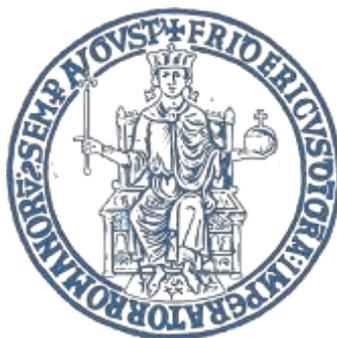


# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN  
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE

ABSTRACT

***“Oil content in Biochar from  
Hydrothermal Carbonization”***

RELATORE

Ch. mo Prof. Ing.

Massimiliano Fabbricino

Ch. mo Prof. Ing.

Francesco Pirozzi

CORRELATORE

Prof. Dr. Ing. Ralf Otterpohl

Ing. Kimmo Palmu

CANDIDATA

Francesca Coppola

Matr: M67/21

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

*I principali problemi del nostro pianeta sono i principali problemi per l'umanità.*

Il surriscaldamento globale, l'intensità e la frequenza dei cosiddetti "eventi climatici estremi" minacciano l'intero ecosistema e la nostra stessa sopravvivenza. La teoria secondo cui il problema del cambiamento climatico sia correlato all'azione antropica e in particolar modo alle emissioni di gas serra ha oggi fondamenti scientifici. Data, inoltre, la limitata disponibilità di combustibili fossili è ormai chiara la necessità di investire in fonti energetiche alternative. Come sancito dall'ultima COP18 nel Dicembre dello scorso anno ("Doha Amendment to the Kyoto Protocol", Doha, December 8, 2012) uno sforzo maggiore per la riduzione delle emissioni di gas serra è necessario, tuttavia alcuni studiosi contestano l'idea che ciò possa essere sufficiente, proponendo strategie di *sequestro* di CO<sub>2</sub>.

In questo contesto l'*Hydrothermal Carbonization* si propone come tecnologia valida per garantire un'alternativa all'utilizzo di combustibili tradizionali, offrendo inoltre un prodotto, il *biochar*, in grado di fornire un bilancio negativo di carbonio. I vantaggi per la riduzione di emissioni serra accoppiati alla possibilità di migliorare la qualità del terreno, utilizzando il biochar come ammendante e grazie al recupero dei nutrienti, e alla possibilità di avere un nuovo strumento efficiente nella gestione dei rifiuti e delle acque reflue, rendono l'HTC economicamente ed ecologicamente promettente.

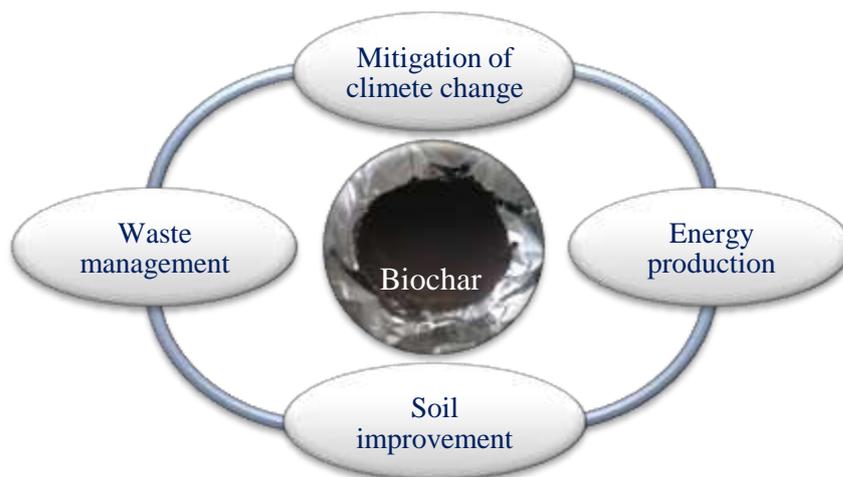


Figura 1: Motivazioni per l'applicazione del Biochar (Lehmann, 2009)

La soluzione dei problemi ambientali del nostro pianeta è una priorità, tuttavia deve essere condotta in maniera coscienziosa e responsabile. L'opportunità di utilizzare l'HTC

nel trattamento dei rifiuti allo scopo di ottenere biochar utilizzabile nel suolo è una prospettiva allettante ma uno stretto controllo dei processi e delle materie prime è necessario per evitare la contaminazione di sostanze potenzialmente dannose.

Obiettivo primario di questa ricerca è proprio determinare l'adattabilità dei chars per diversi scopi (utilizzo nel suolo, combustibile, ecc). Sono stati analizzati circa 30 hydrochars ottenuti con diversi fanghi di depurazione, variando le condizioni di processo. E' stata eseguita l'estrazione della frazione oleosa e ulteriori misurazioni e prove sono state effettuate per determinare il loro contenuto di materia secca, di sostanza organica, nonché il carbonio organico totale (TOC), ed il potere calorifico.

Dai risultati ottenuti risulta che la quantità di olio nei biochars si assesta intorno al 6% in riferimento alla DM e all'11% per la OM. Le analisi effettuate sul TOC, prima e dopo l'estrazione, confermerebbero l'ipotesi che l'olio ha un elevato contenuto in carbonio. Sono richieste maggiori analisi per conoscere l'effettiva composizione chimica della frazione oleosa e valutarne le potenzialità tossiche, dovute all'eventuale presenza di metalli pesanti, idrocarburi policiclici aromatici, furfurale e furano. Sarebbe, inoltre, interessante condurre la ricerca con l'ausilio di un diverso solvente.

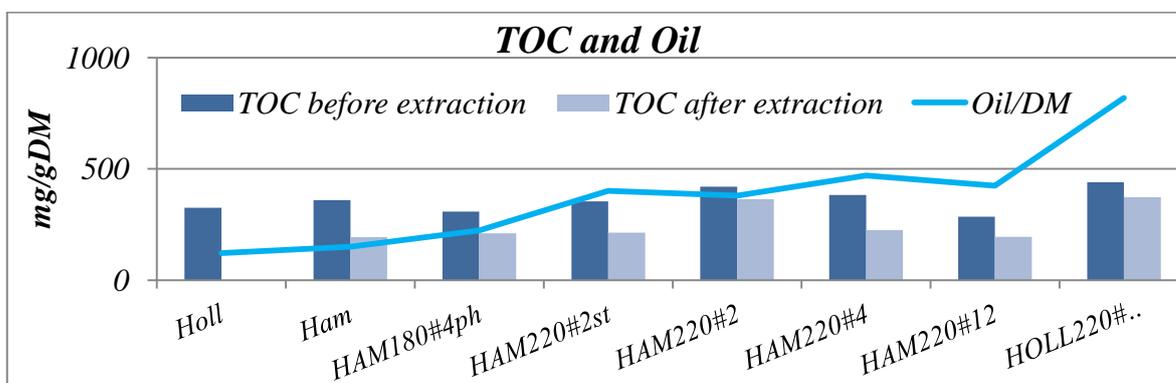


Figura 2: Valori del TOC prima e dopo l'estrazione e andamento del contenuto d'olio

Lo studio ha confermato una influenza significativa della materia prima sulle caratteristiche del prodotto (Figura 3). La minore quantità di olio presente negli hydrochars prodotti a partire dal fango di Amburgo, rispetto a quello proveniente dal piccolo impianto di Hollenstedt, suggerisce di selezionare fanghi opportunamente trattati. In particolar modo la digestione anaerobica (elemento discriminante tra i due impianti) appare come una garanzia adeguata per evitare contaminazioni pericolose qualora il char fosse utilizzato nel

suolo. Per valutare l'effettiva dipendenza del processo sulle caratteristiche dei chars, sono stati monitorati diversi parametri. E' emersa una forte influenza da parte della temperatura sulla quantità di olio ottenuta, confermando il risultato atteso: a minori temperature sono associabili minori percentuali di olio (Figura 4a).

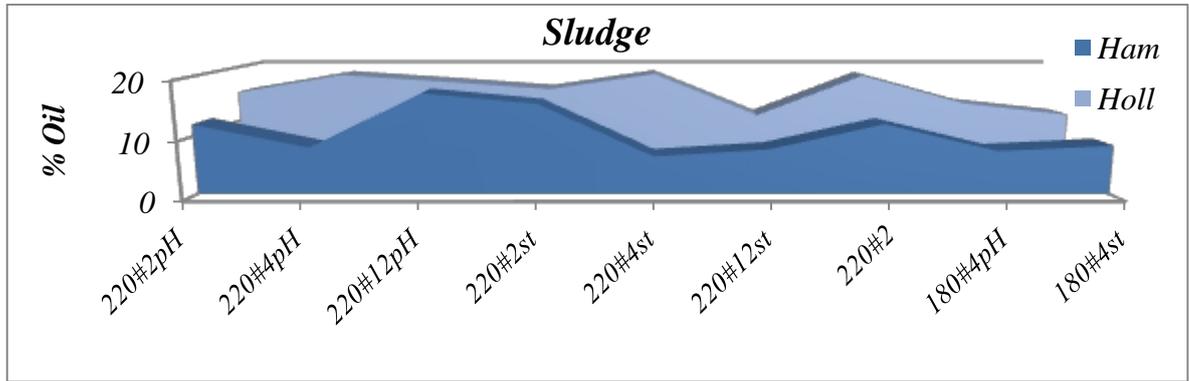


Figura 3: Percentuale di olio contenuta negli hydrochars prodotti in diverse condizioni, confrontati in base alla provenienza del fango

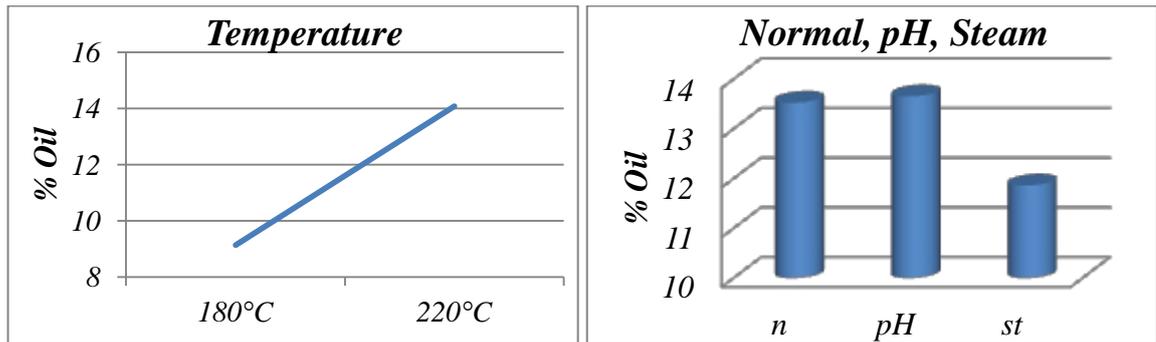


Figura 4: Effetti della temperatura (a) e delle condizioni di processo (b) sui valori medi del contenuto d'olio

Aggiustamenti del pH, utili in vista di un eventuale recupero dei nutrienti, non hanno avuto impatti significativi sul contenuto di olio ottenuto, che è risultato circa uguale a quello ottenibile in condizioni normali (Figura 4b). Sebbene per motivi energetici ed economici è auspicabile il minor utilizzo possibile di acqua, l'aggiunta di quest'ultima, o in scala industriale direttamente di vapore, lavorando in condizioni sature, rappresenta un buono standard per minimizzare il contenuto d'olio. Approfondendo questo aspetto si è notata la presenza di tracce di olio nella frazione liquida, confermando l'idea che la filtrazione è fonte di errore negli esperimenti condotti. In futuro sarebbe auspicabile implementare la fase di separazione solido-liquido. L'analisi delle conseguenze della variazione del tempo di processo non è risultata chiara. La letteratura a riguardo, propone spunti interessanti, Kreulen (1962) and Gropp et al. (1932) suggeriscono il tempo come parametro alternativo

alla temperatura, mentre altri ritengono che variazioni del tempo di processo non possano influenzare significativamente le caratteristiche del biochar. Dai dati ottenuti non è emerso un andamento prevalentemente decrescente o crescente della percentuale di olio al variare del tempo. Probabilmente l'interpolazione tra solo tre tempi (2, 4, 12 ore) non è sufficiente, e poiché 12 ore non sono economicamente attuabili, 1, 2, 3, 4 ore dovrebbero essere testate.

Le analisi calorimetriche hanno confermato le potenzialità del prodotto dell' HTC come combustibile (Figura 5). Ciò apre il campo a prospettive interessanti nell'ambito di un sistema integrato di produzione di biochar e combustibile, energeticamente autosufficiente ed economicamente produttivo. Tuttavia le piccole quantità di olio estratto suggeriscono di continuare la ricerca nel campo della liquefazione idrotermica che, lavorando a temperature più elevate con tempi minori, tende a massimizzare la resa in olio. Applicazioni di HTL si stanno diffondendo grazie ai promettenti risultati ottenuti con le alghe e l'estensione al campo del trattamento dei rifiuti e delle acque reflue potrebbe essere interessante.

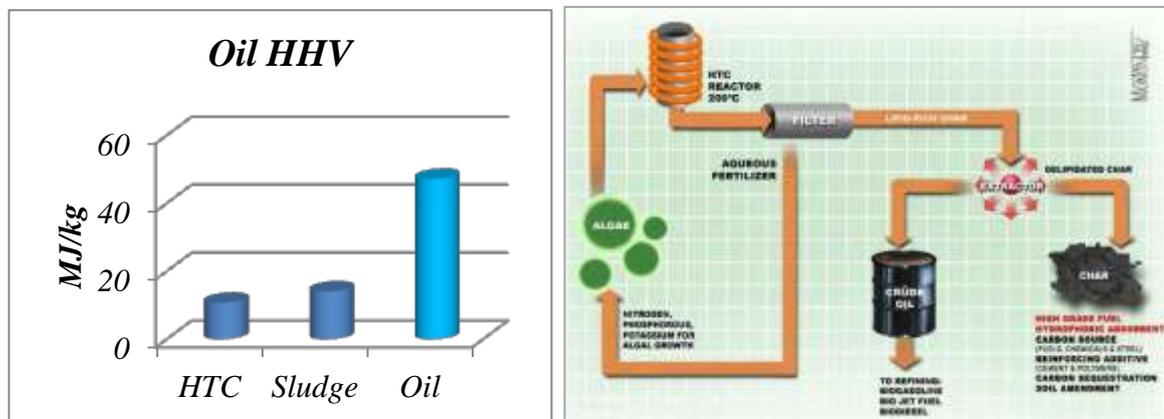


Figura 5a, b, c: Potere calorifico medio dell' olio, degli hydrochars prodotti e dei fanghi (c); esempio di sistema integrato

In un contesto così complesso di materie prime, processi e applicazioni, lo sforzo di classificare i biochars e di meglio regolamentare la loro produzione appare dunque come un valido intento. Come emerso dal Primo Simposio Mediterraneo sul Biochar (2013), la normativa è carente e uno standard europeo per la qualità del biochar è necessario (FA COST Action TD1107). I risultati ottenuti portano a credere che l'estrazione di olio possa essere effettivamente integrata in questo standard.

| <i>Descrizione processi HTC</i> |            |                    |               |              |              |                          |            |
|---------------------------------|------------|--------------------|---------------|--------------|--------------|--------------------------|------------|
| <i>Sample</i>                   | <i>n°</i>  | <i>Sludge</i>      | <i>Sludge</i> | <i>H2SO4</i> | <i>Water</i> | <i>Process Condition</i> |            |
|                                 |            |                    | <i>[Kg]</i>   | <i>[ml]</i>  | <i>[ml]</i>  | <i>T</i>                 | <i>t</i>   |
|                                 |            |                    |               |              |              | <i>[°C]</i>              | <i>[h]</i> |
| <i>HTC126-HOLL220#2ph</i>       | <i>126</i> | <i>Hollenstedt</i> | <i>2,6</i>    | <i>26</i>    | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>2</i>   |
| <i>HTC155-HOLL220#4ph</i>       | <i>155</i> | <i>Hollenstedt</i> | <i>2,6</i>    | <i>26</i>    | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC127-HOLL220#12ph</i>      | <i>127</i> | <i>Hollenstedt</i> | <i>2,6</i>    | <i>26</i>    | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>12</i>  |
| <i>HTC132-HOLL220#2st</i>       | <i>132</i> | <i>Hollenstedt</i> | <i>0,7</i>    | <i>-</i>     | <i>750</i>   | <i>220</i>               | <i>2</i>   |
| <i>HTC131-HOLL220#4st</i>       | <i>131</i> | <i>Hollenstedt</i> | <i>0,7</i>    | <i>-</i>     | <i>750</i>   | <i>220</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC134-HOLL220#12st</i>      | <i>134</i> | <i>Hollenstedt</i> | <i>0,7</i>    | <i>-</i>     | <i>750</i>   | <i>220</i>               | <i>12</i>  |
| <i>HTC158-HOLL220#2</i>         | <i>158</i> | <i>Hollenstedt</i> | <i>2,6</i>    | <i>-</i>     | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>2</i>   |
| <i>HTC130-HOLL180#4ph</i>       | <i>130</i> | <i>Hollenstedt</i> | <i>2,6</i>    | <i>26</i>    | <i>-</i>     | <i>180</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC133-HOLL180#4st</i>       | <i>133</i> | <i>Hollenstedt</i> | <i>0,7</i>    | <i>-</i>     | <i>750</i>   | <i>180</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC147-HAM220#2ph</i>        | <i>147</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>26</i>    | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>2</i>   |
| <i>HTC135-HAM220#4ph</i>        | <i>135</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>26</i>    | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC136-HAM220#12ph</i>       | <i>136</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>26</i>    | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>12</i>  |
| <i>HTC140-HAM220#2st</i>        | <i>140</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>0,7</i>    | <i>-</i>     | <i>750</i>   | <i>220</i>               | <i>2</i>   |
| <i>HTC145-HAM-220#4st</i>       | <i>145</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>0,7</i>    | <i>-</i>     | <i>750</i>   | <i>220</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC141-HAM220#12st</i>       | <i>141</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>0,7</i>    | <i>-</i>     | <i>750</i>   | <i>220</i>               | <i>12</i>  |
| <i>HTC152-HAM220#2</i>          | <i>152</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>-</i>     | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>2</i>   |
| <i>HTC151-HAM220#4</i>          | <i>151</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>-</i>     | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC153-HAM220#12</i>         | <i>153</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>-</i>     | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>12</i>  |
| <i>HTC138-HAM180#4ph</i>        | <i>138</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>26</i>    | <i>-</i>     | <i>180</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC143-HAM180#4st</i>        | <i>143</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>0,7</i>    | <i>-</i>     | <i>750</i>   | <i>180</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC157-HAM180#4</i>          | <i>157</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>-</i>     | <i>-</i>     | <i>180</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC149-HAM210#4</i>          | <i>149</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>-</i>     | <i>-</i>     | <i>210</i>               | <i>4</i>   |
| <i>HTC156-HAM250#2</i>          | <i>156</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>-</i>     | <i>-</i>     | <i>220</i>               | <i>2</i>   |
| <i>HTC166-HAM180#2</i>          | <i>166</i> | <i>Hamburg</i>     | <i>2,6</i>    | <i>-</i>     | <i>-</i>     | <i>180</i>               | <i>2</i>   |