

CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE E DEI PRODOTTI DELLA PIROLISI DEL “FOOD COURT WASTE”

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II &
UNIVERSITA' POLITEHNICA DI BUCAREST

Corso Di Laurea Magistrale In Ingegneria per l'Ambiente
ed il Territorio



RELATORE:

Prof. Massimiliano Fabbicino

CORRELATORI:

Prof. Tiberiu Apostol

Prof. Gabriela Ionescu



CANDIDATO:

Fulvio Avino

Matr. M67/347

Obiettivi

- Caratterizzazione del FCW (caratteristiche termochimiche)
- Valutazione della possibilità dell'applicazione del processo di pirolisi al FCW
- Caratterizzazione degli elementi principali che compongono il pygas





Articolazione della presentazione

- Il materiale
- Potere calorifico
- Variazione della massa
- Energia di attivazione
- Analisi del pygas a due differenti temperature

(I risultati ottenuti e sono presentati di pari passo con gli obiettivi ricercati)

- Conclusioni e sviluppi futuri

Food Court & Food Court Waste (stato dell'arte)

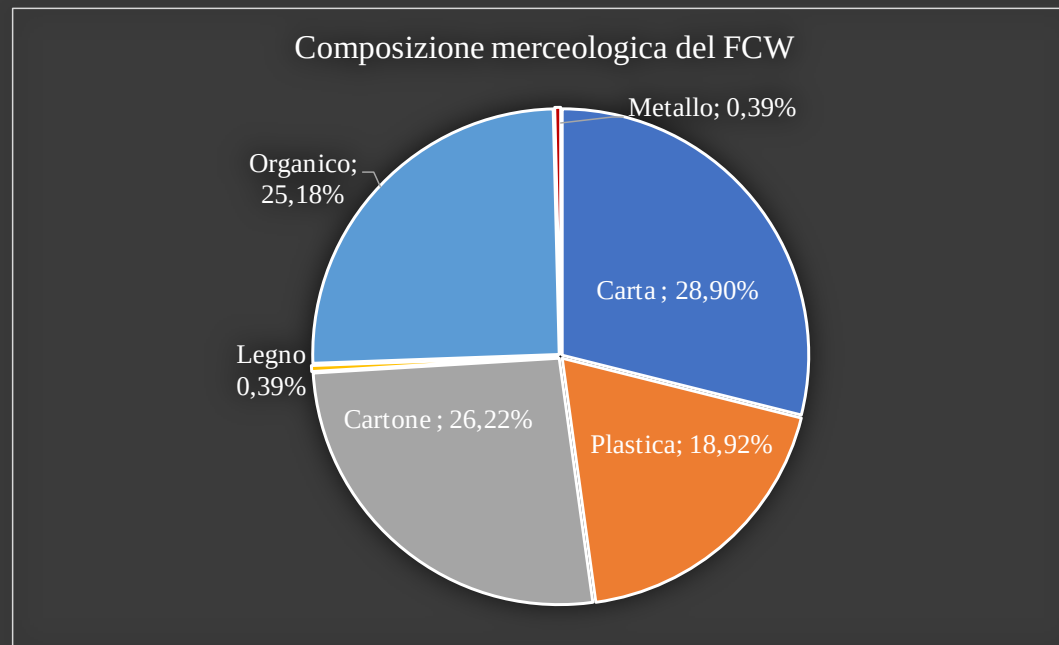


"Food Court in Las Vegas"

- Nascita di un nuovo rifiuto
- Serie di progetti pilota

Composizione merceologica

28,9 % Carta
26,2 % Cartone
25,2 % Scarti alimentari
18,9 % Plastica
0,39 % Legno
0,39 % Metallo



Potere calorifico

- Poteri calorifici di varie sostanze che compongono il FCW

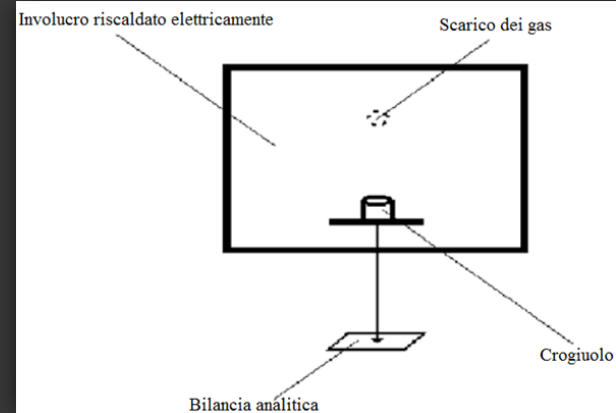
Sostanze	PCI (MJ/kg)
Carta (giornali)	12,7
Carta alla rinfusa	17
Carta (generica)	15,2
Cartone	17
Scarti di cibo	6,6
Plastica (generica)	40,7
Polietilene (PE)	46
Cloruro di polivinile (PVC)	20
Polipropilene (PP)	46
Polistirolo (PS)	41
Polietilentereftalato (PET):	33
Legno ordinario	16,7

fonte: Erichsen, H., & Hauschild, M. Z. (2000). Technical data for waste incineration-background for modelling of product-specific emissions in a life cycle assessment context

- PCI medio 18 MJ/kg considerando le frazioni carta, cartone, plastica e scarti di cibo

Variazione della massa

- Bilancia analitica
- Forno di calcinazione
- Reattori cilindrici
- Cronometro

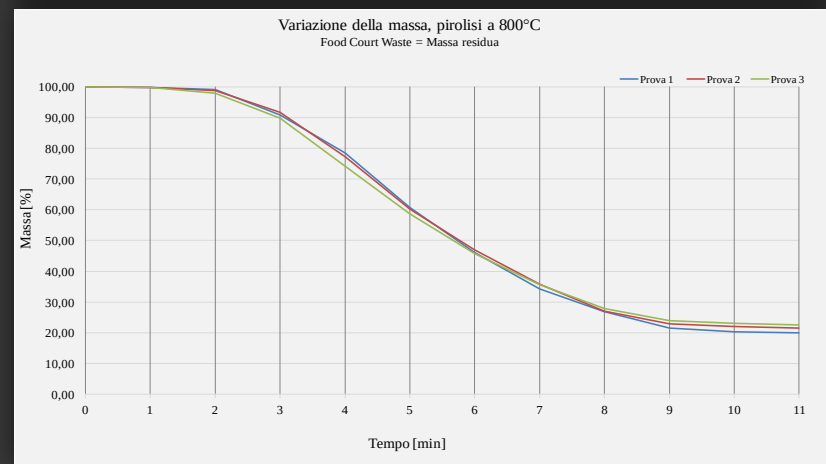
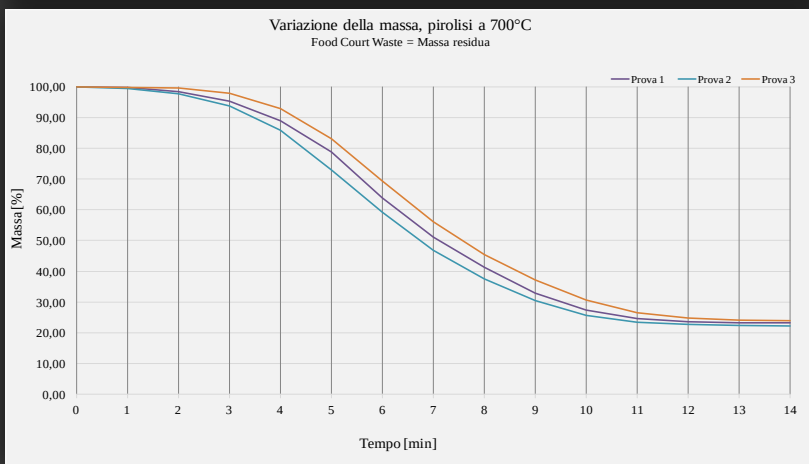
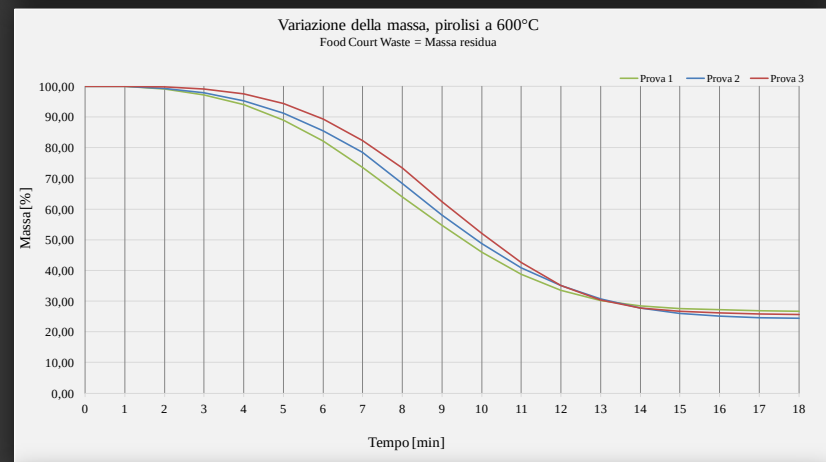
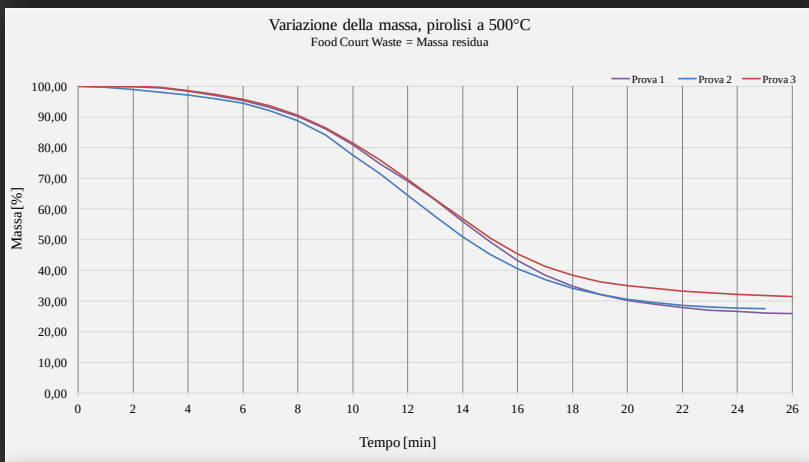
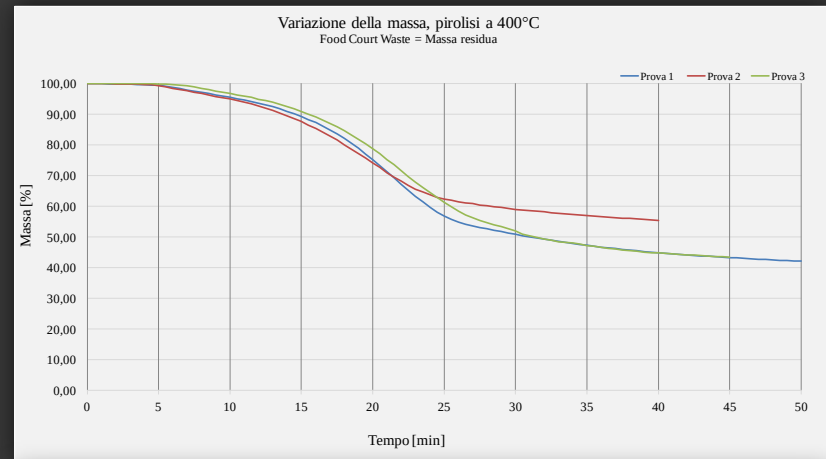
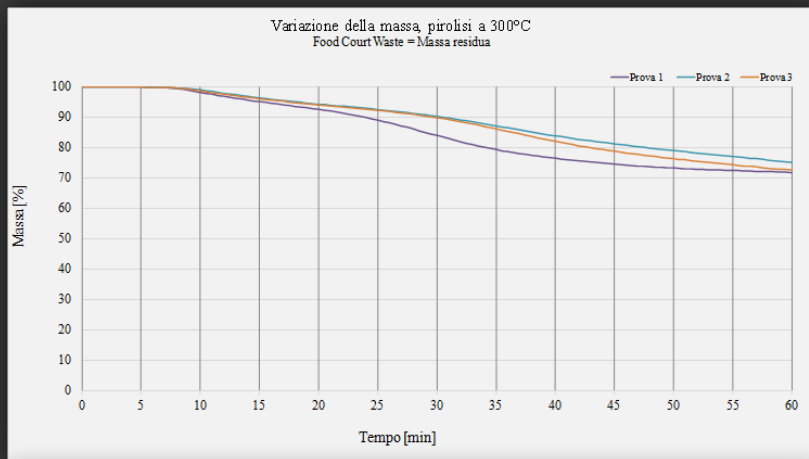


	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
	Massa Residua utilizzando un forno di calcinazione											
1	Temperatura 800°C											
2			Prova 1		Prova 2		Prova 3					
3	Temp		Masa		Masa		Media (g)		Media			
4	[min]	[sec]	[gr]		[%]				[%]		STD	
5	0	0	12,21	11,44	13,98	100	100	100	12,5433	100,00	0,00	
6			30	12,21	11,43	13,98	100	99,91	100,00	12,54	99,97	0,04
7			1	60	12,2	11,42	13,96	99,92	99,83	99,86	12,5267	99,87
8	2	120	12,18	11,39	13,91	99,75	99,56	99,50	12,4933	99,61	0,10	
9			120	12,11	11,31	13,69	99,18	98,86	97,93	12,37	98,66	0,53
10			150	11,77	11,02	13,24	96,4	96,33	94,71	12,01	95,81	0,78
11	3	180	11,1	10,5	12,57	90,91	91,78	89,91	11,39	90,87	0,76	
12			210	10,64	9,8	11,6	87,14	85,66	82,98	10,68	85,26	1,72
13			240	9,59	8,85	10,37	78,54	77,36	74,18	9,60333	76,69	1,84
14	4	270	8,54	7,8	9,28	69,94	68,18	66,38	8,54	68,17	1,45	
15			300	7,42	6,9	8,21	60,77	60,31	58,73	7,51	59,94	0,87
16			330	6,49	6,13	7,3	53,15	53,58	52,22	6,64	52,98	0,57
17	6	360	5,64	5,37	6,41	46,19	46,94	45,85	5,80667	46,33	0,45	
18			390	4,94	4,72	5,64	40,46	41,26	40,34	5,1	40,69	0,40
19			420	4,19	4,09	4,97	34,32	35,75	35,55	4,41667	35,21	0,63
20	8	450	3,72	3,53	4,4	30,47	30,86	31,47	3,88333	30,93	0,41	
21			480	3,28	3,08	3,89	26,86	26,92	27,83	3,41667	27,20	0,44
22			510	2,9	2,77	3,54	23,75	24,21	25,32	3,07	24,43	0,65
23	9	540	2,62	2,61	3,33	21,46	22,81	23,82	2,85333	22,70	0,96	
24			570	2,53	2,54	3,25	20,72	22,20	23,25	2,77333	22,06	1,03
25			600	2,48	2,51	3,21	20,31	21,94	22,96	2,73333	21,74	1,09
26	10	630	2,45	2,48	3,18	20,07	21,68	22,75	2,70333	21,50	1,10	
27			660	2,43	2,46	3,15	19,9	21,50	22,53	2,68	21,31	1,08
28			690		2,44	3,13		21,33	22,39		21,86	
29	12	720			2,42	3,12		21,15	22,32		21,74	
30												

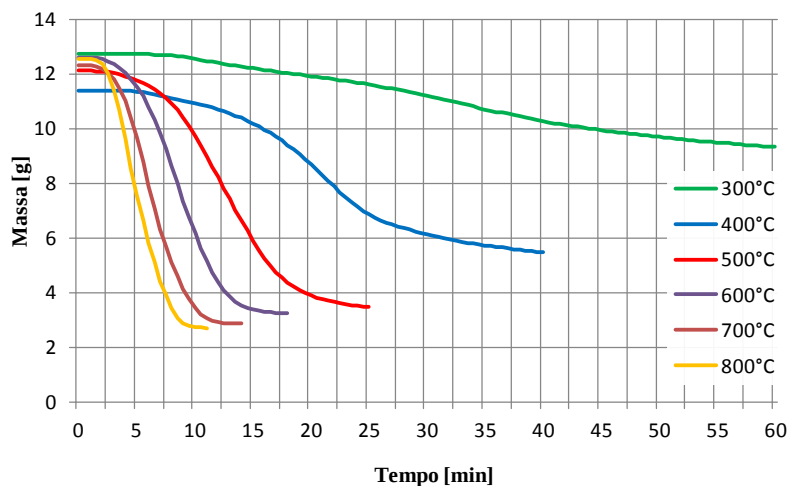


Variazione della massa con forno di calcinazione

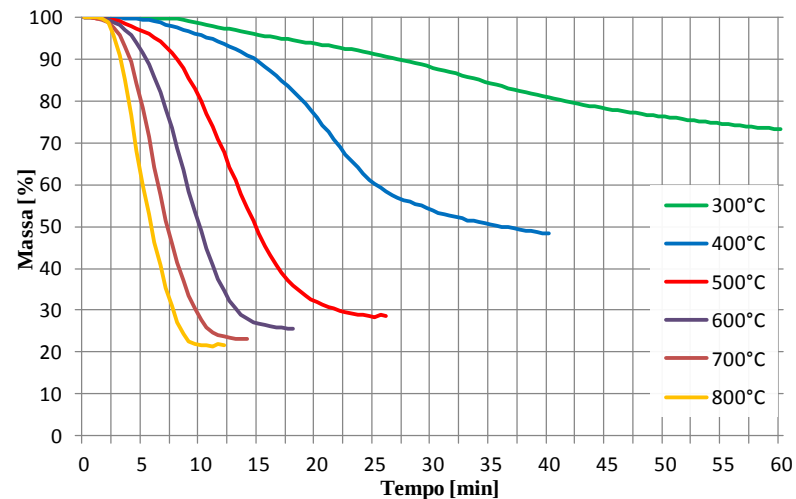




Variazione della massa nel tempo per le varie temperature

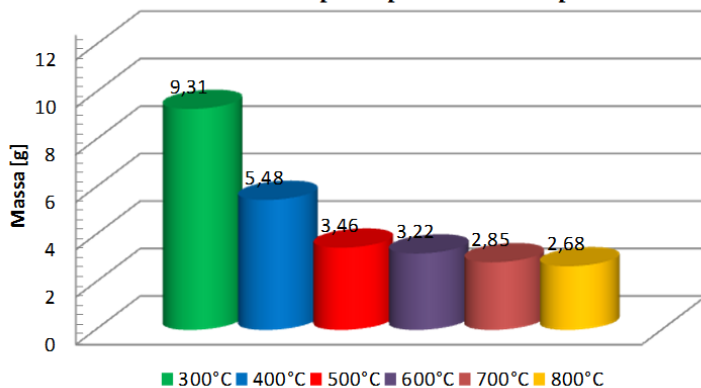


Variazione percentuale massica per le varie temperature

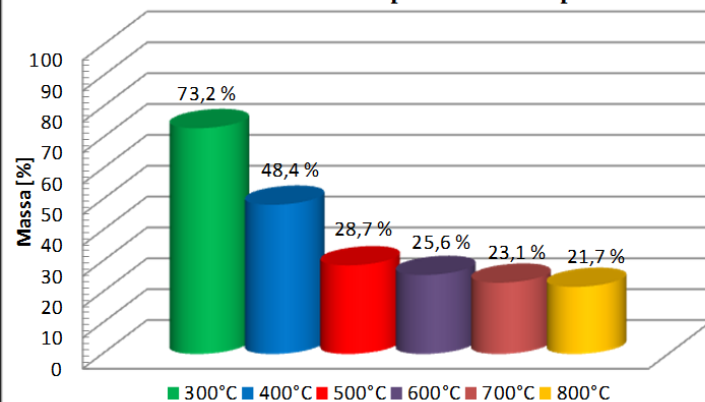


Prova	Valore iniziale [g]	Valore finale [g]	Massa residua [%]
300°C	12,73	9,31	73,17
400°C	11,39	5,48	48,37
500°C	12,14	3,46	28,72
600°C	12,60	3,22	25,60
700°C	12,33	2,85	23,09
800°C	12,54	2,68	21,74

Massa residua a fine prova per le varie temperature



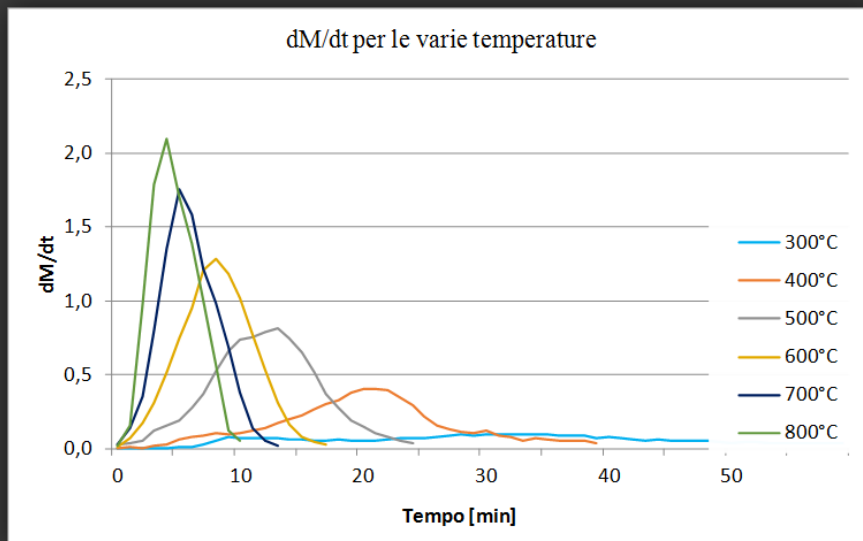
% massa residua per le varie temperature



Calcolo dell'energia di attivazione

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln K_0$$

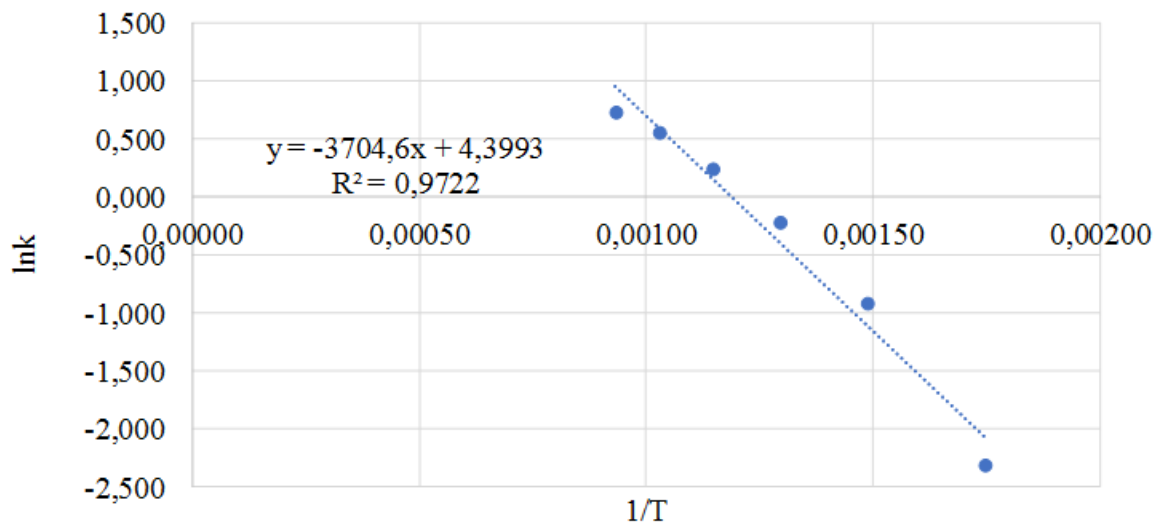
$$y = m \cdot x + q$$



$$\frac{dM}{dt}_1 = \frac{(M_1 - M_2)}{(t_2 - t_1)}$$

$$K_T = \max (dM/dt)$$

Temperatura [°C]	300	400	500	600	700	800
Temperatura [K]	573	673	773	873	973	1073
k (dm/dt) [g/m]	0,100	0,403	0,810	1,283	1,757	2,093
1/T [1/K]	0,00175	0,00149	0,00129	0,00115	0,00103	0,00093
ln k	-2,303	-0,908	-0,211	0,249	0,563	0,739



$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln K_0$$

Ea/R	3704,6
R [J/mol*K]	8,3145
Ea[J/mol]	30801,9
ln A	4,3993
A	81,3939

- È stata ricavata una energia di attivazione di **30,8 kJ/mol**.

Il risultato ottenuto è in accordo con il range di valori riportati da diversi autori per la decomposizione di cellulosa, emicellulosa e polimeri (Aboulkas A., et al 2008, Caulfield, D. F. 1988, Kurmar, P. et al 2009, Martienssen, W. et al 2005, Singh, R. K. et al 2012, Kotoyori, T. 1972, Ghouma, I. et al 2017)

Processo di pirolisi

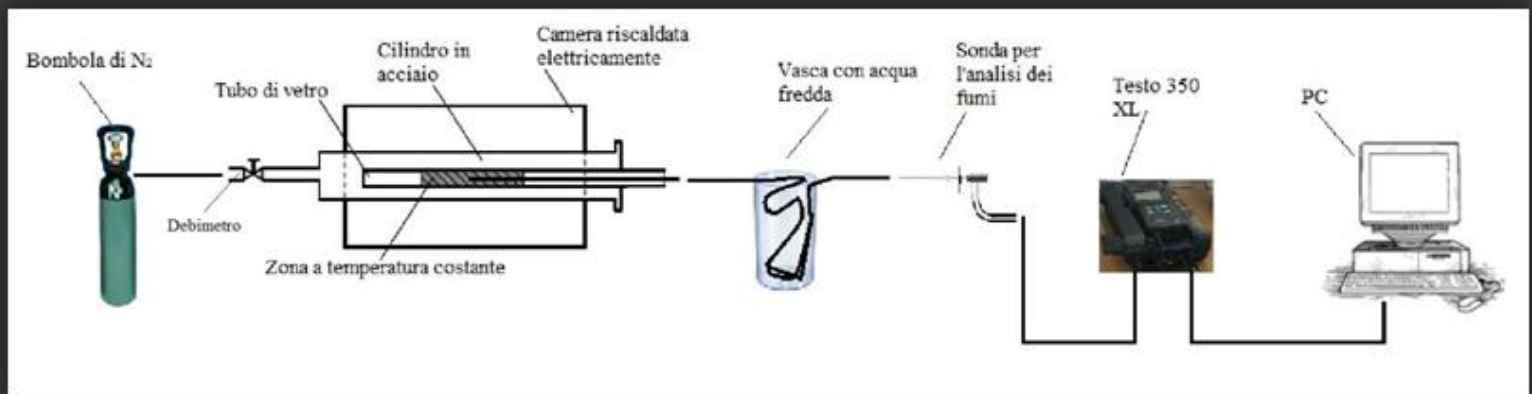
- Trattamento termico (dissociazione molecolare, distruzione termica del rifiuto)
- In generale tratto CSS e non rifiuto tal quale → Farla sul FCW è risultato ancora più interessante
- Temperature 500-700°C (900°C nel caso di pirolisi veloce)
- Assenza di O_2 (ed aria) (no ossidazione ma processo termico)
- Prodotti (vettori energetici) ottenuti: (% riferite alla pirolisi convenzionale)
 1. Solido (char pirolitico) 44%
 2. Liquido (tar) 21% (frazione condensabile del gas di pirolisi)
 3. Gas (pirol-gas) 35%

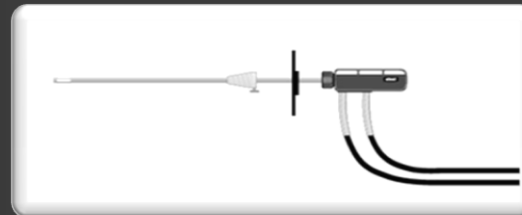


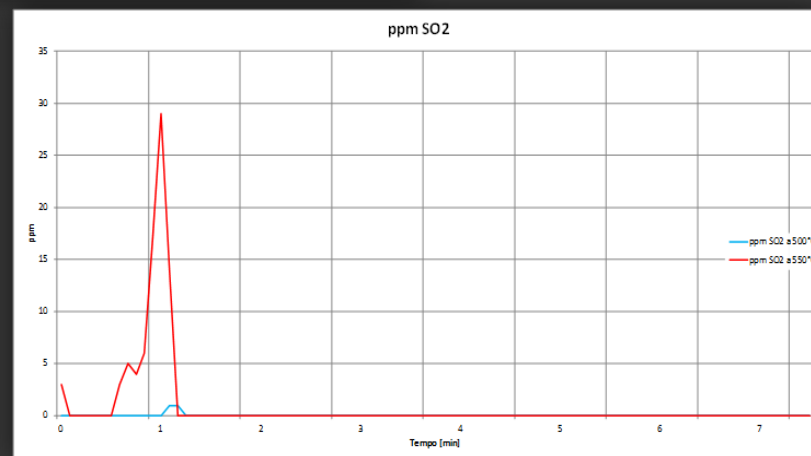
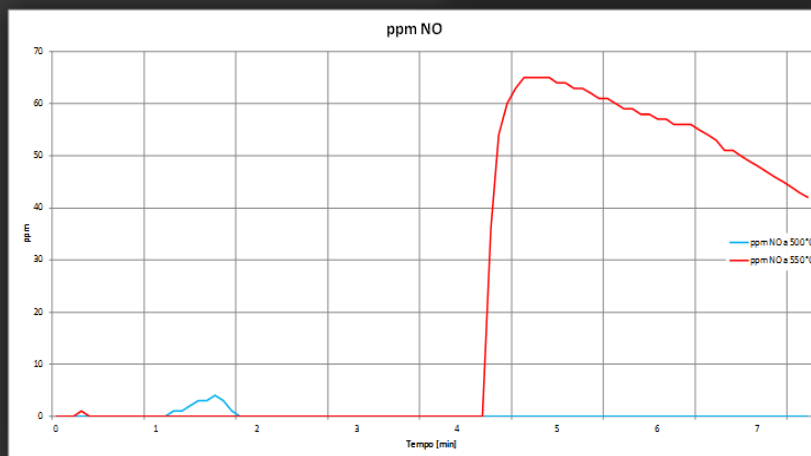
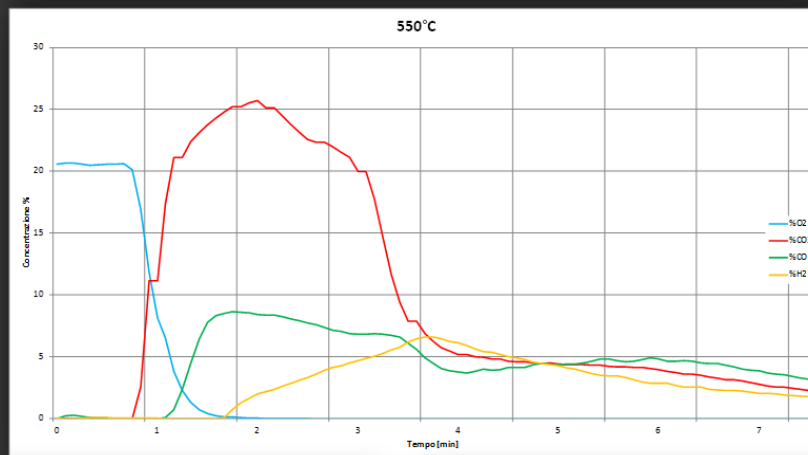
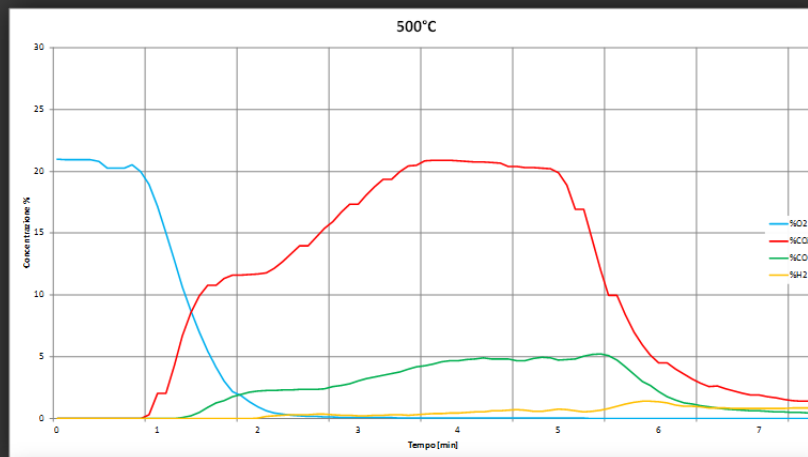
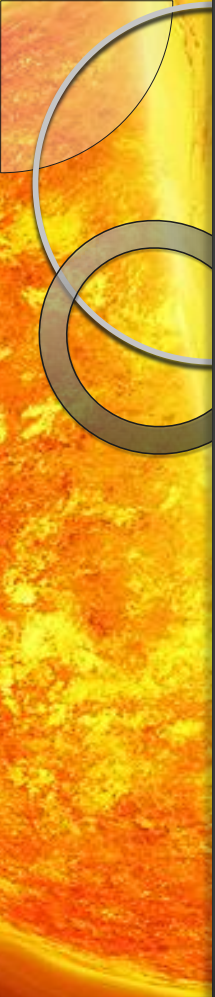
- Pirolisi FCW (pochi studi a riguardo) → importante avere dati sperimentali

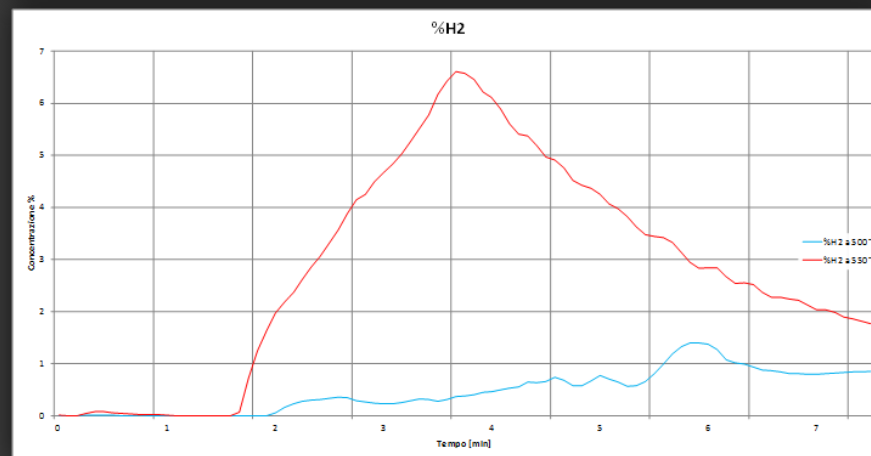
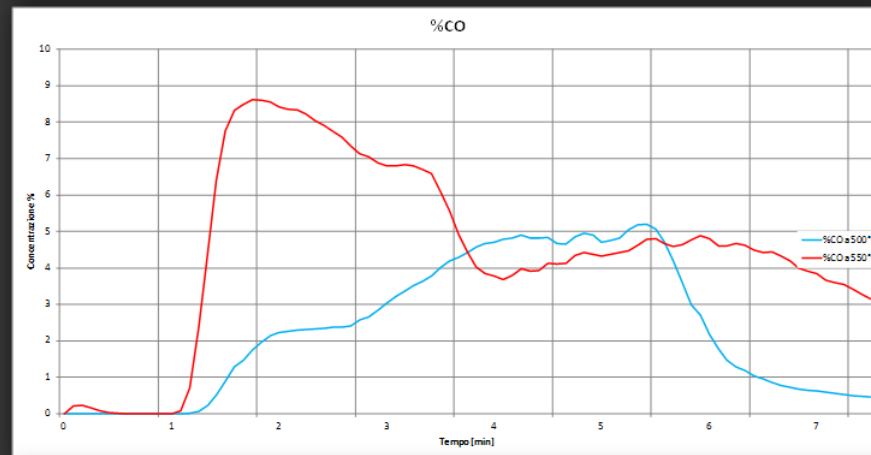
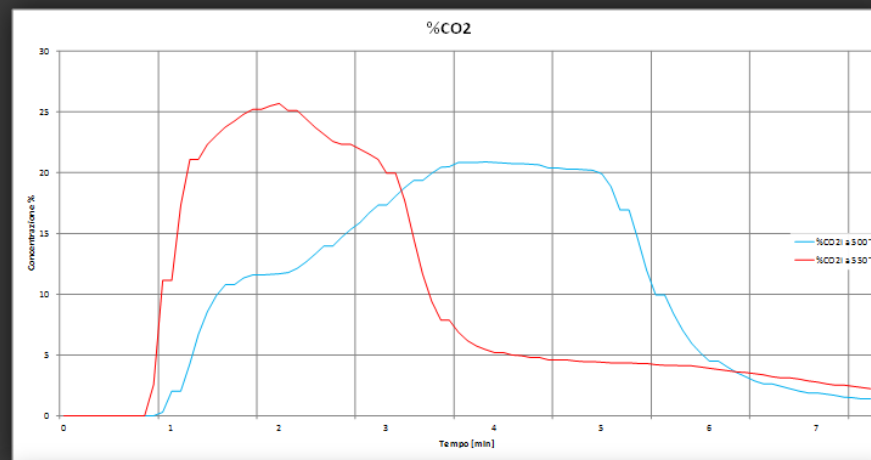
Pirolisi del Food Court Waste

- Bilancia analitica
- Reattore tubolare a letto fisso (del tipo discontinuo)
- Bombola di gas (contenente azoto N_2)
- Debimetro per la misura della quantità di N_2 in ingresso dal sistema
- Tubo per il trasporto della frazione volatile dei prodotti della pirolisi
- Vasca per il raffreddamento del gas prodotto
- Sonda per l'analisi dei gas incondensabili generati
- Testo 350 XL per l'interpretazione dei dati
- PC per la visualizzazione e memorizzazione dei risultati









Conclusioni

- Nascita di un nuovo rifiuto che non ha nulla a che fare con il rifiuto alimentare usuale per le modalità con le quali è generato
- Il materiale celluloso (carta e cartone) detiene la partecipazione maggiore (55,12 %) ,poi a seguire abbiamo il rifiuto organico (25,18 %) e poi la plastica (18,92 %)
- È possibile individuare un PCI medio di circa 18 MJ/kg
- In base al PCI calcolato, il FCW è stato ritenuto adatto ad essere valorizzato termicamente (il rifiuto è risultato interessante), si è dunque proceduto al trattamento del rifiuto tramite pirolisi (solo il 25% del rifiuto è un residuo alimentare dunque si presta male ai processi che normalmente vengono applicati al rifiuto alimentare)
- Dai 500° in poi si è visto che il materiale reagiva bene ai processi termici (nella variazione della massa dal confronto tra i vari grafici ottenuti è possibile riscontrare il tipico andamento descritto in letteratura (essiccazione, volatilizzazione ed stabilizzazione) tale andamento è sensibilmente più marcato per le prove svolte a partire da una temperatura di 500°C) quindi la pirolisi è stata sviluppata a partire da tale temperatura
- In base ai campioni di residuo solido ottenuti alla fine delle prove è stato possibile notare che a partire dalla temperatura di 500°C abbiamo ottenuto un solido che possiede le caratteristiche di un prodotto che ha reagito bene a trattamento termico per quanto riguarda il colore e la consistenza
- Per una temperatura di 300°C non abbiamo una grande variazione della massa (anche se la prova svolta ha avuto una durata di 1 ora) abbiamo ottenuto una massa residua di circa il 73% rispetto a quella iniziale. Per la prova svolta a 500°C è stata ottenuta una massa residua media pari al 28% di quella iniziale, per la prova ad 800°C è stata ottenuta una massa pari al 21% (durata prova 11 minuti) di quella iniziale passando da 12,5 g a 2,7 g
- La variazione più importante, di circa 2 grammi al minuto, avviene per una temperatura di 800°C dopo un tempo di circa 4 minuti. Mentre per la prova a 300°C la massa è stata ridotta di circa 0,1 grammo al minuto al massimo ed il picco è stato registrato dopo circa 31 minuti.

- 
- Sono stati riportati su un grafico $1/T - \ln k$ i valori ottenuti per ciascuna prova ed è stata generata una linea di tendenza per tali valori con relativa equazione ($y = -3704,6x + 4,3993$). All'aumentare di $1/T$ (cioè al decrescere della temperatura) ottengo valori sempre minori di $\ln k$ ovvero valori sempre minori della variazione massima della massa nel tempo. È stata ricavata una energia di attivazione per il materiale FCW di 30,8 kJ/mol
 - Durante le prove svolte in laboratorio è stata notata la riduzione della concentrazione di ossigeno all'interno del gas partendo da un valore del 21% fino ad arrivare ad un valore nullo con velocità maggiore nella prova svolta a temperatura maggiore
 - I composti misurati, CO_2 , CO ed H_2 , partendo da un valore nullo, iniziano ad aumentare prima nella prova svolta a 550°C rispetto a quella a 500°C
 - La temperatura più alta favorisce la formazione di CO_2 e la concentrazione massima ha un 5% in più in percentuale nella prova a 550°C, tale concentrazione la otteniamo dopo circa 2 minuti dall'inizio della prova contro i 4 minuti in cui è presente il picco nella prova a 500°C. La concentrazione di CO_2 arriva fino ad un valore massimo del 21% nella prova a 500°C contro il 26% raggiunto nella prova a 550°C
 - Il picco di CO nella prova a temperatura maggiore presenta valori maggiori di circa il 4% in più rispetto alla prova a 500°C. Il picco della concentrazione di CO nella prova a 550°C lo ritroviamo dopo circa 2 minuti dall'inizio della prova e presenta valori del 9% mentre a 500°C presenta valori del 4% e lo ritroviamo dopo circa 5 minuti
 - A temperature maggiori ottengo una concentrazione di H_2 maggiore. La concentrazione di H_2 ha un 5% in più a 550°C rispetto alla prova a 500°C, il picco (con valore del 6,5%) viene raggiunto dopo circa 4 minuti dall'inizio della prova rispetto ai 6 minuti in cui esso è stato ottenuto nella prova a 500°C (con valore dell' 1,5%)
 - Sono stati registrati valori più elevati delle concentrazioni di NO ed SO_2 nella prova a temperatura maggiore.



Sviluppi futuri

- Tutte le conclusioni ottenute da questo lavoro di tesi potranno essere implementate per poter poi essere applicate a livello industriale
- Con l'avanzare delle sperimentazioni riguardanti la pirolisi del materiale FCV sarà possibile individuare una temperatura di processo ottimale per ottenere il prodotto finale nella percentuale desiderata per quanto riguarda la ripartizione delle tre frazioni (S, L, G)
- Inoltre sarà possibile individuare una temperatura ottimale per quanto riguarda la minore percentuale ottenibile di composti corrosivi o che danneggiano le apparecchiature industriali
- Con ulteriori sperimentazioni inoltre sarà possibile introdurre tra i parametri di processo anche un catalizzatore per il migliore sviluppo delle reazioni pirolitiche, sarà possibile definire il migliore tra i catalizzatori in commercio e le modalità di utilizzo dello stesso all'interno del processo.