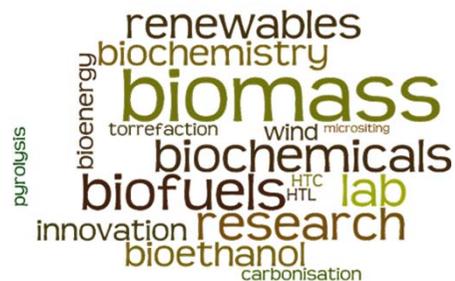




RE-CORD

*La carbonizzazione: una tecnologia innovativa
per lo stoccaggio di carbonio nel suolo*



Renato Nistri

RE-CORD

*Renewable Energy Consortium for
Research and Development
Florence, Italy*



RE-CORD: Chi siamo

- ✓ Public-private no profit research center
- ✓ participated by the Univ. of Florence
- ✓ focused on R&D in Biomass / Bioenergy / Bioproducts



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

MEMBERS

Public

- Univ. of Florence
 - *CREAR* – Interdepartmental Center led by the Industrial Engine.Dept.
 - *Montepaldi* –Univ. Special Farm.
- Pianvallico
 - Municipalities of Scarperia & San Piero and Borgo San Lorenzo (Florentine Metropolitan area).*

Private

- Spike Renewables
 - Engin. company specialized in energy projects.*
- Bioentech
 - Innovative Start-up on thermochem.conversion.*
- ETA-Florence
 - Communication, Dissemination, Intern.projects.*



RE-CORD: Chi siamo



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE



President of
RE-CORD

Prof. David
Chiaramonti

Director of
CREAR

Prof. Francesco
Martelli



Principali attività



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

- **Fast Pyrolysis** (use in CHP and Heat system)
- **Pyrolysis** (Intermediate/Catalytic and Slow-Carbonisation/Biochar)
- **Gasification** (fixed bed)
- **HTL e HTC** - Hydrothermal Conversion of biomass
- **Liquid Biofuels (road & aviation)** from lipids/VO/UCO
- **Lignocellulosic ethanol chain** and coproducts
- **Anaerobic Digestion**
- **Algae**: engineering of cultivation system and downstream processing into **biofuels and bioproducts**

Il biochar

Proprietà

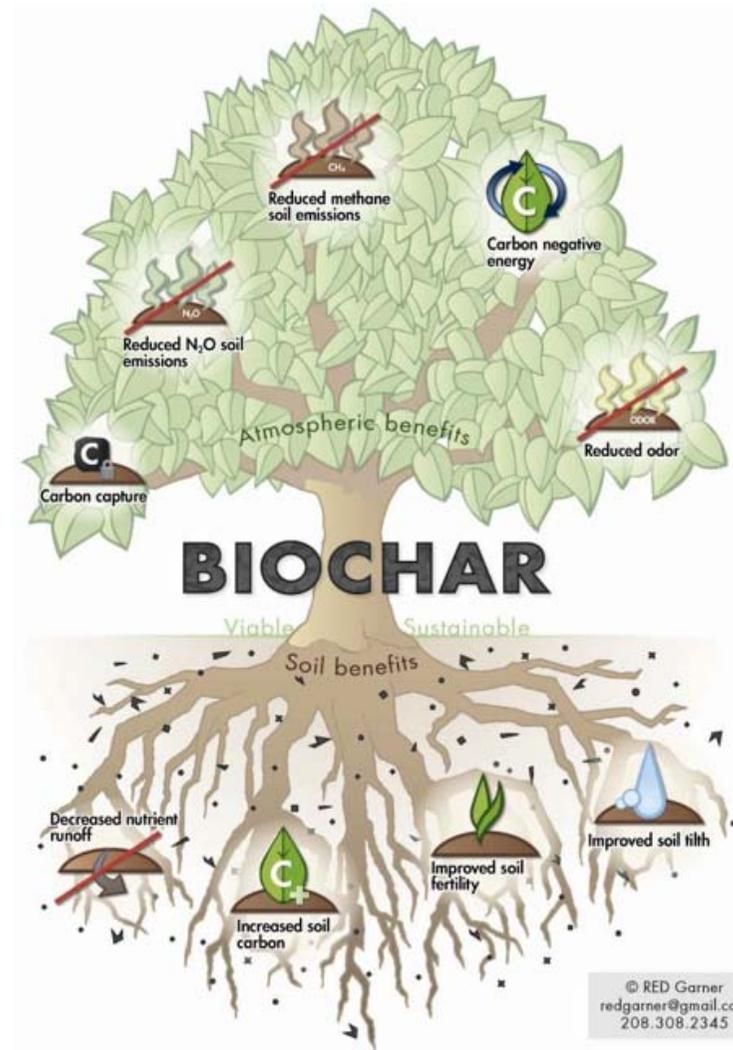


Cos'è il Biochar



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

- La pratica di convertire i residui agricoli in un prodotto che arricchisce il suolo intrappolando carbone è utilizzata da 2000 anni
- La produzione di biochar è una tecnologia economica, largamente applicabile e facilmente scalabile e rappresenta un potente strumento per combattere il riscaldamento globale
- Il biochar è un materiale solido ottenuto dalla carbonizzazione (pirolisi lenta o HTC) della biomassa che può essere aggiunto al suolo per:
 - Migliorarne le caratteristiche
 - Ridurre le emissioni di gas serra, sia evitando le emissioni di CH₄ dovute alla degradazione dei materiali organici, sia agendo sequestrando il carbonio dall'atmosfera e stoccandolo nel suolo



Proprietà del biochar



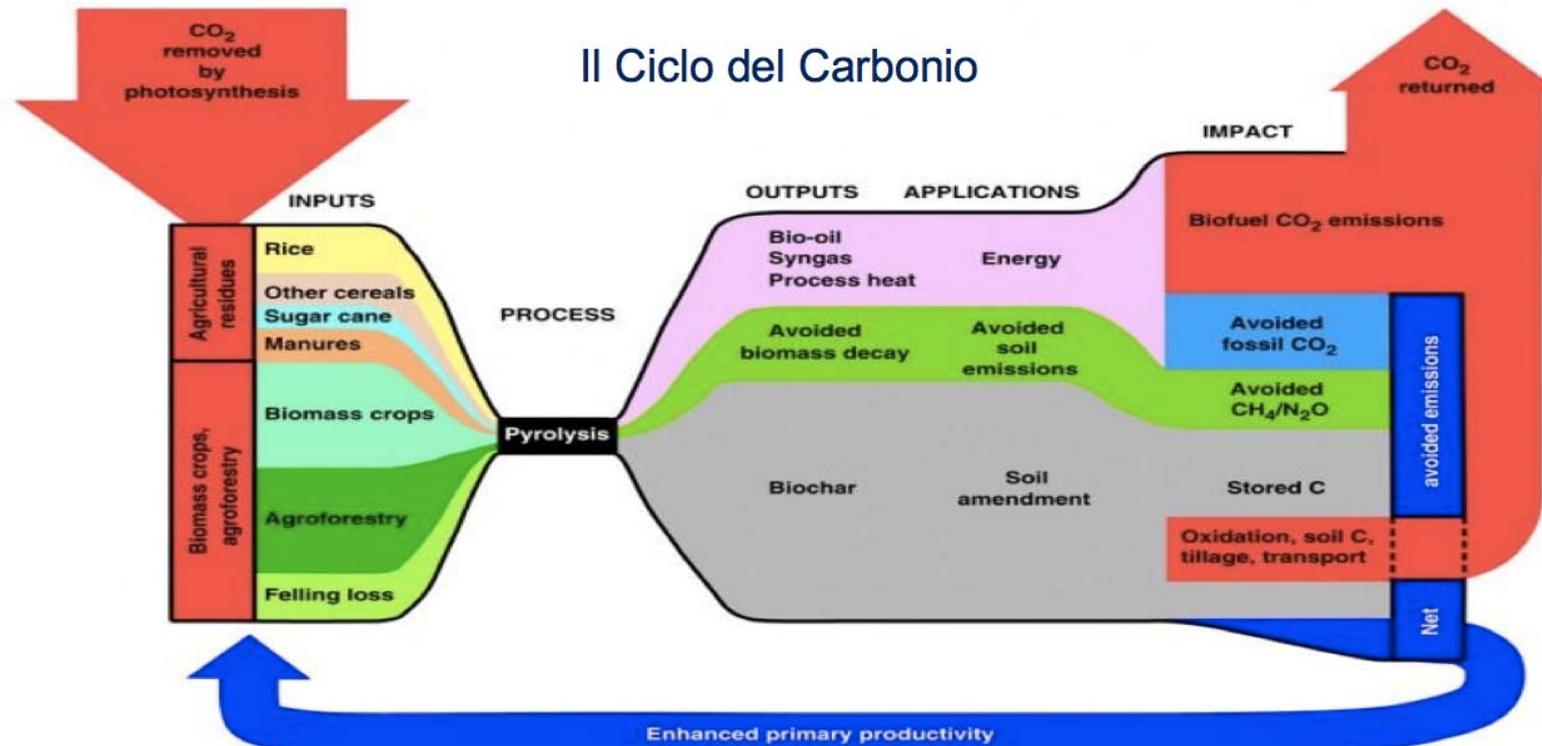
UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

- Il biochar è costituito da una grana fine di carbonio altamente porosa che aiuta i suoli a trattenere acqua e sostanze nutritive, arricchendo il terreno (*modifica degli allegati 2, 6 e 7 del decreto legislativo 29 aprile 2010, n. 75*)
- Il Biochar migliora anche la qualità e la quantità dell'acqua nel suolo: le sostanze nutritive rimangono nel terreno, mitigando l'effetto della lisciviazione nelle acque sotterranee, che causa inquinamento.
- Non è una fertilizzazione vera e propria: il carbonio quasi puro non viene impiegato dai microorganismi e non rientra nel ciclo di produzione dell'humus (come il compost).



Source: <http://www.biocharinternational.org/technology/feedstocks>

Il ciclo del carbonio



- Incorporare il biochar nel terreno costituisce un modo di stoccare CO_2 in modo stabile per centinaia di anni e fornisce un contributo alla decarbonizzazione dell'atmosfera.



Le tecnologie di conversione

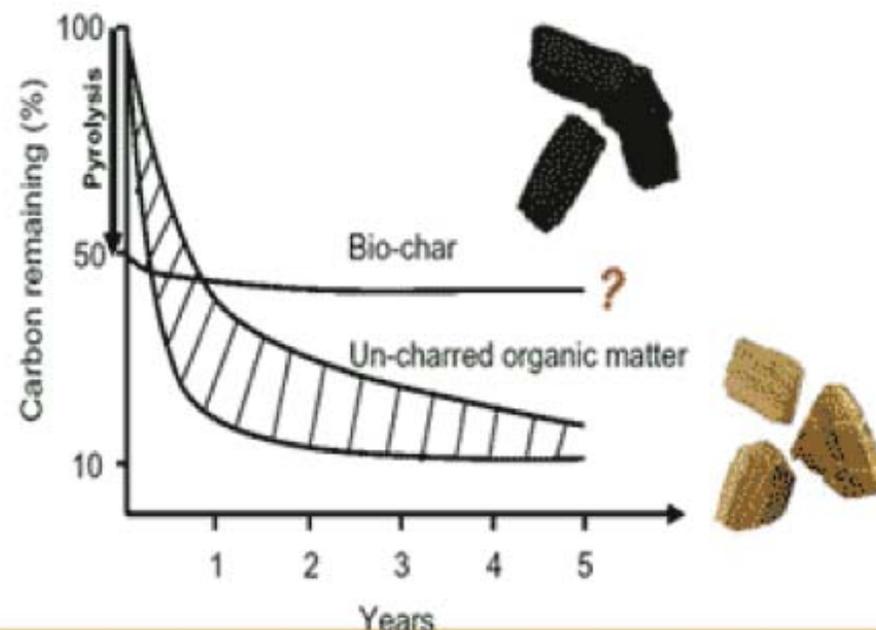


Produzione Biochar



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

- Il biochar è prodotto attraverso il processo di pirolisi o gassificazione.
- Contestualmente al biochar, si ottiene dal processo un olio (bio-olio) ed un gas che possono essere utilizzati come combustibili, fornendo energia pulita e rinnovabile.
- La produzione contemporanea di Biochar e bioenergia può aiutare a mitigare il cambiamento climatico globale, riducendo l'uso dei combustibili fossili e sequestrando il carbonio nel suolo.

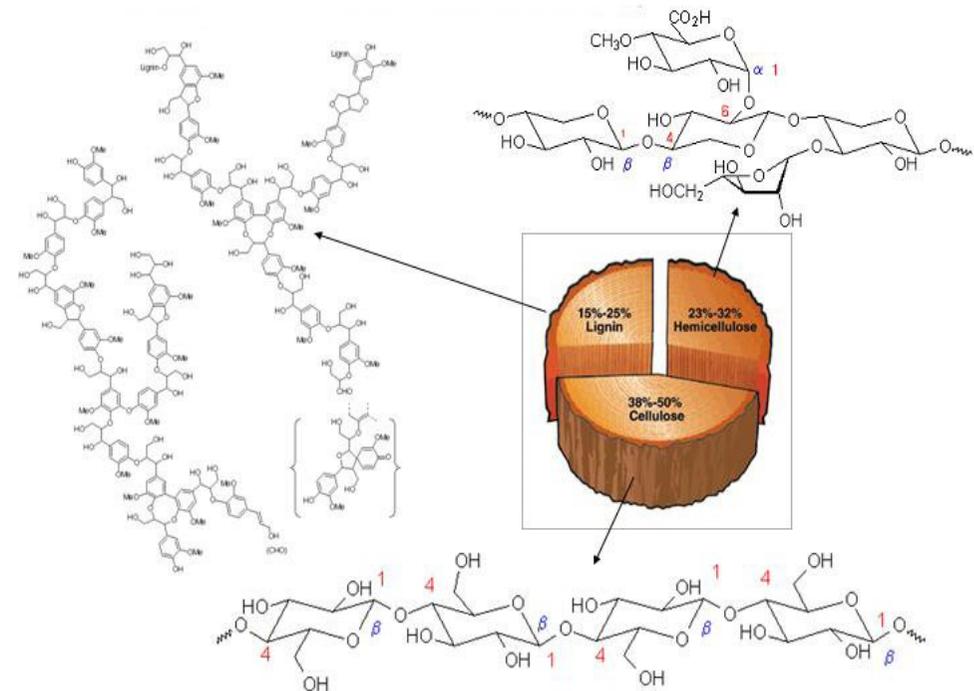


La conversione termochimica della biomassa



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

- L'emicellulosa gassifica a 250° – 300° C
- La cellulosa si scinde in char e volatili tra 300 – 450° C
- La lignina si scinde in char e volatili tra 300 – 750° C
- La volatilizzazione raffredda il residuo solido, ma i gas bruciano e generano calore
- L'ossigeno può reagire con il char rimanente per fare CO_2 , H_2O , ceneri e ulteriore calore



Pyrolysis Stages

<i>Temperature</i>	<i>Process (Overlap)</i>	<i>Major Products</i>	<i>Heat</i>
<200°C	<i>Drying</i>	<i>H₂O</i>	<i>IN</i>
230°C-250°C	<i>Depolymerization</i>	<i>Acetic acid, Methanol, CO₂, CO</i>	<i>IN</i>
250°C-280°C	<i>Torrefaction</i>	<i>Extractives, CO₂, CO</i>	<i>IN</i>
280°C-500°C	<i>Devolatilization</i>	<i>Organics, Tars, CO₂, CO</i>	<i>OUT</i>
500°C-700°C	<i>Dissociation/Carbonization</i>	<i>CO, H₂</i>	<i>IN</i>
>700°C	<i>Gasification</i>	<i>H₂, CO</i>	<i>IN</i>

La Pirolisi: Effetto del tempo di residenza dei vapori sulla formazione dei prodotti



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

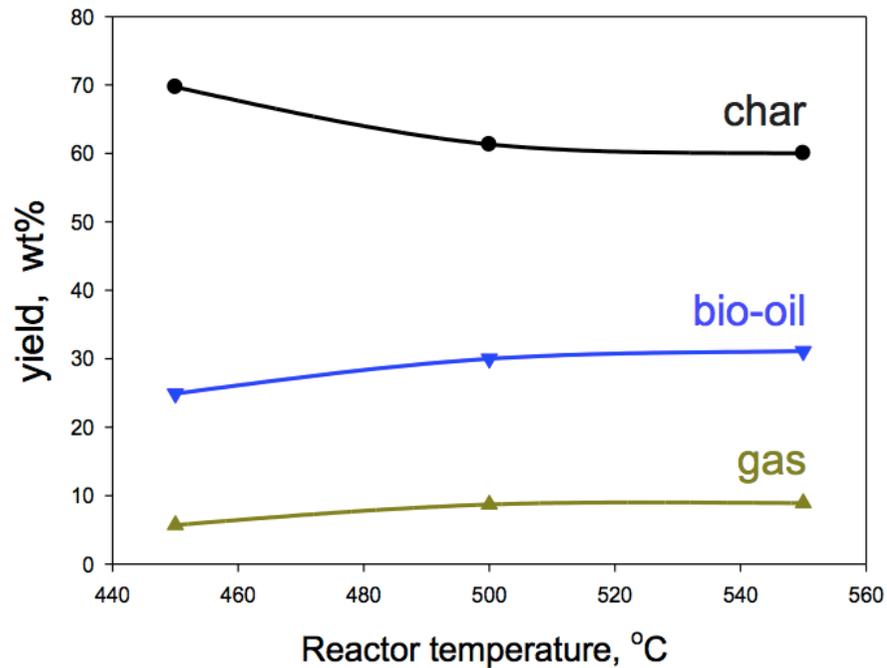
Processo	liquido (olio)	solido (char)	gas (syngas)
FAST PYROLYSIS Temp. moderata ($\approx 500^\circ \text{C}$), breve tempo residenza vapori caldi (< 2 sec)	75% (25% H_2O)	12%	13%
INTERMEDIATE PYROLYSIS Temperatura moderatamente bassa, moderato tempo residenza vapori caldi	50% (50% H_2O)	25%	25%
SLOW PYROLYSIS Temperatura moderatamente bassa, lungo tempo di residenza dei vapori	30% (70% H_2O)	35%	35%
GASIFICATION Temperatura alta ($> 800^\circ \text{C}$), lungo periodo di residenza dei vapori	5% (catrame + H_2O)	10%	85%

La Pirolisi: Effetto del tempo di residenza dei vapori sulla formazione dei prodotti

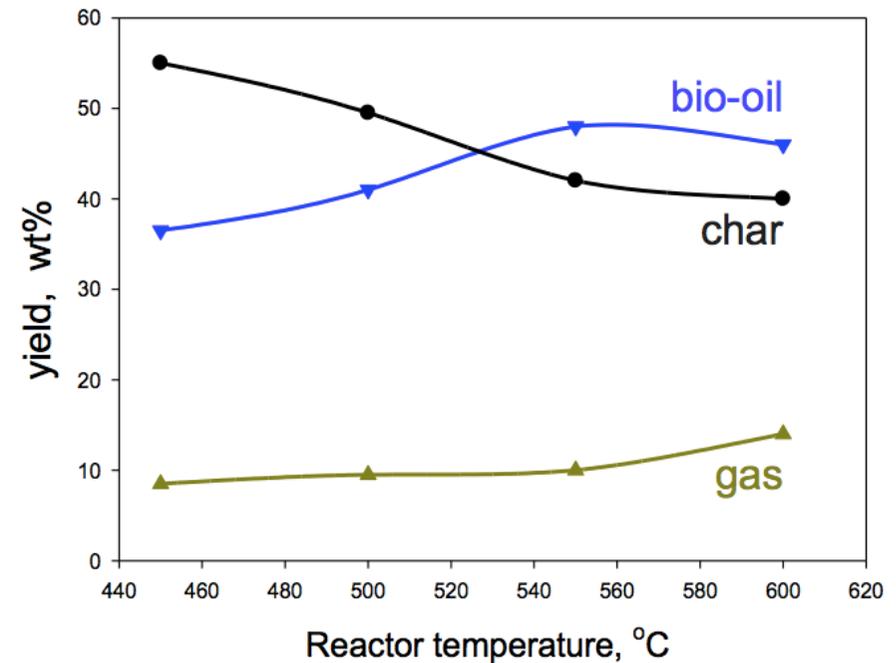


UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

1.8 s vapor residence time



0.4 s vapor residence time





Tecnologie e Processi



La Pirolisi: Parametri che influenzano la resa di carbone



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Contenuto di cellulosa, emicellulosa, lignina e ceneri

Temperatura di processo _____ contenuto di sostanze volatili

Heating rate _____ contenuto di carbonio fisso, rottura delle fibre

Tempo di residenza ____ contenuto di carbonio fisso, economicità del processo

Pressione di processo _____ contenuto di carbonio fisso, calore di reazione

Umidità (in funzione della pressione) _____ contenuto di carbonio fisso

Pezzatura _____ contenuto di carbonio fisso, tempi di residenza

Metodo di riscaldamento

$$\eta_c = \frac{m_{char}}{m_{bio}}$$

Impianti tecnologici: modalità di funzionamento



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

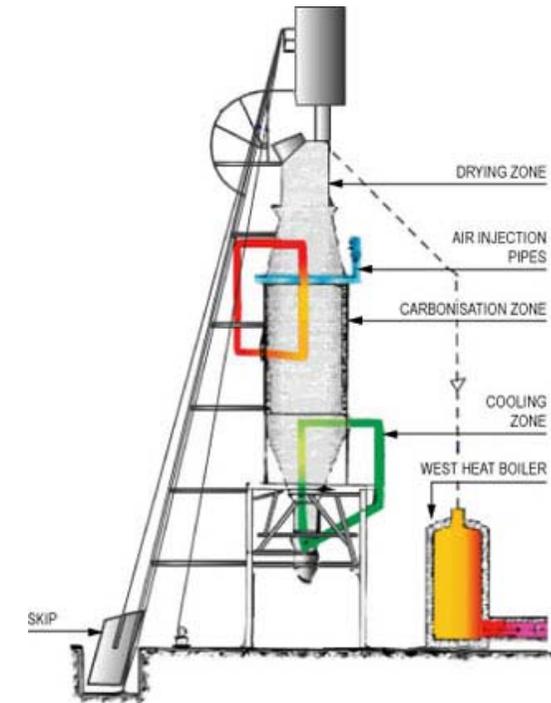
Batch



Semi-batch



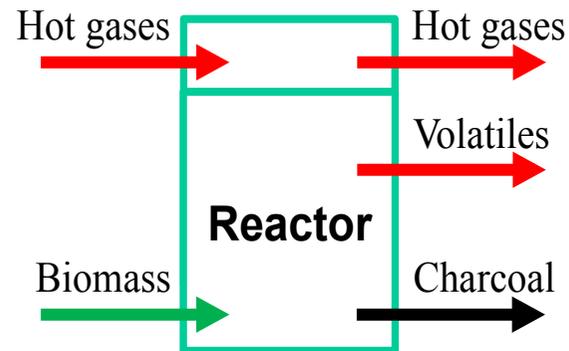
Continuo



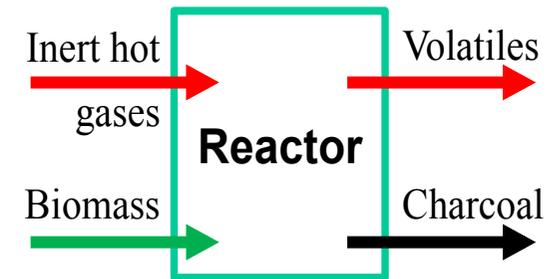
- **Funzionamento in CONTINUO**
- Automazione (costo manodopera elevato in EU)
- Reattore di dimensioni minori a parità di capacità
- Pezzatura + Sezioni alimentazione e scarico complesse



Allothermal



Hot gases



Configurazione autotermica

- Schema di processo più semplice – complessità Ossidazione Parziale in pirolisi
- Idoneo per impianti di piccola taglia (costi minori)
- Buona distribuzione del calore all'interno del reattore, se di piccola taglia

Potenziali fonti di Biochar



Source: McLaughlin, Anderson, Shields & Reed (2009). *All Biochars Are Not Created Equal...* terrapreta.bioenergylists.org

<u>Type => Issue</u>	<u>Incidental</u>	<u>Traditional</u>	<u>Gasifier</u>	<u>Other Modern Industrial Processes</u>	
<u>Application</u>	<u>Fire Residual</u>	<u>Lump Charcoal</u>	<u>Biomass to Energy</u>	<u>By or Co-product</u>	<u>Sole product</u>
<u>Description (Highly generalized)</u>	<u>Fireplace Forest fire Incineration</u>	<u>Primitive kilns</u> <u>Modern kilns</u>	<u>Downdraft</u> <u>Updraft</u> <u>Top-Lit UpDraft (TLUD)</u>	<u>Traditional retort</u> <u>Specialized retort</u> <u>Fast Pyrolysis</u>	<u>Biocarbon for energy</u> <u>Biochar for soil</u> <u>Bio-Gas & Bio-Oil</u>
<u>Oxygen?</u>	<u>Oxic - Uncontrolled</u>	<u>Oxic = limited oxygen and Anoxic = no oxygen</u>	<u>Oxic</u>	<u>Anoxic (usually)</u>	<u>Anoxic and Oxic</u>
<u>Commercial for biochar?</u>	<u>No. Basically destructive.</u>	<u>Yes. Established product – for cooking</u>	<u>Biochar is NOT the primary objective.</u>	<u>Initial efforts & biochar is NOT the primary goal</u>	<u>Initial efforts</u>



Opportunità

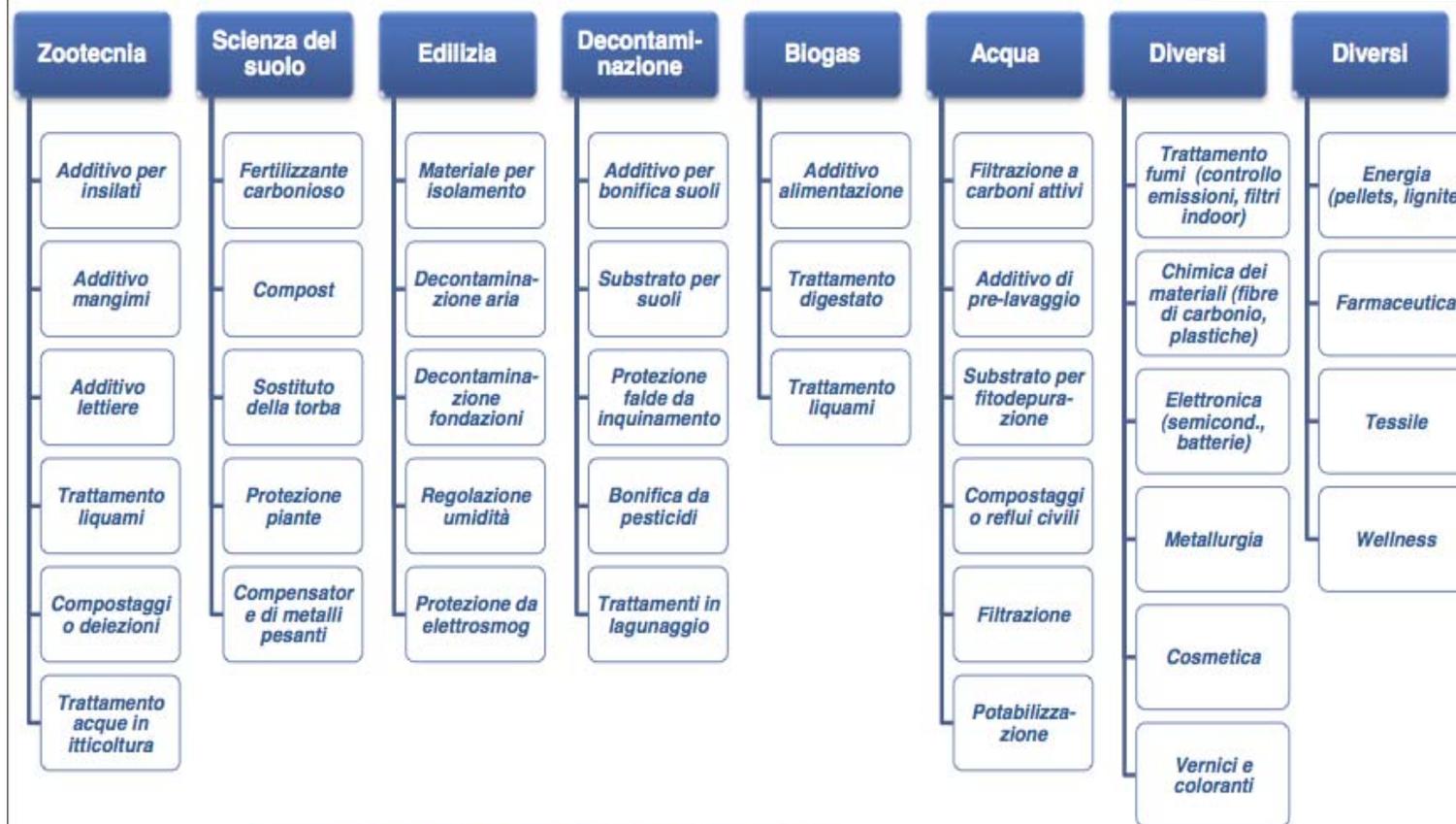


- 12% è il potenziale teorico di riduzione delle emissioni totali di CO₂, equivalente al sequestro di 2,2 Gigatons al 2050
- Miglioramento della fertilità dei terreni, incremento della produttività colturale, salvaguardia dei terreni agricoli, riduzione del ricorso a fertilizzanti chimici
- Miglioramento dell'igroscopicità dei terreni, diminuzione del dilavamento dei nutrienti con aumento della loro disponibilità per le colture, salvaguardia delle falde acquifere
- Utilizzo sostenibile di scarti agricoli (biomasse di origine vegetale ed animale)
- Possibilità di produzione di bioenergia a minimo impatto ambientale
- Riduzione della deforestazione grazie al recupero ed alla refertilizzazione di terreni degradati
- Capacità di rimozione di metalli pesanti da terreni e/o acque

Applicazioni commerciali del Biochar



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE



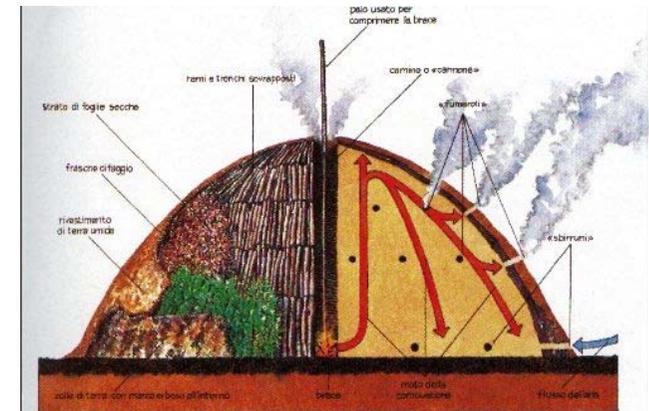
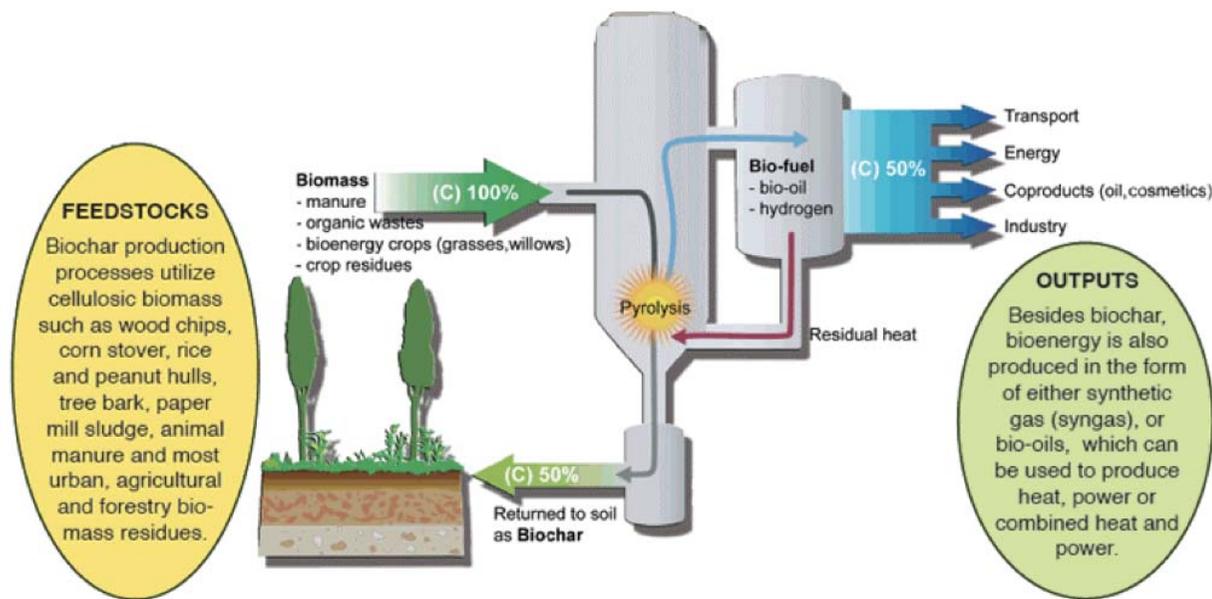
Fonte: HP Schmidt in Ithaka journal 112012 – pag 286-289

Tecnologie per la produzione di Biochar

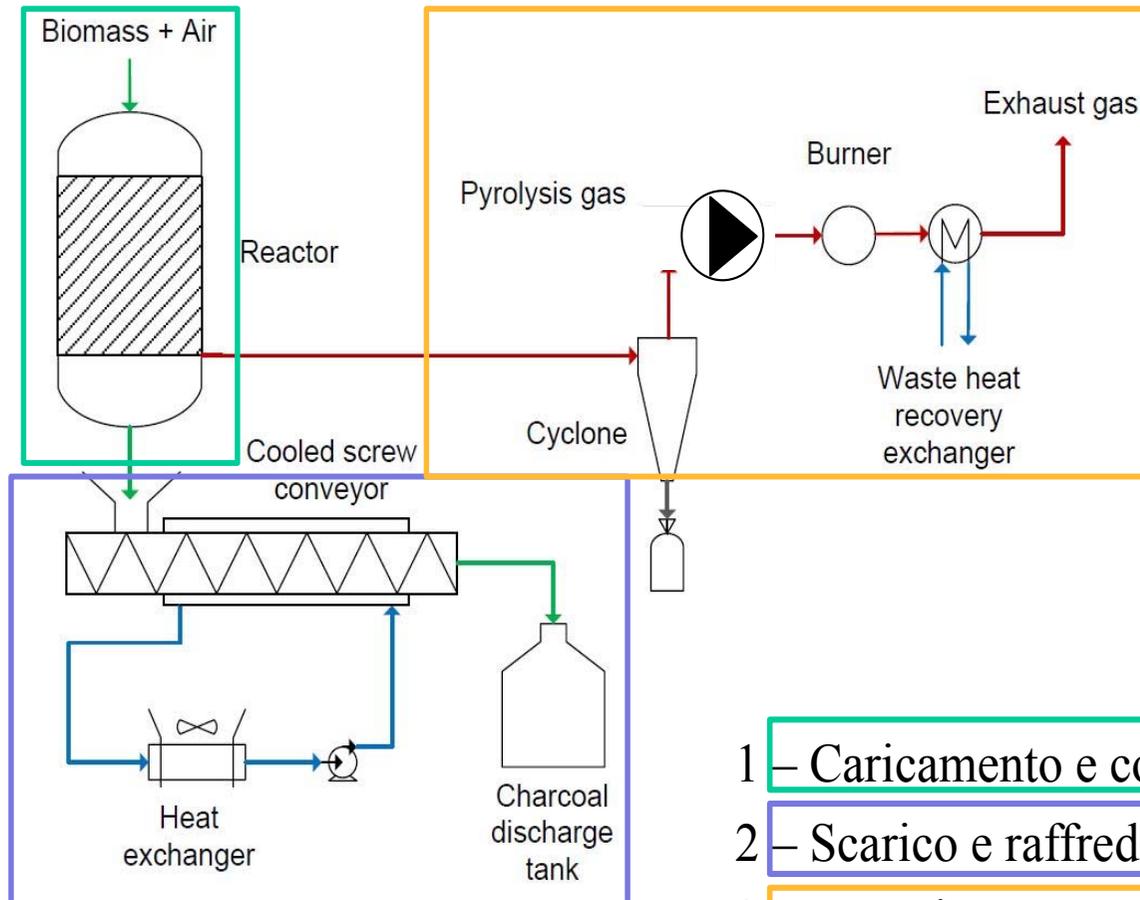


UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

- Gli impianti per produrre Biochar comprendono necessariamente interi sistemi integrati. Questi metodi possono produrre, insieme al biochar, energia pulita in forma di gas o di olio.
- Tecnologia poco costosa, ampiamente applicabile e rapidamente scalabile.



Schema di impianto ossidativo



- 1 – Caricamento e conversione della biomassa;
- 2 – Scarico e raffreddamento;
- 3 – Estrazione e combustione dei gas.

Caratteristiche impianto ossidativo



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

- Continuous
- Oxidative reactor
- Autothermal heating method
- Opportunity for automation
- 50 kg/h (ur 13%)
- $\eta_c = 28\%$ (db) $\rightarrow \eta_c = 24\%$ (real)
- Possibility for heat recovery
- ER 0,18 (ER gasifier 0,25 - 0,4)
- Transportable Pilot Plant
- Simplified Plant



Carbonization tests – char analysis			
		TEST 1	TEST 2
Moisture	%wt ad	4,04	4,26
Volatile matter	%wt db	26,00	6,46
Ash	%wt db	1,44	0,87
Fixed Carbon (calc.)	%wt db	72,56	92,67
HHV ad	MJ/kg	28,06	30,32



Biochar da digestato



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Descrizione campione: **Digestato t.q.**

Il campione si presenta di pezzatura eterogenea, di diverse dimensioni e materiale.

Parametri	Valore	Unità	Norma
Umidità	15,2	wt% wb	UNI EN 14774-3
Ceneri	13,8	wt% db	UNI EN 14775
Analisi elementare			
C	46,2	wt% db	UNI EN 15104
H	5,32	wt% db	UNI EN 15104
N	1,5	wt% db	UNI EN 15104
O*	32,84	wt% db	calcolato
S	0,3	wt% db	Metodo interno
Ca	0,06	wt% db	UNI EN 15290
Mg	0,02	wt% db	UNI EN 15290
K	0,06	wt% db	UNI EN 15290
P	0,04	wt% db	UNI EN 15290
Potere calorifico superiore	18.979	kJ/kg db	UNI 14918
Potere calorifico inferiore	14.814	kJ/kg wb	UNI 14918

Descrizione campione: **Digestato carb 450°C x 60'**

Parametri	Valore	Unità	Norma
Umidità	1,6	wt% wb	UNI EN 14774-3
Ceneri	31,5	wt% db	UNI EN 14775
Analisi elementare			
C	55,4	wt% db	UNI EN 15104
H	1,84	wt% db	UNI EN 15104
N	3,4	wt% db	UNI EN 15104
O*	2,82	wt% db	calcolato
S	0,4	wt% db	Metodo interno
Ca	1,6	wt% db	UNI EN 15290
Mg	0,5	wt% db	UNI EN 15290
K	1,4	wt% db	UNI EN 15290
P	1,1	wt% db	UNI EN 15290
Potere calorifico superiore	20.020	kJ/kg db	UNI 14918
Potere calorifico inferiore	19.290	kJ/kg wb	UNI 14918

Tabella riassuntiva

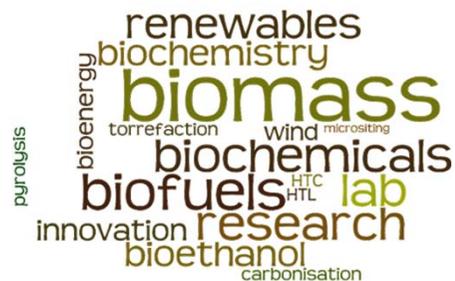
		Digestato t.q.	Digestato torr. 240 °C (60')	Digestato torr. 260 °C (60')	Digestato carb 450 °C (60')	Cippato*	Fertilizzante 1 (NPK)	Fertilizzante 2 (NP)	Ammendante
Ceneri	wt% db	13,8	17,2	19,9	31,5	3,2	-	-	-
Ossigeno	wt% db	32,84	21,32	16,93	2,82	39,8	-	-	-
Azoto (N)	wt% db	1,5	3,0	3,2	3,4	0,5	5	7	1,5
Fosforo (P)	wt% db		0,6	0,6	1,1	0,03	10	14	-
Potassio (K)	wt% db		0,9	0,4	1,4	0,2	15	-	-
Zolfo (S)	wt% db	0,3	0,4	0,3	0,3	0,1	5,6	-	-
Calcio (Ca)	wt% db	0,6	1,1	1,2	1,6	0,47	-	11,44	-
Magnesio (Mg)	wt% db		0,4	0,4	0,5	0,07	-	-	-
Δm			1,24	1,44	2,28	-	-	-	-
HHV	kJ/kg db	18.979	19.288	20.973	20.020	19.094	-	-	-
HHV daf	kJ/kg db	21.778	23.285	26.182	29.232	19.725	-	-	-

* dati da <http://www.ieabcc.nl/>



RE-CORD

***La carbonizzazione: una tecnologia innovativa
per lo stoccaggio di carbonio nel suolo***



Renato Nistri

RE-CORD

*Renewable Energy Consortium for
Research and Development
Florence, Italy*

