

WORKSHOP

Le FER in Italia: stato e prospettive per il settore agricolo

Sistemi termochimici di conversione delle biomasse e controllo delle emissioni: casi studio

Francesco Gallucci (CREA-IT)

Premessa:

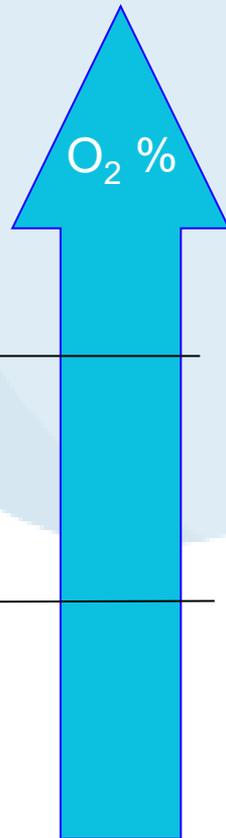
- La direttiva europea RED II e il recente position paper sulle agroenergie del MIPAAF, illustrano come l'Unione Europea, nel quadro dell'accordo di Parigi del 2015 sui cambiamenti climatici, si proponga, come obiettivo, il raggiungimento dell'utilizzo di energie da fonti rinnovabili di circa il 30% entro il 2030.
- La bioenergia negli ultimi anni è indirizzata verso l'utilizzo preponderante di biomasse residuali, sottoprodotti e scarti.
- Sfruttare in maniera sostenibile le biomasse disponibili, preferendo quelle finora scarsamente impiegate, come i residui agroforestali e i sottoprodotti (potature e fondi di caffè), attraverso processi di conversione energetica termochimica (combustione diretta e gassificazione), il cui utilizzo è ostacolato dalla comune percezione che la combustione della biomassa **emette enormi quantità di polveri sottili** che, ricche di frazioni incombuste, sono fortemente dannose alla salute. Anche la Corte di giustizia UE, di recente (novembre 2020), ha sanzionato l'Italia per aver violato *"in maniera sistematica e continuativa"* i valori massimi di concentrazione di PM10 nell'atmosfera (Direttiva 2008/50 relativa alla qualità dell'aria in Europa)
- Transizione da modelli di economia lineare verso modelli di economia circolare

Processi termochimici per la conversione energetica della biomassa

La combustione è il processo che trasforma l'energia chimica contenuta nel combustibile in calore e luce, sviluppando energia. Dal punto di vista chimico, questo processo corrisponde a una reazione che coinvolge tre componenti fondamentali, l'ossigeno dell'aria, il combustibile ed il calore necessario ad avviare la reazione di combustione. I prodotti della combustione sono acqua, anidride carbonica ed energia (calore).

Negli impianti di gassificazione si realizza una ossidazione parziale in atmosfera sub-stoichiometrica della biomassa in modo da produrre una fase gassosa composta da prodotti tipici di tale processo come monossido di carbonio, metano e idrogeno (syngas).

La pirolisi consiste in un trattamento in assenza di ossigeno e con apporto di calore in modo da convertire la biomassa in una fase gassosa (syngas) ed una fase carboniosa residuale (biochar). In tali condizioni la fase gassosa ottenuta possiede un significativo potere calorifico e quindi può essere utilizzata come combustibile realizzando un prezioso recupero energetico.



La combustione della legna: fonte di energia rinnovabile o pericolo per la salute umana?

Problematiche aperte per una corretta definizione del contributo della combustione della legna alle concentrazioni di particolato atmosferico

Processi termochimici per la conversione energetica della biomassa

Biomassa

Caratterizzazione
chimico-fisica

- Potere calorifico
- Tenore idrico
- Contenuto di C, H, N, S, O
- Contenuto in ceneri
- Fusibilità delle ceneri

1 - Combustione



2 - Gassificazione



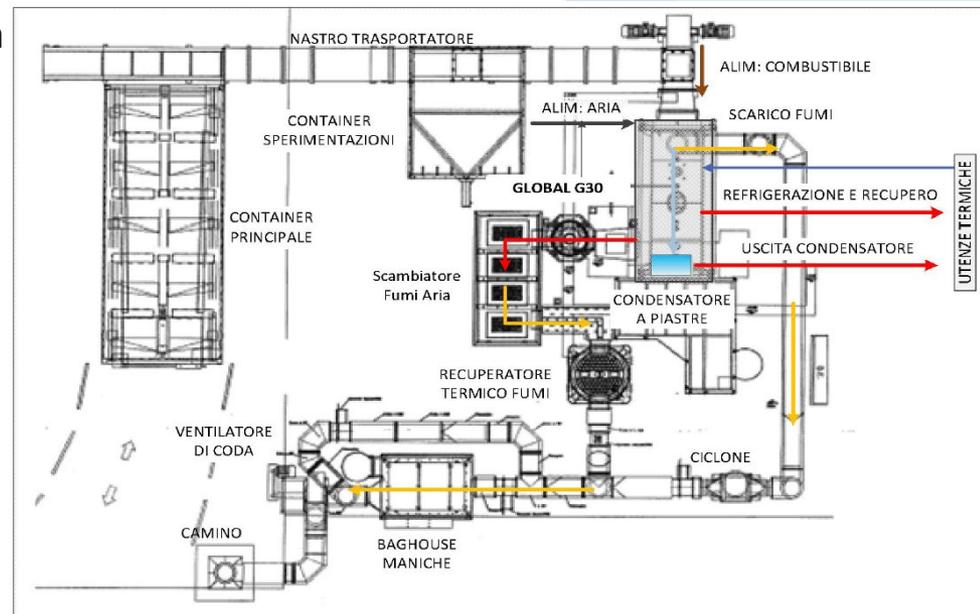
3 - Pirolisi



1 - Combustione: La caldaia

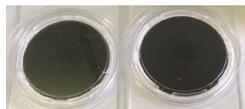
Impianto dimostrativo di cogenerazione da 350 kW_{th}.

L'impianto è caratterizzato da una caldaia a griglia mobile ed è dotato di un generatore di vapore (620 kg/h a 1,2 MPa; 200°C). Attualmente la centrale è adibita alla produzione di acqua calda mediante uno scambiatore a piastre vapore/acqua e mediante una linea di teleriscaldamento si riscaldano gli uffici del CREA-IT. L'impianto è anche predisposto per essere accoppiato ad una turbina a vapore per la produzione di energia elettrica. L'alimentazione del cippato nella fornace avviene mediante sistema *Duplo*[®] a doppia coclea mentre le emissioni vengono ridotte mediante un filtro multi ciclone per la rimozione del particolato più grossolano in serie un filtro a maniche scudibile per la rimozione del particolato più fine. Lungo il camino sono predisposti punti di prelievo per il campionamento degli effluenti gassosi.



Layout Generatore di vapore a griglia mobile: 350 kW_{th}, 1,2 MPa, 620 kg/h

1 - Combustione: Strumentazione



Polveri.

Sistema di campionamento isocinetico, dotato di campionatore DADOLAB ST5 e Sonda DADOLAB HP5 per il prelievo e la determinazione di tutti i composti in fase particolato e gassoso. Il sistema è inoltre dotato di un sistema di gorgogliatori per il campionamento della frazione volatile dei metalli e di un impattore inerziale multistadio utilizzato per il campionamento delle diverse frazioni di PM (PM10, PM5, PM2.5) e Polveri Totali Sospese (PTS).

Determinazione dei macroinquinanti organici.

Horiba PG250, analizzatore multiparametrico per la determinazione di NO_x, SO_x, CO, CO₂ e O₂.

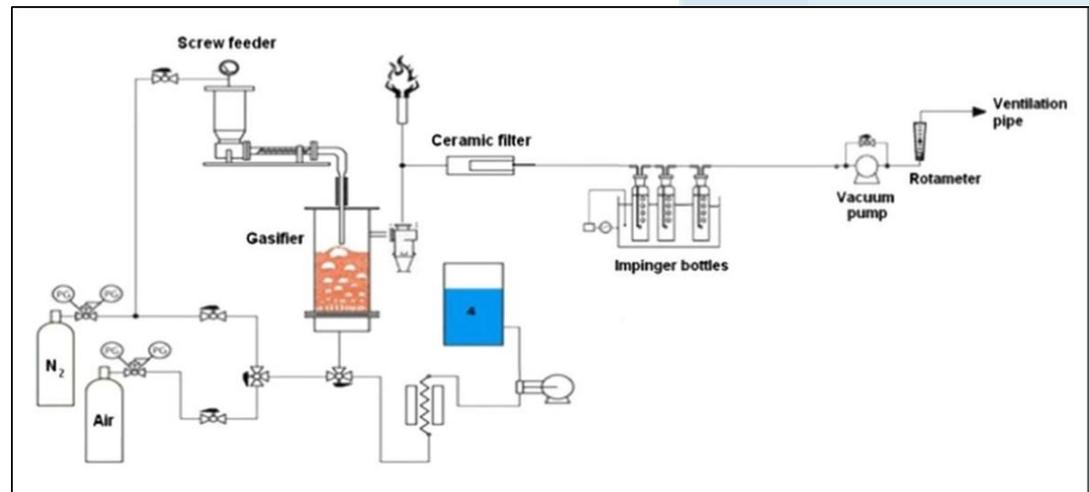
Ratfisch RS 53-T, analizzatore con rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID) per il rilevamento del TOC (Carbonio Organico Totale).

Determinazione dei microinquinanti organici.

Attraverso un sistema di campionamento tramite tubi impaccati con materiale adsorbente e successivo termodesorbimento, abbinato al sistema GC/MS QQQ per l'analisi di composti organici VOC.

2 - Gassificazione: Gassificatore a letto fluido FBG

La gassificazione mediante una degradazione termica porta alla formazione di una miscela gassosa di sintesi detta appunto Syngas, composto principalmente da H_2 , CO e CH_4 . Tale processo di conversione energetica permette di utilizzare prodotti residuali agroforestali per realizzare energia green a basso impatto ambientale.



Attività di analisi e monitoraggio :

- Composizione Syngas
- Composizione Ceneri
- Metalli nel Syngas
- VOC nel Syngas

3 - Pirolisi e produzione di biochar

Caratterizzazione della biomassa in ingresso:

- Biomasse dedicate
- Residui agroforestali
- Scarti agroalimentari
- Scarti industriali



Ottimizzazione del processo di pirolisi: temperatura e agente ossidante

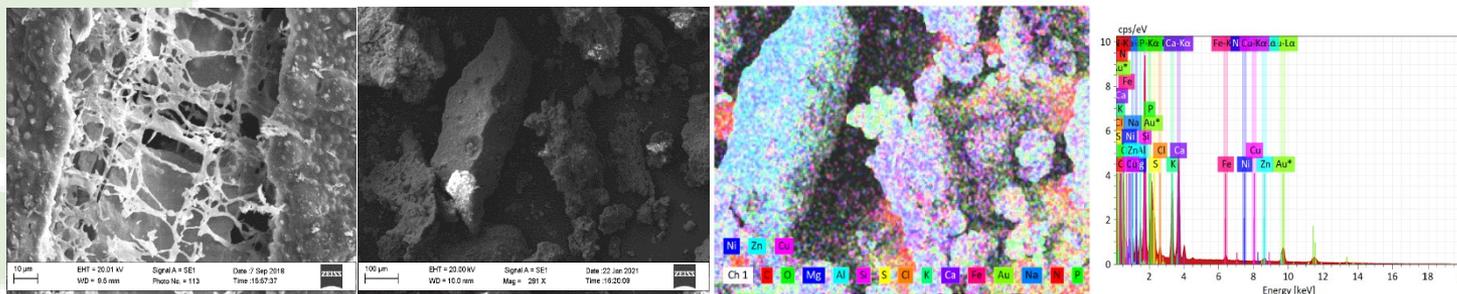


Produzione e caratterizzazione del biochar:

- Test di cessione
- Prove di fitotossicità



Analisi morfologica e microanalisi del biochar tramite microscopia elettronica a scansione - EDS



Il Laboratorio LASER-B del CREA-IT

Attività del Laboratorio LASER-B:

- Caratterizzazione Chimico Fisica delle Biomasse
- Studio processi Termochimici e Biochimici per la trasformazione energetica delle biomasse
- Monitoraggio emissioni generate da processi di conversione energetica (Combustione, Gassificazione, Pirolisi)
- Circular Economy: Valorizzazione energetica dei prodotti di scarto
- Sviluppo sistemi innovativi per l'abbattimento e il monitoraggio delle emissioni



LASER-B
LABORATORIO ATTIVITÀ SPERIMENTALI
ENERGIE RINNOVABILI
DA BIOMASSE



Il Laboratorio LASER-B: Caratterizzazione chimico-fisica della biomassa



Muffola Lenton
EF/118B
Determinazione
contenuto ceneri



Sylab SHV-IF 1500
Determinazione
fusibilità delle ceneri



Analizzatore elementare
Costech ECS 4010
Determinazione del
contenuto di C, H, N, S, O

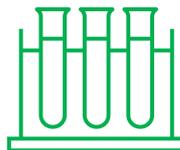


Calorimetro Anton Parr 6400
Determinazione del potere
calorifico superiore

Il Laboratorio LASER-B: Strumentazione analitica



HPLC - UV 1260 Infinity II
Determinazione composti
organici



Cromatografo Ionico Metrohm ECO-IC
Determinazione Anioni Cationi e Zuccheri



TGA/DSC 1 STAR System
Analisi Termo Gravimetrica



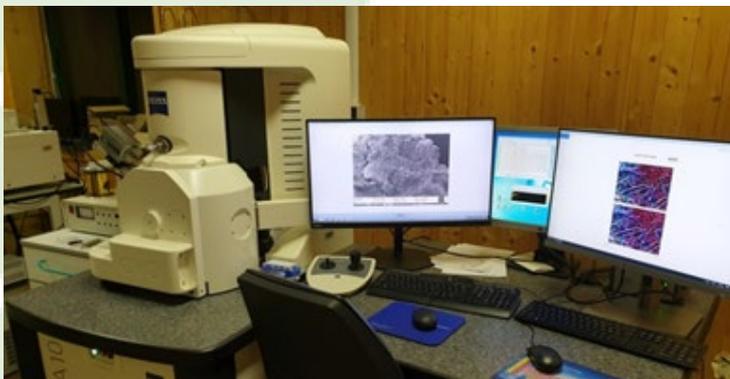
Il Laboratorio LASER-B: Strumentazione analitica



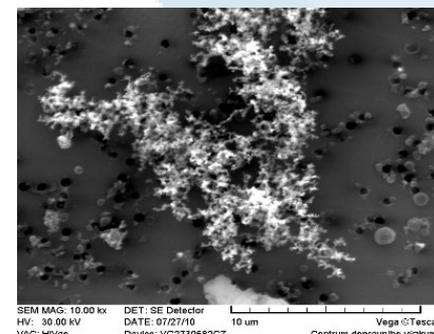
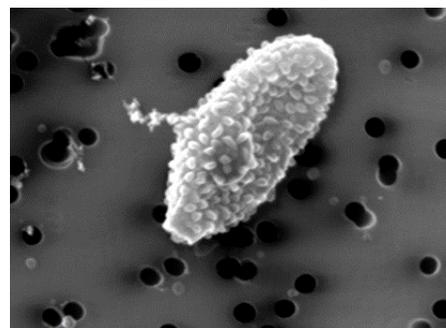
ICP-MS Agilent 7700 Determinazione contenuto di Metalli



TD 100 + GC-MS QQQ Agilent 7000 Determinazione Composti Organici

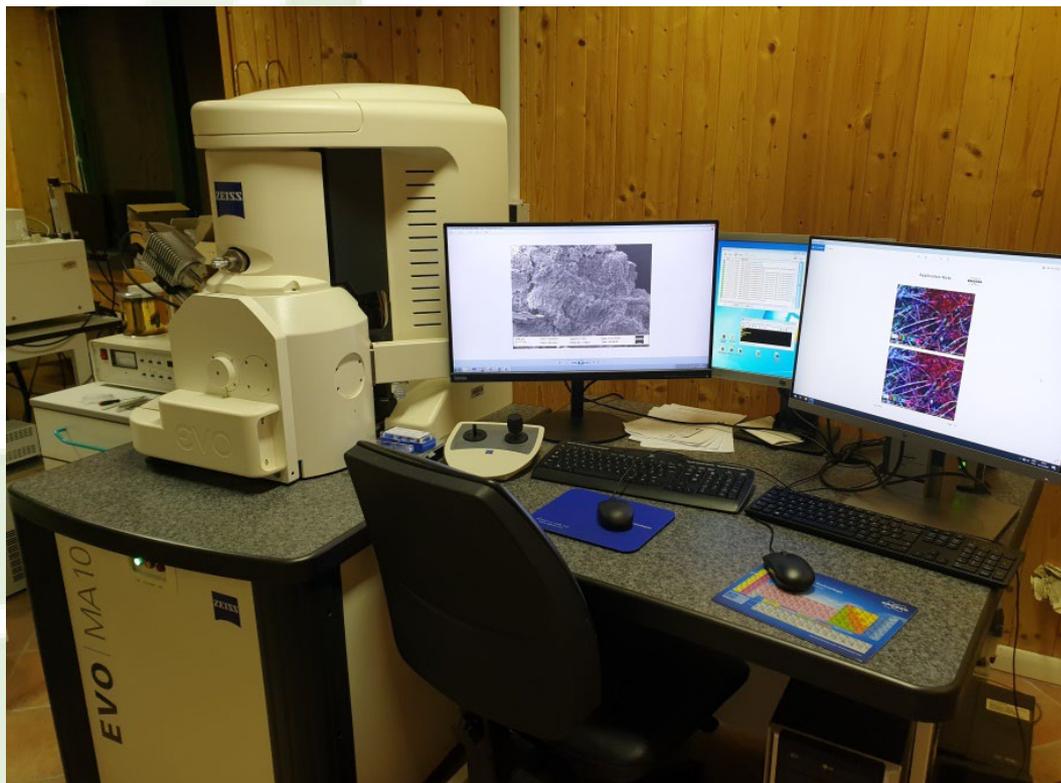


SEM Zeiss EVO MA 10 + EDS Bruker Quantax
200 Analisi d'immagine e Microanalisi

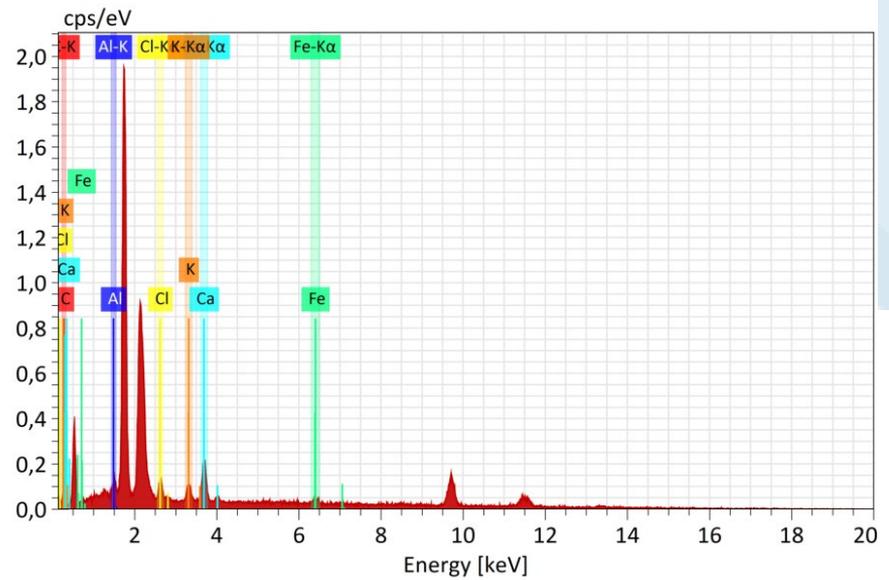
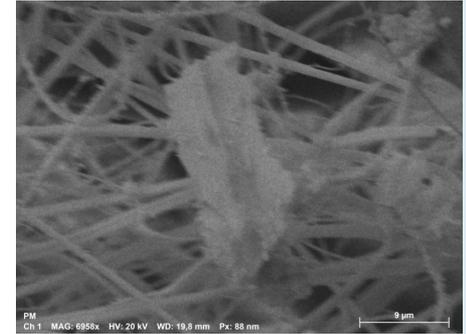
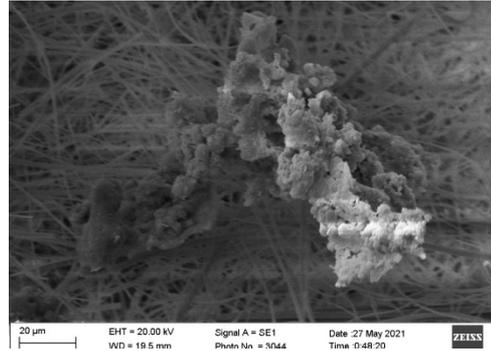
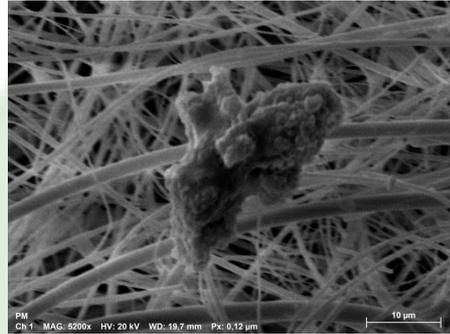
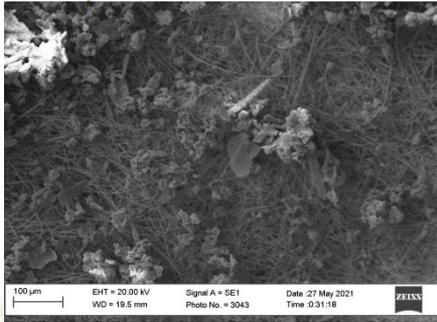


Immagini al microscopio elettronico di particolato atmosferico di
derivazione biogenica: pollini e fungine

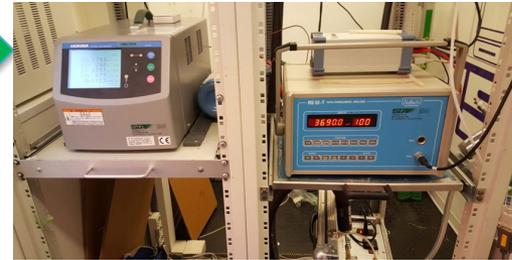
SEM – EDS Microscopio a Scansione Elettronica e Microanalisi Elementare



- Il SEM permette di analizzare la morfologia delle particelle emesse e residuali (PM, Ceneri, ecc.).
- L'EDS permette di ottenere la composizione elementare superficiale delle particelle studiate



Il Laboratorio LASER-B: Strumentazione campionamento al camino



NO_x,
CO,
CO₂,
SO₂
O₂,
COT

PM
Metalli
Levogluosano
IPA, PCB, PCDD/F
VOC



PM₁₀
PM_{10-2.5}
PM_{2.5}

Strumentazione per il monitoraggio e il campionamento delle emissioni



Apparato strumentale per il campionamento isocinetico:

- 1: Sonda di prelievo riscaldata
- 2: Camera termostata
- 3: Chiller con gorgogliatori
- 4: Campionatore Isocinetico Automatico

Casi studio:

Combustione:

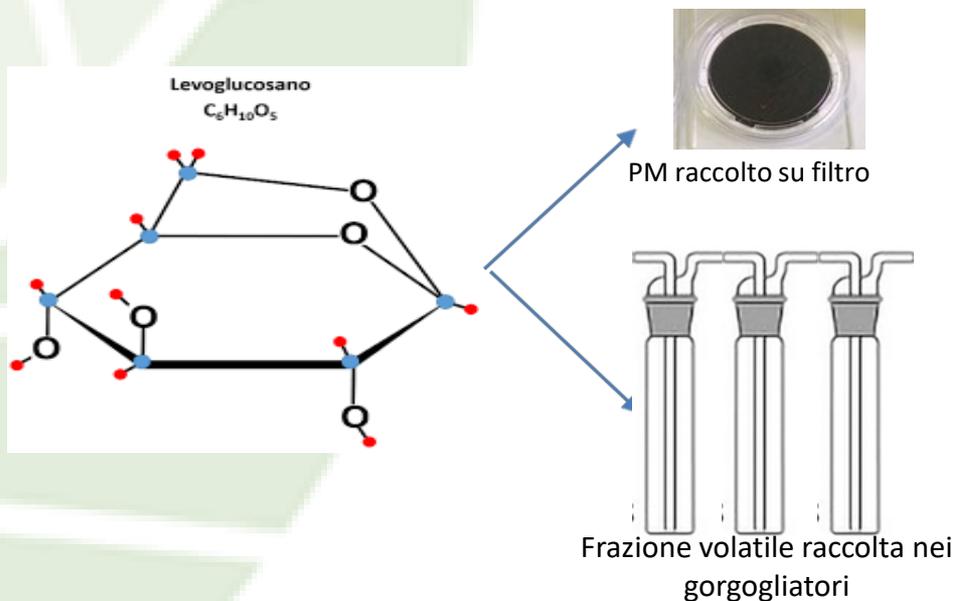
- Monitoraggio Markers PM – Levoglucosano
- Realizzazione pellet da prodotti di scarto – Fondi di caffè

Gassificazione:

- Gassificazione potature biomasse contaminate

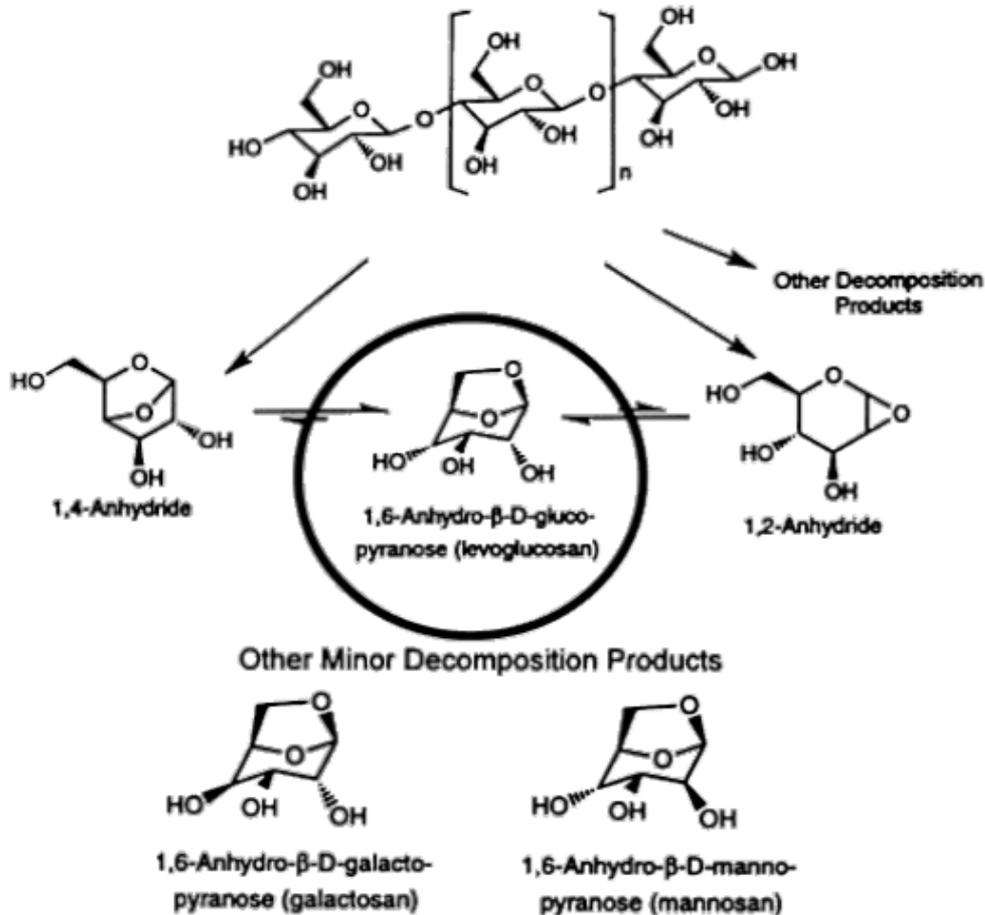
Monitoraggio Markers PM

- Nell'ambito della sostenibilità ambientale dell'utilizzo di biomasse come bioenergie, è stato proposto un innovativo sistema di campionamento in grado di monitorare e quantificare i traccianti chimici naturalmente prodotti dalla combustione di biomasse (in particolare il *levoglucosano*) al fine di individuare dei *pattern* caratteristici utili a discriminare univocamente le diverse fonti emissive.
- È stato messo a punto e validato un **sistema isocinetico** per il campionamento delle PTS accoppiato ad un sistema di gorgogliatori in grado di raccogliere anche la frazione semi-volatile emessa.



Levoglucosano

Cellulose, $n = 7-12 \times 10^3$ D-glucose monomers



- Marker biogenico della combustione della biomassa.
- Si genera nei processi di pirolisi della cellulosa a temperature superiori a 300°C.
- È stabile in atmosfera



Materiali e metodi



Campionamento al camino



Caldaia D'Alessandro CSA-30



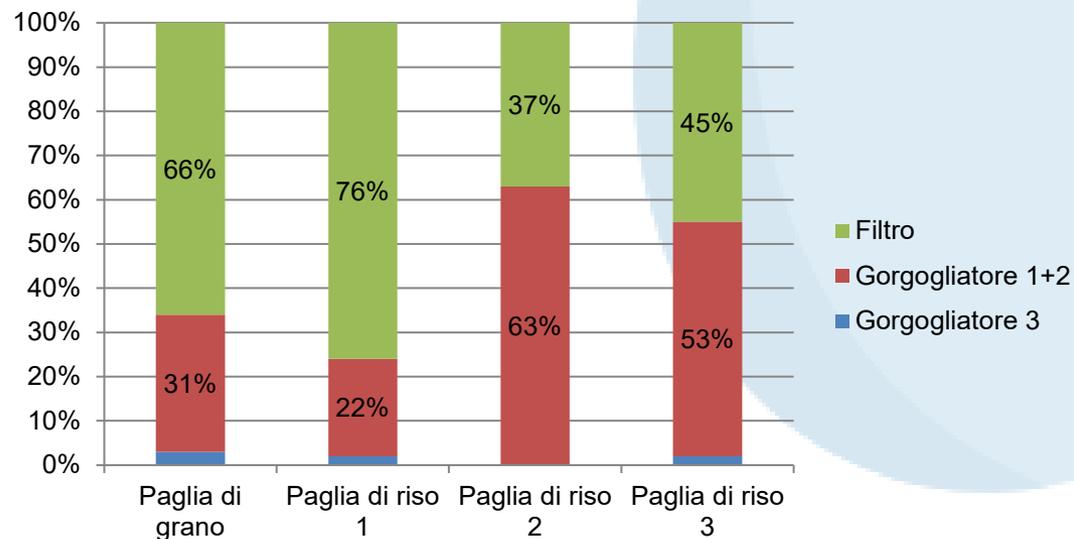
Biomassa cippata



Campionatore ambientale
PM10: SkyPost Tecora

Nuovo metodo di monitoraggio

È stato sviluppato un metodo analitico per la determinazione del Levoglucosano al **camino** e non su centraline di monitoraggio out door (solo la frazione particellare)



È possibile determinare sia la frazione particellare (filtro) che volatile (gorgogliatori)

Caratterizzazione chimico/fisica delle biomasse:

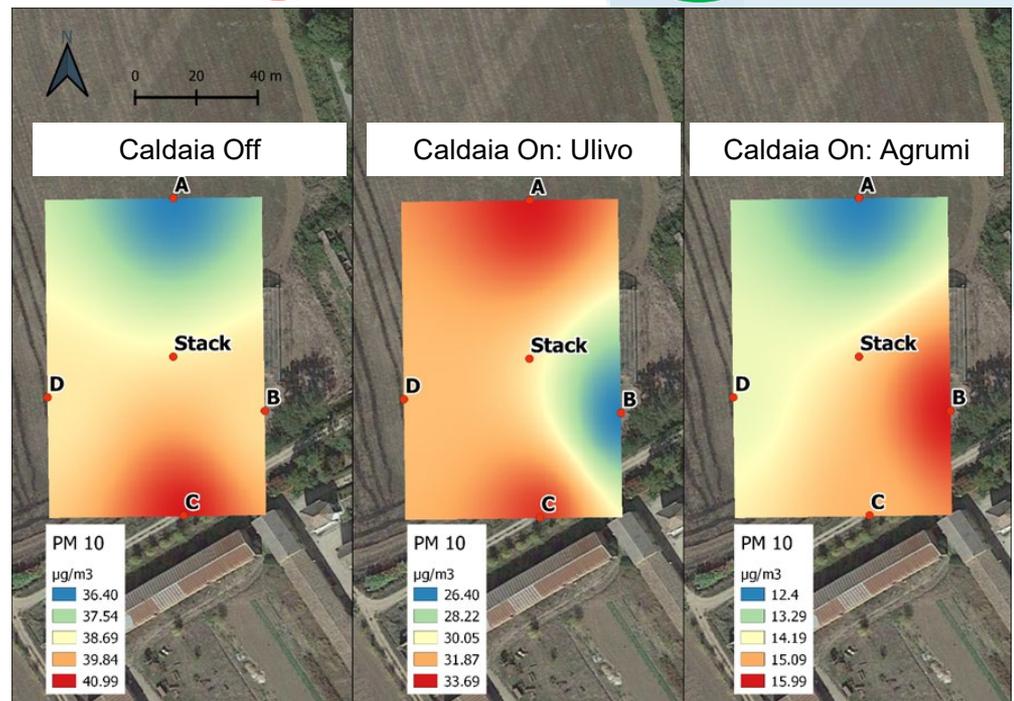
	Umidità %	Ceneri %	PCS MJ/kg	PCI MJ/kg	C %	H %	N %
Agrumi	10,19	4,95	17,74	16,59	46,69	5,58	0,44
Ulivo	9,29	7,64	18,59	17,25	43,89	6,48	1,15

mg/kg	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
Agrumi	13,327	21,729	6,285	239,828	155,007	0,035	0,241	3,970	0,066	0,211
Ulivo	42,837	153,862	4,190	201,495	80,833	0,047	0,174	2,910	0,047	0,162
mg/kg	Zn	Ga	Sr	Ag	Cd	In	Ba	Tl	Pb	Bi
Agrumi	0,249	0,051	5,395	0,001	0,001	0,0004	0,906	0,001	0,009	0,023
Ulivo	0,258	0,035	5,570	0,001	0,001	0,001	0,653	0,001	0,008	0,023

Emissioni:

Emissioni	Ulivo	Agrumi
CO (mg/Nm ³)	455.13	587.88
NO _x (mg/Nm ³)	449.99	473.70
SO ₂ (mg/Nm ³)	30.78	39.76
TOC (mg/Nm ³)	51.03	77.91
O ₂ (%)	13.49	15.91
CO ₂ (%)	6.55	4.62

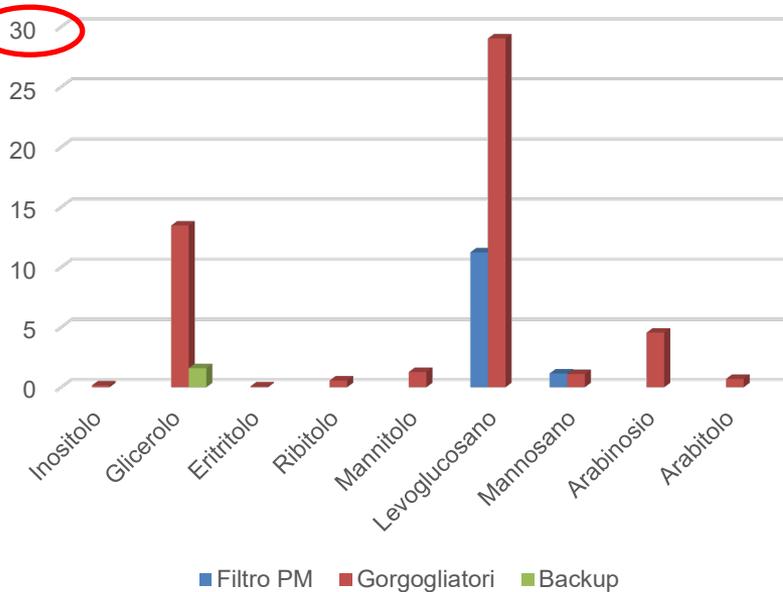
Frazioni	Ulivo (mg Nm ⁻³)	Ulivo %	Agrumi (mg Nm ⁻³)	Agrumi %
PM 10	4.27	4.13	0.95	1.48
2.5<PM<10	24.54	23.64	2.39	3.73
PM 2.5	75	72.23	61.06	94.79
PM Totali	103,72	100%	64,40	100%



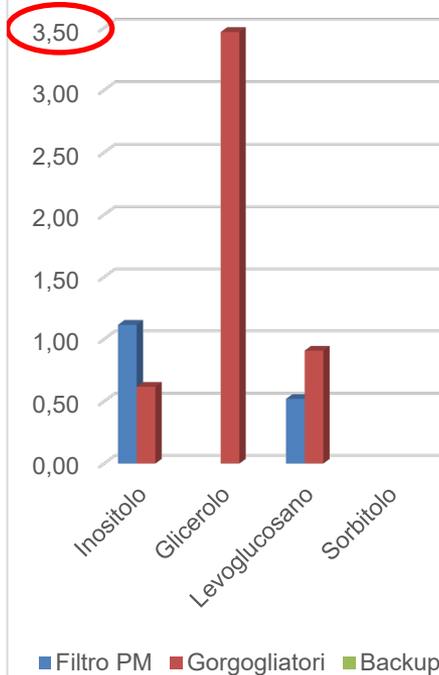
Emissioni: Zuccheri

Agrumi "Open Burning" (ng/Nm³)

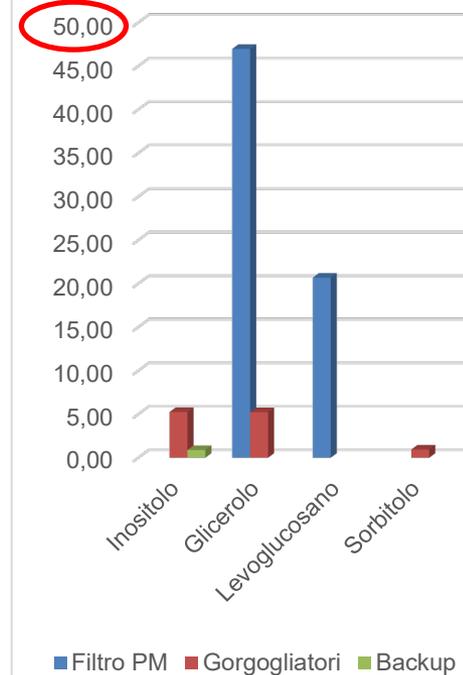
No Multiciclone



Agrumi Multiciclone (ng/Nm³)



Ulivo Multiciclone (ng/Nm³)



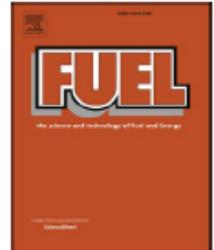
Giorno	Zuccheri Totali (mg/Nm ³)	K (g/Nm ³)	Rapp. K/Σ _{Zuccheri}
1 (caldaia off)	0,015	1,547954	106,1863785
2 (Ulivo)	0,026	0,831333	32,2680375
3 (Agrumi)	0,007	0,256195	39,19490196



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel



Full Length Article

Assessment of wood chip combustion and emission behavior of different agricultural biomasses



Andrea R. Proto^{a,*}, Adriano Palma^b, Enrico Paris^b, Salvatore F. Papandrea^a, Beatrice Vincenti^b,
Monica Carnevale^c, Ettore Guerriero^d, Roberto Bonofiglio^e, Francesco Gallucci^b

^a Department of AGRARIA, University of Reggio Calabria, Feo di Vito snc 89122, Reggio Calabria, Italy

^b Council for Agricultural Research and Economics (CREA), Center of Engineering and Agro-Food Processing, Monterotondo (Roma), Via della Pascolare 16, Monterotondo 00015, Italy

^c Department of Agricultural and Forestry Sciences, DAFNE, University of Tuscia, via S.C. de Lellis, Viterbo 01100, Italy

^d National Research Council of Italy, Institute of Atmospheric Pollution Research, via Salaria 29300, Monterotondo 00015, Italy

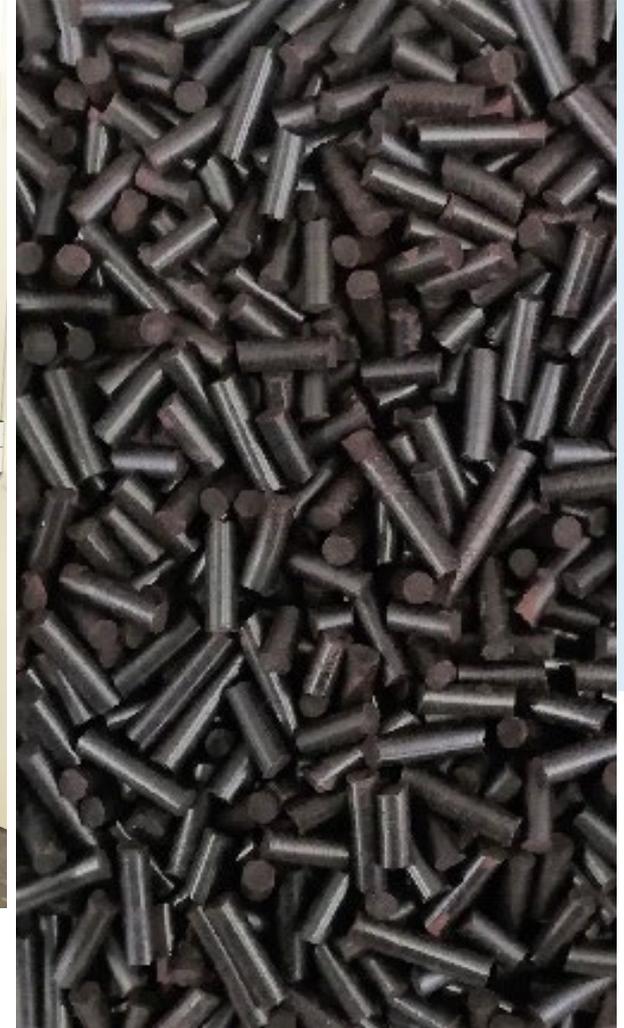
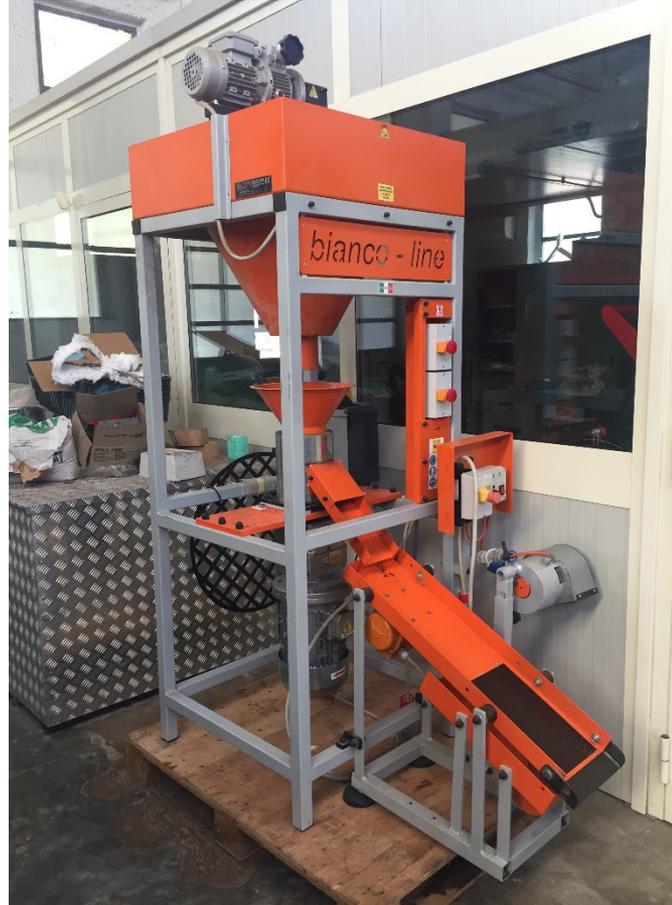
^e Regional Agency for Agriculture Development in Calabria (ARSAC), Viale Trieste 95, Cosenza, Italy

IF: 6.609;
Quartiles: Q1;

Realizzazione pellet da prodotti di scarto - fondi di caffè



- Il caffè è il secondo prodotto più commercializzato al mondo dopo il petrolio
- Nel mondo vengono generati 6.000.000 tonnellate/anno di fondi caffè



Caratterizzazione chimico-fisica dei fondi di caffè:



Umidità (%)	42.31
Ceneri (%)	0.90
PCS (MJ/Kg)	22.24
PCI (MJ/Kg)	19.97
C (%)	68.52
H (%)	11.04
N (%)	1.40
S (%)	<LoQ

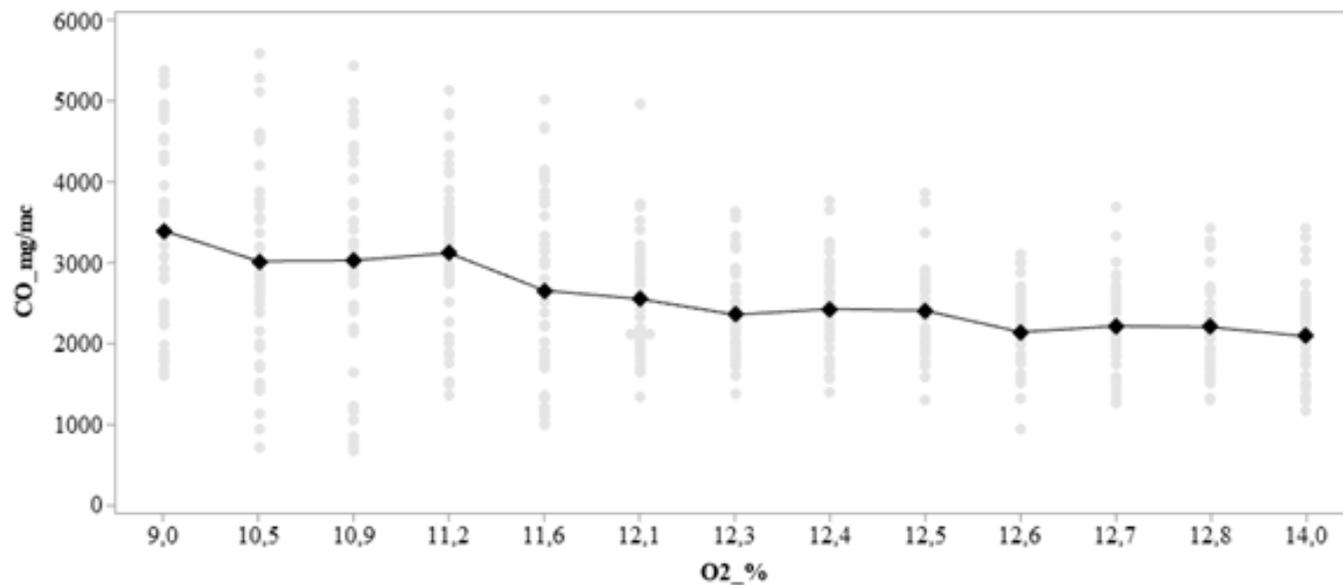
Metals	mg/Kg	Metals	mg/Kg
Mg	1981.71	Ga	0.27
K	1684.12	Be	<LoQ
Ca	250.09	Cr	<LoQ
Na	37.15	Co	<LoQ
Al	21.44	Ge	<LoQ
B	10.60	As	<LoQ
Mn	10.52	Ag	<LoQ
Sr	10.51	Cd	<LoQ
Fe	9.87	In	<LoQ
Cu	9.82	Sn	<LoQ
Zn	3.57	Sb	<LoQ
Ba	3.17	Cs	<LoQ
Ni	1.23	Tl	<LoQ
Li	0.53	Pb	<LoQ



Emissioni (Open Burning):



h	CO ₂ (%)	CO (mg/Nm ³)	NO _x (mg/Nm ³)	SO ₂ (mg/Nm ³)	TOC (mg/Nm ³)	PM (mg/Nm ³)
I	9.22	3077.53	959.9	4.0	144.2	245,53
II	8.40	2129.25	1121.8	11.4	142.8	
III	7.71	2153.74	1078.3	1.7	140.1	



Emissioni:

Metalli	B	Na	Mg	Al	K	Ca
mg/Nm³	18,2	0,78	0,31	0,78	0,55	0,75
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
mg/Nm³	0,02	0,01	0,23	<LOQ	0,02	0,01
	Zn	Ga	Sr	Cd	Ba	Sc
mg/Nm³	0,1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,22



VOC	mg/Nm³
2-Butene, 2-methyl-	4,99
Acetonitrile	1,51
Hexane	4,73
Benzene	3,74
Toluene	0,52
Ethylbenzene	0,26
m,p-Xylene	0,31
o - Xylene	0,23
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	3,16

scientific reports

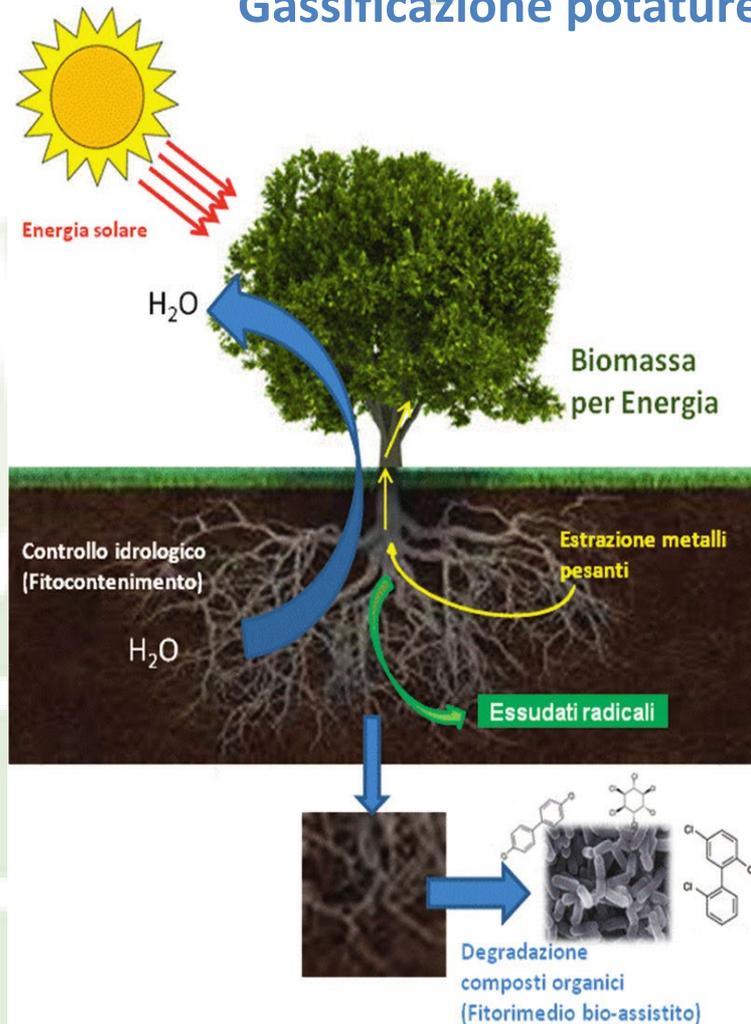


OPEN **Spent coffee ground
characterization, pelletization
test and emissions assessment
in the combustion process**

A. Colantoni^{1✉}, E. Paris², L. Bianchini¹, S. Ferri¹, V. Marcantonio¹, M. Carnevale², A. Palma²,
V. Civitarese² & F. Gallucci²

IF: 4.380;
Quartiles: Q1;

Gassificazione potature di pioppo allevato su terreni contaminati



- PABR è una tecnica green per il recupero di suoli contaminati
- L'azione sinergica di piante e microrganismi permette di bonificare i terreni
- Le potature di colture PABR sono considerate contaminate e perciò prodotti di scarto difficili da smaltire
- La gassificazione è un processo che può valorizzare le potature

Caratterizzazione Chimico-Fisica della biomassa PABR (Pioppo)

Umidità (%)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Ceneri (%)
12.01	17.65	15.21	50.87	11.88	1.06	<LOQ	2.40

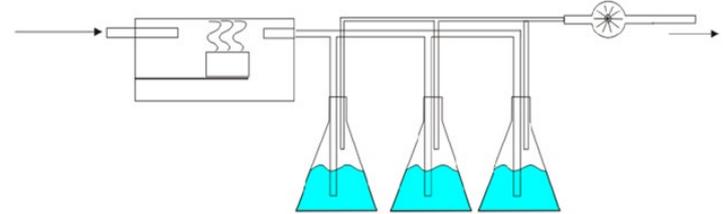


Metalli (mg/kg)	PABR	Tradizionale
Na	10.35	53.88
Mg	46.11	288.68
Ca	65.93	140.75
Al	19.07	4.81
K	458.03	2796.64
Cr	8.82	0.83
Mn	38.77	1.10
Fe	4.74	18.92
Co	0.33	<LOQ
Ni	0.99	0.21
Cu	4.78	0.91
Zn	44.74	11.60
Cd	8.68	0.06
Ag	0.02	0.01
Ba	8.08	14.35
Pb	1.52	0.17
Bi	0.02	<LOQ

Lab-Scale



È stata utilizzata la TGA-DTA per simulare in scala di laboratorio il processo di gassificazione di biomassa PABR per valutare l'emissione di metalli pesanti.



Prototipo



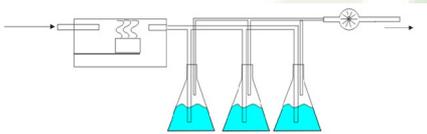
Un gassificatore a letto fluidizzato (FBG) prototipale è stato utilizzato per valutare la ripartizione tra ceneri e syngas dei metalli pesanti

Impianto Reset



Un impianto di gassificazione è stato utilizzato per la conversione energetica di biomassa tradizionale e biomassa PABR, al fine di valutare le differenze nei syngas prodotti e nelle ceneri residuali ottenute

Lab-Scale



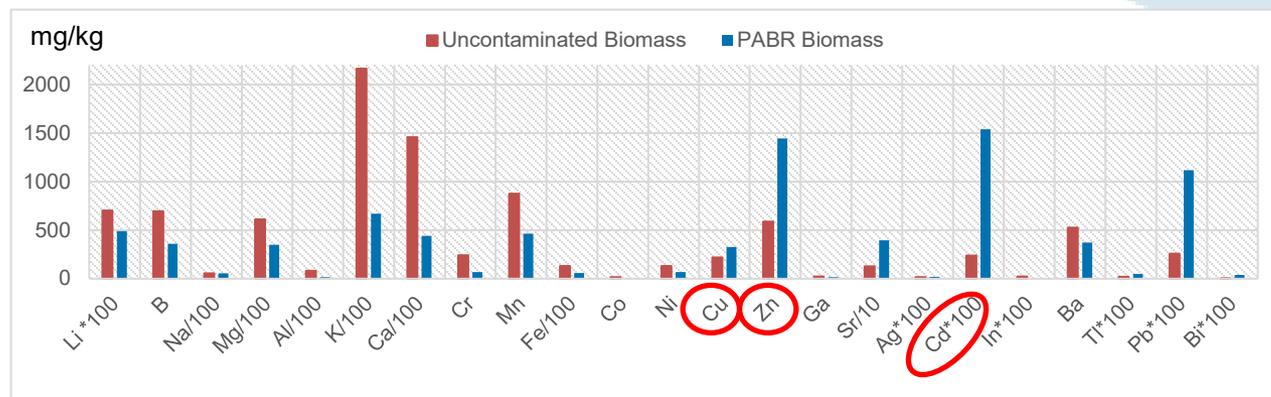
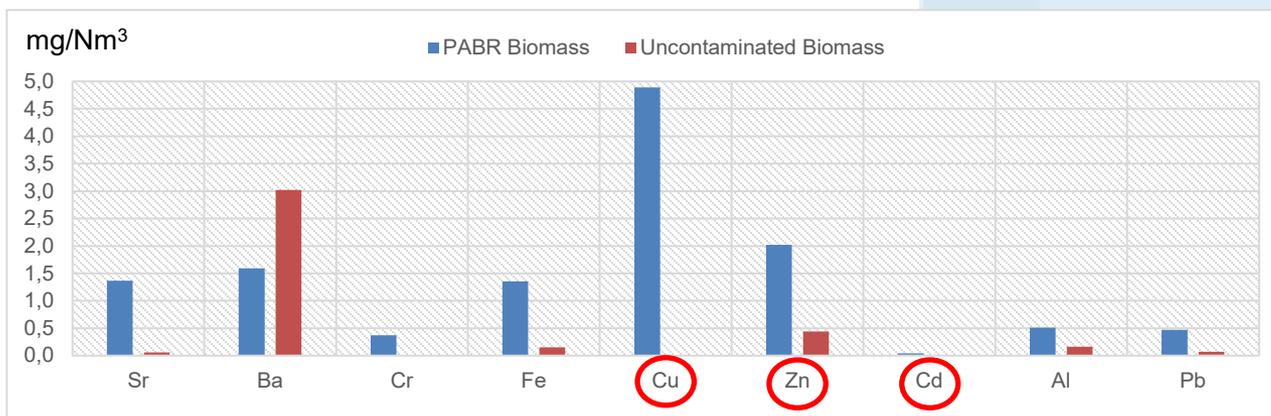
Prototipo



Impianto



- I contaminanti metallici nel syngas sono dello stesso ordine di grandezza se si confrontano biomasse tradizionali e PABR, mentre nelle ceneri c'è una differenza evidentissima
- La maggior parte dei metalli si concentra nelle ceneri
- La gassificazione permette di ottenere energia green da un prodotto di scarto e di ridurre il volume di materiale contaminato



S
Y
N
G
A
S

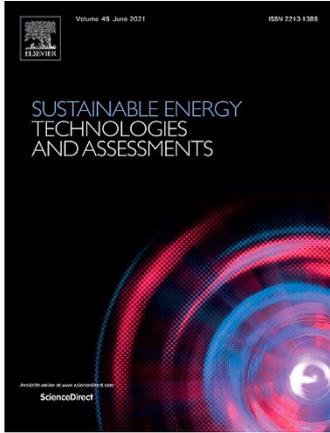
C
E
N
E
R
I

Fluidized bed gasification of biomass from plant-assisted bioremediation: syngas quality and fate of contaminants

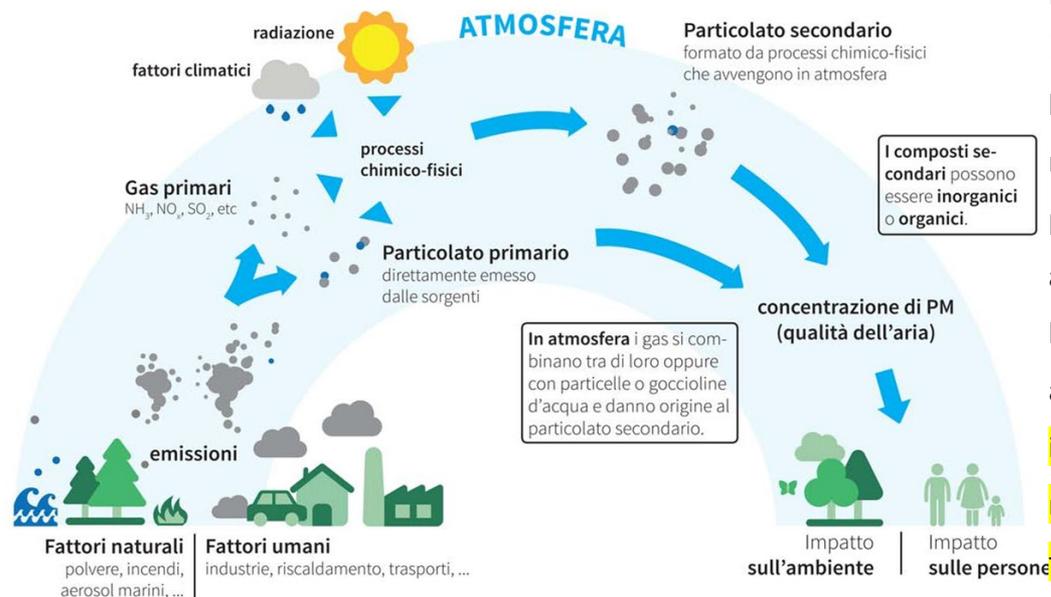
F. Gallucci, E. Paris, A. Palma, M. Carnevale, B. Vincenti, V. Ancona, D. Borello

IN PRESS

IF: 5.353;
Quartiles: Q1;



Il particolato atmosferico è un sistema disperso di particelle solide e liquide che si trovano in sospensione in atmosfera (aerosol). Può essere primario o secondario.



➤ L'utilizzo della biomassa, ai fini energetici, se non correttamente gestita, può influenzare pesantemente i parametri di qualità dell'aria.

➤ In una Europa sempre più indirizzata alla Circular Economy, l'utilizzo di biomasse in processi di conversione energetica rappresenta un'importante opportunità per il recupero di prodotti di scarto per produrre energia. Il lavoro svolto, gli articoli pubblicati e i dati riportati convergono sul fatto che l'utilizzo di caldaie a biomasse, dotate di sistemi di abbattimento, hanno un impatto atmosferico ridotto. Tali impianti dovrebbero essere incentivati poiché da un lato rappresentano una strategia per la realizzazione di energia da fonti rinnovabili, mentre dall'altro evitano che tali residui agroforestali possano essere smaltiti in modo non idoneo (ad es. l'open burnig) con conseguenze peggiori sull'impatto ambientale. Tuttavia è necessario investigare ulteriormente sulle sorgenti di PM non solo primario, ma anche, e soprattutto, secondario come NH₃, NO_x, SO_x, (gas precursori del PM) al fine di promuovere politiche incentivanti che riducano le emissioni.

Grazie per l'attenzione

francesco.gallucci@crea.gov.it