

Termoconversione dei residui fluviali

PIROLISI DELLA FRAZIONE ERBACEA

Dr. Giorgio Zattini Assegnista CIRI-MAM per REBAF

Prof. Loris Giorgini Referente CIRI-MAM per REBAF

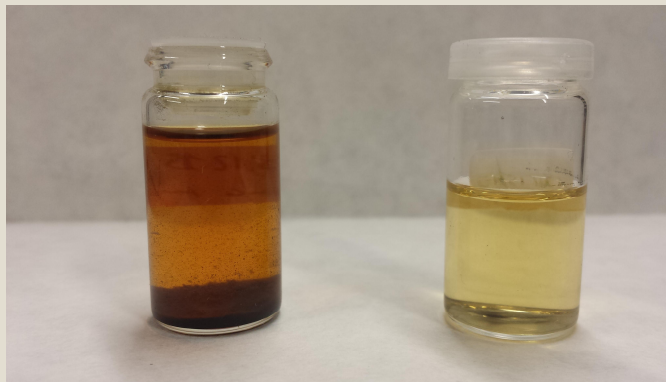
CENTRO INTERDIPARTIMENTALE **MAM** DI RICERCA INDUSTRIALE
MECCANICA AVANZATA MATERIALI



CIRI-MAM, Università di Bologna

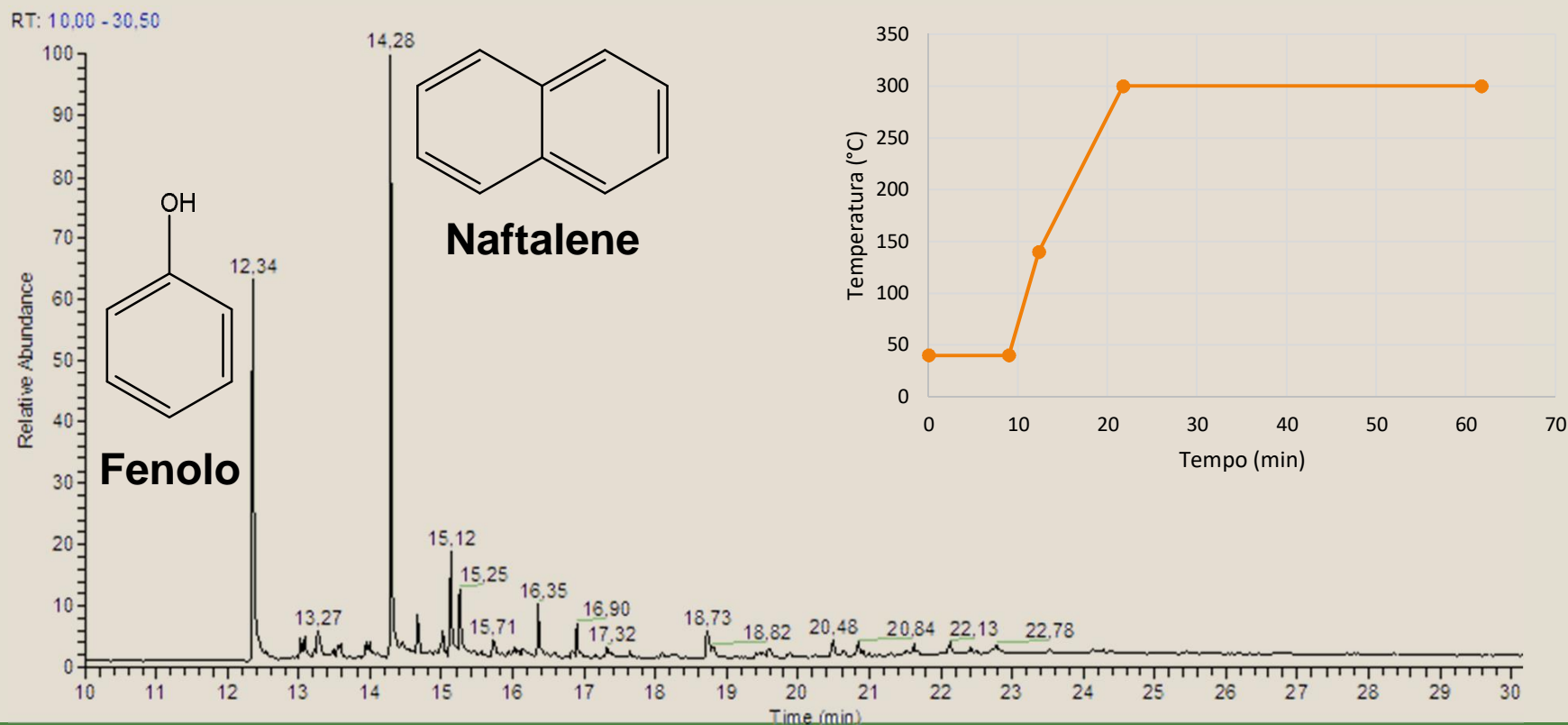
- Centro Interdipartimentale per la Ricerca Industriale dell'Università di Bologna nel campo della Meccanica Avanzata e Materiali (CIRI-MAM)
- Ruolo nel progetto
 - Supporto allo sviluppo e progettazione dell'impianto di pirolisi, pirogassificazione e gassificazione di biomasse;
 - Analisi preliminari 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.
- Due assegnisti di ricerca assegnati al progetto, oltre alle competenze personale strutturato CIRI-MAM/UniBO

- 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



tar

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

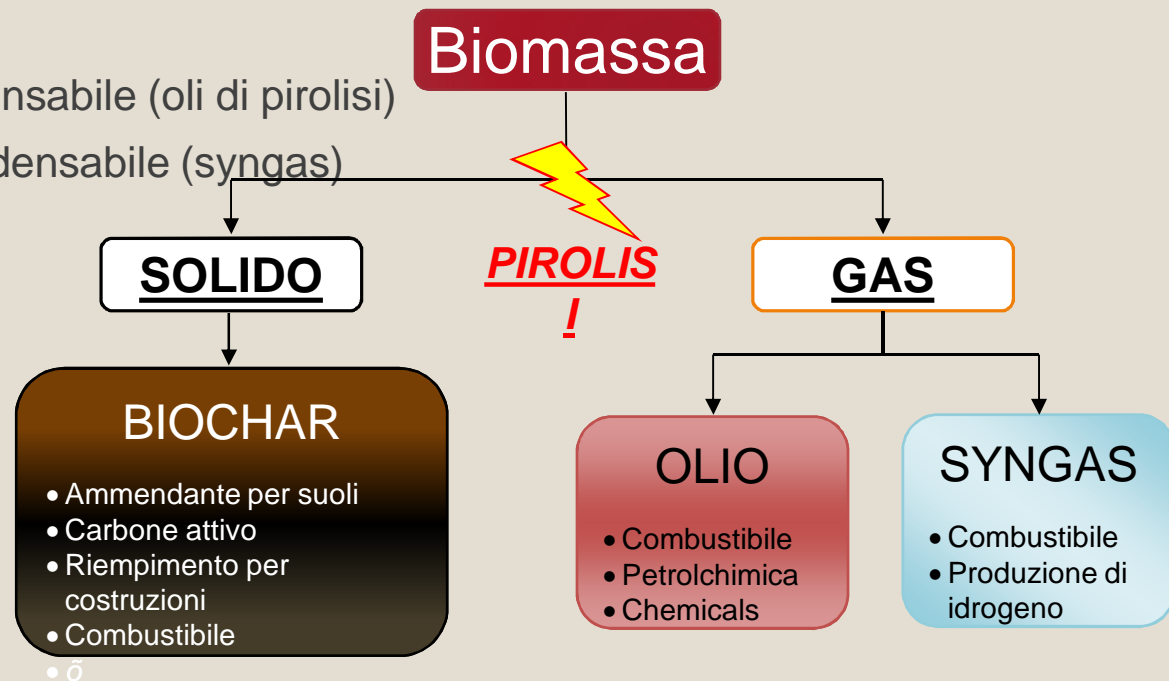


Pirolisi di biomasse

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

CENTRO INTERDIPARTIMENTALE **MAM** DI RICERCA INDUSTRIALE
MECCANICA AVANZATA E MATERIALI

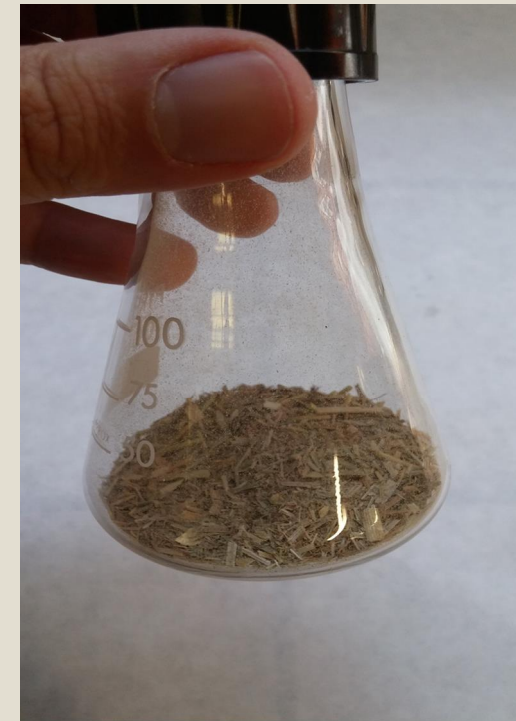


Pretrattamento dei campioni

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



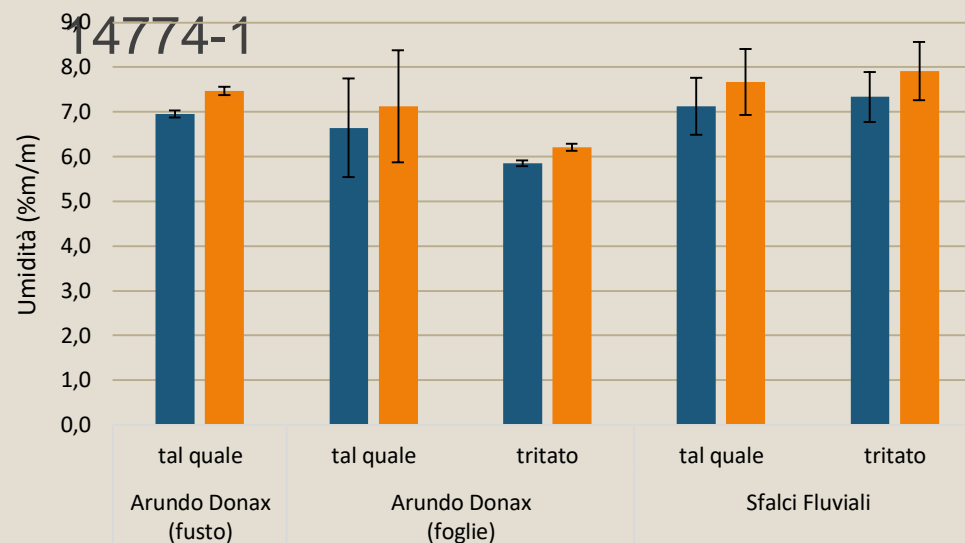
Il fusto di Arundo Donax non è stato triturato in quanto troppo coriaceo per le apparecchiature in nostro possesso



Contenuto di umidità

- Fondamentale per i processi di conversione termica (pirolisi, gassificazione)
- Parametro dipendente da condizioni esterne (clima, stoccaggio, ò)

- Procedura modificata sulla base dello standard UNI EN ISO



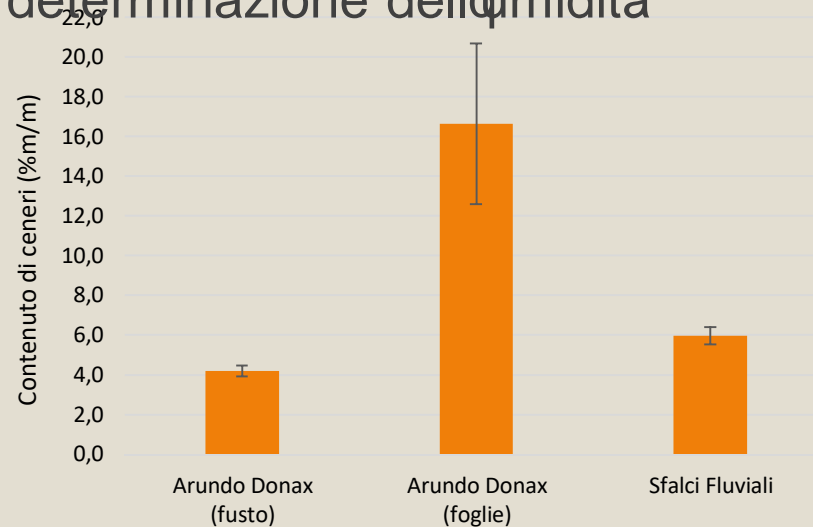
Umidità e
modesta per tutti i
campioni
“ La procedura di
triturazione non
sembra influenzare
il dato in maniera
significativa

Contenuto di ceneri

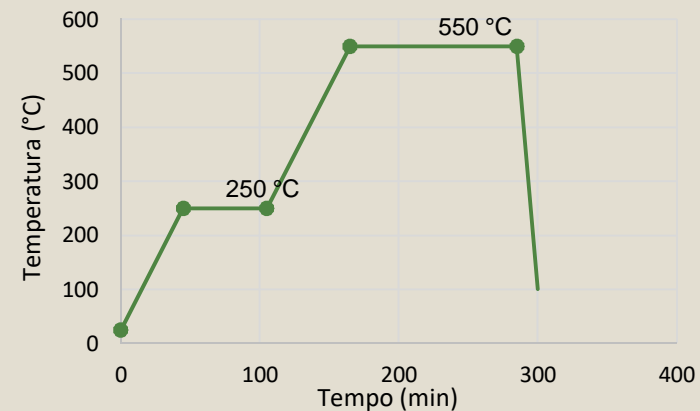
Parametro utile per determinare il «rendimento» di una biomassa

- 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:



CENTRO INTERDIPARTIMENTALE MAM DI RICERCA INDUSTRIALE
MECCANICA AVANZATA E MATERIALI

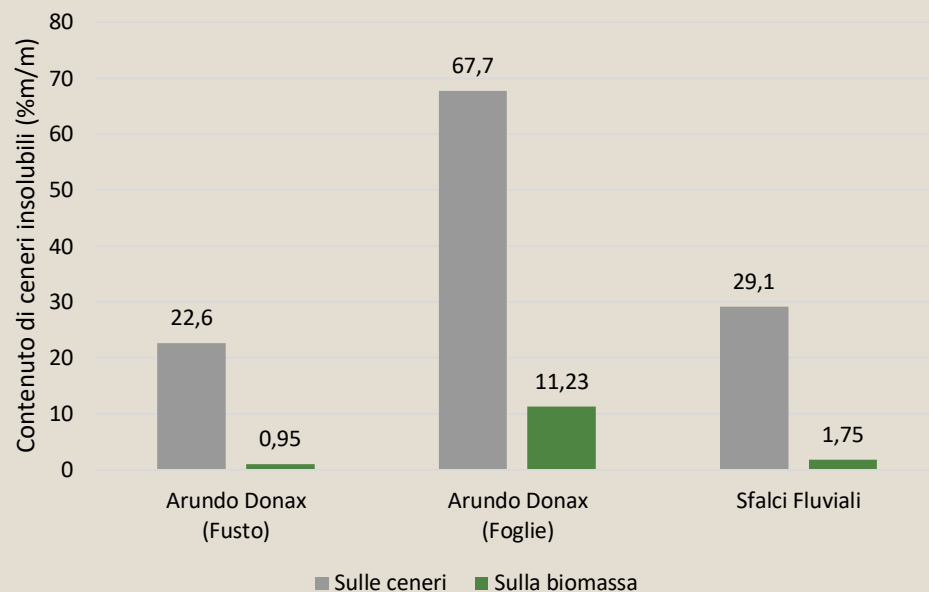


reobaf
Recupero Energetico | Biomasse | Alvei | Fluviali

Mineralizzazione delle ceneri

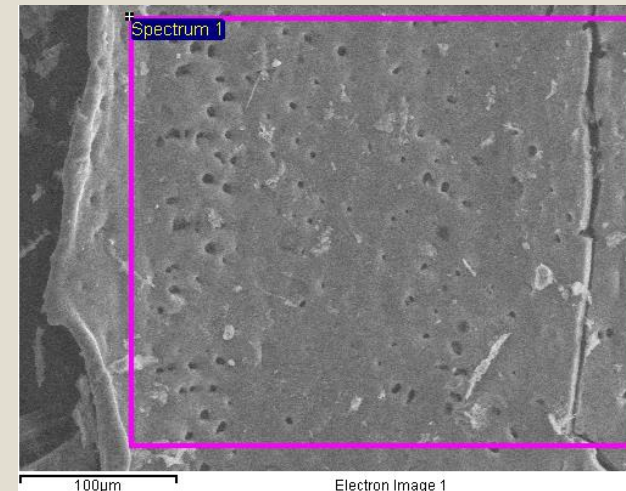
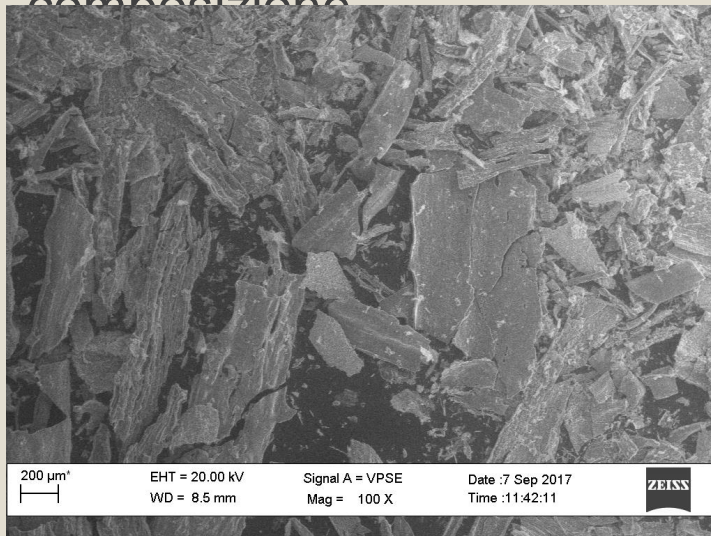
Un campione di ceneri è stato sottoposto a mineralizzazione con HNO_3 conc., in microonde a 200°C

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

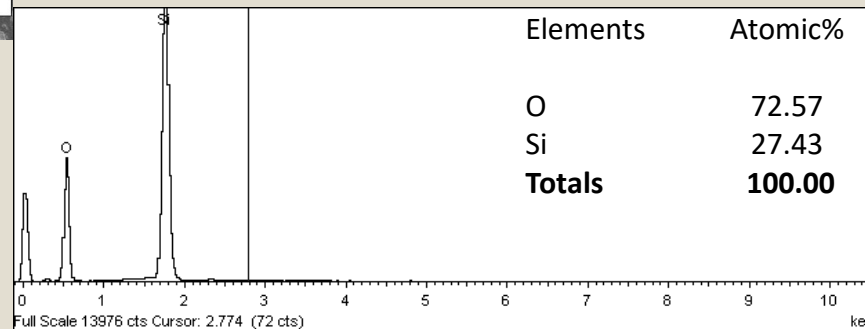


Residuo insolubile: EDX

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**:

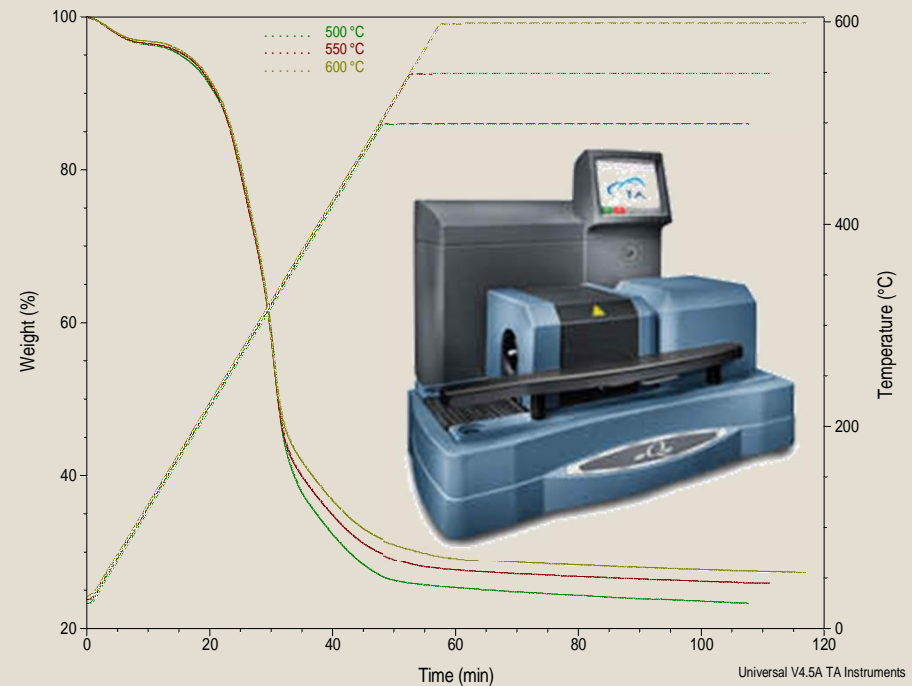
- Quantificazione dei principali elementi tramite single-point calibration
- Risultati espressi come mg/kg di biomassa
- Pb

	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

MECCANICA AVANZATA E MATERIALI

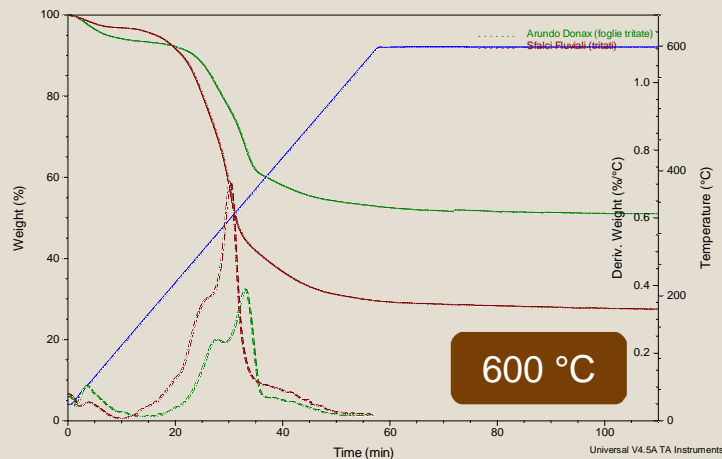
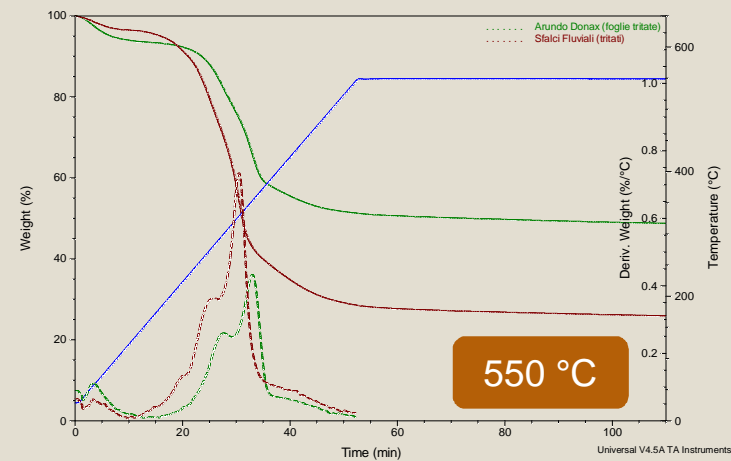
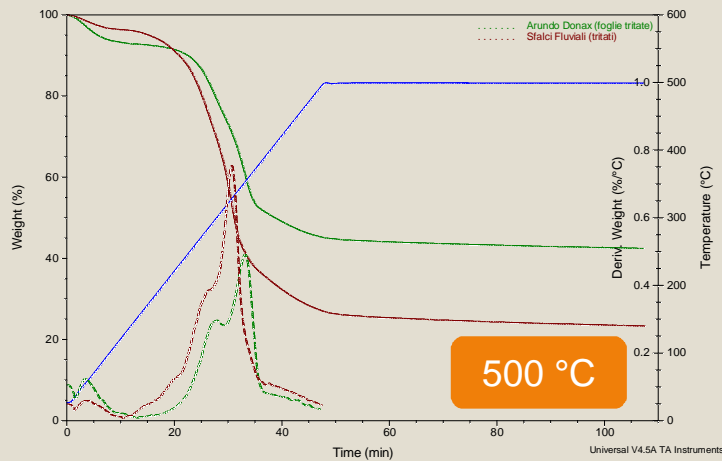
Simulazione del processo di pirolisi

- Analisi su A.D. (foglie) e campione di sfalci fluviali
- 1° perdita (umidità) = 4,5 . 8,0 %
- 2° perdita (pirolisi) = 70 . 73 % (d.b.)
- Residuo (biochar) = 27 . 30 % (d.b.)
- Valutata l'influenza di T di set-point:
 - 450, 500, 550, 600 °C
- Valutata la rampa di riscaldamento:



**Effettuata tramite
TGA in ambiente
inerte**

Confronto tra A.D. e sfalci fluviali



Sfalci da manutenzione alvei fluviali

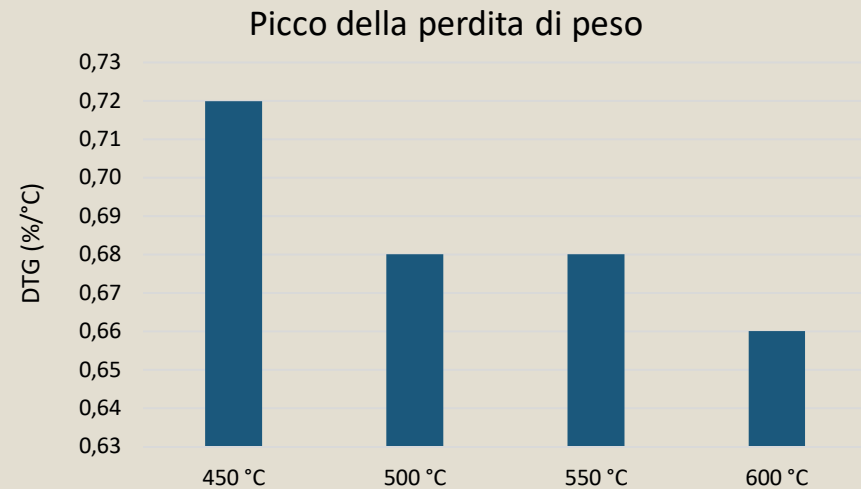
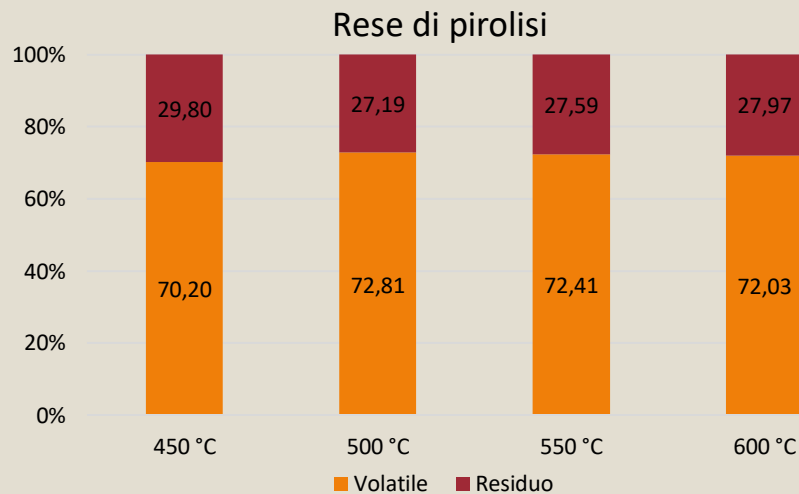
- “ Pirolisi inizia e ha luogo a T
- “ v_{max} di degradazione a T
- “ Perdita di peso *

* anche (ma non solo) per il minor contenuto

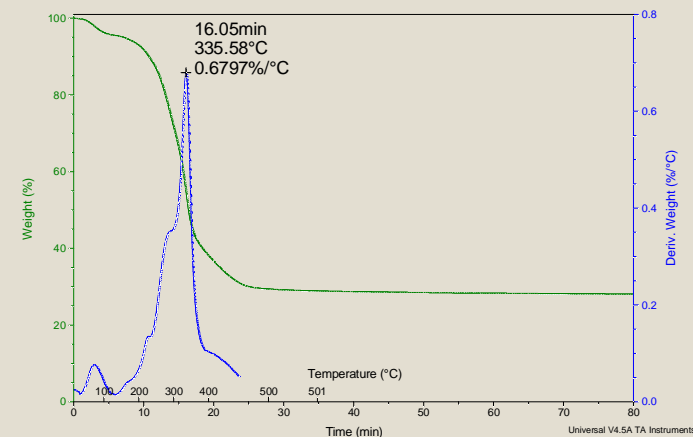
di ceneri

17/18

Influenza della temperatura (R = 10 °C/min)

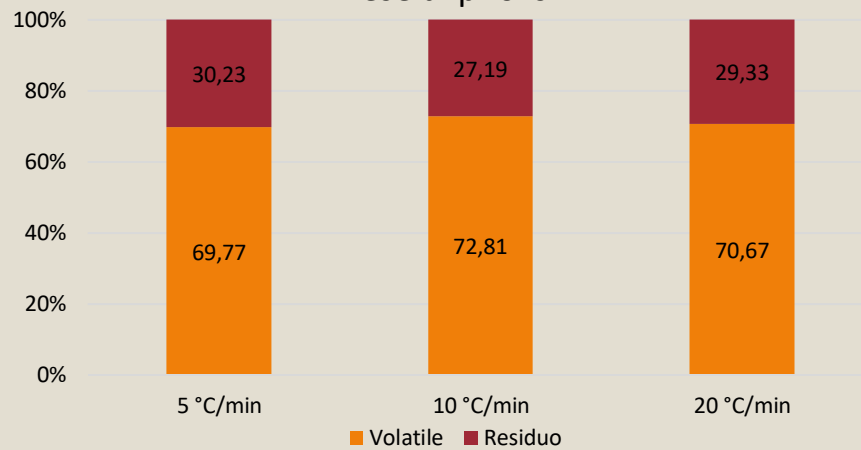


- Oltre i 500 °C la temperatura di set-point non influenza significativamente la pirolisi.
- A 450 °C il residuo è più elevato → pirolisi incompleta.
- La velocità di picco della perdita di peso (in funzione di T) sembra diminuire in funzione della temperatura.

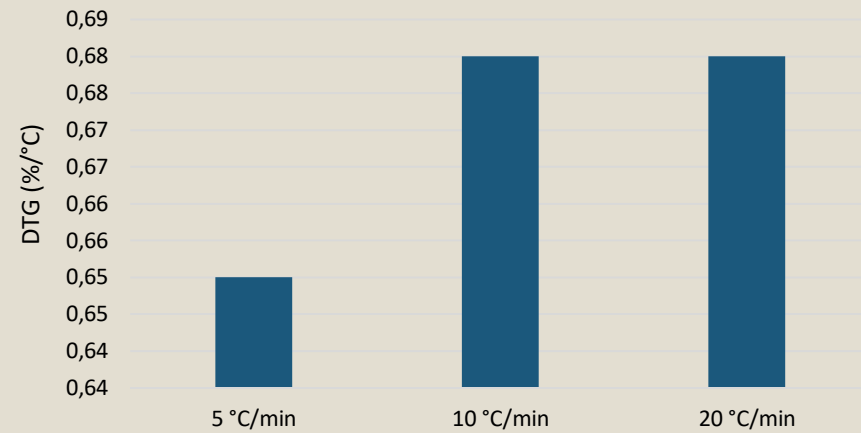


Influenza della rampa di riscaldamento (T = 500 °C)

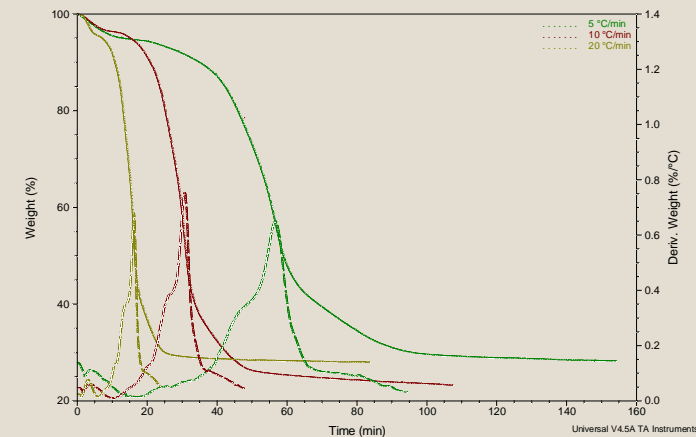
Rese di pirolisi



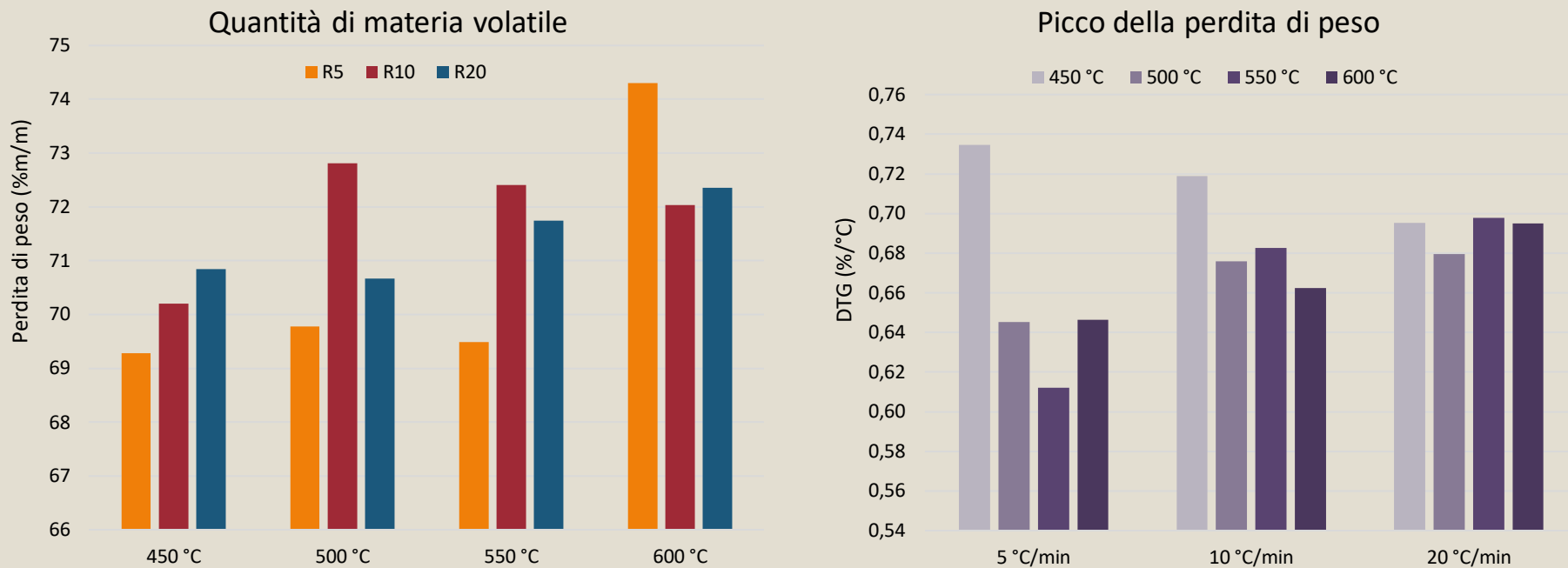
Picco della perdita di peso



- La rampa di riscaldamento, a parità di temperatura di set-point (500 °C), non influenza la quantità di materia pirolizzabile.
- La velocità di picco della perdita di peso aumenta con laumentare della rampa termica.



Risultati complessivi



- La quantità di materia pirolizzabile con la rampa più lenta è sempre inferiore, tranne a 600 °C.
- La velocità di picco della perdita di peso, in funzione della T di set-point, aumenta con la rampa utilizzata, tranne per T = 450 °C, dove il trend è opposto.

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* (450 . 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 (148 vs. 125 %), in parte a causa del contenuto