

# L'impiego di biomassa per la decarbonizzazione dei processi di cokefazione: il progetto RFCS "BioCoDe"

V. Pepe – RINA Consulting – Centro Sviluppo Materiali, Roma  
A. Sorino, R. Attrotto, A. Vecchio – Acciaierie d'Italia, Taranto

Il progetto europeo finanziato nell'ambito della piattaforma Research Fund Coal and Steel (RFCS) "BioCoDe" punta a contribuire alla decarbonizzazione dell'industria siderurgica, settore industriale hard-to-abate (comparti industriali che impiegano grandi quantitativi di combustibili generando grandi volumi di anidride carbonica), implementando la sostituzione del carbon fossile con carbonio di origine vegetale. Il progetto BioCoDe ha l'obiettivo di validare, per la prima volta su scala industriale (TRL 7), l'introduzione di biomassa o biochar fino al 10% nella miscela fossile caricata nei forni di cokefazione per la produzione di coke metallurgico. Il progetto prevede attività a diversi livelli di maturità tecnologica (TRL), dallo screening di laboratorio ad una estesa campagna sperimentale pilota, fino ad arrivare alla scala industriale con alcuni test presso il sito siderurgico di Taranto. I risultati della prima fase di caratterizzazione delle biomasse, oggetto di questa divulgazione, costituiscono una base sperimentale di partenza per la prosecuzione del progetto.

**Parole chiave:** Biomassa, coke, decarbonizzazione, siderurgia

The RFCS project "BioCoDe" addresses the crucial challenge of decarbonizing the steel industry, one of the major sources of industrial CO<sub>2</sub> emissions. The project aims to partially replace the fossil coal currently used in the coke production process with up to 10% C-neutral biomass or biochar from the local agroforestry or wood sectors. BioCoDe project aims to demonstrate the first industrial-scale replacement of fossil raw material with biomass/biochar (TRL 7) including activities at different scales from laboratory screenings to a large pilot experimental campaign and the validation with industrial tests at the Taranto site's coke-making plant. The results of the first phase of characterization of biomasses, object of this dissemination, constitute a starting experimental basis for the future steps of the BioCoDe project.

**Keywords:** Biomass, coke, decarbonization, steel industry

## Introduzione

La biomassa e i suoi derivati hanno suscitato notevole interesse come fonti di energia rinnovabile. In molte economie agricole la valorizzazione della biomassa ai fini energetici rappresenta una scelta di rilievo per le aziende del settore. Una prospettiva interessante riguardo l'impiego di biomassa di origine vegetale in sostituzione delle fonti fossili riguarda l'utilizzo all'interno del processo di produzione di coke metallurgico da impiegare nella produzione di acciaio da ciclo integrale. Tale opportunità è attualmente in fase di studio nel progetto RFCS BioCoDe. Il progetto di ricerca, iniziato a luglio 2023 e finanziato dal programma europeo "Research Fund for Coal and Steel" (RFCS), prevede lo studio multiscala, dal laboratorio a quella industriale passando per una estesa campagna pilota, dell'uso di biomassa nei processi di cokefazione come contributo alla riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> della produzione di acciaio da ciclo integrale.

Nel ciclo integrale di produzione della ghisa e dell'acciaio, il coke è un materiale essenziale per via delle sue preziose funzioni di riducente e combustibile all'interno degli altoforni. Si tratta di un prodotto ottenuto attraverso il processo di cokefazione, ovvero di riscaldamento a temperature elevate ed in assenza di ossigeno di una particolare tipologia di carboni fossili, detti coking coal. Il coke ottenuto presenta una struttura porosa e una resistenza meccanica elevata, caratteristiche che lo rendono ideale per l'uso in altoforno.

Rigidi standard qualitativi sono identificati per la qualità del coke e implicano un attento monitoraggio del processo di produzione del coke, a partire già dalla selezione delle materie prime necessarie alla realizzazione della miscela fossile.

I parametri che definiscono la qualità dei carboni e delle miscele di cokefazione diventano essenziali per classificare e selezionare le tipologie di biomassa maggiormente idonea al processo. La fase iniziale del progetto BioCoDe ha riguardato la selezione e caratterizzazione delle biomasse, in maniera propedeutica ai test di cokefazione veri e propri. I risultati di questa prima fase di sperimentazione costituiscono quindi una base sperimentale di partenza per la prosecuzione del progetto e l'oggetto di questa divulgazione.

Le biomasse provenienti da scarti di natura agroforestale sono fortemente influenzate dal territorio, il clima, le tradizioni agricole e lo sviluppo di industrie agroalimentari sul territorio. Queste, pertanto, sono caratterizzate da una grande varietà di tipologie e diversa disponibilità sul territorio sia italiano che europeo. Inoltre, data la loro bassa densità energetica e la mancanza di grandi centri di produzione localizzati è estremamente importante la vicinanza al sito di utilizzo finale così da contenere i costi di trasporto e le relative emissioni carboniche. Allo stesso tempo, i quantitativi di biomassa disponibili devono essere tali da permettere il sostentamento di un processo industriale ad elevati volumi di produzione. Considerando tali esigenze e le caratteristiche socioeconomiche della regione Puglia in cui è presente lo stabilimento siderurgico a ciclo integrale di Taranto, la scelta delle biomasse indagate nel progetto si è concentrata su quelle prodotte dai settori vinicolo, oleario e cerealicolo.

Paglia, tronchi e ramaglie di ulivo, sarmenti di vite e sansa sono pertanto state le prime biomasse selezionate nell'ambito del progetto di ricerca. A queste si sono successivamente aggiunti i legnami derivanti dallo smaltimento di pallet e cassette della frutta, entrambi di facile reperibilità in contesti dove è effettuata raccolta, lavorazione e distribuzione di prodotti agricoli. Infine, è stata selezionata anche la legna di pino poiché è una delle biomasse maggiormente reperibile come residuo delle operazioni di manutenzione del verde urbano e del patrimonio boschivo costiero.

## **Materiali e metodi**

### **Origine dei campioni**

La metà dei campioni di biomassa analizzati provengono da aziende agricole presenti nella provincia di Taranto. La paglia deriva dalla trebbiatura del grano della stagione antecedente al periodo di realizzazione dei test, successivamente imballata e conservata al coperto fino al momento del campionamento. Legna e ramaglie di ulivo sono stati prelevati direttamente in campo e risalgono ad una potatura effettuata in periodo autunnale antecedente di circa sei mesi ai test. Anche i sarmenti di vite derivano dalla raccolta in campo di residui di potatura, questa effettuata in periodo invernale durante il riposo vegetativo della pianta. La sansa è stata fornita in forma umida da un frantoio dotato di ciclo di spremitura a freddo della pasta di olive. Cassette della frutta e pallet sono stati invece recuperati attraverso il servizio di raccolta differenziata di residui legnosi interni allo stabilimento siderurgico di Taranto. Per quanto riguarda le cassette si è fatta la distinzione tra cassette interamente in legno e cassette con elementi in truciolato, così da valutare, in quest'ultimo caso, l'influenza derivante della presenza di colle o di altri componenti non legnosi caratteristici di questa tipologia di materiale. Anche la legna di pino è stata recuperata internamente allo stabilimento, presente come risultato delle operazioni di manutenzione del verde effettuate pochi mesi prima del campionamento. Le immagini dei campioni tal quali sono riportati in *Figura 1*, questi, ad eccezione della sansa, sono stati cippati integralmente in un mulino a taglienti fino a raggiungere una pezzatura al di sotto dei 40 mm circa. Parte della biomassa cippata è stata poi ulteriormente macinata, mediante mulino a tazze, in modo da essere compatibile con le richieste delle metodologie di analisi successivamente utilizzate.

Come riferimento per i risultati delle caratterizzazioni è stata considerata la miscela di carbone preparata appositamente bicomponente ad alta fluidità, definita nel seguito "miscela A.V.", composta per il 40% da un carbone medio volatile e per il 60% da uno alto volatile. I carboni per la miscela di riferimento sono stati scelti considerando l'elevato contenuto di materie volatili delle biomasse e quindi seguendo la classificazione di Alto Volatile usata anche per i carboni. La miscela A.V. ha una fluidità di partenza di circa 3000 ddpm.

### **Caratterizzazioni e test tecnologici**

Sulle biomasse selezionate come prima caratterizzazione si è determinato il contenuto di umidità. Tale analisi è stata effettuata su campioni massivi, questo per tener conto dell'elevata disomogeneità del campione stesso, caratteristica tipica delle biomasse. Il campione massivo è stato realizzato direttamente dal materiale cippato, evitando così perdite di peso dovute al solo effetto delle macinazioni più fini.

In *Tabella 1* è riportata la lista delle caratterizzazioni, test tecnologici usati e le relative norme di riferimento adottate.



Fig. 1 – Biomasse tal quali: a) pallet, b) pino in tronchi, c) ulivo in ramaglie, d) ulivo in tronchi, e) cassette della frutta in legno, f) cassette della frutta con elementi in truciolato, g) sansa d'olive, h) sarmenti di vite, i) paglia di grano. – Biomass as they are: a) pallets, b) pine logs, c) olive tree branches, d) olive tree trunks, e) wooden fruit boxes, f) fruit boxes with chipboard elements, g) olive pomace, h) vine shoots, i) wheat straw

Tab. 1 – Caratterizzazioni, test tecnologici e relative norme di riferimento – Characterization, technological tests and reference standard

		Norma di riferimento
Analisi elementare	Zolfo	ASTM D4239 -18e1
	Carbonio	ASTM D5373 -21
	Idrogeno	UNI EN ISO 21663:2021
	Ossigeno	Da calcolo
	Azoto	UNI EN ISO 21663:2021
	Cloro	UNI EN 15408:2011 + UNI EN ISO 10304-1:2009
Analisi immediata	Umidità, Ceneri, Materie Volatili, Carbonio fisso	ASTM D7582-15
Analisi massive	Determinazione massiva contenuto ceneri	Metodo interno derivato da ISO 1171:2010
	Determinazione massiva umidità	Metodo interno derivato da ISO 589:2008
Chimica delle ceneri	Chimica ceneri	ASTM D4326 -13
	Zolfo ossido	ASTM D5016-16
Potere calorifico		ASTM D5865/D5865M -19
Test tecnologici	Plasticità - Gieseler plastometer	ASTM D2639/D2639M -22
	Dilatazione - Audibert Arnu Dilatometer	ISO 349:2020

Al fine di poter essere ritenuta idonea all'utilizzo nelle celle di cokefazione, la miscela di carboni deve rispettare specifici parametri tecnologici, fondamentali per ottenere un prodotto di qualità e allo stesso tempo garantire il funzionamento in sicurezza del processo di distillazione. I principali test eseguiti in tal senso sono quelli volti a determinare la plasticità e la dilatazione della miscela durante il riscaldamento alle temperature tipiche del processo. Maggiore è la dilatazione del carbone e maggiore sarà la spinta che lo stesso eserciterà sulle pareti delle celle di cokefazione. Per compensare questo effetto negativo, nella realizzazione della miscela, si aggiungono ai carboni basso volatili, ovvero quelli caratterizzati da una resa maggiore ma allo stesso tempo anche dilatazioni maggiori, certi quantitativi di carboni alto volatili, ovvero ad alta fluidità. Nella scelta di questi ultimi, di primaria importanza è la finestra di fluidità, la quale deve essere la più larga possibile, tale da contenere l'intervallo di massima dilatazione dei carboni basso volatili. La formazione della fase plastica e la conseguente risolidificazione del materiale sono le fasi più critiche nella produzione del coke in quanto queste ne influenzano anche in maniera rilevante la qualità. La fluidità è espressa in ddpm (dial divisions per minute) ed è misurata tramite il plastometro Giesler. Le variazioni di volume della miscela sono invece misurate tramite il dilatometro Arnu.

Per entrambe le tipologie di test è stata la granulometria del materiale è 425 µm per le misure di fluidità e 212 µm per quelle di dilatazione. In considerazione della natura di questi due test, per caratterizzare il comportamento delle biomasse si è scelto di procedere con l'aggiunta della biomassa alla miscela A.V. al 3% in peso. In questo modo è possibile quantificare l'effetto che l'aggiunta di biomassa ha sulla miscela A.V.

## Risultati e discussione

I risultati dell'analisi immediata ed elementare delle biomasse testate sono riportati in *Tabella 2* e confrontati con i valori ottenuti per una tipica miscela di cokefazione.

*Tab. 2 – Risultati delle analisi prossimale ed elementare – Results of proximal and elemental analyses*

	Pallet	Pino	Ulivo ramaglie	Ulivo tronchi	Cassette legno	Cassette truciolato	Sansa	Vite	Paglia	Miscela A.V.
<b>Analisi su quantitativi massivi (m%)</b>										
Umidità <sup>a</sup>	9.9	28	33.6	15.5	12.2	11.8	56.1	41.3	12.2	7.1
Ceneri <sup>d</sup>	0.3	0.8	3.7	3.0	1.2	4.8	3.1	2.7	8.7	8.5
<b>Analisi immediata (m%)</b>										
Umidità <sup>a</sup>	8.0	20.9	4.8	10.9	9.6	9.8	3.1	5.1	6.2	1.0
Materia volatile <sup>d</sup>	80.9	65.2	77.3	72.0	78.3	77.4	81.6	77	72.1	26.8
Ceneri <sup>d</sup>	0.4	1.4	4.3	3.2	0.9	1.4	3.1	3.0	9.1	8.7
Carbonio fisso <sup>d</sup>	18.7	33.4	18.4	24.8	20.8	21.2	15.3	20.0	18.8	63.8
<b>Analisi elementare<sup>d</sup> (m%)</b>										
S	0.04	0.03	0.07	0.14	0.07	0.04	0.06	0.08	0.13	0.66
C	51.91	51.70	47.82	53.49	49.99	50.72	59.03	46.08	49.08	74.98
H	3.96	6.42	4.74	4.64	4.68	5.34	6.57	4.06	5.60	4.10
O	42.93	39.00	41.71	37.63	43.65	41.31	29.47	45.76	33.63	9.96
N	0.75	1.43	1.17	0.81	0.69	1.16	1.7	0.99	2.05	1.55
Cl	0.01	0.02	0.2	0.09	0.02	0.03	0.08	0.03	0.41	0.06
Rapp. atom. H/C	0.92	1.49	1.19	1.04	1.12	1.26	1.34	1.06	1.37	0.66
Rapp. atom. O/C	0.62	0.57	0.65	0.53	0.65	0.61	0.37	0.74	0.51	0.10
Rapp. atom. C/N	80.75	42.18	47.68	77.04	84.52	51.01	40.51	54.30	27.93	56.43
HHV <sup>d</sup> (MJ/kg)	18.8	19.7	20.5	19.7	19.3	19.3	19.7	18.8	17.6	32.3

<sup>a</sup> tal quale

<sup>d</sup> base secca

Come previsto, l'operazione di macinatura fine ha comportato una riduzione del contenuto di umidità rispetto agli stessi campioni cippati. Assumendo pertanto questi ultimi come meglio rappresentativi delle condizioni di fornitura della biomassa, la sansa risulta essere quella più umida, mentre, pallet e cassette, essendo costituiti da legnami stagionati, quelle con umidità inferiore. Bassa è anche l'umidità della paglia. In posizione intermedia si collocano i residui di potatura, e, fra questi, i rami di ulivo sono quelli con il contenuto di umidità più bassa, mentre i sarmenti della vite, probabilmente per il breve periodo intercorso dalla raccolta, quelli con l'umidità più alta. In tutti i casi, l'umidità delle biomasse è risultata essere maggiore di quella della miscela e, di conseguenza, un trattamento di essiccazione prima del loro impiego è da ritenersi necessario.

Per quanto riguarda il contenuto di ceneri, i valori ottenuti dalle due metodologie risultano in linea fra loro, ad eccezione delle cassette di truciolo, probabilmente per via della presenza di frammenti metallici riscontrati nelle ceneri del campione cippato. I campioni di pallet sono in assoluto quelli con il quantitativo più basso di ceneri, ma bassi sono anche quelli del pino e di entrambe le tipologie di cassette. L'ulivo presenta una differenza del quantitativo di ceneri tra rami spessi e ramaglie, in quest'ultime leggermente superiore. Probabilmente, durante la raccolta in campo, la maggiore superficie delle ramaglie, e delle foglie ad esse attaccate, ha comportato una maggiore contaminazione del campione da parte del suolo, ovvero di materiale inerte [1]. Fra le biomasse, la paglia è quella con più ceneri, tale da essere confrontabile con i valori caratteristici delle miscele da coke. Inoltre, in quest'unico caso, la procedura di ottenimento delle ceneri adottata ha comportato una fusione delle ceneri, che, come spiegato da *V. Chaloupková et. al.* [2], per via dell'elevato contenuto di  $\text{SiO}_2$  risultano fuse a temperature relativamente basse. Ciò, tuttavia, pur rappresentando un problema per l'applicazione di questa biomassa ai fini energetici, non costituirebbe una criticità per il suo impiego nel processo di produzione del coke.

Tutti i campioni testati hanno un contenuto di materia volatile nettamente superiore a quello della miscela fossile presa come riferimento e, di conseguenza, un valore molto più basso di carbonio fisso. Il risultato dell'aggiunta della biomassa tal quale nel processo di cokefazione potrebbe pertanto portare un aumento della produzione di gas a discapito della resa in coke. La sansa, probabilmente per via dell'elevato residuo di sostanze oleose, risulta la biomassa con il valore più basso di carbonio fisso, mentre più che doppio a confronto è quella del pino. Per quanto riguarda l'ulivo vi è distinzione tra tronchi e ramaglie, rispettivamente con 24.8% e 18.4% di carbonio fisso. All'interno di questo intervallo si collocano tutte le restanti biomasse analizzate.

Per quanto riguarda l'analisi elementare, la *Tabella 2* mostra che carbonio, idrogeno e ossigeno sono i componenti principali, il che è logico considerando che il legno è un materiale organico composto principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina [3]. Sansa e paglia, uniche due biomasse a base non legnosa, presentano valori inferiori di ossigeno e maggiori di azoto rispetto a tutte le altre. Per la paglia in particolare, risulta essere il più basso fra tutte il rapporto C/N. Tale rapporto è un parametro utilizzato in ecologia per misurare la biodegradabilità dei campioni, e minore è questo rapporto, maggiore è la degradabilità del campione [4]. Quanto rilevato per la paglia conferma questo fatto, in quanto è ben noto che questa si degrada più facilmente rispetto alle biomasse propriamente legnose. Gli alti rapporti O/C e H/C implicano invece una ridotta reattività del materiale e quindi del suo potere calorifico, motivo per il quale pretrattamento termico atto a ridurre i contenuti di ossigeno ed idrogeno sarebbe auspicabile prima dell'impiego delle biomasse [5]. Il basso contenuto di zolfo è invece certamente un punto a favore delle biomasse, risultando, nella maggior parte dei casi, anche un ordine di grandezza inferiore a quello dei carboni fossili. Anche il cloro non rappresenta una criticità, in quanto, solo in pochi casi risulta essere leggermente superiore al valore di riferimento considerato.

La *Tabella 3* riporta i risultati dell'analisi effettuata sulle ceneri delle biomasse.

*Tab. 3 – Risultati delle analisi delle ceneri - Results of analysis of the ashes*

	Pallet	Pino	Ulivo ramaglie	Ulivo tronchi	Cassette legno	Cassette truciolo	Sansa	Vite	Paglia	Miscela A.V.
<b>Ash composition (m%)</b>										
MgO	8.51	6.65	4.53	2.59	7.64	5.01	3.03	13.64	2.12	1.11
CaO	39.20	58.18	49.00	44.46	28.06	43.68	12.84	51.07	7.44	1.67
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.82	3.58	3.51	4.50	2.82	11.88	9.78	2.59	3.00	29.60
$\text{SiO}_2$	8.07	9.42	10.67	13.45	9.41	12.87	31.40	6.89	65.05	51.07
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	28.55	9.07	11.46	24.04	40.96	12.64	3.70	2.58	0.78	9.72
$\text{Na}_2\text{O}$	2.82	3.10	4.69	3.32	3.22	2.54	1.25	2.98	1.90	0.48
$\text{K}_2\text{O}$	3.64	3.85	6.77	4.10	3.61	4.91	29.81	5.64	14.85	2.72
$\text{TiO}_2$	0.83	0.08	0.11	0.15	0.26	3.44	0.35	0.06	0.03	1.54
MnO	0.94	0.29	0.26	0.49	0.89	0.71	0.16	0.68	0.13	0.03
$\text{P}_2\text{O}_5$	2.26	2.37	4.47	0.83	1.96	1.12	7.17	13.32	2.25	0.46
$\text{SO}_3$	0.03	2.95	0.07	1.95	0.57	0.03	0.03	0.03	0.22	1.01
Alcali <sup>1</sup>	6.46	6.95	11.46	7.42	6.83	7.45	31.06	8.62	16.75	3.20
IB2 <sup>2</sup>	4.86	6.18	4.59	3.31	2.98	3.39	0.41	7.41	0.11	0.03
IB4 <sup>3</sup>	3.70	4.99	3.78	2.62	2.92	1.97	0.39	6.83	0.14	0.03

<sup>1</sup>  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (wt%)

<sup>2</sup>  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$

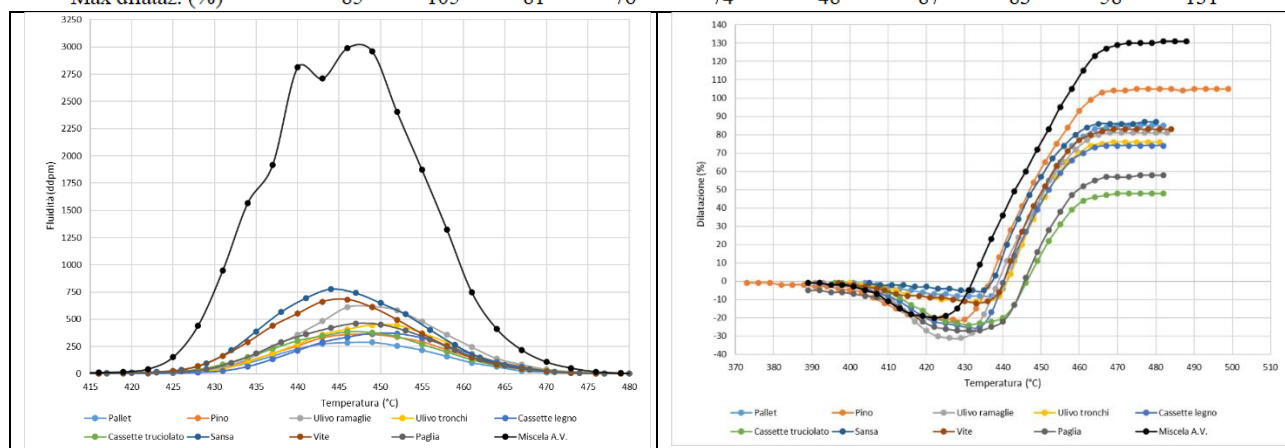
<sup>3</sup>  $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$

Le ceneri di coke e carbone, come anche confermato dai valori ottenuti per la miscela fossile presa come riferimento, sono di natura acida (elevata percentuale di  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la quale viene bilanciata in altoforno tramite l'aggiunta di calcare. Le biomasse testate, ad eccezione di sansa e paglia, hanno invece una composizione prevalente basica, con un contenuto di  $\text{CaO}$  nel range 28.6-58.2% e di  $\text{MgO}$  nel range 2.6-13.6%. Nel caso delle ceneri delle cassette in legno, benché anch'esse di natura basica, il componente principale riscontrato è stato l' $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , anomalia nuovamente giustificabile dalla presenza di frammenti metallici (chiodi e graffette) ossidatesi durante l'operazione di incenerimento del campione. Le ceneri di sansa e paglia sono le uniche che vedono come componente principale l' $\text{SiO}_2$  e, inoltre, sono quelle con il maggior quantitativo di  $\text{K}_2\text{O}$  nelle proporzioni 29.2% per la prima e 14.9% per la seconda. I metalli alcalini, quali potassio e sodio nella fattispecie, rappresentano degli elementi indesiderati all'interno delle miscele di cokefazione in quanto comportano un aumento della reattività del coke e quindi un suo più veloce consumo quando sottoposto all'atmosfera dell'altoforno. L'elevata presenza di alcali sembrerebbe rappresentare una criticità per tutte le biomasse testate ma non va trascurato che il quantitativo di ceneri di queste ultime, nella maggior parte dei casi, è nettamente inferiore a quello della miscela fossile. Fatta eccezione per sansa e paglia, ne consegue che il contenuto di alcali rapportato sul totale è del tutto confrontabile fra biomasse e miscela fossile. Non si giunge tuttavia alle stesse conclusioni se si prende in considerazione il  $\text{CaO}$ , il quale, seppur con effetti meno marcati rispetto a  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , risulterebbe nel caso di miscele miste fossile-biomassa il principale responsabile dell'aumento della reattività del coke [6] [7]. Zolfo e fosforo sono due elementi indesiderati nel coke in quanto rappresentano i principali contaminanti della ghisa. Come già visto, il quantitativo di zolfo nelle biomasse è inferiore a quello della miscela fossile, seppur più concentrato nelle ceneri di pino e tronchi di ulivo. Le biomasse presentano invece un quantitativo di fosforo nelle ceneri maggiore rispetto a quello della miscela, ed anche rapportandolo sul totale del campione, in ulivo in ramaglie, sansa, vite e paglia risulta comunque essere elevato.

I risultati dei test tecnologici, sia per quanto riguarda la fluidità che la dilatazione, sono riportati in *Tabella 4*, mentre, per un confronto più intuitivo, in *Figura 3* sono riportate le curve di fluidità e dilatazione.

*Tab. 4 – Risultati dei test di fluidità e dilatazione con il 3% di sostituzione di biomassa – Results of fluidity and dilatation tests with 3% biomass replacement*

	Pallet	Pino	Ulivo ramaglie	Ulivo tronchi	Cassette legno	Cassette truciolato	Sansa	Vite	Paglia	Miscela A.V.
<b>Test di fluidità</b>										
Temp. iniz. rammol. (°C)	398	401	404	398	410	398	400	399	399	399
Temp. max fluidità (°C)	450	449	449	447	449	446	445	447	447	447
Temp. solidific. (°C)	486	486	488	488	485	485	484	486	483	489
Range di plasticità (°C)	88	85	84	90	75	87	84	87	84	90
Max fluidità (ddpm)	288	363	619	447	369	386	778	682	463	2991
<b>Test di dilatazione</b>										
Temp. iniz. rammol. (°C)	401	373	391	400	389	396	405	397	389	389
Temp. max contraz. (°C)	432	428	429	435	433	433	433	434	431	423
Temp. max dilataz. (°C)	469	473	468	469	467	468	465	468	474	470
Max contraz. (%)	-8	-21	-31	-11	-26	-24	-5	-12	-27	-20
Max dilataz. (%)	85	105	81	76	74	48	87	83	58	131

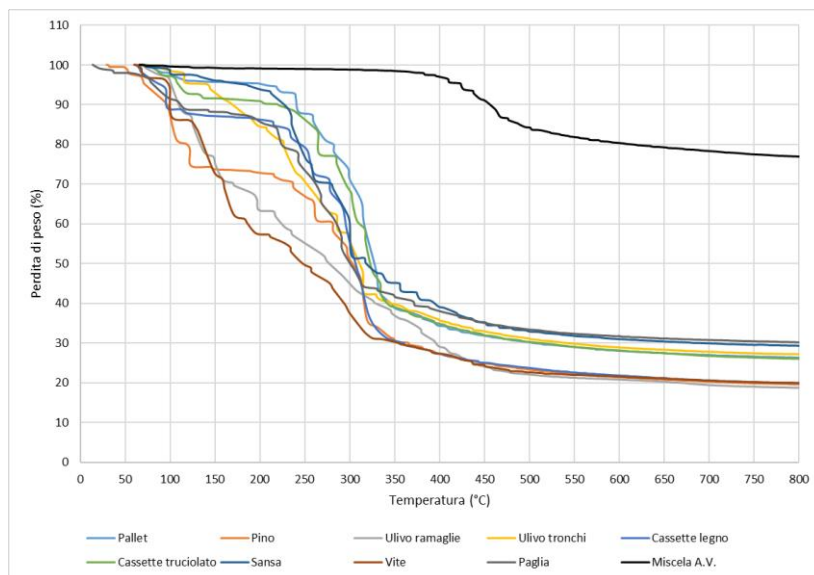


*Fig. 3 – Curve di fluidità e dilatazione – Fluidity and dilatation trends*



Tutte le biomasse testate, con un tasso pari al 3% di sostituzione, hanno comportato una rilevante riduzione della massima fluidità della miscela alto volatile presa come riferimento. Fra tutte, la sansa risulta essere quella con l'incidenza minore, mentre i pallet quella con l'effetto peggiore. Differenze significative sono state riscontrate anche tra componenti differenti della stessa pianta, infatti, l'ulivo in ramaglie ha mostrato un comportamento apprezzabilmente migliore rispetto ai tronchi. Le due tipologie di cassette non hanno invece mostrato differenze tra loro per quanto riguarda la massima fluidità, quanto invece per il range di plasticità, che, nel caso delle cassette in legno risulta essere quello più contratto fra tutti i campioni. Eccetto questo caso, il range di plasticità non sembra essere un discriminante tra le varie biomasse, in quanto non sono state riscontrate variazioni degne di nota. Tale risultato è in linea con quanto già presente in letteratura (Solar et al [8]), indica come la finestra di fluidità non si modifica se non per elevati tassi di sostituzione. Stesse considerazioni valgono per tutte le temperature caratteristiche del test al plastomero. Come si vede dai risultati, in tutti i casi, la biomassa ha portato ad una riduzione del valore della massima dilatazione, passando dal 131% della miscela fino al 48% nel caso delle cassette di truciolato. L'impatto minore lo ha avuto l'aggiunta del pino, per il quale si è registrata una dilatazione massima del 105%. Per quanto riguarda la massima contrazione, le biomasse hanno avuto un effetto differente, diminuendone l'entità in alcuni casi e aumentandola in altri casi. Rispetto alla contrazione del -20% della miscela, pallet, ulivo in tronchi, sansa e vite hanno avuto l'effetto di diminuirne la contrazione (valore meno negativo), mentre tutte le altre hanno portato ad un aumento della contrazione (valore più negativo).

Come emerso anche dagli studi di Diez et al [9], i responsabili della riduzione delle capacità di cokefazione della miscela sono i gas condensabili rilasciati dalla biomassa e dai suoi sottoprodotti nelle diverse fasi della pirolisi del carbone. Come si vede dalle curve di volatilizzazione in *Figura 5*, tutte le biomasse presentano il maggior rilascio di materia volatile prima dei 330°C, temperatura intorno alla quale si registra una netta variazione di pendenza delle curve. Situazione molto differente da quella registrata nel caso della miscela alto volatile presa come riferimento per i test tecnologici. Questa, infatti, presenta un rilascio più graduale, con oltre il 60% della perdita in peso all'interno dell'intervallo di fluidità (400 e 500°C). Sansa e pallet, le due biomasse agli antipodi per quanto riguarda l'impatto sulla fluidità, mostrano tuttavia delle curve di volatilizzazione molto simili tra loro, così come anche il quantitativo di materia volatile rilasciata in corrispondenza dell'intervallo di plasticità. Anche per le altre biomasse non è stato possibile riscontrare una correlazione tra il quantitativo di materia volatile rilasciata a ridosso dell'intervallo di plasticità della miscela e l'impatto sulla fluidità della stessa, motivo per il quale si ipotizza che la natura delle sostanze evolute incida più del loro quantitativo. Questo rappresenta senz'altro un aspetto di notevole importanza da approfondire e studiare nel corso del progetto.



*Fig. 5 – Curve di devolatilizzazione espresse come perdita percentuale - Devolatilization curves expressed as percentage loss*

## Conclusioni

L'elevata concentrazione di O e H nelle biomasse comporta un basso potere calorifico ed un'elevata produzione di materia volatile con conseguente riduzione del carbonio fisso. Un loro impiego in sostituzione dei carboni fossili, per via anche dell'elevata umidità che le caratterizza, potrebbe tradursi quindi in una riduzione della resa del processo di cokefazione, motivo per il quale un pretrattamento termico come torrefazione o carbonizzazione risulterebbe auspicabile e sarà oggetto

dei prossimi studi previsti dal progetto BioCoDe. Tutte le biomasse testate, ad eccezione della paglia, presentano quantitativi di ceneri più bassi rispetto alla miscela fossile. Tuttavia, considerando questo dato in relazione al carbonio fisso, le due tipologie di materiali risultano in diversi casi confrontabili. Per quanto riguarda la composizione delle ceneri, si evidenzia l'elevata presenza di alcali ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ), ma, fatta eccezione per sansa e paglia, l'ancor maggiore contenuto di  $\text{CaO}$  risulta essere il fattore potenzialmente più critico riguardo l'aumento delle reattività del bio-coke. Aspetto certamente a favore delle biomasse è il basso contenuto di zolfo, mentre il fosforo risulta essere in molti casi maggiore rispetto a quello della miscela fossile, in particolar modo in ulivo in ramaglie, sansa, vite e paglia. L'aggiunta di biomassa nel mix coking ha comportato in tutti i casi una drastica riduzione della fluidità, risultando la sansa, fra i campioni testati, quella meno impattante. Non si evidenziano, invece, sostanziali differenze riguardo le temperature di inizio e fine plasticità. L'effetto della biomassa nei test al dilatometro è stato quello di ridurre la massima dilatazione della miscela, mentre, riguardo la contrazione si è riscontrato un comportamento differente, aumentando in alcuni casi e diminuendo in altri. Nessuna correlazione è stata riscontrata tra i risultati dei test tecnologici e il comportamento di devolatilizzazione, motivo per il quale si suppone che la natura dei gas sviluppati durante la pirolisi abbia un'incidenza maggiore rispetto al loro quantitativo.

In conclusione, la selezione di un numero ristretto di biomasse tra quelle individuate risulta a questo livello della sperimentazione limitante e non pienamente esaustivo. Motivo per il quale, il prossimo step del progetto BioCoDe sarà quello di attenzionare l'effetto dei pretrattamenti della biomassa sulle caratteristiche del biochar e, in particolar modo, sui parametri tecnologici del mix fossile, prima ancora di giungere alla fase di cokefazione sulle diverse scale pilota.

## Ringraziamenti

Il progetto BioCoDe (Contratto n. 101112264) è finanziato dal programma di ricerca Carbone e Acciaio (RFCS) dell'Unione Europea. Le informazioni e le opinioni espresse in questo documento sono quelle dell'autore o degli autori e non riflettono necessariamente l'opinione ufficiale dell'Unione europea. Né le istituzioni e gli organi dell'Unione europea né alcuna persona che agisca per loro conto possono essere ritenuti responsabili dell'uso che può essere fatto delle informazioni in essi contenute.

## Referenze

- [1] J. Solar, A. Hernandez, A. Lopez-Uriónabarrenechea, I. De Marco, A. Adrados, B. M. Caballero e N. Gastelu, «From woody biomass waste to biocoke: influence of the proportion of different tree components,» *Eur. J. Wood Prod.*, vol. 75, 2017.
- [2] V. Chaloupková, T. Ivanova, P. Hutla e M. Špunarová, «Ash Melting Behavior of Rice Straw and Calcium Additives,» *Agriculture*, 2021.
- [3] S. Stefanidis, K. Kalogiannis, E. Iliopoulou, C. Michailof, P. Pilavachi e A. Lappas, «A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 105, pp. 143-150, 2014.
- [4] C. Manuel e J. Molles, «Nutrient cycling and retention,» *Ecology*, pp. 432-449, 2008.
- [5] H. Suopajarvi, K. Umeki, E. Mousa, A. Hedayati e H. Romar, «Use of biomass in integrated steelmaking – Status quo, future needs and comparison to other low-CO<sub>2</sub> steel production technologies,» *Applied Energy*, 2018.
- [6] J. A. MacPhee, J. F. Gransden, L. Giroux e J. T. Price, «Possible CO<sub>2</sub> mitigation via addition of charcoal to coking coal blends,» *Fuel Processing Technology*, vol. 90, pp. 16-20, 2009.
- [7] M. A. Diez e A. G. Borrego, «Evaluation of CO<sub>2</sub>-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends,» *Fuel*, vol. 113, pp. 59-68, 2013.
- [8] J. Solar, B. M. Caballero, C. Barriocanal, A. Lopez-Uriónabarrenechea e E. Acha, «Impact of the Addition of Pyrolysed Forestry Waste to the Coking Process on the Resulting Green Biocoke,» *Metals*, vol. 11 (4), p. 613, 2021.
- [9] M. A. Diez, R. Alvarez e M. Fernández, «Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals,» in *1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy*, Madrid, 2009.