



# Termoconversione dei residui fluviali

PIROLISI DELLA FRAZIONE ERBACEA

Dr. Giorgio Zattini  
Prof. Loris Giorgini

Assegnista CIRI-MAM per REBAF  
Referente CIRI-MAM per REBAF

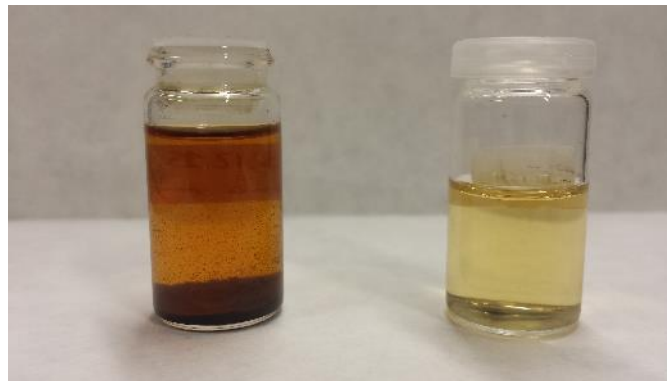
# CIRI-MAM, Università di Bologna

---

- Centro Interdipartimentale per la Ricerca Industriale dell'Università di Bologna nel campo della Meccanica Avanzata e Materiali (CIRI-MAM)
- Ruolo nel progetto
  - Supporto allo sviluppo e progettazione dell'impianto di pirolisi, pirogassificazione e gassificazione di biomasse;
  - Analisi preliminari di biomasse e simulazione di processi di pirolisi e gassificazione;
  - Recupero di materie prime seconde (oli di pirolisi, biochar)
  - Caratterizzazione dei prodotti ottenuti (syngas, tar e biochar) e sulla loro ottimizzazione allo scopo di assicurare un vantaggio ambientale ecosostenibile.

# Gassificazione: analisi dei tar

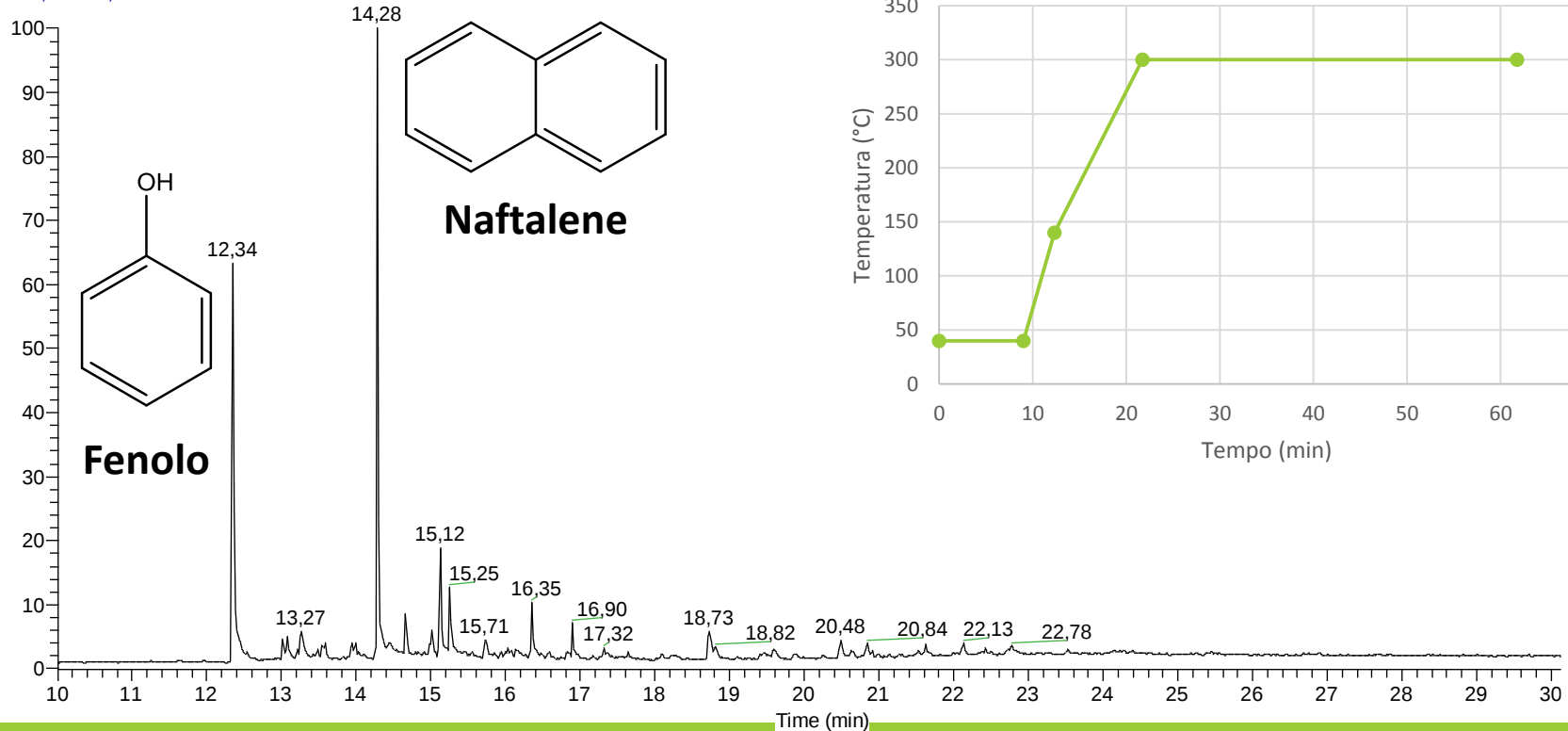
- Il risultato del TSP è una soluzione di tar in isopropanolo (circa 350 g). La soluzione contiene frequentemente polveri/particelle sospese:
  - La soluzione viene filtrata
  - Il solvente viene evaporato fino ad ottenere i soli tar
  - La quantità di tar viene determinata gravimetricamente e rapportata al volume di syngas campionato



# Gassificazione: analisi dei tar

- Dopo la determinazione quantitativa, i tar sono stati ridisciolti in un opportuno solvente e analizzati tramite GC-MS

RT: 10,00 - 30,50

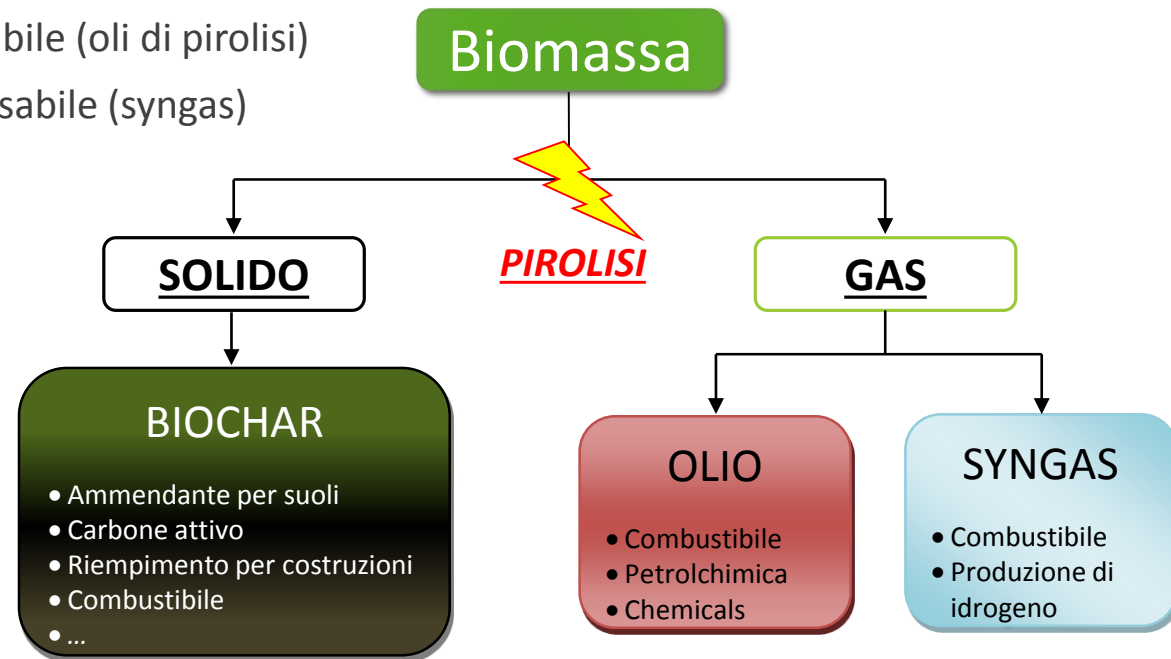


# Pirolisi di biomasse

Trattamento termico a moderate temperature in assenza di ossigeno

La degradazione termica dei materiali origina 3 flussi in uscita:

- Residuo solido (biochar)
- Frazione gassosa condensabile (oli di pirolisi)
- Frazione gassosa incondensabile (syngas)



# Il modello: Arundo Donax

Per avere un parametro di confronto, prima di effettuare analisi sui campioni «reali», è stata analizzata una biomassa modello



*Arundo Donax (A.D.),  
Canna comune*



Fusto



Foglie

# Sfalci da manutenzione fluviale



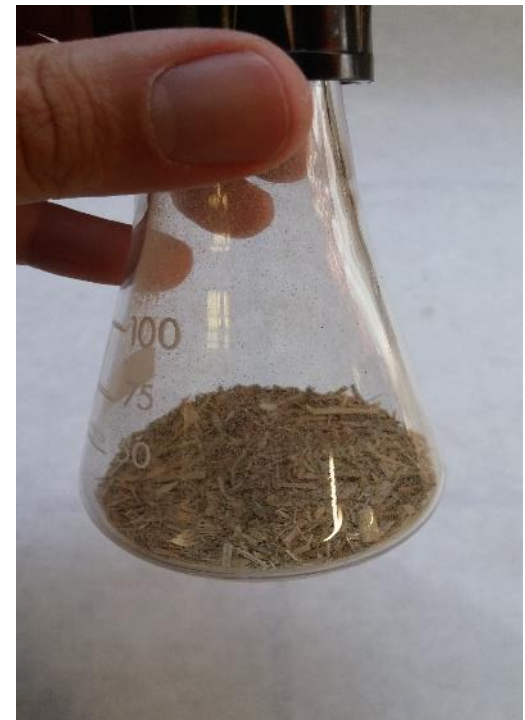
- Prevalentemente erbacea
- Biomassa molto disomogenea
  - Composizione variabile
  - Campionamento difficoltoso

# Pretrattamento dei campioni

I campioni ricevuti sono stati precedentemente ridotti di dimensioni, ma è stata necessaria un'ulteriore diminuzione dimensionale per le analisi successive

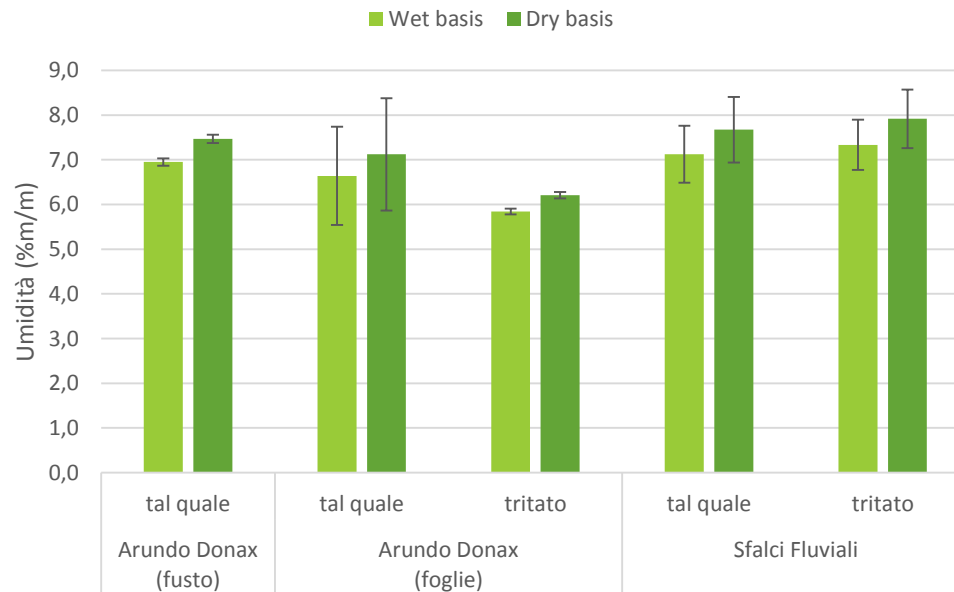


Il fusto di Arundo Donax non è stato triturato  
in quanto troppo duro per le apparecchiature  
in nostro possesso



# Contenuto di umidità

- Fondamentale per i processi di conversione termica (pirolisi, gassificazione)
- Parametro dipendente da condizioni esterne (clima, stoccaggio, ...)
- Procedura modificata sulla base dello standard UNI EN ISO 14774-1



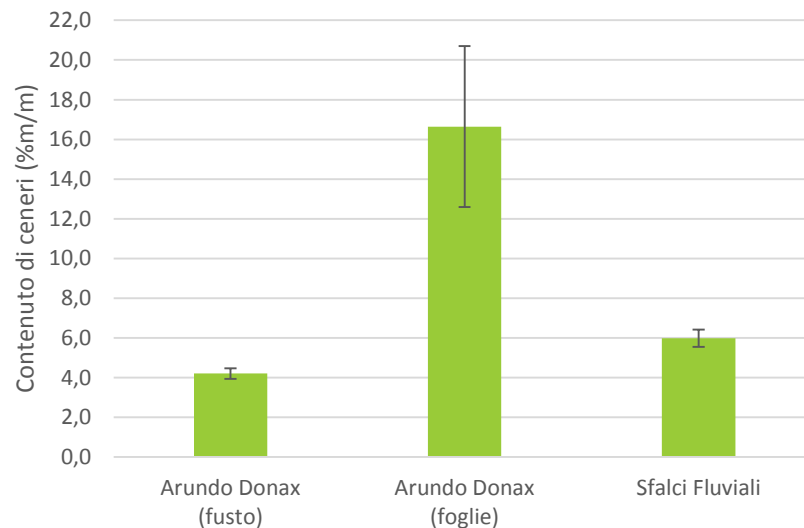
- L'umidità è modesta per tutti i campioni
- La procedura di triturazione non sembra influenzare il dato in maniera significativa

# Contenuto di ceneri

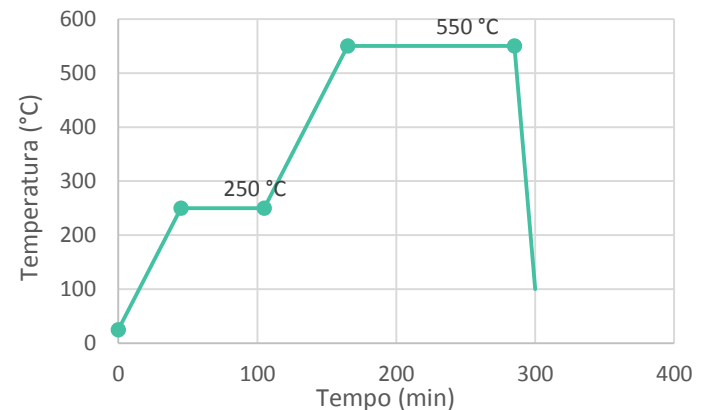
Parametro utile per determinare il «rendimento» di una biomassa

- Quantità di materia degradabile in pirolisi
- Qualità del biochar (composizione elementare e quantità di C)

Procedura modificata sulla base dello standard UNI EN ISO 14775, sui campioni precedentemente utilizzati per la determinazione dell'umidità



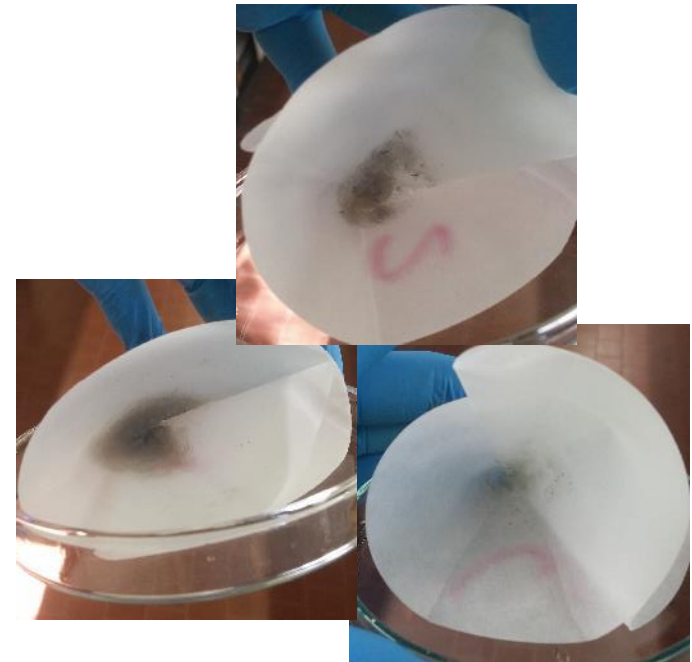
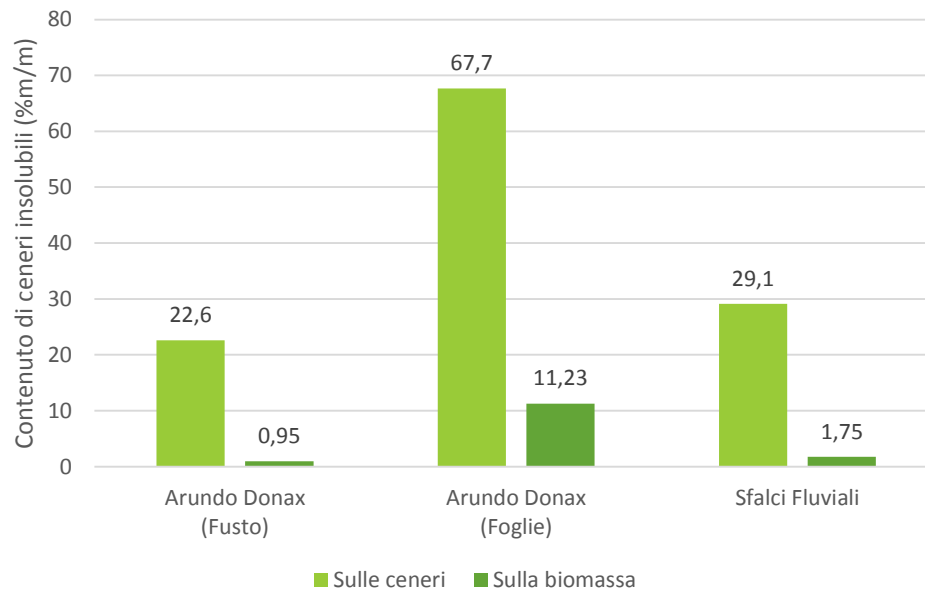
Calcinazione in muffola a 550 °C,  
secondo la programmata:



# Mineralizzazione delle ceneri

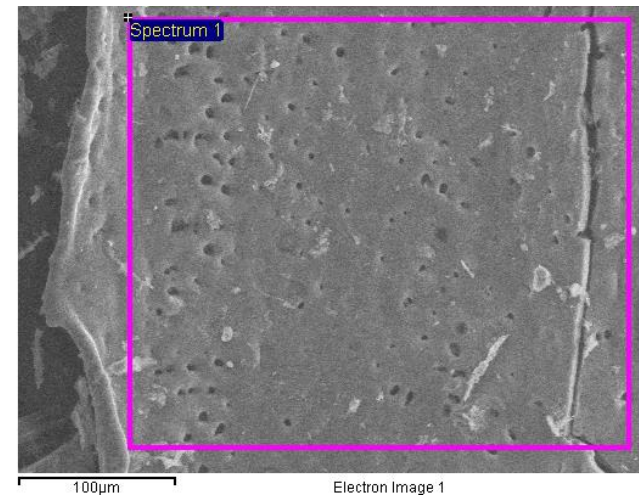
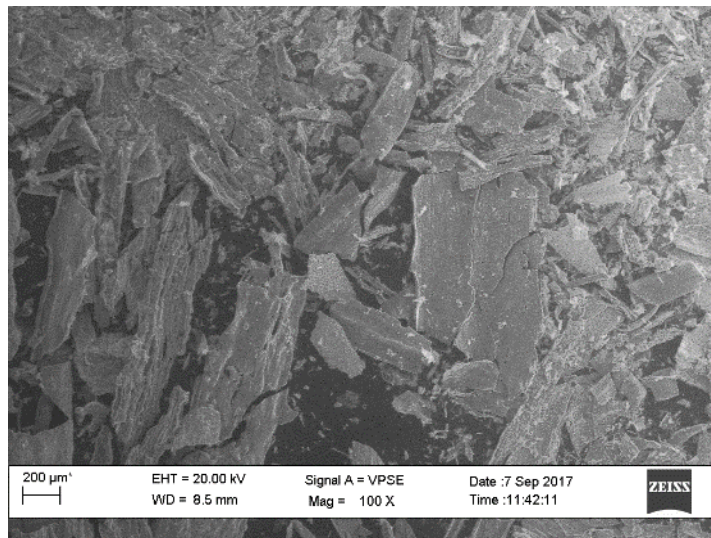
Un campione di ceneri è stato sottoposto a mineralizzazione con  $\text{HNO}_3$  conc., in microonde a  $200^\circ\text{C}$

- Dopo il trattamento rimane una frazione insolubile, gelatinosa e grigiasta, separata per filtrazione, essiccata e quantificata per via gravimetrica

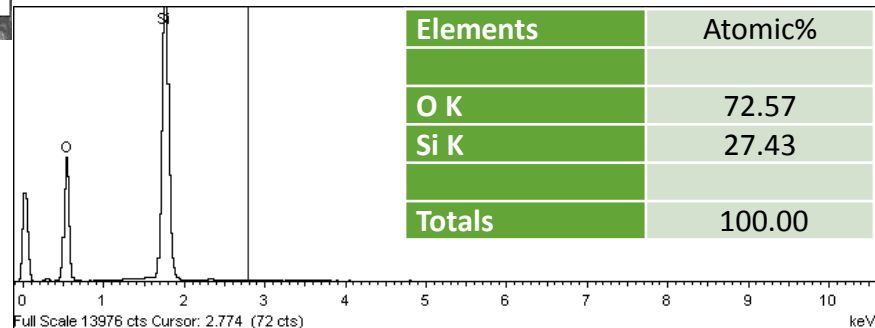


# Residuo insolubile: SEM-EDX

Sono state effettuate analisi **SEM-EDX** per la morfologia e composizione



Il residuo insolubile è interamente costituito da silicio e ossigeno, indice della presenza di silice e silicati



# Composizione delle ceneri

La frazione di ceneri solubilizzata dall'acido nitrico è stata diluita con acqua ultrapura (UPW) ed sottoposta ad analisi elementare **MP-AES**:

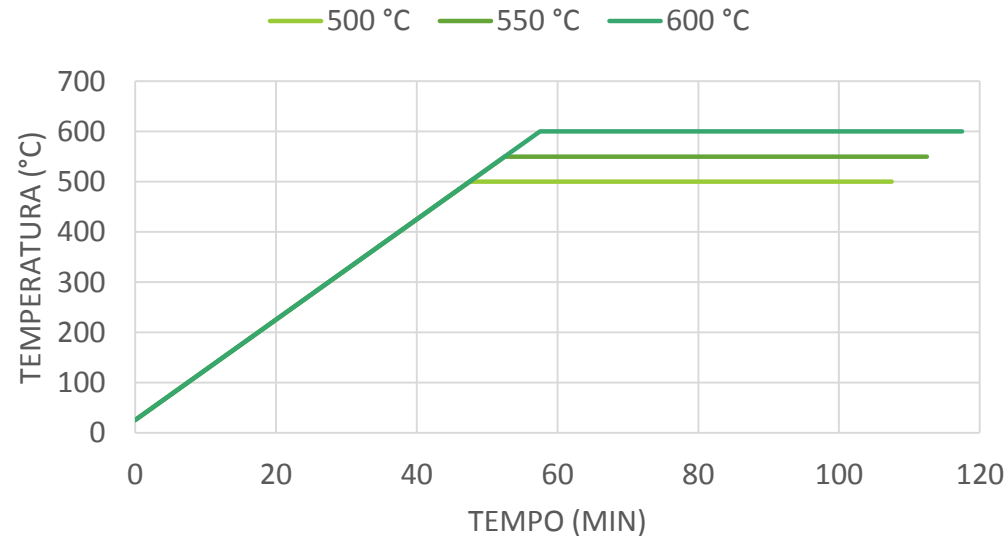
- Quantificazione dei principali elementi tramite single-point calibration
- Risultati espressi come mg/kg di biomassa
- Pb/Cr/As < 5 mg/kg di biomassa; Hg/Cd/Ni non rilevati

|   | Elemento | A.D. (fusto) | A.D. (foglie) | Sfalci fluviali |
|---|----------|--------------|---------------|-----------------|
| → | P        | 565          | 743           | 1308            |
|   | Se       | 13           | 18            | 18              |
|   | Zn       | 6            | 42            | 37              |
|   | Sr       | 3            | 44            | 43              |
| → | Ca       | 295          | 5567          | 3343            |
|   | Fe       | 51           | 273           | 102             |
| → | K        | 15481        | 12686         | 17463           |
| → | Mg       | 405          | 2398          | 1030            |
|   | Mn       | 8            | 105           | 53              |
|   | Al       | 28           | 169           | 128             |
| → | Na       | 54           | 115           | 2364            |

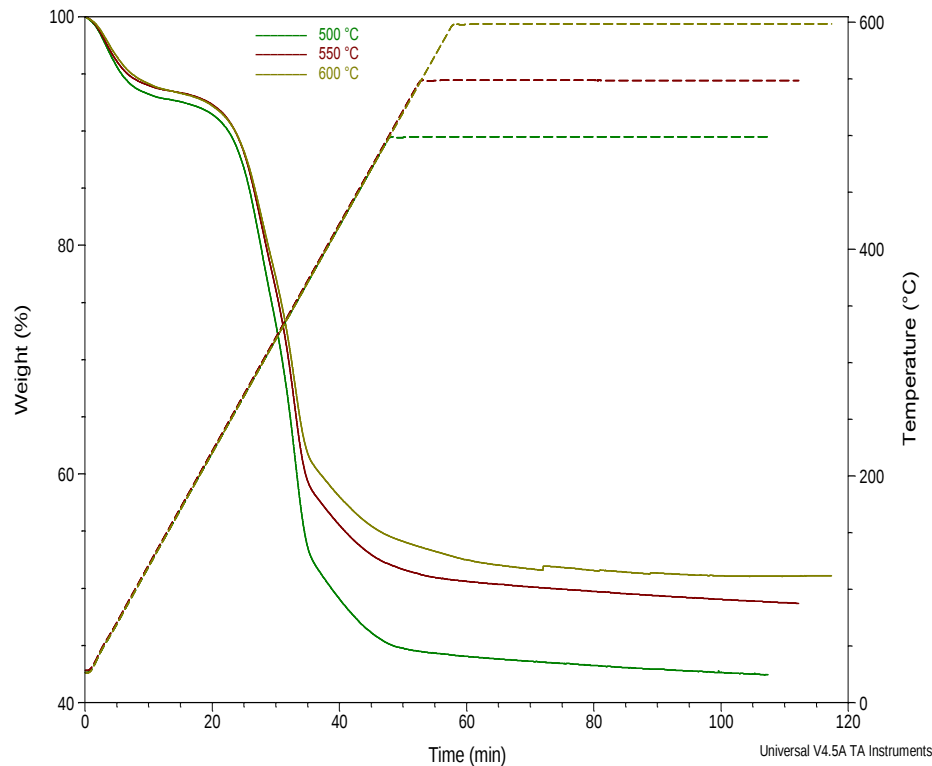
# Simulazione del processo di pirolisi

Effettuata tramite TGA in ambiente inerte

- Rampa termica: 10 °C/min
- Temperature di set-point: 500, 550 e 600 °C
- Isotherma finale di 60 minuti
- Analisi su A.D. (foglie) e il campione «reale»



# Simulazione del processo di pirolisi



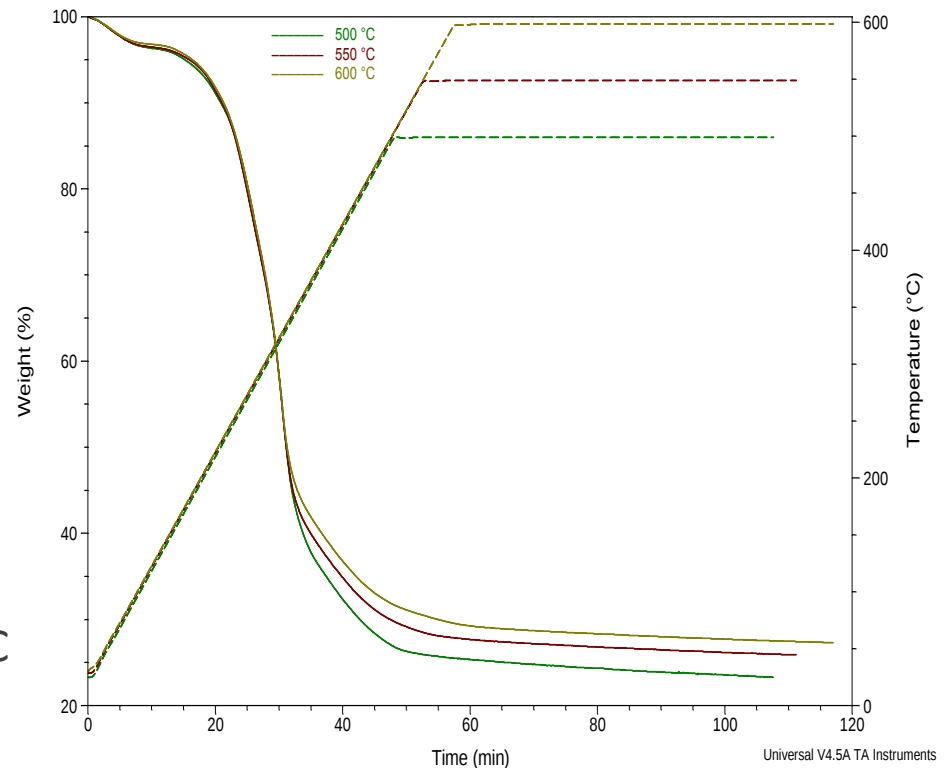
## **Arundo Donax (foglie, tritate)**

- 1° perdita = umidità (6,5–7,2 %)
- 2° perdita = pirolisi (40,5–47,7 %)
- All'aumentare della T, aumenta il residuo (*biochar*)
  - 500 °C: 42,5 %
  - 550 °C: 48,7 %
  - 600 °C: 51,1 %
- $v_{\max}$  di degradazione: 374–381 °C

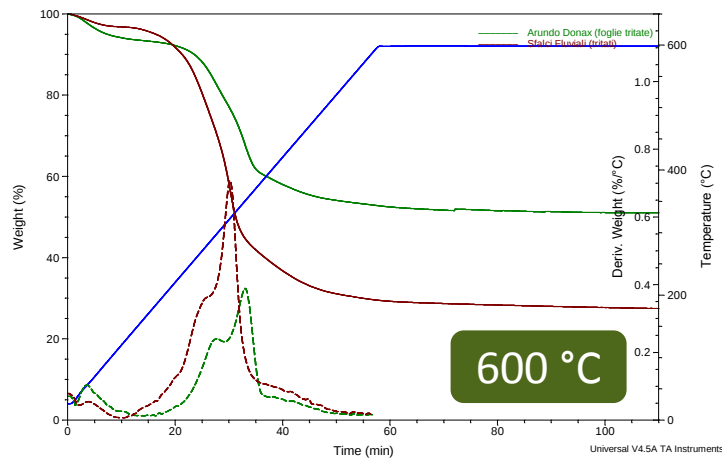
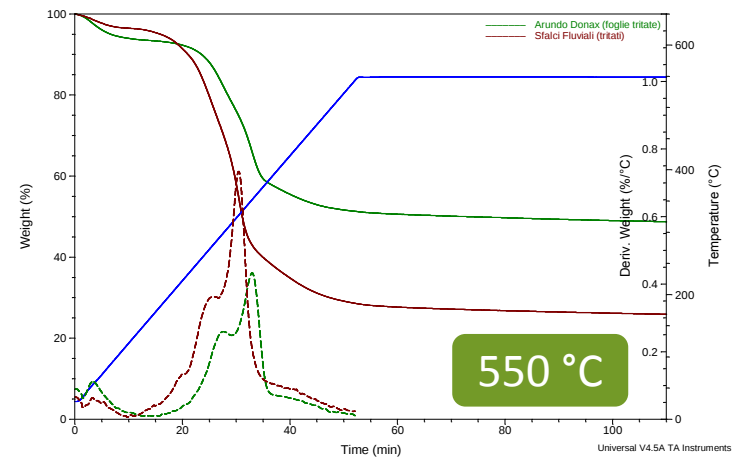
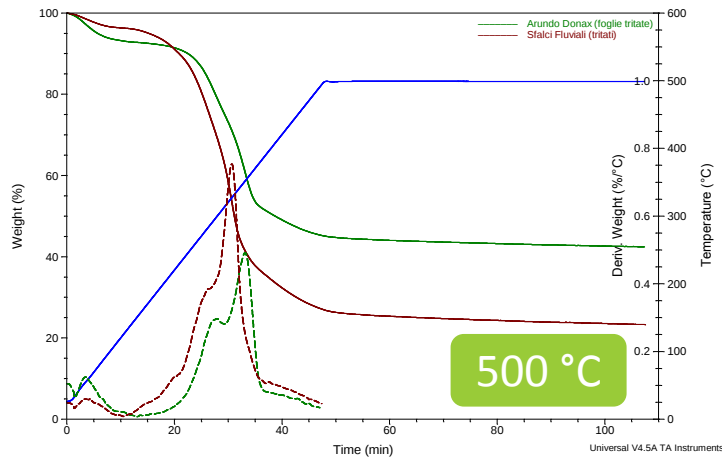
# Simulazione del processo di pirolisi

## Sfalci da manutenzione fluviale (tritati)

- 1° perdita = umidità ( $\approx 3,5$  %)
- 2° perdita = pirolisi (67–70 %)
- All'aumentare della T, aumenta il residuo (*biochar*)
  - 500 °C: 23,3 %
  - 550 °C: 25,9 %
  - 600 °C: 27,3 %
- $v_{\max}$  di degradazione: 270–272 °C



# Simulazione del processo di pirolisi



## Sfalci da manutenzione alvei fluviali

- Pirolisi inizia e ha luogo a  $T \downarrow$
- $v_{\max}$  di degradazione a  $T \downarrow$
- Perdita di peso  $\uparrow^*$

\* anche (ma non solo) per il minor contenuto di ceneri

# Conclusioni

---

- Umidità, per tutti i campioni analizzati, intorno al 6,5 – 7,0 % in peso. Queste quantità non risultano problematiche né in pirolisi né in gassificazione.
- Ceneri in A.D. (**foglie**) superiori di 4 volte ad A.D. (**fusto**) (16 vs 4 %).
  - Molta variabilità all'interno del campione analizzato (tra il 12 ed il 20 %).
  - Necessario un buon numero di campioni per ottenere un dato complessivamente più affidabile.
- Ceneri negli sfalci da manutenzione alvei fluviali simili ad A.D. (fusto) (6 vs 4 %).
- Composizione delle ceneri degli sfalci da manutenzione alvei fluviali simile ad A.D. (foglie), tranne per la quantità di **Si** (29 vs 68 %). In tutti i casi **K**, **P**, **Mg**, **Ca** ed **Na** gli elementi maggiori.
- Simulazione di pirolisi sulle foglie di A.D. e sul campione di sfalci, entrambi tritati.
  - Pirolisi terminata prima della T di *set-point* (500, 550 e 600°C) e della successiva isoterma.
  - Sfalci da manutenzione alvei fluviali degradano a T inferiori rispetto ad A.D. (foglie).
  - A.D. (foglie) genera un residuo solido a termine pirolisi quasi doppio rispetto agli sfalci da manutenzione alvei fluviali (≈48 vs. ≈25 %), in parte a causa del contenuto di ceneri.

# Sviluppi Futuri

---

- Maggior numero di campioni analizzati per la determinazione di umidità, contenuto e composizione di ceneri.
- Affinamento della procedura di mineralizzazione ed analisi MP-AES e SEM-EDX delle ceneri, messa a punto per il progetto.
- Ulteriori simulazioni di pirolisi in TGA dei campioni già analizzati:
  - verifica dei trend individuati sul residuo finale per stabilire una correlazione con la temperatura di *set-point*;
  - test con rampe di riscaldamento diverse (es. 5 e 20 °C/min).
- Analisi FT-IR dei gas evoluti durante la simulazione di pirolisi in TGA, per verificare la natura chimica delle sostanze sviluppate.
- Determinazione dei parametri operativi per il progetto e realizzazione dell'impianto pilota di pirolisi.