



**ASSO  
CARBONI**

STAZIONE SPERIMENTALE PER I COMBUSTIBILI

**IL COKE DI PETROLIO COME FONTE DI ENERGIA**

Giacomo Pinelli

# La Rivista dei Combustibili

*e dell'Industria Chimica*



a cura della Stazione sperimentale per i combustibili

[www.ssc.it](http://www.ssc.it)



Ricerca & Sviluppo  
per un mondo pulito

**ASSOCIAZIONE GENERALE OPERATORI CARBONI**

Via Parigi, 11 - 00185 Roma

Tel. 06.4744499 Fax 06.4743799

[www.assocarboni.it](http://www.assocarboni.it) e-mail: [assocarboni@assocarboni.it](mailto:assocarboni@assocarboni.it)

AGGIORNAMENTI GENNAIO 2009



Andrea Clavarino  
Presidente di Assocarboni

*Caro Collega,*

*Il presente volume raccoglie aggiornamenti all'indagine conoscitiva sul coke di petrolio svolta dalla Stazione Sperimentale dei Combustibili (SSC) di San Donato Milanese, prestigioso centro di analisi, ricerca, consulenza e sperimentazione sui combustibili.*

*Tale studio era stato richiesto da Assocarboni con l'obiettivo di colmare un vuoto informativo nazionale su questo combustibile tradizionalmente impiegato nel settore del cemento e largamente impiegato nel settore elettrico in vari paesi ma non Italia.*

*Nella presente edizione, oltre a riservare ampio spazio alle problematiche ambientali connesse alla sua destinazione come fonte di energia, è stato focalizzato l'interesse sul quadro dell'evoluzione normativa in ambito nazionale.*

*Particolarmente rilevanti ai fini dell'utilizzo e della classificazione del coke di petrolio, sono la sentenza emessa il 15 gennaio 2004 dalla Corte di Giustizia delle Comunità europee e la sentenza emessa il 10 luglio 2008 dalla Corte di Cassazione Penale, che definiscono il coke da petrolio un residuo solido della lavorazione del petrolio e non un rifiuto.*

*Colgo l'occasione per ringraziare tutti coloro che con stima e fiducia sostengono l'Associazione e apportano il loro contributo al fine di realizzarne gli obiettivi comuni.*



**Il coke di petrolio come fonte di energia:  
valutazione critica <sup>(°)</sup>**

***Giacomo Pinelli***

Stazione Sperimentale per i Combustibili, Viale A. De Gasperi 3, 20097  
San Donato Milanese; tel. +39-2-516041; fax +39-2-514286; e-mail [pinelli@ssc.it](mailto:pinelli@ssc.it)

(°) Il presente rapporto costituisce un aggiornamento dell'articolo Il coke di petrolio come fonte di energia: valutazione critica (La Rivista dei Combustibili, Vol. 57, fasc. 1, 2003)

## SINTESI DEL RAPPORTO

Il coke di petrolio, residuo solido prodotto della raffinazione del petrolio, è un materiale di matrice sostanzialmente carboniosa con un contenuto di carbonio che di norma supera abbondantemente l'80%. Sebbene caratterizzato da un elevato potere calorifico, il coke di petrolio destinato al mercato energetico ha sempre incontrato notevoli difficoltà ad essere impiegato come combustibile in impianti termici in quanto ritenuto molto problematico per gli elevati contenuti di zolfo e di metalli pesanti che lo contraddistinguono. Negli ultimi anni il generale deterioramento della qualità dei petroli grezzi, le esigenze del mercato petrolifero e il miglioramento delle tecniche di raffinazione hanno portato ad un graduale ma considerevole incremento sul mercato mondiale della produzione di coke di petrolio. La conseguente abbondante disponibilità che ne è derivata, associata ad un costo contenuto rispetto a quello dei combustibili tradizionali, nonché il concomitante sviluppo di tecnologie in grado di utilizzare in modo ambientalmente compatibile anche combustibili potenzialmente difficili, hanno indotto molti operatori a prendere in considerazione l'impiego del coke di petrolio come fonte energetica. Il suo basso costo, in effetti, proprio perché abbinato ad un elevato potere calorifico, lo rende economicamente molto interessante e potenzialmente in grado non solo di ridurre i costi della produzione di energia elettrica, ma anche di contenere i costi laddove venga utilizzato in impianti che adottano tecnologie molto costose. Il coke di petrolio, infatti, come dimostrano consolidate esperienze operative, oltre al ruolo ricoperto nell'industria del cemento, dove da anni occupa un posto di rilievo tra i combustibili più utilizzati, può trovare efficace e conveniente impiego come fonte di energia nelle caldaie a polverino, nella combustione a letto fluido (CFB) e negli impianti di gassificazione integrata con ciclo combinato (IGCC), tutte tecnologie in grado di far fronte adeguatamente alle particolari caratteristiche del petcoke ed ai suoi elevati contenuti di sostanze inquinanti. Sulla base di queste considerazioni, è stata condotta un'indagine conoscitiva che, dopo aver esaminato le varie tipologie di coke provenienti dal coking, ha inteso da un lato valutare e discutere il significato pratico, ai fini della valutazione tecnica, delle principali caratteristiche chimico-fisiche del coke di petrolio destinato al mercato energetico, dall'altro analizzarne criticamente le effettive potenzialità in relazione al suo impiego nelle applicazioni citate. In questo ambito, oltre a tracciare un quadro dell'evoluzione normativa in ambito nazionale riguardante l'utilizzo del coke di petrolio, ampio risalto è stato riservato alle problematiche ambientali connesse alla sua destinazione come fonte di energia.

## **INDICE PER ARGOMENTI**

### **Premessa**

#### **1 IL COKE DI PETROLIO**

- 1.1 Generalità
- 1.2 Processo di produzione e tipologie di prodotto
- 1.3 Qualità e destinazione d'uso

#### **2 IL COMBUSTIBILE COKE DI PETROLIO**

- 2.1 Caratteristiche generali
- 2.2 Potere calorifico
- 2.3 Zolfo
- 2.4 Materie volatili
- 2.5 Metalli
- 2.6 Ceneri
- 2.7 Durezza

#### **3 UTILIZZO DEL COKE DI PETROLIO COME FONTE DI ENERGIA**

- 3.1 Il coke di petrolio nelle caldaie a polverino
- 3.2 Il coke di petrolio nella combustione a letto fluido
- 3.3 Il coke di petrolio negli impianti IGCC
- 3.4 Il coke di petrolio nella produzione del cemento

#### **4 L'IMPATTO AMBIENTALE**

- 4.1 Emissioni di SO<sub>x</sub>
- 4.2 Emissioni di NO<sub>x</sub>
- 4.3 Emissioni di sostanze organiche
- 4.4 Emissioni di polveri
- 4.5 La tecnologia SNO<sub>x</sub>
- 4.6 Aspetti operativi connessi all'utilizzo del coke di petrolio

#### **5 LA SITUAZIONE ITALIANA**

- 5.1 Evoluzione normativa sull'utilizzo del coke di petrolio

### **Bibliografia**

## PREMESSA

Viene definito coke di petrolio (talvolta abbreviato petcoke) il residuo solido che si ottiene dal coking, un processo di raffinazione dal quale, mediante pirolisi e successiva polimerizzazione, frazioni petrolifere pesanti vengono convertite in prodotti leggeri (gas e benzine), distillati medi e coke residuo. Esistono tre tipi di coking dai quali, in funzione delle caratteristiche dell'alimentazione e del tipo di impianto stesso, si possono produrre varie tipologie di coke di petrolio qualitativamente diverse l'una dall'altra. In relazione a tale diversità il coke di petrolio trova svariati impieghi sia come combustibile, soprattutto nell'industria del cemento e negli impianti di produzione di energia, sia come materia prima (ad esempio nell'elettrometallurgia).

Nel presente lavoro verrà preso in considerazione esclusivamente l'uso del coke di petrolio come combustibile.

## IL COKE DI PETROLIO

### 1.1 Generalità

Storicamente l'interesse riposto dall'industria petrolifera nel processo di produzione del petcoke (il coking) risiede soprattutto nella capacità di tale processo di valorizzare i residui di raffinazione, riducendone la quantità e producendo da essi prodotti leggeri più pregiati [1]. Di fatto il principale valore economico del coking consiste innanzitutto nella sua capacità di convertire frazioni pesanti di scarso valore in frazioni leggere che possono poi essere incorporate in combustibili più vantaggiosi, quali benzine o gasoli, mentre scarso interesse commerciale, soprattutto ai fini di un eventuale impiego come fonte energetica, è sempre stato attribuito al coke residuo, il quale, peraltro, se non opportunamente utilizzato potrebbe rappresentare un materiale di difficile smaltimento. D'altro canto, se si esclude il particolare utilizzo dell'industria cementifera, l'impiego del coke di petrolio come combustibile, seppur incentivato dall'elevato potere calorifico che lo caratterizza, ha sempre destato molte perplessità soprattutto in relazione agli elevati contenuti di zolfo e metalli pesanti che lo contraddistinguono ed al conseguente impatto ambientale che ne sarebbe derivato. Negli ultimi anni la crescente domanda

per combustibili autotrazione, di gran lunga superiore a quella per prodotti pesanti, unitamente alla necessità di raffinare grezzi qualitativamente sempre più scadenti hanno favorito a livello mondiale l'espansione del processo di coking e di conseguenza hanno aumentato la capacità di produzione al punto che ormai il coke di petrolio può essere considerato a tutti gli effetti un vero prodotto più che un inevitabile sottoprodotto. Ad inizio 2006 la produzione mondiale di coke di petrolio è stata stimata 250.000 tpd (tonnellate per giorno) [2]. Come evidenzia la Figura 1 circa metà di tale produzione è localizzata negli USA, paese nel quale, per una serie di fattori specifici (gli Usa, oltre ad essere i più grandi produttori e consumatori di prodotti "raffinati" del mondo, presentano un'eccezionale domanda di combustibili autotrazione controbilanciata da una relativamente scarsa domanda di oli combustibili), il coking rappresenta uno dei processi preferiti per il trattamento di residui pesanti. Anche Canada e Venezuela mostrano una capacità di produzione relativamente elevata di coke di petrolio (>1000 tpd) grazie soprattutto al fatto che il coking è parte integrante del processo di lavorazione dei cosiddetti grezzi "non convenzionali" (grezzi extra-pesanti e Oil sands), le cui principali riserve sono concentrate proprio in Canada, nello stato dell'Alberta, e in Venezuela nell'Orinoco Belt. Molti altri paesi, infine, con una discreta capacità di produzione (>3000 tpd) sono concentrati nell'America Latina e in Asia, anche se molto probabilmente la capacità produttiva della Cina è sottostimata.

L'abbondante produzione (peraltro in continua crescita: 60 milioni di tonnellate annue del 2003; stimata circa 80 nel 2006) e il prezzo competitivo, in combinazione con il sempre più diffuso impiego delle cosiddette "tecnologie pulite" per la produzione di energia, tecnologie in grado di fornire un impiego ambientalmente corretto anche dei combustibili ritenuti potenzialmente problematici, hanno suscitato l'interesse di molti settori industriali verso l'impiego del coke di petrolio come fonte energetica e di riflesso ne hanno modificato anche la prospettiva economica.

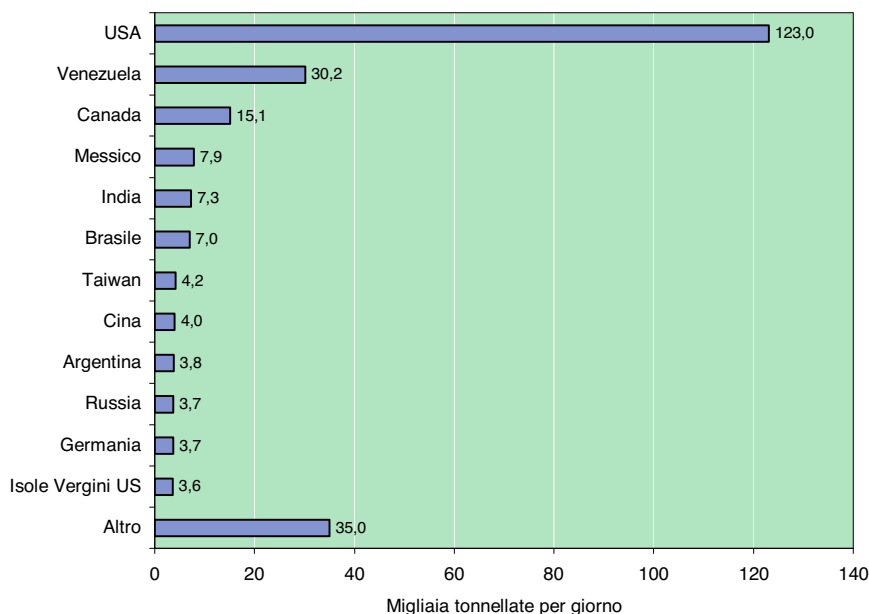


Fig. 1 – Capacità di produzione mondiale di coke di petrolio al 2006 [2]

### 1.2 Processo di produzione e tipologie di prodotto

Materiale solido, nero, di composizione sostanzialmente carboniosa, il coke di petrolio all'apparenza si presenta molto simile al carbone. Come detto si ottiene dal *coking*, processo mediante il quale le frazioni pesanti derivanti dai tradizionali processi di raffinazione del petrolio (residui atmosferico o sottovuoto, talvolta miscelati con bitume, *sludge*, *tar sands* e altre frazioni pesanti di raffineria) vengono ulteriormente convertiti in frazioni leggere e coke. Di indubbia efficacia quando in una raffineria si vogliono ridurre le rese di residui a favore di gas, benzine e distillati medi, il *coking*, da un punto di vista pratico, può essere considerato un processo di cracking in condizioni operative non molto severe con l'eccezione che i prodotti di reazione vengono mantenuti nelle condizioni di cracking per un tempo piuttosto lungo [3].

Esistono tre tipi di *coking*: ritardato (*delayed coking*), fluido (*fluid coking*) e flessibile (*flexi-coking*).

*Coking ritardato* (Figura 2): processo semi-continuo operante a temperature di 400-450 °C; rappresenta il più vecchio ma di gran lunga il più usato processo per la produzione di coke di petrolio (copre circa il 90% della capacità totale). Dopo un iniziale rapido riscaldamento nel forno, la carica viene confinata nelle cosiddette camere

del coke (*coking drums*), dove, in particolari condizioni di temperatura e pressione, viene lasciata fino a completamento delle reazioni di *coking*. I prodotti liquidi e gassosi che si ottengono passano al frazionatore per la separazione; il coke si deposita nelle camere stesse, da dove, per essere prelevato, viene frantumato idraulicamente in grossi pezzi.

Generalmente il *coking* ritardato è in grado di convertire in prodotti più dell' 80% della carica, con una produzione di 0.13 tonnellate di coke di petrolio per tonnellata di alimentazione [4].

*Coking fluido* (Figura 3): processo continuo a letto fluido nel quale la fase solida è costituita dal coke che si forma nel processo stesso e che viene mantenuto fluido dalla carica.

L'impianto è costituito essenzialmente da un reattore e da un forno-bruciatore, tra i quali, allo scopo di trasferire calore, viene fatto circolare il coke. Lo stesso coke viene inoltre utilizzato come combustibile nel bruciatore; il quantitativo eccedente le esigenze termiche viene estratto come prodotto finito. Il *coking fluido* viene condotto sostanzialmente a pressione atmosferica e richiede temperature superiori a 485 °C [5]. Rispetto al *coking* ritardato produce più gasolio ma meno benzina, seppure con N.O. più elevato, e meno coke.



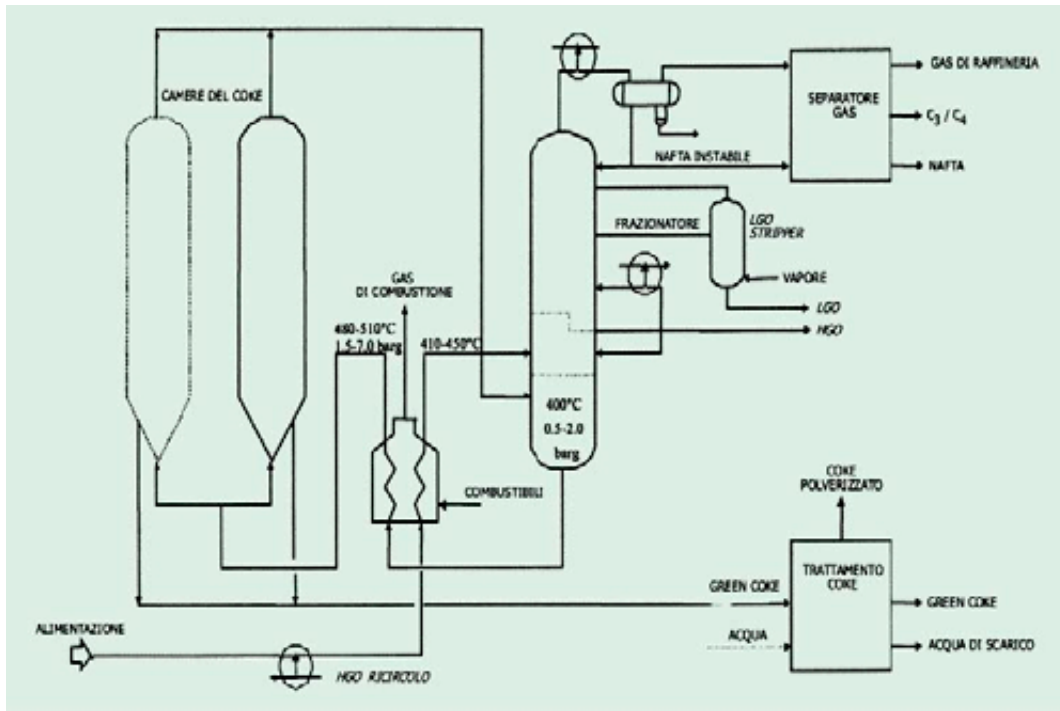


Fig. 2 – Schema di impianto di coking ritardato [4]

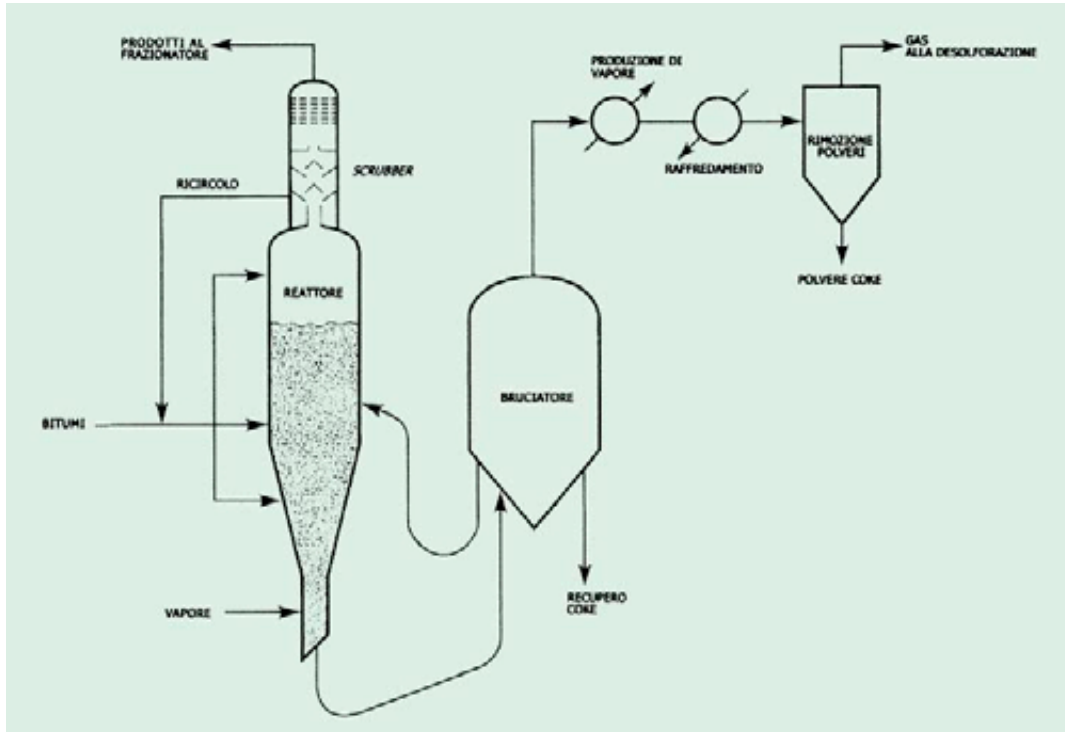


Fig. 3 – Schema di impianto di coking fluido [5]

*Coking flessibile*: consiste in un ampliamento del *coking* fluido che prevede l'inclusione di un gassificatore adiacente al bruciatore. Generalmente con il *coking* flessibile quasi il 90% della carica viene trasformato in prodotti gassosi e liquidi. L'inserimento di un gassificatore, inoltre, conferisce notevole flessibilità al processo, permettendo, tra l'altro, di convertire l'eventuale eccesso di coke in gas, utilizzabile a sua volta sia come fonte di energia che come materia prima per la produzione di composti chimici.

Al di là della fondamentale importanza che rivestono le caratteristiche dell'alimentazione al *coking* nel condizionare la qualità del prodotto finale, aspetto che verrà ripreso più volte nel seguito, bisogna comunque osservare che anche il tipo di impianto e le condizioni operative in esso adottate hanno parte importante nel determinare la composizione chimica e la struttura fisica del coke di petrolio ottenuto. Il coke da *coking* ritardato (talvolta indicato come *delayed coke*), ad

esempio, può contenere ancora fino al 15% circa di sostanze volatili e, talvolta, è contraddistinto da un caratteristico odore "idrocarburo" [6]. Il coke da *coking* fluido (*fluid coke*), invece, derivando da un processo condotto a temperature più elevate, ha minori contenuti di sostanze volatili e di idrogeno ed è più duro. Viene prodotto sotto forma di sabbia fine (0.25-0.75 mm di diametro) [7]; la superficie liscia dei grani gli conferisce particolari caratteristiche di fluidità, che ne determina anche la denominazione. Il coke da *coking* flessibile (*flexicoke*) infine, rispetto al precedente, ha contenuti sia di volatili che di idrogeno ancora più bassi, è più fine e di conseguenza presenta una maggiore polverosità [8].

Dai dati composizionali delle varie tipologie di coke, alcuni dei quali vengono riportati a titolo esemplificativo in Tabella I, si può vedere come anche le significative differenze nei rapporti H/C, oltre a indicare il grado di aromatizzazione di ciascun prodotto, riflettono la differente severità dei tre tipi di processo [9].

TABELLA I  
Tipiche caratteristiche dei tre differenti tipi di coke di petrolio (due campioni per ogni tipo)

Proprietà	Delayed Coke		Fluid Coke		Flexi Coke	
	1	2	1	2	1	2
Carbonio fisso (% m/m)	84.47	83.20	90.48	91.50	95.27	94.90
Volatili (% m/m)	8.52	6.48	3.93	4.94	1.77	1.25
Ceneri (% m/m)	1.06	1.72	0.31	1.32	2.50	0.99
Umidità (% m/m)	5.96	8.60	5.28	2.24	0.46	2.86
Carbonio (% m/m)	83.44	81.12	82.28	84.41	92.31	94.90
Idrogeno (% m/m)	3.35	3.60	1.74	2.12	0.68	0.30
Rapporto H/C	0.48	0.53	0.25	0.30	0.09	0.04
Azoto (% m/m)	1.71	2.55	1.83	2.35	1.52	1.11
Zolfo (% m/m)	4.45	4.37	5.32	6.74	2.49	2.74
Ossigeno (% m/m)	0.04	0.04	1.41	0.82	0.04	0.00
Potere calorifico (MJ/kg)	33.80	33.26	33.99	32.60	33.74	32.50
Indice Hardgrove	54	-	35	-	55	-

Molto spesso il coke di petrolio uscente dal *coking* senza subire ulteriori trattamenti viene genericamente denominato *green coke*. In funzione della differente struttura cristallina il coke di petrolio, in particolare quello proveniente dal *coking* ritardato, può venire classificato in tre distinte forme fisiche denominate, rispettivamente, *sponge*, *shot*, e *needle* [6,10].

Lo *sponge coke* ha un aspetto spugnoso, opaco ed è caratterizzato da una struttura porosa con una elevata area superficiale.

Lo *shot coke*, invece, è molto duro e si presenta sotto forma di piccole pastiglie sferiche (diametro fino a 5 mm) [7]; rappresenta la qualità più diffusa di coke di petrolio; lo si ottiene soprattutto da grezzi molto pesanti e la sua formazione è favorita da un elevato contenuto di asfalteni nella carica.

Il *needle coke*, infine, conosciuto anche come *premium o graphite coke*, presenta una struttura cristallina aghiforme ed è caratterizzato da un basso valore di resistività elettrica e da un altrettanto basso coefficiente di espansione termica. Costituisce la forma di coke più pregiata, l'unica prodotta intenzionalmente dalle raffinerie a partire da alimentazioni selezionate; si ottiene in condizioni operative molto severe e la sua formazione è favorita da cariche altamente aromatiche. Il *needle coke* trova impiego nella produzione di elettrodi per l'elettrometallurgia.

Per certe applicazioni il coke di petrolio viene sottoposto a calcinazione, processo di pirolisi a temperature superiori ai 1200 °C mediante il quale vengono definitivamente rimosse le sostanze volatili fino a produrre il cosiddetto *coke calcinato*.

### 1.3 Qualità e destinazione d'uso del coke di petrolio

Molto spesso, in prima approssimazione, per giudicare la qualità del coke di petrolio e valutarne il più idoneo utilizzo si ricorre alla sua composizione chimica, con particolare riferimento al contenuto di zolfo e di metalli pesanti. D'altra parte la presenza, anche elevata, di tali elementi nel coke di petrolio è insita nel suo processo di formazione. Infatti quantità più

o meno rilevanti di composti organici dello

zolfo, assieme a quantità assai piccole di composti contenenti elementi diversi, come nichel, vanadio, ferro e rame, sono riconosciuti tra i costituenti del petrolio grezzo. Il processo di raffinazione mediante il quale, attraverso una serie di operazioni fisiche e altre di carattere chimico, dal petrolio grezzo si ottengono una vasta gamma di prodotti commerciali (benzine, gasoli, ecc.) tende a concentrare tali elementi, considerati contaminanti nocivi, nelle frazioni più pesanti e nei residui. Di conseguenza anche nel coke di petrolio, che in pratica rappresenta il residuo del *coking*, si accumulano tutti quegli elementi potenzialmente problematici, in particolare proprio zolfo e metalli pesanti, già presenti nel grezzo di partenza.

Per alcuni dei parametri composizionali più significativi, nella Tabella II vengono riportati i campi di variabilità all'interno dei quali comunemente ricade la composizione del coke di petrolio.

TABELLA II  
Tipica composizione del coke di petrolio [8]

Componente	Contenuto
Carbonio	84 -97%
Zolfo	0.2 -6%
Sostanze volatili	2.0 -15%
Idrogeno	< 5%
Ferro	50 -2000 mg/kg
Vanadio	5 -2000 mg/kg
Boro	0.1 -0.5 mg/kg
Nichel	0.1 -3000 mg/kg

Come già accennato in precedenza generalmente sono i livelli di zolfo e di metalli pesanti, in particolare nichel e vanadio, che più di altri condizionano l'uso finale del petcoke, il quale, da un punto di vista pratico, ha sostanzialmente due utilizzi: come combustibile (commercialmente denominato *fuel grade*) oppure come fonte di carbonio (*anode grade*).

Generalmente coke di petrolio a bassi contenuti di zolfo (fino al 3%) e di metalli pesanti (Ni+V <450 ppm) vengono ritenuti pregiati e preferiti come materia prima (o fonte di carbonio). Per contro elevati contenuti di zolfo e metalli pesanti sono invece meglio tollerati quando il petcoke viene utilizzato come combustibile.

Limitando l'osservazione ai soli paesi OECD, gli unici per i quali è possibile conoscere detta-

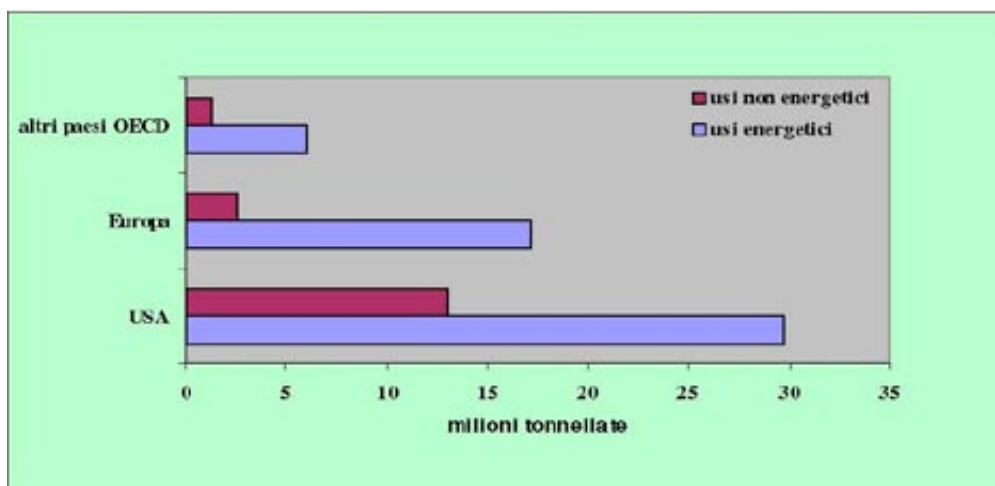


Fig. 4 – Consumi di coke di petrolio per uso energetico e non, suddivisi per area geografica. Stima riferita al 2005 per i paesi OECD [2].

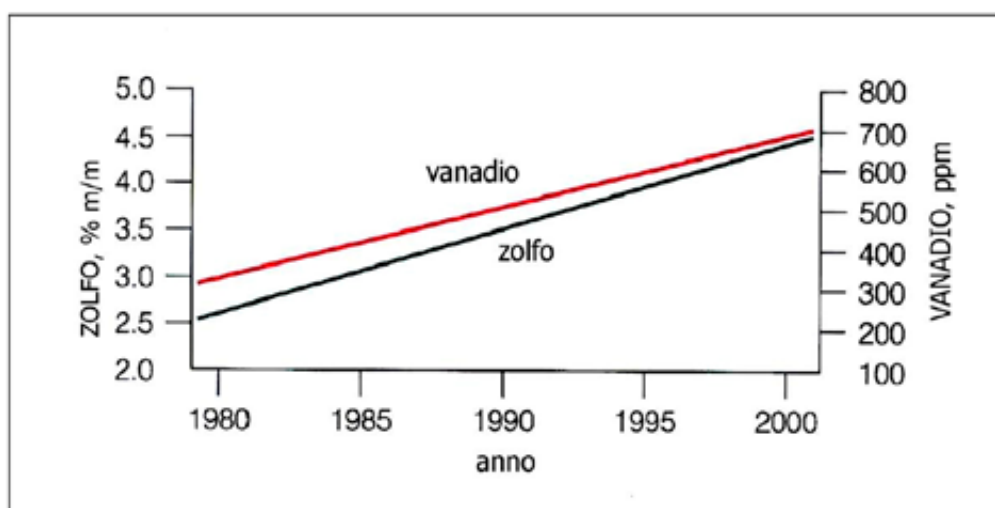


Fig. 5 – Andamento della qualità del coke di petrolio in termini di contenuti medi di zolfo e vanadio [11]

gliate statistiche sul consumo di coke di petrolio ed escludendo quindi alcune delle maggiori economie del mondo, come Cina, Russia e India, è stato stimato che nel 2005 sono stati consumati complessivamente 70 Mt di coke di petrolio [2]. Di queste, come si può rilevare anche dalla Figura 4, nella quale vengono raffigurati i consumi di coke di petrolio nei paesi OECD suddivisi per area geografica, più di 3/4 (oltre 50 MT) sono state destinate ad un uso energetico (come combustibile in raffineria, nella generazione elettrica, nell'industria del cemento, nell'industria del biossido di titanio, ecc), mentre la quota restante è stata utilizzata in settori non energetici (industria dell'alluminio, calcinazione, ferro e acciaio, ecc).

In relazione alla destinazione d'uso del coke di petrolio, è interessante osservare (Figura 5) come il sempre più frequente ricorso a petroli grezzi pesanti di bassa qualità ha determinato nel corso degli anni un costante incremento dei valori medi delle concentrazioni di zolfo e vanadio nel coke di petrolio. A fronte di questo dato di fatto si ritiene comunque che l'aspetto critico non è rappresentato tanto dalla qualità globale del coke di petrolio che si ottiene da questo tipo di grezzi, quanto, piuttosto, dalla capacità di chi lo utilizza come fonte di energia di adattarsi a combustibili contenenti elevate concentrazioni di inquinanti. Da come l'industria saprà far fronte a questi dettagli qualitativi dipenderà l'espansione del mercato del combustibile coke di petrolio [11].

## IL COMBUSTIBILE COKE DI PETROLIO

### 2.1 Caratteristiche generali

Pur essendo a tutti gli effetti un derivato petrolifero, il coke di petrolio, come tipologia di materiale, ma soprattutto come combustibile, è sempre stato accomunato al carbone. In effetti, sebbene contraddistinti da un'origine alquanto differente, i due prodotti presentano strette analogie: molto simili come aspetto fisico, presentano la stessa logistica della manipolazione e hanno la medesima destinazione finale come fonte di energia sia negli impianti termici che in altre applicazioni industriali. Anche dal punto di vista analitico la caratterizzazione del coke di petrolio (e la sua interpretazione), quale strumento per stimarne qualità e valore di materia prima energeti-

ca, si è sempre basata sui tradizionali parametri, nonché sugli stessi metodi analitici, utilizzati per la valutazione del carbone.

Preso atto di queste affinità bisogna tuttavia osservare che, alla luce delle rispettive composizioni chimiche, i due combustibili evidenziano sostanziali differenze qualitative.

Per meglio rappresentare tale diversità, il campo di variabilità e i valori medi delle principali caratteristiche di carboni fossili e di petcoke vengono confrontati nella Tabella III. I dati riportati, del tutto coerenti con altri reperibili in letteratura, si riferiscono a oltre 300 campioni di carboni fossili e a circa 500 campioni di petcoke analizzati presso la SSC. Un ulteriore confronto, in questo caso limitato solo ai valori medi dei parametri più significativi, viene inoltre rappresentato graficamente in Figura 6.

TABELLA III

*Campo di variabilità e valori medi delle principali caratteristiche di oltre 300 campioni di carbone fossile e di circa 500 campioni di coke di petrolio analizzati presso la Stazione Sperimentale per i Combustibili.*

Proprietà	Carbone fossile			Petcoke		
	Min	Max	Media	Min	Max	Media
<i>Sul come ricevuto:</i>						
Ceneri (% m/m)	6.67	18.2	13.85	0.20	5.0	1.16
Sostanze volatili (% m/m)	10.73	41.11	24.80	9.74	16.74	13.07
Carbonio (% m/m)	63.05	80.68	71.27	82.34	88.35	86.61
Idrogeno (% m/m)	2.50	4.60	3.85	2.98	4.04	3.63
Azoto (% m/m)	1.48	2.30	1.77	1.27	2.70	1.79
Zolfo (% m/m)	0.21	1.21	0.48	2.76	6.63	4.89
Cloro (% m/m)	-	-	-	<0.01	0.09	0.02
Vanadio (mg/kg)	-	-	-	390	4660	1812
Potere calorifico superiore (kcal/kg)	5796	7788	6729	7678	8569	8365
Potere calorifico superiore (MJ/kg)	24.30	32.60	28.15	31.55	35.90	35.00
Potere calorifico inferiore (kcal/kg)	5618	7562	6527	7489	8378	8176
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	23.50	31.65	27.35	31.35	35.10	34.25

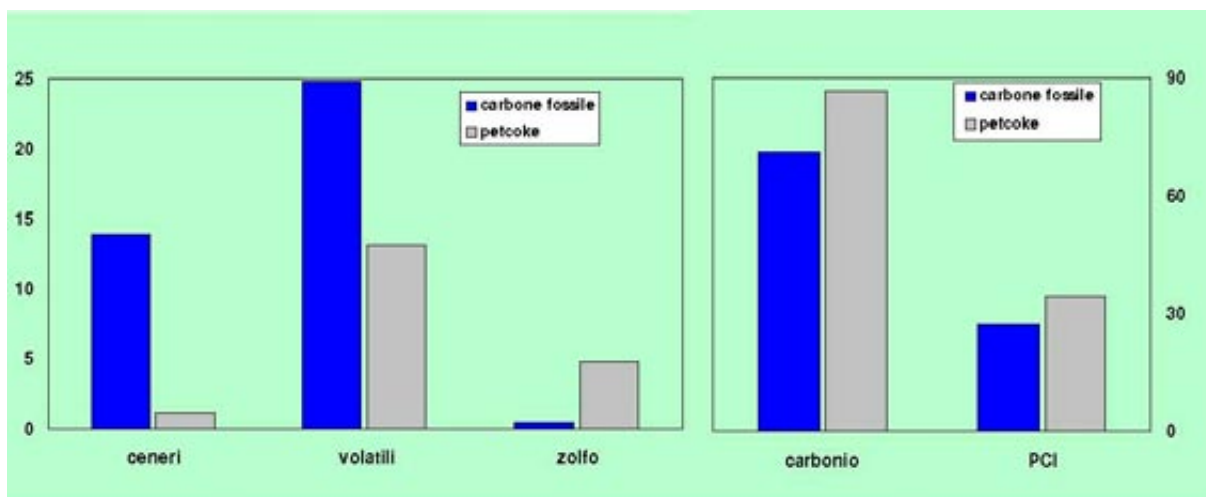


Fig. 6 – Confronto tra i valori medi dei parametri più significativi di carbon fossile e petcoke. I valori si riferiscono a oltre 300 campioni di carbone e a circa 500 campioni di petcoke analizzati presso la Stazione sperimentale per i Combustibili.

Innanzitutto si deve rilevare che, seppur con un minor grado di variabilità rispetto a quanto avviene per il carbone, anche la composizione del coke di petrolio, in funzione dell'alimentazione e del tipo di coking, può variare entro un ampio intervallo di valori. In ogni caso, al di là delle particolari proprietà che possono contraddistinguere un singolo prodotto, come considerazione di carattere generale si può affermare che il coke di petrolio è caratterizzato da elevati contenuti di carbonio e di zolfo e da un potere calorifico decisamente superiore rispetto al carbone. Per contro, sempre rispetto al carbone, si evidenziano invece minori contenuti di sostanze volatili e di ceneri, mentre sono scarsamente rilevanti le differenze osservate per idrogeno e azoto. Particolarmente consistente infine nel coke di petrolio il contenuto di vanadio che generalmente è inferiore a 100 ppm nei carboni.

Da un punto di vista pratico l'interpretazione dei risultati analitici, per quanto spesso sia resa difficile dalle numerose variabili operative, rappresenta un punto di partenza indispensabile in rapporto al comportamento del combustibile in determinate condizioni d'esercizio e quindi al suo utilizzo finale. Per quanto riguarda i coke di petrolio, che molto spesso si differenziano l'uno dall'altro per le gradazioni delle loro proprietà, esperienze maturate nelle più svariate condizioni di impiego, hanno evidenziato che tale valutazio-

ne è sostanzialmente riconducibile al ruolo chiave che esercita la combinazione di un limitato numero di parametri, in particolare il potere calorifico, i contenuti di zolfo, di sostanze volatili, di metalli, di ceneri e la durezza.

## 2.2 Potere calorifico

Da un punto di vista qualitativo, il potere calorifico rimane il principale fattore per la valutazione di un combustibile solido, in quanto misura dell'energia chimica disponibile, sebbene la proporzione di essa recuperabile in un impianto di combustione, considerato un certo assieme di condizioni operative, è influenzata da altre caratteristiche fisiche e chimiche [12].

L'elevato potere calorifico (quello inferiore di norma supera ampiamente 30 MJ/kg), unitamente al basso costo, rappresenta una delle principali attrattive del coke di petrolio. Oltre agli intuibili vantaggi che derivano da tale caratteristica (molto interessante, ad esempio, l'utilizzo "rinforzante" del petcoke in miscela con combustibili energeticamente più poveri quali i carboni sub-bituminosi), va inoltre osservato che in linea di principio un maggior potere calorifico consente di maneggiare una quantità minore di combustibile e quindi incide favorevolmente sui costi di esercizio.

### 2.3 Zolfo

L'elevato contenuto di zolfo, componente indesiderato per tutti i combustibili, è una delle caratteristiche qualitative peculiari del coke di petrolio utilizzato come fonte di energia. Il grado di contaminazione da zolfo, che in casi estremi può raggiungere anche livelli dell'8%, è strettamente correlato alla composizione della carica al *coking* e, in ultima analisi, al grezzo d'origine. Si ritiene che la maggior parte della zolfo sia presente come zolfo organico legato alla matrice carboniosa del coke di petrolio [13]. Bisogna tuttavia rilevare che la struttura di tali composti, anche per la complessità e la variabilità composizionale del petcoke stesso, rimane tuttora largamente sconosciuta. Oltre allo zolfo organico in alcuni casi sono state riscontrate anche modeste presenze di solfati, zolfo piritico e zolfo elementare. Operativamente l'elevata concentrazione di zolfo assume particolare importanza soprattutto dal punto di vista ambientale, dal momento che durante la combustione determina un forte incremento delle emissioni inquinanti. Lo zolfo inoltre, sempre tramite i prodotti gassosi della combustione contenenti SOX, può essere causa indiretta di fastidiosi fenomeni di corrosione e di incrostazioni.

### 2.4 Sostanze volatili

Per un combustibile solido il contenuto di sostanze volatili, che in pratica rappresentano la parte più reattiva del combustibile, è un parametro molto importante in quanto indicatore delle caratteristiche di combustione. Sono infatti le materie volatili che si liberano durante la fase iniziale di riscaldamento, conosciuta come *pirólisi* o *devolatizzazione*, che condizionano gli stadi successivi del processo di combustione e ne influenzano i principali parametri sperimentali quali accensione, stabilità e temperatura della fiamma [14]. Il basso contenuto di materie volatili che caratterizza il coke di petrolio, che dal punto di vista della combustione lo rendono molto simile alle antraciti, spesso rappresenta un ostacolo al suo impiego nei tradizionali bruciatori che comunemente utilizzano carbone e può portare a problematiche conseguenze operative (accensione difficoltosa che richiede alte temperature, scarsa stabilità di fiamma e difficile combustio-

ne). A tali aspetti in genere si ovvia bruciando coke di petrolio in miscela con carbone oppure ricorrendo a bruciatori appositamente disegnati per combustibili a basso contenuto di volatili.

### 2.5 Metalli

Mentre ad un esame qualitativo la presenza di metalli nel coke di petrolio, stante la stretta relazione con la composizione della carica al *coking*, può variare entro un campo assai esteso, quantitativamente il ruolo più significativo è senza dubbio ricoperto da nichel e vanadio. Tali elementi infatti, che già nel petrolio grezzo, dove sono presenti sotto forma di complessi organici (porfirine), talvolta raggiungono concentrazioni considerevoli (anche centinaia di ppm), nel coke di petrolio possono arrivare a livelli molto elevati, dell'ordine delle migliaia di ppm. Senza dimenticare altri elementi, quali silicio, ferro e alluminio che spesso abbondano nel petcoke, val la pena sottolineare che nel processo di combustione la presenza qualiquantitativa di metalli, nel loro complesso, è molto importante sia da un punto di vista ambientale in relazione alle emissioni, sia da un punto di vista operativo in quanto direttamente correlata alla composizione delle ceneri che andranno a formarsi. Nel caso del petcoke, inoltre, bisogna evidenziare che proprio le alte concentrazioni dei metalli presenti potrebbero creare ulteriori problemi ambientali nelle fasi di movimentazione e stoccaggio soprattutto se connessi a materiali molto polverosi.

### 2.6 Ceneri

Per ceneri si intende il residuo inorganico che rimane dopo la combustione. Sebbene il valore di ceneri che si determina in laboratorio non corrisponde né in qualità né in quantità al materiale solido scaricato, con lo stesso nome, da una combustione in impianto reale, la sua interpretazione analitica è comunque importante sotto tre aspetti principali: *i*) in relazione al potere calorifico; *ii*) in relazione alla quantità di materiale solido da scaricare e su quella del materiale particellare nei gas di combustione; *iii*) in relazione ai fenomeni di erosione, corrosione e incrostazioni [12].

In linea generale ad un maggior contenuto di ceneri corrisponde un minor contenuto di materiale organico combustibile e di conseguenza

un più basso potere calorifico. Occorre tuttavia sottolineare che la percentuale di ceneri ha più influenza sulla quantità di residui da smaltire che sulla quantità di combustibile da bruciare.

Il coke di petrolio è caratterizzato da un contenuto di ceneri particolarmente basso. Questo comporta, almeno potenzialmente, minori problemi di incrostazioni e scorificazioni, nonché ridotti costi per la loro manipolazione.

Per quanto riguarda l'aspetto qualitativo la composizione delle ceneri è strettamente correlata al contenuto di metalli. In rapporto a tale dipendenza, oltre ai potenziali effetti ambientali che ne potrebbero derivare, le ceneri da coke di petrolio, anche se talvolta piuttosto abrasive, possono assumere caratteristiche tali da risultare molto interessanti per applicazioni industriali, ad esempio quali additivi nell'industria del cemento, come anche nell'edilizia [15].

### 2.7 Durezza

Viene misurata mediante la determinazione dell'indice di macinabilità Hardgrove (HGI) e serve per valutare la tendenza o la predisposizione di un carbone a frantumarsi. L'HGI, in quanto indicativo delle operazioni necessarie alla macinazione del carbone, è un parametro che ha assunto particolare importanza tecnica soprattutto a seguito dell'avvento dei moderni sistemi di combustione, la maggior parte dei quali utilizzano combustibili polverizzati. In generale, come conferma anche la rappresentazione grafica della Figura 7, nella quale vengono mostrati i risultati di una serie di determinazioni di indice HGI

eseguite presso la SSC, la macinabilità del coke di petrolio (min. 27 – max. 99) ha un campo di variabilità molto più ampio di quello riscontrato per il carbone, contraddistinto invece da una maggiore regolarità (min. 42 – max. 67). I valori più bassi generalmente si riferiscono a petcoke molto duri che vengono prodotti da grezzi ad alto contenuto di metalli in severe condizioni di coking e sono spesso associati alla forma shot. Per contro i valori più alti sono attribuibili a petcoke relativamente morbidi che presentano la struttura sponge e sono caratterizzati da un maggior contenuto di materie volatili.

Nella pratica operativa l'utilizzo di petcoke particolarmente duri necessita di supplementari operazioni di macinazione con conseguente aggravio di costi.

### 3 UTILIZZO DEL COKE DI PETROLIO COME FONTE DI ENERGIA

Seppur condizionato dallo scetticismo che suscitano gli elevati contenuti di zolfo e di metalli pesanti, l'impiego di coke di petrolio come fonte di energia, in virtù di un contenuto energetico ampiamente competitivo con gli altri combustibili tradizionali associato ad un costo contenuto, e grazie alle moderne tecnologie di contenimento delle emissioni, ha acquisito negli ultimi tempi una crescente attenzione.

Significative esperienze maturate a livello mondiale sulle potenzialità energetiche del coke di petrolio sono ben documentate in un dettagliato rapporto pubblicato dalla IEA Coal Research [16], dal quale sostanzialmente emerge

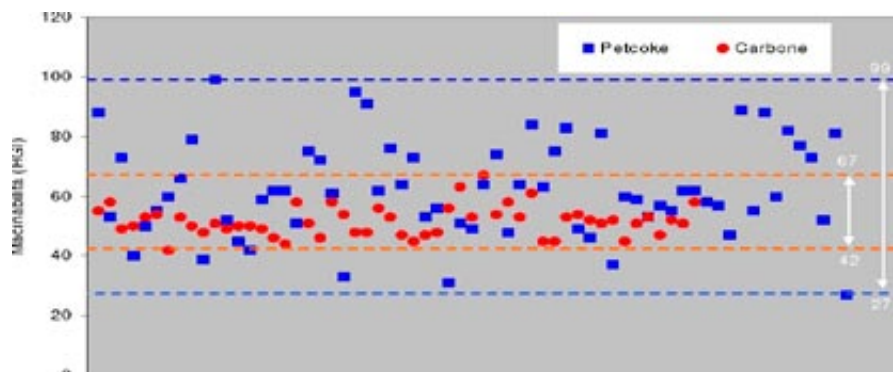


Fig. 7 – Campo di variabilità dell'indice di macinabilità HGI. I dati si riferiscono a 52 campioni di carbone e a 65 campioni di petcoke analizzati presso la Stazione sperimentale per i Combustibili.



che il coke di petrolio, spesso in co-combustione altre volte tal quale, può trovare un efficace ed efficiente impiego come combustibile sia negli impianti termici per la produzione di energia sia nell'industria del cemento. Di seguito, sulla base di quanto riportato nel citato rapporto, vengono fornite a grandi linee le principali informazioni di carattere generale circa l'utilizzo del coke di petrolio in tali applicazioni.

### 3.1 Il coke di petrolio nelle caldaie a polverino

Sviluppatesi negli anni '20, attualmente quella delle caldaie a polverino rappresenta la tecnica di combustione maggiormente diffusa nella produzione di energia ed è adottata da tutti gli impianti italiani a carbone in funzione che prevedono l'utilizzo della sola turbina a vapore [17]. Si basa sulla macinazione finissima del carbone, il quale viene poi iniettato in camera di combustione con un flusso d'aria mediante una serie di appositi bruciatori. Tali impianti sono caratterizzati da una buona affidabilità e raggiungono un'efficienza di combustione superiore al 99% consentendo un completo utilizzo del combustibile che non viene quindi riversato nell'atmosfera.

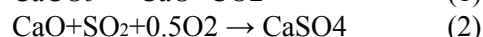
Un efficiente funzionamento delle caldaie a polverino è in larga parte condizionato dalle caratteristiche del combustibile impiegato. Tra queste particolare importanza riveste il contenuto di sostanze volatili, il cui sviluppo iniziale e la successiva combustione rappresentano, come abbiamo già visto, un passaggio fondamentale per un regolare sviluppo di tutto il processo di combustione.

Il coke di petrolio, come tutti i combustibili a basso contenuto di volatili, ha scarse qualità di accensione e può trovare impiego nelle tradizionali caldaie a polverino solo se miscelato a consistenti frazioni di combustibile supplementare. Tuttavia, sulla base di esperienze pratiche, si è visto che ricorrendo a bruciatori con particolari configurazioni, del tipo di quelli di regola utilizzati per bruciare antraciti, si può ottenere una efficiente combustione anche con il 100% di coke di petrolio. In tal caso è comunque opportuno che il petcoke contenga almeno il 10% di sostanze volatili; altrimenti, generalmente con sostanze volatili <5%, è consigliabile, al fine di agevolare la combustione, miscelarlo anche in questi impianti con una buona percentuale di carbone o

di altro combustibile aggiuntivo. Sempre a proposito delle caldaie a polverino, bisogna inoltre sottolineare che la combustione di coke di petrolio comporta generalmente alti valori di burnout, vale a dire una concentrazione di carbonio nelle ceneri piuttosto elevata, maggiore ad esempio di quella riscontrabile nella combustione di un carbone bituminoso. Questa caratteristica, dovuta in parte anche al basso contenuto di ceneri che caratterizza il petcoke e, talvolta, alla minor reattività del suo char residuo, influisce negativamente sull'efficienza di combustione. In linea generale a questi aspetti negativi si cerca di ovviare modificando alcuni aspetti operativi mediante opportuni accorgimenti sperimentali. Oltre alla già citata miscelazione con combustibili più reattivi (es. carbone bituminoso), si può ricorrere a temperature di combustione più elevate, ad un maggior grado di finezza del polverino, all'incremento del tempo di residenza nel forno assicurando inoltre una distribuzione uniforme del petcoke polverizzato tra i bruciatori [18].

### 3.2 Il coke di petrolio nella combustione a letto fluido

In questo processo il combustibile, alimentato in pezzatura più grossolana (da pochi mm di granulometria fino ad alcuni centimetri) rispetto a quanto descritto per le caldaie a polverino, viene miscelato in un letto di particelle riscaldate e mantenute fluide mediante insufflazione d'aria. L'intimo contatto tra il combustibile e il letto, al quale vengono opportunamente aggiunte sostanze (ad esempio, calcare) capaci di fissare chimicamente lo zolfo presente nel combustibile, consente un'efficace cattura della SO<sub>2</sub> che si sviluppa nel processo evitando quindi di ricorrere ad onerosi trattamenti post-combustione per la desolforazione dei fumi. La riduzione delle emissioni di SO<sub>2</sub> durante la combustione è stato uno dei primi risultati positivi di questo processo. La desolforazione avviene in situ mediante le seguenti reazioni:



La reazione si sviluppa in due fasi: dapprima la calcinazione del calcare a formare CaO, quindi la successiva fissazione della SO<sub>2</sub> a solfato di

calcio anidro Lo scambiatore di calore, posto direttamente nel letto fluido, mantiene una temperatura di circa 850 °C e consente di raggiungere coefficienti di scambio termico piuttosto elevati. La temperatura di esercizio relativamente bassa, oltre ad agevolare l'assorbimento di SO<sub>2</sub> sul calcare, dovrebbe favorire anche la riduzione delle emissioni di NO<sub>x</sub>.

Oltre a questi benefici di carattere ambientale, uno dei principali vantaggi della combustione a letto fluido è la grande flessibilità dimostrata a bruciare differenti combustibili, anche quelli potenzialmente problematici in quanto contenenti alti livelli di zolfo e impurezze, nello stesso bruciatore, simultaneamente o separatamente, senza sostanziali variazioni impiantistiche.

Date le sue caratteristiche il coke di petrolio, sia tal quale che in co-combustione, è un combustibile particolarmente adatto all'utilizzo in questo tipo di impianti. A differenza di quanto osservato precedentemente per le caldaie a polverino, nella combustione a letto fluido non sono necessarie specifiche operazioni di polverizzazione del combustibile: coke di petrolio particolarmente duri possono essere utilizzati senza esasperati trattamenti preliminari. Anche il contenuto di

materie volatili in questo caso non rappresenta un problema: il basso valore che caratterizza il petcoke viene compensato dall'abbondante presenza di materiale solido caldo che rimane all'interno del bruciatore e che assicura sufficiente energia al sistema per un efficiente funzionamento. In Tabella IV vengono riportati alcuni significativi esempi di impianti di combustione a letto fluido che utilizzano coke di petrolio.

Allo stato attuale sono sostanzialmente due le tipologie di impianti disponibili: la combustione in letto fluido bollente (BFBC) e la combustione in letto fluido circolante (CFBC), considerata generalmente più idonea a bruciare coke di petrolio. La combustione in letto fluido circolante infatti utilizza alte velocità di fluidizzazione; le particelle, tenute costantemente in un flusso gassoso, passano dalla camera di combustione ad un ciclone, dal quale le più grandi vengono raccolte e ritornano alla camera di combustione. Questo ricircolo comporta lunghi tempi di residenza nel bruciatore e assicura un'alta efficienza di combustione anche con combustibili a basso contenuto di sostanze volatili, e quindi poco reattivi, come il coke di petrolio.

TABELLA IV  
Impianti CFB alimentati a coke di petrolio [15]

<b>Impianto</b>	<b>Potenza MWe</b>	<b>% Petcoke</b>
NISCO, Westlake, Louisiana(USA)	2 x 100	100
JEA, Jacksonville, Florida (USA)	2 x 300	0 – 100
ENAP, Cile	67	100
CEMEX, Tamuin Messico	4 x 130	100
FORMOSA HEAVY INDUSTRIES Mai Liao Messico	2 x 150	70 – 100
SCOTT PAPER, Chester, PA, (USA)	65	15 – 50
HYUNDAI OIL, Season, Korea	25	100
UNIVERSITY OF NORTHERN, IOWA (USA)	15	50 -70
MT POSO Cogeneration (USA)	50	50
RUMFORD Cogeneration (USA)	85	30
COLMAC Energy (USA)	2 x 30	15 -50

### 3.3 Il coke di petrolio negli impianti di gassificazione integrata con ciclo combinato (IGCC)

In un impianto IGCC il carbone viene gassificato in presenza di vapore ad alta temperatura e alta pressione. Il prodotto è un gas di sintesi nel quale, oltre alla naturale preponderanza di CO e H<sub>2</sub>, si può riscontrare la presenza di una serie di inquinanti (H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub>, ecc.) derivanti dalle impurità presenti nel carbone. Dopo la rimozione di tali sostanze, il gas di sintesi viene utilizzato nelle turbine a gas per produrre energia elettrica; i fumi caldi di scarico prodotti vengono quindi recuperati e impiegati nella produzione di vapore che alimenta una turbina a vapore. La gassificazione integrata con ciclo combinato, sistema ad alta innovazione tecnologica, è caratterizzata da eccellenti prestazioni ambientali, soprattutto in termini di riduzione di emissioni di SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>. Anche la gestione dei sottoprodotti è meno problematica e può addirittura portare vantaggiosi ritorni economici. La maggior parte dello zolfo presente nel combustibile, infatti, può essere recuperato come zolfo elementare ad elevato grado di purezza e reso quindi disponibile in forma commerciale, mentre le ceneri, convertite in scorie vetrificate, possono trovare adeguati impieghi nell'edilizia e nelle infrastrutture.

Da un punto di vista tecnico il coke di petrolio, sebbene contenga alti livelli di zolfo e di metalli pesanti, per altro compensati dal basso contenuto di ceneri e dall'elevato potere calorifico, è un tipo di combustibile il cui utilizzo nel processo di gassificazione non comporta particolari problemi; potrebbe anzi rappresentare un punto

di forza in base ad alcune considerazioni di carattere economico. La tecnologia IGCC, infatti, è molto onerosa e il suo sviluppo richiede alti costi di investimento che potrebbero essere parzialmente compensati in parte dall'impiego di combustibili di basso costo come il coke di petrolio, in parte da un mirato sfruttamento del gas di sintesi ottenuto. Per una raffineria dotata di *coking*, ad esempio, la vicinanza di un impianto IGCC alimentato a coke di petrolio potrebbe comportare un significativo effetto sinergico: da un lato permetterebbe lo sfruttamento e la valorizzazione di residui di difficile collocazione, dall'altro consentirebbe alla raffineria stessa di beneficiare dell'energia e dei prodotti della gassificazione. In quest'ottica, ad esempio, si ritiene che negli Stati Uniti (maggior produttore mondiale di coke di petrolio), dove nel prossimo futuro le raffinerie necessiteranno di un sempre maggior quantitativo di idrogeno per far fronte alle esigenze dei processi di desolforazione nella produzione di benzine e gasoli a bassissimo contenuto di zolfo, il petcoke possa costituire un'alimentazione di grande interesse per impianti IGCC e come tale, oltre a diventare una rilevante fonte energetica, rappresenterebbe una importante materia prima per la produzione di idrogeno [19].

Sempre sul petcoke impiegato nel processo di gassificazione, di particolare rilievo in ambito europeo l'esperienza maturata all'interno del progetto dimostrativo Puertollano (Spagna) [20], dove un impianto IGCC da 335 MWe, gestito da un consorzio che vede anche la partecipazione di ENEL, viene alimentato con coke di petrolio, residuo della raffineria locale, miscelato 50/50

TABELLA V  
Caratteristiche dei combustibili utilizzati nell'impianto IGCC di Puertollano [20]

Proprietà	Carbone	Coke	Miscela 50/50
Umidità (% m/m)	11.08	7.00	9.40
Ceneri (% m/m)	41.10	0.26	20.68
Carbone (% m/m)	36.67	82.21	59.21
Idrogeno (% m/m)	2.48	3.11	2.80
Azoto (% m/m)	0.81	1.90	1.36
Ossigeno (% m/m)	6.62	0.02	3.32
Zolfo (% m/m)	0.93	5.50	3.21
Potere calorifico superiore (MJ/kg)	13.10	31.99	22.55
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	13.58	32.65	23.12

con carbone (Tabella V). I risultati raggiunti in termini di produzione di energia elettrica, di composizione del gas di sintesi e di prestazioni ambientali, oltre a rappresentare una consolidata base operativa per gli sviluppi futuri della tecnologia IGCC, non fanno che confermare la totale adattabilità del coke di petrolio a questo particolare utilizzo.

### 3.4 Il coke di petrolio nella produzione del cemento

Le principali materie prime utilizzate nella preparazione del cemento sono composti di origine naturale: calcari, argille, tufi, marne, scisti. Quantitativamente i calcari, costituiti in gran prevalenza da  $\text{CaCO}_3$ , rappresentano la materia prima più importante; seguono le argille, fornitrici di notevoli quantità di silice, allumina e ferro, quindi tufi, marne e scisti la cui presenza è comunque di minore entità. Dopo estrazione questi materiali, mediante adeguati trattamenti preparatori (macinazione, eventuale additivazione, ecc.) vengono opportunamente miscelati e inviati alla cottura, operazione che costituisce il nodo cruciale della produzione del cemento. La cottura infatti, che avviene in forni rotanti all'interno dei quali il materiale viene gradualmente portato alla temperatura di circa  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , consiste in uno scambio di calore e di massa tra i gas di combustione e la miscela grezza, la quale viene sottoposta in successione alle seguenti fasi: -disidratazione (perdita di acqua a circa  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) -cal-

cinazione (liberazione di  $\text{CO}_2$  a circa  $900\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) -cottura o clinkerizzazione (a  $1450\text{ - }1500\text{ }^\circ\text{C}$ , mediante complesse reazioni si ha la sinterizzazione con formazione del clinker)

Il clinker da cemento così ottenuto è un semilavorato di color grigio scuro dal quale mediante l'aggiunta di opportuni costituenti secondari (ad esempio ceneri volanti) e successiva macinazione si ottengono diversi tipi di cementi idonei ai più svariati impieghi (norma di prodotto UNI EN 197-1).

Nel ciclo produttivo del cemento particolare importanza, anche economica, riveste il tipo di combustibile che si utilizza. Si ritiene infatti che, se si escludono i costi capitali, il 30/40% dei costi di produzione nell'industria del cemento è imputabile ai costi energetici [21]. Storicamente il combustibile principalmente utilizzato nel processo di produzione del cemento è il carbone. Tuttavia un'ampia gamma di combustibili, tradizionali e alternativi, è al giorno d'oggi correntemente utilizzata come dimostra il grafico di Figura 8, nel quale vengono riportati, per ogni singolo combustibile, i consumi aggiornati al 2006 dell'industria cementifera europea.

L'impiego di differenti tipi di combustibili, e soprattutto quello dei non convenzionali, che peraltro in molti casi forniscono energia in rapporto 1 a 1 rispetto a quelli tradizionali, è agevolato dalle caratteristiche del ciclo produttivo del cemento. Durante la fase di cottura, infatti, i componenti chimici delle ceneri dei combustibili combinandosi con i minerali presenti nella mi-

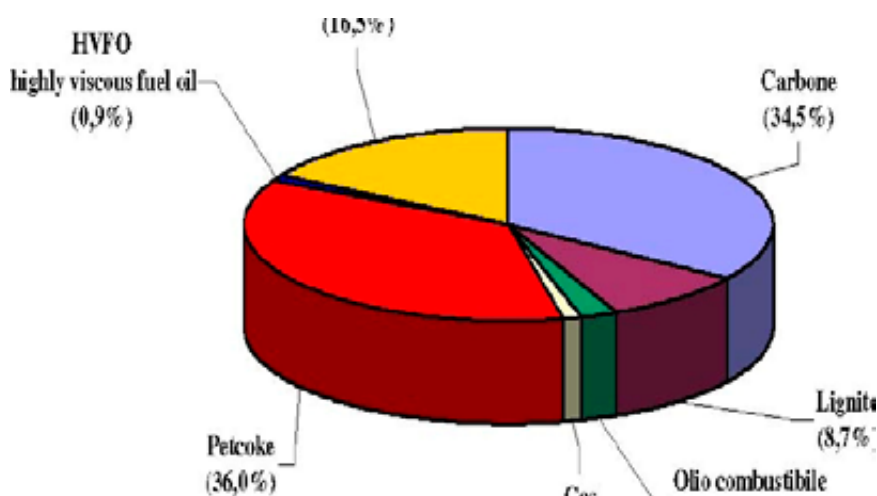


Fig. 8 – Consumo di combustibili dell'industria del cemento europea nel 2006 (Fonte AITEC)

scela grezza vengono inglobati nel clinker, limitando in tal modo il problema delle emissioni e riducendo drasticamente la formazione di residui di difficile rimozione e smaltimento.

Il coke di petrolio, grazie al suo alto contenuto energetico, è un combustibile che si adatta perfettamente al ciclo di produzione del cemento. Lo zolfo, anche se presente in alta percentuale, analogamente a quanto accade nella CFB viene fissato stechiometricamente nel clinker durante il processo produttivo contenendo drasticamente le emissioni di SO<sub>2</sub>. Il coke di petrolio viene molto spesso utilizzato in miscela con carbone, tuttavia in particolari tipi di impianto è possibile bruciarlo tal quale. La scarsa reattività del combustibile, comunque spesso compensata dall'alta temperatura a cui opera il forno, il valore della macinabilità HGI (anche in questi impianti, come nelle caldaie a polverino, si utilizza combustibile polverizzato), l'eventuale eccessivo contenuto di zolfo e la tendenza a produrre maggiori quantitativi di SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> sono i principali aspetti da tenere sotto controllo quando si utilizza coke di petrolio come combustibile nel processo di produzione del cemento.

#### 4 L'IMPATTO AMBIENTALE

Sebbene ritenuto molto interessante da un punto di vista energetico, l'impiego del coke di petrolio come combustibile, stanti le sue caratteristiche composizionali, è considerato da più parti improprio in quanto ambientalmente dannoso. Bisogna tuttavia osservare che i problemi di natura ambientale che si incontrano con il coke di petrolio non differiscono, almeno qualitativamente, da quelli ben conosciuti che generalmente contraddistinguono l'impiego di altri combustibili (fossili e non) in cui sono presenti significative quantità di zolfo, azoto e metalli pesanti. Anche con il coke di petrolio, infatti, gli aspetti ambientali che meritano particolari attenzioni e che si devono affrontare con efficienti ed accurati controlli sono sostanzialmente riconducibili agli inquinanti presenti nei fumi della combustione (in particolare SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, sostanze organiche e polveri) la cui composizione, com'è noto, è strettamente correlata alle caratteristiche del combustibile. Del tutto logico quindi che dalla combustione del coke di petrolio, combustibile ricco di

zolfo e metalli pesanti, si sviluppino emissioni molto inquinanti ed è altrettanto evidente che il trattamento cui devono essere sottoposti tali effluenti gassosi, al fine di rispettare le normative vigenti, dovrà essere appropriato alla situazione e richiederà l'impiego di tecnologie avanzate con adeguati rendimenti dagli apparati post-combustione. In altre parole, il problema ambientale legato alla combustione del coke di petrolio non consiste tanto nella sua natura, quanto piuttosto nell'efficacia e nell'efficienza degli impianti di abbattimento delle emissioni nocive per i quali diventa di particolare importanza non solo la verifica delle prestazioni ma anche il regolare controllo del loro corretto funzionamento.

Di seguito, sulla base di consolidate evidenze sperimentali, vengono brevemente illustrati, per le principali tipologie di inquinanti, gli aspetti tecnici più significativi che vengono attualmente adottati per contenere l'impatto ambientale negli impianti termici e nei cicli produttivi che utilizzano coke di petrolio come combustibile.

##### 4.1 Emissioni di SO<sub>x</sub>

Di scarsa rilevanza negli impianti IGCC, in cui quasi tutto lo zolfo (fino al 99%) presente nel combustibile può essere recuperato come zolfo elementare, e di modesta consistenza sia nella CFB che nel processo produttivo del cemento, dove vengono tenute abbondantemente sotto controllo dalle capacità autolimitanti dei due processi, le emissioni degli ossidi di zolfo (SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>) correlate all'uso di petcoke rappresentano invece un serio problema nelle caldaie a polverino. Coerentemente con il contenuto di zolfo del combustibile, infatti, nelle caldaie a polverino la combustione del coke di petrolio comporta emissioni particolarmente ricche di SO<sub>2</sub>. Di conseguenza, in tali impianti, diventa indispensabile nella fase post-combustione la presenza delle più efficienti tecnologie FGD (*Flue Gas Desulphurization*) per la desolforazione dei fumi. Va inoltre evidenziato che l'eccesso d'aria, cui spesso si ricorre per migliorare le caratteristiche di combustione del petcoke, unitamente alla elevata presenza catalizzante del vanadio, possono favorire la formazione di considerevoli quantità di SO<sub>3</sub> (anche centinaia di ppm), la quale combinandosi con l'acqua presente nei fumi di combustione dà luogo a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> col conseguente rischio di incor-

rere in importanti fenomeni di corrosione. Ecces- sive emissioni di  $SO_3$ , fenomeno particolarmente sentito soprattutto quando si brucia il 100% di petcoke, sono difficilmente controllabili dall'im- pianto FGD e potrebbero richiedere l'aggiunta di un sistema di abbattimento umido [22].

#### 4.2 Emissioni di $NO_x$

Com'è noto, la fonte principale delle emis- sioni di ossidi di azoto è la combustione. La formazione di tali composti, avviene attraverso reazioni di ossidazione: la principale coinvolge l'azoto presente nell'aria di combustione; una seconda avviene tra i composti azotati (*fuel-N*) presenti nei combustibili e l'ossigeno dell'aria di combustione. I meccanismi di formazione degli  $NO_x$  sono complessi e non ancora pienamente compresi: i due principali portano alla formazio- ne dei cosiddetti *thermal e fuel- $NO_x$* ; un terzo, ritenuto meno rilevante, porterebbe alla forma- zione dei *prompt- $NO_x$*  [23]. Nel caso specifico del coke di petrolio il contributo dei *fuel- $NO_x$*  (quelli cioè derivanti dall'azoto organicamente legato nel combustibile), a parità di impianto, seppur quantitativamente molto significativo è sostanzialmente dello stesso ordine di grandezza di quello che deriva dall'uso di carbone. Diverso è il discorso per i *thermal- $NO_x$* , vale a dire quel- la tipologia di emissioni di ossidi di azoto legati essenzialmente all'ossidazione dell'azoto mole- colare presente nell'aria di combustione sulla cui formazione incide essenzialmente il sistema di combustione stesso. La combustione del coke di petrolio nelle caldaie a polverino, ad esempio, richiede spesso presupposti operativi (alte tem- perature, talvolta associate a eccessi d'aria e lun- ghi tempi di residenza) che favoriscono la forma- zione di *thermal- $NO_x$*  col conseguente aumento delle emissioni totali degli ossidi di azoto. Per contro, nella combustione a letto fluido è il pro- cesso stesso che controlla le emissioni di  $NO_x$ : le basse temperature di esercizio, infatti, riducono drasticamente la formazione di *thermal- $NO_x$*  e il principale contributo alle emissioni di ossidi di azoto sembrerebbe provenire dai *fuel- $NO_x$* . In- discutibile comunque che, al di là dei differenti meccanismi di formazione, l'emissione degli os- sidi di azoto nella combustione del coke di pe- trolio rappresenta un problema con implicazioni ambientali molto importanti che va tenuto sotto

stretto controllo. Come avviene per gli altri com- bustibili, il loro contenimento si basa essenzial- mente sul perfezionamento dei processi di com- bustione e su un appropriato trattamento degli effluenti gassosi. Molto efficienti in tal senso si sono dimostrati i sistemi di abbattimento (deazo- tazione): post-combustione SCR (*Selective Ca- talytic Rreduction*) e SNCR (*Selective Non-Ca- talytic Reduction*), quest'ultima particolarmente adatta ad impianti CFB [24].

#### 4.3 Emissioni di sostanze organiche

In linea generale quando si parla di emissioni di sostanze organiche da impianti di combustione ci si concentra sostanzialmente su tre gruppi di composti: i composti organici volatili (COV), gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e le diossine (PCDD/F) [25]. L'eventuale emissione di tali sostanze, ritenute estremamente dannose tanto per l'ambiente quanto per la salute umana, è un problema che interessa tutti i sistemi di combu- stione e, a vari livelli, tutti i combustibili fossili. La loro formazione dipende dalle caratteristiche del combustibile, dalla tipologia dell'impianto e, soprattutto, dalle condizioni operative e dall'ef- ficienza di combustione. Per quanto riguarda il coke di petrolio, a differenza di quanto si conosce per gli altri combustibili tradizionali, per i quali da tempo la problematica è sotto osservazione, allo stato attuale non si dispone ancora di suffi- cienti dati di letteratura sulla cui base effettuare una valutazione quali/quantitativa delle emissioni di sostanze organiche. Bisogna tuttavia osservare che la composizione chimica del coke di petro- lio, nel quale tra l'altro viene spesso riscontrata una significativa presenza di cloro (0.01-0.03%), associata alle sue caratteristiche di combustione, le quali in certe circostanze portano alla presenza di alti livelli di carbonio incombusto nei prodotti della combustione stessa, rendono potenzialmen- te possibile la formazione e l'emissione di tutte le tipologie di inquinanti sopra citati. Una simile eventualità, stanti le implicazioni che comporta, non può essere trascurata: una ottimizzazione dei sistemi di combustione accompagnata da accurati monitoraggi degli effluenti gassosi e da un loro adeguato trattamento, ad esempio con carboni attivi, rappresentano la soluzione più efficace per contenere tali emissioni.

#### 4.4 Emissioni di polveri

La formazione di *materiale particolato*, origine di quella forma di inquinamento genericamente indicata come *polveri sospese totali*, è molto spesso un'inevitabile conseguenza dei processi di combustione. Di composizione e dimensioni variabili (da pochi *angstrom* a centinaia di *micron*), tali polveri rappresentano un preoccupante pericolo per la salute umana e il loro contenimento diventa una necessità imprescindibile in qualsiasi ciclo produttivo. In linea di principio negli impianti termici i trattamenti di depolverazione, oltre a rimuovere il particolato nel suo complesso, sono rivolti alla segregazione, con alti livelli di efficienza, del materiale di granulometria più fine. Tali particelle, infatti, oltre a essere dannose di per sé, rappresentano un veicolo per il trasporto e la diffusione di inquinanti molto tossici (metalli pesanti, idrocarburi policiclici aromatici, ecc.). Allo stato attuale i sistemi di contenimento più diffusi contemplano l'uso di precipitatori elettrostatici, di depuratori a umido oppure di filtri a maniche, soluzione, quest'ultima, molto efficace per la rimozione del particolato da un gas. Anche negli impianti che bruciano coke di petrolio, per il quale dato l'elevato contenuto di metalli pesanti (in particolare Ni e V) l'emissione di polveri in atmosfera deve essere attentamente monitorata e necessariamente contenuta, tali sistemi consentono il raggiungi-

mento di apprezzabili risultati: di largo impiego i precipitatori elettrostatici, talvolta sovradimensionati rispetto al necessario pur di aumentarne l'efficienza, e i filtri a maniche con filtri in tessuto (i cosiddetti *baghouse*).

#### 4.5 La tecnologia SNO<sub>x</sub>

Tecnologia innovativa, tra le più avanzate per il trattamento dei fumi di combustione di impianti termici. Schematicamente il processo può essere suddiviso in quattro fasi: -filtrazione (mediante filtro elettrostatico o filtro a maniche); -riduzione catalitica degli NO<sub>x</sub> (mediante processo SCR); -ossidazione catalitica della SO<sub>2</sub> e della SO<sub>3</sub>; -condensazione dell'acido solforico.

Con il processo SNO<sub>x</sub>, oltre ad abbattere quasi totalmente il particolato, è possibile rimuovere dagli effluenti gassosi il 95-99% di SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> (recuperando acido solforico) e il 90-95% di NO<sub>x</sub> (riducendolo ad azoto) [26].

Tale processo offre indubbi vantaggi rispetto ad altre tecnologie di desolfurazione (ad esempio non utilizza materiali assorbenti e non produce inutili sottoprodotti) ed è particolarmente adatto al trattamento dei fumi provenienti dalla combustione di coke di petrolio o di altri combustibili ad alto contenuto di zolfo, quali oli residui o carbone. Un esempio di efficace applicazione del processo SNO<sub>x</sub> alla combustione del coke di petrolio lo si ricava dall'esperienza della raffineria

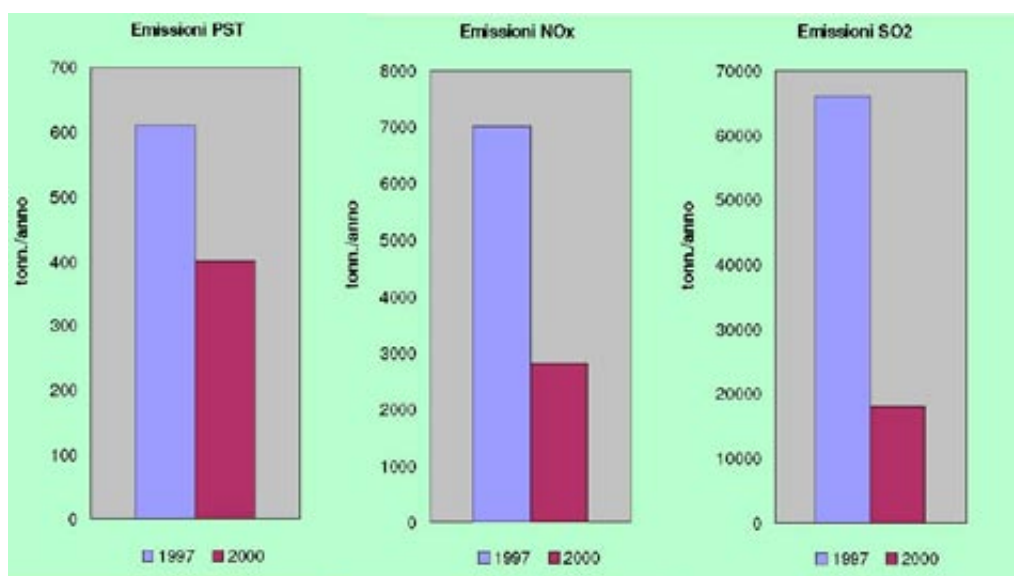


Fig. 9 -Emissioni dalla CTE della raffineria di Gela prima (1997) e dopo (2000) la realizzazione dell'impianto SNO<sub>x</sub> [27]

AgipPetroli di Gela [27], dove la locale centrale termoelettrica (300 MWe) si è dotata di questa tecnologia per il trattamento dei fumi generati dalle tre caldaie alimentate a petcoke. I benefici ambientali derivati dalla messa in funzione del processo SNO<sub>x</sub> alla raffineria di Gela, come evidenzia la Figura 9, sono la dimostrazione di come anche i combustibili “difficili” come il coke di petrolio, grazie ad appropriate tecnologie di depurazione dei fumi di combustione, possano essere utilizzati in modo ambientalmente corretto.

#### 4.6 Aspetti operativi connessi all'utilizzo del coke di petrolio

In linea di principio l'utilizzo di un combustibile solido (quale carbone o coke di petrolio) può comportare alcuni problemi pratici nelle fasi di manipolazione del materiale. Ci si riferisce in particolar modo alla presenza ed alla formazione di polvere, implicita conseguenza di tutte le operazioni di movimentazione e stoccaggio, ed alla eventuale conseguente dispersione della stessa negli ambienti di lavoro e nell'atmosfera. Tale fenomeno, talvolta genericamente indicato come *polverosità*, è insito nella natura stessa del materiale e se non viene tenuto sotto stretto controllo, oltre a esser molto fastidioso e pregiudicare a priori l'accettabilità del prodotto da parte dell'opinione pubblica, può avere importanti implicazioni di carattere ambientale. Nel caso del coke di petrolio, ad esempio, la natura abrasiva del prodotto, la presenza di idrocarburi, in particolare quella di policiclici aromatici, e soprattutto gli alti livelli di metalli pesanti, conferiscono alla polvere caratteristiche irritanti e dannose per la salute e l'eventuale dispersione in atmosfera deve essere rigorosamente controllata.

In linea generale, mentre la presenza e la formazione di polvere è in larga misura correlata alle caratteristiche del materiale (ad esempio all'umidità e alla granulometria), la loro diffusione, oltre che dalle modalità con cui vengono condotte le operazioni di movimentazione, è fortemente influenzata dalle condizioni meteorologiche, in particolare dalla presenza di vento. Ferma restando l'importanza preventiva di accurati monitoraggi ambientali, allo stato attuale per contenere la diffusione di polvere vengono comunemente adottati due sistemi. Il primo, un sistema umido, utilizza agenti chimici (schiume,

polimeri, leganti) che emulsionati con acqua e spruzzati sulla massa di materiale tendono ad agglomerare le particelle di polvere impedendone la diffusione. Il secondo, un sistema secco, consiste nell'impiego di adeguate strutture di copertura e protezione delle zone di movimentazione abbinate a tecniche di captazione (ad esempio filtri a maniche) da posizionare nei punti critici dai quali può disperdersi la polvere [28].

Il primo è più semplice ed economico rispetto al secondo che richiede invece maggiori spazi ed alti costi d'investimento. In ogni caso, entrambi i sistemi, che se necessario possono essere utilizzati anche in combinazione tra di loro, sono in grado di offrire un alto grado di contenimento della polvere e di soddisfare le esigenze ambientali.

In definitiva, quindi, in riferimento all'aspetto ambientale, la natura stessa del coke di petrolio deve indurre molta cautela nella sua manipolazione così come altrettanta attenzione deve essere posta nel bruciarlo. Un corretto impiego del coke di petrolio come fonte di energia richiede come condizione necessaria il ricorso alle più moderne ed efficienti tecnologie di contenimento delle emissioni inquinanti e rende indispensabile un continuo e rigoroso monitoraggio degli effluenti gassosi post-combustione.

## 5 LA SITUAZIONE ITALIANA

All'atto pratico in Italia ci sono due unità di *coking* la cui produzione giornaliera è di circa 2000 tonnellate. Si trovano entrambe presso la già citata raffineria AgiPetroli di Gela dove tutto il coke di petrolio prodotto viene utilizzato come combustibile per alimentare una centrale termoelettrica annessa alla raffineria stessa. Per il resto la maggior parte del coke di petrolio ad uso energetico utilizzato in Italia è d'importazione (proveniente soprattutto da USA e Venezuela) e viene quasi completamente impiegato nell'industria del cemento. Si stima che nel 2007 i cementifici italiani abbiano consumato oltre 3 milioni di tonnellate di coke di petrolio. Con tale consumo, peraltro in costante aumento rispetto agli anni precedenti, il coke di petrolio, come mette in evidenza la Figura 10, si conferma in Italia il combustibile di gran lunga più utilizzato in questo settore industriale.



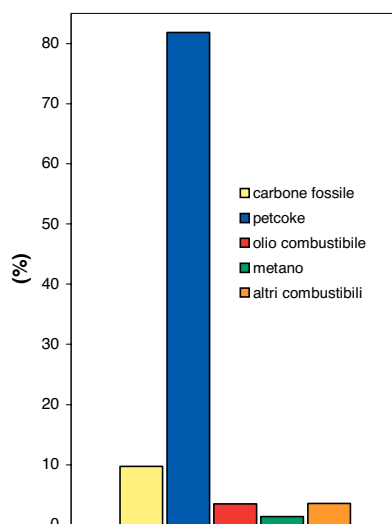


Figura 10 – Consumo di combustibili dell'industria del cemento italiana nel 2007  
(Fonte AITEC)

### 5.1 Evoluzione normativa sull'utilizzo del coke di petrolio

Nella normativa italiana, stante la tipologia del materiale, il coke di petrolio è sempre stato annoverato tra i combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico e come tale il suo utilizzo in impianti di combustione viene rigorosamente disciplinato. Al momento della pubblicazione dello studio originario [Il coke di petrolio come fonte di energia: *valutazione critica* (La Rivista dei Combustibili, Vol. 57, fasc. 1, 2003)], l'utilizzo del petcoke era disciplinato da:

DPCM 8 marzo 2002 -*Disciplina delle caratteristiche merceologiche dei combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico, nonché delle caratteristiche tecnologiche degli impianti di combustione*

D.L. 7 marzo 2002 n.22 -*Disposizioni urgenti per l'individuazione della disciplina relativa all'utilizzazione del coke da petrolio (pet-coke) negli impianti di combustione*

Le condizioni imposte all'utilizzo del petcoke erano quelle riassunte nello studio citato. Sempre nel 2004 il DPCM 8 ottobre 2004 modificava gli allegati I e III al DPCM 8 marzo 2002. Per quanto riguarda il coke di petrolio, rispetto alla situazione precedente l'unica modifica apportata da tale decreto riguardava le caratteristiche del coke di petrolio utilizzato negli impianti in cui durante il processo produttivo i composti dello

zolfo siano fissati o combinati in percentuale non inferiore al 60% con il prodotto ottenuto. Con la modifica introdotta il petcoke utilizzato in questi impianti doveva avere le seguenti caratteristiche: zolfo  $\leq 6$  % m/m; materie volatili  $\leq 14$ % m/m; potere calorifico inferiore  $\geq 29.31$  MJ/kg. Nell'aprile 2006 è stato pubblicato il **DECRETO LEGISLATIVO 3 aprile 2006, n.152 Norme in materia ambientale**.

Questo decreto, nell'ambito di un'ampia revisione della normativa ambientale, ha abrogato, tra gli altri, il DPCM 8 marzo 2002 e l'articolo 2 del D.L. 7 marzo 2002 n.22. Volendo focalizzare l'attenzione sul coke di petrolio possiamo rilevare che:

- il coke di petrolio utilizzato come combustibile per uso produttivo viene espressamente escluso dal campo di applicazione della Parte Quarta del decreto (*Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati -art. 185 Limiti al campo di applicazione*)
- i combustibili consentiti (art. 293) negli impianti disciplinati dalla Parte Quinta del decreto (*Norme in materia di tutela dell'aria e della riduzione delle emissioni in atmosfera*), in particolare quelli di cui al titolo I (*Prevenzione e limitazione delle emissioni in atmosfera di impianti e attività*) e al Titolo II (*Impianti termici civili*), sono quelli previsti dall'Allegato X (*Disciplina dei combustibili*)

alle condizioni ivi previste. All'atto pratico, in relazione all'utilizzo del coke di petrolio, l'Allegato X alla Parte Quinta del decreto sostituisce i decreti abrogati e, di fatto, riconferma la situazione precedente l'uscita del DLgs n. 152.

Nel gennaio 2008 viene pubblicato il **DECRETO LEGISLATIVO 16 gennaio 2008, n.4 Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152 recante norme in materia ambientale.**

Questo decreto ha corretto l'art. 185 (*Limiti al campo di applicazione*), il quale non riporta più l'esplicita esclusione del coke di petrolio dal campo di applicazione della Parte Quarta, mentre nessuna disposizione correttiva o integrativa viene portata all'art. 293 (*Combustibili consentiti*) e all'Allegato X alla Parte Quinta del decreto.

Riassumendo quindi, allo stato attuale, fermo restando l'obbligo di rispettare i vigenti limiti di legge sulle emissioni, l'Allegato X (*Disciplina dei combustibili*) al DLgs. 3 aprile 2006

n.152 Norme in materia ambientale (Parte Quinta -*Norme in materia di tutela dell'aria e della riduzione delle emissioni in atmosfera*) inserisce il coke di petrolio nell'elenco dei combustibili di cui è consentito l'utilizzo negli impianti disciplinati dal Titolo I (*Prevenzione e limitazione delle emissioni in atmosfera di impianti e attività*); in particolare è consentito l'utilizzo del coke di petrolio:

- ◇ negli impianti di combustione con potenza termica nominale uguale o superiore a 50 MW (caratteristiche del petcoke, riferite al prodotto tal quale: zolfo  $\leq 3$  % m/m; materie volatili  $\leq 12$  % m/m);
- ◇ nella stessa area delimitata in cui viene prodotto (senza disposizioni sulle caratteristiche del petcoke);
- ◇ negli impianti in cui durante il processo produttivo i composti dello zolfo siano fissati o combinati in percentuale non inferiore al 60% con il prodotto ottenuto, ad eccezione dei forni per la produzione della calce impiegata nell'industria alimentare (caratteristiche del petcoke, riferite al prodotto tal quale: zolfo  $\leq 6$  % m/m; materie volatili  $\leq 14$  % m/m; potere calorifico inferiore  $\geq 29.31$  MJ/kg).

Per completezza di informazione, si ritiene

infine opportuno inserire in questo contesto due sentenze, di cui si riportano ampie parti a fine capitolo, particolarmente rilevanti ai fini dell'utilizzo e della classificazione del coke di petrolio. La prima, emessa il 15 gennaio 2004 dalla Corte di Giustizia (terza sezione) delle Comunità europee, alla quale la magistratura italiana aveva sottoposto l'interpretazione di alcuni articoli di una direttiva relativa ai rifiuti, affermava che il coke da petrolio prodotto volontariamente, o risultante dalla produzione simultanea di altre sostanze combustibili petrolifere, in una raffineria di petrolio ed utilizzato con certezza come combustibile per il fabbisogno di energia della raffineria e di altre industrie non costituisce un rifiuto, ai sensi della direttiva del Consiglio 15 luglio 1975, 75/442/CEE, relativa ai rifiuti, come modificata dalla direttiva del Consiglio 18 marzo 1991, 91/156/CEE. La seconda sentenza, emessa il 10 luglio 2008 dalla Corte di Cassazione Penale, avente ad oggetto il sequestro probatorio di un cumulo di coke di petrolio importato dall'estero, trasportato via mare e successivamente depositato su un terreno, ha affermato che l'esclusione dalla Parte Quarta del D.lgs. 152 (Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati -art. 185 Limiti al campo di applicazione) del coke di petrolio commercializzato e destinato alla combustione è consentita purché siano rispettate le condizioni all'articolo 293 (e all'allegato X) del D. Lgs. 152.

In caso contrario la disciplina autorizzativa prevista in generale per la gestione dei rifiuti si applica anche al coke di petrolio, quando quest'ultimo, commercializzato e destinato alla combustione, non soddisfa le condizioni per tale utilizzo, in particolare nel caso in cui sia presente una quantità di zolfo eccedente la soglia massima prevista dall'Allegato X.

***Corte di Giustizia delle Comunità Europee, Ordinanza 15 gennaio 2004,  
Causa C-235/02***

Massime della sentenza

**1) Rifiuti -coke da petrolio riutilizzato nello stesso ciclo industriale non costituisce un rifiuto direttive 75/442/CEE e 91/156/CEE.** *Il coke da petrolio prodotto volontariamente, o risultante dalla produzione simultanea di altre sostanze combustibili petrolifere, in una raffineria di petrolio ed utilizzato con certezza come combustibile per il fabbisogno di energia della raffineria e di altre industrie non costituisce un rifiuto ai sensi della direttiva del Consiglio 15 luglio 1975, 75/442/CEE, relativa ai rifiuti, come modificata dalla direttiva del Consiglio 18 marzo 1991, 91/156/CEE». La questione era stata sollevata dal Tribunale di Gela in relazione al disposto di cui alla lettera f-quater dell'art. 8, comma 1, del d.lgs. n. 22/1997, lettera aggiunta dal d.l. 7/3/2002, n. 22, convertito con modificazioni, dalla legge 6/5/2002, n. 82.*

**2) Rifiuti -Differenza tra residuo e sottoprodotto -intenzione di «disfarsi» e intenzione di utilizzare un sottoprodotto in un processo successivo, senza operare trasformazioni preliminari.** *Un bene, un materiale o una materia prima che deriva da un processo di fabbricazione o di estrazione che non è principalmente destinato a produrlo può costituire non tanto un residuo, quanto un sottoprodotto, del quale l'impresa non ha intenzione di «disfarsi» ai sensi dell'art. 1, lett. a), primo comma, della direttiva 75/442, ma che essa intende sfruttare o mettere in commercio a condizioni ad essa favorevoli, in un processo successivo, senza operare trasformazioni preliminari.*

**CORTE DI CASSAZIONE PENALE Sez. III, 10/07/2008 (Ud. 09/05/2008),  
Sentenza n. 28229**

**RIFIUTI -Nozione di rifiuto -Coke da petrolio (pet -coke) commercializzato e destinato alla combustione -Modifiche introdotte dal d. lgs. n. 4/2008 -Esclusione dalla disciplina sui rifiuti Condizioni.** Il coke da petrolio (o pet-coke), commercializzato e destinato alla combustione, può essere utilizzato come combustibile solo alle condizioni previste dall'art. 293 d.lgs. 3 aprile 2006

n. 152 (c.d. codice dell'ambiente) -che prescrive che negli impianti disciplinati dal titolo I e dal titolo II della parte quinta (sulla tutela dell'aria e la riduzione delle emissioni nell'atmosfera), inclusi gli impianti termici civili di potenza termica inferiore al valore di soglia, possono essere utilizzati esclusivamente i combustibili previsti per tali categorie di impianti dall'Allegato X (sulla disciplina dei combustibili) alla parte quinta del medesimo d.lgs. n. 152/2006, alle condizioni ivi fissate -e solo in tal caso opera il disposto del precedente art. 185 che, nell'elencare le sostanze che non rientrano nel campo di applicazione della parte quarta del medesimo decreto, contemplava (al primo comma, lett. i, prima della riformulazione della disposizione ad opera del successivo decreto correttivo: art. 2, comma 22, d.lgs. 16 gennaio 2008 n. 4) il coke da petrolio utilizzato come combustibile per uso produttivo, sicché non trovava applicazione in particolare la disciplina autorizzatoria della gestione dei rifiuti. Quest'ultima invece era -ed è tuttora pienamente operante ed applicabile ove il coke, commercializzato e destinato alla combustione, risulti non soddisfare le condizioni di legge per tale utilizzo, come nell'ipotesi in cui sia presente una quantità di zolfo eccedente la soglia massima prevista dall'Allegato X cit., e richieda quindi un trattamento per rientrare nei limiti della soglia di utilizzabilità". Presidente G. De Maio -Relatore

G. Amoroso. **CORTE DI CASSAZIONE PENALE Sez. III, 10/07/2008 (Ud. 09/05/2008),  
Sentenza n.28229**

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. ALZIATI, Riv. Combustibili (1970), 24, 390.
- [2] The Economics of Petroleum Coke, 2007, Roskill Information Services Ltd.
- [3] T. RUSSO in A. GIPELLI, Petrolio – Grezzo Raffinazione Prodotti, Tamburini Editore, Milano, 1969, Cap. 3, p.197
- [4] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries, December 2001.
- [5] J. G. SPEIGHT, The Chemistry and Technology of Petroleum, Third Edition, Marcel Dekker Inc, New York, 1999, p. 529.
- [6] Petroleum Test Coke Plan ( <http://www.api.org/hpv/petroleumcoketp.htm> ).
- [7] Metodi di produzione del petcoke, A.I.T.E.C., Maggio 2002.
- [8] CONCAWE Product Dossier no. 93/105 – Petroleum Coke.
- [9] E. FURIMSKY, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP (1999), vol. 54 no. 5, 597.
- [10] J.M.LEE,J.J.BAKER,D.MURRAY,R.LLERENA,J.G.ROLLE,Preprints of Symposia,214ACSNationalMeeting,8-11september1997,LasVegas,Vol.42no.3, p.844.
- [11] R. DYMOND, Hydrocarbon Engineering (1999), 4(9), 22.
- [12] A. GIPELLI, Riv. Combustibili (1978), 32, 357.
- [13] H. AL-HAJ IBRAHIM, B.I. MORSE, Ind. Eng. Chem. Res. (1992), 31, 1835.
- [14] A. DACCO', G. RABOTTI, B. PASSARO, E. PARODI, Riv. Combustibili(1998), 52, 165.
- [15] R.E.CONN,K.SELLAKUMAR,A.E.BLAND, Proceedingsofthe15International Conferenceon Fluidized Bed Combustion, PaperNo.FBC99-0144,Savannah,Georgia (1999).
- [16] R. FERNANDO, The use of petroleum coke in coal-fired plant, IEA Coal Research, Londra, november 2001.
- [17] ENEA – Rapporto Energia e Ambiente 2000 – Vol. 1 – Le Tecnologie pulite del carbone.
- [18] R.W. BRYERS, Fuel Processing Technology (1995), 44, 121.
- [19] D. GRAY, G. TOMLINSON, 2000 Gasification Technologies Conference, San Francisco, California, USA, October 2000 (<http://www.netl.doe.gov/coalpower/gasification/pubs/pdf/GASN-2000CONF2.PDF>)
- [20] I. MENDEZ-VIGO, International Conference on Clean Coal Technologies for our Future, Chia Laguna, Sardegna, Italia, 21-23 ottobre 2002.
- [21] “Best Available Techniques” for the Cement Industry, CEMBUREAU, December 1999, Cap. 2, pag. 10
- [22] R.G. NARULA, Bechtel Power Corporation , Gaithersburg, Maryland, USA, ([http://www.worldenergy.org/wecgeis/publications/default/tech\\_papers/17th\\_congress/1\\_2\\_26.asp#Heading1](http://www.worldenergy.org/wecgeis/publications/default/tech_papers/17th_congress/1_2_26.asp#Heading1))
- [23] T. ZERLIA, Riv. Combustibili (2001), 55, 229.
- [24] E. PARODI, B. PASSARO, A. ROLLA, R. TRIFIRO', Riv. Combustibili (1999), 53, 3.
- [25] L. SLORR, Organic compounds from coal utilisation, , IEA Coal Research, Londra, september 2001
- [26] P. SCHOUBYE, S. HOBERG, G. COLLODI, International Conference on Clean Coal Technologies for our Future, Chia Laguna, Sardegna, Italia, 21-23 ottobre 2002.
- [27] A. PARMALIANA, La Chimica e l'Industria (2002), 84 (4), 15.
- [28] CEMP, Central Steam Boiler Plants, Publication number TM 5-810-15, 1995, Cap. 5 (<http://www.usace.army.mil/publications/armytm/tm5-810-15/chap5.pdf>)