogo esercitano naturalmente tutte le argille, del resto quasi sempre presenti nei bagni industriali dopo un certo periodo di lavoro.

Nei separatori industriali inoltre si stabiliscono in generale correnti orizzontali, anche dell'ordine di 0,2-0,4 m/s, che peraltro nei bagni statici sono necessarie per l'evacuazione dei prodotti che galleggiano, e si provocano talvolta correnti verticali montanti, che tendono a mantenere l'omogeneità delle sospensioni instabili.

12.4. Contaminazione

Nell'esercizio industriale di un impianto in marcia, il mezzo denso è molto diverso dalle sospensioni pure sinora considerate. In pratica infatti, negli apparecchi di separazione si accumulano particelle fini provenienti dai materiali trattati (per esempio componenti argillosi non eliminati in fase di preparazione delle alimentazioni da trattare, fini derivanti dallo sfido delle medesime alimentazioni). Compito della rigenerazione è quello di ridurre la concentrazione di tali contaminanti (vedi dopo). Ma, se il processo di rigenerazione è insufficiente, questa contaminazione può condurre in breve tempo ad un aumento notevole della viscosità per cui il mezzo denso diviene praticamente inutilizzabile.

Per ridurre l'effetto delle sostanze contaminanti (limi) possono utilizzarsi opportuni agenti chimici disperdenti, generalmente a superficie attiva, che consentono di ridurre la viscosità: fosfati alcalini (in particolare l'esameta-fosfato o il pirofosfato di sodio), silicati di sodio, tannini, ligninsolfonati, carbossimetil-cellulosa. Questi reattivi sono utilizzati regolando opportunamente il pH della sospensione.

La Figura 6 mostra un esempio di variazione della viscosità e della stabilità di una sospensione di ferrosilicio sferulizzato, avente densità di 3,6 kg/litro e addizionata con l'1% di bentonite, al variare della quantità di sodio esametafosfato.

12.5. Degradazione

La degradazione di un mezzo denso può avvenire sia per effetto meccanico che chimico.

La degradazione meccanica è ovviamente tanto più intensa quanto più friabile è il solido: essa assume rilievo per esempio con solidi come calcare (durezza di 5 nella scala di Mohs), galena (durezza da 2,5 a 2,7) e barite (durezza da 3 a 3,5), mentre si tratta di un fenomeno di scarsa intensità nel caso di solidi come sabbie di quarzo (durezza 7), magnetite (durezza da 5 a 6,5) e ferrosilicio (durezza da 7,3 a 7,6).

Il fenomeno conduce ad un aumento delle frazioni fini nella sospensione e conseguentemente ad un aumento della viscosità della stessa. E', come si è detto, compito della rigenerazione l'eliminazione dal mezzo denso di tali frazioni fini e l'aggiunta di mezzo denso fresco.

L'alterazione chimica può essere trascurabile nel caso di solidi sostanzialmente inerti come per esempio magnetite, barite e quarzo, ma può assumere rilievo nel caso del ferrosilicio. Il ferrosilicio infatti subisce un processo di ossidazione con conseguente alterazione delle proprietà reologiche della sospensione. Il fenomeno può essere contrastato, o anche annullato, addizionando alla sospensione quantità variabili (da 0,2 a 1 kg per t di ferrosilicio) di opportuni reattivi (nitrato di sodio o trifosfato di sodio).



13. PREPARAZIONE DELLA MISCELA COAL-WATER

13.1. Il lavaggio del carbone

L'arricchimento del carbone può svolgere un ruolo molto significativo nella promozione dell'uso del combustibile. Infatti l'eliminazione anche parziale delle materie minerali inerti porta all'aumento del contenuto termico del carbone per unità di massa, e a una significativa riduzione dell'impatto ambientale.

Le operazioni di arricchimento del carbone possono essere classificate in due categorie principali:

- Processi fisici di lavaggio

- Processi non fisici di lavaggio

13.1.1. I processi fisici

Il lavaggio del carbone è mirato alla rimozione della pirite e dei minerali dopo la sua macinazione.

Vi sono numerosi processi riguardanti lo studio della separazione dal carbone dei minerali. Tali processi possono essere raggruppati in tre tipologie:

- Processi basati sulle differenze nel peso specifico.
- Processi basati sulle differenze nell'affinità di superficie ai reagenti specifici.
- Processi basati sulle differenze in risposta ai campi elettrici o magnetici.

Generalmente i metodi fisici riducono soltanto le impurità che si sono liberate fisicamente dal carbone attraverso la comminuzione.

13.1.2. I processi non fisici

L'arricchimento del carbone potrebbe richiedere trattamenti di attacco chimico per la rimozione dei minerali associati e dello zolfo organico mediante lisciviazione.

Il metodo microbico mira alla rimozione dello zolfo presente nel carbone. Attualmente le ricerche sono indirizzate a sviluppare microrganismi in grado di rimuovere biologicamente anche le parti organiche dello zolfo presente nel carbone.

Anche le tecniche di trattamento chimico o biologico, sono mirate all'eliminazione delle impurità presenti nel carbone, ma in questo caso può essere necessario procedere preliminarmente a una comminuzione molto spinta del carbone stesso.

La riduzione a dimensioni ultrafini o la micronizzare comporta tuttavia un elevato consumo energetico.

Un'importante fase, nella preparazione della miscela CW è proprio la macinazione del carbone a dimensioni molto fini.

Poiché le tecniche di lavaggio del carbone più diffuse sono eseguite a umido in presenza di grandi quantità di acqua, il carbone deve essere addensato per eliminare l'acqua in eccesso prima di procedere alla preparazione della miscela coal-water.

13.1.3. Aspetti critici del lavaggio del carbone

Lo sviluppo del processo d'arricchimento dipende da un'attenta valutazione di fattori sia esterni che interni.

Sembra superfluo evidenziare che l'ottenimento di un prodotto molto pulito (riduzione delle ceneri) può comportare un certo sacrificio sul recupero della sostanza combustibile contenuta nel carbone di partenza (una parte di materia combustibile viene inevitabilmente persa nel rifiuto del processo).

I costi aggiuntivi per l'arricchimento del carbone devono essere competitivi per quanto riguarda il costo della miscela finale.

Numerosi sono gli studi miranti alla realizzazione di una miscela di acqua e carbone che possa essere sostituita negli impianti ad olio combustibile per la produzione di energia. Per fare questo il carbone deve essere trattato in modo tale da ridurre al minimo possibile il contenuto d'inquinanti presenti e ridurre conseguentemente l'impatto ambientale attraverso il controllo delle emissioni di CO₂ ed SO₂ e di tutte le sostanze inquinanti.

13.1.4. La macinazione del carbone

Si è già precedentemente accennato all'importanza della granulometria nella miscela coal-water.

Per questo motivo la macinazione del carbone, il cui meccanismo e le cui apparecchiature sono state descritte nei paragrafi precedenti, assume un ruolo di fondamentale importanza.

Infatti la macinazione deve garantire una certa superficie specifica per ottimizzare la combustione del carbone stesso.

Oltre a questo aspetto molto importante, bisogna tuttavia considerare il fatto che se si esegue una macinazione troppo fine la miscela risulterà instabile per gli alti valori di viscosità.

Al contrario, se si esegue una macinazione troppo grossolana si avranno problemi di sedimentazione e la miscela risulterà ugualmente instabile.

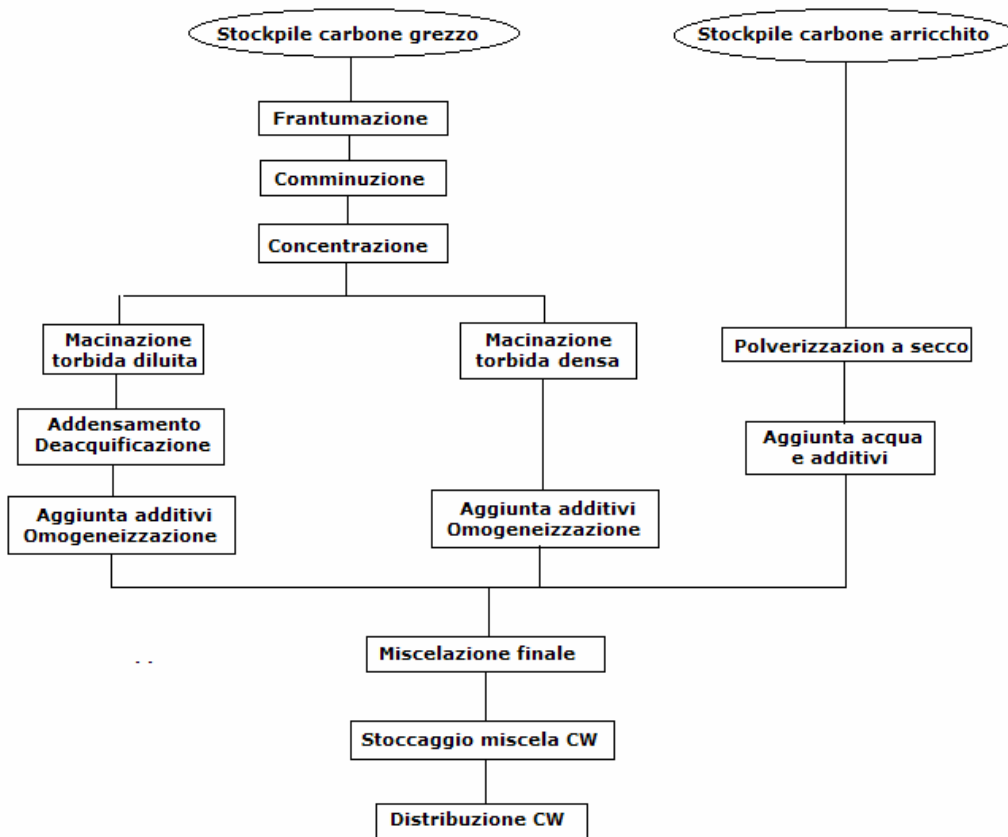


Figura 18. Possibili schemi alternativi per la preparazione di miscele CW

L'obiettivo è quello di arrivare ad una miscela stabile. Questo risultato si può ottenere realizzando curve granulometriche bimodali, ottenute rimacinando una parte del parte del materiale di dimensioni intermedie: il prodotto ottenuto sarà caratterizzato da percentuali di materiale fine e grossolano che renderanno stabile la miscela .

Lo studio della granulometria è un fattore molto importante per verificare se la miscela ha caratteristiche soddisfacenti, in confronto con il tipo di carbone che deve essere trattato. L'efficiente combustione della miscela dipende dalla granulometria, quindi sono generalmente accettate solo granulometrie al disotto dei 200 micron.

13.1.5. Influenza della granulometria sulla viscosità, sulla concentrazione e sulla stabilità della miscela

La distribuzione granulometrica influenza direttamente la viscosità, la concentrazione del carbone in sospensione e la stabilità stessa della sospensione.

Si è notato come all'aumentare del diametro medio delle particelle venga influenzata direttamente la viscosità, e come la viscosità sia direttamente legata alla concentrazione. Infatti, aumentando la concentrazione di carbone sia la viscosità che la stabilità vengono incrementati.

Poiché la viscosità è la caratteristica più importante che deve essere controllata per avere una buona efficienza durante la combustione e per avere un ragionevole consumo di energia durante il trasporto in condotta, conseguentemente la concentrazione e la stabilità devono essere direttamente collegate con la viscosità. Generalmente la viscosità viene assunta pari a 600-800 mPas in modo tale da avere approssimativamente una percentuale di carbone pari al 70% e una stabilità che varia dai 50 ai 60 giorni senza alcuna agitazione della sospensione nel serbatoio di immagazzinamento.

E' importante mettere in evidenza che tutte queste caratteristiche dipendono dalla natura del carbone che viene utilizzato e quindi dalle sue caratteristiche.

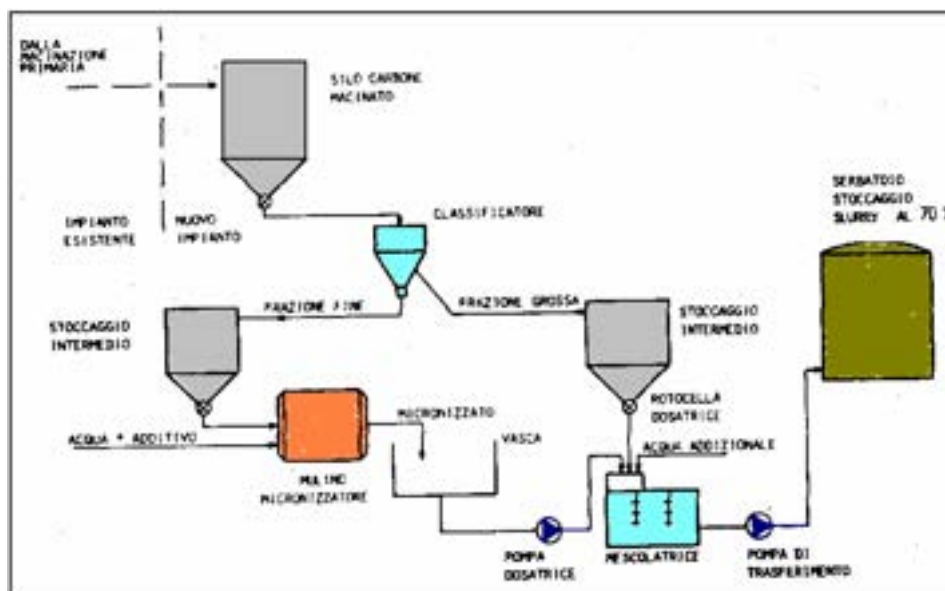


Figura 19. Importanza della granulometria del carbone nella miscela coal-water. Integrazione della sezione CW in un impianto preesistente

Il processo di macinazione è schematizzato nel flowsheet di figura 19.

13.1.6. L'influenza degli additivi

E' interessante esaminare l'influenza degli additivi nelle varie operazioni di preparazione, trasporto e combustione della miscela.

Il primo passo durante la fase della preparazione è quello legato alla macinazione del carbone per via umida. Poiché la macinazione avviene con torbida diluita, si deve procedere all'eliminazione dell'acqua in eccesso complicando notevolmente lo schema del processo.

Gli additivi dissolvendosi nell'acqua, esercitano delle azioni che rendono la sospensione fluida evitando problemi di conglomerazione e la miscela in uscita avrà esattamente le caratteristiche di concentrazione e viscosità desiderate. La miscela sarà poi pronta per essere messa nelle cisterne per l'immagazzinamento.

Gli additivi hanno un ruolo molto importante anche nella fase di trasporto in quanto evitano problemi di sedimentazione e come già detto anche di conglomerazione.

L'impiego degli additivi nelle miscele acqua-carbone è finalizzato a:

- mantenimento di buone caratteristiche di fluidità per rendere la miscela pompabile e iniettabile in caldaia attraverso ugelli
- stabilizzazione della sospensione nel tempo per evitare fenomeni di sedimentazione

Inoltre gli additivi devono rispettare certi requisiti quali:

- favorevoli condizioni per la fornitura manipolazione e conservazione
- facile uso e smaltimento (sicurezza, salute e ambiente)
- vantaggio economico (basso costo a fronte dei benefici)

Tutti questi aspetti devono essere tutti considerati insieme nella scelta degli additivi idonei poiché l'assenza di uno dei requisiti o il mancato raggiungimento di uno degli obiettivi diminuirebbe gli altri vantaggi vanificando la convenienza.

Prima di considerare in dettaglio ciascuno degli aspetti del problema, al fine di identificare le idonee proprietà degli additivi ideali sembra necessario ricordare che in un sistema complesso quale quello delle miscele acqua-carbone gli effetti favorevoli per il raggiungimento di un dato obiettivo (es. pompabilità e iniettabilità) possono rappresentare un inconveniente per il perseguimento di altri obiettivi (es. stabilità della sospensione, potere calorifico).

Questo fatto rende alquanto difficile la scelta preliminare del migliore additivo in assenza di riscontri sicuri conseguibili mediante piani sperimentali sufficientemente dettagliati sia in laboratorio sia in impianto.

13.1.7. Le caratteristiche del carbone nella reologia della miscela

Il carbone non è una sostanza omogenea ma un insieme di diversi elementi aventi diverse caratteristiche chimiche e fisiche.

Le proprietà della miscela del carbone dipendono dallo stato d'ossidazione, dal PH, dalla porosità del carbone stesso.

13.2 Sviluppi recenti

Lo studio delle miscele coal-water allo scopo di accelerare i tempi per la loro applicabilità commerciale è stato particolarmente sviluppato negli USA e in Cina, sia per poter meglio utilizzare direttamente le rilevanti risorse giacimentologiche interne dei due Paesi (tenendo in considerazione i rilevanti problemi ambientali con particolare riferimento all'effetto serra), sia per promuovere lo sviluppo di tecnologie innovative che tendono alla trasformazione del carbone in combustibili puliti, per la preparazione dei quali il coal-water è visto come un primo passo necessario.

Le ricerche recenti hanno portato al deposito di diversi brevetti rivolti soprattutto a rivendicare l'effetto del controllo degli aspetti chimici del processo sulla stabilità e la viscosità delle miscele in relazione alle caratteristiche dei carboni utilizzati.

Uno di tali brevetti si riferisce alla preparazione di un additivo surfattante (ottenuto per solfatazione di acido umico) aggiunto in proporzione variabile tra 0,01 e 5,00 % nella miscela costituita da 70-50% di carbone macinato a una granulometria per il 70% in peso sotto 60 mesh Tyler e da 30-50 % di acqua. Il surfattante è preparato macinando un materiale organico (torba, lignite) contenente acido umico, neutralizzandolo con una opportuna base e solfatandolo con anidride solforosa.

Il surfattante può essere aggiunto in parte prima e in parte durante la macinazione del carbone alla granulometria finale desiderata,

Normalmente per essere pompabile la sospensione dovrebbe contenere almeno il 55-60% di acqua che tuttavia sarebbe troppo alta anche ai fini della gassificazione (che pure presuppone l'aggiunta di vapore, oltre all'ossigeno e alla materia combustibile) in quanto abbasserebbe troppo l'efficienza termica dell'operazione..

A tale proposito si è riscontrato che la quantità ottimale di acqua nella miscela CW da alimentare al gassificatore dovrebbe rientrare nell'intervallo da 40 a 50% in massa anche se il 30 % sarebbe preferibile, se potesse essere raggiunto assicurando nel contempo una viscosità sufficientemente bassa ai fini della iniettabilità nel reattore.

Dall'altro lato una ulteriore riduzione della proporzione di carbone renderebbe più problematico il trasporto e penalizzerebbe eccessivamente l'economicità del processo.

E' quindi necessario ricorrere all'aggiunte di idonei additivi per controllare le caratteristiche reologiche della miscela mantenendo su livello accettabili l'efficienza energetica. Lo scopo degli additivi è quello di conferire alla miscela il comportamento di un fluido di Bingham nel quale si verifica una riduzione di viscosità agli alti valori del gradiente di velocità tangenziale.

La quantità di acqua necessaria per rendere pompabile la miscela dipende dalle caratteristiche del carbone. Per esempio l'ossidazione parziale può generare una "fuliggine" con elevata superficie specifica che, anche in concentrazioni limitate ad alcuni punti percentuali, renderebbe la miscela non pompabile.

Infatti mentre da un lato l'elevato grado di finezza (almeno sotto i 200 mesh Tyler) è desiderabile ai fini di una completa combustione del carbone nel reattore, dall'altro potrebbero verificarsi inconvenienti nel corso del passaggio della miscela attraverso gli elementi dell'impianto a monte del reattore (scambiatori di calore, stadi di compressione etc.).

L'aumento della viscosità (e quindi la riduzione della pompabilità) della sospensione è riconducibile a un processo di agglomerazione delle particelle di carbone in acqua, favorita dall'aumento della densità.

La maggiore finezza di macinazione migliora la stabilità della sospensione a spese tuttavia dell'economicità determinata dal forte aumento del costo della macinazione.

In questa situazione, se un agente a superficie attiva con funzioni di disperdente viene aggiunto alla miscela, esso si adsorbirà sulla superficie delle particelle di carbone prevenendone l'agglomerazione e assicurando una buona dispersione.

Occorre naturalmente considerare gli aspetti riguardanti la pronta disponibilità in loco e il costo di acquisto degli additivi per alcuni dei quali potrebbero riscontrarsi difficoltà di approvvigionamento.

Tra i diversi additivi proposti dalla letteratura tecnica ai fini del controllo della viscosità e della stabilità della sospensione CW possono citarsi:

- La classe dei ligninsulfonati derivati dal legno,
- Acido alchil sulfonico a base di mononaftalene e suoi sali di ammonio e sodio;
- Agenti attivi anionici aventi formula generale $[R-O-(CH_2CH_2O)_mSO_3]_nM$, dove R designa un gruppo alchilico o alchenilico con un numero di atomi di carbonio >6 e M è un catione avente valenza da 1 a 3.
- Prodotto di sulfonazione di composti policiclici aromatici che possono avere un gruppo idrocarbonico come sostituente e sali da esso derivati e condensati a formaldeide.
- Ligniti solfoalchilate e relativi composti;
- Acidi derivati da carbole e loro Sali di metalli alcalini.
- Additivi inorganici quali bentonite (stabilizzante) e metafosfato di sodio (fluidificante)
- Saponi di acidi grassi con metalli alcalini
- Additivi alcossilati inclusi prodotti azotati
- Polimeri derivati da etilen-diammina (peso molecolare >14.000)
- Poliossietilene-oleammide
- Prodotto di reazione tra un acido organico policarbossilico (16-60 atomi C con 2-4 gruppi carbossilici) e una polieter-diammina

La produzione di una miscela CW stabile e a viscosità relativamente bassa può essere ottenuta attraverso l'attento controllo della concentrazione di sali inorganici solubili. Il processo comporta le seguenti fasi:

- determinazione del contenuto di ioni
- interventi per il controllo delle concentrazioni e rimozione o correzione degli ioni in eccesso fino a portare la durezza totale della soluzione a valori compresi tra 200 e 600 ppm di carbone nell'ipotesi di una miscela con 60-75% di solido.

14. UTILIZZO E SVILUPPO DELLE MISCELE ACQUA-CARBONE

A partire dalla crisi energetica degli anni 1973-74, dovuta come è noto all'aumento vertiginoso del prezzo del petrolio, il carbone è tornato ad essere una fonte molto importante per la produzione di energia. Si sviluppano nuove tecniche per la trattazione del carbone al fine di ottenere energia.

I principali studi vengono fatti sulla miscela acqua-carbone. Grazie allo sviluppo di queste tecnologie, si è arrivato alla preparazione di miscele di carbone polverizzato con acqua, da parte di diverse società.

Se si analizzano le nuove tecnologie verso le quali ci muoviamo che consentono una valorizzazione del carbone mediante processi di trasformazione o di adattamento, si possono individuare due linee principali di sviluppo:

- liquefazione diretta o indiretta (gassificazione).
- preparazione di miscele e soluzioni in particolare: acqua-carbone.

Fra tutte le varie forme d'energie primarie possibili alcune sono da considerarsi come integrative al petrolio (come ad esempio l'energia idroelettrica, geotermica, le energie fornite dal sole, vento e maree etc.). In tutti i paesi industrialmente avanzati, però, vi è un parere pressoché unanime nel pensare che, nel medio lungo-termine, soltanto l'energia nucleare e quella derivante dall'uso del carbone, possono essere considerate veramente sostitutive. La "fonte carbone" però si pone come potenziale di primaria importanza per soddisfare i fabbisogni energetici di tutti i paesi, favorita dal fatto che le riserve mondiali di questo combustibile sono per di più largamente distribuite essendo presenti, anche se in misura diversa in tutti i cinque continenti; ma anche perché si stanno ancora sperimentando le tecnologie per l'utilizzo dell'energia nucleare e si presume che solo tra cinquanta anni sarà veramente possibile il suo utilizzo, per ora, però è tutto in fase di sperimentazione.

Il carbone generalmente utilizzato nelle centrali termoelettriche è di tipo bituminoso con tenori di cenere oscillante tra il 10-15% e di materie volatili tra il 20-40%.

Dovendo preparare una miscela acqua-carbone con contenuti di carbone pari a circa il 70% da impegnare su caldaie progettate solo per olio combustibile, non sono tollerabili contenuti di cenere superiori al 6-7%. Inoltre anche per la scelta del carbone di origine, vanno attentamente valutate le caratteristiche fisico-chimiche delle ceneri, che devono avere temperature di rammollimento superiori ai 1300-1400°C e contenuti di silice più bassi possibile.

Fortunatamente carboni con queste caratteristiche sono facilmente reperibili nel mercato internazionale; possono anche essere utilizzati carboni aventi delle più alte percentuali di cenere, in tal caso è necessario che nell'impianto di preparazione della miscela ci sia una fase di eliminazione, più o meno spinta, a seconda delle caratteristiche della cenere (beneficiation).

15. TRASPORTO E STOCCAGGIO DELLE MISCELE ACQUA-CARBONE

Com'è noto, le risorse nazionali di carbone sono estremamente limitate, e si riducono in pratica al solo giacimento del Sulcis, in Sardegna, la cui produzione non potrà trovare che utilizzazione nella stessa Sardegna; per le centrali dell'Italia continentale, si dovrà quindi ricorrere a carbone energetico di importazione. I costi del trasporto e della movimentazione del carbone costituiscono, per gli enormi quantitativi in gioco un

elemento d'importanza fondamentale del costo della "caloria-carbone" nel punto d'utilizzazione, che deve esser tale da non vanificare il risparmio che, a parità di calorie, si ha per il minor costo che, il carbone ha rispetto all'olio combustibile.

I vantaggi economici che il carbone ha sui combustibili liquidi possono quindi essere ulteriormente migliorati riducendo al minimo i costi di trasporto e movimentazione. Questi obiettivi possono esser brillantemente raggiunti qualora si possa disporre del carbone sotto forma liquida anziché solida, in modo da poterlo trattare come un qualsiasi altro olio combustibile. E' proprio lungo questa linea che gli studi odierni stanno basando il loro interesse. Infatti, nei paesi industrialmente avanzati, vi sono numerose ricerche per ottenere miscele in fase liquida di carbone finemente macinato e di acqua. Tali miscele, normalmente indicate con la sigla CWS. (Coal Water Slurry) sono essenzialmente di due tipi:

- Miscele diluite
- Miscele dense

Le miscele del primo tipo, caratterizzate dal rapporto acqua-carbone all'incirca uguale all'unità, sono ormai una realtà industriale. Purtroppo data l'alta percentuale d'acqua contenuta in questo tipo di miscela, una volta a destinazione il carbone, prima di essere utilizzato, deve essere separato dall'acqua, e l'acqua depurata per motivi ecologici.

Con il secondo tipo, invece, si è realizzato un prodotto che sia trasportabile ed utilizzabile direttamente negli impianti di combustione, in questo caso, infatti, il contenuto d'acqua nella miscela sono all'incirca pari al 25-30%. E' quindi evidente il grandissimo vantaggio sia di natura tecnica che economica che si ha eliminando i problemi della separazione dell'acqua. D'altra parte l'uso di forti quantitativi di carbone pone problemi di salvaguardia dell'ambiente; con adeguati interventi si può tuttavia mantenere l'impatto ambientale entro i limiti di sicurezza. E' proprio per questo motivo che in molti paesi vi è un'intensa attività rivolta ad approfondire le conoscenze sugli effetti ambientali relativi all'utilizzo del carbone, in modo tale da realizzare impianti di produzione dotati di sistemi d'abbattimento delle emissioni sempre più efficienti.

Le miscele, quindi, assumono caratteristiche finali che le rendono molto simili agli oli combustibili pesanti, offrendo la possibilità di considerare, per lo stoccaggio e la manipolazione, l'impiego di mezzi e tecniche largamente in uso per i prodotti petroliferi.

E' chiaro che la particolare natura delle miscele comporta delle modifiche o comunque l'utilizzo di alcune apparecchiature idonee a trattare sospensioni fini, ad alto contenuto di sodio (come ad es. pompe). Tutto questo però non incide in misura sensibile sui criteri progettuali ed operativi dei sistemi adottati per gli oli combustibili. Inoltre bisogna aggiungere che la non infiammabilità delle miscele può portare ad una semplificazione dei dispositivi di sicurezza. Infatti, le miscele acqua-carbone bruciano solo in ambienti ad alta temperatura (400-500°C) e con l'impiego di appositi bruciatori. Per questi motivi come per i prodotti petroliferi si possono prevedere serbatoi convenzionali, chiusi, per lo stoccaggio ed i seguenti sistemi di trasporto, i cui campi di applicazione vanno analizzati in funzione delle distanze e delle portate:

- Trasporto in fusti o cisterne, per via stradale o ferroviaria, indicato per il trasferimento di portate limitate.
- Trasporto via condotta, per il trasferimento di grandi portate e a lunga distanza da un grande impianto di produzione ad un'unità o centro di grande consumo.
- Trasporto mediante navi cisterna o bettoline, per via marittima o fluviale, ancora per il trasporto di grandi portate a lunga distanza.

-

Deve essere inoltre ricordato che la possibilità di operare con un prodotto liquido in serbatoi offre sensibili vantaggi operativi ed ecologici rispetto all'impiego di carbone in pezzatura o allo stato di polverino secco, permettendo l'eliminazione degli stoccaggi in carbonili con la conseguente scomparsa dell'inquinamento da polveri sollevate durante le operazioni di movimentazione, scongiurando altresì anche i rischi di autocombustione.

15.1. Il trasporto delle miscele via stradale e ferroviaria

Questo tipo di trasporto è quello più comunemente utilizzato per il trasferimento delle miscele acqua-carbone, in quanto adibito al rifornimento di quelle unità messe a disposizione per l'esecuzione di campagne di prova di combustione. Per questo sistema di trasporto, la stabilità della miscela continua ad essere la caratteristica di maggiore rilevanza, in previsione di lunghi tempi di permanenza nelle cisterne, richiesti per le operazioni di carico, trasporto e sosta presso l'utenza finale. Non deve neanche essere esclusa la possibilità di utilizzare le cisterne come mezzi di stoccaggio. Per il resto il trasporto avviene in maniera del tutto simile a quella prevista per il petrolio. Per le operazioni di carico, scarico e travaso, le pompe rotative rappresentano la soluzione più idonea.

15.2. Il trasporto delle miscele via condotta

Il trasporto via condotta risulta essere il sistema più interessante per il trasferimento di grandi portate di miscele acqua-carbone. Questa tecnologia richiede chiaramente l'accurato bilanciamento delle caratteristiche principali delle miscele, specificando contemporaneamente elevate concentrazioni di carbone per minimizzare il contenuto di acqua, stabilità in assenza di moto e fluidità per avere un agevole scorrimento durante il trasporto.

Raggiunto però questo obiettivo il trasporto delle miscele via condotta tende praticamente ad identificarsi con il trasporto degli oli combustibili pesanti, rappresentando un sensibile progresso rispetto alla tecnologia del trasporto carbone in sospensione diluita (50% in peso).

Per apprezzare i vantaggi progettuali ed operativi del trasporto di miscele dense, giova eseguire un confronto con il trasporto di miscele diluite, definito, ora mai, di tipo convenzionale.

15.3. Lo stoccaggio delle miscele

La caratteristica che interessa per questa operazione è evidentemente la stabilità statica. Per le miscele vengono vantati periodi di stoccaggio, senza agitazione, di alcuni mesi, senza evidenziare stratificazioni significative. Questa dote permette l'impiego degli stessi serbatoi utilizzati per gli oli combustibili.

In previsione di installazioni in climi particolarmente freddi, sarà opportuno corredare i serbatoi di sistemi di riscaldamento e coibentazione per mantenere il prodotto a temperature superiori a 0°C.

Qualora vengano specificati periodi di stoccaggio particolarmente lunghi, potrà essere consigliabile una ricircolazione periodica della miscela mediante pompe, nel caso di serbatoi di grandissima capacità, mediante agitatori laterali. Poche ore di agitazione, ripetute a lunghi intervalli, saranno sufficienti per mantenere omogenea la miscela. Va detto che questa precauzione non deve suscitare alcun dubbio sulla stabilità del

prodotto, dato che agitatori orizzontali per agitazione periodica sono spesso previsti in grandi serbatoi di stoccaggio per il petrolio grezzo.

16. IMPIANTI DI PRODUZIONE DEL CWS

Il trasporto di miscele in condotta sotto forma di miscele diluite si articola sostanzialmente in tre sezioni e precisamente:

- Impianto di macinazione e preparazione della miscela acqua-carbone
- Condotta con stazioni di pompaggio
- Impianto terminale di separazione del solido dall'acqua

Il materiale proveniente dalla miniera è macinato e miscelato con acqua per formare una sospensione con caratteristiche idonee al trasporto in tubazione.

La miscela viene trasferita all'utilizzazione finale attraverso condotta interrata con relative stazioni di pompaggio, ed il funzionamento del sistema non differisce da quello in uso per le condotte di gas o liquidi; ne differisce ovviamente per il tipo di apparecchiature utilizzate, richiedendo l'impiego di pompe alternative ad alta pressione in sostituzione delle pompe centrifughe. Poi, il minerale è meccanicamente diviso dall'acqua ed inviato all'utilizzazione. L'acqua separata deve essere adeguatamente trattata e può quindi essere impiegata a scopi industriali o restituita all'ambiente.

Quindi per mezzo di questa tecnologia il carbone viene macinato in presenza di acqua ottenendo una torbida con concentrazione in peso di circa il 50% di carbone ed il 50% d'acqua e con dimensioni massime delle particelle di carbone nell'intorno del millimetro. La granulometria è quindi superiore a quella, molto più fine, richiesta per la combustione in caldaie a polverino.

Occorre aggiungere che una macinazione troppo spinta, eseguita già nell'impianto di preparazione della miscela, renderebbe eccessivamente critico il processo di disidratazione finale.

In aggiunta a questo complesso trattamento richiesto al terminale di arrivo, la tecnologia convenzionale del trasporto carbone in condotta presenta altre problematiche che hanno contribuito a frenare la diffusione su larga scala.

17. SISTEMI DI TRASPORTO

il trasporto via condotta delle miscele acqua-carbone ad alta concentrazione può essere diviso nelle seguenti parti:

- Impianto di preparazione delle miscele
- Condotta con stazioni di pompaggio

Le principali innovazioni apportate da questa tecnologia si possono così riassumere:

- minore quantità d'acqua richiesta come fluido vettore. Infatti, questo risulta essere un serio problema specialmente in quelle aree dove la disponibilità dell'acqua è scarsa.
- le miscele essendo già pronte per l'utilizzazione non necessitano di un trattamento aggiuntivo.

La stabilità ed omogeneità della miscela nelle diverse condizioni di flusso permettono il conseguimento di ulteriori benefici nella gestione del sistema di trasporto.

Per quanto riguarda la progettazione, i materiali e le apparecchiature, valgono sostanzialmente le stesse tecniche di realizzazione adottate per il trasporto di prodotti petroliferi, dalle quali ci si discosta per quanto riguarda i sistemi di pompaggio principali. Tali impianti, infatti, richiedono l'adozione di pompe alternative.

Quindi, possiamo arrivare alla conclusione che per quanto riguarda i sistemi di stoccaggio e di trasporto delle miscele acqua-carbone queste sono esattamente le stesse di quelle utilizzate per il trasporto dei prodotti petroliferi.

18. TECNOLOGIE DI COMBUSTIONE (TRASFORMAZIONE DELLE CENTRALI TERMOELETTRICHE)

Dal discorso precedentemente fatto emerge che l'interesse alla conversione del carbone in prodotti di maggior mobilità è motivato dalla necessità da una parte di rendere più agevole il trasporto del combustibile solido e dall'altra di ridurre al minimo gli oneri di investimento relativi all'impiantistica della centrale.

Così facendo si tende ad incrementare ulteriormente, la differenza di costo, tra la caloria da carbone rispetto a quella da olio, incentivando in tal modo l'uso del carbone anche presso medio – piccoli consumatori.

Le miscele (CWS) riducono i problemi di trasporto e sono direttamente combustibili in quanto presentano una granulometria assai simile a quella del polverino secco, che viene inviato ai bruciatori secondo le tradizionali tecnologie di combustione.

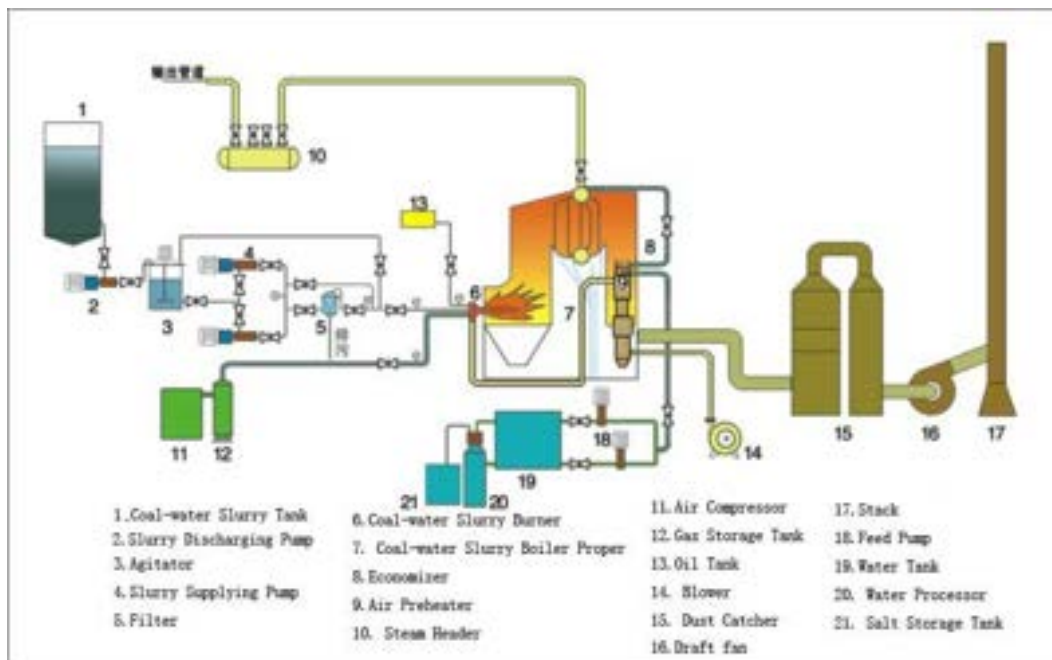


Figura 20. Schema di sistema di produzione del vapore in una centrale termoelettrica alimentata con CW

In merito alla “filosofia” adottata per la produzione delle miscele va notato che si stanno delineando due distinte tendenze, l'una orientata all'impiego dei carboni con contenuti di cenere pari al 10% comunemente disponibili sul mercato, l'altra, invece, si propone di fornire miscele a basso contenuto di ceneri (circa il 2%) mediante tecniche di trattamento attuate in fase di produzione, con aggravio dei relativi costi.

L'introduzione delle miscele coal-water in centrali termiche, siano esse già in esercizio o di nuova costruzione, implica la necessità di mettere a punto l'impiantistica di stoccaggio e alimentazione delle miscele, così come i bruciatori e la caldaia.

Il costo complessivo delle modifiche alla centrale è strettamente dipendente dalle caratteristiche della centrale sulla quale viene fatto l'intervento. Pertanto, valutazioni economiche di validità generale sono stremante incerte e aleatorie. I parametri che maggiormente possono influenzare la variabilità di questi costi sono:

- Caratteristiche della miscela
- Aree disponibili e distanze
- Numero bruciatori
- Criteri di progetto della caldaia
- Normativa locale di protezione ambientale.

Relativamente ai tempi richiesti dalle modifiche sulla base delle stime a tutto oggi effettuate si può ritenere indicativamente necessario un arco di tempo di 8-10 mesi per la fase di progettazione e di 18-20 mesi per la fase di realizzazione, che in totale, date le possibili sovrapposizioni risulta 20-22 mesi.

Per quanto riguarda gli aspetti ambientali connessi all'uso delle miscele, dobbiamo porre la nostra attenzione sul problema della captazione del particolato solido prima dell'immissione dei fumi all'atmosfera. Il carico delle particelle dei fumi, infatti, aumenta almeno di un ordine di grandezza rispetto al caso della combustione ad olio.

Dove l'impiego non sia già adottato è necessario prevedere adeguati mezzi di captazione.

L'interesse economico e strategico della sostituzione, con miscela coal-water, dell'olio è considerevole. L'impiego di questo combustibile artificiale può in prospettiva, per la facilità con cui è movimentato e per la semplicità degli apparati di combustione, essere la via più praticabile per un rapido e generalizzato ritorno al carbone, specie quando ci si riferisca all'utenza industriale.

19. I VANTAGGI DELL'UTILIZZO DEL COAL-WATER

19.1 Vantaggi tecnici

Riferendoci a quanto sopra descritto risulta evidente che questa tecnologia di avanguardia potrà essere applicata industrialmente con notevoli vantaggi economici ed ecologici, soprattutto perché il prodotto non è tossico né inquinante, quindi la sua manipolazione non richiede precauzioni particolari ed il suo trasporto anche mediante cisterne o natanti non richiederebbe autorizzazioni o normative speciali.

Inoltre dall'analisi dei sistemi di stoccaggio e trasporto è emerso come il coal-water possa essere trattato con tecniche del tutto analoghe a quelle da tempo in uso per i prodotti petroliferi. Le eventuali modifiche ai sistemi esistenti riguardano essenzialmente le pompe, e in alcuni casi, le valvole. Chiaramente potendo trattare la miscela come olio combustibile emerge un vantaggio anche economico oltre che ambientale; infatti, dovendo modificare solo in parte gli impianti già esistenti i costi risultano essere minimi.

Attraverso l'utilizzo del carbone come fonte d'energia riusciremo ad avere i seguenti vantaggi tecnici:

- Notevole riduzione del costo medio di produzione ENEL.
- Netta riduzione dell'esborso valutario per acquisto combustibili.
- Riduzione di circa il 50% del contenuto medio di zolfo bruciato per kWh prodotto.

19.2. Vantaggi ambientali

Questa miscela dall'aspetto simile ad un olio combustibile denso ha introdotto un modo nuovo di movimentare e trattare il carbone evitando il problema degli stoccaggi all'aperto (carbonili) ed eliminando le precauzioni necessarie per la produzione del polverino di carbone.

Riassumiamo tutti i vantaggi offerti da questo nuovo combustibile:

- La movimentazione, in particolare via terra, è semplificata e risulta proponibile una distribuzione capillare.
- La tecnica di preparazione delle miscele è compatibile con processi di qualificazione del carbone che riducono i problemi di inquinamento ambientale.
- Le infrastrutture per la movimentazione e lo stoccaggio, caratterizzate da assenza di polvere, sono in tutto paragonabili a quelle dell'olio combustibile.
- Risulta proponibile adattare al nuovo combustibile, dal punto di vista tecnico-economico, gli impianti progettati per l'uso del petrolio.

Un altro aspetto vantaggioso riguarda il fatto che la tecnica del coal-water può essere considerata come una fase preliminare per l'utilizzo dell'idrogeno per la produzione di energia. Infatti, attraverso la gassificazione, che come detto, è un processo in cui il carbone viene reso pulito, sarà facile ottenere CO₂ e l'H₂ separate. Quest'ultima tecnica è però ancora in fase di sperimentazione.

Altri aspetti vantaggiosi da un punto di vista ecologico ed economico sono:

- la manipolazione del prodotto non richiede particolari precauzioni data la non tossicità dello stesso;
- la quantità d'acqua presente nelle miscele è abbastanza limitata e comunque tale da non richiedere un processo di disidratazione prima della combustione;
- la stabilità della miscela si mantiene per periodi sufficienti, tali da permettere lo stoccaggio in serbatoi.

B - PROGRAMMA SPERIMENTALE

1. PIANO DELLE PROVE

Il piano sperimentale è stato concepito al fine di disporre di un database di partenza in grado di suggerire le direzioni da sviluppare per l'ottenimento di miscele CWS ottimali in funzione delle caratteristiche di carbone.

Vista l'importanza della granulometria e del tipo e dosaggio degli additivi ai fini della stabilità e della fluidità della sospensione, si è preliminarmente stabilito di condurre le prove sistematiche secondo un piano fattoriale prendendo in considerazione:

- la classe di appartenenza del carbone. Si è scelto ovviamente il carbone Sulcis (sub-bituminoso di basso rango) e un carbone Russo di importazione (quale rappresentante dei carboni bituminosi di alto rango)
- la distribuzione granulometrica. Si è deciso di utilizzare due composizioni granulometriche miscelando in proporzioni diverse i campioni macinati rispettivamente sotto 200 micrometri (macinazione grossa) e sotto 70 micrometri (macinazione fine) secondo la procedura descritta nel sottostante paragrafo 3.
- La resa massica in carbone della miscela. Si tratta dell'obiettivo principale da massimizzare per l'economicità della tecnologia CWS; nel piano di lavoro è stata assunta come variabile sperimentale scegliendo 4 livelli da esplorare: 50, 55, 60 e 65% in peso di carbone.
- il tipo e la proporzione di un additivo fluidificante. Sono stati prescelti due tipi di additivo fluidificante, uno tipicamente utilizzato nel processo di flottazione (esametafosfato di sodio) e l'altro (denominazione commerciale Proxanol) usato nella preparazione industriale della miscela coal-water presso lo stabilimento di Oristano della Energy Coal. Il piano fattoriale comprende 5 dosaggi diversi di ciascun additivo.
- il tipo e la proporzione di un additivo stabilizzante. Analogamente al caso precedente sono stati prescelti due tipi di additivo fluidificante, uno sulla base delle indicazioni della ricerca illustrata nel paragrafo 4.3 (poliacrilammide, denominazione commerciale "Superwater") e l'altro (denominazione commerciale Rhodopol) usato nella preparazione industriale della miscela coal-water presso lo stabilimento di Oristano della Energy Coal. Il piano fattoriale comprende 5 dosaggi diversi di ciascun additivo associando in proporzione fissa l'esametafosfato con il "superwater" e il Proxanol al Rhodopol.

Una successiva serie di prove "spot" ha riguardato l'uso di bentonite come stabilizzante e lo studio dell'influenza separata degli additivi sulle caratteristiche reologiche della miscela (stabilità e viscosità) rispetto al caso di miscela senza aggiunta di additivi.

La struttura del piano fattoriale di prove sistematiche è rappresentata nel diagramma operativo che segue.

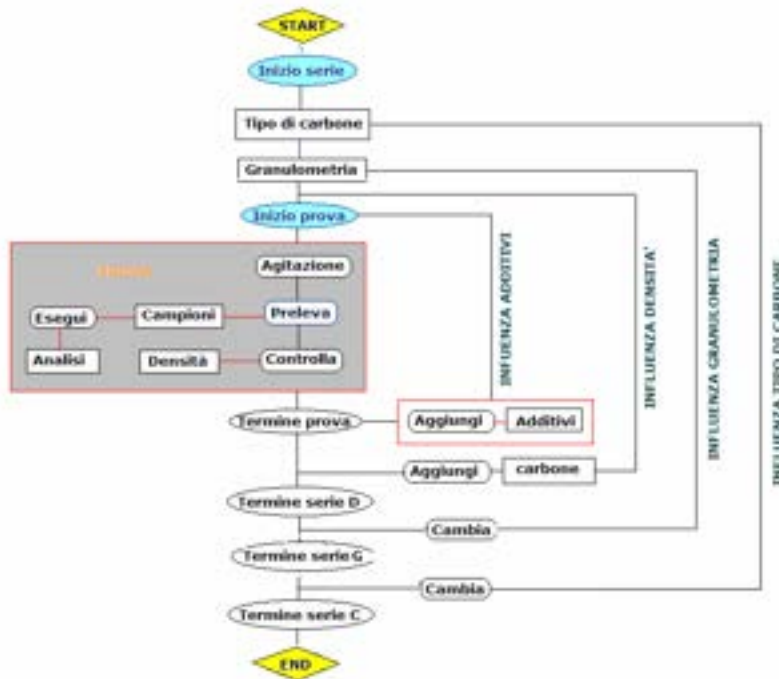


Figura 1. La struttura del programma di prove sistematiche

2. CARATTERISTICHE DEI CARBONI PRESCELTI

2.1. Carbone Sulcis

Per le prove sperimentali di preparazione delle miscele CW è stato utilizzato un campione di grezzo in pezzatura proveniente dalla miniera di Nuraxi Figus, cernito a mano per eliminare le materie minerali presenti in dimensioni grosse.

Il campione è stato macinato secondo la procedura sotto descritta e la caratterizzazione è stata effettuata sui due prodotti risultanti da operazioni di miscelazione in proporzioni diverse delle due classi granulometriche ottenute con la macinazione.

Sulcis 70-30 (70% classe grossa + 30% classe fine)

L'analisi immediata è stata effettuata per via strumentale con l'apparecchio LECO MAC 400 i cui risultati sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 1. Carbone Sulcis. Caratteristiche del campione di granulometria grossa

	T.Q. [%]	Dry [%]
Umidità	8,01	
Materie Volatili	47,41	51,54
Ceneri	7,82	8,50
C. Fisso	36,75	39,96

La massa volumica determinata mediante picnometro AccuPyc 1330, è risultata essere 1,4366 g/cm³.

La densità della miscela in funzione del contenuto di carbone è mostrata in figura 1a.

Il potere calorifico superiore, determinato mediante calorimetro adiabatico di Parr è risultato pari a 6853 kcal/kg.

Sulcis 30-70 (30% classe grossa + 70% classe fine)

L'analisi immediata è stata effettuata per via strumentale con l'apparecchio LECO MAC 400 i cui risultati sono riportati nella seguente tabella 2:

Tabella 2. Carbone Sulcis. Caratteristiche del campione di granulometria fine

	T.Q. [%]	Dry [%]
Umidità	8,07	
Materie Volatili	47,59	52,12
Ceneri	7,87	8,56
C. Fisso	36,46	39,66

La massa volumica determinata mediante picnometro AccuPyc 1330, è risultata essere 1,4285 g/cm³.

Il potere calorifico superiore, determinato mediante calorimetro adiabatico di Parr è risultato pari a 6848 kcal/kg.

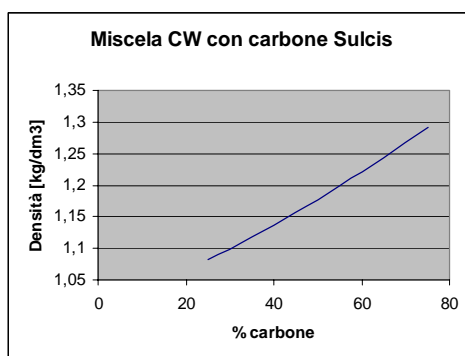


Figura 1a. Densità in funzione del contenuto di carbone in una miscela CW con il Sulcis

2.2. Carbone Russo

Il campione di carbone russo è stato fornito dalla Società Energy Coal che gestisce un impianto di preparazione di miscele coal-water presso il proprio stabilimento localizzato nella zona industriale di Oristano. Le caratteristiche sono riassunte nel quadro che segue

Tabella 3. Carbone Russo. Caratteristiche del campione

Parametri analitici	Valori	Metodi
Umidità totale [%]	7,65	ASTM 3302-89
Umidità esterna [%]	1,32	ASTM 2013-86
Umidità inerente [%]	6,41	ASTM 3173-88
Materie volatili [%]	30,55	ASTM 3175-89
Ceneri [%]	12,97	ASTM 3174-89
Carbonio fisso [%]	50,07	ASTM 3172-84
Carbonio totale [%]	70,12	ASTM 3178-84
Idrogeno [%]	4,08	ASTM 3179-84
Azoto [%]	3,74	ASTM 3178-84
Zolfo totale [%]	0,26	ASTM 4239-85
Ossigeno (diff.) [%]	8,83	ASTM 3176-84
Potere Calorifico superiore [kcal/kg]	6.566	ASTM 3286-85
Potere Calorifico inferiore [kcal/kg]	6.321	ASTM 3286-85

1. COMMINUZIONE DEI CAMPIONI PER LE PROVE

Il confezionamento delle miscele Coal-Water sulle quali effettuare le prove sperimentali è preceduta dalla fase di preparazione granulometrica dei campioni di carbone Russo e Sulcis cernito che sono arrivati presso il DIGITA in pezzatura grossolana.

In particolare il carbone Russo presenta una pezzatura variabile con dimensione massima intorno ai 60 mm mentre il carbone Sulcis cernito è presenta una pezzatura ancora più grossolana con dimensione massima intorno ai 200 mm.

Si è resa quindi necessaria una prima fase di comminuzione del carbone, consistente in una sottofase di frantumazione a secco con frantoio a mascelle, seguita da una seconda sottofase di macinazione a secco con mulino a barre in circuito chiuso.

Lo studio della letteratura e opportune analisi preliminari hanno indotto a condurre la macinazione in modo da ottenere innanzitutto un prodotto passante al 100 % al vaglio da 0,212 mm.

Successivamente da tale prodotto ne è stata spillata una quantità pari al 50% che a sua volta è stata ulteriormente macinata sotto 0,075 mm.

Tale scelta operativa permette di ottenere una corretta proporzione di fini e grossi che garantiscono una maggiore fluidità alla miscela così come illustrato negli esempi di letteratura.

In particolare l'obiettivo di tale procedura è quello di ottenere una certa bimodalità della curva granulometrica del prodotto che verrà destinato al confezionamento della miscela.

3.1. Apparecchi utilizzati

Per quanto riguarda la fase di frantumazione si è scelto di utilizzare il frantoio da laboratorio Fisher con regolazione 9.

Tale regolazione permette di ottenere un campione con dimensioni massime sotto i 10 mm da inviare direttamente, previa vagliatura a 0,212 mm, ai due mulini a barre cilindrici da laboratorio (diametro 21 cm, altezza 28 cm) in parallelo, caricati ognuno con 5 barre del diametro di 22 mm del peso di 0,907 kg cadauna e 7 barre più fini di diametro di 18 mm del peso di 0,637 kg cadauna per un peso totale della carica macinante di circa 9 kg.

3.2. Procedure seguite

Al fine di poter operare in circuito chiuso il mulino è stato caricato con una quantità tra 0,240 e 0,290 kg di materiale e ogni ciclo di macinazione ha avuto una durata variabile tra i 6 e i 10 minuti in modo da garantire sempre una percentuale di passante al vaglio di controllo di circa il 50 %.

Questa procedura limita la sovramacinazione che produrrebbe eccessive quantità di finissimi con possibili effetti negativi sulla viscosità della sospensione (oltre ai maggiori consumi energetici).

In generale non si sono riscontrati particolari differenze di comportamento delle due varietà di carbone utilizzate durante la comminuzione.

In dettaglio la fase di comminuzione del carbone è stata effettuata secondo il flow-sheet in figura 2.

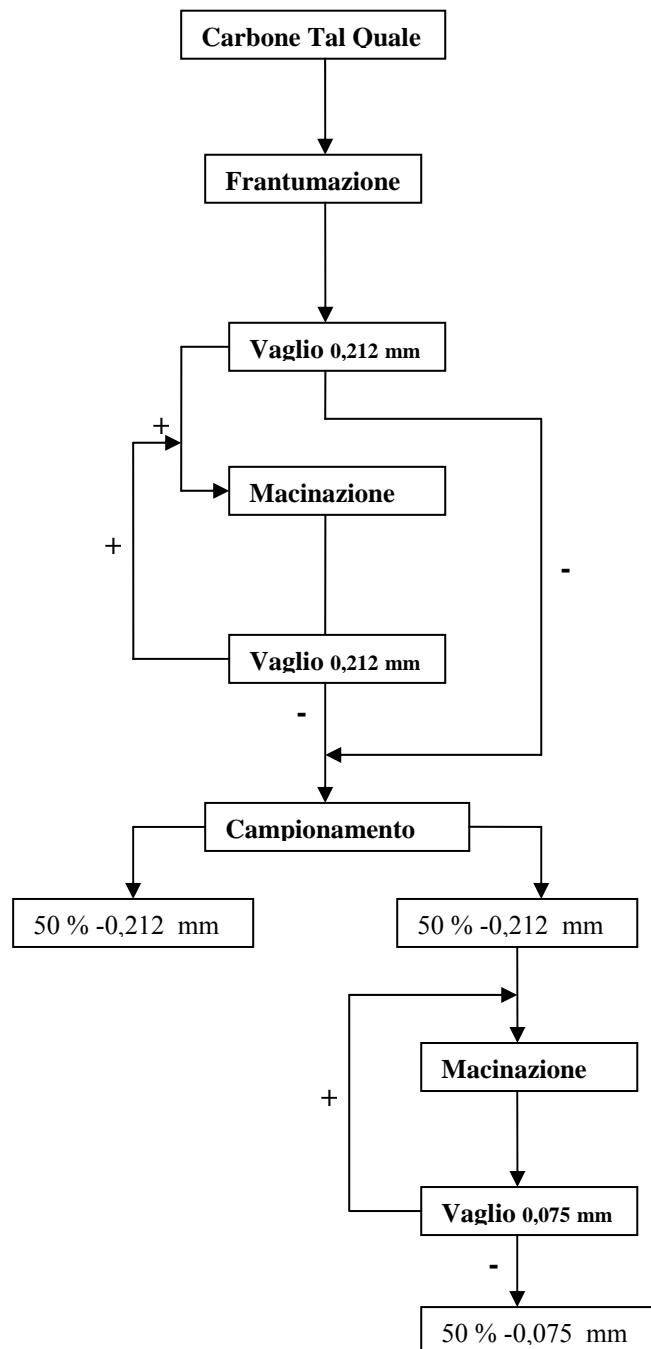


Figura 2. Flow-sheet della comminuzione

3.3. Distribuzioni granulometriche

Le distribuzioni granulometriche dei due prodotti della macinazione (grosso e fine) ottenuti secondo lo schema di macinazione di figura 2 sono riportate nei due diagrammi che seguono.

I diagrammi, costruiti utilizzando un'apparecchiatura automatica di conteggio, si riferiscono al carbone Sulcis. Curve praticamente simili sono attribuibili anche al carbone Russo per il quale sono state seguite le stesse procedure di macinazione.

Peraltro un controllo con microvaghi a umido sui due campioni ha confermato che la granulometria effettiva è minore, probabilmente a causa di una aggregazione residua delle particelle, non completamente risolta in fase di preparazione del campione da sottoporre all'analisi strumentale, che ha portato a una certa sovrastima della "top size".

3.3.1. Macinazione grossa

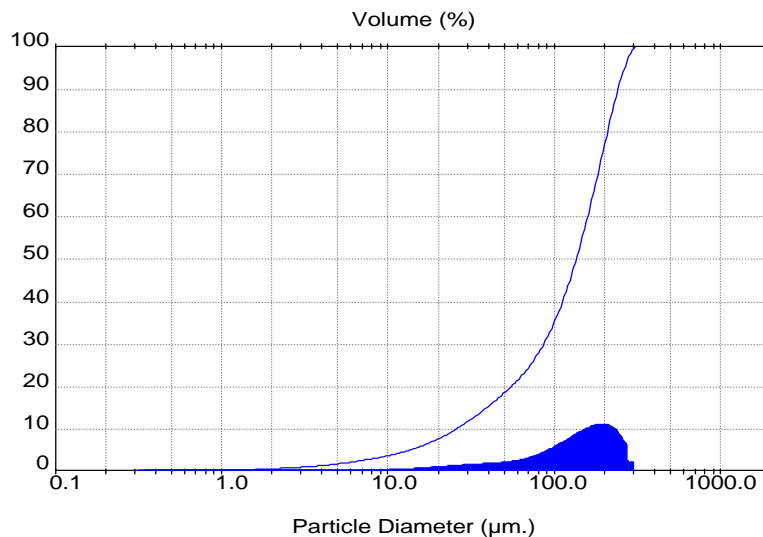


Figura 3. Carbone Sulcis. Curva granulometrica della frazione -0,212

3.3.2. Macinazione fine

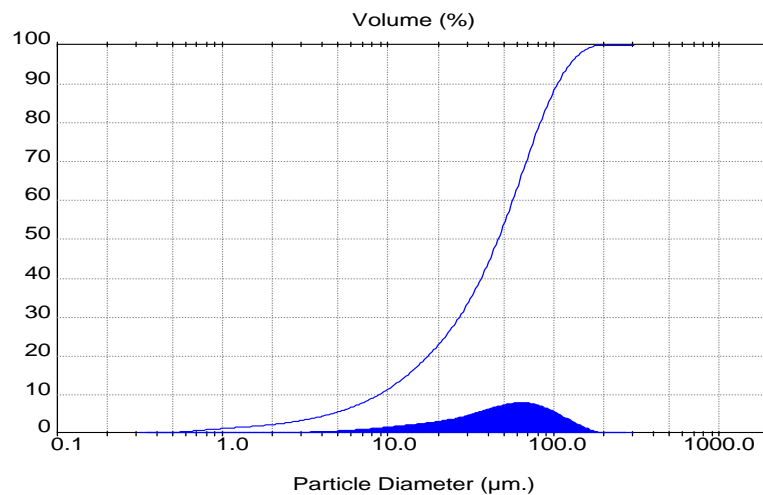


Figura 4. Carbone Sulcis. Curva granulometrica della frazione -0,075

3.4.Preparazione del prodotto per CWS

Il prodotto della fase di comminuzione sono due sottocampioni, uno macinato a 0,075 mm e l'altro a 0,212 mm. Dalla miscela di questi due prodotti si ottengono i prodotti che, mischiati con l'acqua e i reagenti opportuni, andranno a formare la miscela CWF.

Le corrispondenti densità sono risultate praticamente coincidenti.

3.4.1 Distribuzioni bimodali

Al fine di migliorare la stabilità delle miscele CW si è cercato di riprodurre i risultati di una macinazione con granulometria bimodale attraverso la combinazione in proporzioni diverse dei prodotti grosso e fine della macinazione.

In particolare i campioni di solido per le prove sperimentali sono stati preparati con le seguenti proporzioni:

Campione 30-70 composto da 30 % di materiale di granulometria sotto 0,212 mm e 70 % sotto 0,075 mm

Campione 70-30 composto da 70 % di materiale di granulometria sotto 0,212 mm e 30 % sotto 0,075 mm

Campione 50-50 composto in parti uguali da materiale di granulometria sotto 0,212 mm e sotto 0,075 mm

La curva granulometrica risultante per il Campione 50-50 nel quale la condizione di bimodalità appare appena accennata, è riportata nella figura 5 .

La bimodalità si presenta più evidente per gli altri due campioni, con picco principale corrispondente a dimensioni diverse: intorno a 60 m e 150 m per il Campione 30-70 e il Campione 70-30, rispettivamente.

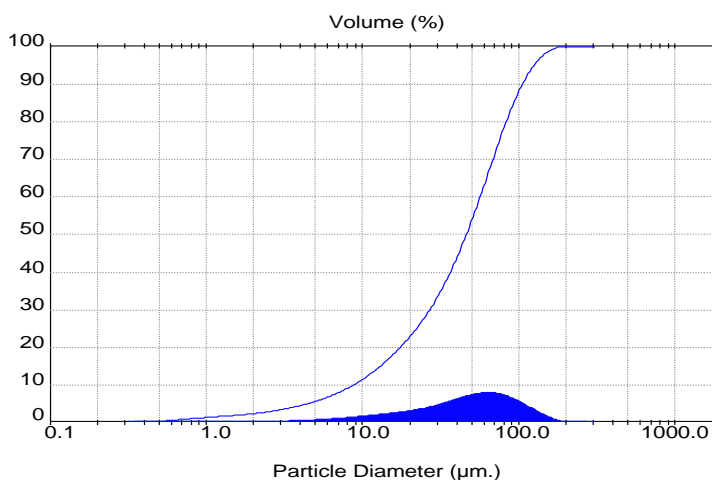


Figura 5. Carbone Sulcis. Curva granulometrica della miscela 50-50

4. ANALISI DEGLI ADDITIVI

4.1. Criterio di scelta

Per la scelta degli additivi da utilizzare per la preparazione delle miscele coal-water è stato adottato un criterio basato sull'esame di diversi aspetti di rilevante influenza ai fini dell'applicabilità industriale, considerando che il nuovo combustibile deve essere preparato, trasportato e utilizzato in condizioni di competitività con l'olio del quale si propone come possibile sostituto.

Allo scopo sono state considerate valide le procedure e le conclusioni di uno studio, eseguito nell'ambito di un progetto europeo finalizzato all'individuazione di un agente ottimale capace di migliorare le prestazioni dei getti d'acqua con abrasivo premiscelato, essendo le caratteristiche fluidodinamiche della sospensione comparabili a quelle delle miscele CW, tenendo in dovuto conto le differenze di massa volumica tra il carbone e l'abrasivo studiato (granato).

A ciascun additivo considerato è stato attribuito un punteggio complessivo, somma dei contributi dovuti alle diverse proprietà di interesse.

4.1.1. Perdita di pressione nelle tubazioni DR

Questo parametro, importante ai fini del trasporto via condotta, è stato determinato su piccola scala con apparecchiatura appositamente costruita in condizioni di similitudine meccanica. La sospensione di solido in acqua è stata pompata attraverso un tubo di 5 mm di diametro e lunghezza 20 m.

Negli esperimenti, la pressione è stata variata per ottenere una portata fissa per le diverse sospensioni esaminate. I risultati sono stati espressi in termini di riduzione della resistenza al moto fluido (drag reduction) [%]. All'importanza di questo parametro è stato assegnato un punteggio di merito come nel seguito indicato.

	1	2	3	4	5
Drag reduction [%]:	<10	10-20	20-30	30-40	>40

4.1.2 Sedimentazione SV

La velocità di sedimentazione è stata valutata misurando il tempo di sedimentazione di 4 grammi di granato, classificato alle dimensioni $-150 \mu\text{m} +125 \mu\text{m}$, in 200 cc di soluzione. Le determinazioni sono state effettuate in un cilindro graduato di vetro di 35 mm di diametro alto 320 mm. I valori attribuiti al parametro, espresso in termini di rapporto tra il tempo di sedimentazione della sospensione additivata e quello in acqua pura sono:

	1	2	3	4	5
Sedimentazione [-]:	<10	10-20	20-50	50-100	>100

4.1.3. Alimentazione su scala industriale MA

Si tratta di considerare la possibilità di disaggio continuo dell'additivo nella sospensione che dipende dalla forma nella quale l'additivo è disponibile in commercio.

	1	2	3	4	5
Disponibilità mercato:	polvere, granulato			soluzione, emulsione	

4.1.4. Emissioni NE

Le emissioni sono correlate allo sviluppo di gas liberati da eventuali solventi durante l'uso degli additivi.

	1	2	3	4	5
Fornitura:	con solventi			senza solventi	

4.1.5. Costi relativi PC

Rappresentano il costo dell'additivo per la realizzazione di 1 m³ di soluzione con viscosità di 10 mm²/s .

	1	2	3	4	5
Costi [Euro/m ³]:	>50	10-50	5-10	1-5	<1

4.2. Proprietà richieste per gli additivi

Sulla base dei requisiti specifici indicati sono state prese in considerazione diverse sostanze potenzialmente capaci di consentire il raggiungimento di una serie di obiettivi, quali:

- massimizzazione della “resa” di carbone
- condizioni favorevoli per la fornitura, manipolazione e conservazione
- facile uso e smaltimento (sicurezza, salute e ambiente)
- vantaggi economici

Si è ritenuto di dover includere nell'esame i diversi tipi di additivi, tutti classificabili come polimeri solubili, naturali o sintetici, elencati nella tabella 5 che segue. L'orientamento verso i polimeri è stato suggerito dal fatto che essi, aggiunti all'acqua, presentano effetti stabilizzanti sulle sospensioni di particelle solide e consentono un buon controllo della reologia del fluido in movimento riducendone la turbolenza.

Tabella 5. Tipi di polimeri candidati per miscele CW

CARATTERISTICHE
Polimero naturale
Alcole di polivinile
Idrossi-etil-cellulosa
Polimero a lunga catena
Carbossil-metil-cellulosa
Metil cellulose
Na-polinaftalene –metil-sulfonato: ANIONICO
Sale di Na dell'acido policarbossilico; ANIONICO
Polimetilolo-poli-ammina
Polimero idrossi-propilico
Polimero carbossi-metil-propilico
Polimero 30% Anionico; Peso molecolare 3-20 Mill.
Polimero 100% anionico; peso molecolare 10 Mill.
Polimero cationico; peso molecolare 4 Mill.

4.3. Strategie di scelta degli additivi

La ricerca degli additive potenzialmente idonei è stata sviluppata in diversi stadi:

- Indagine presso i produttori di additivi per definire le caratteristiche dei rispettivi e raccogliere tutte le informazioni tecniche disponibili sul loro impiego;
- Misura delle proprietà reologiche delle soluzioni in acqua a diversi dosaggi
- Determinazione mediante prove di laboratorio degli effetti degli additive sulla fluidodinamica delle sospensioni

4.3.1 Analisi di mercato degli additivi

Sono presenti nel mercato numerose ditte che producono e commercializzano additive. Le più importanti ai fini della ricerca sono state selezionate attraverso una ricerca in Internet che ha portato a individuare le dieci seguenti a partire da un totale di 70:

- Rantec Corporation, Setac and EconomyPolimers (USA)
- BASF, Clariant and Wolff Walsrode (Germania)
- Hercules-Acqualon and Dalton (Italia)
- SNF Floeager and Weber Lubrifiants (Francia).

Non tutte hanno fornito risposta esauriente alla richiesta di informazioni. In allegato (Allegato 1) sono forniti i profili sintetici delle ditte prese in considerazione e le principali caratteristiche dei prodotti di interesse.

4.4. Misura dei parametric reologici

Su tutti gli additivi prescelti sono stati effettuati gli opportuni test di laboratorio al fine di valutare le loro proprietà reologiche.

Gli additivi denominati Clariant Mowiol 4-98 and 28-99 sono stati subito eliminati dalla lista un quanto richiedono una temperatura di preriscaldamento di 90 e 60 °C rispettivamente, non compatibile con applicazioni industriali che comportano un basso costo di preparazione. L'additivo Guar Meal della casa americana Economy Polymers è stato scartato poiché dopo la miscelazione rimaneva un residuo insolubile.

Dopo le prime prove anche alcuni additivi della Dalton sono stati scartati poiché danno luogo a soluzioni con pH lontano dalla neutralità.

Su tutte le soluzioni ottenute con gli altri additivi rimasti dopo lo "screening" iniziale, sono state determinate le proprietà reologiche rilevanti quali: viscosità, densità, tensione superficiale, pH e velocità di sedimentazione.

La procedura sperimentale seguita comportava inizialmente la determinazione della concentrazione di additivo alla quale corrispondeva una viscosità cinematica di circa 10 mm²/s.

Per tale concentrazione di riferimento sono stati quindi misurati i valori di densità, tensione superficiale, pH e velocità di sedimentazione.

4.4.1 Influenza sulla perdita di carico nelle tubazioni

L'effetto degli additivi presi in considerazione sulla resistenza al flusso nelle tubazioni è stato studiato misurando la pressione all'inizio, subito dopo la pompa, e alla fine di una tubazione di 5 mm di diametro lunga 20 m regolando la velocità in modo da ottenere un numero di Reynolds intorno a 8000.

I risultati sono mostrati nella seguente Tabella 6.

Poiché le prove sono state effettuate con concentrazioni variabili dei diversi additive per un confronto a parità di viscosità cinematica (circa 10 mm²/s), e trascurandole non significative modificazioni della densità, il numero Reynolds era:

- In caso di acqua pura: 70.000
- Dopo aggiunta degli additivi: 7.000 (10 volte minore)

La perdita di pressione dopo l'aggiunta in soluzione degli additivi è stata sempre minore rispetto al caso dell'acqua pura, soprattutto con il "Superwater" (-72%). Apparentemente il Walocel CRT 10000 G non ha prodotto alcun significativo effetto.

Tabella 6. Caduta di pressione e riduzione percentuale della resistenza al flusso con alcuni degli additivi selezionati.

Additivo	Caduta di pressione [bar]	Riduzione della resistenza [%]
Guar Gum	9.3	26
Natrosol MR	10.7	14
Super Water	7.2	72
EM 533	11.5	8
AN 934 SHU	7.6	39
AN 934 MPM	7.2	42
Walocel CRT 10000 G	12.0	4
CMHPG 104 N	7.9	37
Acqua pura	12.5	0

4.4.2 Influenza sulla sedimentazione

L'influenza degli additivi sulla stabilità della sospensione del solido in acqua può essere valutata esaminando I risultati ottenuti dal test della velocità di sedimentazione

Nella tabella che segue sono riportati i dati di questo parametro espresso come rapporto dei tempi di sedimentazione nella soluzione additivata e in acqua pura (circa 10 s nel caso del granato alla granulometria $-150 \mu\text{m} +125 \mu\text{m}$). Nel caso del carbone (più fine e più leggero) i tempi sono più lunghi ma il rapporto non dovrebbe discostarsi sensibilmente dai valori in tabella.

Tabella 7 . Rapporto della velocità di sedimentazione rispetto all'acqua di soluzioni con diversi additivi.

Additivo	Rapporto di sedimentazione
Guar Gum	9
Natrosol MR	26
Super Water	31
EM 533	71
AN 934 SHU	270
AN 934 MPM	75
Walocel CRT 10000 G	15
CMHPG 104 N	16
Pure Water	1

4.5 Scelta dell'additivo ottimale

Una prima selezione ha portato a restringere a 8 prodotti il gruppo degli additivi potenzialmente idonei all'interno del quale è stato individuato quello che presenta le proprietà complessivamente migliori in base alla matrice di scelta sviluppata secondo i criteri sopra esposti.

I punteggi finali per ciascuno degli 8 additivi selezionati è rappresentato nella tabella 5.

Tenuto conto di tutte le caratteristiche espresse dal punteggio finale la scelta, dell'additivo stabilizzante da includere nel programma di prove sperimentali si è focalizzata sul Superwater, poliacrilammide lineare parzialmente idrolizzata.

Nonostante il Superwater abbia manifestato anche effetti sulla fluidità della sospensione, ad esso si è ritenuto di poter associare un additivo fluidificante scelto tra quelli normalmente usati nel campo della preparazione dei minerali per ridurre la viscosità di torbide dense. Ci si è orientati sul Na-esametafosfato sul quale si hanno sufficienti conoscenze derivate dalla letteratura e dall'esperienza diretta.

Inoltre è stata presa in considerazione una coppia di additivi commerciali (Proxanol e Rhodopol) usati per la produzione di coal water a livello industriale, con risultati considerati soddisfacenti, presso lo stabilimento di Oristano della Energy Coal.

Tabella 8. Ranking di convenienza degli additivi prescelti dopo selezione preliminare.

Additivo	DR	SV	MA	NE	DC	RA	PC	TOTALE
Guar Gum	3	1	2	4	2	5	5	22
Natrosol MR	2	3	2	4	3	4	3	21
Superwater	5	3	5	4	5	4	4	30
EM 533	1	4	3	4	3	4	5	24
AN 934 SHU	4	5	3	4	3	4	5	28
AN 934 MPM	5	4	3	4	3	4	5	28
Walocel CRT 10000 G	2	2	2	4	2	4	5	21
CMHPG 104 N	2	2	2	4	2	5	5	22

Perdita di pressione nelle tubazioni DR

Velocità di Sedimentazione SV

Alimentazione su scala industriale MA

Emissioni nocive NE

Durata conservazione DC

Rischi ambientali RA

Costi relativi PC

Il Proxanol è un copolimero di polietilene e di etere di polipropilene. È un agente non-ionico superficie-attivo usato anche in campo medico come ammorbidente e per conferire “plasticità” a sostanze organiche di vario tipo.

Il Rhodopol è una sostanza a base di polisaccaride con bassa viscosità, spesso fornito in forma di soluzioni acquose concentrate, preparate usando determinati copolimeri solubili in acqua e anionici come riduttori di viscosità.

Queste soluzioni della gomma del polisaccaride di viscosità bassa sono utilizzate nella formulazione delle composizioni di prodotti usati in una vasta gamma di applicazioni.

Tutti gli additivi sono stati preparati e dosati in forma di soluzione in acqua distillata con le concentrazioni percentuali seguenti di sostanza attiva:

- Proxanol: 7%
- Rhodopol: 0,02%
- Na-esmetafosfato: 1%
- Poliacrilammide (Superwater): 0,3%

6 PREPARAZIONE DELLA MISCELA

6.1. Apparecchiature utilizzate

6.1.1. Miscelatore orbitale

Per la preparazione delle miscele è stato utilizzato un apparecchio con capacità massima di 6 litri, dotato di un albero rotante al quale è applicato, per mezzo di un eccentrico, un movimento orbitale in senso contrario.

All'albero possono essere fissati dispositivi di disegno diverso a seconda della consistenza della sospensione: a “frusta” per sospensioni diluite (fino a una proporzione del 60% di carbone) e ad “alette” per sospensioni dense.

La velocità di rotazione può essere variata con continuità.



Figura 6. Miscelatore orbitale usato per la preparazione delle miscele CW

6.1.2. Viscosimetro

Lo strumento utilizzato per la determinazione della viscosità dinamica denominata η è Viscosimetro HAAKE RotoVisco 20 dotato di Software RheoWin 3.

Il viscosimetro è dotato di testa di misura tipo “M” e dispositivo di misura P (profilato). Esso è inoltre dotato di un software di controllo denominato RheoWin Job con il quale si impostano i tipi di misura che si vogliono effettuare e di un programma di elaborazione dati denominato RheoWin Data

Sono state effettuate misure di curva di flusso a gradini in modalità CR (gradiente controllato).

La misura di una curva di flusso aiuta a classificare una sostanza secondo una delle possibili caratteristiche: Newtoniano, Pseudoplastico, Dilatante, di Bingham, Plastico, Tisotropico o Reopessico (antitissotropico).

Con la curva di flusso a gradini in modalità CR si sceglie un certo gradiente di velocità, aspettando fino a che le condizioni di misura siano stabili ovvero quando la risultante delle forze di taglio rimane costante. Il risultato numerico finale è un dato per la viscosità. Quindi il gradiente di velocità viene aumentato o diminuito per ottenere ancora un valore costante di sforzo di taglio dopo un certo periodo di tempo. Di solito i punti di misura sono presi in un ampio campo di gradienti di velocità per ottenere una curva di flusso significativa.

Sono state inoltre effettuate misure di curva di flusso con rampa in modalità CR (gradiente controllato [$\text{cm/s/cm} = [\text{s}^{-1}]$)).

Con la curva di flusso con rampa il valore dello sforzo di taglio/gradiente di velocità è variato in modo continuo sia in aumento sia in diminuzione.

La risultante sforzo di taglio/gradiente di velocità viene misurata e quantificata senza aspettare il raggiungimento delle condizioni di equilibrio.

Dopo aver effettuato le misure delle curve di flusso i relativi diagrammi sono stati elaborati con il software RheoWin, ottenendo la viscosità e la tiosotropia per la miscela nelle condizioni relative a ciascuna prova.



Figura 7. Apparecchiatura per la misurazione della viscosità e della tissotropia

6.2. Metodologia sperimentale

Sulla base del programma delineato dal diagramma di figura 1 sono state effettuate diverse campagne di prove sperimentali finalizzate a mettere il luce, in funzione delle variabili suscettibili di modificazione nel corso delle prove (densità della sospensione e dosaggio degli additivi), l'influenza delle proprietà del carbone (rango, granulometria) sulle caratteristiche reologiche della miscela CW

Una prima campagna, costituita da 8 serie di prove, intendeva evidenziare il ruolo degli additivi sulla stabilità e la fluidità della sospensione. Allo scopo, partendo da una proporzione carbone-acqua del 50%, si è incrementato il dosaggio di ciascuna coppia di additivi (fluidificante e stabilizzante) mantenendo invariate le proporzioni reciproche.

Il piano di queste prove è sintetizzato nel quadro seguente.

SERIE	PROVE	CARBONE	GRANUL.	ADDITIVI
1	7-11	Sulcis	Fine	Proxanol + Rhodopol
2	15-19	Sulcis	Grossa	Proxanol + Rhodopol
3	23-27	Russo	Fine	Proxanol + Rhodopol
4	43-47	Russo	Grossa	Proxanol + Rhodopol
5	33-37	Sulcis	Fine	Metafosfato + Superwater
6	53-57	Sulcis	Grossa	Metafosfato + Superwater
7	73-77	Russo	Fine	Metafosfato + Superwater
8	63-67	Russo	Grossa	Metafosfato + Superwater

Una seconda campagna, anche questa costituita da 8 serie di prove, è stata concepita e realizzata per evidenziare l'influenza della densità sulle caratteristiche reologiche della miscela CW.

Allo scopo, lasciando invariato il dosaggio di additivi sul valore massimo, è stata progressivamente aumentata la proporzione di carbone rispetto all'acqua con incrementi di 5 punti percentuali fino ad arrivare a un valore limite (resa in carbone) oltre il quale la sospensione perdeva rapidamente la consistenza fluida a causa della formazione di zolle di materiale consolidato che restavano compatte anche ad alta velocità di agitazione.

Il piano di queste prove è sintetizzato nel quadro seguente.

SERIE	PROVE	CARBONE	GRANULOMETRIA	PROPORZIONE CARBONE
1	11-14	Sulcis	Fine	50, 55, 60 e 65% in salita
2	19-22	Sulcis	Grossa	50, 55, 60 e 65% in salita
3	27-30	Russo	Fine	50, 55, 60 e 65% in salita
4	47-50	Russo	Grossa	50, 55, 60 e 65% in salita
5	14, 83,84	Sulcis	Fine	50, 55, 60 e 65% in discesa
6	22,85,86	Sulcis	Grossa	50, 55, 60 e 65% in discesa
7	30-32	Russo	Fine	50, 55, 60 e 65% in discesa
8	50,52	Russo	Grossa	50, 55, 60 e 65% in discesa

Per un controllo dei risultati, le prove con dosaggio massimo di additivi sono state ripetute con procedura a ritroso diluendo la miscela con decrementi percentuali della proporzione di carbone del 5%.

Una terza campagna è stata condotta per verificare l'influenza disgiunta degli additivi sulle caratteristiche reologiche della miscela CW nei confronti del risultato in caso di assenza di additivi.

Allo scopo sono state realizzate 8 serie di prove mantenendo costante il rapporto carbone/acqua sul valore di 60/40 per facilitare le operazioni di prelievo.

Il piano di queste prove è sintetizzato nel quadro seguente.

SERIE	PROVE	CARBONE	GRANULOMETRIA	ADDITIVI
1 a	87-92	Sulcis	Fine	solo Proxanol
2 a	93-98	Sulcis	Grossa	solo Proxanol
3 a	101-106	Russo	Fine	solo Proxanol
4 a	107-112	Russo	Grossa	solo Proxanol
5 a	113-118	Sulcis	Fine	solo Rhodopol
6 a	119-124	Sulcis	Grossa	solo Rhodopol
7 a	125-128	Sulcis	GrossaFine	senza additivi
8 a	129-130	Sulcis	Grossa	solo bentonite

Gli additivi sono stati aggiunti in soluzione con i dosaggi rispetto al carbone (in % di soluzione e in g/t) riportati nella tabella seguente.

Fluidificante		Metafosfato (1%)		Stabilizzante		Superwater (0,3%)	
Proxanol (0,3%)				Rhodopol (0,02%)			
% soluz.	g/t	% soluz.	g/t	% soluz.	g/t	% soluz.	g/t
0,65	455	2,00	200	4,00	8,00	0,27	8,1
0,96	672	3,06	306	6,04	12,08	0,42	12,6
1,27	889	4,19	419	8,19	16,38	0,58	17,4
1,61	1127	6,60	660	10,44	20,88	0,90	27,0
2,37	1659	11,55	1155	15,06	30,12	1,56	46,8

Al termine di ciascuna prova sono stati eseguiti tre prelievi per le analisi mediante aspirazione con siringa da 50 cc direttamente dalla cella del miscelatore orbitale.

Il primo campione è stato utilizzato sia per la determinazione dei parametri della sedimentazione in cilindro graduato da 25 cc sia per la misura di controllo del potere calorifico della miscela; il secondo per la misura immediata della viscosità e della tixotropia; il terzo è stato conservato per eventuali verifiche e controlli.

La correttezza del campionamento è stata verificata pesando ciascun campione prelevato di 50 cc: la densità osservata è stata confrontata con la densità teorica corrispondente alla proporzione carbone:acqua nella miscela.

Oltre alla densità, anche le misure della viscosità e della tissotropia sono state ripetute tre volte per ciascuna condizione di prova ottenendo valori con scostamenti limitati attribuibili prevalentemente a fattori casuali.

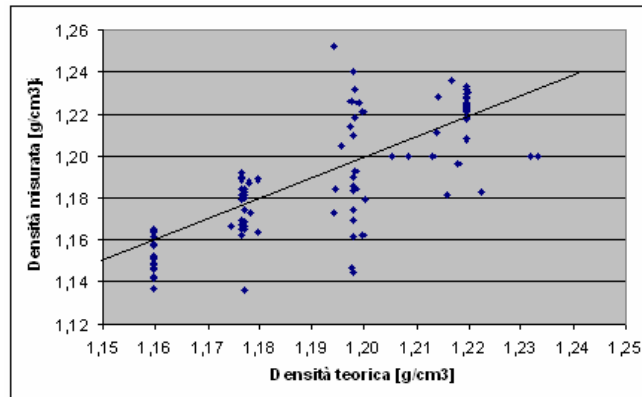


Figura 8. Controllo della densità dei prelievi

La correlazione tra densità misurata e densità teorica è rappresentata nel grafico di figura 8 che riporta i punti relativi ai singoli prelievi e la retta di compenso.

Sono stati inoltre calcolati gli scostamenti percentuali della densità misurata rispetto a quella teorica (figura 9).

Nella gran parte dei casi gli scostamenti si sono mantenuti entro poche unità percentuali con escursioni tendenzialmente maggiori alla densità più alte.

Solo in pochi casi di scostamento eccedente il 5% il prelievo è stato ripetuto. La procedura di campionamento è stata quindi sostanzialmente corretta.

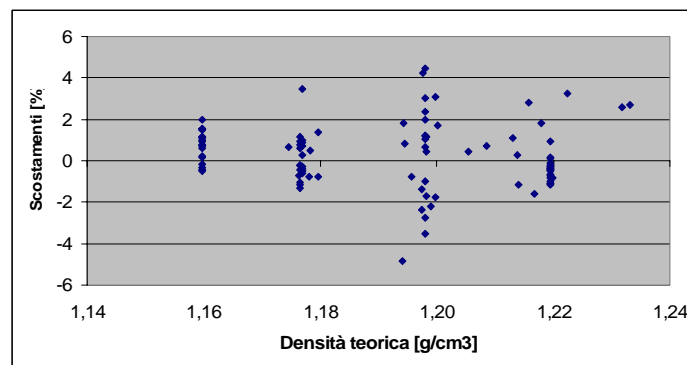


Figura 9. Scostamenti percentuali delle densità misurate sui campioni prelevati rispetto alle densità teoriche della miscela



Figura 10. Aspetto della sospensione di carbone in acqua durante la fase di miscelazione

In tutte le prove è stata sempre usata acqua distillata.

6.3. Dati rilevati

6.3.1. Curve di sedimentazione

Le condizioni di stabilità della miscela sono state accertate attraverso l'osservazione dello spostamento in funzione del tempo del menisco di separazione dell'acqua chiara dalla sottostante sospensione all'interno di un cilindro graduato.

La velocità di sedimentazione è riassunta dal dato del parametro t_{80} che rappresenta il tempo necessario per raggiungere l'80% del volume finale di acqua chiara.

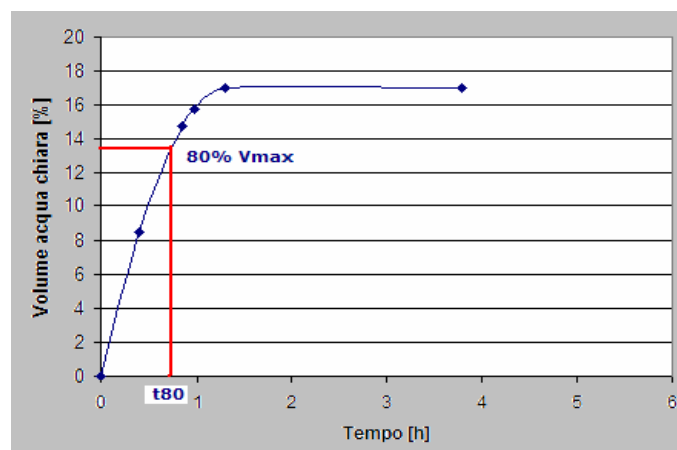
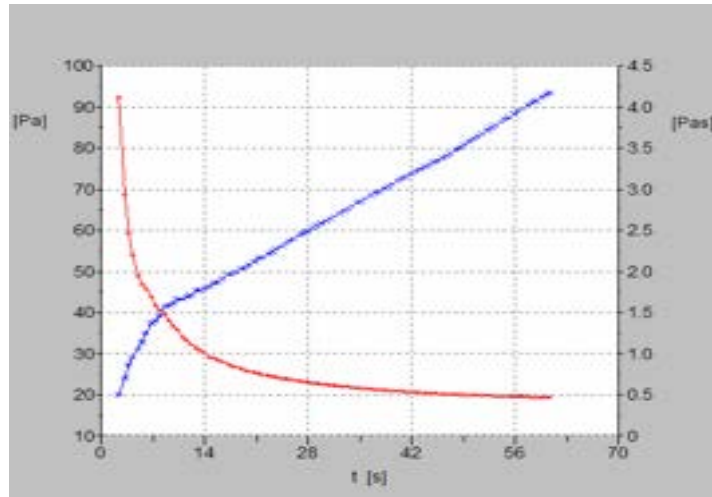


Figura 11. Curva di sedimentazione tipica con indicazione del parametro t_{80}

6.3.2. Curve di viscosità

La viscosità è stata misurata rilevando le curve della forza tangenziale per unità di superficie [Pa] in funzione del gradiente di velocità determinato dalla rotazione del rotore del viscosimetro da 5 a 200 s⁻¹ su una durata complessiva della misurazione di 60 s. E' stato quindi assunto il valore asintotico della curva quale parametro significativo della fluidità della miscela in condizioni di movimento.



Sensor: MV 2 P
A-factor: 7680.000 Pa/Nm
M-factor: 8.403 (1/s)/(rad/s)
Element definition:
CR lin, 5.00 1/s - 200.00 1/s, t 60.00 s, #100, T 15.00 °C

Figura 12. Andamento della tensione tangenziale (curva azzurra) e della viscosità (curva rossa) in funzione del tempo con gradiente di velocità crescente linearmente.

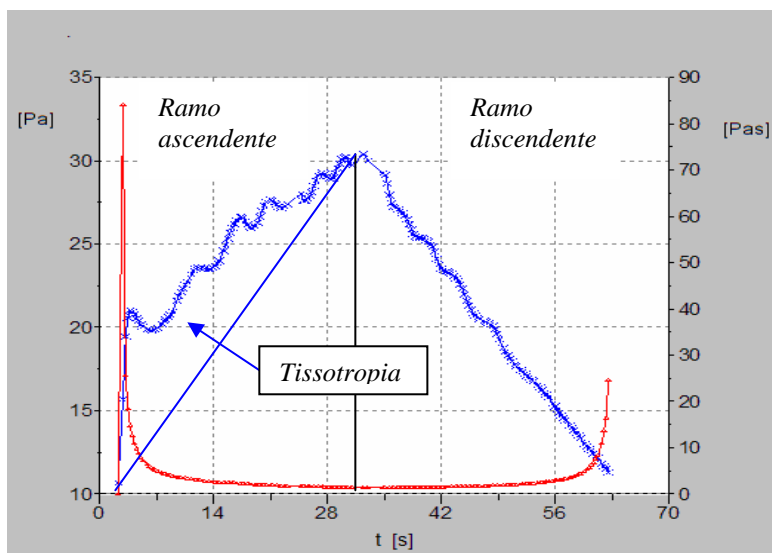
6.3.3 Determinazione delle caratteristiche tissotropiche

La tissotropia è stata determinata rilevando la differenza tra i valori della tensione tangenziale nelle due diverse condizioni, crescente e decrescente, del gradiente di velocità.

Si è assunto quale valore rappresentativo della tissotropia la differenza dell'area sottesa dai due rami della curva, ciascuno della durata di 30 s.

La tissotropia può essere definita come la proprietà dei fluidi non-Newtoniani (pseudoplastici, di Bingham...) di variare la loro viscosità quando sottoposti ad azioni di taglio oppure nel caso di agitazione progressiva dopo lunghi periodi di quiete. In queste condizioni la sospensione può passare dallo stato "pastoso" quasi solido a quello liquido o, più in generale, da quello di gel a quello di liquido.

Pertanto la tissotropia rivela l'inerzia della miscela a passare dallo stato di riposo a quello di movimento fluido.



Element definition:
 CR lin, 0.00 1/s - 22.00 1/s, t 30.00 s, #100, T 15.00 °C
 CR lin, 22.00 1/s - 0.00 1/s, t 30.00 s, #100, T 15.00 °C
 Evaluation:
 Thixotropy:
 Diff. 101.8 [Pa/s], A(1)= 540.8 [Pa/s], A(2)= 439 [Pa/s];

Figura 13. Andamento della tensione tangenziale (curva azzurra) e della viscosità (curva rossa) in funzione del tempo con gradiente di velocità crescente e quindi decrescente linearmente per la definizione della tissotropia.

6.3.3. Misura del potere calorifico inferiore

Il potere calorifico inferiore per ciascun tipo di carbone dipende essenzialmente dal contenuto di acqua nella miscela. Esso può essere quindi facilmente calcolato conoscendo il potere calorifico superiore del carbone.

L'aggiunta di piccole quantità di additivi non modifica la situazione.

7. RISULTATI SPERIMENTALI

7.1 Elaborazione dei dati

I dati sono stati elaborati mediante diagrammi capaci di evidenziare l'influenza delle variabili e il confronto dei risultati alle diverse condizioni sperimentali.

7.1.2. Stabilità della miscela

Sono state anzitutto tracciate le curve del volume di acqua chiara in funzione del tempo per interpretare la cinetica del processo di sedimentazione per ciascun tipo di carbone (rango e granulometria, rappresentata dalla proporzione reciproca dei prodotti fine e grosso della macinazione).

I diagrammi sono raccolti nelle figure riportate in allegato.

Sono state quindi costruite le curve che forniscono per ciascuna serie di prove il volume finale di acqua chiara e il tempo di sedimentazione t_{80} , che insieme rappresentano le

condizioni di stabilità della sospensione, in funzione del dosaggio di additivi nelle due diverse combinazioni (A: Proxanol + Rhodopol e B: Metafosfato + Superwater).

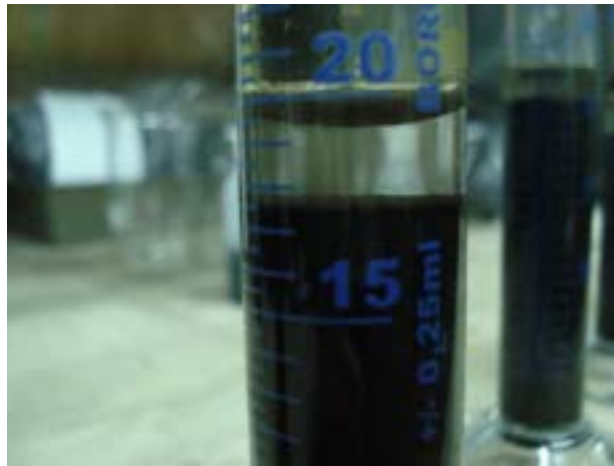
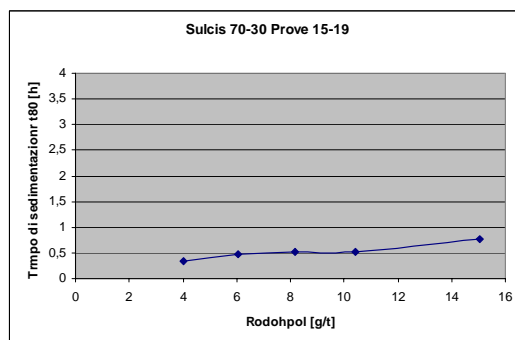
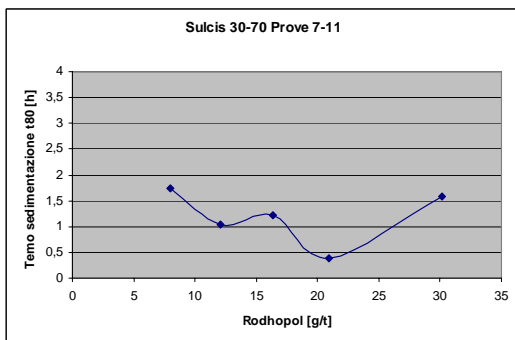
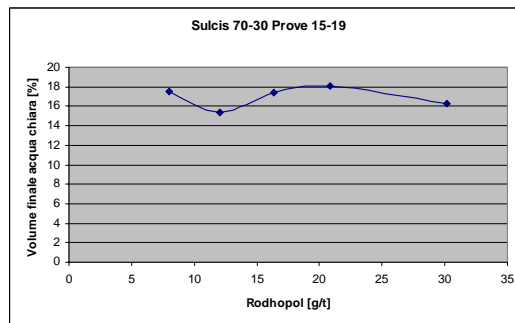
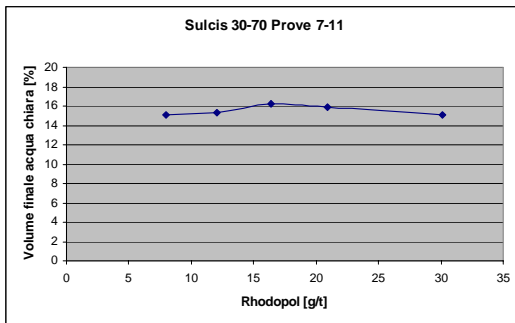


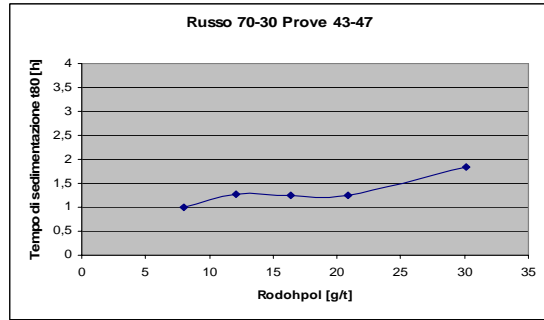
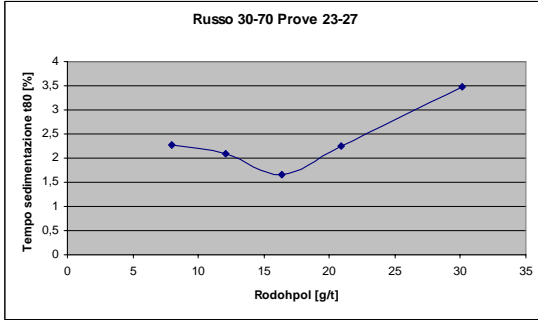
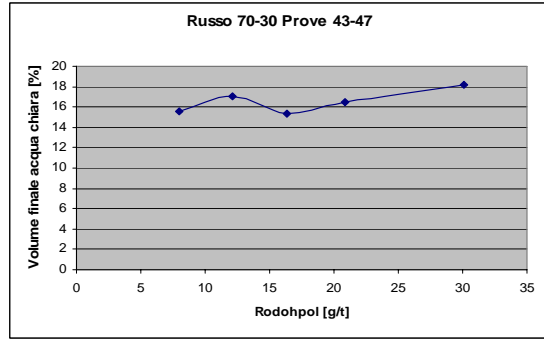
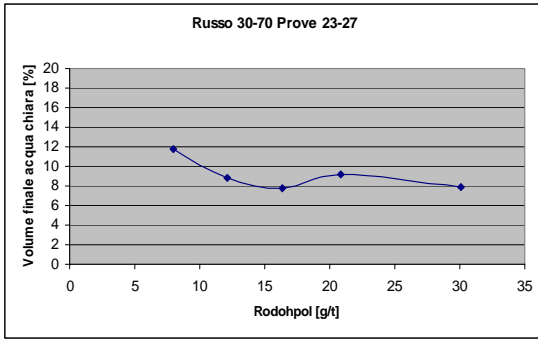
Figura 14. Determinazione dei parametri di stabilità della miscela CW: formazione del volume di acqua chiara

Influenza dell'additivo stabilizzante

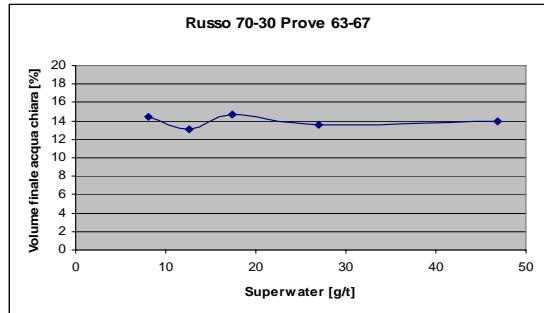
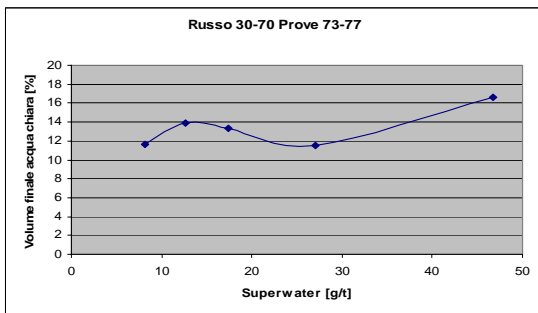
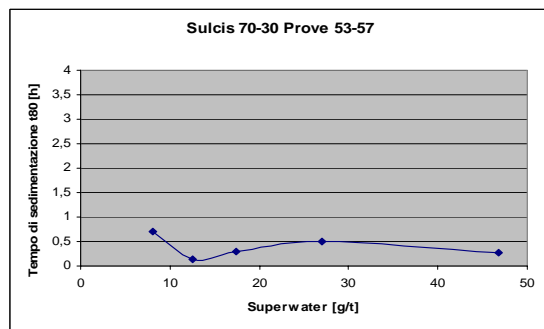
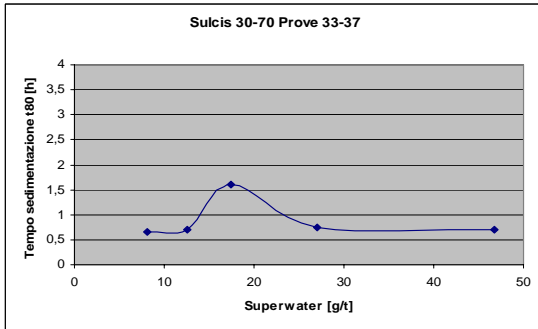
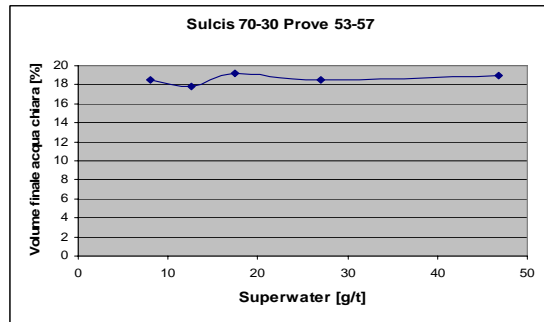
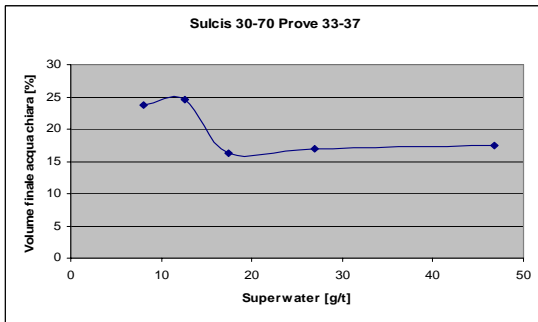
Le curve in funzione del dosaggio di stabilizzante (Rhodopol o Superwater) sono riportate nel seguito.

Combinazione additivi A





Combinazione additivi B



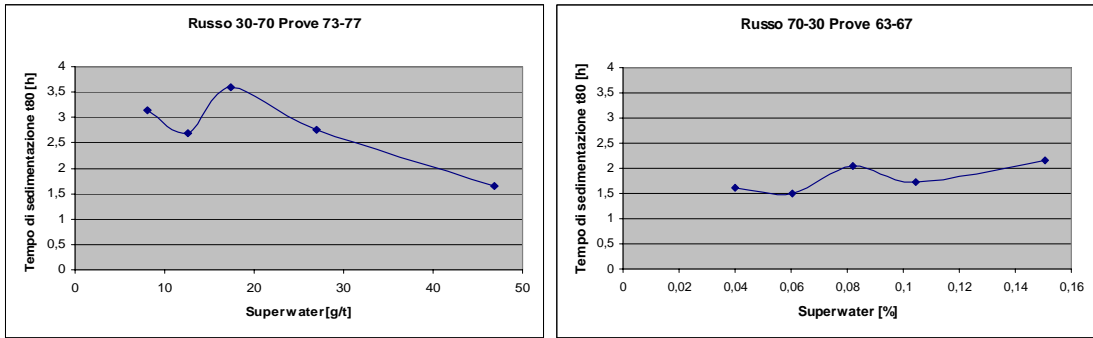
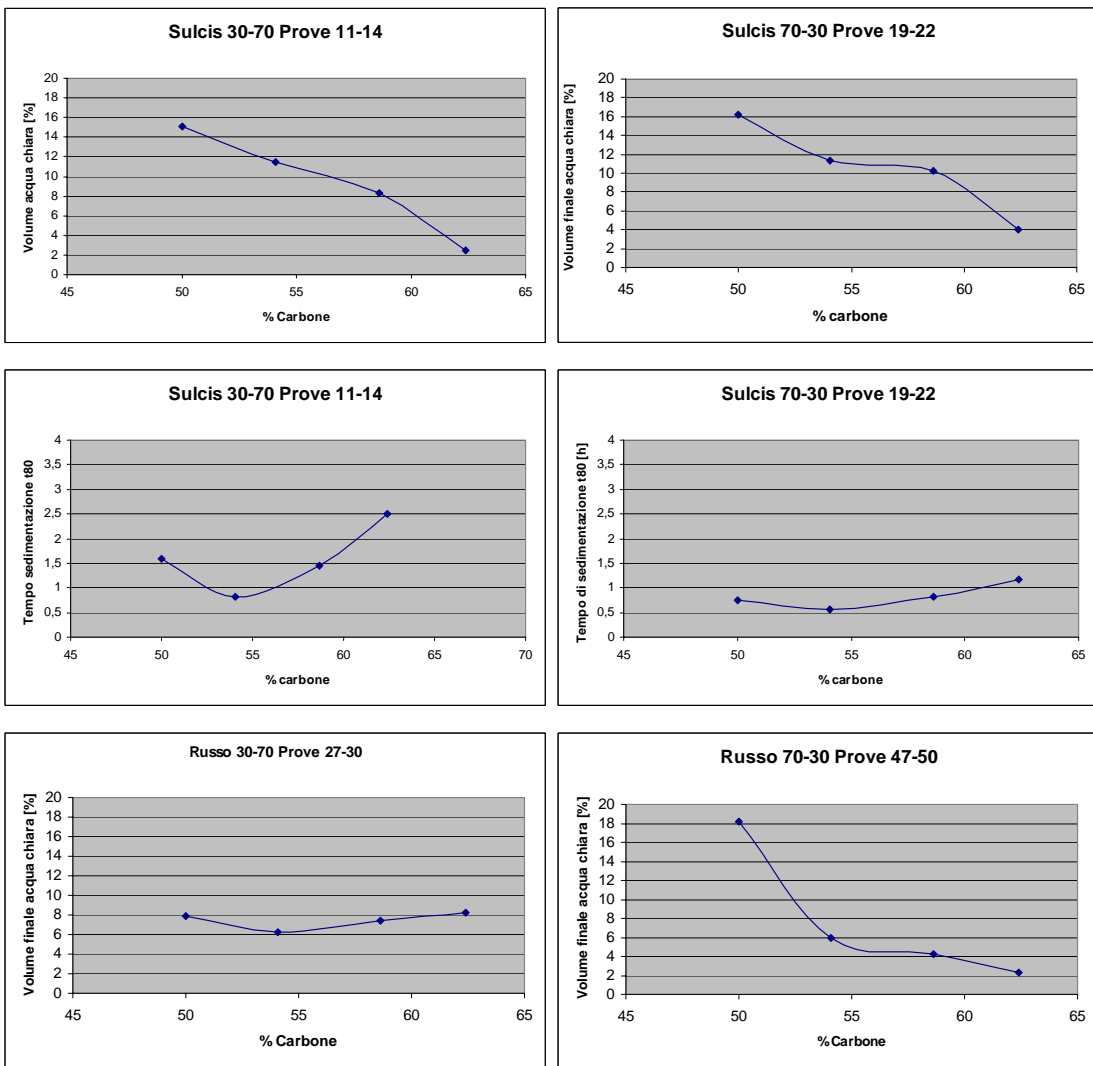


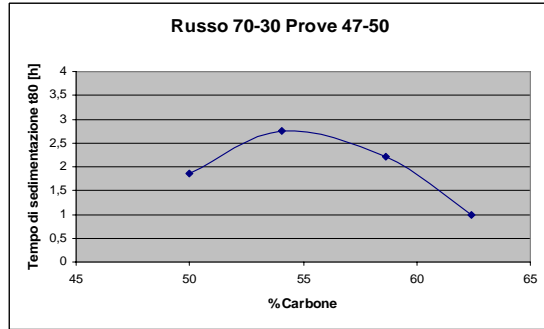
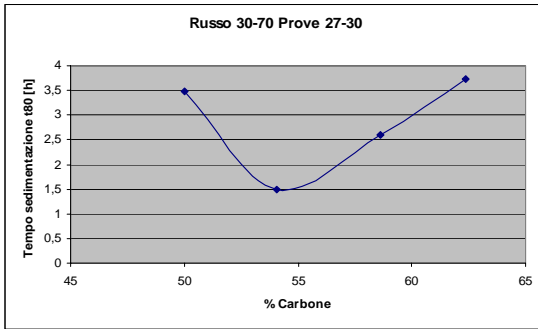
Figura 15. Andamento dei parametri di stabilità della miscela in funzione del dosaggio di additivi

Influenza della densità (proporzione carbone:acqua)

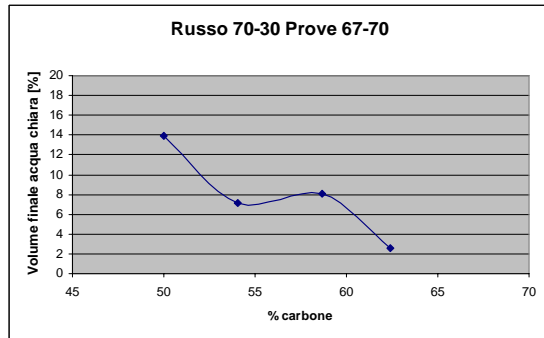
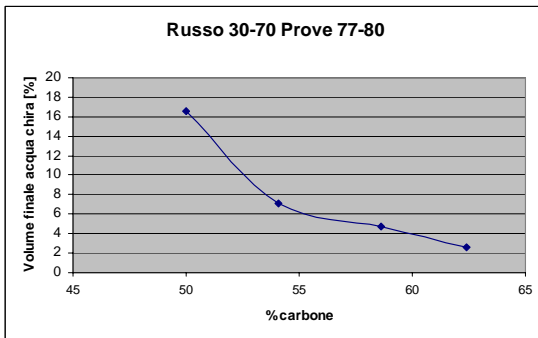
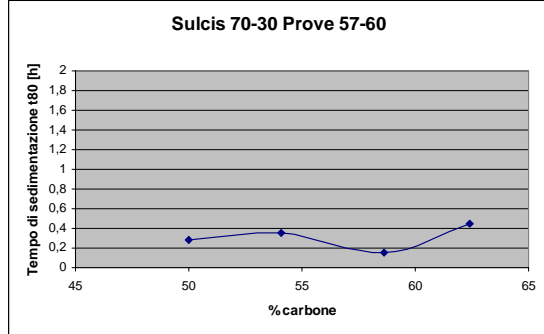
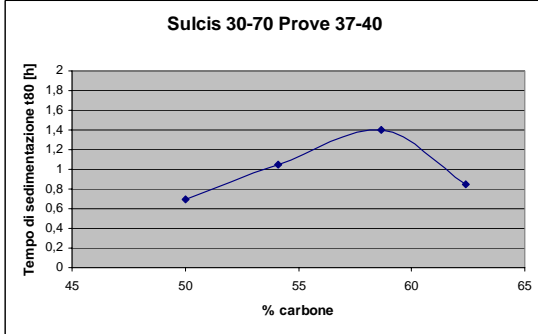
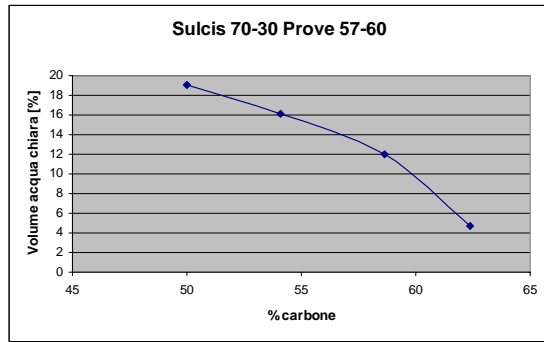
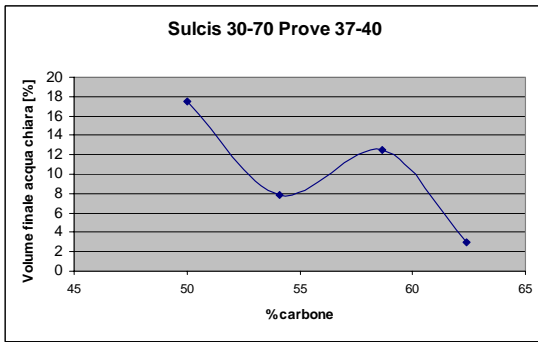
Le curve dei parametri del processo di sedimentazione in funzione della proporzione carbone:acqua nella miscela sono riportate nel seguito.

Combinazione additivi A





Combinazione additivi B



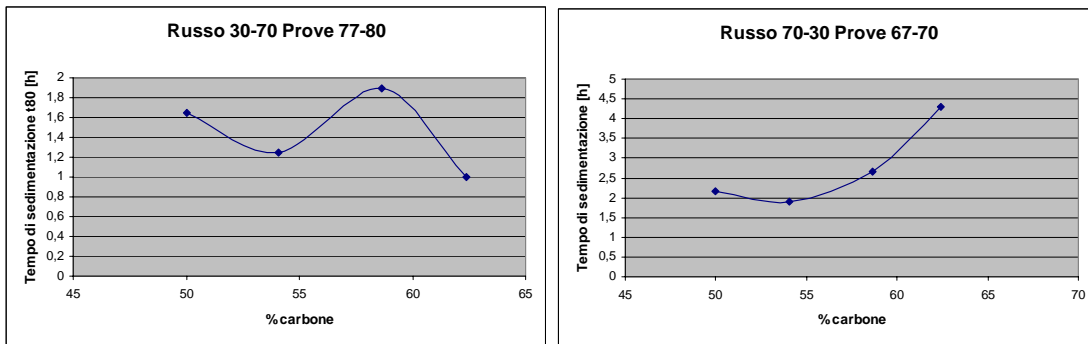


Figura 16. Andamento dei parametri di stabilità della miscela in funzione della densità espressa come proporzione di carbone

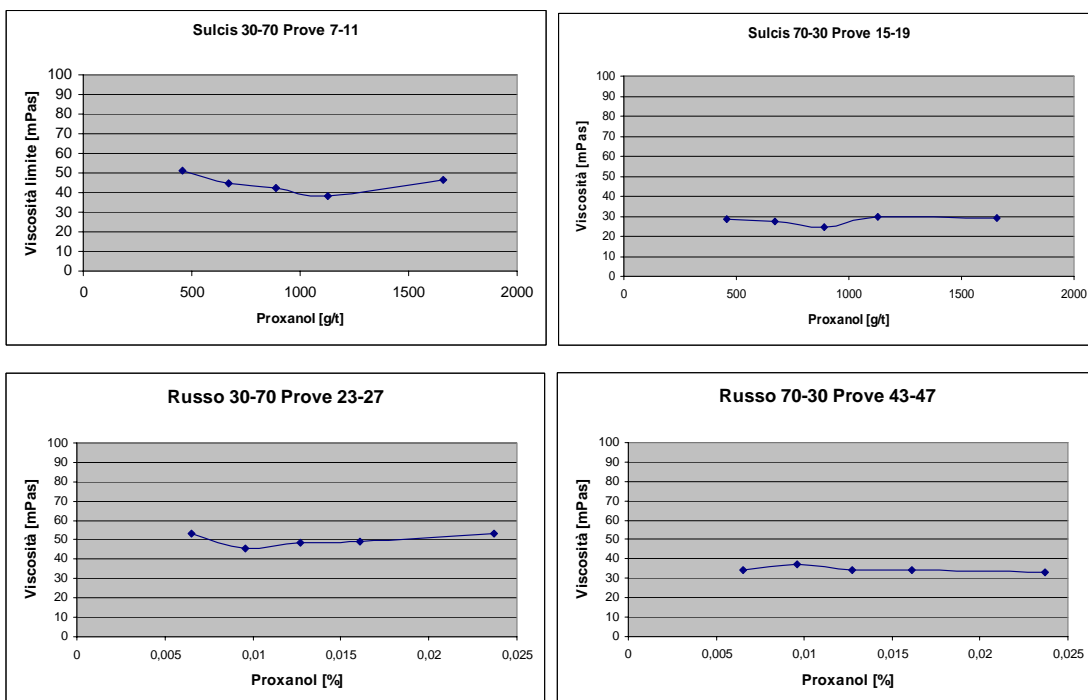
7.1.2. Viscosità della miscela

La fluidità della sospensione per ciascun tipo di carbone (rango e granulometria, espressa come proporzione reciproca dei prodotti fine e grosso della macinazione) è rappresentata dalla viscosità, misurata immediatamente dopo ciascuna prova, in funzione del dosaggio di additivo fluidificante (Proxanol o Metafosfato).

Le curve sono riportate nel seguito.

Influenza dell'additivo stabilizzante

Combinazione additivi A



Combinazione additivi B

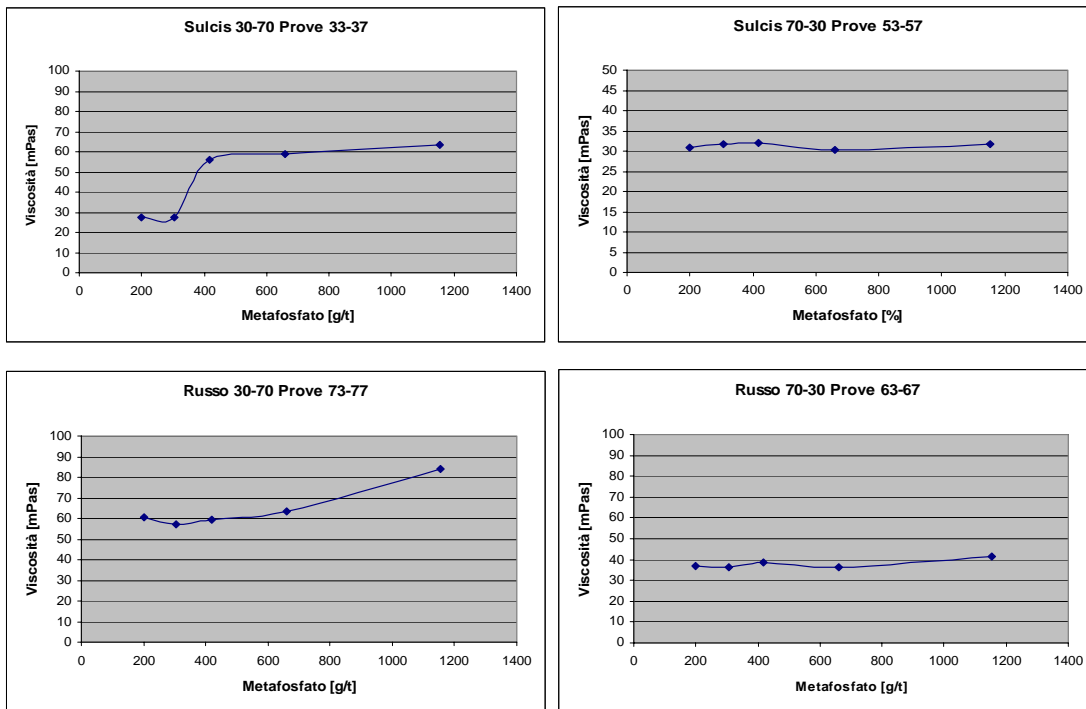
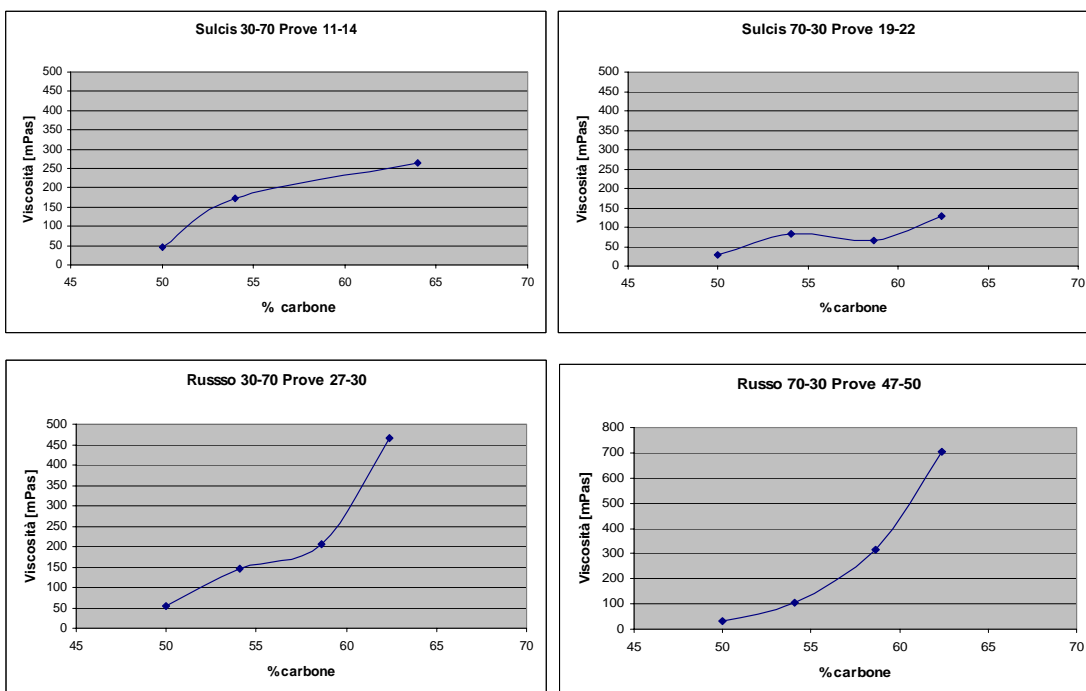


Figura 17. Viscosità della miscela in funzione del dosaggio di additivo fluidificante

Influenza della densità (proporzione carbone:acqua)

Le curve della viscosità in funzione della proporzione carbone:acqua nella miscela sono riportate nel seguito.

Combinazione additivi A



Combinazione additivi B

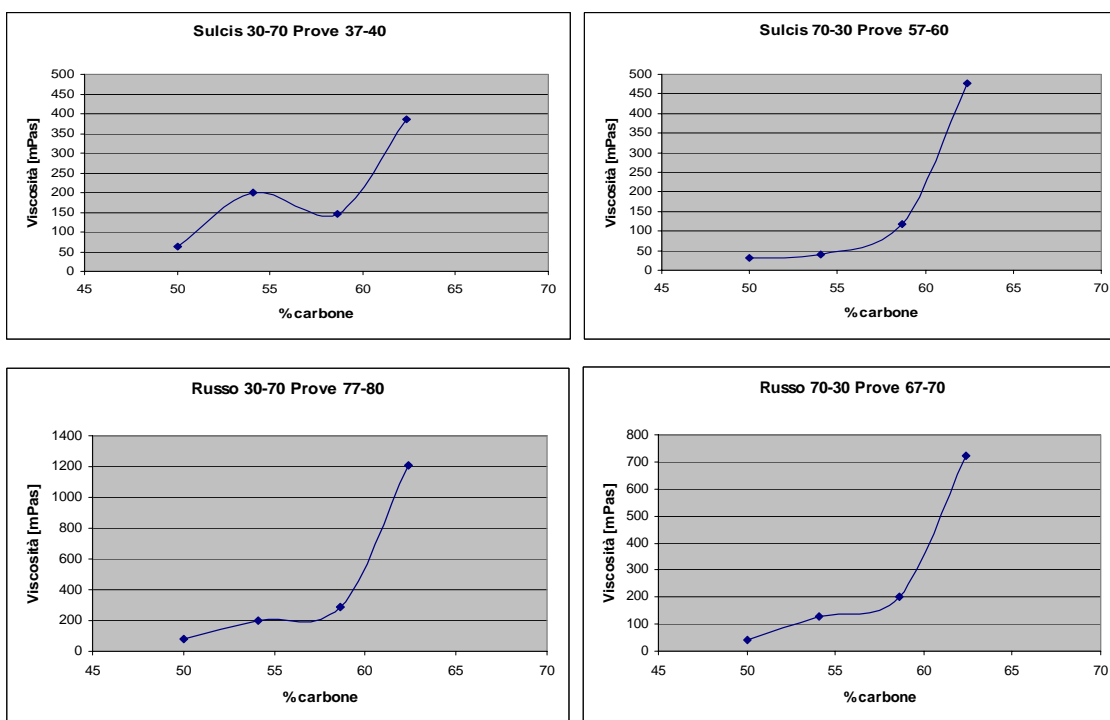


Figura 18. Viscosità della sospensione in funzione della densità della miscela

7.1.3. Proprietà tissotropiche

La tissotropia esprime la capacità della miscela di restare stabile in assenza di agitazione e di assumere una certa fluidità se trascinata in movimento. Questa è una proprietà molto importante per lo stoccaggio e l'utilizzazione della miscela (trasporto in condotta e iniezione in caldaia attraverso l'ugello del bruciatore).



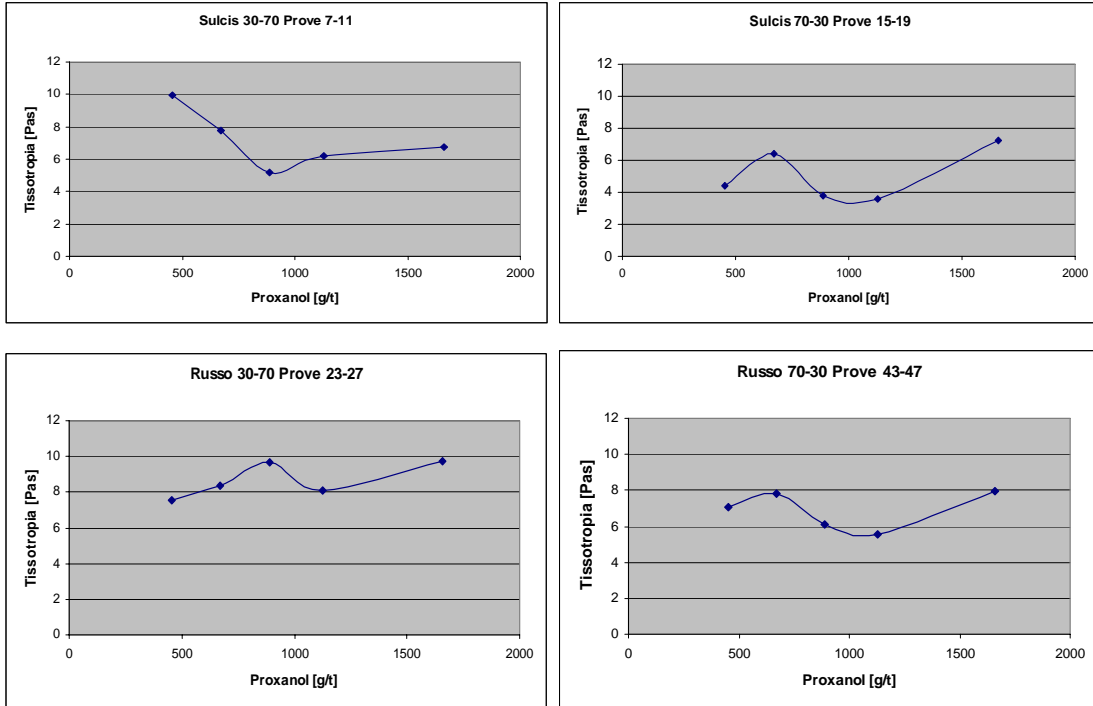
Figura 19. Consistenza tipica della miscela CW (Sulcis 70/30 con proporzione di carbone del 60%).

L'aspetto tipico con consistenza pastosa della miscela acqua carbone ad alta densità in condizioni di riposo è mostrato in figura 16. Basta tuttavia un leggero scuotimento

perché la sospensione diventi fluida e si disponga immediatamente con stratificazione orizzontale.

Influenza degli additivi

Combinazione additivi A



Combinazione additivi B

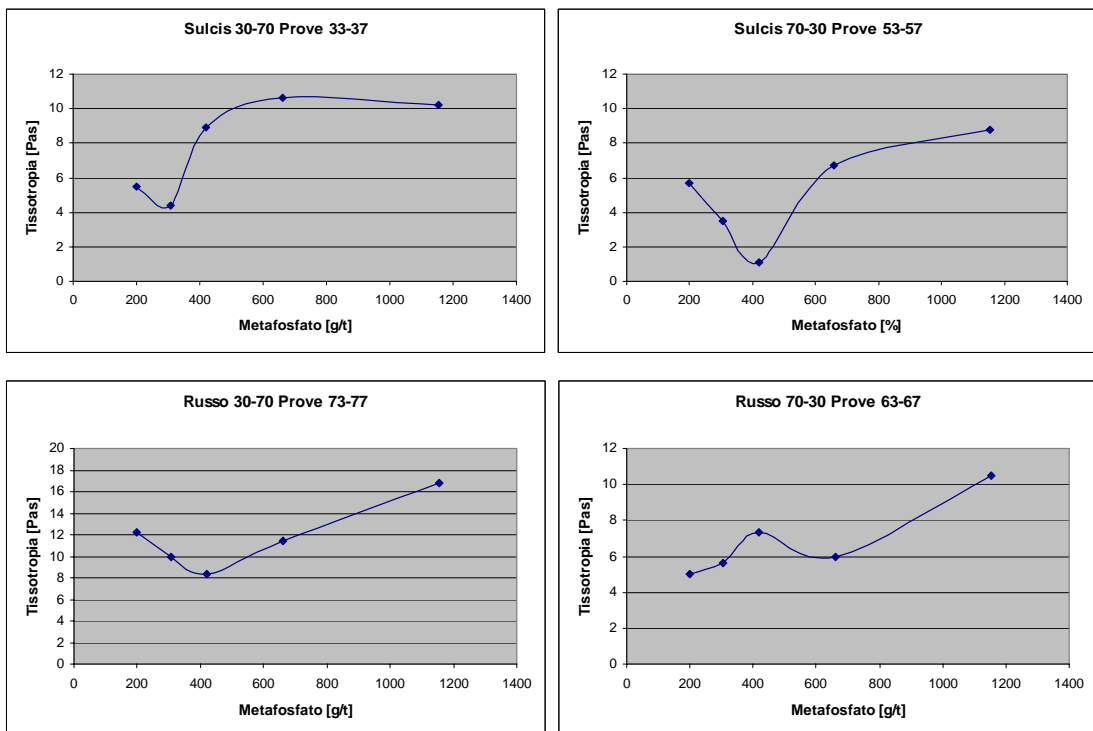
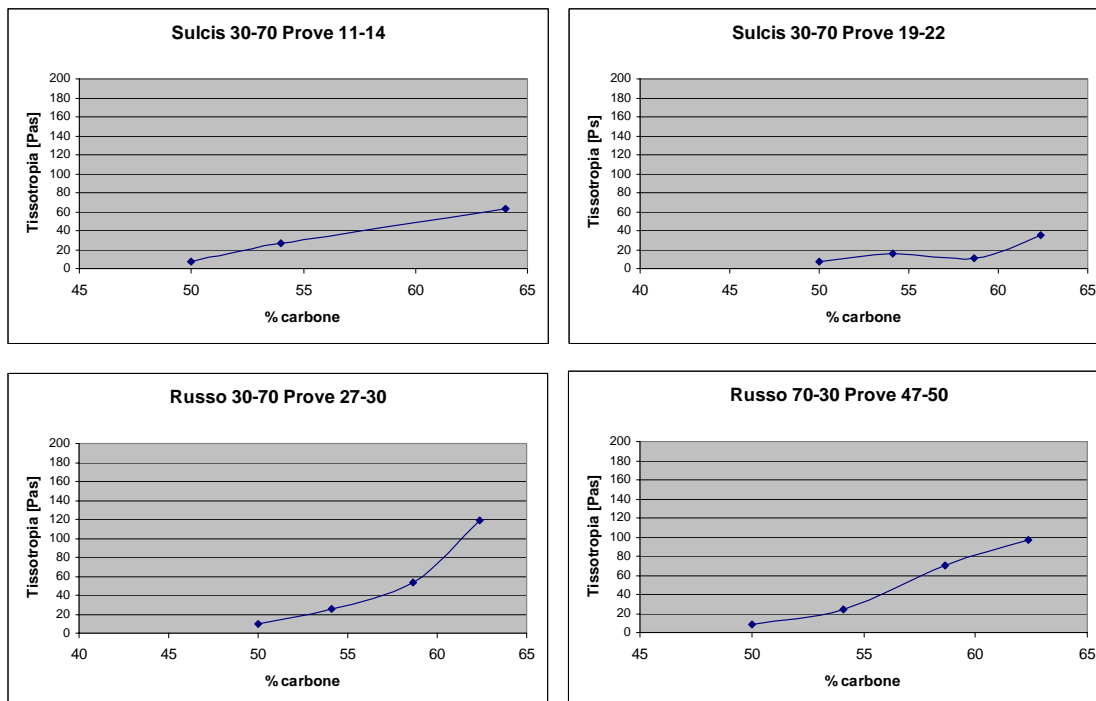


Figura 20. Tisotropia della miscela in funzione del dosaggio di additivo fluidificante

Influenza della densità (proporzione carbone:acqua)

Le curve della tiosotropia in funzione della proporzione carbone:acqua nella miscela sono riportate nel seguito.

Combinazione additivi A



Combinazione additivi B

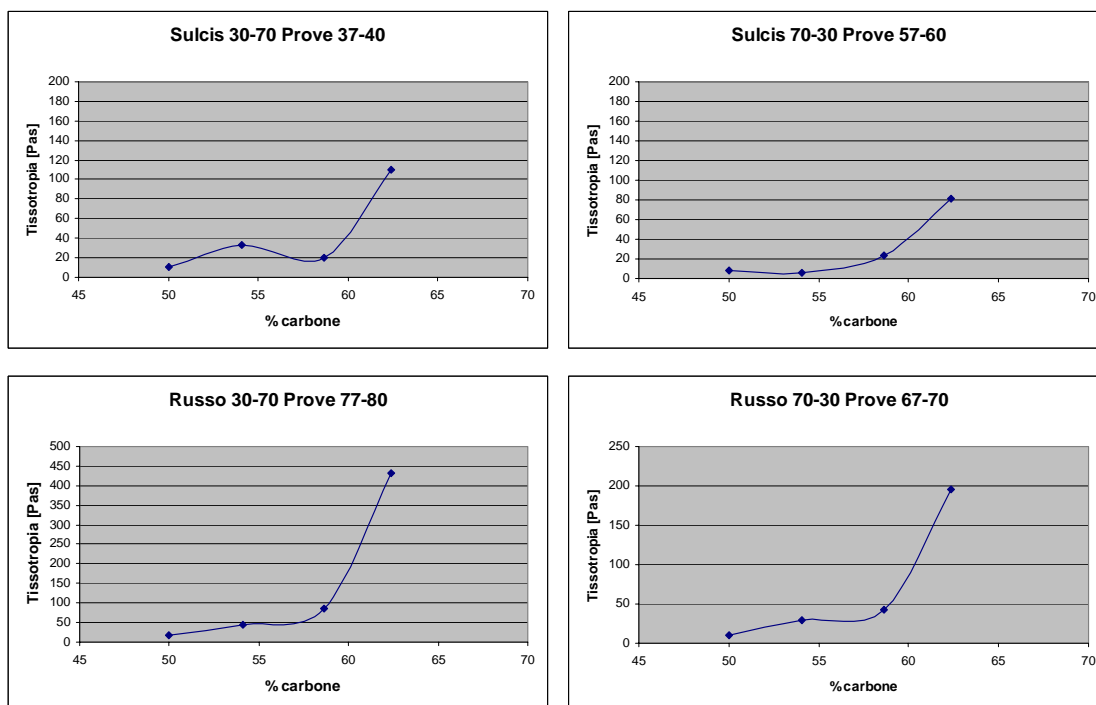


Figura 21. Tiosotropia della miscela in funzione della densità

7.1.3. Caratteristiche della miscela con densità decrescente

In corrispondenza del dosaggio massimo di additivi sono state eseguite prove di controllo facendo decrescere la densità dal valore massimo raggiunto nella serie precedente fino alla proporzione 55:45.

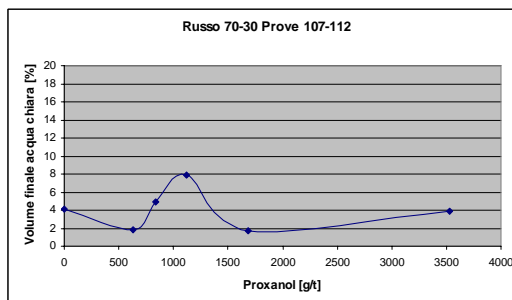
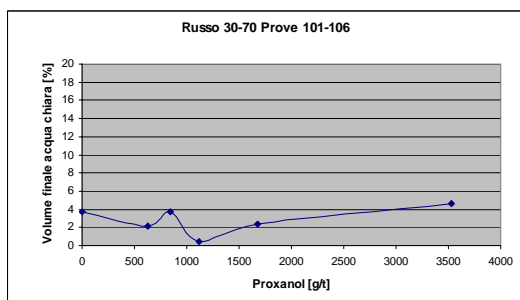
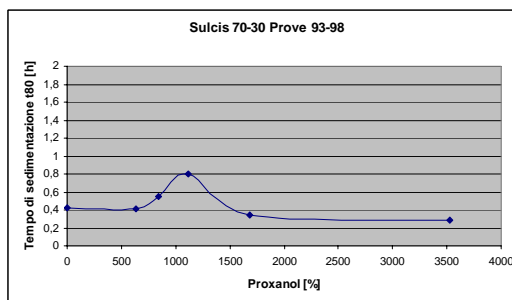
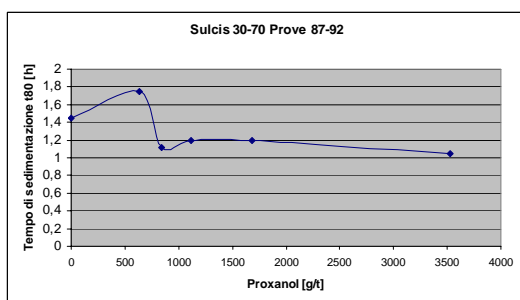
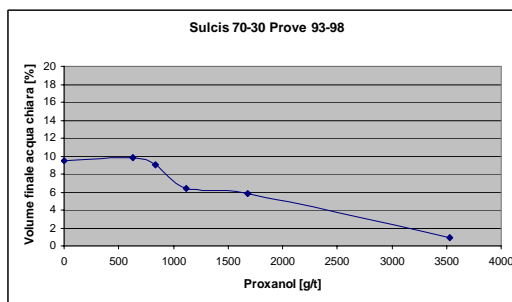
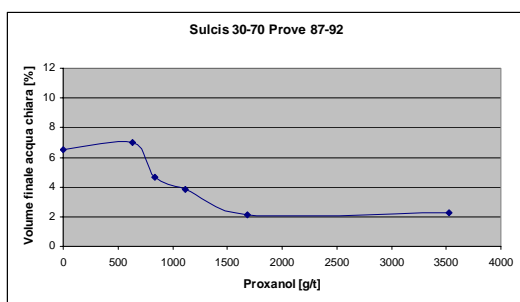
Le curve sono in pratica, eccetto le rare variazioni attribuibili a casualità sperimentali, specularmente simmetriche a quelle relative alla serie precedente.

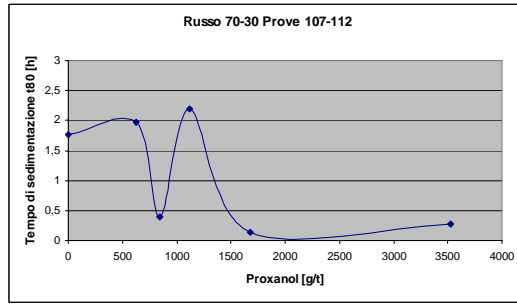
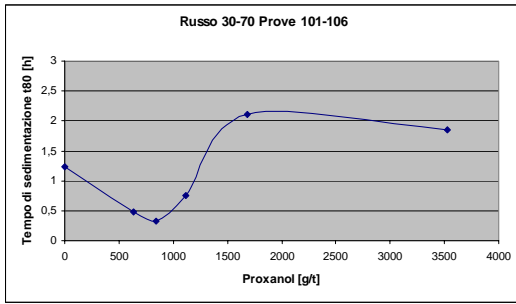
7.1.4 Influenza separata degli additivi

Al fine di accertare l'influenza separata di ciascun tipo di additivo e del relativo dosaggio è stata effettuata una campagna speciale di prove in corrispondenza della densità massima della miscela CW. I risultati sono riportati nel seguito

Stabilità della miscela

Additivo: Proxanol





Additivo: Rhodopol

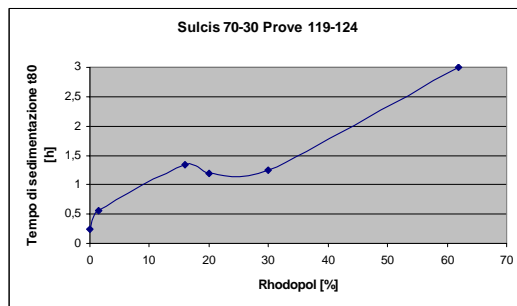
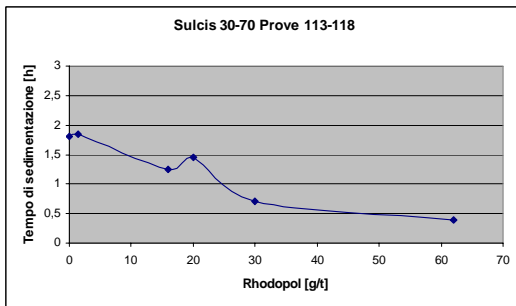
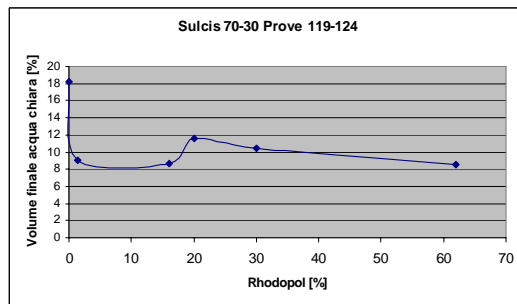
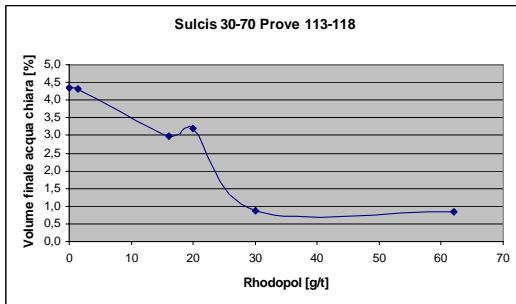
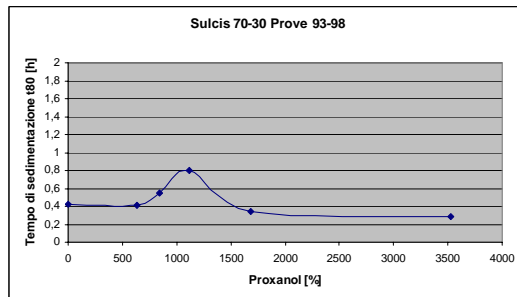
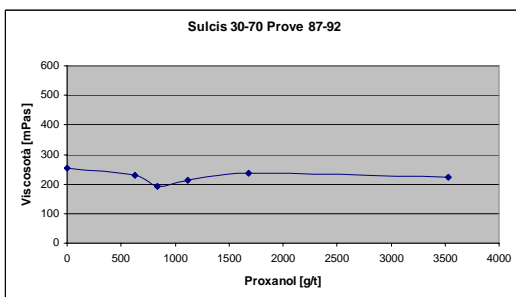
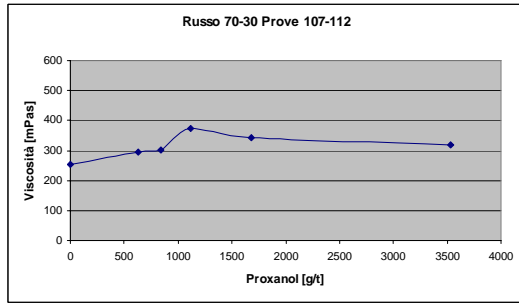
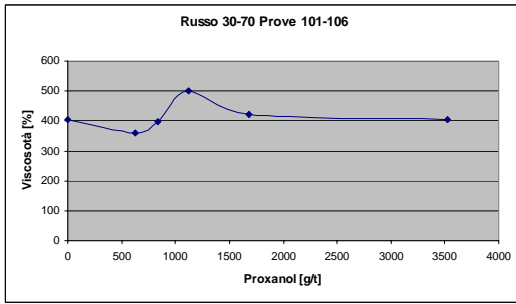


Figura 22. Andamento dei parametri di stabilità della miscela con densità prossima alla massima (percentuale carbone 60%) in funzione del dosaggio separato degli additivi

Viscosità della miscela

Additivo: Proxanol





Additivo: Rhodopol

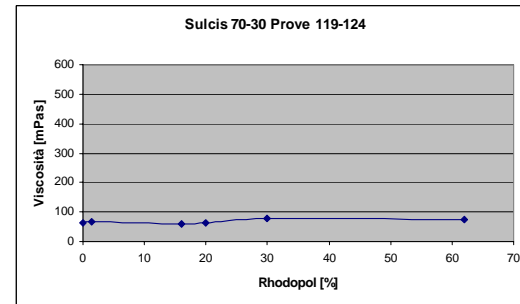
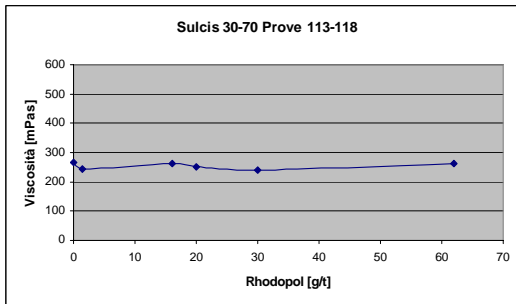
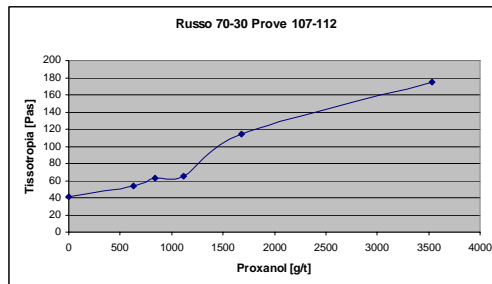
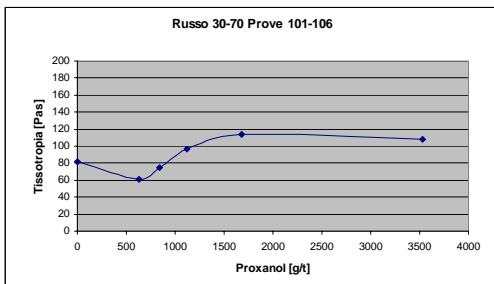
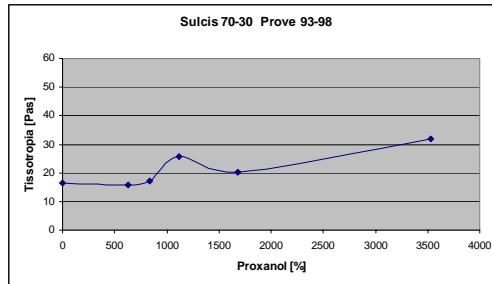
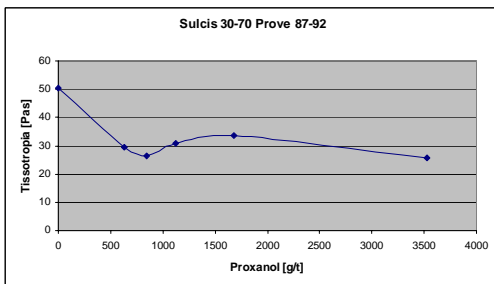


Figura 23. Viscosità della miscela con densità prossima alla massima (percentuale carbone 60%) in funzione del dosaggio separato degli additivi

Tissotropia della miscela

Additivo: Proxanol



Additivo: Rhodopol

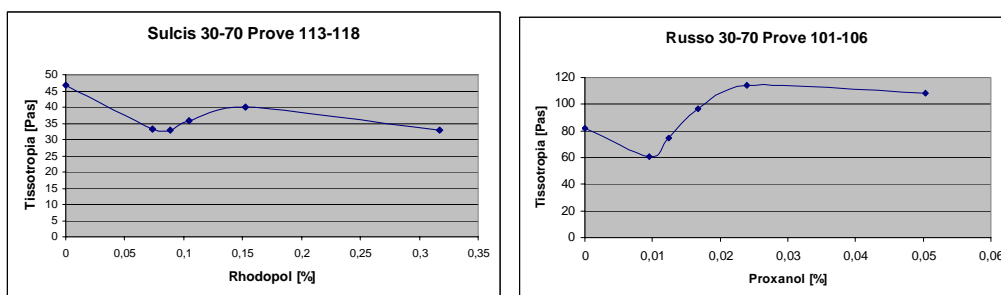


Figura 24. Tisotropia della miscela in funzione del dosaggio separato degli additivi

7.1.5. Influenza del tempo (energia) di miscelazione

Nel corso di ciascuna serie di prove sperimentali si è osservato che:

- l'aggiunta di additivo fluidificante aveva scarso effetto sulla viscosità che rimaneva sostanzialmente costante nonostante l'incremento del dosaggio;
- il prelievo per aspirazione con siringa diventava sempre più difficile all'aumentare del tempo di miscelazione a parità di proporzione di carbone.

Si è pensato che il fenomeno potesse trovare spiegazione in un lento processo di degrado granulometrico a seguito della prolungata azione di "stirring" della miscela con conseguente macinazione del carbone.

Allo scopo di verificare la correttezza dell'ipotesi è stata eseguita una serie di prove di lunga durata su una miscela con densità corrispondente a una proporzione di carbone Sulcis di granulometria grossa (30-70) in assenza di additivi.

I risultati sono sui campioni prelevati a intervalli di 3 h sono rappresentati nei diagrammi di figura 25.

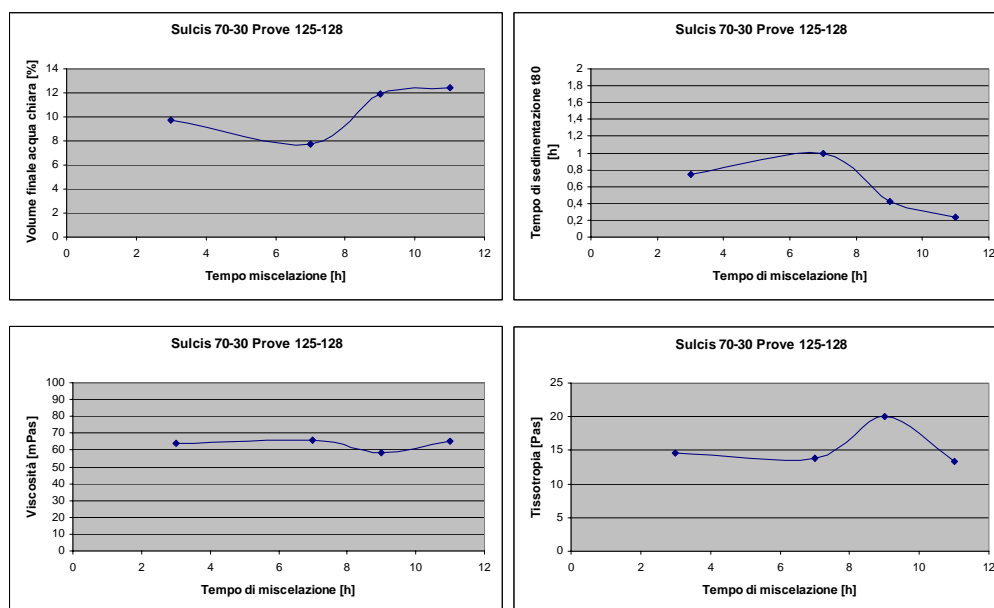


Figura 25. Parametri di sedimentazione e di reologia della miscela CW con 60% di carbone Sulcis di granulometria grossa della miscela in funzione del tempo di miscelazione in assenza di additivi

7.1.6. Stabilizzazione della miscela con bentonite

Allo scopo di ridurre il costo di preparazione della miscela evitando il costo degli additivi chimici, sono state effettuate due prove “spot” con due diversi dosaggi di bentonite aggiunta alla miscela sotto forma di polvere secca macinata.

I risultati sono rappresentati nei diagrammi di figura 26.

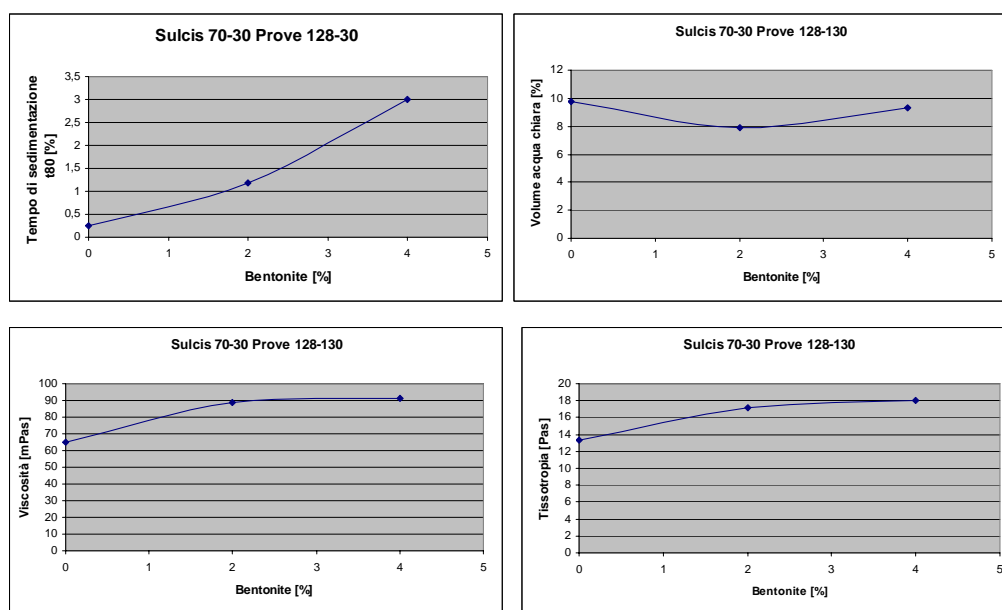


Figura 26. Parametri di sedimentazione e di reologia della miscela CW con 60% di carbone Sulcis di granulometria grossa della miscela in funzione del dosaggio di bentonite dopo un tempo di miscelazione di 12 h.

7.2. Osservazioni e commenti

Le curve ottenute congiungendo con una linea continua i punti sperimentali presentano un andamento generalmente conforme a quello previsto sulla base delle conoscenze disponibili sulle miscele CW e su fenomeni analoghi che si riscontrano nella preparazione a umido dei minerali.

Sono tuttavia evidenti, nei casi particolari, comportamenti apparentemente anomali non chiaramente spiegabili, dovuti molto probabilmente a interazioni complesse tra i vari parametri e variabili sperimentali.

Inoltre non sono da escludere, nonostante l'attenzione posta nell'esecuzione delle prove, possibili errori dovuti a problemi di campionamento e/o al mancato controllo di alcuni parametri non inclusi nella sperimentazione, quali per esempio la temperatura e all'umidità dell'ambiente.

Non è stato neppure possibile, per insufficienza di risorse e di tempo, un controllo accurato del chimismo della sospensione che pure può aver avuto un certo effetto sui risultati.

Infine può aver influito sulle anomalie osservate il tempo di agitazione della miscela, crescente per le prove successive di ciascuna serie in relazione alla metodologia sperimentale scelta.

La diversa energia di agitazione legata al tempo (a potenza costante) può infatti determinare una variazione della distribuzione granulometrica nel corso della sequenza di prove a causa di fenomeni di automacinazione.

Per chiarire questo dubbio è stata eseguita una serie di prove a tempo di miscelazione crescente.

Può anche ipotizzarsi una diminuzione dell'acqua libera a seguito di fenomeni di assorbimento progressivo di acqua nella porosità del carbone, con conseguente variazione dei parametri reologici.

5. DISCUSSIONE

Nonostante alcune anomalie sui risultati della ricerca, segnalate nel precedente paragrafo, i valori e gli andamenti osservati consentono di dedurre con sufficiente chiarezza e affidabilità le più importanti considerazioni conclusive utili per la preparazione di miscele CW.

Il confronto a coppie nell'ipotesi semplificativa di indipendenza dei parametri e delle variabili sperimentali porta a evidenziare gli aspetti seguenti riguardanti la resa massica, la stabilità e la reologia della miscela

5.1 Influenza del tipo di carbone

In linea generale, il confronto dei risultati ottenuti sul carbone Russo (di rango più elevato) rispetto al carbone Sulcis (più giovane, poroso, ossidato, ricco di materie volatili e con comportamento chiaramente idrofilo) evidenzia una migliore idoneità per il primo, almeno per quanto concerne la stabilità, in accordo con le conoscenze riportate in letteratura riguardanti l'influenza del rango del carbone sulle proprietà delle miscele CW, nonostante il maggior contenuto di ceneri trattandosi di un carbone non cernito (oltre il 12% contro il circa 7% del Sulcis).

Infatti:

- Il volume finale di acqua chiara nelle prove di sedimentazione è tendenzialmente minore per il carbone Russo rispetto al Sulcis come rappresentato nel quadro che segue, che riassume i risultati ottenuti lavorando a basse densità (percentuale di carbone: 50%) e variando la concentrazione degli additivi (dati ricavati dalle curve di figura 12).

Tabella 10. Influenza del rango del carbone, della granulometria e del tipo di additivi sulla stabilità della miscela CW

	VOLUME FINALE ACQUA CHIARA [%]			
Additivi	Proxanol + Rhodopol		Metafosfato + Superwater	
Granulometria	Grossa	Fine	Grossa	Fine
CARBONE				
Sulcis	15-18	15-16	17-19	16-(25)
Russo	16-18	8-12	13-15	11-16

Inoltre il volume finale di acqua chiara dipende dalla granulometria e dal tipo e dosaggio degli additivi.

- Considerazioni analoghe valgono anche per il parametro t_{80} che riassume la cinetica del processo di sedimentazione in funzione del dosaggio degli additivi. I valori del t_{80} sono riportati nel quadro che segue.

Tabella 11. Influenza del rango del carbone, della granulometria e del tipo di additivi sulla velocità di sedimentazione della miscela CW

	TEMPO DI SEDIMENTAZIONE t_{80} [h]			
Additivi	Proxanol + Rhodopol		Metafosfato + Superwater	
Granulometria	Grossa	Fine	Grossa	Fine
CARBONE				
Sulcis	0,4-0,7	0,5-1,5	0,2-0,7	0,6-1,5
Russo	1,0-1,8	1,6-3,5	1,5-2,2	1,5-3,5

Si può osservare che il processo di sedimentazione è significativamente più lento nel caso del carbone Russo in tutte le condizioni sperimentali.

Inoltre il tempo di sedimentazione tende a ridursi all'aumentare della dimensione delle particelle in sospensione.

Si può concludere, in accordo con le informazioni della letteratura, che le miscele sono più stabili se si utilizzano carboni di rango più alto.

- La viscosità della miscela non sembra significativamente influenzata dal rango del carbone, almeno nel campo delle densità basse nel quale la viscosità si mantiene su un livello intorno a 50 mPas per le miscele a granulometria fine e intorno a 30 mPas per le miscele a granulometria più grossa per entrambi i tipi di carbone sperimentati (diagrammi di figura 14).
- Analoghe considerazioni possono essere fatte per quanto concerne la tissotropia: non appare alcuna evidente differenza di comportamento tra il Sulcis e il Russo (curve di figura 16) essendo i valori medi di questo parametro sostanzialmente corrispondenti a parità di granulometria.
- Peraltro l'andamento delle curve presenta maggiori irregolarità rispetto alle corrispondenti curve della viscosità, soprattutto per la combinazione B di additivi. La maggior parte delle curve della tissotropia a bassi valori della densità presenta un minimo relativo in corrispondenza a un dosaggio intermedio di additivi.

5.2. Influenza della densità

- All'aumentare della densità della miscela (proporzione di carbone rispetto all'acqua) diminuisce il volume di acqua chiara che si forma al disopra del menisco che la separa dalla sottostante sospensione. Nelle prove relative alla combinazione di additivi A (Proxanol + Rhodopol), da un valore iniziale intorno al 16-18% per le miscele 50-50 il volume finale di acqua chiara si porta intorno al 2-4 % in corrispondenza alla densità massima (circa 63% di carbone). Sembra far eccezione alla regola il carbone Russo di granulometria fine per il quale si è osservato un comportamento sostanzialmente stabile intorno al 6-8% anche alle basse densità.

Un comportamento simile si registra anche con la combinazione di additivi B (Metafosfato + Superwater) pur in presenza di alcuni sporadici scostamenti dalla tendenza decrescente, molto probabilmente imputabili a anomalie sperimentali. Il volume finale di acqua chiara si porta comunque anche in questo caso intorno al 2-4% (il valore maggiore compete alla granulometria più grossa).

- Con riferimento alla cinetica della sedimentazione i diagrammi di figura 13 mettono in evidenza la presenza di un valore minimo del parametro t_{80} in corrispondenza a una densità intermedia (circa 55% di carbone), tendenzialmente più basso per le granulometrie grosse.

Un andamento difforme dalla tendenza generale, difficile da spiegare, riguarda il carbone Russo di granulometria fine con combinazione A di additivi e il carbone Sulcis di granulometria grossa con combinazione B di additivi.

- Particolarmente importanti, ai fini pratici, sono le curve che forniscono la viscosità della sospensione in funzione della densità espressa come percentuale di carbone (diagrammi di figura 15) poiché consentono di individuare la resa massica ottenibile, ossia la massima proporzione di carbone "caricabile" in sospensione, corrispondente a un limite di viscosità intorno a 1000 mPas, oltre il quale la consistenza fluida viene rapidamente perduta.

Tale viscosità limite viene raggiunta con resa massica leggermente diversa per i due tipi di carbone: estrapolando le curve emerge che la resa massica è maggiore per il Sulcis rispetto al Russo (fatto alquanto sorprendente) e che essa è minore per le granulometrie fini (fatto scontato). La migliore resa massica del Sulcis potrebbe essere in parte spiegata dal minor contenuto di ceneri del campione utilizzato (cernito) rispetto al Russo.

Curiosamente il Sulcis di granulometria fine presenta un flesso nell'andamento delle curve della viscosità con la combinazione B di additivi, mentre in tutti gli altri casi l'andamento è quello tipico caratterizzato da un'improvvisa impennata della viscosità a partire dal 60% di carbone, eccetto che per il Sulcis con combinazione di additivi A (la crescita rapida della viscosità non appare ancora o è appena accennata nel caso della granulometria grossa).

- Le curve della tiorotropia al crescere della densità, a uguale dosaggio degli additivi pari all'estremo superiore del campo esplorato, riflettono pressoché fedelmente quelle corrispondenti della viscosità, con un andamento quasi sovrapponibile a parte la diversa scala.

5.3. Influenza della granulometria

- La granulometria influenza i parametri di stabilità della miscela CW nel senso che le sospensioni composte da carbone macinato a dimensioni più fini tendono ad essere più stabili e a sedimentare più lentamente a parità di altre condizioni. Questo fatto è messo in evidenza dai dati riportati nei quadri sopra citati a proposito dell'influenza del tipo di carbone.
- Anche i parametri reologici risentono del grado di finezza del carbone nel senso che il valore limite della viscosità viene raggiunto a una densità leggermente inferiore per le granulometrie fini.

Se ne deduce l'insegnamento importante che non bisogna esagerare con la macinazione perché il vantaggio di una migliore stabilità è penalizzato da una perdita di fluidità e quindi da una minore resa massica della miscela. Gli additivi possono apportare una certa correzione ma non possono invertire la tendenza. Un'eccessiva macinazione appesantisce inoltre i costi di preparazione della miscela.

5.4. Influenza delle combinazioni di additivi

L'influenza degli additivi è stata studiata in condizioni di sospensione diluita (proporzione di carbone 50%) o concentrata (intorno al 60% di carbone). In quest'ultimo caso l'influenza degli additivi è stata studiata sia con dosaggi congiunti sia separati per verificare l'apporto delle singole sostanze.

Nel caso di sospensioni diluite le due diverse coppie di additivi sono state introdotte nella miscela mantenendo costanti le proporzioni reciproche con incrementi quantitativi a ogni prova come rappresentato nella tabella dei dosaggi .

Possono farsi le osservazioni seguenti:

- Nel caso di sospensioni diluite, pensate per isolare i risultati dall'influenza della densità e della granulometria, che avrebbero potuto "mascherare" l'effetto degli additivi, il volume finale di acqua chiara non sembra tuttavia essere significativamente modificato al variare della concentrazione di additivi. Infatti le curve sono sostanzialmente piatte (le leggere ondulazioni possono rientrare nella variabilità sperimentale) e non si è verificata l'attesa diminuzione della segregazione liquido/solido in condizioni di riposo all'aumentare del dosaggio.
- Neppure l'andamento del parametro della cinetica t_{80} contribuisce a chiarire il meccanismo di azione degli additivi; al contrario ne complica la comprensione evidenziando andamenti non conformi nelle diverse condizioni sperimentali.
- Tuttavia, concentrando l'attenzione sui valori medi, sembra che la combinazione di additivi "Proxanol + Rhodopol" sia leggermente più vantaggiosa di quella "Metafosfato + Superwater" (il tempo di sedimentazione è mediamente più lungo) come emerge dai dati riportati nel quadro seguente già proposto nel paragrafo 5.1.

	TEMPO DI SEDIMENTAZIONE t_{80} [h]			
<i>Additivi</i>	<i>Proxanol + Rhodopol</i>		<i>Metafosfato + Superwater</i>	
<i>Granulometria</i>	<i>Grossa</i>	<i>Fine</i>	<i>Grossa</i>	<i>Fine</i>
CARBONE				
Sulcis	0,4-0,7	0,5-1,5	0,2-0,7	0,6-1,5
Russo	1,0-1,8	1,6-3,5	1,5-2,2	1,5-3,5

- Anche per quanto concerne i parametri della reologia le prove con sospensione diluita non forniscono risultati utili per una chiara interpretazione del meccanismo di azione degli additivi.
- Infatti gli andamenti della viscosità si mantengono sostanzialmente piatti con occasionali eccezioni peraltro non significative (il gradino iniziale della curva del Sulcis di granulometria fine e la crescita della viscosità per il Russo con combinazione B di additivi). Peraltro i valori medi della viscosità appaiono in qualche modo influenzati dalla diversa combinazione di additivi come risulta dal quadro che segue che riporta il campo di variazione, escludendo i valori anomali sopra indicati.

Tabella 12. Influenza del rango del carbone, della granulometria e del tipo di additivi sulla viscosità della miscela CW

	VISCOSITA' [mPas]			
<i>Additivi</i>	<i>Proxanol + Rhodopol</i>		<i>Metafosfato + Superwater</i>	
<i>Granulometria</i>	<i>Grossa</i>	<i>Fine</i>	<i>Grossa</i>	<i>Fine</i>
CARBONE				
Sulcis	25-30	40-50	30-32	55-65
Russo	35-40	45-55	36-40	58-62

- La coppia “Proxanol- Rhodopol” sembra più efficace nel controllo della viscosità della coppia “Metafosfato-Superwater” in tutti i casi. La viscosità inoltre risente della granulometria (maggiore per le sospensioni fini) ed è influenzata dal rango del carbone (più alta per il Russo rispetto al Sulcis).
- Le considerazioni sono alquanto diverse per quanto concerne la tissotropia. Infatti le curve di figura 16 evidenziano la presenza di un minimo relativo nel campo dei dosaggi intermedi degli additivi con successiva tendenza all’aumento al crescere del dosaggio. Questo vale per entrambe le combinazioni di additivi e per i due tipi di carbone, con alcune differenze evidenziate nel quadro che segue che riporta l’incremento di tissotropia dal minimo al massimo. Mentre il massimo si ha sempre per la quantità maggiore di additivi, il punto di minimo pare spostarsi verso destra per il Russo rispetto al Sulcis.
- L’andamento della tissotropia sembra indicare una certa interazione tra gli additivi fluidificante e stabilizzante (l’effetto del primo prevale per i valori bassi del dosaggio; quello del secondo per i valori alti).
- Il fatto che la tissotropia aumenti mentre la viscosità si mantiene costante è un aspetto vantaggioso per l’utilizzazione delle miscele coal-water. Perché questo si

verificarsi sarebbe necessario un dosaggio di ciascuno degli additivi >0,015% di sostanza attiva rispetto al carbone.

•

Tabella 13. Influenza del rango del carbone, della granulometria e del tipo di additivi sulla tissotropia della miscela CW.

	TISSOTROPIA [Pas] min-Max			
Additivi	Proxanol + Rhodopol		Metafosfato + Superwater	
Granulometria	Grossa	Fine	Grossa	Fine
CARBONE				
Sulcis	3,2-7,3 (1,28)	5,2-6,5 (0,25)	1,1-8,6 (7,7)	4,2-10,5 (1,5)
Russo	5,5-8,0 (0,45)	8,0-9,7 (0,21)	6,0-10,5 (0,75)	8,2-16,7 (1,0)

Tra parentesi l'incremento rapportato al valore minimo

- Il quadro evidenzia anche che l'incremento della tissotropia è maggiore per la granulometria grossa del Sulcis che beneficia di sostanziali miglioramenti con l'aggiunta degli additivi, soprattutto con il Superwater, pur partendo da valori minimi più bassi rispetto al Russo. I valori finali della tissotropia sono invece sempre a vantaggio del Russo.

5.5. Effetto separato degli additivi

Per quanto concerne l'effetto separato degli additivi, meritano di essere sottolineati i seguenti aspetti dedotti dall'esame degli andamenti delle curve di figure 22,23 e 24 riferite a una proporzione di carbone intorno al 60%:

- Sul carbone Sulcis, indipendentemente dalle condizioni di macinazione, il Proxanol, scelto essenzialmente come additivo fluidificante, ha un effetto importante anche sui parametri della stabilità. Infatti il volume finale di acqua chiara decresce palesemente all'aumentare del dosaggio portandosi su livelli molto bassi.
Il Russo presenta invece andamenti strani caratterizzati da forti oscillazioni e valore finale del volume di acqua chiara più alto di quello raggiunto con il Sulcis.
- Contrariamente alle aspettative, il valore finale del volume di acqua chiara al dosaggio maggiore di Proxanol è più basso per le granulometrie grosse con entrambi i carboni (circa il doppio).
- Per quanto concerne la cinetica le considerazioni sono sostanzialmente diverse: nella metà superiore del range del dosaggio (>0,03% di sostanza attiva) la sedimentazione è infatti più rapida per le granulometrie grosse rispetto alle fini, conformemente alle attese basate sui modelli matematici relativi alla precipitazione di particelle sospese in torbida densa.
- Ai bassi dosaggi di additivo il tempo di sedimentazione presenta andamenti molto variabili che non trovano facile spiegazione.
- Per il carbone Sulcis il Rhodopol ha effetto analogo a quello del Proxanol ma, trattandosi di una sostanza con effetto prevalentemente stabilizzante, consente di raggiungere un valore finale del volume di acqua chiara ancora più basso (0,8%) anche se con un tempo di sedimentazione più breve.

- Il Proxanol, pur essendo proposto commercialmente come additivo fluidificante, non sembra avere alcun apparente effetto sulla viscosità della sospensione. Le curve sono infatti sostanzialmente piatte. Lo stesso discorso vale per il Rhodopol.
- Come da previsione, i livelli medi della viscosità sono più alti per le granulometria grosse rispetto a quelle fini confermando quanto già osservato per le altre serie di prove con sospensione diluita.
- La tissotropia presenta invece spesso un valore minimo al quale segue una lieve tendenza all'aumento al crescere del dosaggio, con diminuzione tuttavia del gradiente e persino una lieve caduta in corrispondenza al dosaggio massimo. Questo fatto è stato osservato per tutte le condizioni sperimentali con la sola eccezione della granulometria grossa con entrambi i tipi di carbone per la quale la tissotropia continua ad aumentare al crescere del dosaggio di Proxanol

5.7. Effetto del tempo di miscelazione

Le curve di figura 25 mostrano che il tempo di miscelazione anche prolungato fino a oltre 10 h non comporta alcuna variazione sensibile per quanto riguarda le caratteristiche reologiche del CW; le oscillazioni osservate molto basse possono essere spiegate con variazioni non controllabili delle condizioni sperimentali.

Anche il volume finale di acqua chiara non presenta variazioni tali da segnalare la presenza di un fenomeno collegabile in qualche modo con il tempo (e l'energia) di miscelazione.

Peraltro variazioni importanti si possono notare per quanto concerne il tempo di sedimentazione necessario per raggiungere un volume di acqua chiara pari all'80% di quello finale a sedimentazione completata. Infatti il parametro t_{80} dopo 6 h di miscelazione diminuisce rapidamente nel corso delle 4 ore successive portandosi da 1 h a 0,2 h con una caduta che riesce difficile attribuire al caso.

E' sembrato logico pensare che la sedimentazione più lenta possa essere dovuta a una degradazione granulometrica del solido in sospensione, anche se in tal caso questo si sarebbe dovuto teoricamente accompagnare a un contemporaneo aumento della viscosità e della tissotropia e a una diminuzione del volume finale di acqua chiara (smentiti dai risultati sperimentali).

Per far luce su questi aspetti sono stati prelevati due campioni, all'inizio e al termine delle 11 h di durata della prova sui quali è stato effettuato un taglio granulometrico a umido con il vaglio di apertura 53 micrometri ottenendo i dati riportati nella tabella che segue.

Tabella 9. Analisi granulometrica all'inizio e dopo 12 h di miscelazione di un campione Sulcis 70-30

Classi granulometriche	Masse [%]	
	Campione iniziale	Campione finale
+ 0,053 μm	56,86	53,04
- 0,053 μm	43,14	46,96
Totale	100,00	100,00

La piccola differenza di peso riscontrata, tenendo anche conto del fatto che nel campione finale era presente una quantità di bentonite (circa 4% rispetto al carbone) non spiega i dati sperimentali.

Pertanto si può ragionevolmente ipotizzare che le variazioni osservate riguardanti la modificazione del comportamento della miscela nel corso delle serie di prove in presenza di additivi (maggiore difficoltà di prelievo dei campioni con siringa per le ultime prove di ciascuna serie) possano essere dovute a una certa inerzia nel processo di interazione tra additivi e sospensione.

E' anche possibile che nel corso del tempo si verifichino fenomeni ad evoluzione lenta con liberazione in soluzione di sostanze inorganiche presenti nel carbone e conseguente variazione del chimismo.

5.7. Effetto della bentonite

Come mostrano le curve di figura 26, l'aggiunta di bentonite alla miscela acqua-carbone in assenza di altri additivi produce effetti chiaramente evidenti quali:

- un marcato rallentamento della velocità di sedimentazione (il parametro t_{80} passa da 0,25 h a 3 h);
- una debole diminuzione del volume finale di acqua chiara;
- una aumento (peraltro relativamente contenuto) della viscosità e della tiosotropia.

D'altro canto occorre rilevare che l'aggiunta di una sostanza inerte alla miscela in quantità non trascurabili (dell'ordine di alcune unità percentuali sul carbone secco) ne abbassa il potere calorifico. Sembra che il dosaggio ottimale sul Sulcis non debba superare il 2%.

6. CONCLUSIONI

I risultati della ricerca dimostrano che è possibile realizzare buone miscele CW anche con il carbone Sulcis, finora giudicato non idoneo allo scopo. Tuttavia molto resta ancora da fare per cercare di migliorare la resa massica, e quindi l'economicità dell'operazione.

Il complesso dei dati sperimentali ottenuti costituisce una buona base di partenza per affinare il processo attraverso:

- la scelta più approfondita degli additivi
- il controllo del chimismo della soluzione acquosa
- l'affinamento della macinazione (granulometria e modalità di esecuzione)
- il grado di epurazione del carbone utilizzato.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Ghiani M., dispense del corso di Preparazione dei minerali, Università di Cagliari.

Osborne, "Coal preparation technology volume 1"

Carbini,P., Ciccù,R., Ghiani,M., Satta, Tilocca, C.F.: Advances in Coal Flotation Technology, *Proc. Third Int. Conf. on Clean Coal Technologies for our Future*, Cagliari, May 2007, 15 pp.

P. Carbini, R. Ciccù, M. Ghiani, F. Satta, C. Tilocca: Flotation of coal fines using high-shear water jets, *Proc.13th International Coal Preparation Congress, Vol. I*, Brisbane 1998, pp. 358-368

Agus, M., Carbini, P., Ciccù, R., Ghiani, M., Satta, F., Tilocca, C.: Influence of coal properties in surface-based separation processes, *Proc. International Coal Preparation Congress*, Crakow 1994.

Carbini, P., Ciccù, R., Ghiani, M., Satta, F.: Agglomeration of coals of different ranks using mixtures of oils, *Coal Preparation* Vol. 11, Gordon & Breach Sc. Publ. UK, 1992, pp. 11-19

Ciccù, R., Ghiani, M., Ferrara, G.: Selective Tribocharging of Particles for Separation, *KONA*, 1993.

Agus, M., Carbini, P., Ciccù, R., Ghiani, M.: Characterisation of some high-sulphur, low-rank coals, *Processing and Utilization of High Sulphur Coals IV* Ed. Dugan, Quingley and Attia, Elsevier Sci. Publ. Amsterdam, 1991, pp. 71-82

Ciccù, R., Ghiani, M., Mura, A., Passarini, N.: Electrostatic beneficiation of high-rank coals for coal-water mixtures. *Proceed. of the 11th Int. Coal. Prep. Congr.*, october 1990, Min. and Mat. Proc. Inst. of Japan, Tokyo, 1990, 345-348.

P. Carbini, R. Ciccù, M. Ghiani, F. Satta, C. Tilocca: Selective Agglomeration of coal fines using high-shear water jets, *Proc. The fourth Italian Conference on Chemical and Process Engineering*, Firenze maggio 1999, pp. 543-547

Enel, Centro di ricerca termica e nucleare Pisa, "Progetto miscele acqua-carbone"

Laganà V., Ercolani D. "Le applicazioni e lo sviluppo delle miscele acqua-carbone" e "trasporto e stoccaggio delle miscele acqua- carbone ad altissima concentrazione", seminario: Snamprogetti S.p.A.

Drakulic R., Premoli A., "Considerazioni per la trasformazione di centrali termoelettriche all'uso delle miscele acqua-carbone" Rapporto Ansaldo S.p.A. div. impianti; Ansaldo component S.p-A dvg

Snamprogetti , "Un nuovo modo di trattare il carbone"

Belli R., De Michele G., "L'utilizzazione delle miscele acqua-carbone con particolare riguardo alla situazione italiana" Rapporto ENEL/CRTN – PISA,

Sung D-J, S-H Kang University of Kionsgan, Korea "Measurement of coal particle size and shape with concentrated coal-water" Korean J. of Chem. Eng. 1-7 1997

Chen L., Wang Q., Ren Y., Wang Y., Duan Y: Rheology and wall slip effect of high concentrated coal water slurries, South East University, China

De Lorenzi L. Bevilacqua P.: "The influence of particle size distribution and non ionic surfactant on the rheology of coal water fuels produced using Iranian and Venezuelan coals"