



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo e caratterizzazione di membrane ceramiche e studio di supporti  
ceramici per l'abbattimento degli inquinanti nei fumi di combustione della  
biomassa solida lignocellulosica

*C. Amelio, L. Mannarino, S. Fassina, V. Naticchioni, G. Porotto, G. Cuccuru*



FN S.p.A.  
NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

Report RdS/2012/292

SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI MEMBRANE CERAMICHE E STUDIO DI SUPPORTI CERAMICI PER  
L'ABBATTIMENTO DEGLI INQUINANTI NEI FUMI DI COMBUSTIONE DELLA BIOMASSA SOLIDA  
LIGNOCELLULOSICA

C. Amelio, L. Mannarino, S. Fassina, V. Naticchioni, G. Porotto, G. Cuccuru (FN S.p.A)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione locale di energia da biomasse e scarti

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli , ENEA

Si ringraziano in modo particolare per la fattiva collaborazione il Dr. Marco Alvisi e l'ing. Giovanni Stoppiello, ENEA.

## Indice

<b>Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>1. Ottimizzazione del processo di fabbricazione di supporti ceramici per membrane inorganiche selettive (Fase A)</b>	<b>4</b>
1.1 Ricerca bibliografica	4
1.2 Attività sperimentali	11
1.2.1 Premessa	11
1.2.2 Attività svolte	12
1.3 Conclusioni	44
<b>2. Messa a punto del processo di fabbricazione di supporti ceramici per dispositivi catalitici di abbattimento (Fasi B e C)</b>	<b>46</b>
2.1 Stato dell'arte e prime prove sperimentali (Fase B)	46
2.1.1 Premessa	46
2.1.2 Normativa ambientale di settore	48
2.1.3 Le emissioni nei processi di conversione energetica delle biomasse	52
2.1.4 Tecniche di abbattimento degli inquinanti nei fumi	56
2.1.5 Stato dell'arte sui sistemi filtranti	60
2.1.6 Individuazione di un possibile supporto ceramico	67
2.1.7 Attività sperimentali e conclusioni di fattibilità	73
2.2 Attività sperimentali (Fase C)	76
2.2.1 Premessa	77
2.2.2 Ricerca bibliografica	78
2.2.3 Attività svolte	81
2.3 Conclusioni (Fasi B e C)	93
<b>ALLEGATI</b>	
ALLEGATO 1 Bibliografia fase A	I
ALLEGATO 2 Bibliografia fase B e fase C	VI
ALLEGATO 3 Analisi di caratterizzazione dei supporti realizzati per la Fase B	IX

## Introduzione

Il presente documento si riferisce alle attività svolte dalla FN S.p.A. nell'ambito della collaborazione con ENEA che prevede lo svolgimento di una ricerca dal titolo: *“Sviluppo e caratterizzazione di membrane ceramiche e studio di supporti ceramici per l’abbattimento degli inquinanti nei fumi di combustione della biomassa solida lignocellulosica”*. La collaborazione, inserita nel più ampio Accordo di Programma MSE-ENEA e più precisamente nel Piano Annuale di realizzazione 2011, è relativa al Progetto 2.1.2 *“Studi sulla produzione locale di energia da biomasse e scarti”* con particolare riferimento all'obiettivo B "Ottimizzazione di processi chimico fisici di abbattimento degli inquinanti e di upgrading del biogas a biometano" punto B3: *“Sviluppo e caratterizzazione di membrane ceramiche”* e punto B5 "Studio delle emissioni di inquinanti da impianti di combustione alimentati con biomasse solide".

Relativamente al sopracitato obiettivo, le attività sono state condotte sviluppando i seguenti temi:

- per il punto B3, messa a punto di un processo per la formatura di supporti ceramici microporosi per membrane inorganiche selettive per la separazione della CO<sub>2</sub> nel biogas (capitolo 1 del presente documento);
- per il punto B5, ricerca sullo stato dell’arte e realizzazione di supporti ceramici per dispositivi di abbattimento degli inquinanti nei fumi di combustione dei cogeneratori a biomassa solida lignocellulosica (capitolo 2 del presente documento).

Le attività svolte dalla FN sono state di studio, di ricerca e sperimentali con le finalità seguenti.

- Per l'upgrading del biogas a biometano e la conseguente separazione della CO<sub>2</sub> (punto B3), realizzazione di un prototipo di supporto ceramico multistrato per membrane inorganiche selettive idoneo alla deposizione del film selettivo con funzione di membrana. Sulla base dei risultati ottenuti nel corso dell'annualità PAR precedente, è stato ottenuto il prototipo finale in forma piana (dischetti di diametro circa 40 mm e spessore circa 1 mm) con dimensioni tali da poter essere testato per le prove funzionali di separazione gas presso il Centro ENEA di Brindisi Sez. Tecnologie e processi di trattamento e rivestimento dei materiali. In parallelo è stato realizzato un prototipo dello stesso materiale ceramico in forma tubolare. Per lo svolgimento delle attività sperimentali sono state utilizzate le attrezzature di cui dispone FN per il processo, a partire dalle polveri ceramiche, di colatura su nastro e sinterizzazione.
- Per il trattamento dei fumi generati dal processo di combustione di biomasse lignocellulosiche (punto B5), FN è stata incaricata di studiare una possibile soluzione per la realizzazione di prototipi su scala di laboratorio (tubi di diametro 5-10 mm e lunghezza 30-40 mm) che possano funzionare

da supporti ceramici per dispositivi catalitici in grado di trattare efficacemente gli inquinanti emessi dal processo di combustione. A tale scopo, sono stati realizzati in scala laboratorio supporti in allumina di forma e dimensioni adeguate per essere testati da ENEA Centro di Saluggia tramite un dispositivo sperimentale appositamente realizzato.

Per ciascun punto/obiettivo, il lavoro è stato strutturato in tre Fasi e più precisamente:

- per il punto B3, Fase A dal titolo "Ottimizzazione di un processo per la formatura di supporti ceramici microporosi per membrane inorganiche selettive", trattata al capitolo 1 del presente documento;
- per il punto B5
  - Fase B dal titolo "Stato dell'arte dei supporti utilizzati nei dispositivi catalitici di abbattimento degli inquinanti nei fumi di impianti di combustione a biomassa, realizzazione di campioni preliminari di supporti ceramici"
  - Fase C dal titolo "Messa a punto del processo di formatura per la realizzazione di supporti ceramici per un dispositivo di abbattimento degli inquinanti nei fumi di impianti di combustione a biomassa e realizzazione di campioni da testare presso il C.R. ENEA Saluggia" trattate rispettivamente al capitolo 2 paragrafi 2.1 e 2.2 del presente documento.

Le tecniche di caratterizzazione utilizzate possono essere consultate in allegato 3.

Di seguito si riportano integralmente i contenuti dei report tecnico scientifici già elaborati dalla FN alla scadenza di ciascuna Fase di lavoro, integrati con le valutazioni conclusive e le prospettive future.

## 1. Ottimizzazione del processo di fabbricazione di supporti ceramici per membrane inorganiche selettive (Fase A)

### 1.1 Ricerca bibliografica

**Per i riferimenti bibliografici di questo capitolo si rimanda all'allegato 1.**

La ricerca ha avuto la finalità primaria di inquadrare lo stato dell'arte sui materiali e sulle relative tecniche di fabbricazione per la realizzazione di manufatti ceramici, sia allo stato di produzione consolidata con relativa disponibilità in commercio sia allo stato di prototipi sviluppati per la ricerca e l'innovazione, impiegati nella tecnologia di separazione gas tramite membrane a scopi di trattamento di processo/purificazione del Biogas o cattura della CO<sub>2</sub>.

Le membrane ceramiche, con molteplici forme e dimensioni in relazione al particolare impiego su impianti industriali, sono fabbricate a partire dalle polveri base tramite processi consolidati "al verde" (che conferiscono la forma ma che devono essere sempre necessariamente seguiti dal trattamento termico per raggiungere la densità finale) quali ad esempio pressatura, stampaggio, estrusione.

I campi di applicazione tradizionali di tali membrane sono molteplici grazie alle loro eccezionali proprietà: elevata stabilità meccanica in funzione del gradiente di pressione applicato, resistenza alle abrasioni, alta stabilità termica, grande inerzia chimica [Licciulli et al., 2003 - Capannelli, 2010]. Tradizionalmente le membrane ceramiche sono di particolare interesse applicativo nei settori industriali che necessitano di filtrare colloidali, microorganismi, pectine o solidi sospesi (microfiltrazione MF), separare macromolecole con diversa massa molecolare (ultrafiltrazione UF), separare zuccheri, sali e purificare soluzioni (nanofiltrazione NF) oppure concentrare sali (osmosi inversa RO).

Nel campo della purificazione gas i materiali di maggior impiego per le membrane selettive sono quelli polimerici che presentano indubbi vantaggi: ampia scelta di moduli e configurazioni, largo spettro di utilizzo, bassi costi di investimento. Cionostante anche le membrane ceramiche sembrano poter essere considerate in virtù dei vantaggi caratteristici quali la lunga durata e rigenerabilità, pur presentando ancora costi elevati e limitazioni d'impiego dovute anche alla fragilità intrinseca.

Un settore di crescente interesse in cui viene esplorata la possibilità, in alternativa al processo per assorbimento, di un efficace impiego delle membrane ceramiche in sostituzione di quelle polimeriche specifiche (polisolfone, acetato di cellulosa, poliammide) è la cattura della CO<sub>2</sub> tramite separazione a membrana inorganica.

Fatta eccezione per le membrane polimeriche, indubbiamente più diffuse, nei processi industriali che richiedono la separazione in fase gas si usano membrane di vari materiali inorganici quali vetri borosilicati, metalli a base di palladio, ceramiche [Bressan, 2011]. Tra le ceramiche quelle in allumina, per motivazioni essenzialmente legate alla necessità di contenere i costi e quindi alla competitività, sono le maggiormente impiegate.

Altro settore della purificazione gas, in cui si utilizzano membrane inorganiche e più in particolare quelle metalliche supportate, è la produzione di idrogeno da gas di reforming [Sarti, 2008].

Nonostante sia noto che le membrane inorganiche ceramiche, a causa di bassi flussi e scarsa selettività, siano utilizzate maggiormente per impieghi ad alta temperatura e per processi in cui è necessario separare idrogeno da anidride carbonica, esistono potenziali impieghi nel campo delle membrane permselective (con flussi permeati differenti tra specie di gas di diversa natura) laddove le condizioni di utilizzo (alta temperatura, corrosione, costi di manutenzione) sono critiche per le membrane polimeriche rendendo conveniente l'impiego delle ceramiche.

Proprio su questo filone ENEA, nell'ambito dell'Accordo di Programma per la Ricerca di Sistema Elettrico [Alvisi et al., Rds/2011/266], si è attivata sulla ricerca di membrane ceramiche con struttura a strati e porosità decrescente supportate da ceramici microporosi in allumina, titania o silica sui quali depositare lo strato nano poroso che funge realmente da membrana selettiva. In Europa, nell'ambito della EIMRA (European Inorganic Membrane Research Alliance), ricercatori di diversi Paesi sviluppano tecnologie di separazione per energie sostenibili che prevedono l'impiego di nuovi prototipi e impianti pilota basati su moduli a membrana ad alto contenuto d'innovazione per via del fatto che l'energia relativamente bassa assorbita dalle membrane inorganiche (ceramiche) fa di questo sistema di separazione un importante componente per la produzione di energia pulita e compatibile con l'ambiente, a maggior ragione nei casi in cui viene separata l'anidride carbonica nelle centrali e possibilmente attraverso l'impiego di materiali ecosostenibili. Il centro ricerche di Julich in Germania, ad esempio, nell'ambito del MEM-BRAIN Research Project, è impegnato nel filone della separazione CO<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub> attraverso l'impiego di membrane ceramiche nelle fasi di processo di media e alta temperatura [<http://www.fz-juelich.de/portal/index.php?cmd=show&mid=773&index=163>].

Il gruppo di lavoro tedesco sviluppa nuovi materiali e membrane a film sottile che possono essere presi a riferimento - per le caratteristiche strutturali e chimico fisiche - nel contesto della ricerca in oggetto. Poiché, infatti, lo scopo della ricerca è mettere a punto un processo di fabbricazione, a partire da polveri, di supporti ceramici per membrane inorganiche di separazione gas (perm-selettive), risulta particolarmente utile poter

attingere al materiale pubblicato dai ricercatori tedeschi (si veda come esempio la figura 1 in cui è riportata la microstruttura di una membrana ceramica multistrato).

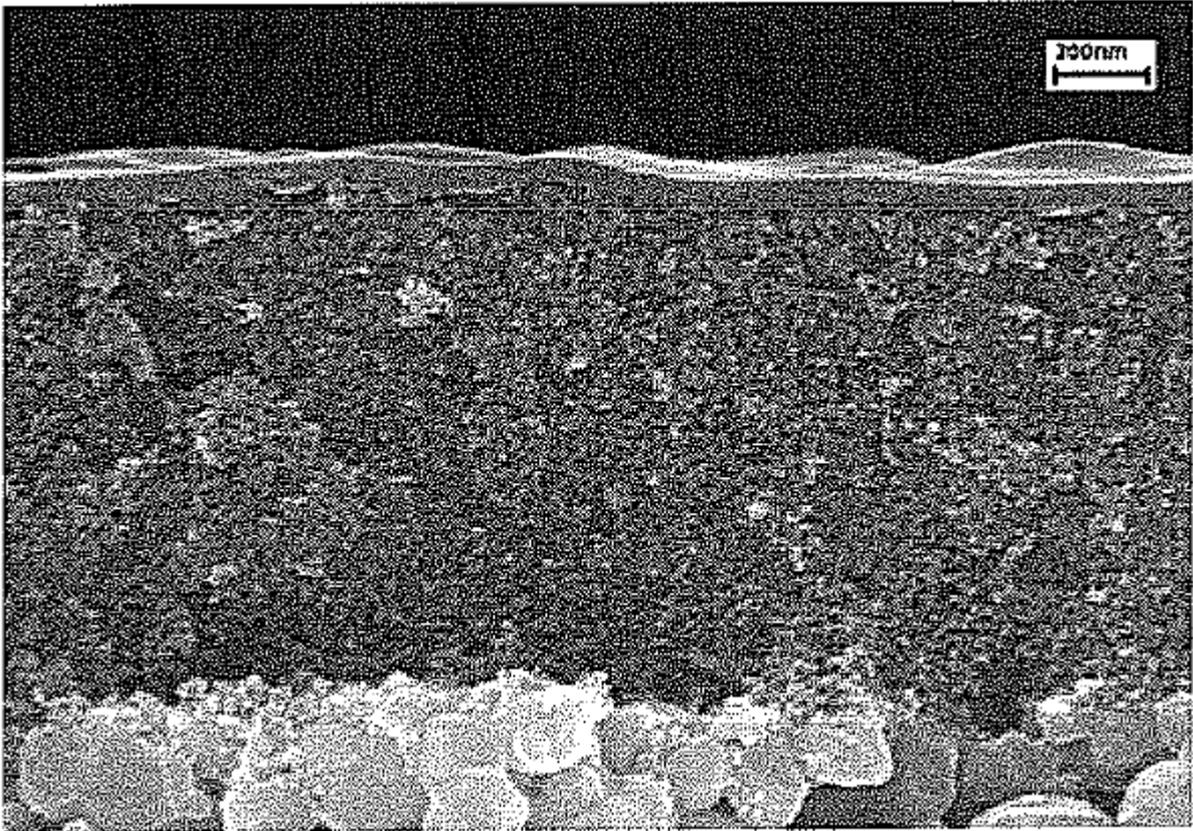


Figura 1 Immagine SEM di una membrana ceramica multistrato del Centro di ricerche Julich.

Altro settore da cui è possibile trarre indicazioni molto utili per lo sviluppo di supporti di membrane inorganiche è quello della separazione  $O_2 - H_2$  tramite membrane dense. Tali membrane, più comunemente applicate ai processi di methane steam reforming condotti ad alta temperatura, sono costituite da strutture non porose, in grado di trasferire ioni idrogeno attraverso metalli, supportate dalla membrana stessa (ceramica). L'utilizzo più indicato per questo tipo di membrana è laddove si debbano ottenere elevate conversioni del metano a idrogeno anche a basse concentrazioni di vapore acqueo e laddove si sia interessati a facilitare la successiva cattura della  $CO_2$  (Progetto DEMOYS, Politecnico Milano - 2009). Analogamente esistono, oltre alle vaste pubblicazioni di ENEA, riferimenti in letteratura che citano membrane dense multistrato (NGK Insulators Ltd) per la separazione gas costituite da una lega Pd-Ag depositata sulla superficie esterna di un supporto poroso in allumina. Queste membrane consistono in una lega di palladio e argento depositata sulla superficie esterna di un supporto poroso in allumina. Analogamente alle membrane Julich, il supporto in allumina è di fatto composto da tre differenti strati: uno di supporto, uno intermedio ed uno strato superficiale. Lo strato di supporto è composto da un ceramico a grana grossa con diametro medio di 20  $\mu m$  adatto a fornire resistenza meccanica ed allo stesso tempo

dotato di una scarsa resistenza al trasporto di materia. Sulla superficie di deposizione si ha invece una dimensione dei pori media molto più bassa ( $0.1 \mu\text{m}$ ) in modo da poter avere una superficie relativamente liscia. Queste caratteristiche si rendono necessarie per l'ottenimento di uno strato depositato di lega privo di difetti.

Valutazioni del tutto analoghe possono essere trasferite al caso oggetto della presente ricerca, in termini di microstruttura e uniformità/finitura superficiale dei supporti ceramici su cui depositare la membrana inorganica. Relativamente al film membrana, si può prendere a riferimento il modello strutturale delle membrane dense ceramiche che sono realizzate con materiali cristallini come perovskiti o fluoriti e che permettono la sola permeazione all'ossigeno o all'idrogeno attraverso il reticolo cristallino. Pertanto esse sono, essenzialmente, impermeabili agli altri gas dando luogo ad una selettività estremamente elevata verso  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2$ . Membrane ceramiche microporose sono essenzialmente composte da silice amorfa supportata [Sarti et al., 2008].

In commercio esistono prodotti ceramici, tipicamente impiegati nel settore della ultra-nano/filtrazione, che possono essere presi a riferimento per il modello di supporto ceramico (tubolare) su cui poter depositare il film di silice con funzione di membrana perm-selettiva ai gas. Le configurazioni in cui tali supporti sono ottenuti, sempre sulla base della geometria cilindrica, sono diverse a seconda della specifica applicazione e in generale si tratta di allumine estruse in configurazione cilindrica multicanale (Atech Innovations, figura 2).

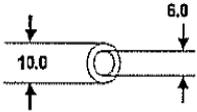
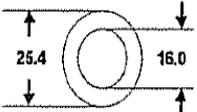
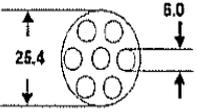
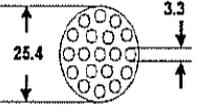
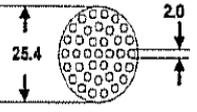
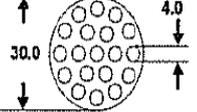
Type	Geometry (mm)	Amount of channels	Length (mm)	Filter surface per element (m <sup>2</sup> )	Illustration (shortened)
1/6		1	1000	approx. 0.019	
			1200	approx. 0.023	
1/16		1	1000	approx. 0.05	
			1200	approx. 0.06	
7/6		7	1000	approx. 0.13	
			1200	approx. 0.16	
19/3.3		19	1000	approx. 0.20	
			1200	approx. 0.24	
37/2		37	1000	approx. 0.23	
			1200	approx. 0.28	
19/4		19	1000	approx. 0,24	
			1200	approx. 0,29	

Figura 2 caratteristiche di supporti ceramici per membrane

Le membrane ceramiche vengono poi assemblate in moduli all'interno dell'apposito housing all'interno dell'impianto di filtrazione (PALL FILTERSYSTEMS, figura 3).

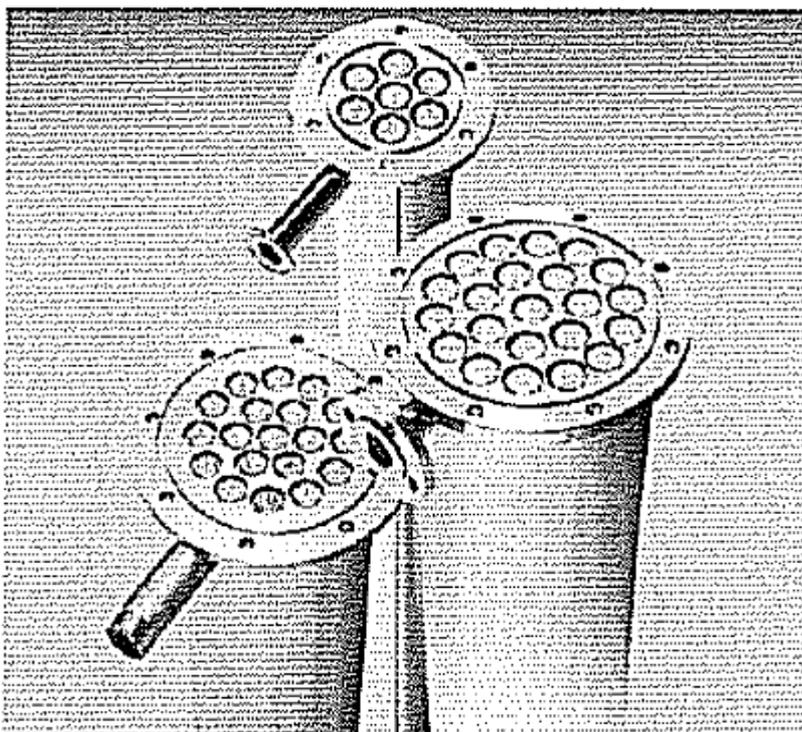


Figura 3 strutture metalliche realizzate per contenere membrane ceramiche

Tra i fornitori di membrane ceramiche commerciali la PALL SCHUMACHER propone elementi filtranti disponibili in differenti geometrie con microstruttura multistrato (membrane SCHUMASIV, figura 4).

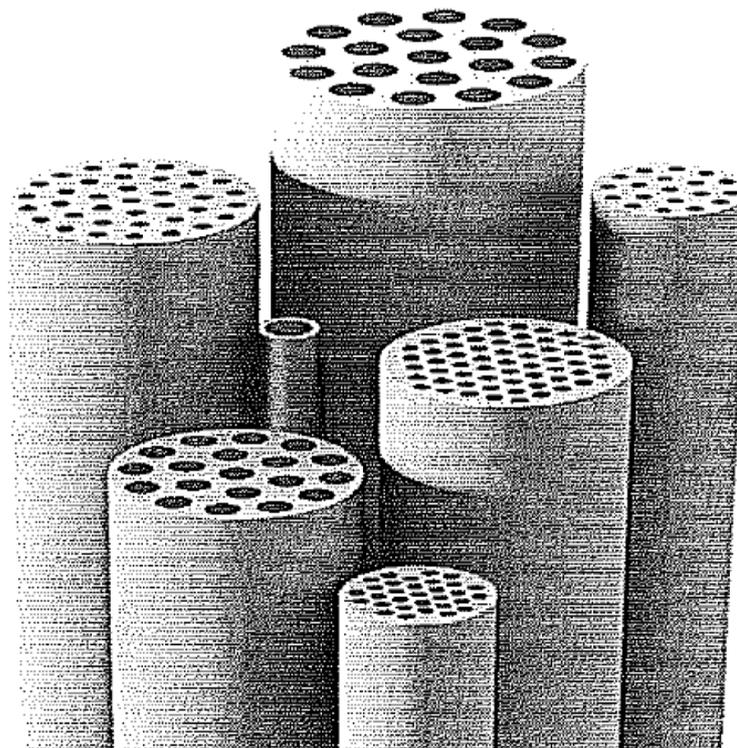


Figura 4 Elementi filtranti della PALL SCHUMACHER di differenti geometrie

Tali moduli sono impiegati anche nel settore della filtrazione gas ad alta temperatura (figura 5) ad esempio in impianti di massificazione a ciclo combinato (IGCC).

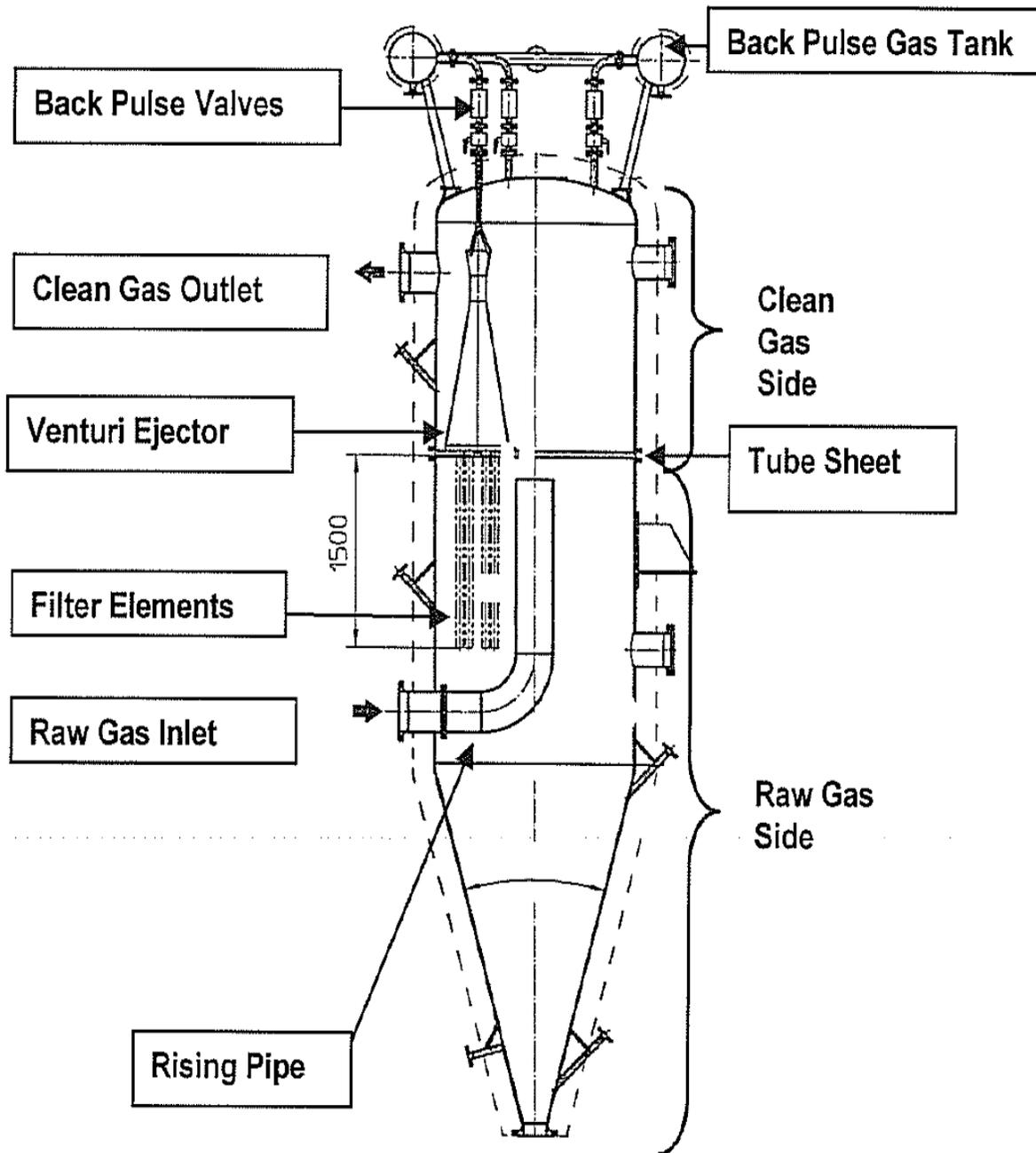


Figura 5 schema d'impianto di filtrazione ad alta temperatura della PALL SCHUMACHER

In questo quadro generale e prendendo spunto dai lavori sopra citati, si inserisce l'attività della FN che propone in via del tutto originale l'ottenimento di supporti, per tali membrane inorganiche, in materiale ceramico prodotto attraverso un processo di colatura su nastro innovativo (in base acquosa) ad impatto ambientale pressochè nullo, in alternativa a quello tradizionale che prevede un massiccio impiego di solventi. I supporti devono avere caratteristiche di struttura ceramica multistrato a densità crescente, buona planarità (nel caso

nel caso di prototipi piani) e buona regolarità dimensionale (nel caso di prototipi tubolari) e buona resistenza/tenacità durante le operazioni di assemblaggio nella cella di prova.

Sui supporti realizzati dalla FN, se le prove di permeabilità ai gas daranno esito positivo, ENEA potrà depositare lo strato di silice amorfa. Il risultato finale è una membrana inorganica (ceramica) permselectiva in virtù della microstruttura multistrato.

## 1.2 Attività sperimentali

### 1.2.1 Premessa

A partire dai risultati ottenuti nell'annualità precedente, le attività sperimentali sono state condotte con l'obiettivo primario di fabbricare prototipi di supporti ceramici per membrane selettive da testare per la separazione della CO<sub>2</sub> nel Biogas. Tali prototipi, dapprima in geometria piana (dischi) e poi in geometria cilindrica (tubi), dovrebbero funzionare come supporti sui quali depositare il film membrana in Silice appositamente realizzato da ENEA C.R. Brindisi. Il lavoro ha comportato la definizione delle caratteristiche per un prototipo funzionale allo scopo e la realizzazione di diversi manufatti mono-, bi- e tri-strato a microstruttura a gradiente di porosità. La tecnica di fabbricazione si basa sul processo di colatura su nastro, avvolgimento dei tape verdi per sovrapposizione multistrato e successiva sinterizzazione in aria.

Nell'ambito della precedente annualità PAR dell'Accordo di Programma ENEA incaricò la FN di svolgere attività di studio, di ricerca e sperimentali finalizzate all'ottenimento, su scala di laboratorio, di un prototipo di supporto ceramico in forma piana (dischetti di diametro circa 40 mm e spessore circa 1 mm) con dimensioni tali da poter essere testato in prove funzionali (svolte presso la sede ENEA di Brindisi) di separazione del gas per membrane inorganiche selettive e tale da essere idoneo ad un deposito CVD di film selettivo con funzione di membrana.

Nella seconda annualità oggetto del presente documento (PAR 2011), il lavoro è stato dedicato alla *“Ottimizzazione di un processo per la formatura di supporti ceramici microporosi per membrane inorganiche selettive”*; in particolare si è cercato di:

1. ottimizzare il processo di colatura e quello di sinterizzazione dei supporti piani multistrato;
2. verificare la fattibilità del processo per l'ottenimento dei supporti in forma tubolare;
3. valutare dal punto di vista tecnico-economico il processo e i materiali individuati.

Il lavoro, che è stato svolto in collaborazione con ENEA C.R. Brindisi, prevedeva con particolare riferimento al punto 1 sopra indicato, la consegna di supporti piani, dal diametro 30-40 mm e spessore circa 1 mm, con microstruttura ceramica multilayer, gradiente di porosità nel range 30-50% e porosità compresa tra 100 nm e 10 nm affinché ENEA potesse verificare la funzionalità di tali supporti, la fattibilità di un rivestimento CVD con la membrana inorganica scelta ed infine testare l'efficienza del sistema supporto-membrana ai fini della separazione della CO<sub>2</sub>.

### 1.2.2 Attività svolte

Nel corso della prima annualità FN aveva realizzato, mediante tape casting e successiva sinterizzazione, ed inviato ad ENEA (C.R.Brindisi) campioni di allumina sinterizzata bistrato di spessore complessivo circa 1mm e diametro circa 40mm. I primi test, svolti da ENEA e finalizzati a valutare la funzionalità del prodotto, avevano dato indicazione di una insufficiente porosità.

Poiché la porosità finale del materiale dipende prevalentemente dalla tipologia e dimensione della polvere, dalla composizione dello slurry, dalle caratteristiche del tape verde e dal trattamento in sinterizzazione, il lavoro svolto da FN è stato effettuato, cercando, a partire dalle polveri di allumina già in uso e a disposizione in magazzino, da una parte una più corretta riformulazione dello slurry di partenza e dall'altra effettuando nuove prove di trattamento termico finalizzate a definire quale fosse quello ottimale.

#### Ottimizzazione del processo di colatura e sinterizzazione dei supporti piani multistrato

Considerate le specifiche finali del prodotto: sinterizzato di forma rotonda dal diametro di circa 30mm o 40mm, spessore di circa 1 mm e struttura ceramica stratificata a gradiente di porosità differente, si è scelto di procedere per realizzare un prodotto, a due strati di circa 0.5mm di spessore ciascuno, procedendo come di seguito:

- Ridefinizione di una nuova composizione per lo slurry nella quale il contenuto percentuale in peso della polvere fosse inferiore rispetto alle prove della precedente annualità e di additivare lo slurry con polvere di grafite avente la funzione di aumentare la porosità;
- prove sperimentali, sul verde inizialmente prodotto, di numerosi trattamenti termici ai fini di individuare quello più idoneo in termini di qualità del prodotto finito;
- definizione della percentuale di polvere di grafite da utilizzare per produrre un secondo strato che, a parità di temperatura di sinterizzazione, consentisse di ottenere un diverso gradiente di porosità;
- ottimizzazione del numero di strati più idoneo per produrre un campione sufficientemente tenace per le prove di flusso svolte presso il centro ENEA di Brindisi.

La riformulazione dello slurry e quindi la ridefinizione dei ritiri durante l'asciugatura del tape ha permesso di ottenere un tape verde di spessore circa 0.6mm, lunghezza circa 180cm e larghezza circa 20cm, dal quale sono stati ritagliati diversi campioni per ottenere prototipi bi-strato da sottoporre a successiva sinterizzazione. L'immagine sotto (figura 6) riporta dei ritagli del tape prodotto



Figura 6- Ritagli di tape "verde" (verdi di colata)

Mediante incollaggio ad umido sono stati ricavati vari campioni di circa 40mm o circa 50mm e spessore complessivo circa 1.2mm, per ottenere dei campioni sinterizzati di circa 30 mm o 40mm e spessore circa 1mm. Sulla base del ciclo di sinterizzazione effettuato lo scorso anno che aveva portato alla realizzazione di campioni definiti da ENEA "tappi", sono state effettuate varie prove di trattamento termico anche in funzione delle caratteristiche di volta in volta ottenute a seguito di ciascuna prova.

Nelle tabelle sottostanti 1, 2, 3, 4 e 5 si riportano le varie prove di trattamento termico effettuate:

- *prova 1*: a parità di temperatura finale di sinterizzazione (1600°C) considerando anche le modifiche effettuate sul verde, sono stati velocizzati i gradienti di temperatura e ridotti quindi i tempi di cottura del campione;
- *prova 2*: riduzione della temperatura da 1600°C a 1400°C
- *prova 3*: variazione dei gradienti di temperatura e velocizzazione del trattamento termico con temperatura di sinterizzazione a 1400°C
- *prova 4*: variazione della temperatura di sinterizzazione da 1400°C a 1500°C
- *prova 5*: variazione della temperatura di sinterizzazione da 1500°C a 1550°C

Tabella 1- trattamento termico della I prova

<b>DA- A</b>	<b>Gradiente di T/ tempo di stasi</b>
T.A. -250°C	50°C/h
stasi 250°C	2h
250°C- 600°C	60°C/h
stasi 600°C	1h
600°C-1100°C	100°C/h
stasi 1100°C	1h
1100°C-1600°C	250°C/h
1600°C	2h
1600°C- T.A	100°C/h

Tabella 2 – trattamento termico della II prova

<b>DA- A</b>	<b>Gradiente di T/ tempo di stasi</b>
T.A-250°C	50°C/h
stasi 250°C	2h
250°C- 600°C	60°C/h
stasi 600°C	1h
600°C-1100°C	100°C/h
stasi 1100°C	1h
1100°C-1400°C	250°C/h
1400°C	2h
1400°C- T.A	100°C/h

Tabella 3 – trattamento termico III prova

DA- A	Gradiente di T/ tempo di stasi
T.A-300°C	150°C/h
stasi 300 °C	6 min
300°C- 700°C	60°C/h
stasi 700°C	6 min
700°C-1400°C	100°C/h
stasi 1400°C	2h
1400°C- T..A	200°C/h

Tabella 4 – trattamento termico IV prova

DA- A	Gradiente di T/ tempo di stasi
T.A-300°C	150°C/h
stasi 300 °C	1 h
300°C- 700°C	60°C/h
stasi 700°C	30 min
700°C-1500°C	100°C/h
stasi 1500°C	2h
1500°C- T..A	200°C/h

Tabella 5– trattamento termico V prova

DA- A	Gradiente di T/ tempo di stasi
T.A-300°C	150°C/h
stasi 300 °C	1 h
300°C- 700°C	60°C/h
stasi 700°C	30 min
700°C-1500°C	100°C/h
stasi 1550°C	2h
1500°C- T..A	200°C/h

## Sintesi dei campioni prodotti

Dopo incollaggio di ritagli verdi di adeguate dimensioni, dalla prima prova di sinterizzazione si sono ottenuti 6 campioni (vedi figura 7) denominati C1, C2, C3, C4, C5 e C6 con le seguenti caratteristiche:

- C1 e C2 campioni bi-strato dal diametro circa 40mm e spessore circa 1mm;
- C3 e C4 campioni bi-strato dal diametro circa 30mm e spessore circa 1mm;
- C5 e C6 campioni mono-strato lunghi circa 27mm e spessi rispettivamente 0.35mm e 0.65mm



*Figura 7- immagine dei primi campioni prodotti*

In data 20/02/2012 i campioni C1 e C4 sono stati inviati ad ENEA C.R. Brindisi per le prove di permeabilità ai gas.

A seguito della seconda prova di sinterizzazione sono stati ottenuti 6 campioni, denominati C1, C2, C3, C4, C5 e C6 con le seguenti caratteristiche:

- C1, C3 e C4, campioni bi-strato dal diametro di circa 35mm e spessore circa 1.35mm-1.45mm
- C2 campione bi-strato dal diametro di circa 45mm e spessore circa 1.35mm;
- C5 e C6 campioni mono-strato lunghi circa 30mm e spessi circa 0.75mm

In data 20/03/2012 i campioni C1 e C3 sono stati inviati ad ENEA C.R. Brindisi per le prove di permeabilità ai gas.

A seguito della terza prova di sinterizzazione sono stati ottenuti 5 campioni, denominati C1, C2, C3, C4 e C5 con le seguenti caratteristiche:

- C1, C2, C3 e C4 campioni bi-strato dal diametro di 30mm e spessore circa 1.15 mm - 1.35 mm

- C5 campioni mono-strato lunghi circa 48mm e spessi circa 0.75 mm

In data 20/03/2012 i campioni C2 e C4 sono stati inviati ad ENEA C.R. Brindisi per le prove di permeabilità ai gas.

A seguito della quarta prova di sinterizzazione sono stati ottenuti:

- 4 campioni bi-strato (doppio layer) sinterizzati il 12/06/12 e denominati C1, C2, C3 e C4 dal diametro di circa 30mm e spessore circa 1mm;
- 6 campioni tri-strato sinterizzati il 13/07/12, denominati C1, C2, C3, C4, C5 e C6 di cui i primi 4 di forma rotonda, dal diametro di circa 35mm e spessore di circa 1.65mm e gli ultimi due di spessore analogo, di forma rettangolare con lunghezza circa 35mm e larghezza 10mm.

In data 15/06/12 i campioni C1 e C2 ottenuti dalla prova di sinterizzazione del 12/06/12, sono stati inviati ad ENEA.

In data 31/07/12 i campioni C1 e C2 ottenuti dalla prova di sinterizzazione del 13/07/12, sono stati inviati ad ENEA.

A seguito della quinta prova di sinterizzazione sono stati ottenuti

- 4 campioni tondi, bi-strato sinterizzati il 17/07/12 e denominati C1, C2, C3 e C4 dal diametro di circa 32mm e spessore circa 1mm-1.1mm;
- 4 campioni rettangolari, sinterizzati il 17/07/12 di cui 2, denominati C5 C6 dal doppio strato, lunghi circa 35mm e spessore di circa 1-1.1m; e 2 denominati C7 e C8 dal singolo strato lunghi circa 35mm e spessi circa 0.6mm;
- 4 campioni tondi a tre layer sinterizzati il 19/07/12 e denominati C1, C2, C3 e C4 dal diametro di circa 32mm e spessore di circa 1.60mm.

In data 31/07/12 i campioni C1 e C2 ottenuti dalla prova di sinterizzazione del 13/07/12, ( 1550°C due strati) i campioni C1 e C2 del 19/07/12 ( 1550°C 3 strati) sono stati inviati ad ENEA

### Analisi di caratterizzazione

Tutti i campioni prodotti e inviati ad ENEA CR Brindisi, sono stati caratterizzati nel laboratorio di analisi chimiche/fisiche e strutturali di FN tramite:

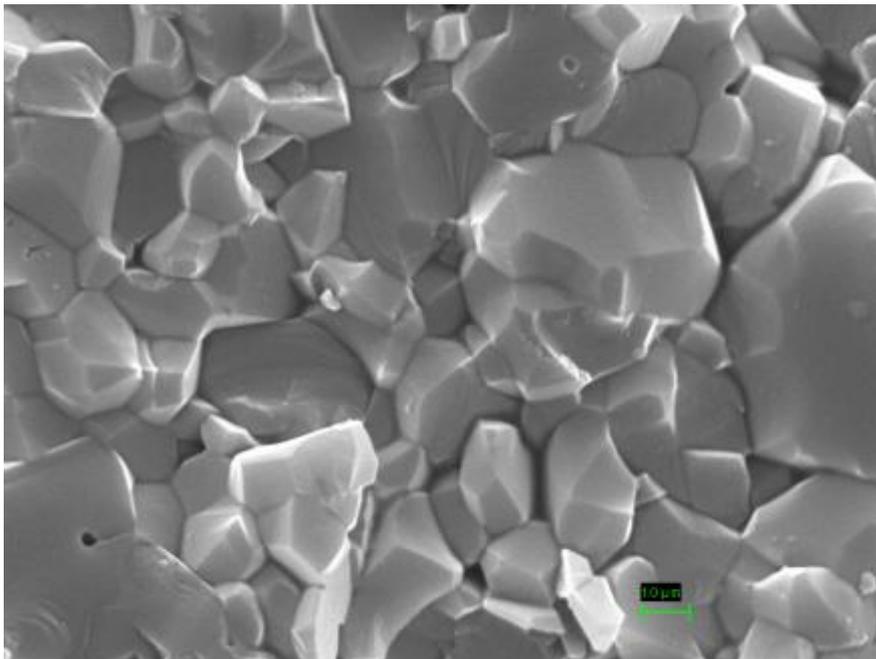
- analisi morfologica al microscopio elettronico SEM
- analisi di porosità a mercurio

- densità ad elio

La polvere di allumina, materia base per la colatura su nastro, è stata prelevata da scorte in magazzino FN. Prima dell'utilizzo ne sono state controllate le caratteristiche di granulometria e densità.

Di seguito riportiamo le immagini SEM, (provini in sezione) rappresentative delle caratteristiche di ciascun lotto inviato e i rispettivi dati di porosità ottenuti.

Analisi sui campioni della prima prova (campioni inviati in febbraio 2012) Fig.8.



*Figura 8-* Immagine SEM in sezione sul campione C5 prodotto a seguito della prima prova di sinterizzazione

Le analisi al SEM hanno indicato una struttura ben sinterizzata e praticamente “chiusa” (quasi assenti le porosità residue).

Le analisi di picnometria ad elio effettuate sui campioni C5 e C6 hanno fornito rispettivamente, per il primo, un valore di  $3.96\text{g/cm}^3 \pm 0.06\text{g/cm}^3$  e per il secondo un valore di  $3.88\text{g/cm}^3 \pm 0.02\text{g/cm}^3$ .

Le misure di porosità a mercurio, per la natura stessa del campione, non hanno dato risultato per il fatto che il campione era molto poco poroso.

Analisi sui campioni della seconda prova (campioni inviati in marzo 2012) Fig. 9-10.

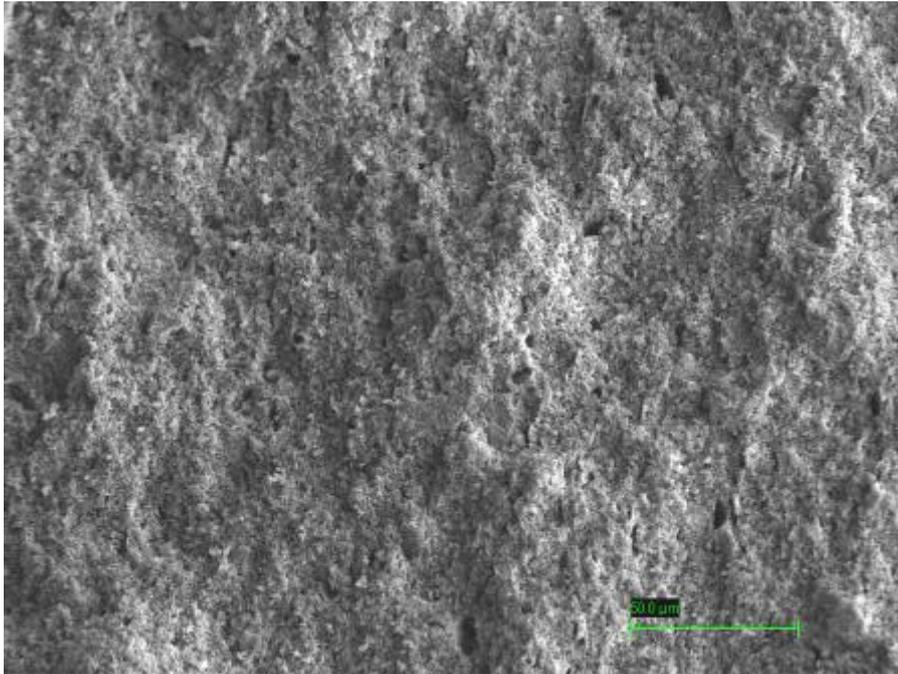


Figura 9- Immagine SEM in sezione sul campione C5 (singolo strato) prodotto nella seconda prova di sinterizzazione

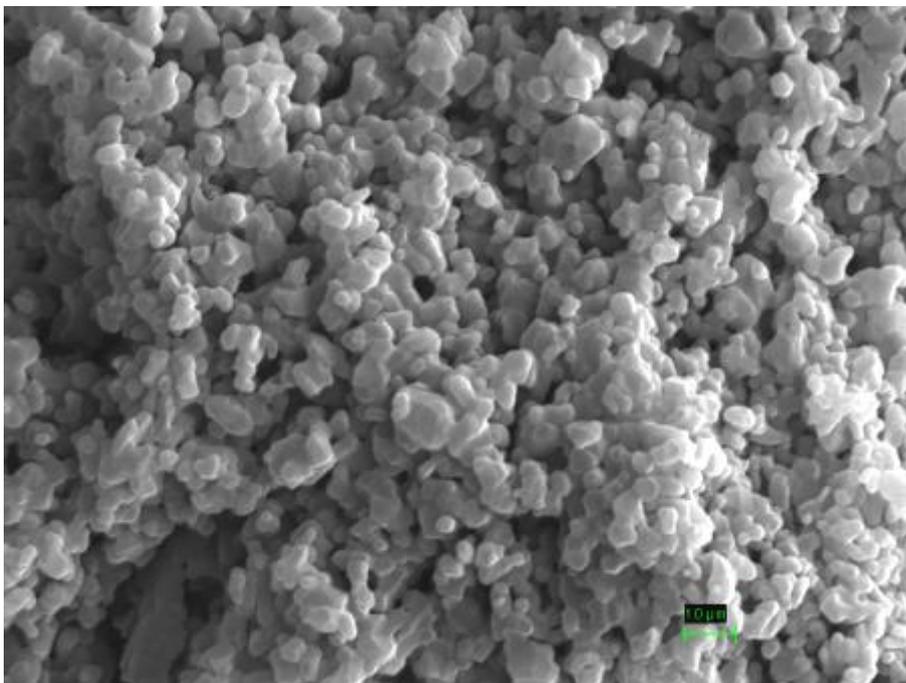


Figura 10- Immagine SEM, in sezione, sul campione C5 prodotto nella seconda prova di sinterizzazione

Le analisi al SEM mostrano una struttura sinterizzata e porosa, con grani di piccole dimensioni molto differente rispetto a quanto ottenuto nella prova precedente.

Le analisi di picnometria ad elio effettuate sul campione C6 ( dello stesso lotto) hanno fornito il valore di  $4.59\text{g/cm}^3$ .

Il dato di porosità ottenuto è dell' 11% circa, con un diametro medio dei pori di  $0.26\ \mu\text{m}$ .

Le immagini al SEM, in cui la dimensione dei grani è piuttosto piccola e la struttura è evidentemente porosa (più evidente nella foto di figura 10, a basso ingrandimento) sembrano non coerenti con il dato di porosità ottenuto che è invece piuttosto basso.

I campioni prodotti in questo lotto hanno mostrato evidenza di scarsa tenacità, segno di una struttura porosa e parzialmente sinterizzata.

I campioni prodotti in questo lotto sono stati testati da ENEA e le misure di flusso effettuate hanno dato indicazione di una struttura eccessivamente porosa senza alcuna proprietà selettiva.

Analisi sui campioni della terza prova (campioni inviati in marzo 2012) Fig.11-12.

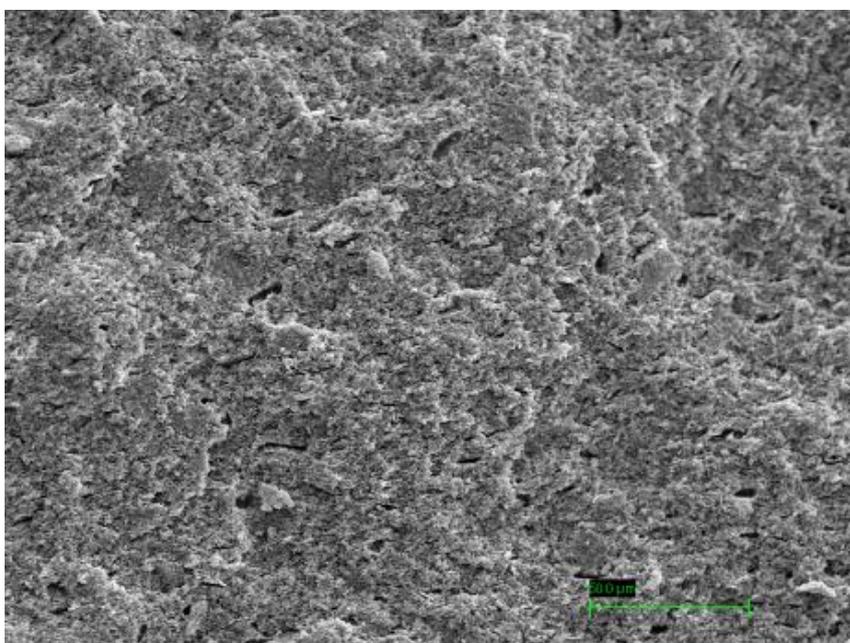


Figura 11- Immagine SEM, in sezione, sul campione C5 prodotto nella terza prova di sinterizzazione

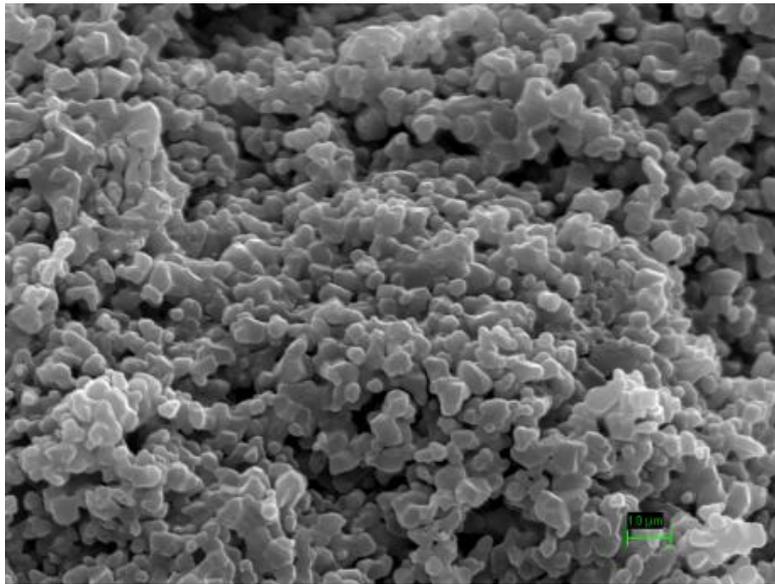


Figura 12- Immagine SEM, in sezione, sul campione C5 prodotto a seguito della terza prova di sinterizzazione

Le analisi al SEM, coerentemente con le aspettative dovute al fatto che la temperatura di sinterizzazione scelta era la stessa della prova precedente (1400°C) ma il ciclo più veloce, mostrano una struttura sinterizzata e ancora più porosa rispetto ai campioni prodotti in precedenza.

Le analisi di picnometria ad elio effettuate sul campione C5 (stesso lotto) hanno fornito il valore di 4.44g/cm<sup>3</sup>. Il dato di porosità ottenuto è del 20% circa con un diametro medio dei pori di 0.17 µm.

Nelle figure 13-14 si presentano i relativi porogrammi sulla base dei quali sono state condotte le valutazioni per confronto.

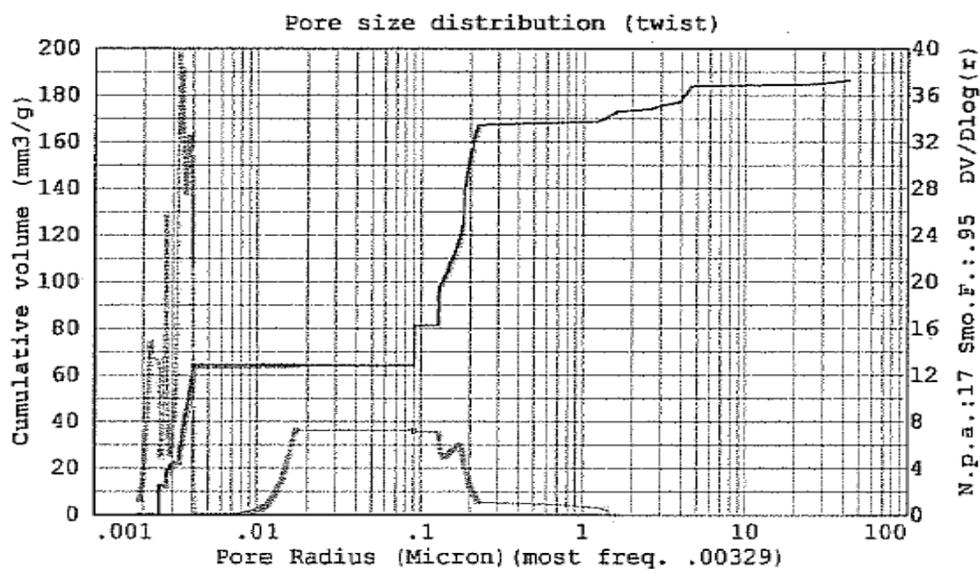


Figura 13 - Porogramma, sul campione C6 prodotto a seguito della terza prova di sinterizzazione

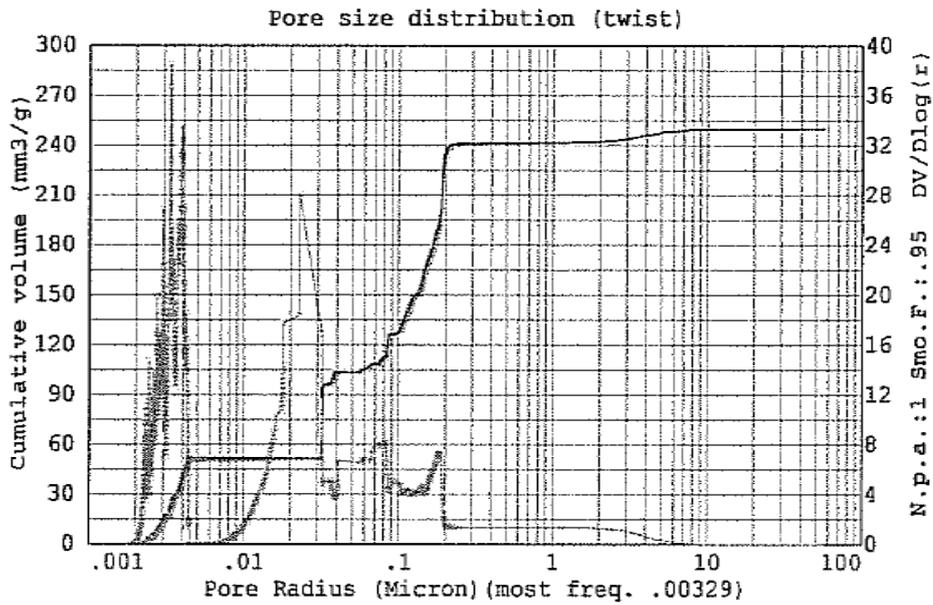


Figura 14 - Porogramma, sul campione C5 prodotto a seguito della terza prova di sinterizzazione

Dalle ultime due prove è emerso che il trattamento termico più veloce favorisce la formazione di una porosità maggiore con pori mediamente più piccoli.

Anche i campioni prodotti in questo lotto sono stati testati da ENEA e anche per questi le misure di flusso effettuate hanno dato indicazione di una struttura eccessivamente porosa, poco tenace, e senza alcuna proprietà di selezione.

Analisi sui campioni della quarta prova (campioni inviati in giugno 2012 e luglio 2012) Fig.15-19.

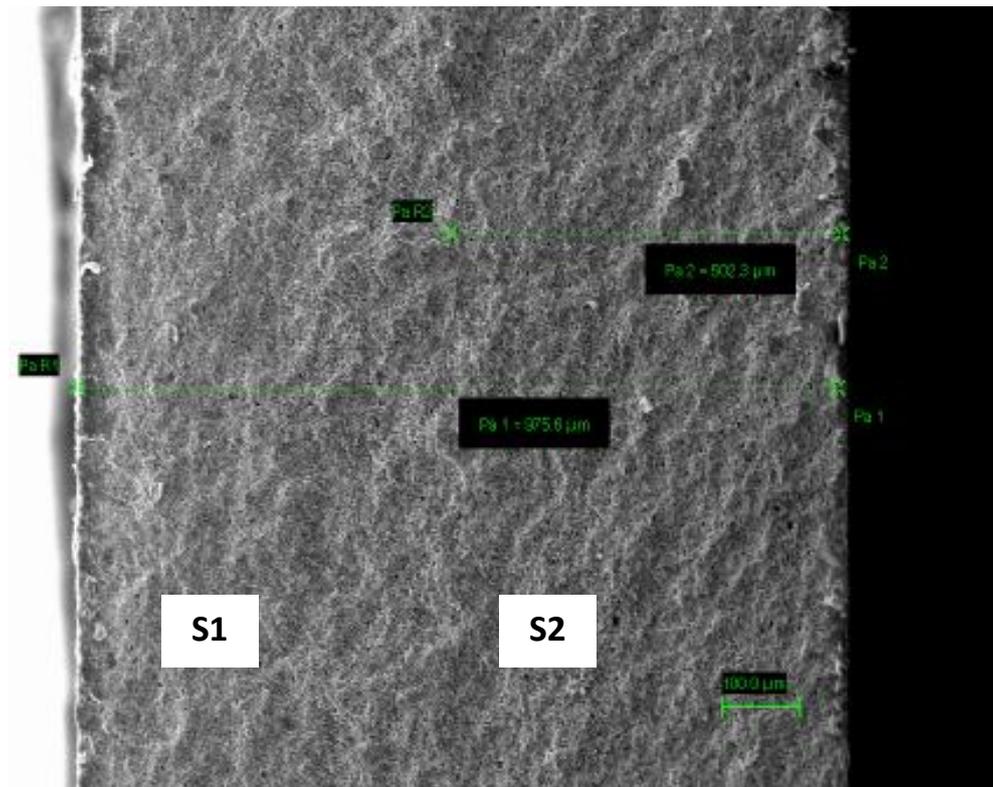


Figura 15 - Immagine SEM in sezione sul campione C3 prodotto in giugno, nella quarta prova di sinterizzazione

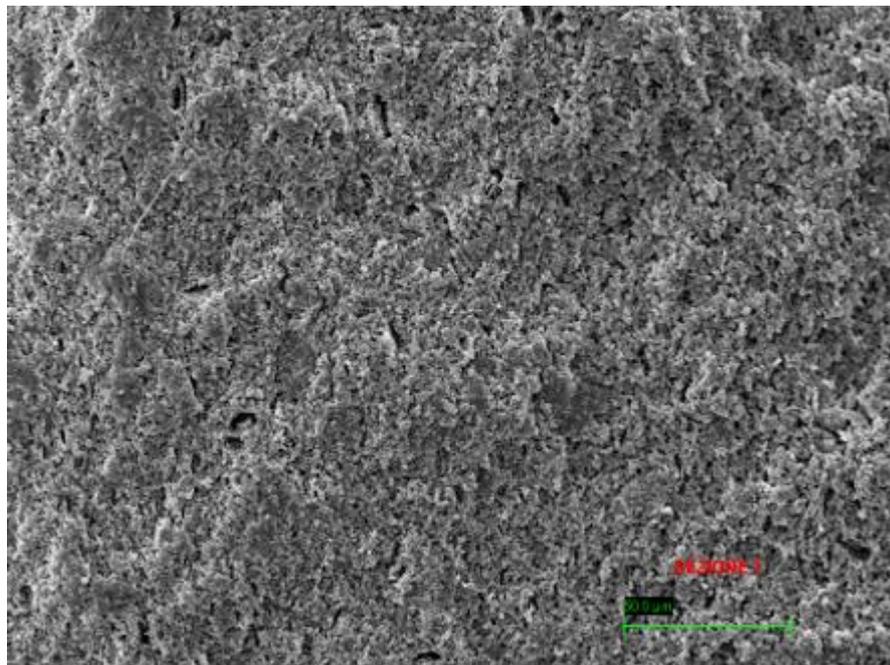


Figura 16- Immagine SEM sulla sezione S1 posta a sinistra in Figura 15

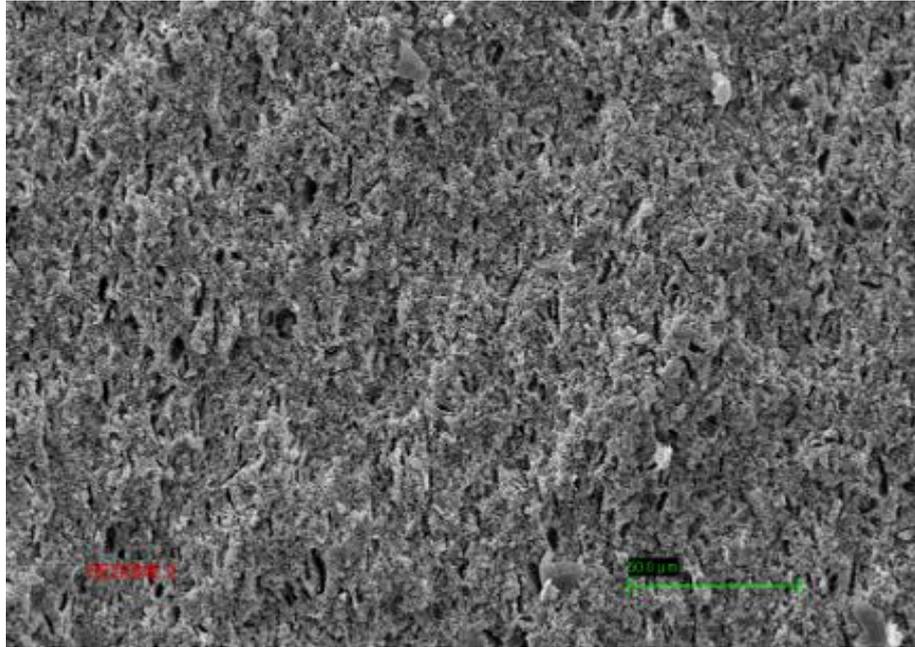


Figura 17-Immagine SEM sulla sezione di S2 posta a destra in Figura 15

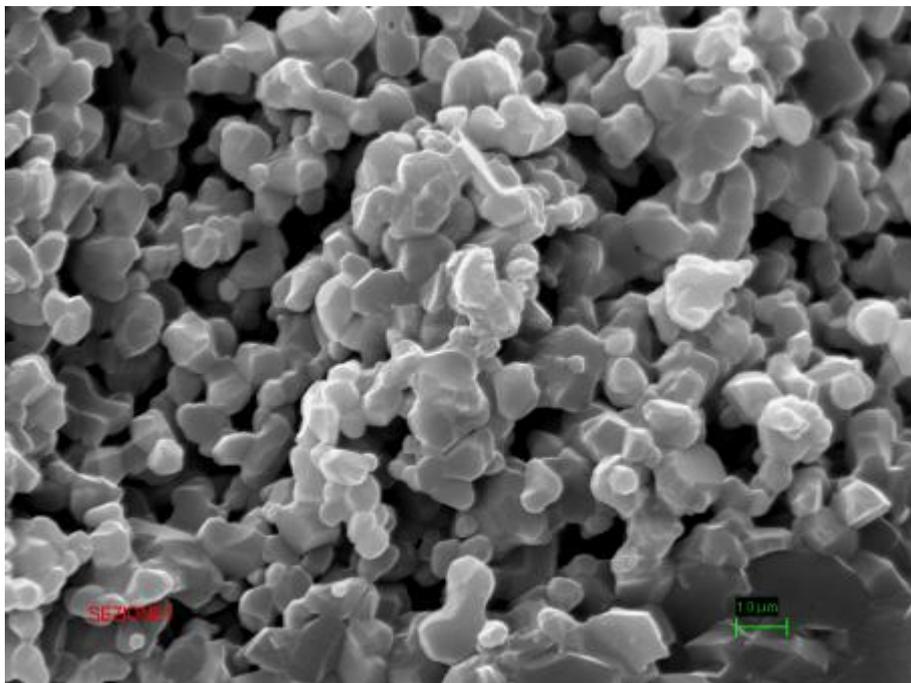
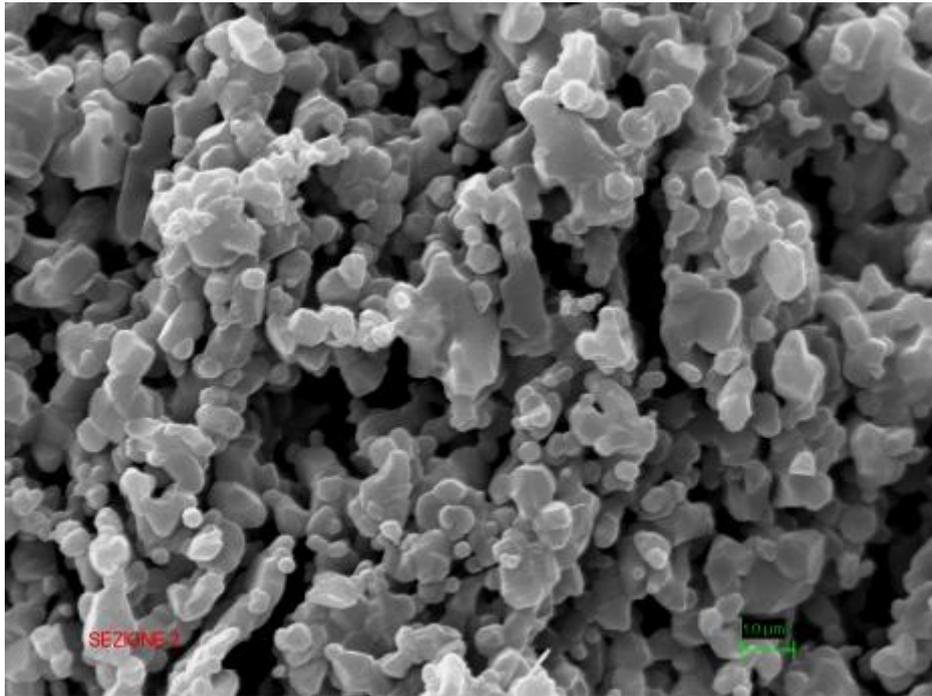


Figura 18- Immagine SEM sulla sezione S1



*Figura 19-Immagine SEM sulla sezione S2*

Le analisi al SEM hanno evidenziato una struttura stratificata, a due layers di spessore circa 0.50mm ciascuno, in cui la sezione di destra denominata S2 (nella quale il quantitativo di polvere di grafite ad azione porosante è in percentuale 4 volte superiore rispetto all'altro strato) sembra avere una porosità migliore rispetto alla sezione S1 a fianco.

*I campioni prodotti in questo lotto, nonostante l'incremento di 100°C della temperatura, hanno evidenziato una struttura confrontabile con quella dei campioni precedenti, risultando quindi, in particolare, troppo poco tenaci per le misure di flusso.*

Al fine di aumentare la tenacità dei campioni, soggetti a scheggiature ai bordi e delaminazione/scollamento tra gli strati, è stata effettuata la stessa prova di sinterizzazione su un campione a 3 strati, le immagini SEM dei campioni sono riportate nelle Figure 20-24.

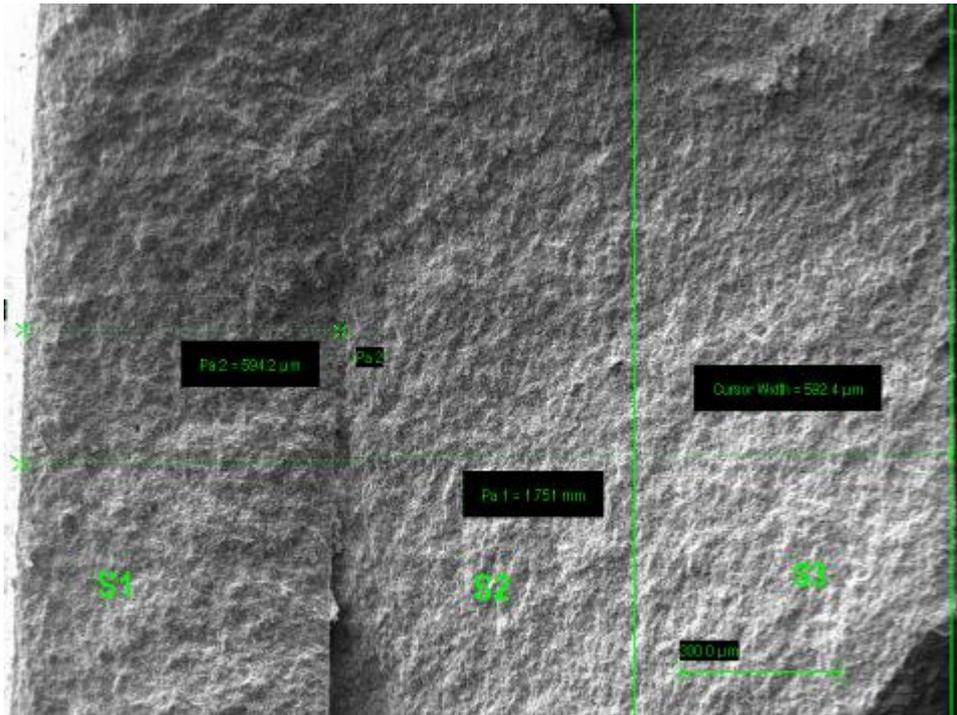


Figura 20-Immagine SEM in sezione sul campione C4 (tre strati) prodotto in luglio a seguito della IV prova di sinterizzazione

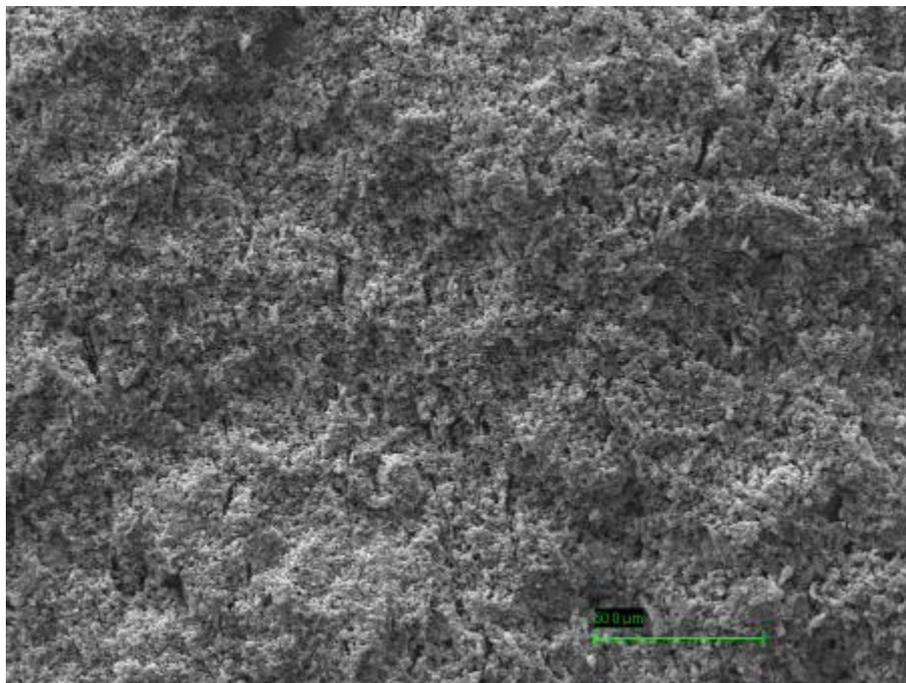


Figura 21-Immagine SEM in sezione sul campione C4 (tre strati) prodotto in luglio a seguito della IV prova di sinterizzazione nella regione S1 (rif Figura 19)

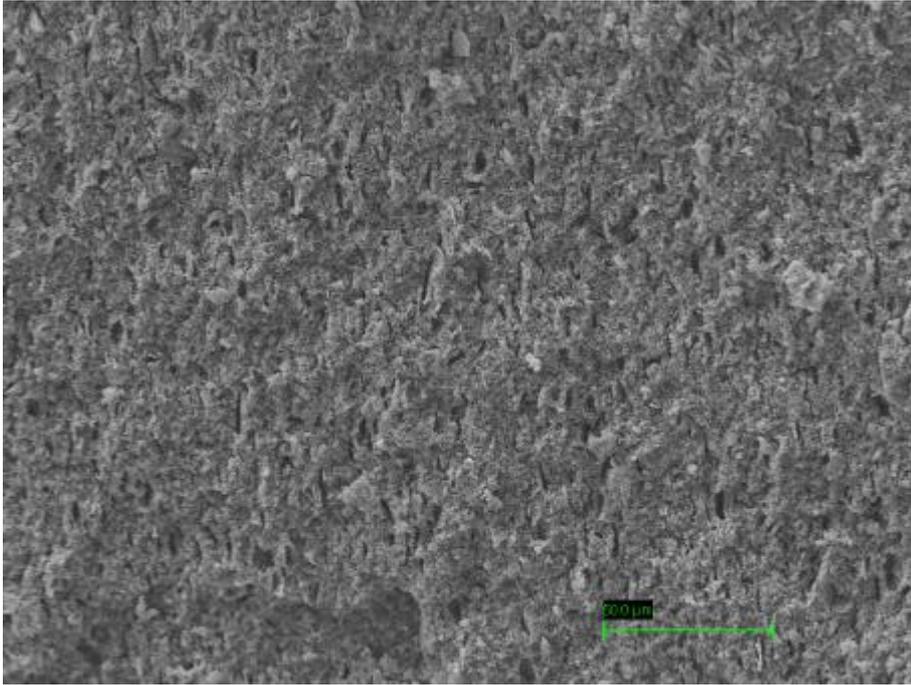


Figura 22- Immagine SEM in sezione sul campione C4 (tre strati) prodotto in luglio nella IV prova di sinterizzazione nella regione S2- S3 (rif Figura 20)

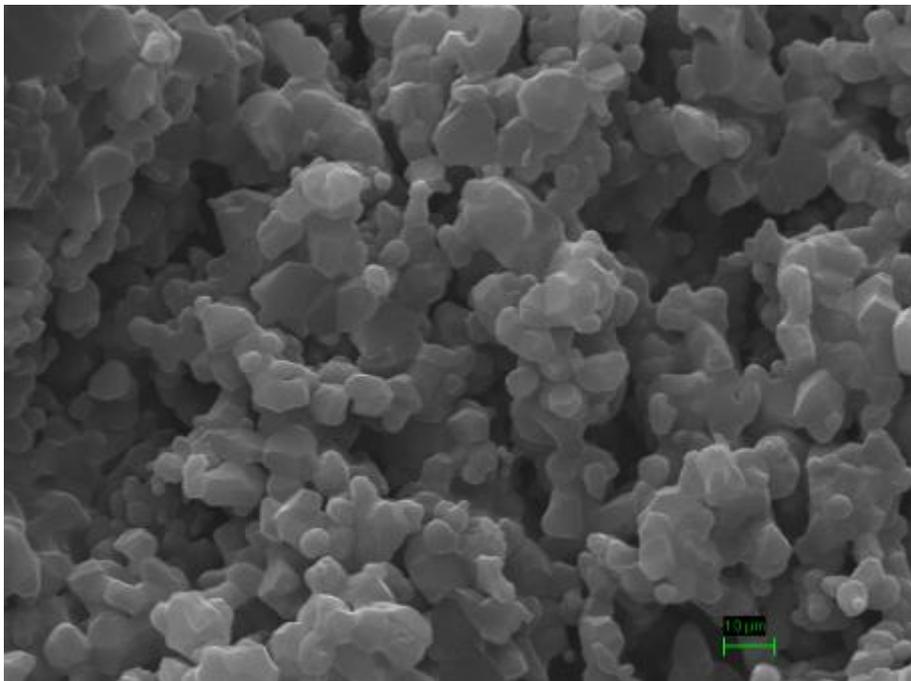


Figura 23- Immagine SEM in sezione sul campione C4 (tre strati) prodotto in luglio a seguito della IV prova di sinterizzazione nella sezione S1 (rif Figura 20)

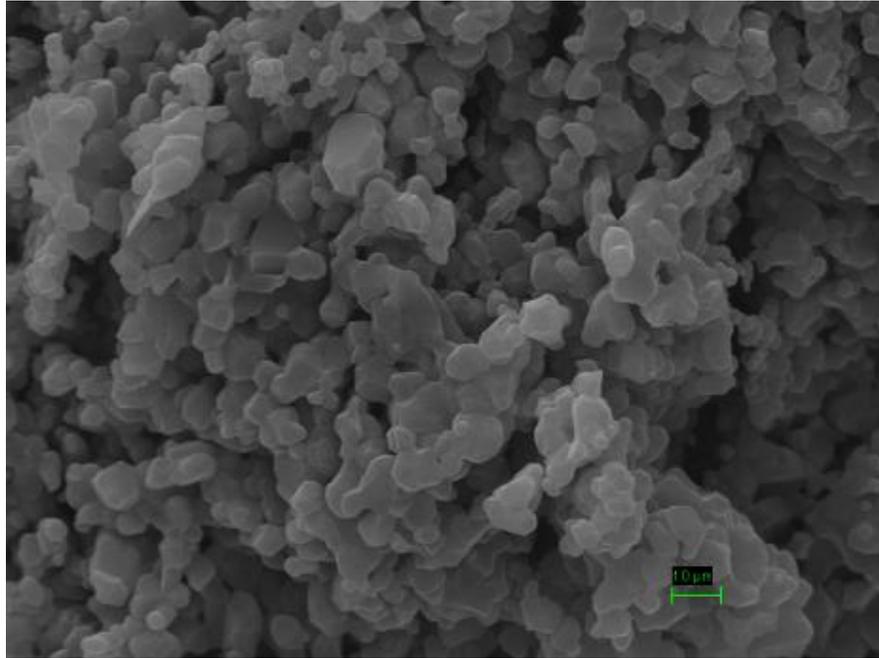


Figura 24-Immagine SEM in sezione sul campione C4 (tre strati) prodotto in luglio a seguito della IV prova di sinterizzazione nella sezione S2-S3 (rif Figura 20)

Le analisi al SEM confermano una struttura stratificata a 3 strati di spessore circa 0.60mm ciascuno, in cui la regione a destra (S2+S3) è più porosa rispetto alla sezione S1

Le analisi di picnometria ad elio effettuate sul campione C5 (dello stesso lotto) hanno fornito il valore di  $4.18\text{g/cm}^3$ .

Il dato di porosità ottenuto è del 42% circa con un diametro medio dei pori di  $0.44\ \mu\text{m}$ , il relativo porogramma è riportato in Fig. 25.

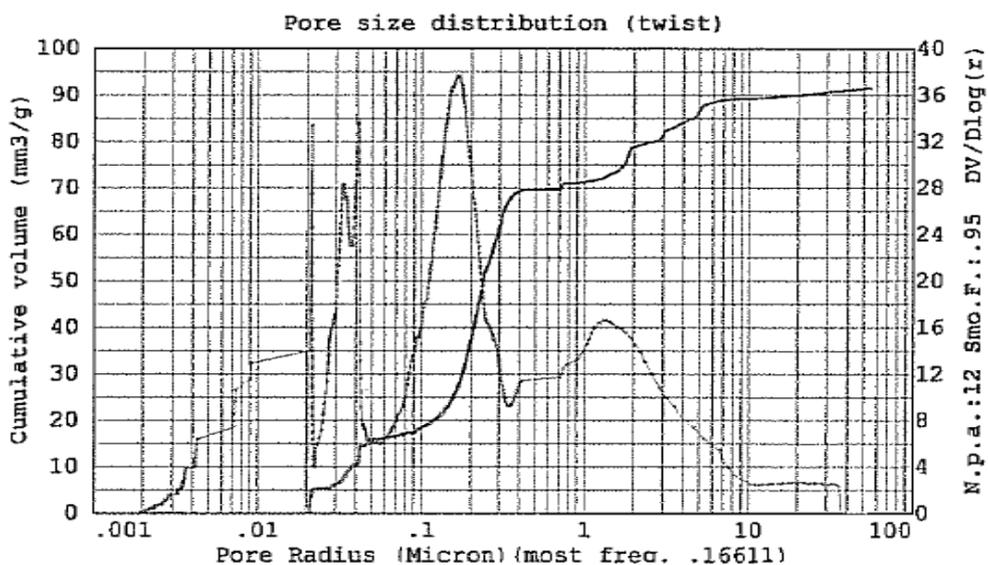


Figura 25 - Porogramma del campione C5 (tre strati) prodotto in luglio dopo la V prova di sinterizzazione

Analisi sui campioni della quinta prova (campioni inviati a fine luglio 2012), Fig. 26-30.

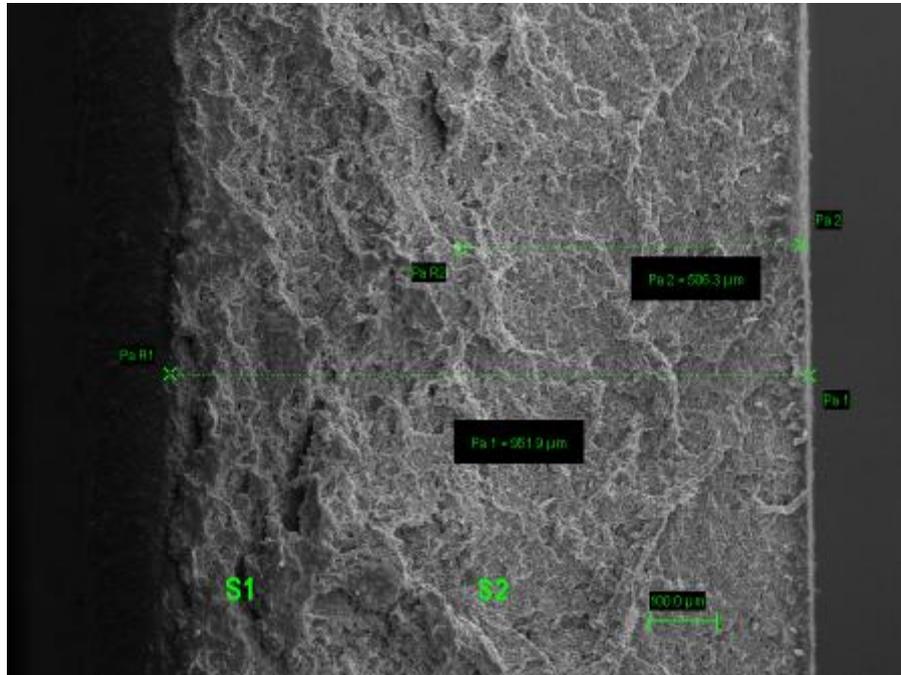


Figura 26- Immagine SEM in sezione sul campione C3 (2 –strati S1 e S2) prodotto in luglio dopo la V prova di sinterizzazione

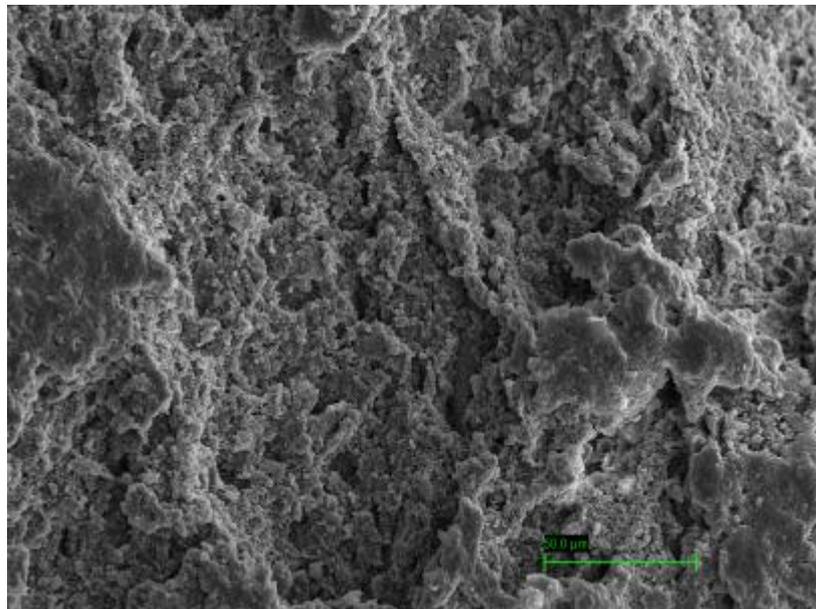


Figura 27- Immagine SEM sulla sezione S1 (rif. Figura 26) del campione C3 (2 -strati ) nella V prova di sinterizzazione

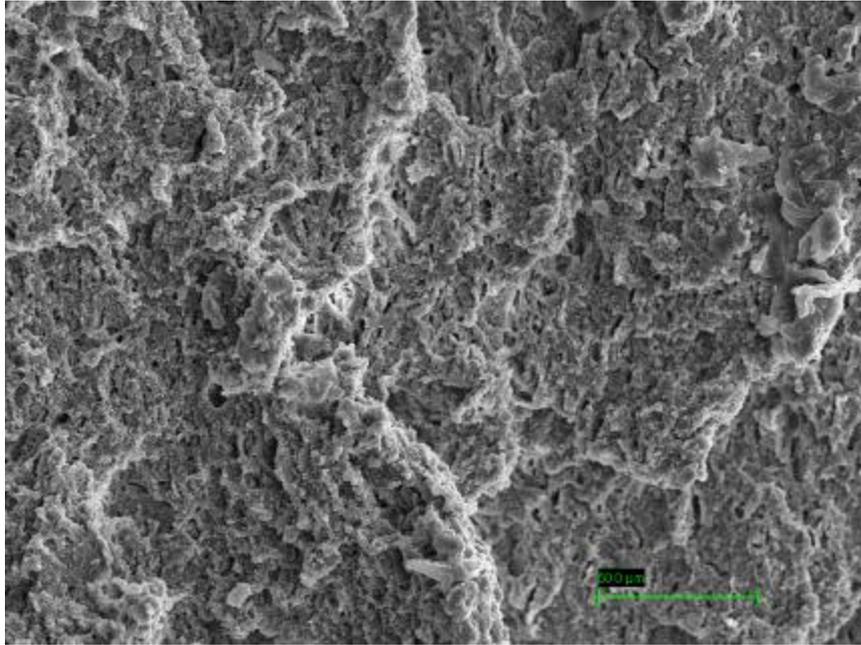


Figura 28- Immagine SEM sulla sezione S2 (rif. Figura 26) del campione C3 (2 -strati) prodotto nella V prova di sinterizzazione

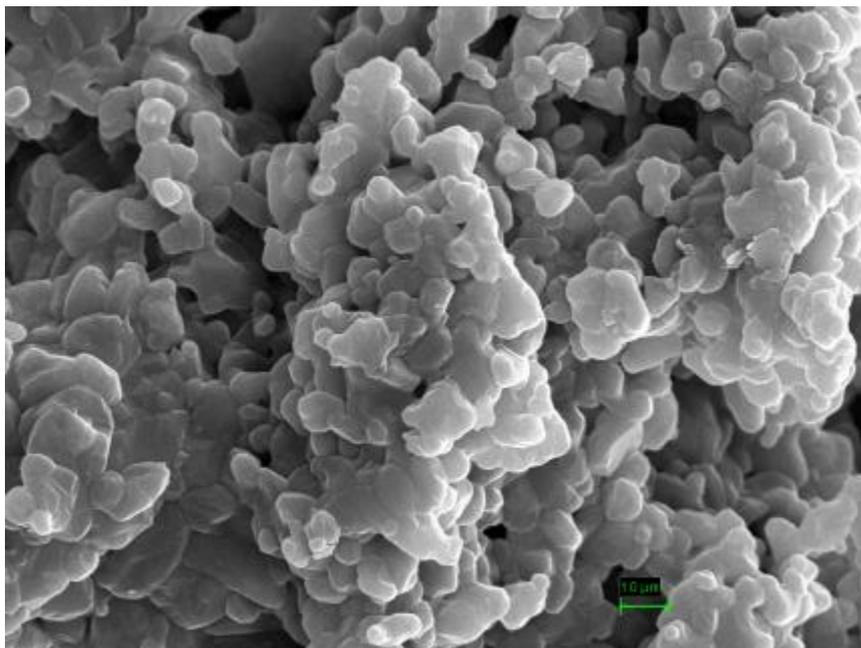


Figura 29- Immagine SEM sulla sezione S1 del campione C3 (2 -strati) prodotto in luglio a seguito della V prova di sinterizzazione

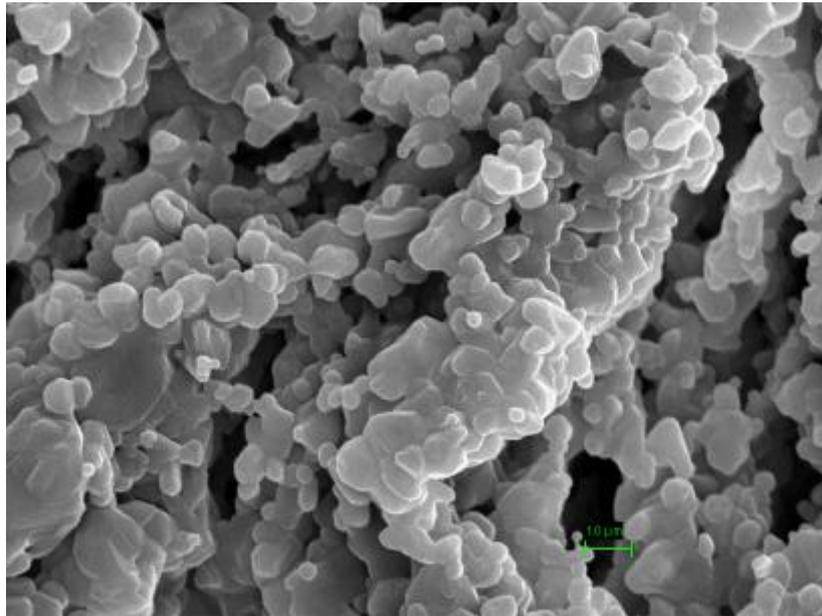


Figura 30- Immagine SEM sulla sezione S2 (regione di sinistra) del campione C3 (2-strati) prodotto in luglio a seguito della V prova di sinterizzazione

Le analisi al SEM hanno evidenziato una struttura stratificata a 2 strati di spessore circa 0.50 mm ciascuno, in cui la sezione S1 è più densa rispetto alla sezione S2 .

Le analisi di picnometria ad elio effettuate sul campione C7 relativo allo strato S2 (più poroso) hanno fornito il valore di 4.11 g/cm<sup>3</sup> e il dato di porosità ottenuto relativamente allo stesso campione è del 25% con un valore del diametro medio dei pori di 0.008 µm (Fig. 31).

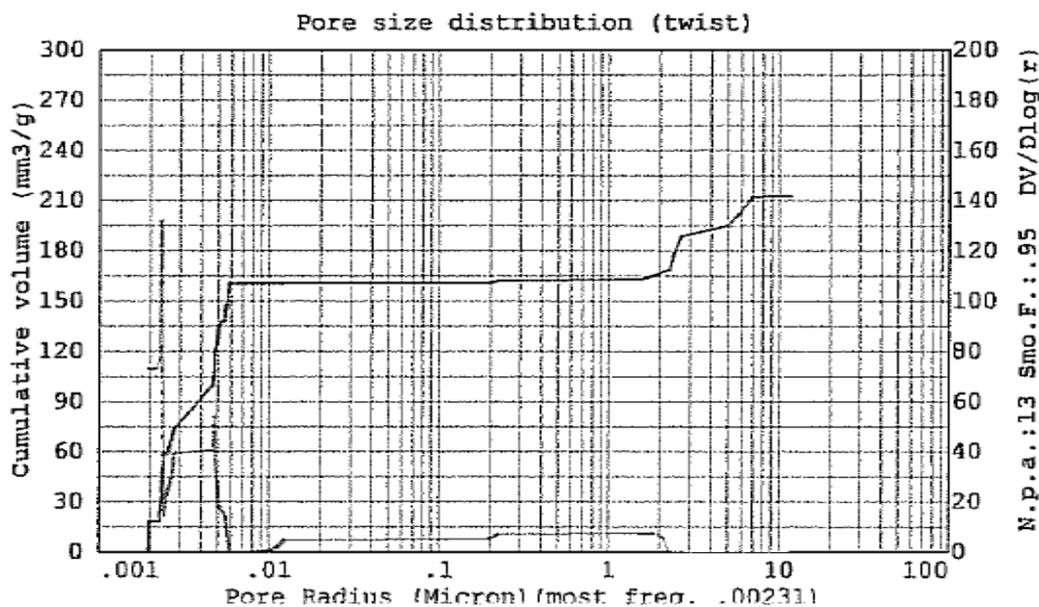


Figura 31 – Porogramma del campione C7 relativa allo strato S2

Le analisi di picnometria ad elio effettuate sul campione C8 relativo allo strato S1 (più denso) hanno fornito il valore di 4.025 g/cm<sup>3</sup>, con un dato di porosità % del 14.53 e un valore del diametro medio dei pori di 0.4 μm (Fig. 32).

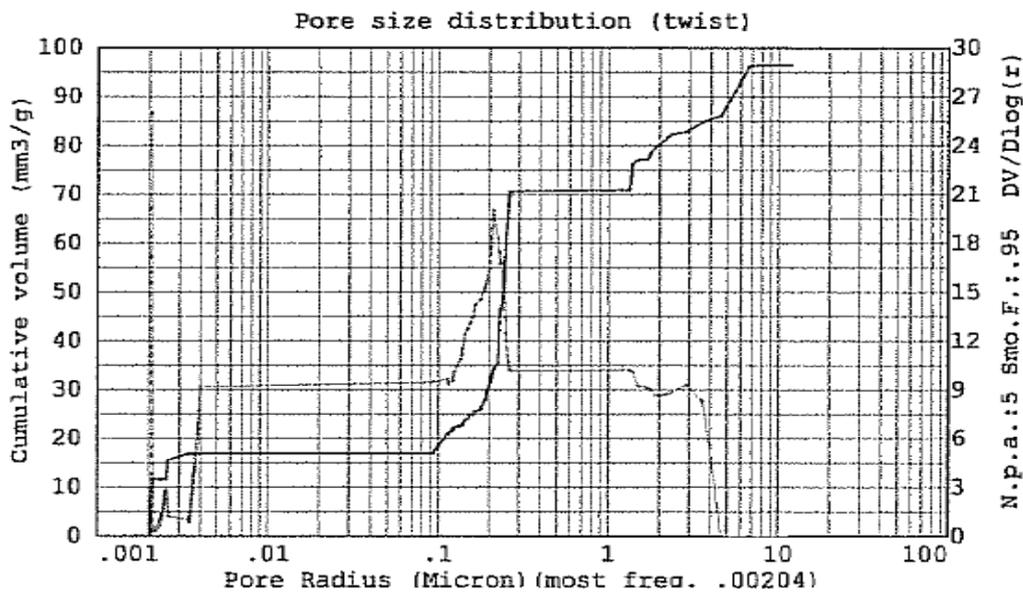


Figura 32 – Porogramma del campione C6 complessivo (2-strati)

Le analisi sul campione complessivo C6 (2 strati) hanno fornito per la densità ad elio il valore di 4.04 g/cm<sup>3</sup>, una porosità complessiva del 21% circa con un valore del diametro medio dei pori di 0.02 μm (Fig.33).

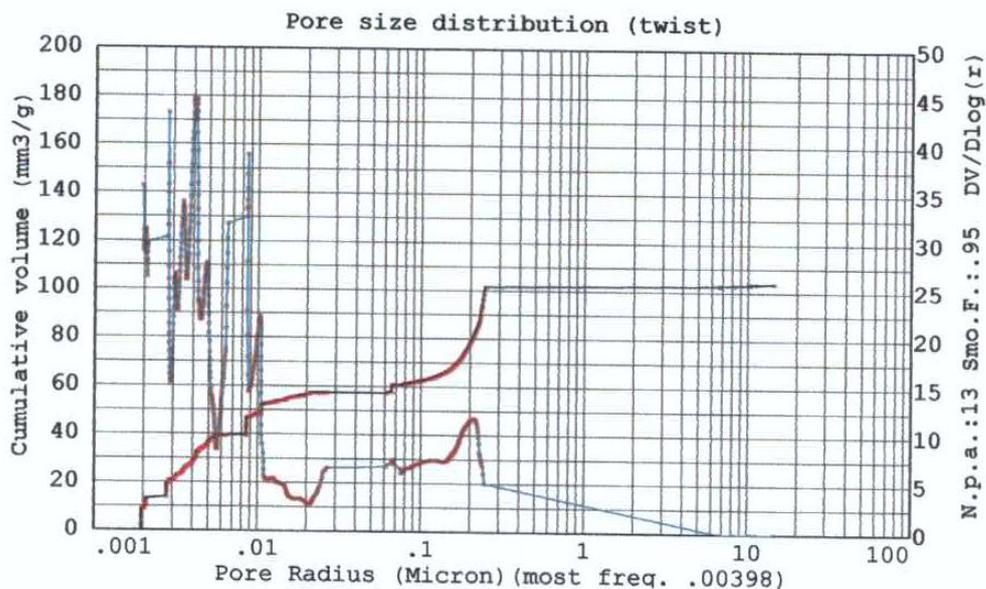


Figura 33 – Porogramma del campione C6 complessivo (2-strati)

Lo stessa prova di sinterizzazione è stata effettuata su campioni a tre strati, ottenuti da verdi con le medesime caratteristiche del precedente e pertanto con le medesime caratteristiche di porosità. Di seguito si riportano alcune immagini SEM relative a questi ultimi campioni prodotti (Fig. 34-40) .

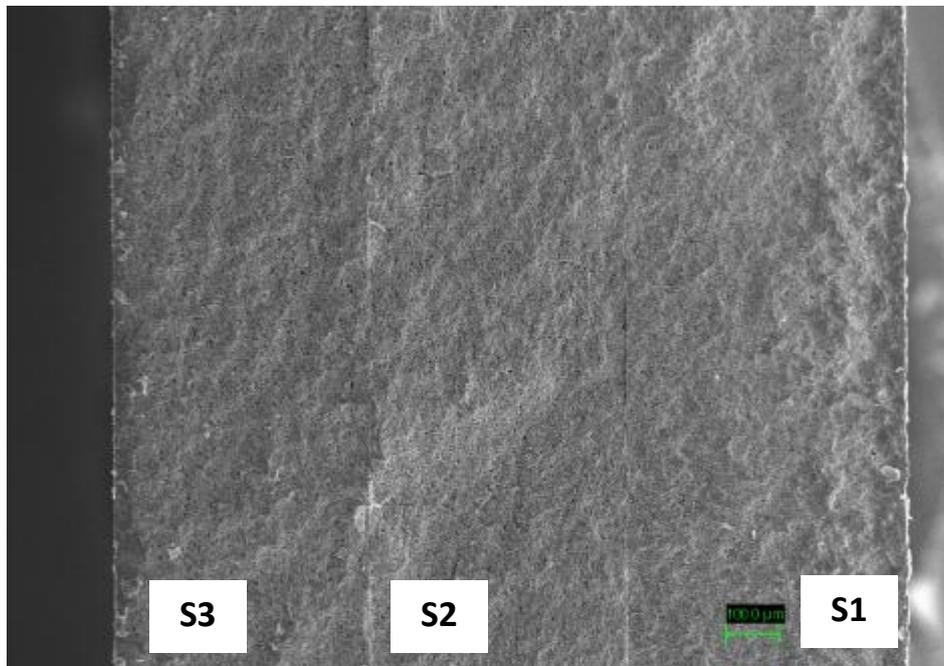


Figura 34- Immagine SEM sulla sezione del campione C3 (3 -strati) prodotto in luglio a seguito della V prova di sinterizzazione (19/7/12)

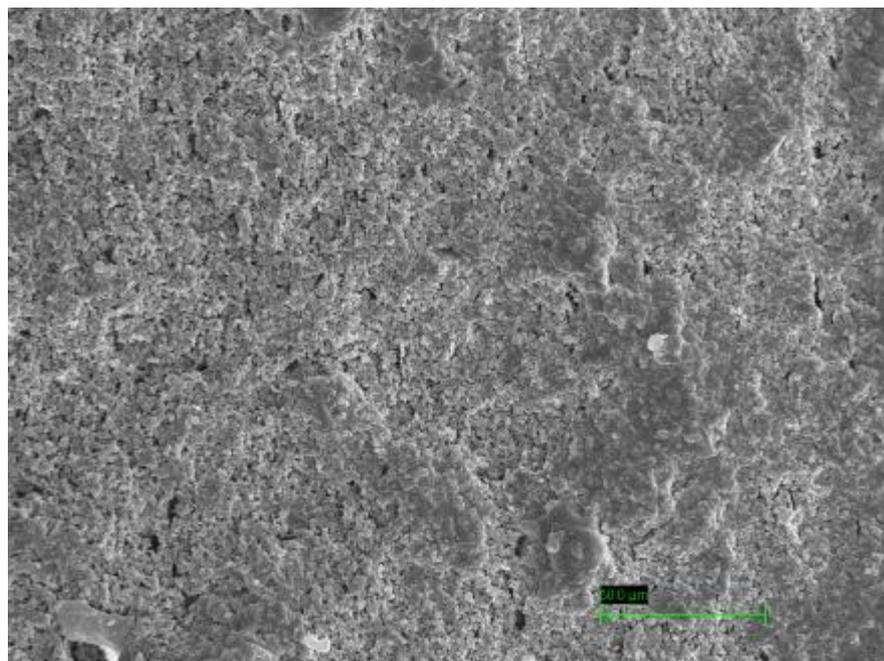


Figura 35 - Immagine SEM sulla sezione S1 di figura 34

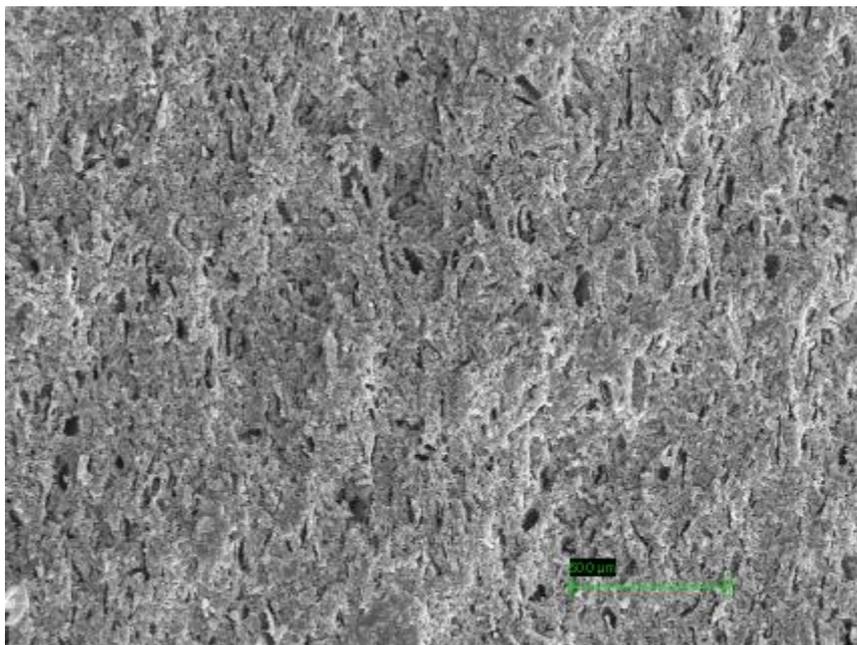


Figura 36- Immagine SEM sulla sezione S2 di figura 34

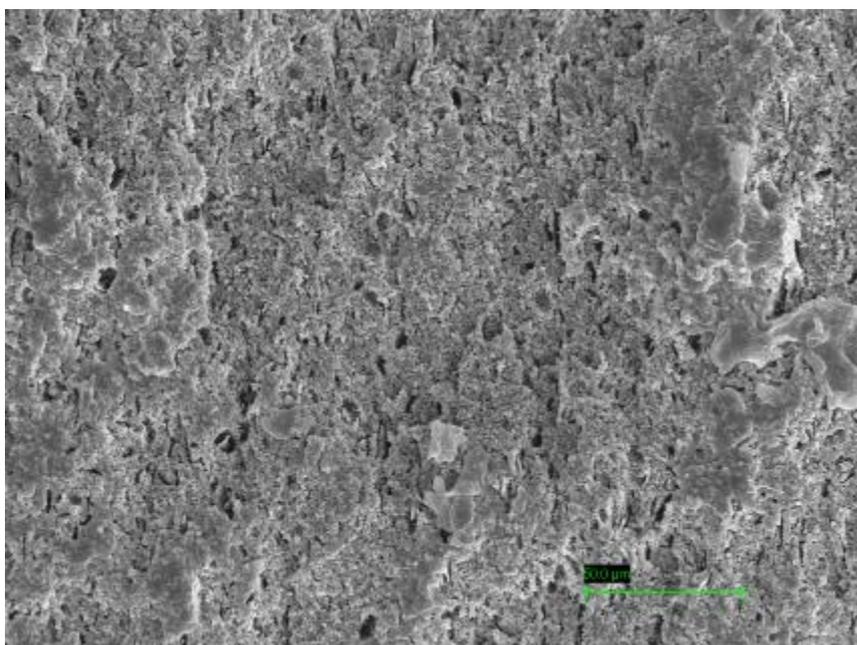


Figura 37- Immagine SEM sulla sezione S3 di figura 34

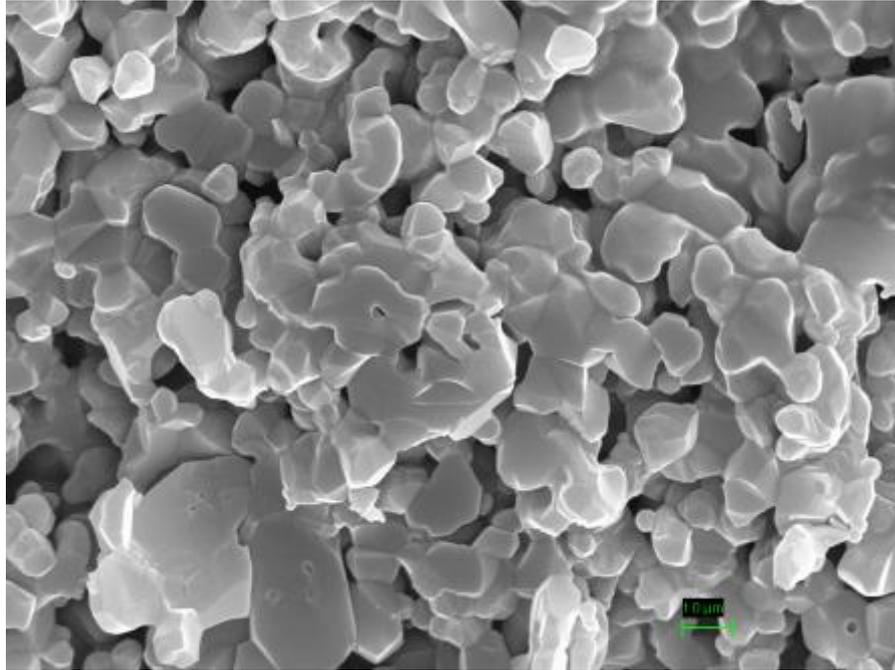


Figura 38-Immagine SEM sulla sezione S1 di figura 34

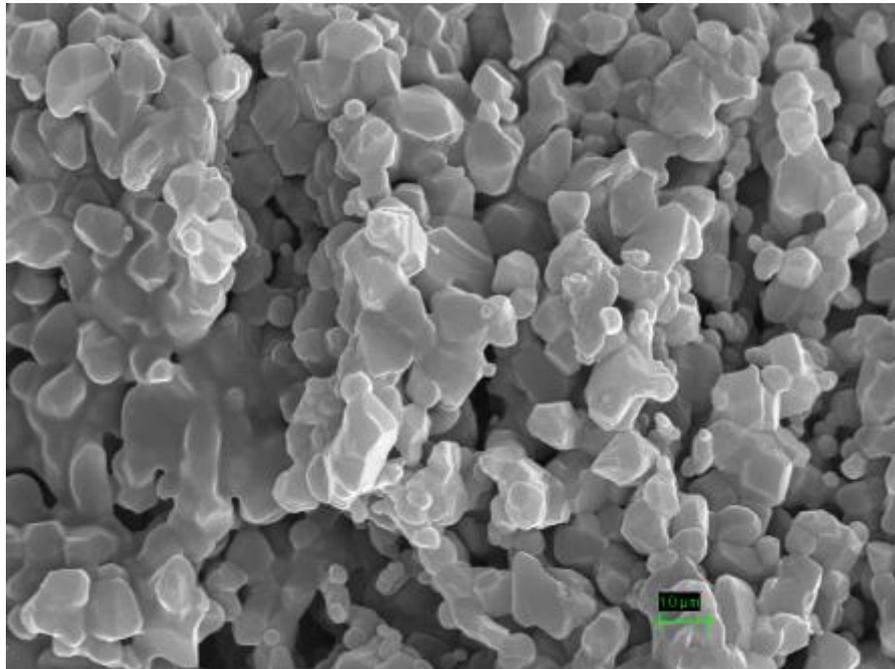


Figura 39-Immagine SEM sulla sezione S2 di figura 34

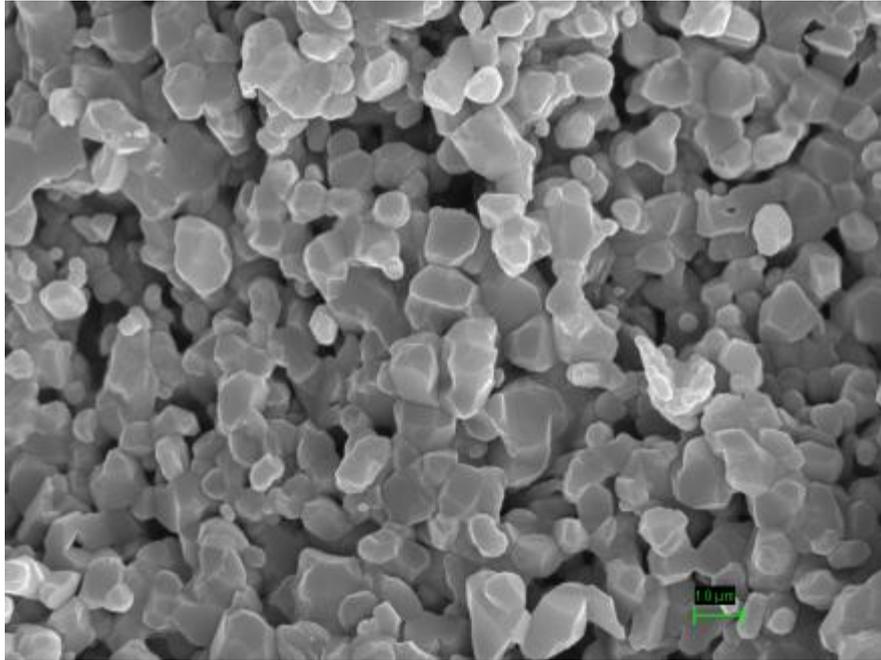


Figura 40-Immagine SEM sulla sezione S3 di figura 34

*Analogamente a quelli del 17/07/12, gli ultimi prototipi consegnati ad ENEA dalle immagini SEM presentano una microstruttura porosa diversificata caratterizzata da due regioni rispettivamente mono-strato, a sinistra nell'immagine riportata in figura 34, denominata S1 più densa e una bi-strato che è invece caratterizzata da un'unica struttura (S2 e S3) con le medesime caratteristiche in termini di porosità e dimensione dei pori.*

*Questi ultimi manufatti ceramici piani (dischi in allumina) costituiscono a nostro avviso il miglior risultato ottenibile nei laboratori FN per lo specifico scopo, con la tecnica di formatura per colatura su nastro e avvolgimento multi-strato.*

In parallelo alle attività sui dischi piani è stata condotta la sperimentazione per ottenere manufatti tubolari.

## Prove di verifica della fattibilità in forma tubolare

Parallelamente al lavoro di ottimizzazione per la produzione dei campioni a geometria circolare sono state effettuate prove di fattibilità di campioni a geometria cilindrica finalizzate ad ottenere un prototipo in forma tubolare di lunghezza compresa tra 200mm e 300mm e diametro esterno di 10mm o 25mm.

Utilizzando inizialmente i primi tape prodotti (spessore circa 0.6mm) sono state effettuate prove di sinterizzazione (replicando in particolare i trattamenti delle prove II e IV di cui al paragrafo precedente) di alcuni campioni realizzati mediante avvolgimento e incollaggio ad umido di ritagli del verde attorno ad un'anima cilindrica di varie dimensioni che potesse dare forma alla parete interna del tubo.

Di seguito in figura 41 si riporta un'immagine digitale dei primi due campioni realizzati in forma tubolare dalle dimensioni rispettivamente di circa 40mm e 53mm in lunghezza e diametro esterno rispettivamente di circa 8mm e 20mm.



Figura 41- immagine dei primi campioni prodotti in forma tubolare

Valutata la possibilità di realizzare il prototipo, seppur ovalizzato e difettato ai bordi, in forma tubolare mediante avvolgimento, si è cercato di individuare la tecnica (manuale) per realizzarlo con dimensioni maggiori e avvicinarsi al target individuato da ENEA.

Prevedendo la necessità di avere un tape più manipolabile, si è innanzitutto provveduto a realizzare una stesa in allumina, di un verde che, asciutto, fosse più sottile (spessore 0.2mm) rispetto a quelli precedentemente utilizzati per i campioni a geometria rotonda.

In ogni caso nella seconda prova, di seguito documentata, si è anche effettuata la sinterizzazione di un campione prodotto da un tape verde più spesso (spessore 0.65mm) precedentemente realizzato.

Sono state effettuate alcune prove di fattibilità di campioni tubolari lunghi circa 250mm, con un diametro esterno di 10mm e interno di 7mm (specifiche di ENEA) e anche di diametro esterno più grande 25mm

In data 6-7-12 sono stati sottoposti a sinterizzazione (trattamento della prova 4: 1500°C) 3 campioni, a geometria tubolare, denominati C1, C2, C3 realizzati con le modalità e le caratteristiche di seguito descritte.

C1 è stato ottenuto dall'avvolgimento di un ritaglio rettangolare (300x50)mm<sup>2</sup> di un tape spesso 0.65mm circa. Il diametro esterno del cilindro realizzato era circa 19mm, quello interno circa 15.5 mm e la lunghezza di circa 300mm.

C2 è stato ottenuto avvolgendo ad elica (attorno ad una bacchetta) una striscia rettangolare di circa 300x20mm<sup>2</sup> il tape sottile, appositamente realizzato. Il diametro esterno del cilindro era circa 11.5mm, quello interno circa 10mm e la lunghezza circa 260mm (escludendo le estremità).

C3 è stato ottenuto dall'avvolgimento di un ritaglio rettangolare (300x120)mm<sup>2</sup> del tape sottile. Il diametro esterno del cilindro realizzato era circa 14mm, quello interno circa 10 mm e la lunghezza era di circa 300mm.

A seguito del trattamento termico il campione C1 si è rotto e sfogliato, come peraltro atteso.

Il campione C2 è rimasto integro ma ha evidenziato irregolarità nella forma cilindrica, infatti i diametri misurati al centro e ai bordi erano differenti: al centro circa 10mm, in un bordo circa 13mm e all'estremità opposta circa 15 mm. La lunghezza finale è di circa 230mm.

Le stesse problematiche (irregolarità di forma) evidenziate per il C2 sono emerse anche per il campione C3, in cui il diametro esterno al centro era 10.5mm, ad una estremità circa 11.5mm e dall'altra parte circa 12.5mm. La lunghezza finale ottenuta è di circa 26cm.

Nelle immagini che seguono si riportano le immagini dei campioni dopo sinterizzazione (Fig.42-44).

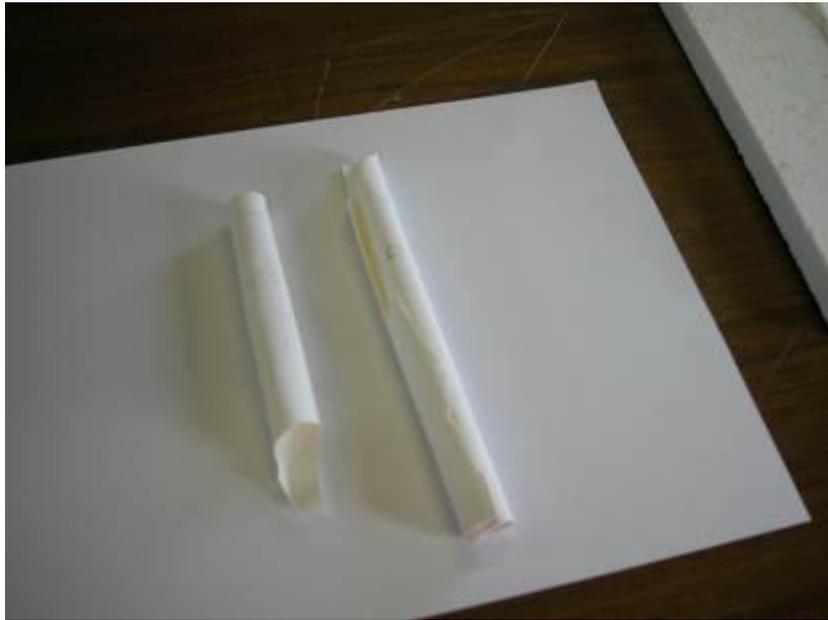


Figura 42- immagine del campione C1 prodotto in forma tubolare

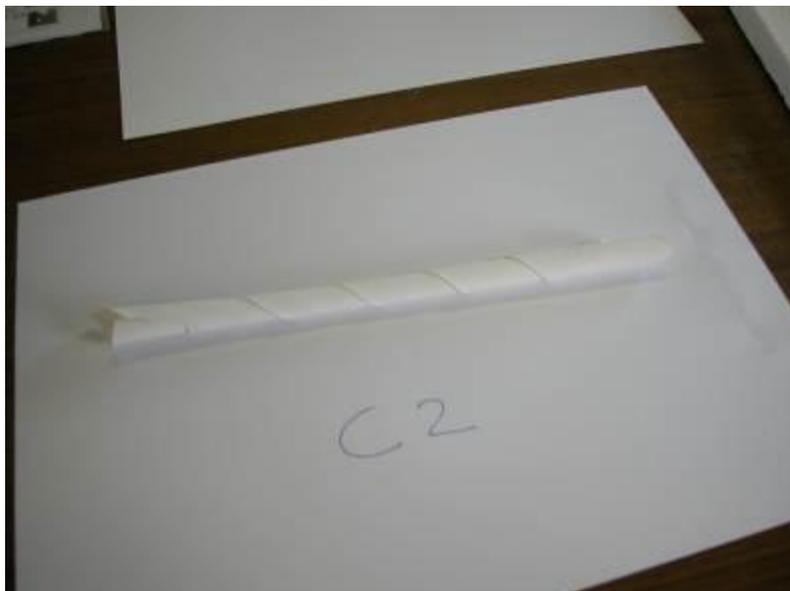


Figura 43- immagine del campione C2



Figura 44- immagine del campione C3

In data 18-7-12 sono stati sottoposti a sinterizzazione ( trattamento della prova 4: 1500°C ) 4 campioni, a geometria tubolare denominati C1, C2, C3, C4 realizzati con le modalità e le caratteristiche di seguito descritte.

C1 è stato ottenuto arrotolando attorno ad un'asta in metallo rivestita con mylar, un rettangolo di 200x300mm<sup>2</sup>. Il cilindro realizzato aveva diametro esterno circa 12mm e interno circa 10mm.

C2 è stato ottenuto arrotolando manualmente (praticamente modellato) un rettangolo di 200x300mm<sup>2</sup>. Il cilindro ottenuto aveva un diametro esterno di circa 16mm e interno di circa 14mm. Parete spessa circa 1.5mm

C3 è stato ottenuto avvolgendo attorno ad un'anima in mylar un rettangolo di circa 190x 120mm. Il cilindro ottenuto aveva un diametro esterno di circa 28mm e interno di circa 26mm.

C4 è stato ottenuto come il C3 .

Il cilindro aveva un diametro esterno di circa 28mm e interno di circa 24mm.

A seguito del ciclo di sinterizzazione i campioni presentano le seguenti caratteristiche.

C1 è di forma cilindrica abbastanza regolare, lunghezza 25.5cm diametro esterno circa 11.5-10.5mm e interno 7.5-8.5.

C2 è di forma ovalizzata, lunghezza 25.5cm asse maggiore 14.5mm e minore circa 11.5 parete 1.5-1.8mm

C3 è rotto in due parti, diametro esterno circa 25mm e interno circa 21.5.

C4 è intero ma collassato su un lato, con diametro esterno circa 26.5mm e parete circa 2.5mm.

L'immagine seguente mostra i 4 campioni ottenuti (Fig.45).



*Figura 45- immagine del campione C3*

*Dalle varie prove effettuate, sebbene i campioni di forma tubolare siano stati realizzati, è evidente la difficoltà di realizzazione degli stessi, soprattutto in relazione alla necessità di avere un prodotto finito a geometria molto regolare.*

*Per ottenere prototipi tubolare da poter testare come supporti per membrane, i limiti della tecnica di formatura per colatura su nastro sono tali da indirizzare ad un processo di fabbricazione alternativo quale ad esempio l'estrusione di plastiche fortemente caricate.*

## 1.3 Conclusioni

Le attività si sono sviluppate a partire dai risultati ottenuti nell'annualità precedente, con l'obiettivo primario di fabbricare prototipi di supporti ceramici per membrane selettive da testare per la separazione della CO<sub>2</sub> nel Biogas. Tali prototipi, dapprima in geometria piana (dischi) e poi in geometria cilindrica (tubi), dovrebbero funzionare come supporti da rivestire con il film membrana in Silice realizzato da ENEA C.R. Brindisi. Il lavoro ha comportato la definizione delle caratteristiche per un prototipo funzionale allo scopo e la realizzazione di diversi manufatti (con particolare riferimento ai bi-strato) a microstruttura a gradiente di porosità. Le maggiori difficoltà consistono nell'ottenere l'ultimo strato, immediatamente sottostante alla membrana, con la giusta porosità e allo stesso tempo sufficientemente robusto da poter essere manipolato e assemblato all'interno dell'alloggiamento di prova. Gli ultimi dischi in allumina forniti ad ENEA, infatti, poiché la sperimentazione è stata indirizzata ad aumentare il grado di porosità (visto che i primi dischi non mostravano alcuna permeazione di gas), si sono delaminati e fratturati durante il montaggio nella cella di prova. Per questo motivo è stata corretta la sinterizzazione e ad ENEA sono stati consegnati alla fine del mese di luglio gli ultimi prototipi che dovrebbero essere, come risulta dalle analisi di caratterizzazione condotte nel laboratorio FN, poco porosi e sufficientemente tenaci per poterli montare in cella di prova.

In parallelo sono stati fabbricati supporti in allumina, sempre tramite colatura su nastro e avvolgimento multistrato seguiti da calcinazione in aria, in geometria tubolare con l'obiettivo di avvicinarci il più possibile a quelli usualmente approvvigionati in commercio e utilizzati da ENEA per i test di permeabilità.

A fine luglio è stato consegnato un tubo che presenta il miglior compromesso possibile tra porosità, consistenza/resistenza meccanica e regolarità dimensionale (diametri interno ed esterno, lunghezza, spessore di parete). Alcuni difetti tipici della tecnica di colatura su nastro e sinterizzazione, quali ad esempio piccole bolle superficiali e spessore della linea di sovrapposizione dell'ultimo strato avvolto, non sono però al momento eliminabili.

Nell'ottica di fabbricare tubi ceramici di lunghezza 30 cm e diametro 25 mm, su cui ENEA possa depositare il film membrana che renda i prototipi selettivi verso la CO<sub>2</sub> nel Biogas e sulla base delle attività sperimentali svolte, dalle valutazioni tecnico economiche è possibile trarre le conclusioni seguenti.

Si precisa che i costi sono valutati considerando il personale e le attrezzature attualmente disponibili, con un'ipotesi di cadenza produttiva di due trattamenti termici da 13 tubi cadauno per due cicli la settimana, senza prevedere spese extra per nuove acquisizioni; si sono invece calcolati alcuni costi minimi su base annuale necessari per la manutenzione periodica del forno di calcinazione e del microscopio elettronico.

Alla FN la produzione di 1000 tubi all'anno, con uno scarto sul prodotto del 30%, potrà costare intorno a 30 € a pezzo con le seguenti quote di incidenza per le diverse voci di costo:

- personale comprensivo di spese generali 75 ÷ 80 %
- analisi e controlli di laboratorio 15 %
- trattamenti termici 6 ÷ 7 %
- materie prime 0,15 ÷ 0,55 % a seconda che si utilizzi allumina o zirconia polveri commerciali

In conclusione si possono fare le seguenti osservazioni.

Alcune difettologie intrinseche alla tecnica di colatura su nastro, e sinterizzazione multistrato non sono al momento eliminabili (con particolare riferimento ai prototipi tubolari) e a ciò si aggiungono i vincoli inevitabilmente legati, per manufatti ceramici sinterizzati, al rispetto delle specifiche di permeabilità ai gas e quindi di conseguenza di quelle su dimensioni, densità/porosità differenziata degli strati e resistenza meccanica alle operazioni di montaggio nella cella di prova.

Ciononostante si ritiene che la sperimentazione abbia dimostrato la fattibilità e la scalabilità – seppure con alcuni limiti - di un processo di fabbricazione originale ed economico che potrebbe svincolare (in caso di esito finale positivo) dalla dipendenza da fornitori esteri.

A maggior ragione il prodotto FN, se implementato con il film selettivo, potrebbe essere valorizzato per futuri sviluppi di interesse ENEA.

## 2. Messa a punto del processo di fabbricazione di supporti ceramici per dispositivi catalitici di abbattimento (Fasi B e C)

### 2.1 Stato dell'arte e prime prove sperimentali (Fase B)

#### 2.1.1 Premessa

**Per i riferimenti bibliografici di questo capitolo si rimanda all'allegato 2.**

Scopo del presente documento è la presentazione dei risultati delle attività svolte da FN per la fase B "Stato dell'arte dei supporti utilizzati nei dispositivi catalitici di abbattimento degli inquinanti nei fumi di impianti di combustione a biomassa e realizzazione di campioni preliminari di supporti ceramici" nell'ambito del Progetto 2.1.2 Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti dell'Accordo di Programma MSE – ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, Piano Annuale di Realizzazione 2011.

FN è specializzata nella fabbricazione di componenti porosi per fuel cells: a carbonati fusi (MCFC) e a ossidi solidi (SOFC), in collaborazione con ENEA e Ansaldo ARI/AFC in passato e, più recentemente, per il Progetto EFESO del Bando Industria 2015 e per il Progetto Energy Box della rete UE MANUNET in collaborazione col Politecnico di Torino. Già a partire dal PAR 2008/2009 dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico (Progetto 2.1.2), FN ha sviluppato specifiche competenze nei processi di fabbricazione di supporti ceramici per membrane di separazione della CO<sub>2</sub> nel biogas.

Più in generale, FN è in grado di ottenere, a partire da polveri base, lastre gommosse flessibili attraverso la colatura su nastro. Tali lastre, denominate "tape", una volta rifilate a misura e/o sovrapposte in configurazione multi-strato, devono essere sottoposte ai trattamenti termici di evacuazione dei leganti (deceratura) e sinterizzazione. Con la sinterizzazione in atmosfera controllata è possibile tenere sotto controllo la porosità residua che caratterizzerà il manufatto finale, tipicamente nel range 0-80%, con distribuzione delle porosità (aperte) che può essere di volta in volta stabilita. Riguardo alle porosità aperte, il range di distribuzione (diametro) varia tra 0,1 e 10 micron, ma possono essere fabbricati manufatti con pori di dimensione anche maggiore o inferiore. Per questa ragione i componenti sono detti "microporosi". Sulla base di queste capacità FN ha potuto proporsi per lo svolgimento dell'attività oggetto del contratto con Enea per l'annualità ADP in corso.

Il presente documento relativo alla fase B del contratto sopra citato, è strutturato nelle seguenti tre macro-sezioni:

1. il capitolo 1 riguardante l'inquadramento normativo e delle problematiche tecnico-ambientali per l'abbattimento degli inquinanti generati dalla combustione di biomassa con particolare riferimento a quella legnosa;
2. il capitolo 2 riguardante l'analisi delle problematiche e delle soluzioni più innovative sull'utilizzo di sistemi filtranti in materiale ceramico implementati con catalizzatori;
3. il capitolo 3 riguardante le attività sperimentali svolte per verificare la fattibilità in laboratorio di un processo di fabbricazione dei supporti ceramici individuati.

Più in particolare FN, sulla base dello studio sullo stato dell'arte, ha approfondito la tematica dell'abbattimento degli inquinanti (particolato fine , ossidi di azoto, idrocarburi aromatici alogenati) emessi a camino nei fumi di combustione di impianti di grande e piccola taglia che generano elettricità e/o calore sfruttando la combustione di biomasse legnose.

Le conclusioni dello stato dell'arte hanno permesso di orientare le attività sperimentali alla realizzazione nel laboratorio "sviluppo processi" (affiancato dal laboratorio "analisi chimico fisiche e microstrutturali") di alcuni prototipi, di forma e dimensioni concordate con ENEA UTTS C.R. Saluggia, di supporti ceramici per filtri catalitici. Tali filtri, che in caso di buona performance potranno essere implementati da ENEA con un catalizzatore depositato sul supporto, saranno testati in un dispositivo di prova che sarà appositamente realizzato da ENEA ed installato su una caldaia a pellets predisposta allo scopo presso il C.R. Saluggia.

Ciò premesso, più in generale è noto che una delle problematiche più attuali nel contesto energetico-ambientale a livello mondiale è la ricerca di fonti rinnovabili per una produzione efficiente e più sostenibile in grado di contrastare l'effetto serra associato alle emissioni di anidride carbonica CO<sub>2</sub>.

Una fonte di energia può essere definita rinnovabile quando il suo sfruttamento avviene in un tempo confrontabile con quello necessario per la sua rigenerazione; a differenza dei combustibili fossili, destinati a esaurirsi in un tempo finito, le fonti rinnovabili possono essere considerate virtualmente inesauribili.

Per raggiungere gli obiettivi proposti sul clima e sull'energia, le biomasse avranno un ruolo fondamentale e dovranno fornire quasi la metà dell'energia prodotta da fonti rinnovabili. La commissione Europea ha stabilito che entro il 2020 almeno il 20% dell'energia prodotta dagli Stati Membri debba essere ottenuta da fonti rinnovabili, una porzione significativa originerà dalla combustione di biomassa a scopo di cogenerazione.

Il contributo fondamentale che le biomasse possono offrire per la riduzione dell'effetto serra deriva dalla loro capacità di immagazzinare ingenti quantitativi di CO<sub>2</sub> sottraendoli all'atmosfera e immobilizzandoli all'interno delle fibre che le costituiscono.

Di contro la combustione di biomasse è una sorgente importante di particolato organico in atmosfera. Le particelle emesse sono per lo più di dimensioni micrometriche, con elevati tempi di residenza in atmosfera ed in grado di aumentare la concentrazione di nuclei di condensazione delle nubi (CCN), modificandone le proprietà radiative ed il tempo di vita delle nubi stesse (Decesari et al.).

Grande attenzione viene riservata all'effetto del particolato atmosferico sulla salute umana, date le elevate concentrazioni di particelle in aria e alla molteplicità delle sorgenti inquinanti nelle aree fortemente antropizzate. Il particolato fine, cioè quello di dimensioni inferiori a 10 e 2,5 micron (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>), infatti rappresenta uno degli inquinanti più nocivi per la salute umana e pertanto da anni è oggetto di studio a livello internazionale.

Le conoscenze sulla composizione chimica del particolato atmosferico emesso dagli impianti a biomassa rimangono ancora incomplete in quanto tale particolato risulta complesso da caratterizzare, data la composizione chimica stessa e le dimensioni molto variabili delle particelle che lo compongono.

## 2.1.2 Normativa ambientale di settore

### Inquadramento

A livello Europeo attualmente sono due le direttive cui si fa riferimento per la qualità dell'aria ed in particolare per quanto concerne l'argomento di interesse di questo rapporto: la Direttiva 2008/50/CE Relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa" e la direttiva 2004/107/CE (detta Fourth Daughter Directive) che definiscono interamente i limiti e gli obiettivi delle concentrazioni degli inquinanti dannosi per la salute umana e l'ambiente.

La disciplina nazionale per la tutela dell'aria e la riduzione di emissioni è contenuta nella parte V del D.Lgs. 152/2006 modificato dal D.Lgs. 128/2010, che ha recepito la suddetta direttiva 2004/107/CE. , Con la pubblicazione del D.Lgs. 155 del 13 agosto 2010, applicazione della Direttiva 2008/50/CE, la legislazione nazionale relativa all'inquinamento atmosferico si allinea definitivamente alla legislazione europea. . Con tale decreto vengono abrogati tutti i precedenti atti normativi a partire dal DPCM 28 marzo 1983 fino al recente D.Lgs. 152/2006, raccogliendo in una unica norma le Strategie Generali, i Parametri da monitorare, le Modalità di Rilevazione, i Livelli di Valutazione, i Limiti, Livelli Critici e Valori Obiettivo di alcuni parametri, i Criteri di Qualità dei dati.

Gli aspetti innovativi del D.Lgs. 155 del 13 agosto 2010 possono essere riassunti nei seguenti punti:

- individuazione dei livelli di responsabilità in ordine alla valutazione della qualità dell'aria, degli organismi di approvazione dei sistemi di misura, di garanzia delle misure, del coordinamento nazionale e con gli organismi comunitari;

- rispetto obbligatorio dei limiti e soglie di allarme per i parametri Biossido di Zolfo (SO<sub>2</sub>) e Monossido di Carbonio (CO) con proroghe per
  - il rispetto dei limiti per i parametri Biossido di Azoto e Benzene dal 2010 al 2015 con obbligo di predisposizione di piani che dimostrino il rientro nei limiti alla data del 2015;
  - l'applicazione del limite del parametro PM<sub>10</sub> all'11 giugno 2011 sempre in presenza di un piano di rientro nei limiti a quella data;
- determinazione del parametro PM<sub>2,5</sub> con obiettivi di riduzione entro il 2020 e obbligo di rispettare il livello di esposizione entro il 2015;
- regime di sanzioni in caso di violazione delle disposizioni adottate a livello nazionale, indicate come effettive, proporzionate e dissuasive.

La normativa antecedente presenta una stratificazione temporale di numerosi provvedimenti, i cui capisaldi sono rappresentati dal DL 351/1999, che fissava le strategie generali in materia di Qualità dell'Aria, il DM 60 del 2 aprile 2002, il Decreto Legislativo n. 183 del 21 maggio 2004 e con il Decreto Legislativo n. 152 del 3 agosto 2007 che individuavano parametri, Livelli di Valutazione, Limiti e modalità di rilevamento in tema di Qualità dell'Aria.

Nel periodo tra la prima direttiva figlia (1999/30/CE) e la direttiva 2008/50/CE, sono intercorse significative, coerenti e condivise evidenze epidemiologiche e tossicologiche secondo cui è possibile associare all'esposizione al particolato fine diversi importanti effetti sulla salute e sulla mortalità della popolazione generale e di individui suscettibili.

Tali valutazioni sono applicate anche alle emissioni in atmosfera derivanti da impianti di combustione a biomassa, per i quali è aumentato l'utilizzo in maniera molto significativa negli ultimi dieci anni sia a livello industriale (stazioni di potenza da diversi megawatt) che a livello civile. Lo sfruttamento energetico della biomassa si è diffuso notevolmente come alternativa alla cogenerazione da combustibile fossile (carbone, metano), principalmente per i vantaggi ambientali sulla riduzione della CO<sub>2</sub>. Restano però aperte diverse problematiche associate all'emissione in atmosfera, oltre che di particolato fine trascinato nei fumi (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>), degli ossidi di azoto, del monossido di carbonio e degli idrocarburi aromatici pericolosi per la salute umana.

Per il controllo delle emissioni da impianti industriali a biomassa di grande taglia sono utilizzate tecnologie consolidate ed efficaci quali filtri a maniche, filtri elettrostatici a secco ed a umido, convertitori catalitici, ma, visti i costi d'investimento e di gestione relativamente elevati per tali sistemi, l'applicazione alle piccole/medie taglie è a tutt'oggi poco diffusa, nonostante la crescente attenzione a livello locale, con normative generalmente più restrittive rispetto a quelle nazionali ed europee.

Proprio in merito a questi aspetti sono sotto investigazione a livello internazionale le caratteristiche chimico fisiche dei fumi generati dai piccoli o piccolissimi bruciatori (boilers, caldaie) alimentati a pellets di legno (woody pellets).

In Italia tra le fonti rinnovabili i combustibili legnosi rappresentano già una fondamentale fonte di energia, soprattutto nelle regioni del nord, dove si rileva una elevata diffusione di caldaie e stufe domestiche utilizzate come fonte di riscaldamento. Le forme in cui si può utilizzare la legna sono diverse: tal quale, ma anche cippata (ovvero sminuzzata) e sotto forma di pellets o brichette ossia di agglomerati costituiti partendo dalla segatura.

Il legno, dal punto di vista chimico, è composto da cellulosa, emicellulosa e lignina. E' proprio la lignina che, nei prodotti certificati a livello UE (il cui processo di fabbricazione non implica l'utilizzo di additivi estranei al legno), funziona da legante naturale durante la compressione dei singoli pellets.

In linea di principio, l'uso energetico di biomasse ha un effetto neutro sulle emissioni di gas serra in quanto con la combustione si reimmette in atmosfera anidride carbonica che durante la crescita le piante avevano assorbito dall'atmosfera e fissato sotto forma di cellulosa e altri composti organici (lignina, amidi, zuccheri) nei loro tessuti.

La commissione Europea di standardizzazione (CEN/TC 335) ha definito la qualità della biomassa solida sulla base delle proprietà fisiche e della composizione chimica. Le proprietà fisiche sono il tenore di umidità, la densità, il valore calorifico, il contenuto di ceneri e le sostanze volatili presenti.

Gli elementi elementari presenti sono C, N, H, S e Cl, nonché elementi maggiori come Al, Si, K, Na, Ca, Mg, Fe, P e Ti e in quantità minore As, Ba, Be, Cd, Co, Hg, Mo, Mn, Pb, Se, V e Zn. [[Van Loo S. & J. Koppejan, 2008](#)].

Pertanto, con riferimento alla legislazione ambientale, è molto importante, al fine di definire l'emissione, la taglia della caldaia e le leggi nazionali applicate. Nell'Unione Europea ci sono limiti per impianti di dimensioni maggiori di 300 MW<sub>th</sub> :

- 200 mg/Nm<sup>3</sup> per NO<sub>x</sub> al 6% di O<sub>2</sub>
- 20 mg/Nm<sup>3</sup> per il particolato
- 200 mg/Nm<sup>3</sup> per SO<sub>2</sub>

Gli impianti di piccola taglia invece (fino a 500 kW) non presentano limiti oppure i limiti sono 5 volte superiori. [[Williams et al. 2012](#)]

In Italia i limiti di emissione per la conversione energetica di "biomasse combustibili" sono riportati nel DPCM 8 marzo 2002 e D.Lgs. 152/06 (TU152) parte quinta che definisce le norme in materia di tutela

dell'aria e delle riduzioni di emissioni in atmosfera (TU 128/2010) e mostrati nella tabella sottostante (Tabella 1 )

**Tabella 1: limiti emissioni inquinanti secondo la normativa italiano (TU 128/2010)**

Inquinanti	potenza termica nominale complessiva installata (MW)			
	(1)> 0.15 + <3 mg/Nm <sup>3</sup> (2)	>3 + < 6 mg/Nm <sup>3</sup> (2)	>6 + <20 mg/Nm <sup>3</sup> (2)	>20 mg/Nm <sup>3</sup> (2)
<b>Polveri totali</b>	100	30	30	30
				10(3)
<b>COT</b>	****	****	30	20
				10 (3)
<b>CO</b>	350	300	250	200
			150 (3)	100 (3)
<b>ossidi di azoto (come NO<sub>2</sub>)</b>	500	500	400	400
			300 (3)	200 (3)
<b>ossidi di zolfo (come SO<sub>2</sub>)</b>	200	200	200	200

I limiti sono riferiti ad un'ora di funzionamento a regime dell'impianto. Il tenore di ossigeno di riferimento è l'11% in volume nell'effluente gassoso anidro.

(1) Agli impianti di potenza termica nominale complessiva pari o superiore a 0.035 MW e non superiore a 0.15MW si applica un valore limite di emissione per le polveri totali di 200 mg/Nm<sup>3</sup>

(2) I valori limite sono riferiti al volume di effluente gassoso secco rapportato alle condizioni normali: 0° C centigradi e 0.1013 MPa

(3) Valori medi giornalieri

In particolare alcuni governi locali (Piemonte e Lombardia) hanno provveduto ad introdurre limitazioni ulteriori. Per la regione Piemonte si fa riferimento a quanto presente ne: "Deliberazione della Giunta Regionale 4 agosto 2009, n. 46-11968", Piano Stralcio sulla qualità dell'aria.

Allo stato attuale le caldaie domestiche o gli impianti commerciali e residenziali di piccola taglia (del tipo CHP) con potenza inferiore a 1MW<sub>th</sub> costituiscono un problema soprattutto per quanto riguarda l'emissione di particolato, in quanto l'installazione di efficienti dispositivi di abbattimento risulta essere ancora troppo costosa. Piccole unità di combustione con un breve tempo di permanenza nel bruciatore e un poco efficiente mescolamento aria –combustibile sono causa di elevate emissioni in atmosfera di particolato;

allo stesso tempo però l'incremento di temperatura che porterebbe ad un maggior abbattimento di particolato causerebbe un inevitabile incremento di emissioni di  $\text{NO}_x$ . Inoltre gli idrocarburi incombusti e il CO potrebbero originare emissioni di metano ( $\text{CH}_4$ ).

A questi aspetti si aggiunge quello della tossicità degli idrocarburi policiclici aromatici e clorurati (IPA, PCB) che, come per le emissioni da combustione del legno cippato, possono essere emessi dalle caldaie, particolarmente in regime di combustione parziale (fiamma ridotta).

Gli impianti di combustione di maggior dimensione solitamente sono equipaggiati con dispositivi di controllo degli inquinanti; generalmente impianti superiori ad  $1 \text{ MW}_e$  presentano impianti meccanici per abbattimento dei fumi come descritti nel paragrafo successivo, oltre che a dispositivi per il controllo di  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  in modo che il gas prima di essere immesso in atmosfera venga trattato.

Pertanto il maggior contributo all'inquinamento atmosferico derivante dall'uso della biomassa solida come combustibile lo si ha dagli impianti domestici e dalla tendenza a bruciare, in maniera incontrollata, biomassa a cielo aperto (foreste, pascoli, residui agricoli).

### **2.1.3 Le emissioni nei processi di conversione energetica delle biomasse**

Per la coproduzione di elettricità e calore la biomassa solida risulta il maggior concorrente tra le fonti alternative ai combustibili fossili tradizionali. La biomassa solida copre un range molto elevato di tipologie di materiali: legna, paglia, residui agricoli, agroalimentari, alghe e rifiuti. Questa fonte di energia è stata molto utilizzata in Paesi in via di sviluppo in quanto economica, localmente disponibile ed utilizzabile con tecnologie a basso costo; anche i Paesi industrializzati iniziano a utilizzare la biomassa per produrre bio-carburanti e per la cogenerazione (Fig. 46).

Lo studio condotto da Wiinnika et al 2007, di cui si parlerà dettagliatamente in seguito, mostra come la percentuale di aerosol prodotto da una caldaia a letto fisso sia dipendente principalmente dalla tipologia di biomassa combusta.

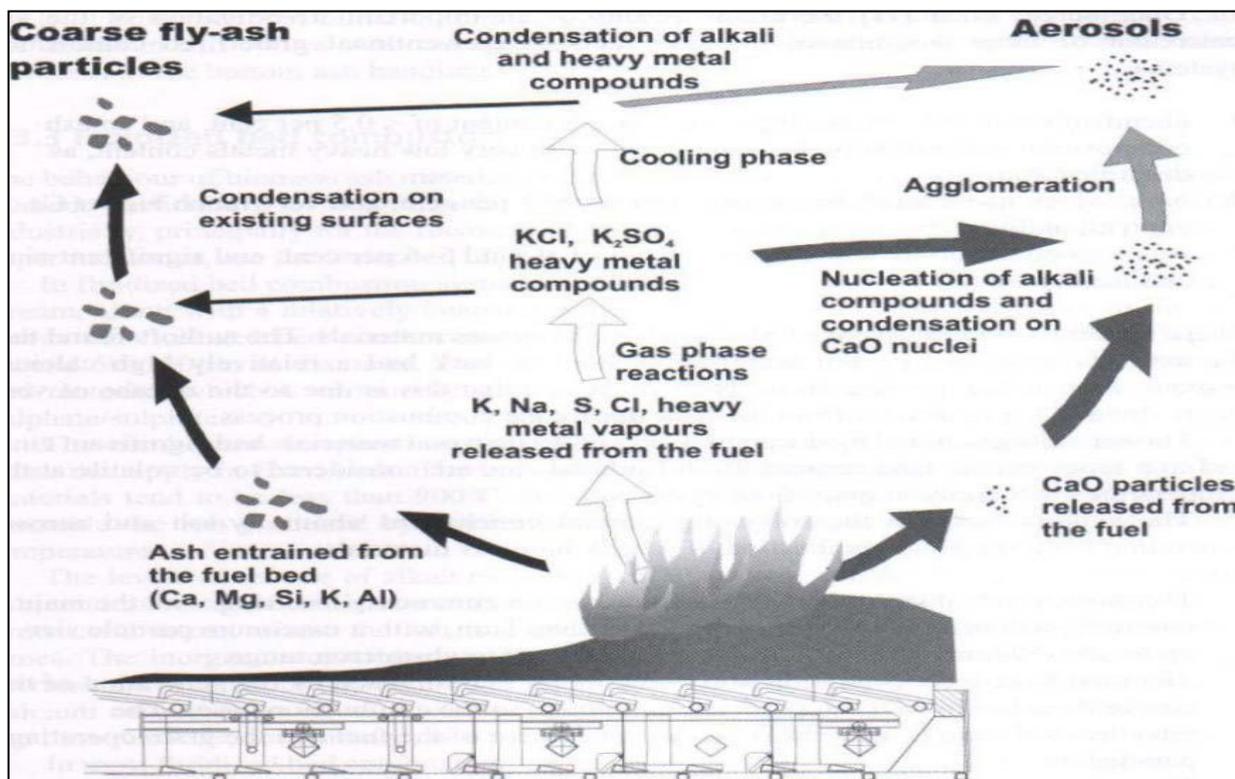


Figura 46: rilascio di ceneri e aerosol da combustione di biomassa legnosa

Tutte le combustioni hanno la potenzialità di rilasciare in atmosfera inquinanti; alcune particelle, in particolare quelle fini, volatilizzano, quelle più pesanti tendenzialmente rimangono nella parte bassa della fornace o caldaia ma possono anche volatilizzare e dare origine alla parte grossolana del particolato sospeso.

Oltre che alle emissioni di inquinanti convenzionali (polveri sottili, ossidi di azoto, composti organici volatili COV), occorre porre attenzione ad inquinanti meno convenzionali: polveri ultra sottili, idrocarburi policiclici aromatici IPA, policloro bifenili PCB (della stessa famiglia delle diossine), furani nonché tracce di metalli pesanti che hanno effetti potenzialmente pericolosi per la salute della popolazione esposta. [Boman et al. 2003, Williams et al. 2012].

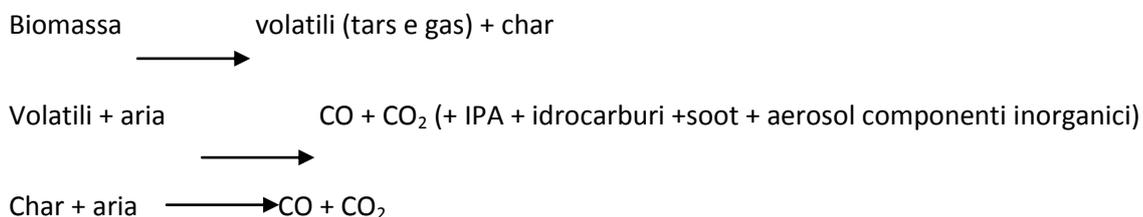
Dal punto di vista della qualità dell'aria la combustione delle biomasse, in particolare quelle solide, risulta impattante soprattutto per quanto riguarda le emissioni di materiale particolato e di composti organici volatili; la causa di queste alte emissioni deriva, in particolare, dall'alto rapporto tra il combustibile (la

biomassa) e il comburente (l'ossigeno presente nell'aria), a sua volta dovuto al basso grado di miscelamento. Molte delle sostanze rilasciate durante la combustione, pertanto, non vengono completamente ossidate e si liberano in atmosfera, alle volte ricondensando e dando origine a materiale particolato secondario.

Le proprietà chimiche come il contenuto di metalli di transizione, IPA, materiale organico, carbone elementare e l'acidità del particolato possono essere considerate le principali cause degli effetti negativi sulla salute (Kennedy 2007). Le emissioni di particolato fine originatosi dalla combustione hanno effetti diretti anche sul clima: assorbimento e dispersione della luce solare, formazione di nubi e sono direttamente dipendenti dalla natura stessa dell'aerosol (IPCC 2007).

La combustione della biomassa consta di passaggi successivi: riscaldamento, essiccazione, pirolisi termica con produzione di char (idrocarburi solidi) e volatili e successiva combustione dei volatili e dei solidi stessi (Williams et al. 2012). Da reazioni di combustione tra microelementi presenti nel char e nei gas volatili hanno origine altri inquinanti: CO, IPA e fuliggine (nerofumo o, in inglese, "soot") caratteristici di una non completa combustione della biomassa. Si formano anche composti organici altobolletti, i cosiddetti "tar", condensabili, di tipo catramoso.

Di seguito vengono riportati i passaggi della combustione della biomassa :



Volatili (contenenti N; K; S etc)

La fuliggine che si forma durante la combustione non completa della biomassa, attraverso la condensazione di materiale organico volatile e materiale carbonioso amorfo, si identifica anche con il nome di "particolato carbonioso". Esso rappresenta, secondo quanto riportato in Meyer 2012, un prodotto del processo di combustione che ha un elevato impatto sul cambiamento climatico e la quantità emessa dalla combustione è paragonabile al contributo in atmosfera dei motori diesel e dell'industria (20%). Alcune particelle di componente organica possono volatilizzare dalla matrice e condensare sulla superficie del particolato formando quello che viene definito POM. Complessivamente il particolato gassoso emesso dalla fase di combustione è costituito da Black Carbon (BC), POM e specie inorganiche; il rapporto tra POM e BC rappresenta l'efficienza della combustione.

Il particolato può essere caratterizzato sulla base della dimensione, massa, concentrazione, e chimica. Il Particolato Totale Emesso (TPE) può essere separato in frazioni sulla base del diametro aerodinamico delle particelle ( $d_a$ ):

- particolato sospeso totale (TPS) avente  $d_a$  inferiore a 30  $\mu\text{m}$  o 100  $\mu\text{m}$
- particelle inalabili ( $\text{PM}_{10}$ ) con  $d_a < 10 \mu\text{m}$
- particelle fini ( $\text{PM}_{2.5}$ ) con  $d_a < 2,5 \mu\text{m}$
- particelle ultrafini ( $\text{PM}_1$ ) con  $d_a < 1 \mu\text{m}$

I limiti di legge per quanto riguarda la concentrazione di particolato in atmosfera sono unicamente espressi in termini di concentrazione di massa ( $\text{PM}_{10}$  o  $\text{PM}_{2.5}$ ), essenzialmente perché questo è l'unico tipo di misura che è possibile effettuare in automatico ed usando strumentazione da campo. Va peraltro considerato che, dato che questi limiti sono principalmente posti a tutela della salute umana, la composizione chimica delle particelle non è certamente di minore importanza.

La pirolisi che interviene nella parte iniziale del processo di combustione di biomasse solide porta alla formazione di composti finali che sono funzione della temperatura massima e del gradiente di temperatura. Una veloce combustione cede maggior quantità di volatili; alte temperature favoriscono la produzione di gas oltre ad organici volatili e tars.

Il particolato fine è composto di solfato e nitrato d'ammonio e da composti organici, in proporzioni diverse a seconda della localizzazione del sito e del livello di inquinamento. A proposito dei composti organici presenti nel particolato atmosferico, vi è da dire che si tratta di decine di migliaia di specie, molte delle quali mai rilevate e solo ipotizzate da simulazioni modellistiche ([Goldstein and Galbally, 2007](#)).

La combustione della componente volatile e dei tars è il passaggio chiave per la formazione e la potenziale emissione di VOC, tar, IPA e fuliggini. La composizione dei gas e degli altri componenti dipende dalla velocità di riscaldamento, dalla temperatura finale e dal contenuto di minerali (in particolare potassio). La distribuzione di specie chimiche in tracce è importante per la definizione dei prodotti finali. Il char prodotto da biomasse contiene una notevole quantità di ossigeno che decresce al crescere della temperatura durante la pirolisi. La quantità che si forma è circa il 10-30 % della biomassa totale e in particolare la composizione e la quantità è funzione del tipo di caldaia in cui la biomassa viene utilizzata. Anche la tipologia di biomassa utilizzata influenza il char prodotto. ([Williams et al. 2011](#)).

Generalmente in un campione di aria gli IPA ad elevato peso molecolare si trovano esclusivamente legati al particolato (principalmente con diametro inferiore a 2,5  $\mu\text{m}$ ) andando così a ricadere nel suolo mentre

quelli a basso peso molecolare possono anche trovarsi in forma di vapori e subire reazioni fotochimiche nell'atmosfera.

Lo zolfo rilasciato come  $\text{SO}_x$  durante la combustione è uno degli elementi essenziale per il metabolismo delle piante e pertanto è sempre presente nella biomassa vegetale anche se in piccole quantità, dove sono le foglie ad averne la concentrazione maggiore (0,1-0,5% in peso di sostanza secca).

Il cloro, altro componente presente nella biomassa –anche se in concentrazioni minori rispetto allo zolfo, reagisce durante la combustione con i metalli presenti (K e Na) formando vapori e successivamente aerosol. Questi composti tendono anche a depositarsi sulle pareti mentre il cloro sotto forma di HCl reagisce con la componente organica formando composti organoclorurati, incluse, in misura molto minore, le diossine.

Il rilascio di metalli dal char avviene per evaporazione o sublimazione degli ossidi, idrossidi o cloruri.

Tra gli elementi minerali maggiormente presenti nella biomassa vi è il potassio (K) che, rilasciato durante la combustione, dà origine a composti che condensano e corrodono le pareti metalliche degli impianti, mentre una piccola quantità viene rilasciata in atmosfera come aerosol. Oltre al K ci sono altri elementi alcalini come Na e Ca, e metalli volatili come Pb e Zn che, in funzione della temperatura presente nella camera di combustione, possono reagire con zolfo e cloro ed essere successivamente emessi in atmosfera come aerosol sotto forma di solfati alcalini o cloruri di dimensioni inferiori a  $1 \mu\text{m}$ . (Williams et al. 2012)

#### 2.1.4 Tecniche di abbattimento degli inquinanti nei fumi

In generale una distribuzione non uniforme del flusso di gas in un filtro rappresenta la causa principale di perdite di carico eccessive, ridotte efficienze di abbattimento inquinanti, ridotta vita degli elementi filtranti. Nell'ottica di minimizzare la concentrazione o il flusso di massa degli inquinanti in fuoriuscita dal camino si inseriscono particolari dispositivi atti a ridurre il quantitativo di emissioni in atmosfera. Tali sistemi possono essere di diversa tipologia a seconda del tipo di inquinante e della quantità in gioco o delle portate previste dall'impianto di conversione energetica.

I metodi maggiormente usati sono quelli "meccanici", il cui ruolo principale è quello di abbattere il particolato dai gas prodotti. Molti studi hanno dimostrato che questi filtri sono in grado di catturare anche in parte il tar (Han & Kim, 2008) ed altri microinquinanti.

### **ESP (electrostatic precipitator - precipitatori elettrostatici)**

Sono spesso costituiti da più piastre tra cui è presente un campo elettrico sufficiente a ionizzare il particolato presente nei fumi che lo attraversano. Le particelle solide caricate negativamente, durante il loro moto, migrano sull'elettrodo di segno opposto dal quale vengono attratte. Dall'elettrodo di raccolta, il deposito di "ceneri" viene poi rimosso per mezzo di un raschiatore metallico. L'efficienza di rimozione di questi sistemi in termini di massa/volume ( $\text{mg/N m}^3$ ) arriva fino al 99,9 % per il  $\text{PM}_{10}$  (particolato sotto i 10 micron) ed al 95 % ( $\text{mg/N m}^3$ ) per il  $\text{PM}_1$  (particolato sotto i 1 micron) (Lind et al., 2003; Yoo et al., 1997). Questi sistemi presentano costi di investimento importanti, ma costi di gestione e di manutenzione contenuti grazie all'elevata affidabilità, ed ai ridotti consumi energetici e sono tra i sistemi più diffusi, sebbene l'efficacia dipenda dalla resistività delle ceneri.

### **FF (Fabric Filters - Filtri a manica)**

Sono considerati la migliore tecnologia di riferimento oggi disponibile per le elevate efficienze di rimozione del particolato di granulometria fine ( $>$  del 95% anche per il particolato fine  $\text{PM}_1$ ). I filtri a manica sono sacche di tessuti particolari (per esempio teflon rinforzato da fibre di vetro o in acciaio inox) che consentono la pulizia dei gas combusti agendo come fossero "setacci". Questi sistemi sono in grado di rimuovere un gran numero di inquinanti come particolato, metalli pesanti, diossine e furani. Un sistema di scuotimento, o di immissione di un controflusso di aria compressa, permette la rigenerazione periodica. Presentano costi di investimento inferiori rispetto agli ESP, ma costi di funzionamento e manutenzione superiori a causa della vita limitata dei filtri che non sono adatti per fumi umidi e per temperature superiori a 200 °C oltre le quali i materiali si degradano.

### **Depuratori di tipo Venturi**

Rappresentano il sistema di abbattimento maggiormente in uso negli impianti di incenerimento, in quanto in grado di raggiungere elevato rendimento e efficacia. Il depuratore può avere forme e dimensioni variabili ed è costituito da tre zone: zona convergente ove il flusso del gas viene accelerato, zona di gola dove viene inserito il liquido, zona divergente con decelerazione.

### **I cicloni separatori**

Il sistema usa la forza centrifuga per separare le particelle solide e gli scarti dalla fase gassosa. La corrente dei fumi in uscita viene fatta passare in un sistema composto da due cilindri concentrici, con un moto a

spirale dal basso verso l'alto. Le particelle aventi maggiore inerzia tenderanno a cadere sul fondo del sistema ove è collocata una tramoggia per la raccolta delle ceneri. Questo sistema, che presenta un basso costo, risulta efficiente per il particolato grossolano ma la sua efficienza diminuisce notevolmente per particelle più fini, pertanto è utilizzato a monte degli altri sistemi.

### **I sistemi di adsorbimento**

Operano in associazione con i FF. I più diffusi sfruttano le proprietà dei carboni attivi, materiale di origine vegetale o minerale caratterizzato da porosità elevata. I numerosissimi pori microscopici si sviluppano in profondità diminuendo man mano la loro sezione. Sono indicati per abbattere alcuni composti organici volatili COV. A temperature basse e con un basso tenore di umidità i carboni attivi sono in grado di trattenere meglio, ma tale sistema va posto a valle dei precedenti in quanto non è in grado di trattenere il particolato che andrebbe ad intasare i pori.

### **Filtri ceramici**

I materiali ceramici trovano largo uso in moltissime applicazioni in quanto garantiscono bassi costi di manutenzione, facile installazione, lunga vita di esercizio.

Le loro caratteristiche tecnologiche rispecchiano ovviamente quelle dei materiali base da cui sono prodotte:

- Stabilità meccanica elevata.
- Resistenza alle abrasioni.
- Alta stabilità termica.
- Grande inerzia chimica.

Nel lavoro di [Licciulli et al. \(2003\)](#) viene riportato un confronto qualitativo delle resistenze chimiche dei vari materiali con cui è possibile costruire membrane o supporti ceramici sui quali applicare successivamente uno strato catalitico. Dallo studio delle caratteristiche dei vari materiali esaminati si nota che allumina, titania e zirconia hanno le migliori prestazioni di resistenza in ambienti fortemente acidi o basici ed in qualsiasi altra condizione aggressiva dal punto di vista chimico. Il materiale maggiormente utilizzato è l'allumina in quanto permette di coniugare alle sue eccezionali proprietà un costo relativamente basso rispetto a quello degli altri due materiali.

Le membrane ceramiche, come dimostrato in diversi lavori ([Davidson et al., 1988, 1989, 1990](#)), hanno mostrato un notevole miglioramento tecnologico nelle loro potenzialità iniziali per applicazioni di pulizia dei gas esausti.

Questi compositi ceramici, costituiti principalmente da ossidi metallici, possono essere utilizzati per la simultanea rimozione di particolato e di ossidi nitrici. Alcune membrane porose catalitiche svolgono

contemporaneamente due funzioni importantissime: la separazione e la conversione chimica. Altre, con funzione di barriere porose, possono rimuovere particolato dal flusso gassoso e contemporaneamente abbattere alcuni inquinanti condensati nel particolato stesso. (Wang et al. 2008)

In riferimento alla diversa struttura fisica, le membrane disponibili sul mercato sono:

- Tubulari: solitamente composte da ossidi misti di titanio zirconio ed alluminio con uno strato attivo di ossido di zirconio o titanio, presentano numero e diametro dei canali variabile, a seconda dell'uso (ultrafiltrazione stretta o microfiltrazione larga)
- Piane: queste membrane sono generalmente disposte in una cassetta per ridurre al minimo il volume morto, ma il valore superficie filtrante/elemento ( $0.06-0.25 \text{ m}^2/\text{modulo}$ ) sono più bassi rispetto alla precedente tipologia problema che viene superato aumentando il numero di moduli impilati (fuel cell)
- Multicanale: con questa tipologia si ha un aumento dell'aria specifica, la tecnologia è basata sul tapecasting e successivamente modellato prima di essere sinterizzato.
- A capillare: queste membrane di ultima generazione sono quelle ad avere i più elevati valori di superficie specifica. Il processo richiede un estrusore con forma caratteristica.

Partendo dal presupposto che le prestazioni elevate, in termini di quantità di fluido processato nell'unità di tempo, si ottengono portando a contatto la soluzione con la più vasta superficie possibile di membrana, il concetto di area specifica riveste un ruolo fondamentale. La superficie specifica è l'area superficiale per unità di massa espressa in  $\text{m}^2/\text{g}$

I supporti catalitici maggiormente utilizzati sono caratterizzati da un'elevata superficie specifica e sono ossidi di titanio, alluminio, zirconio o silicio, solitamente impregnati di uno strato metallico o semimetallico che è il principio catalitico.

Per la riduzione degli ossidi di azoto i processi catalitici più utilizzati sono quelli che si basano sulla riduzione catalitica selettiva, attualmente l'unico processo ad elevata diffusione è quello che prevede un catalizzatore a base di pentossido di vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) e l'immissione di ammoniaca (reattori SCR per la riduzione selettiva catalitica). Altra tecnica di abbattimento degli  $\text{NO}_x$ , più largamente adottata soprattutto negli impianti di potenza basati sulla combustione di biomasse, è la SNCR ovvero "riduzione selettiva non catalitica" che avviene a temperature elevate ( $750-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) utilizzando urea, più semplice da manipolare e conservare, in sostituzione dell'ammoniaca.

Riguardo alle caratteristiche di resistenza dei catalizzatori alle temperature di reazione alle quali devono funzionare, è noto che il processo catalitico generalmente richiede temperature comprese tra  $200$  e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  che i filtri polimerici - largamente usati - non sono in grado di sopportare. I filtri ceramici (o metallo

ceramici) invece, a base ad esempio di allumina sono in grado di resistere a temperature molto più elevate. La temperatura di reazione richiesta per l'abbattimento catalitico dei tar invece è compresa tra i 750 e gli 850 °C; a queste elevate temperature il carburo di silicio (SiC) è il migliore materiale in grado di filtrare i gas caldi in quanto resistente ad elevate temperature e specialmente a episodi di shock termico.

## 2.1.5 Studio dell'arte sui sistemi filtranti

### Filtri ceramici

In futuro la produzione energetica utilizzerà tecnologie avanzate, nella direzione di ottenere una maggior efficienza e compatibilità ambientale, a parità di costi o anche a costi inferiori.

Su scala industriale, un esempio di applicazione di filtro ceramico per il clean up dei gas caldi è ben descritto dalla pubblicazione riportata in Allegato 2 relativa all'uso di bio-combustibili in un sistema integrato gassificatore-ciclo combinato sperimentato dalla Bioflow Ltd (joint venture risalente al 1992 tra la svedese Sydkraft AB e la statunitense Foster Wheeler in Finlandia) della potenza di  $9\text{MW}_t - 6\text{MW}_e$ .

L'articolo presenta un filtro a barriera, per l'abbattimento del particolato, di tipo ceramico (HGCU Hot Gas Clean-up Unity) che ha lo scopo di rimuovere il particolato prima che il syngas prodotto entri nel bruciatore della turbina.

Tabella 2. Limiti di pulizia necessari per il funzionamento di un bio-IGCC

<i>Valori soglia ambientali:</i>	mg/MJ
NOx	50 espressi come biossido di azoto (NO <sub>2</sub> )
SOx	25 espressi come zolfo totale (S)
particolato	mg/m <sup>3</sup>
	10

<i>Valori soglia alla turbina:</i>	ppm
metalli alcalini	0,1
particolato	2,5

Nell'impianto a valle del ciclone il gas prodotto viene raffreddato a 350 °C e filtrato in un vessel ceramico dove viene abbattuto il particolato. Dal fondo del gassificatore e dal filtro ceramico viene scaricata la cenere.

L'unità HGCU, che lavora a 350 °C, è costituita da tubi ceramici commerciali (Schumacher) in carburo di silicio, di lunghezza 1,5 mt, diametro esterno 6 cm e spessore di parete 10 mm, montati in sei gruppi da 12 tubi ciascuno. La pulizia del filtro/rigenerazione viene condotta tramite contro-flusso pulsato di azoto ad alta pressione (back pulsing), allo scopo di liberare il filtro dall'intasamento da tar. Fintanto che la temperatura viene mantenuta sopra i 300 °C non vi è evidenza di accumulo di tar sulle pareti dei tubi né tantomeno di particolato all'interno dei pori.

Questi dati tornano utili per individuare dispositivi commerciali adottati negli impianti di potenza, sebbene si tratti in questo caso di un impianto di gassificazione dimostrativo ed il fluido trattato sia un gas combustibile con caratteristiche chimico fisiche diverse da quelle dei fumi di combustione, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo

Per quel che riguarda le tecnologie di filtrazione dei fumi tramite componenti ceramici, una interessante pubblicazione (Allegato 2) ci aiuta ad individuare le caratteristiche chimico fisiche di filtri ceramici a membrana, sebbene applicati a stazioni di potenza alimentate a carbone (coal fired).

L'articolo presenta tali membrane come potenziali abbattitori simultanei di ceneri volanti (fly ash) e di ossidi di azoto a relativamente alte temperature (tra 100 e 500 °C) che operano diverse in quanto, mentre per l'abbattimento delle cenere presente nei fumi il meccanismo è quello dell'impatto, quello per la distruzione degli NOx è di tipo catalitico selettivo basato sulla reazione di riduzione con ammoniaca.

La filtrazione per impatto avviene per effetto inerziale delle particelle più grandi, con intercettazione diretta per quelle con dimensioni maggiori del diametro dei pori aperti (ovvero, per queste membrane, 0,2 µm).

Un gran numero di particelle fini viene trattenuto per impatto inerziale vicino agli ingressi delle porosità, sulla superficie del filtro e all'interno della cake (per diffusione, mentre le particelle stanno attraversando i canali porosi); alcune particelle possono inoltre essere depositate sul filtro dalle forze elettrostatiche.

L'abbattimento catalitico utilizza una membrana a base di titania (ossido di titanio TiO<sub>2</sub>), preparata per "dip coating" (immersione) di una rete in acciaio inossidabile nel liquido contenente le particelle ceramiche, seguito da trattamento termico. Il risultato è una struttura filtrante a maglia che può essere denominata "composita" per il fatto di abbinare l'acciaio alla ceramica, con particelle di titania (di dimensioni inferiori a 40 µm) disperse sulla rete metallica. Lo spessore delle membrane al centro degli interstizi della rete è di 100 µm.

Altre informazioni molto utili contenute nello stesso articolo sono quelle sulle tecniche analitiche di caratterizzazione:

- del particolato/fly ash nel fumo, tramite granulometro laser (in linea col flusso d'aria o per campionamento e sonicazione);
- del particolato/ash cake sul filtro, tramite inglobamento in resina e analisi di microscopia elettronica SEM;
- delle membrane in termini di perdita di carico, permeabilità e capacità filtrante.

Più in particolare:

- la distribuzione delle dimensioni di cenere sottile trascinata nel fumo, misurata in situ tramite granulometro laser si attesta attorno al valor medio di circa 10 micron, variando nell'intervallo 0,5 – 30 micron;
- la morfologia della "torta" (cake) di cenere trattenuta sul filtro è misurata tramite microscopio elettronico a scansione SEM previo inglobamento del campione in resina;

Le misurazioni di perdita di carico (pressure drop espressa in kPa) sono state fatte a diversi regimi:

- per temperature dei fumi a 25, 90, 150 e 450 °C
- per velocità dei flussi d'aria nel range 0,001 - 0,015 m/s

con il risultato di un andamento lineare crescente non solo con la velocità del flusso (come è normale che accada), ma anche con la temperatura.

Anche la permeabilità apparente (costituita dalle due componenti viscosa e di scorrimento) aumenta all'aumentare della temperatura, variando nel range tra  $1,7$  e  $2,1 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ . Ciò si verifica poiché all'aumentare della temperatura, la perdita di carico aumenta mano a mano che sul filtro si depositano gli agglomerati di cenere (ash cake) ma allo stesso tempo la densità del fluido diminuisce favorendo la permeazione del gas attraverso la membrana.

Come risultato complessivo, la performance dei filtri ceramici è tale per cui a temperatura ambiente l'efficienza è già altissima, oltre il 99%, principalmente per il fatto che la maggior parte delle particelle di cenere (99,9 %) hanno dimensioni maggiori di quelle dei pori del filtro/membrana (0,2 micron) e quindi vengono interamente trattenute attraverso l'intercettazione diretta (con minimi contributi di impatto inerziale e diffusione), così che la membrana funziona di fatto come filtro barriera. Per essere certi che tutte le particelle percolate dal filtro siano misurate, i tubi ceramici sono lavati accuratamente, pesando le particelle adese; il peso rilevato è risultato essere insignificante.

Il flusso di particelle che attraversa la membrana è di  $10^{-5} \text{ mg/m}^3$  e aumentando la temperatura le membrane ceramiche sono potenzialmente ancora più efficienti.

Passando agli approfondimenti sulle tecnologie applicate alla filtrazione di fumi da combustione di biomasse, un articolo molto interessante (Allegato 2) tratta come la formazione di aerosol di alta temperatura sia influenzata dalla composizione delle ceneri tipiche dello specifico combustibile utilizzato.

Nell'articolo, che può essere funzionale alle valutazioni che saranno fatte anche da ENEA riguardo alla combustione in caldaia di biomasse legnose, è riportata la sperimentazione in laboratorio di un reattore a letto fisso alimentato a pellets di legno della potenza termica di 8 kW.

L'aerosol generato dalla combustione è composto da particolato inorganico prodotto da due diversi meccanismi: particelle grandi, generate dalla fusione di elementi della cenere non volatili all'interno delle particelle carboniose combuste, e particelle sottili generate dalla nucleazione e condensazione di elementi della cenere volatili (potassio, sodio, zolfo, cloro e zinco). Se le condizioni di combustione non sono soddisfacenti il residuo carbonioso sfugge dalla zona di combustione contribuendo alle emissioni di particolato fine. Nell'articolo si presentano i risultati delle prove effettuate campionando il particolato in diverse zone del reattore, dalla fiamma (1450 °C) alla canna fumaria (200 °C). All'inizio della fiamma la concentrazione di particelle è relativamente alta e dominata da particolato proveniente da combustione incompleta (soot).

Nello stesso articolo sono elencati i range composizionali relativi agli elementi chimici presenti in tre differenti tipi di biomassa: legno 1, legno 2 e corteccia.

Tabella 3. Composizione delle emissioni di tre tipi di biomassa differenti

<i>Componente</i>	<i>Min</i> <i>% in peso sul secco</i> <i>(legno 1, legno 2)</i>	<i>Max</i> <i>% in peso sul secco</i> <i>(corteccia)</i>
Cenere	0,4 - 0,76	3,7
Silicio (Si)	0,017 - 0,12	0,72
Alluminio (Al)	0,004 - 0,0045	0,11
Calcio (Ca)	0,004 - 0,09	0,55
Ferro (Fe)	0,004 - 0,0044	0,09
Potassio (K)	0,046 - 0,068	0,3
Magnesio (Mg)	0,015 - 0,018	0,07
Manganese (Mn)	0,011 - 0,013	0,026
Sodio (Na)	0,003 - 0,006	0,05
Fosforo (P)	0,005 - 0,01	0,07
Titanio (Ti)	0,0001 - 0,0002	0,005
Zinco (Zn)	0,001 - 0,0013	0,01
Zolfo (S)	0,005 - 0,008	0,05
Cloro (Cl)	< 0,01	0,04

All'uscita dei fumi la concentrazione del particolato fine, dominata da componenti alcalini, è maggiore di quella grossolana, che invece consiste in carbonio, ossidi refrattari e metalli alcalini.

Anche per questo motivo nell'articolo sono indagate particelle con dimensioni inferiori a 2,5 µm.

I due fenomeni che originano l'aerosol nei fumi sono:

- la vaporizzazione di sostanze inorganiche dal combustibile in bruciamento
- la condensazione di sostanze inorganiche durante il raffreddamento dei fumi a valle della fiamma.

Indipendentemente dal tipo di combustibile, quando i fumi si raffreddano, i vapori inorganici condensano in particelle e la concentrazione e le dimensioni della componente sottile aumentano. Si formano solfati e cloruri (questi in quantità molto maggiori nel pellet di corteccia) di sodio e potassio. I solfati condensano e particellizzano a circa 950 °C (alta temperatura) mentre i cloruri condensano dopo a circa 600 °C. Nei pellets di corteccia è stato rilevato ossido di zinco nelle particelle sottili.

Per tutti i tipi di pellets nella regione dei 2,5 micron si trovano carbonio, metalli refrattari (calcio, magnesio, silicio, cloro, zolfo e anche fosforo).

Ne consegue che le caratteristiche chimiche e fisiche dei materiali per l'abbattimento degli inquinanti (carboniosi o inorganici), che condensano diversamente in diverse zone dell'impianto (in funzione della distanza dalla camera di combustione), devono essere scelte in modo da rendere il filtro efficiente. L'efficienza dell'abbattimento sarà funzione delle porosità intrinseche del materiale e del rapporto vuoto/pieno nonché delle capacità di innescare o aiutare la decomposizione termica dei composti condensati.

Entrando più specificatamente nel merito delle problematiche dei filtri per ceneri sottili e più in generale di eventuali altri trattamenti di tipo catalitico sui fumi di combustione (anche se da carbone), un articolo molto interessante sullo sviluppo di materiali per reattori a membrana catalitici (Allegato 2) tratta della fabbricazione in laboratorio di una membrana permeabile selettiva nei confronti non solamente del particolato sottile/fly ash, ma anche degli ossidi di azoto NOx.

In generale i filtri catalitici dovrebbero rispondere ad esigenze come elevate stabilità termiche e meccaniche, bassa penetrazione di polvere all'interno della struttura (per evitare il danneggiamento del catalizzatore per asportazione), perdite di carico accettabili (nonostante la presenza di catalizzatore depositato sulle pareti delle porosità), forte adesione del catalizzatore alla struttura supportante (per permettere la rigenerazione con gas flussato in pressione).

Nell'articolo è stata scelta l'allumina di transizione come materiale base del catalizzatore (ossido di vanadio), in modo che lo strato di tale allumina possa aderire efficacemente al supporto ceramico commerciale (tubo) in alfa-allumina.

Per la sintesi del materiale base del catalizzatore (allumina di transizione amorfa ad elevata area superficiale) sono stati utilizzati i due metodi, messi poi a confronto, della soluzione nitrica a base di urea e del sol-gel.

Su tali polveri è stata depositata la vanadia (altrimenti detta pentossido di vanadio  $V_2O_5$ ) col metodo dell'impregnazione.

Infine le polveri sono state pressate per dar loro la forma di tavolette e poi particelle di dimensione di qualche decimo di millimetro, al fine di introdurle in un reattore di laboratorio e testarne l'attività catalitica nella reazione di abbattimento degli NOx per riduzione selettiva con ammoniacca.

Altra pubblicazione molto interessante (Allegato 2) è quella sulla caratterizzazione chimica degli idrocarburi aromatici policiclici (PAHs o IPA) e dei bifenili policlorurati (PCBs) derivanti dalla combustione di pellets di legno in caldaia.

Premesso che i pellets (se lavorati secondo gli standard europei per i combustibili a biomassa solida) presentano, rispetto al cippato di legno, caratteristiche molto più interessanti ai fini dello sfruttamento energetico (ridotto quantitativo di umidità, maggiore uniformità chimico fisica, maggior densità energetica), persistono dubbi sulla effettiva minor nocività delle emissioni, con particolare riferimento - oltre che al particolato sottile - agli idrocarburi policiclici, dannosi per la salute umana.

Nel lavoro sono investigate due categorie di composti organici:

- idrocarburi policiclici aromatici (IPA), tra cui naftalene e derivati, fenantrene, antracene e derivati, fluorene, pirene e diverse altre sostanze organiche fluorurate;
- policlorobifenili (PCB) diversamente clorurati tra i quali alcuni (coplanari) che appartengono alla stessa categoria tossicologica delle diossine e dei furani (PCDD/PCDF).

A conclusione del lavoro vengono presentati i risultati relativi alla combustione di due tipologie commerciali di pellets in differenti condizioni operative:

- fiamma ridotta, a carico di combustibile minimo e bassa temperatura di lavoro (500 - 700 °C) nel bruciatore
- fiamma piena (normale), a massimo carico di combustibile e alta temperatura di lavoro (900-1100 °C) nel bruciatore.

Vengono individuate relazioni significative tra la concentrazione di monossido di carbonio (CO) e IPA e tra IPA e PCB (figura 47), suggerendo forti interazioni tra i prodotti derivanti dalla combustione incompleta, per la quale si verificano elevate emissioni (fiamma ridotta).

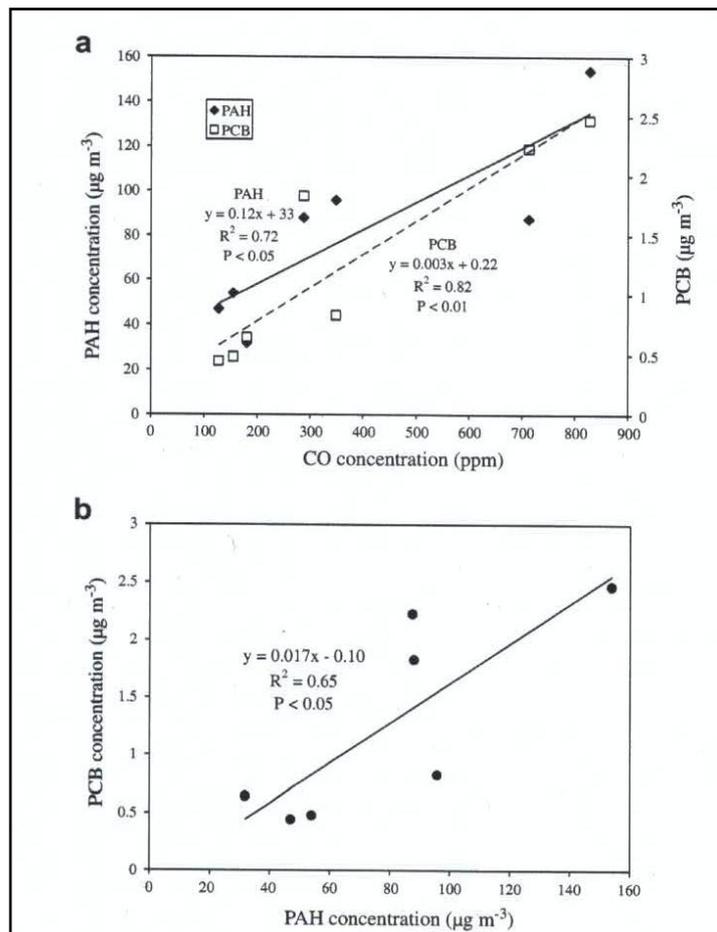


Figura 47: relazioni significative tra inquinanti

Tutto ciò è coerente con il fatto che sia gli IPA che il CO sono prodotti di combustione incompleta e i PCB sono sottoprodotti della stessa combustione.

Infine risulta evidente che le condizioni di minimo contenuto di umidità nei pellets e di fiamma piena sono quelle che permettono di massimizzare l'efficienza di combustione e ridurre le emissioni di composti organici ed inorganici pericolosi per la salute.

### 2.1.6 Individuazione di un possibile supporto ceramico

Come già espresso nel paragrafo precedente, lo studio bibliografico sulla base del quale è stato possibile orientare le successive attività di ricerca e sperimentali ha analizzato alcuni riferimenti appositamente selezionati che afferiscono al settore – più generale – dei filtri per il trattamento dei fumi generati da processi di combustione sia per applicazioni industriali (stazioni di potenza da diversi MW) che residenziali alimentati anche a biomassa (legno, pellets).

Più in particolare, a partire dall'esame dei filtri a carattere più innovativo, proposti in materiale ceramico o composito:

- filtri a membrana composita e ceramici a barriera per l'abbattimento delle ceneri volanti
- filtri a doppia funzionalità, barriera e convertitore, per l'abbattimento catalitico degli ossidi di azoto

si sono approfondite le problematiche di individuazione e analisi delle emissioni da generatori a pellet per uso residenziale:

- caratterizzazione di aerosol PM 2,5
- caratterizzazione di emissioni contenenti idrocarburi polialogenati IPA, policlorobifenili PCB e monossido di carbonio CO .

Scopo dell'attività sperimentale è l'individuazione di un materiale ceramico con cui la FN potrebbe realizzare supporti per filtri catalitici di abbattimento degli inquinanti presenti nei fumi di combustione delle caldaie a biomassa per la produzione di energia elettrica o cogenerazione in impianti di piccola/media potenza. L'attività di test sperimentale verrà eseguita su una caldaia per il riscaldamento domestico alimentata a pellets di legno installata presso il C.R. ENEA di Saluggia.

Allo scopo, a seguito dello studio e in collaborazione con ENEA UTTS del Centro di Saluggia, sono state condotte valutazioni tecnico-operative più mirate individuando:

- i materiali e le tecnologie per la purificazione di gas caldi generati da impianti di combustione di biomasse legnose;
- le differenze tra i sistemi esistenti (consolidati) e possibili soluzioni innovative;
- possibili soluzioni innovative applicabili dalla FN per la realizzazione nei propri laboratori dei primi prototipi;
- percorso sperimentale per la verifica da parte FN di una prima fattibilità tecnico economica compatibile con le tempistiche programmate .

Riguardo ai materiali ceramici, in genere si tratta di allumina o zirconia eventualmente additivate con catalizzatori al metallo nobile (platino, palladio) o all'ossido di vanadio. I filtri ceramici catalitici disponibili in commercio sono per lo più cartucce a nido d'ape (monolitiche, non porose), eventualmente assemblate in configurazioni multicanale, con il catalizzatore depositato sulle pareti. Dei materiali più innovativi o dichiarati tali, coperti da brevetto e quindi proposti "a scatola chiusa", non sono rese note le caratteristiche specifiche.

Una possibile soluzione innovativa concordata per lo sviluppo delle attività appare essere un sistema in materiale ceramico basato su anelli o cilindretti, del diametro dell'ordine del centimetro e spessore di parete dell'ordine di qualche millimetro, in grado di offrire al gas un ampio passaggio, così da minimizzare

le perdite di carico, e allo stesso tempo possa presentare un'elevata area superficiale, in virtù delle caratteristiche intrinseche di microporosità. In questa configurazione, il gas da trattare lambisce le pareti interne ed esterne del cilindretto ceramico e allo stesso tempo attraversa le pareti microporose in modo che un eventuale catalizzatore su di esso depositato possa agire sul gas e distruggere gli inquinanti.

L'efficienza sull'abbattimento del particolato trascinato nel gas sarà da testare in campo, soprattutto in termini di tempistiche e condizioni di intasamento.

I supporti realizzati da FN saranno assemblati, in due possibili configurazioni (una del tipo a colonna di riempimento da installare all'interno della canna fumaria e una del tipo a cilindretto singolo da testare all'esterno della canna fumaria) .

Sui supporti ceramici FN sarà possibile depositare un catalizzatore che, trattenuto all'interno delle pareti microporose, implementerà le performance di abbattimento del filtro.

FN per le proprie competenze inizierà il percorso sperimentale provando a colare su nastro e sinterizzare anelli o cilindretti in allumina o zirconia che, seppur porosi, siano caratterizzati da una buona resistenza meccanica in modo da poterli assemblare nel dispositivo di prova. Per l'avvio in laboratorio delle attività più strettamente realizzative e allo scopo di una prima verifica di fattibilità, si utilizzeranno polveri ceramiche già esistenti a magazzino, in modo da poter consegnare ad ENEA i primi prototipi su cui ragionare per i successivi passi della sperimentazione.

A partire dalla problematica più generale sulla purificazione di gas caldi (fumi) provenienti da impianti di combustione per la produzione di energia elettrica o cogenerazione, lo studio è stato finalizzato all'individuazione delle principali innovazioni che vengono proposte in letteratura per la filtrazione (per impatto e/o catalitica) attraverso l'impiego di materiali ceramici o compositi (ceramici supportati su metallo/acciaio).

Naturalmente, sebbene questo passaggio non sia ancora così scontato per l'applicazione ai processi di combustione delle biomasse, per poter affrontare con cognizione di causa la problematica delle emissioni complesse, è raccomandabile, per ogni caso specifico, approfondire la caratterizzazione chimico fisica dei fumi, con particolare attenzione alla presenza dei seguenti inquinanti:

- ceneri sottili che vengono trascinate nei fumi;
- sostanze carboniose che condensano come "tar" (olio bituminoso prodotto a seguito delle reazioni di pirolisi e presente in forma di vapore all'interno del gas), miscela complessa di vari idrocarburi e di altri composti organici, soprattutto dello zolfo, ossigeno e azoto, ad elevato peso molecolare;
- idrocarburi policiclici aromatici che condensano sulle pareti interne della canna fumaria;
- monossido di carbonio, che influenza la chimica di generazione e condensazione degli idrocarburi.

A valle dello studio iniziale, le attività sperimentali sono state mirate alla verifica di fattibilità in laboratorio delle seguenti lavorazioni sulle quali FN ha maturato nel tempo una specifica esperienza:

- miscelazione della polvere con il legante e gli additivi, per ottenere uno "slurry" liquido e viscoso;
- colatura su nastro dello slurry e asciugatura all'interno del tape casting, per ottenere il "tape" verde (non sinterizzato, di consistenza gommosa e flessibile);
- ritaglio del tape e avvolgimento per sovrapposizione dei singoli strati;
- deceratura e sinterizzazione in forno di calcinazione.



Figura 48 - Miscelazione con gira-giare



Figura 49 - Tape casting di laboratorio



Figura 50 - Forno di calcinazione per materiali ceramici

Le attività da svolgere per la linea di ricerca oggetto del presente documento sono state orientate ad una campagna di prove sperimentali circa la verifica di fattibilità per la realizzazione di uno o più prototipi di supporti ceramici per filtri catalitici di abbattimento degli inquinanti nei fumi di combustione dei generatori a biomassa.

Come già espresso nel capitolo precedente, tra le diverse pubblicazioni esaminate in un ampio spettro di articoli sulla tematica, alcune hanno permesso di centrare meglio le problematiche di fondo e più in particolare ci hanno permesso di raccogliere dati molto interessanti inerenti la caratterizzazione degli inquinanti emessi nei fumi :

- particolato/ceneri/fly ash/tar
- gas inorganici CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>
- sostanze organiche a base idrocarburica complessa (idrocarburi aromatici policiclici IPA/PAHs, bifenili policlorinati PCBs)

e le relazioni chimico-fisiche tra di essi, con particolare attenzione ai meccanismi di volatilizzazione/condensazione, alla presenza di umidità nei pellets, alla possibilità di depositi in canna fumaria, alle problematiche di intasamenti/rigenerazione dei dispositivi di filtrazione.

Prescindendo dalla gestione dell'impianto, che naturalmente condiziona non solo la resa energetica, ma anche la qualità delle emissioni, a queste valutazioni si aggiungono necessariamente quelle sulla temperatura alla quale i fenomeni sopra citati sono più o meno prevalenti nei diversi stadi termici di un bruciatore (da 1100 °C nel bruciatore fino a 200 °C al camino ), anche in funzione delle diverse composizioni chimiche della biomassa legnosa.

Come riferimenti base per la progettazione delle prove sono state selezionate due pubblicazioni che entrano nel merito dei materiali e dei processi di interesse:

- "Characterization of ceramic composite membrane filters for hot gas cleaning" di [Jo-Hutchison-Raper](#) ([Powder Technology 91, 1997](#)) .
- "Catalytically modified fly-ash filters for NOx reduction with NH<sub>3</sub>" di [Saracco-Specchia](#) ([Chemical Engineering Science 51, 1996](#)) .

Infine, anche confrontandoci con il gruppo di ricerca ENEA Saluggia attivo nel settore dello sfruttamento energetico delle biomasse legnose presso cui saranno testati i prototipi di supporti e filtri catalitici oggetto del presente studio, sono state effettuate tre prove sperimentali, rispettivamente per la fattibilità di supporti a forma di anelli/cilindretti con spessore di parete dell'ordine di qualche millimetro e lunghezza di qualche centimetro.

I materiali base individuati per il primo approccio di fattibilità, sono:

- allumina;
- allumina litiata;
- zirconia.



Figura 51. Supporti ceramici sinterizzati in figura il campione di zirconia

### 2.1.7 Attività sperimentali e conclusioni di fattibilità

Per ciascuna tipologia di materiale ceramico, il tape ottenuto dopo colatura è stato avvolto in più strati (da due a tre) ed è stato sottoposto alla sinterizzazione in aria utilizzando il forno di laboratorio Carbolite 1700. I tape avevano diversi spessori (da 0,1 a 1 mm) e presentavano diverse caratteristiche di manipolabilità e flessibilità, quindi hanno reagito diversamente alle forze di avvolgimento/compressione nella fase di preparazione della forma cilindrica. La flessibilità del tape colato su nastro dipende dalla tipologia e dal contenuto del legante (gommoso) che conferisce al manufatto caratteristiche di manipolabilità e avvolgibilità diverse. Naturalmente il contenuto in gomma e polvere ceramica determinano anche le caratteristiche di porosità finali, quindi per lo svolgimento delle attività dovrà essere individuata la migliore combinazione tra contenuto in polvere/gomma, entità della porosità (volume totale di vuoto su pieno, distribuzione delle dimensioni dei pori) che è determinata anche dalle modalità di trattamento termico (velocità del riscaldamento, stasi alle temperature intermedie e massima, temperatura massima) e facilità di avvolgimento per conferire al prototipo finale la forma di anello o cilindretto delle dimensioni volute. Tali dimensioni, con particolare riferimento allo spessore della parete, sono infine il risultato di un numero di avvolgimenti che deve necessariamente essere anche compatibile con la flessibilità del tape di origine sia per evitare fessurazioni durante la formatura al verde sia per evitare scollamenti tra gli strati durante il trattamento termico. L'adesione tra gli strati è aiutata tramite spalmatura con il solvente con cui è realizzato lo stesso tape: tipicamente acqua se si tratta di uno slurry acquoso, alcool etilico se si tratta di uno slurry a base di solventi organici.

Nelle figure seguenti si presenta la documentazione fotografica relativa ad uno dei campioni in allumina sinterizzata che hanno mantenuto meglio la forma cilindrica multistrato.



Figura 52. Supporti ceramici sinterizzati in figura il campione di allumina ( $Al_2O_3$ )

Tra i diversi materiali individuati, a parità di costi di fabbricazione e premesso che i trattamenti termici potranno essere differenziati al fine di ottimizzare le caratteristiche di consistenza/resistenza meccanica, viene preferita l'alfa-allumina ( $\alpha$  -  $Al_2O_3$ ) la cui polvere base è disponibile in commercio ad un elevato grado di purezza e in un'ampia gamma di granulometrie. Inoltre il suo costo, di pochi Euro al kg, è molto conveniente (naturalmente tanto più quanto più importante è il quantitativo approvvigionato per un'eventuale produzione).

Non si esclude di utilizzare anche allumine additivate con altri ossidi che possano implementare le caratteristiche di natura più strettamente catalitica. Tali ossidi però dovranno necessariamente essere miscelati alla polvere base entro limiti di composizione tali per cui non venga inibita la sinterizzabilità.

A conclusione delle attività si può sostenere che FN è in grado di realizzare manufatti cilindrici multistrato, di diversi spessori e lunghezze, da poter testare nel dispositivo di prova che ENEA costruirà per lo scopo.

Tali manufatti alla prima verifica di fattibilità presentano le caratteristiche seguenti (ottimizabili in funzione del risultato finale che ci si aspetta di ottenere):

- forma cilindrica con diametro esterno 7 – 10 mm, spessore di parete dell'ordine di 1-5 mm e lunghezza di circa 2-3 cm
- porosità intorno al 30-40 % v/v
- distribuzione dei pori (raggio) nel range 0,1 - 1 micron ove il range di operatività dello strumento va da 0,0036 a 116 micron.
- buona resistenza meccanica alle operazioni di manipolazione e assemblaggio in eventuali dispositivi di prova

Ciascun anello/cilindretto, poiché presenta all'interno delle pareti una microstruttura porosa che aumenta di molto (rispetto ad un tubo monolitico ceramico commerciale) l'area della superficie lambita dai fumi di combustione da filtrare/depurare, potrà essere impregnato o rivestito con un catalizzatore che possa conferire al supporto la funzione di abbattimento degli inquinanti per via chimica catalitica.

FN realizzerà prototipi con caratteristiche porosimetriche differenti, sia per via del fatto che si utilizzeranno polveri diverse, a diversa granulometria, sia perchè si collegheranno tape con diverse caratteristiche di flessibilità, al fine di migliorare la tecnica di formatura di cilindretti a più strati sovrapposti. Con ogni probabilità però il range di distribuzione dei pori si collocherà, per poter garantire la stabilità della forma durante il trattamento termico e realizzare manufatti non troppo fragili, nel range tra 0,01 e 10 micron, con

forma della curva di distribuzione granulometrica che potrà essere anche molto differente di caso in caso (distribuzione gaussiana più o meno stretta attorno ad un unico valor medio/moda, distribuzione multi-modale). Altro parametro sul quale sarà possibile agire per modificare la microstruttura del supporto potrà essere il contenuto di porosità totale (per cento in volume di pori aperti), che può spaziare in un ampio range da pochi punti percentuali fino a valori superiori al 50%; naturalmente però al crescere della porosità diventano più critiche le caratteristiche di resistenza meccanica di tali manufatti ceramici. Per lo scopo delle specifiche attività, FN realizzerà alcune campionature rappresentative del miglior compromesso raggiungibile, per ciascuna tipologia di materiale ceramico, tra porosità totale/densità, distribuzione delle dimensioni dei pori, resistenza meccanica e mantenimento della forma dopo la sinterizzazione.

Sui prototipi realizzati da FN si dovrà procedere, a nostro avviso, ad un primo screening delle capacità filtranti sul particolato/fly ash dei fumi e sulle relative velocità di intasamento.

Riguardo alla rigenerazione, sarà possibile effettuare cicli periodici di contro-flussaggio di aria o gas inerte. Sarà naturalmente determinante, ai fini dei test di funzionalità, definire la temperatura di lavoro di tali supporti e filtri, condizionata dal tipo di catalizzatore individuato, che si auspica essere piuttosto bassa, intorno ai 200°C. Per l'abbattimento di particolato organico si può ipotizzare una rigenerazione termica ossidativa sul filtro intasato ma solo se il catalizzatore sarà ancorato molto saldamente (o meglio tramite legami chimici) al supporto, in modo da evitare la perdita di catalizzatore in rigenerazione.

## 2.2 Attività sperimentali (Fase C)

Le attività si sono sviluppate a partire dallo studio dello stato dell'arte di cui alla Fase B *“Stato dell'arte dei supporti utilizzati nei dispositivi catalitici di abbattimento degli inquinanti nei fumi di impianti di combustione a biomassa, realizzazione di campioni preliminari di supporti ceramici”* completato nei tempi (marzo 2012), che ha previsto anche le prime prove di fattibilità sperimentali per la realizzazione di manufatti ceramici microporosi con la tecnica della colatura su nastro seguita da sinterizzazione a partire da materiali base in polvere. Sin dall'inizio ci si è posti l'obiettivo primario di fornire ad ENEA C.R. Saluggia un prototipo di supporto potenzialmente idoneo all'applicazione nel campo della purificazione (catalitica) di fumi di combustione di biomassa solida lignocellulosica. Sul supporto ceramico, di forma e dimensioni stabilite in collaborazione con i colleghi del C.R. ENEA di Saluggia, si potrà depositare un catalizzatore che lo renda efficace allo scopo specifico.

Sono stati fabbricati diversi lotti di supporti in Allumina, di forma tubolare e di diversi diametri e lunghezze, fino a congelare le dimensioni (in funzione dello spazio disponibile nell'alloggiamento della cella di prova del dispositivo filtrante appositamente allestito da ENEA) e la configurazione a fascio.

I supporti sono stati consegnati ad ENEA dopo averne caratterizzato tutte le proprietà chimico fisiche (densità, porosità e distribuzione dei pori, composizione e morfologia della microstruttura sinterizzata).

### 2.2.1 Premessa

Scopo del presente documento è riassumere il lavoro svolto dalla FN S.p.A nell'ambito dell'Accordo di Collaborazione tra ENEA ed FN Nuove Tecnologie e Servizi Avanzati alla data del 31/03/2012 relativamente all'attività di ricerca Progetto 2.1.2 *“Studi sulla produzione locale di energia da biomasse e scarti”* e più in particolare relativamente all'obiettivo C: *“Messa a punto del processo di formatura per la realizzazione di supporti ceramici per un dispositivo di abbattimento degli inquinanti nei fumi di impianti di combustione a biomassa e realizzazione di campioni da testare presso il C.R. ENEA Saluggia”*

Nell'ambito dell'attività FN ha realizzato supporti ceramici ottenuti da colatura su nastro e sinterizzazione che, una volta rivestiti con un opportuno deposito di catalizzatore, potranno essere utilizzati come componenti di un dispositivo di abbattimento prototipale del particolato e/o degli inquinanti organici emessi da impianti di combustione cogenerativi a biomassa lignocellulosica, con messa a punto del relativo processo di formatura (colatura su nastro) e sinterizzazione.

Nei capitoli successivi si descriveranno le varie prove effettuate per la messa a punto del supporto ceramico e le relative analisi di caratterizzazione chimico-fisica effettuate sui campioni prodotti, con particolare riferimento alle analisi di porosità.

Si riporta inoltre una prima valutazione tecnica ed economica riguardante l'approvvigionamento delle materie prime, i costi ed i tempi di lavorazione, i costi e i tempi dei controlli di processo e delle analisi di qualità sui semilavorati e sul prodotto finito.

## 2.2.2 Ricerca bibliografica

Allo scopo di individuare possibili supporti ceramici per filtri catalitici capaci di abbattere gli inquinanti emessi nei processi di combustione della biomassa legnosa, è stata condotta in collaborazione con ENEA C.R. Saluggia un'indagine sullo stato dell'arte dei dispositivi esistenti in commercio e di quelli più innovativi ancora in fase di sviluppo.

Partendo dalla tematica della filtrazione dei gas di combustione ad alta temperatura, sono state approfondite le problematiche legate alla tipologia di inquinante da abbattere e alle condizioni operative.

Gli articoli scientifici sono stati selezionati con la finalità di individuare i materiali ceramici per la depurazione di gas ad alta temperatura, tipicamente capaci di trattenere particolato/ceneri/tar e/o ossidi di azoto.

In letteratura vengono proposte diverse soluzioni per migliorare la prestazione dei filtri commerciali capaci di abbattere ad alta temperatura i tar originati dalla biomassa. I tar consistono principalmente in una miscela di composti aromatici molto stabili come il benzene (60-70 %), il naftalene (10-20%) e altri idrocarburi poli-aromatici (10-20%) che al di sotto dei 400 °C condensano sottraendo contenuto energetico ai gas prodotti e compromettendo la funzionalità degli impianti con intasamenti e fenomeni corrosivi.

Aziende produttrici di filtri a livello industriale e più in particolare di abbattitori ceramici del tar contenuto nel gas da gassificazione di biomassa (Nacken et al. 2009) presentano le proprie attività di sviluppo su materiali per filtri innovativi basati su elementi in carburo di silicio (SiC) attivati con catalizzatori a base di ossidi di alluminio, nichel, magnesio o cerio. I supporti ceramici su cui viene depositato il catalizzatore sono microporosi e caratterizzati da una struttura di base più grossolana in SiC rivestita con una membrana filtrante in mullite ovvero silicato di alluminio (figura 53).

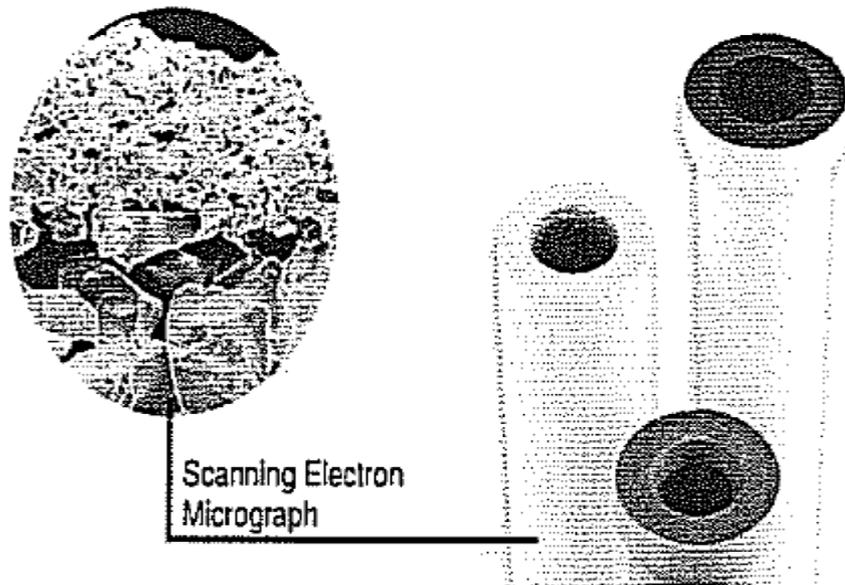


Figura 53. Supporti commerciali per il trattamento di fumi caldi.

L'innovazione proposta dalla PALL FILTERSYSTEMS consiste nel rivestire il supporto con un catalizzatore, efficace sulla rimozione del tar ad alta temperatura in ambiente ossidante (750 °C), a base di metalli attivi quali ad esempio il nichel e il magnesio.

La tecnica di rivestimento del supporto è di tipo chimico ad umido (impregnazione del supporto con precursori) seguita dal trattamento termico che stabilizza il materiale e attiva il catalizzatore. Il risultato è un ceramico attivato SiC-MgAl.

Su scala di laboratorio altri ricercatori ([Ma et al. 2005](#), [Rapagnà et al. 2012](#)) hanno messo a punto diversi metodi chimici per realizzare dischetti in allumina porosa o candele filtranti commerciali da applicare nell'industria della depurazione fumi caldi, impregnandoli con una miscela di nichel e/o magnesio su allumina finissima, attraverso il metodo chimico ad umido della co-precipitazione con urea. Il risultato è un filtro ceramico adatto per reattori, realizzati con elementi filtranti disposti ad impaccamento oppure a fasci di tubi monolitici (candele), capaci di eliminare il tar nel gas da gassificazione di biomassa nel range di temperatura tra 750 e 900 °C.

Più in generale le membrane ceramiche porose sono per la maggior parte preparate con allumina, zirconia, titania o silice. Naturalmente il costo delle materie prime, sommato a quello dello specifico trattamento termico (vedasi esempio del carburo di silicio che sinterizza ad altissima temperatura), incide diversamente sul prezzo di mercato delle membrane rendendo quelle in allumina più convenienti per applicazioni convenzionali ove non è richiesta la resistenza agli shock termici, dovuta a repentini cambiamenti di temperatura, caratteristica del SiC. Di conseguenza negli anni più recenti l'attenzione generale si è

focalizzata anche su membrane ceramiche a base di materiali alternativi quali ad esempio carbonio, zeoliti e minerali naturali, fino a proporre anche il riutilizzo della cenere volante sotto-prodotto della combustione di carbone nelle centrali termiche di potenza (Fang et al. 2011). Nel lavoro di Fang il fine pulviscolo carbonioso viene formato tramite due diverse tecniche (estrusione e colaggio in stampo) per realizzare una struttura multi-strato a gradiente di porosità per sovrapposizione dei layers e successivi trattamenti termici (figura 9).



Figura 54. Particolare della struttura multistrato (Fang et al. 2011)

Altra applicazione dei filtri ceramici per la rimozione degli inquinanti azotati (ossidi di azoto NOx) nei flussi gassosi di processo è la SCR che consiste nella riduzione selettiva degli NOx ad azoto, con produzione di acqua, a 300 °C in presenza di ammoniacca e ambiente ossidante.

Nel lavoro di Heindenreich (Heindenreich et al. 2008) l'azienda tedesca PALL SCHUMACHER, leader nel settore dei filtri ceramici per gas caldi, presenta una particolare applicazione delle proprie candele porose in carburo di silicio rivestite con mullite tramite rivestimento delle stesse con il catalizzatore a base di una miscela di ossidi di titanio, vanadio e tungsteno. La tecnica di coating è la impregnazione chimica d umido.

Sulla base di queste considerazioni FN ha avviato le proprie attività sperimentali, nel seguito descritte, con l'obiettivo di fabbricare su scala prototipale una serie di supporti ceramici in allumina che costituiscono gli elementi filtranti microporosi multistrato sui quali può essere depositato il catalizzatore, che sarà individuato da ENEA, per via chimica umida (impregnazione). In prospettiva il risultato finale dell'attività potrebbe consistere in un reattore ceramico modulare di tipo catalitico da posizionare in linea con i fumi della caldaia a biomassa che ENEA sta testando nel Centro di Saluggia.

L'allumina è il ceramico base per la struttura microporosa, potenzialmente idonea a trattenere particolato in sospensione nel gas da trattare e/o fly ash e/o tar, in regime di alta temperatura e tipicamente nel range 300 – 1000 °C. Naturalmente la prestazione del filtro catalitico sarà funzione di diversi parametri:

- geometria e forma del supporto;
- geometria dei moduli assemblati (letto fisso ad impiccamento, cartucce a fascio, etc.);
- combinazione tra la porosità intrinseca del supporto e l'area superficiale del catalizzatore esposta ai fumi da trattare;

- temperatura di lavoro (tipicamente tra i 200 °C in prossimità del camino e gli 800 °C o più in prossimità del bruciatore);
- condizioni fluidodinamiche di lavoro.

Più in particolare si è scelto di indirizzare le attività alla realizzazione in laboratorio, con la tecnica di colatura su nastro seguita da sinterizzazione, di alcuni manufatti ceramici prototipali da proporre ad ENEA come supporti per elementi filtranti microporosi a struttura multistrato su cui successivamente potranno essere effettuate prove di coating con opportuni catalizzatori. La tecnica della colatura su nastro presenta alcuni vantaggi che a nostro giudizio incidono molto positivamente sul risultato finale:

- totale flessibilità del processo in termini di polvere base da colare e sinterizzare e in termini di porosità residua desiderata;
- capacità produttiva elevata, disponendo presso FN di una linea di colatura di taglia industriale;
- ridottissimo impatto ambientale, sia nella fase di colatura che in quella di trattamento termico, lavorando in acqua anziché in solventi;
- flessibilità elevata in termini di microstruttura ceramica ottenuta per sovrapposizione multi-strato dei layers colati, che possono essere anche di diversi materiali e diverse densità, e comunque vengono co-sinterizzati in aria sia in geometria piana che tubolare a diversi spessori di parete a seconda delle necessità.

Il principale limite della tecnica di colatura su nastro è legato al fatto che non è possibile conferire ai manufatti forme diverse da quelle piane o cilindriche, volendosi ad esempio confrontare con i filtri più diffusi in commercio come quelli a nido d'ape o a schiuma.

### 2.2.3 Attività svolte

Una prima prova di sinterizzazione è stata effettuata il 29-02-12 con la finalità di valutare la fattibilità di campioni tubolari a partire da tapes (verdi colati su nastro prima di sottoporli a trattamento termico) aventi caratteristiche differenti tra loro, per le polveri di base e lo spessore. Con alcune polveri già disponibili a magazzino FN sono state colate su nastro le seguenti tipologie di tapes:

1. tape a base di polveri di Allumina Litiata dallo spessore di circa 0.25mm;
2. tape a base di polveri di  $ZrO_2$  drogata con  $Y_2O_3$  dallo spessore di circa 0.30mm;
3. tape a base di polveri di  $Al_2O_3$  dallo spessore di circa 0.65mm.

Sono stati realizzati complessivamente 12 campioni con i 3 tapes a disposizione con varie modalità: avvolgendo ritagli rettangolari di varie dimensioni attorno ad anelli di allumina oppure attorno ad anime realizzate in carta o con mylar siliconato (vedi immagine sotto figura 10). In particolare:

- 6 campioni sono stati realizzati mediante avvolgimento di ritagli del tape appartenenti alla tipologia 1
- 3 campioni sono stati realizzati mediante avvolgimento di ritagli di tape della tipologia 2
- 3 campioni sono stati realizzati mediante avvolgimento di ritagli del tape della tipologia 3.

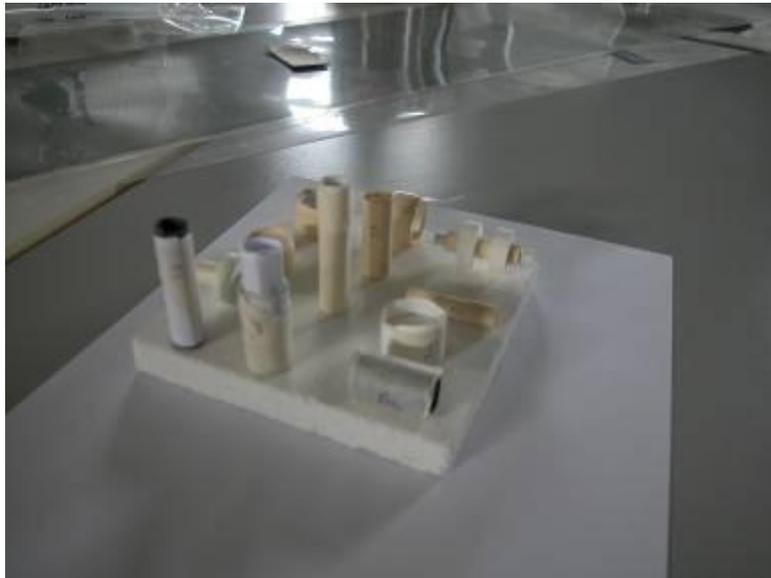


Figura 55- Campioni allo stato di verde

Da un primo un ciclo di sinterizzazione a 1000°C, riportato nella tabella 4 sottostante:

Tabella 4. I ciclo di sinterizzazione 29-02

DA- A	Gradiente di T/ tempo di stasi
T.A-300°C	150°C/h
stasi 300°C	6min
300°C-700°C	60°C/h
stasi 700°C	6 min
700°C-1000°C	100°C/h
1000°C	1h
1000°C-T.A	200°C/h

tutti campioni sono risultati estremamente fragili e quindi è stato effettuato un ulteriore trattamento termico ad una temperatura più elevata riportato nella tabella 5.

Tabella 5. Il ciclo di sinterizzazione 1-3

DA- A	Gradiente di T/ tempo di stasi
T.A. -300°C	150°C/h
stasi 300°C	6 min
300°C- 700°C	60°C/h
stasi 700°C	6 min
700°C-1300°C	100°C/h
stasi 1300°C	2h
1300°C-TA	200°C/h

Dalla prima prova i campioni realizzati con una geometria tubolare con anime in carta o mylar sono rimasti integri, contrariamente a quelli avvolti attorno ad un anello di allumina che evidenziavano sfaldature. In relazione alla tipologia del tape i campioni a base di allumina litiata sono risultati, in assoluto, i più fragili quelli a base di allumina i più resistenti.

Di seguito riportiamo i dati di porosità per ogni tipologia di campione realizzato:

- Porosità per i campioni della tipologia 1 (Allumina litiata figura 56): 38-43% e diametro dei pori 0.84mm
- Porosità per campioni della tipologia 2 (Zirconia drogata con ittrio figura 57): 40.5-44% e diametro dei pori 0.64mm
- Porosità per campioni della tipologia 3 (Allumina 100% figura 58): 29-32% e diametro dei pori 0.36mm

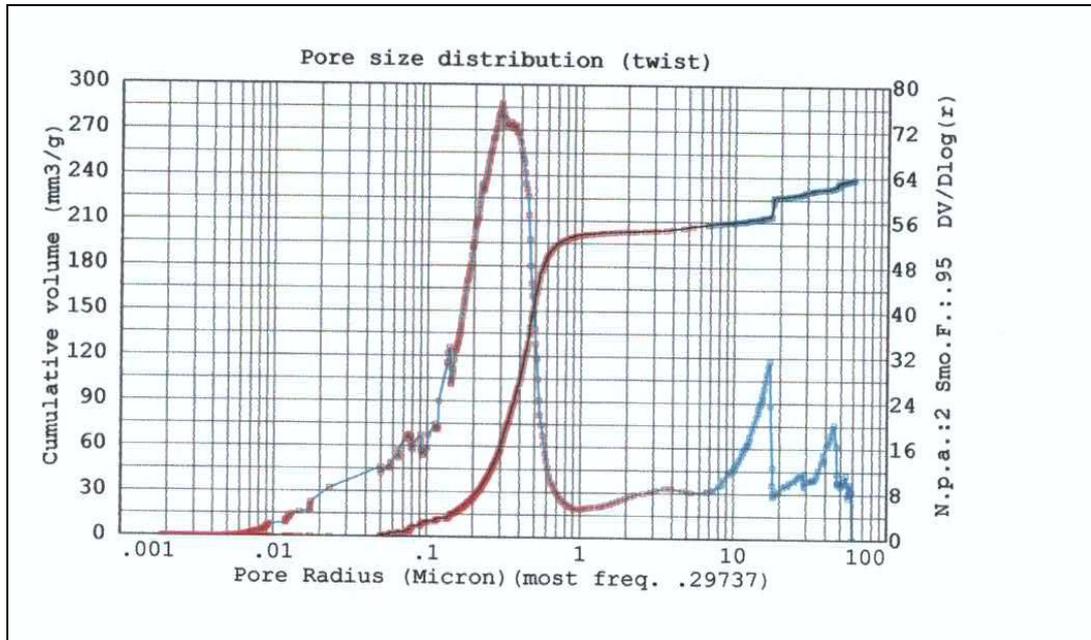


Figura 56 – Porogramma relativo alla distribuzione di allumina litiata (tipologia 1)

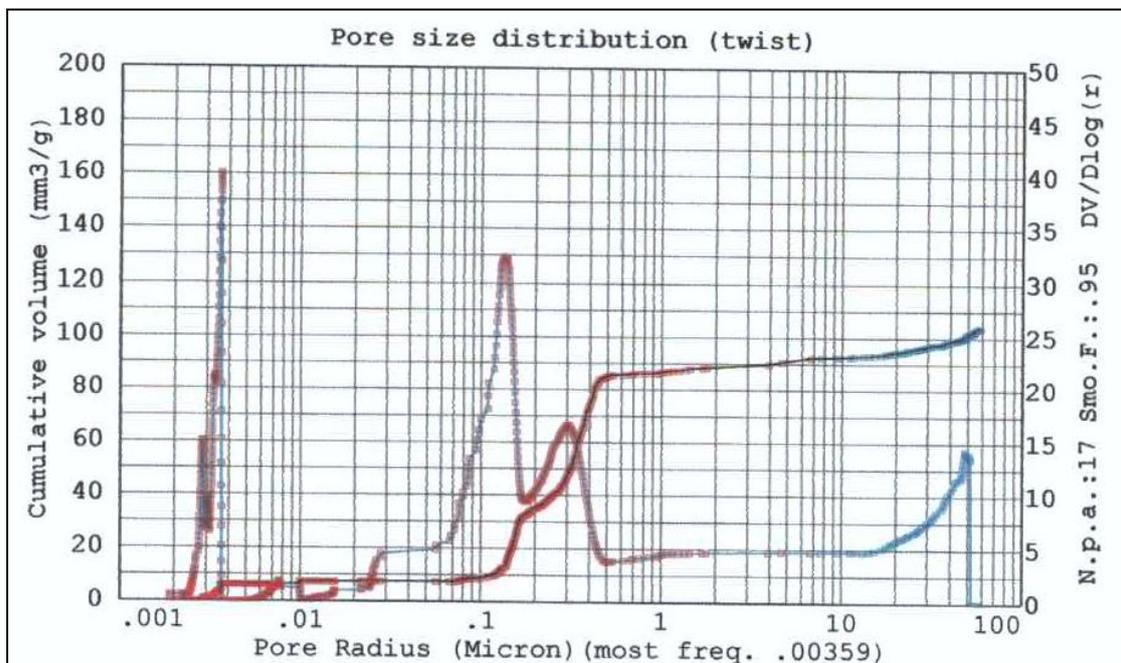


Figura 57 – Porogramma relativo al campione di Zirconia drogata con ittrio (tipologia 2)

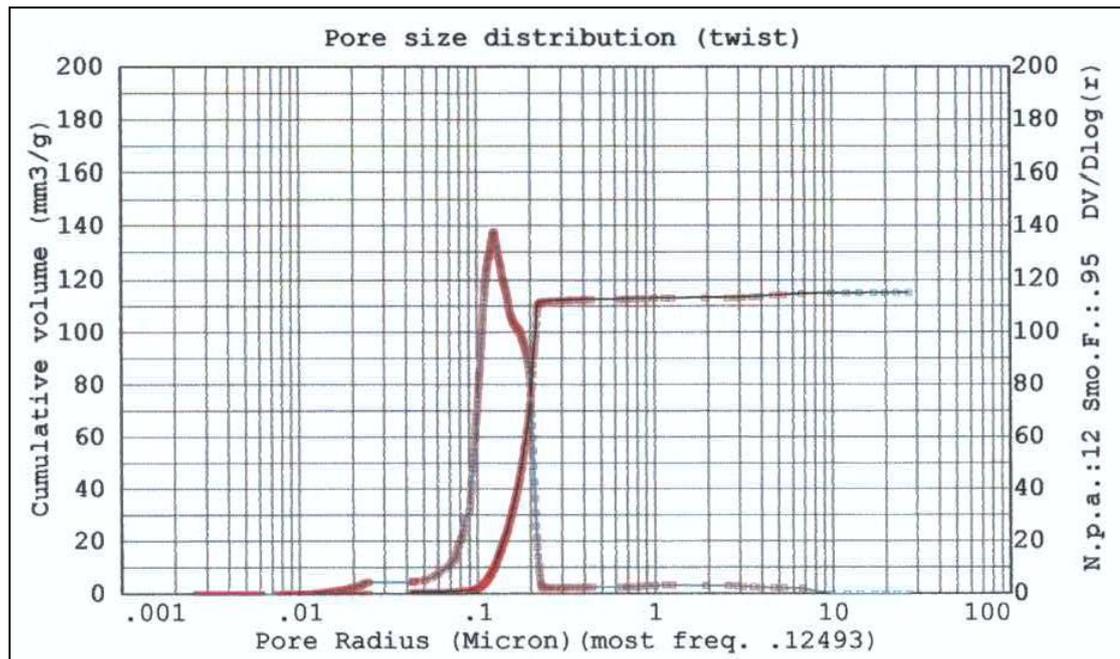


Figura 58 - Porogramma relativo al campione di allumina al 100% (tipologia 3)

Nel corso delle attività è stata avviata la collaborazione con ENEA C.R. Saluggia per gli aspetti di progettazione dei prototipi da realizzare, in termini di forma e dimensioni. Dopo una serie di incontri tecnici di analisi e approfondimento delle diverse problematiche, non da ultime quelle legate alla reologia dei fumi all'interno della cella di prova e alla distribuzione termofluidodinamica del flusso da prelevare, misurare e analizzare nell'ottica di depurarlo, si è stabilito di comune accordo di simulare la configurazione geometrica degli oggetti disponibili in commercio per applicazioni simili a quelle desiderate. Tali manufatti sono per lo più ceramici monolitici a nido d'ape sulle pareti dei quali viene depositato il catalizzatore per l'abbattimento degli inquinanti nei fumi di combustione. In definitiva si è scelto di simulare la geometria a nido d'ape accostando li uni agli altri i tubicini all'interno della cella di prova (cilindro metallico diametro circa 20 mm e altezza circa 35 mm) e realizzando gli stessi tubicini con le seguenti dimensioni:

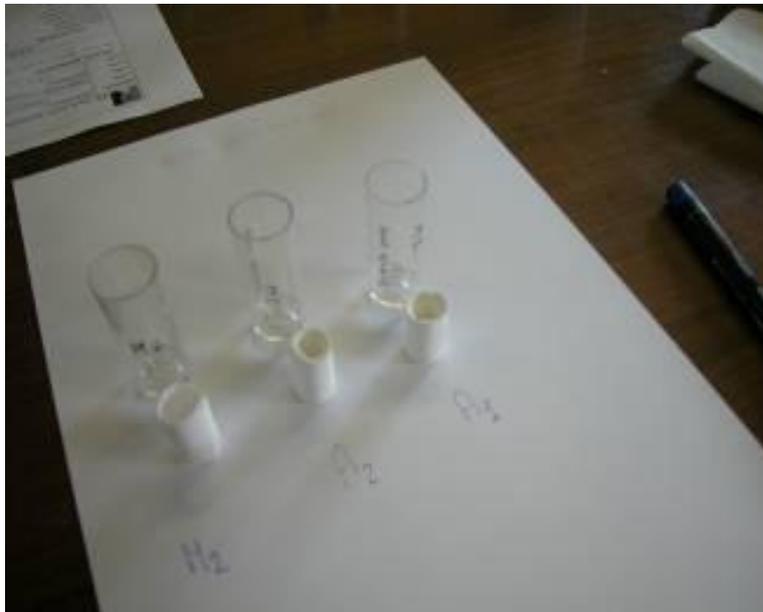
- lunghezza 35 mm
- diametro esterno circa 5-7 mm
- spessore di parete circa 1-2 mm

Altro obiettivo da raggiungere, naturalmente, era la robustezza/resistenza meccanica dei tubicini che potesse renderli manipolabili durante le fasi di trasporto e assemblaggio nella cella di prova.

In parallelo sono stati effettuate in officina prove di taglio sui tubicini sinterizzati difettati (scarti), per verificare la possibilità di ottenere anelli di altezza minima (ordine di grandezza 5 mm) da poter eventualmente assemblare in una configurazione alternativa all'interno della cella di prova e più in particolare simulando un letto fisso a riempimento.

La sperimentazione è proseguita realizzando tapes a base di allumina litiata che, per via della differente composizione chimica dello slurry di colatura, sono più sottili e manipolabili di quelli a base di allumina o zirconia. Sono state pertanto effettuate altre due prove (documentate nelle figure 59-60):

- sinterizzazione a 1400°C il 16-03-12;
- sinterizzazione a 1500°C il 23-05-12



*Figura 59 - Campioni ottenuti dalla sinterizzazione del 16-03*

Con M2 è stato denominato il campione ottenuto dal tape a base di allumina litiata . A seguito del trattamento in temperatura, esso era ancora fragile e mostrava irregolarità nella forma.

Con A1 e A2 sono stati denominati i campioni ottenuti dal tape a base di  $Al_2O_3$  di seguito riportiamo le rispettive caratteristiche dimensionali

A1:  $L \sim 23\text{mm}$ ,  $\phi_{\text{esterno}} \sim 13,8\text{mm}$ ,  $\phi_{\text{interno}} \sim 10,8\text{mm}$

A2:  $L \sim 22\text{mm}$ ,  $\phi_{\text{esterno}} \sim 14,5\text{mm}$ ,  $\phi_{\text{interno}} \sim 12\text{mm}$



*Figura 60- Campioni ottenuti dalla sinterizzazione del 23-05-12*

La prova a 1500°C sui campioni realizzati con tape a base di allumina litiata anche in questo caso ha prodotto campioni con irregolarità nella forma e non sempre integri, mostrando inoltre evidenza di reazione del materiale con le piastre di supporto utilizzate per la sinterizzazione.

A seguito degli esiti delle prove di sinterizzazione effettuate sui campioni della tipologia 1 (allumina litiata), nonostante i tapes siano più flessibili e facilmente avvolgibili, si è inevitabilmente scelto per la realizzazione dei supporti il tape della tipologia 3, a base di allumina.

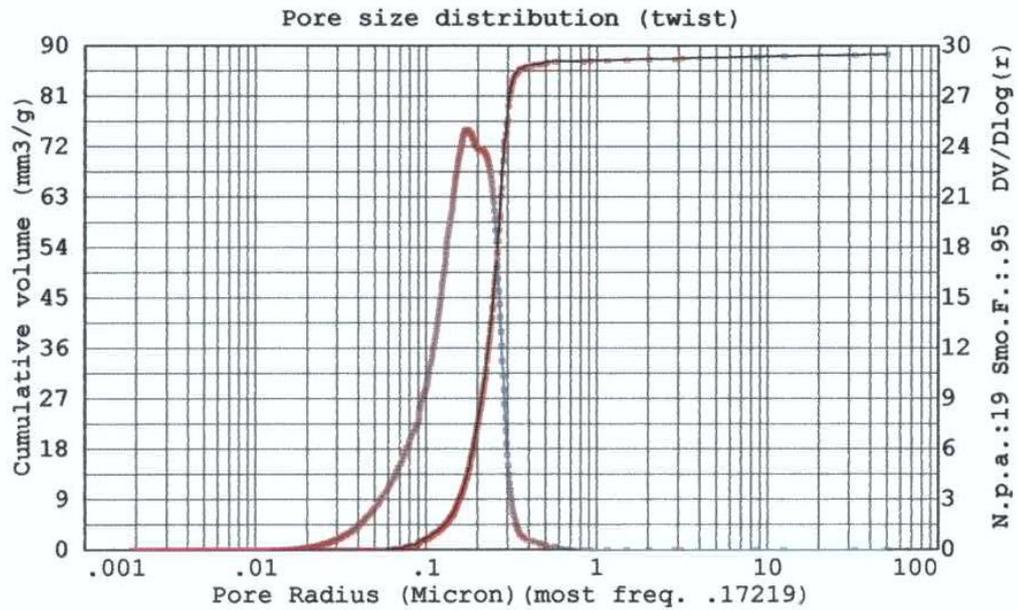
La necessità di produrre campioni a parete sottile, porosi e al tempo stesso abbastanza tenaci anche per successive prove di taglio in anelli ha richiesto:

- la riformulazione dello slurry di partenza per aumentare la porosità finale del prodotto finito, ciò anche prevedendo di sinterizzare i campioni alla temperatura di 1500°C
- la stesa di un tape di spessore inferiore (0.2mm) rispetto a quello a disposizione, che fosse quindi più manipolabile.

Una prova di sinterizzazione è stata effettuata il 12-06-12 su 6 campioni modellati allo stato di verde in forma tubolare mediante avvolgimento attorno ad un'anima, realizzata in mylar siliconato, di ritagli rettangolari di circa 100x60mm<sup>2</sup>

A seguito della prova si sono ottenuti 6 campioni integri di forma tubolare, lunghi circa 52mm, con diametro esterno di circa 8mm e interno di circa 6mm. I campioni presentavano irregolarità sulla parete esterna, ma

sono risultati idonei per una successiva prova di taglio finalizzata a produrre tubicini di lunghezza circa 35mm. Le analisi di porosità su campioni appartenenti al lotto prodotto hanno definito una porosità del 34% e un diametro dei pori di  $0.48\mu\text{m}$  (Fig 61).



Altre prove di sinterizzazione finalizzate ad ottimizzare la metodologia per la produzione dei campioni tubolari della geometria desiderata sono state eseguite il 26-06-12 e il 29-06-12. Sono stati realizzati lotti di campioni tubolari mediante avvolgimento del tape attorno ad una bacchetta dal diametro di circa 4mm, senza inserire alcuna anima all'interno, ottenendo in questo modo una maggiore regolarità nella forma nel prodotto sinterizzato da sottoporre a successivo taglio.

Le immagini di seguito nelle figure 62, 63 e 64 documentano un lotto di campioni prodotti.



Figura 62- campioni sinterizzati prima del taglio



*Figura 63- Campioni dopo la prova di taglio*



*Figura 64 -Campioni dopo la prova di taglio*

I primi 10 campioni finali, selezionati dai diversi lotti realizzati, sono stati consegnati ad ENEA Saluggia ed inseriti nella cella di prova per il primo test. I tubicini hanno le seguenti caratteristiche:

$L \sim 35\text{mm}$ ;  $\phi_{\text{interno}} \sim 4.7\text{mm}$ ;  $\phi_{\text{esterno}} \sim 6.7\text{mm}$  e porosità con valore compreso tra il 34 e il 39% e diametro medio dei pori di circa  $0.46\mu\text{m}$  (Fig.65-66)

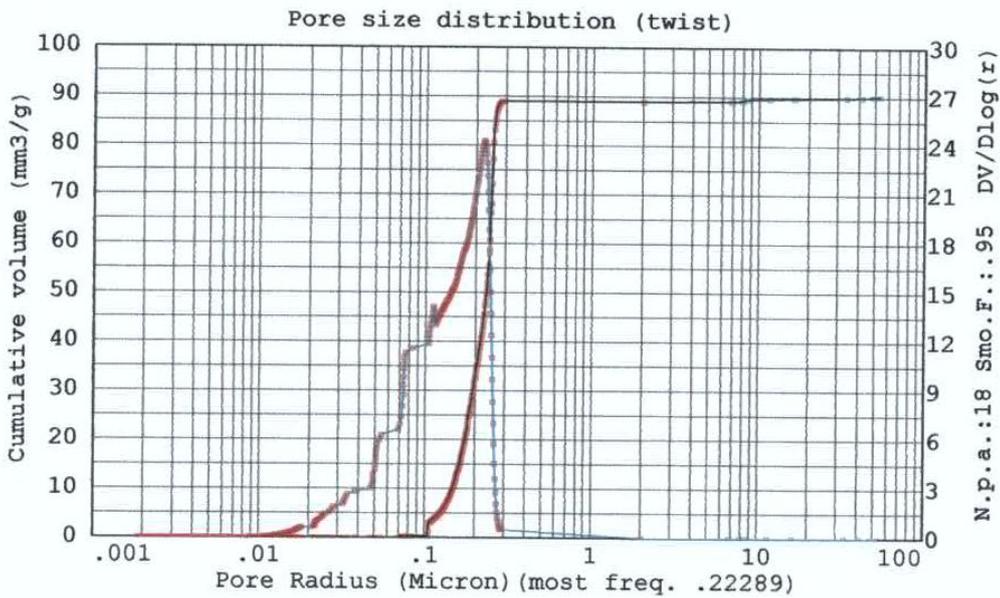


Figura 65– Porogramma relativo ai campioni sinterizzati il 26/6

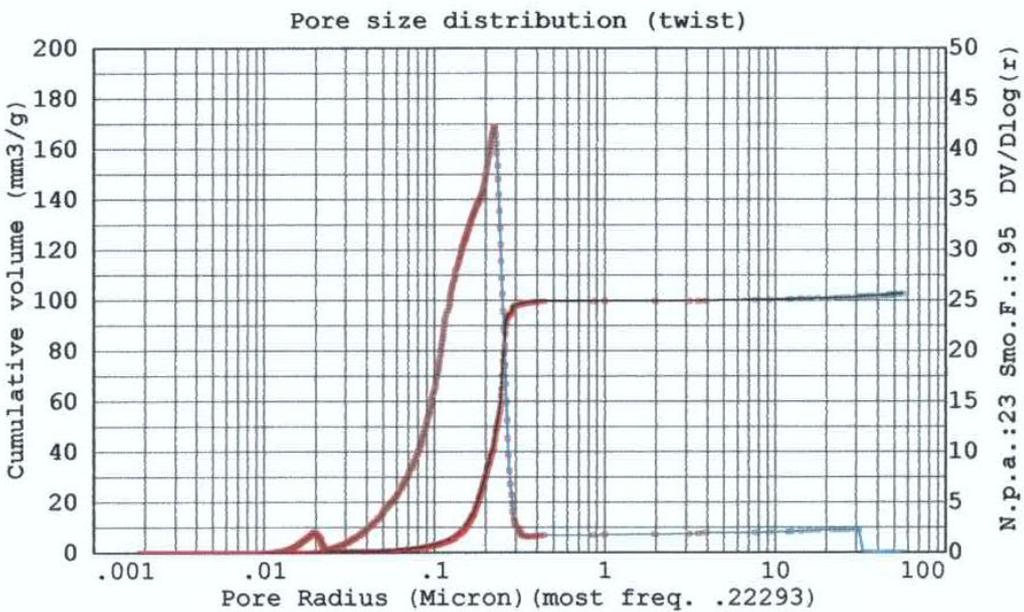


Figura 66 – Porogramma relativo ai campioni sinterizzati il 29/6

I prototipi sono porosi e resistenti, sia in termini meccanici (taglio) sia in termini di esposizione ad elevate temperature (fino a 1500 °C) e/o ambienti aggressivi/corrosivi. Sebbene presentino piccole irregolarità inevitabilmente associate alla tecnica di avvolgimento del tape colato su nastro e alla successiva sinterizzazione, sono risultati comunque compatibili con l’inserimento nella modalità a fascio all’interno della cella di prova ENEA.

Ciascun tubicino, una volta testato, è perfettamente rigenerabile (nel caso si sporchi e/o intasi durante la prova di passaggio dei fumi) tramite lavaggio chimico acido e successivo trattamento termico in temperatura.

FN ha infine consegnato ad ENEA un secondo lotto di 10 tubicini per eventuali repliche della prova di passaggio fumi e/o sostituzioni in caso di rotture accidentali.

Si precisa che si è provveduto anche a tagliare un terzo lotto degli stessi tubicini in anelli di altezza circa 5 mm e che tali manufatti sono disponibili presso la FN nel caso ENEA ritenga opportuno testarli in modalità a letto fisso (riempimento random).

## 2.3 Conclusioni (Fasi B e C)

Sulla base dello studio dello stato dell'arte e della fattibilità verificata con le prime prove sperimentali (Fase B), a seguito di incontri tecnici con i colleghi ENEA del C.R. Saluggia che sono incaricati di progettare e testare dispositivi innovativi per la purificazione catalitica di fumi di combustione di biomassa solida lignocellulosica, FN ha potuto orientare le proprie attività alla sperimentazione per ottenere prototipi di supporti ceramici che – se rivestiti con un opportuno catalizzatore (definito da ENEA) – sono potenzialmente idonei alla specifica applicazione nella cella di prova ENEA a diverse temperature, tipicamente da 200 °C a 600 °C e oltre.

Proprio in funzione della geometria di tale cella di prova, FN ed ENEA hanno concordato forma e dimensioni dei tubicini ceramici da inserire per i primi test di perdita di carico.

FN, dopo aver selezionato la tipologia di manufatto da realizzare in funzione della processabilità (flessibilità, avvolgibilità dei tape colati su nastro, resistenza del multistrato alla sinterizzazione) e del costo della materia prima, ha condotto una serie di prove sperimentali per fornire ad ENEA i prototipi richiesti. Tali prototipi, una volta sinterizzati, sono stati completamente caratterizzati per le proprietà chimico fisiche quali densità/porosità e distribuzione dei pori.

Infine sono stati selezionati i primi 10 manufatti prototipali (tubicini L = 35 mm, Ø est ~ 7 mm, Ø int ~ 5 mm) consegnati ad ENEA e inseriti nella cella di prova.

I prototipi sono resistenti alle operazioni di trasporto, manipolazione e montaggio in cella nonostante la porosità residua sia piuttosto elevata (dal 35 al 40% v/v di pori aperti) . Tali caratteristiche predispongono ottimamente il prototipo ad essere infiltrato con un opportuno catalizzatore che lo funzionalizzi ai fini dell'abbattimento catalitico degli inquinanti nei fumi.

Nel mese di luglio infine FN ha fabbricato il secondo lotto di tubicini prototipali che sono disponibili per ENEA in caso di necessità e che potranno essere sostituiti ai precedenti già testati se si verificassero rotture accidentali e/o si decidesse di procedere con un secondo ciclo di prove sui fumi.

Si segnala che I prototipi finali sono completamente rigenerabili dopo il funzionamento.

Riguardo alla scelta delle materie prime e alle valutazioni tecnico economiche complessive, è possibile trarre le conclusioni seguenti.

- L'Allumina in polvere, approvvigionabile in commercio anche per grossi quantitativi ad un costo molto contenuto (1-2 € al Kg) è il materiale scelto da FN in questo contesto, anche per via della processabilità del relativo tape colato su nastro ma soprattutto per le ottime qualità di match tra resistenza meccanica dopo sinterizzazione e porosità residua.

- Per gli sviluppi futuri sarà possibile modificare la composizione dell'Allumina per additivazione con altri ossidi, ad esempio in modo da ottenere una polvere a base di alluminosilicato/zeolite, per facilitare l'ancoraggio chimico del catalizzatore sulle pareti e/o all'interno delle porosità dei manufatti.

Sui costi di fabbricazione è possibile fare le seguenti osservazioni.

Ci si pone nell'ottica di fabbricare tubicini ceramici, di lunghezza 35 mm e diametro 5 mm (con funzione di supporto), con costi valutati considerando il personale e le attrezzature attualmente disponibili e con un'ipotesi di cadenza produttiva di due trattamenti termici da 50 tubicini cadauno per due cicli la settimana, senza prevedere spese extra per nuove acquisizioni. Si calcolano invece alcuni costi minimi su base annuale necessari per la manutenzione periodica del forno di calcinazione e del microscopio elettronico.

Alla FN la produzione di 4000 tubicini all'anno, con uno scarto sul prodotto del 20%, potrà costare intorno a 11 € a pezzo con le seguenti quote di incidenza per le diverse voci di costo:

- personale comprensivo di spese generali 85 %
- analisi e controlli di laboratorio 10 %
- trattamenti termici 4 ÷ 5 %
- materie prime 0,5 % utilizzando allumina polvere commerciale

Si può infine concludere che è stata dimostrata la fattibilità per ottenere supporti ceramici su cui depositare un opportuno catalizzatore che li renda efficaci nell'abbattimento degli inquinanti nei fumi oggetto della sperimentazione ENEA. Tali manufatti ceramici, ottenuti per colatura, sovrapposizione di più strati e sinterizzazione, possono essere fabbricati in diverse dimensioni, sulla base di una geometria cilindrica a parete sottile. La loro disposizione all'interno della cella di prova può essere progettata in diverse configurazioni, a seconda che si realizzino i manufatti come tubicini, anelli o semi-anelli, sulla base di uno studio della termofluidodinamica dei fumi da trattare. Il materiale base (Allumina), resistente in ambienti di alta temperatura e aggressivi, inoltre può essere sinterizzato a diversi gradi di porosità e con diverse distribuzioni dimensionali dei pori oppure può essere modificato additivandolo con altri ossidi per favorire l'aggrappaggio chimico del catalizzatore sulle pareti e/o all'interno dello spessore.

Il solo limite che si individua al momento per l'applicazione al trattamento dei fumi da combustione di biomassa solida lignocellulosica è la possibilità di realizzare i manufatti con forme a nido d'ape o similari sulla falsariga dei filtri catalitici proposti in commercio.

Per tali geometrie, non potendo realizzarle tramite colatura su nastro, potrebbe essere di interesse ENEA la fabbricazione per estrusione/stampaggio, in geometrie complesse, di plastiche fortemente caricate con polveri ceramiche, attività sulla quale FN ha acquisito nel tempo una specifica esperienza. Alla formatura in plastico, che produce un manufatto “verde”, dovrà comunque seguire il trattamento termico di sinterizzazione in aria.

Riguardo alla deposizione del catalizzatore sui supporti, FN è disponibile a procedere con la sperimentazione, condotta in autonomia per gli aspetti più operativi, sulla base delle indicazioni di ENEA circa i migliori catalizzatori individuati.

## **ALLEGATO 1**

### **BIBLIOGRAFIA FASE A**

Abbasa N., Hussaina M., Russo N., Saracco G. (2011). Studies on the activity and deactivation of novel optimized TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the abatement of VOCs. *Chemical Engineering Journal* 175: 330–340

Alvisi et al., RdS/2011/266

Bauer R., Markus Golles M., Thomas Brunner T., Nicolaos Dourdoumas N., Obernbergerl., (2010). Modelling of grate combustion in a medium scale biomass furnace for control purposes. *Biomass and Bioenergy* 34:417-427

Bressan R., Università di Padova (2011) presentazione on-line.

Capannelli G., Università di Genova, (2010) [www.Chimica.unige.it/membrane/index.htm](http://www.Chimica.unige.it/membrane/index.htm)

Decesari S., Facchini M.C., Mircea M., Fuzzi S.. Caratteristiche del particolato atmosferico da emissioni di combustione di biomasse. Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima, CNR, Bologna, Italia

Di Blasi C. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*. 34: 47-90

Fersini M., tesi su membrane e bruciatori ceramici, università di Lecce, 2003

Goh P.S., Ismail A.F. , Sanip S.M. Ng B.C., Aziz M. (2011). Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation. A review. *Separation and Purification Technology* 81: 243–264

Ghafghazi S. et al. (2011). Particulate matter emission from combustion of wood in district heating application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 3019-3028.

Gustafsson E., Lin L., Strand M., (2011). Characterization of particulate matter in the hot product gas from atmospheric fluidized bed biomass gasifier. *Biomass and Bioenergy* 35: S71-S78.

Heidenreich S., Nacken M., Hackel M., Schaub G. (2008). Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogenoxides removal from gas streams. *Power Technology* 180:86-90

<http://www.fz-juelich.de/portal/index.php?cmd=show&mid=773&index=163>

Jing Fang , Guotong Qin , Wei Wei , Xinqing Zhao (2011). Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash. *Separation and Purification Technology* 80: 585–591.

Jo Y.M., Hutchinson R.B., Raper J.A. (1997). Characterization of ceramic composite membrane filters for hot gas cleaning. *Powder Technology* 91: 55-62

Johansson LS, Tullin C, Leckner B, Sjoball P (2003). Particle emissions from biomass combustion in small combustors. *Biomass and Bioenergy* **25**(4):435-446.

Johansson I.S. Leckner B., Gustavsson L., Cooper D., Tullin C., PotterA., (2004). Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets *Atmospheric Environment* 38: 4183–4195

Jun Han, Heejoon Kim (2011). The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview. *Renewable & Sustainable energy reviews*. **12**: 397-416

Kakareka S.V., Kukharchyk T.I., Khomich V. S., (2005). Study of PAH emission from the solid fuels combustion in residential furnaces. *Environ. Pollut.*133(2):383-387.

Lind T, Hokkinen J, Jokiniemi JK, Saarikoski S, Hillamo RR. (2003). Electrostatic precipitator collection efficiency and trace element emissions from co-combustion of biomass and recovered fuel in fluidized-bed combustion. *Environmental Science & Technology*. **37**:2842–6.

Molnar P, Gustafson P, Johannesson S, Boman J, Barregard L, Sallsten G (2005). Domestic wood burning and PM<sub>2.5</sub> trace elements: Personal exposures, indoor and outdoor levels. *Atmospheric Environment* 39(14):2643-2653.

Montanaro L., Saracco G. (1995). Influence of same Precursor on the Physico-Chemical Characteristics of transition Aluminas for the Preparation of Ceramic Catalytic filter. *Ceramic International* 21: 43-49

Nussbaumer T, van Loo S. (2002). Aerosol from biomass combustion. Overview on activities in IEA bioenergy task 32. In: 12th European Conference & Technology exhibition on biomass for energy, industry and climate protection in Amsterdam. 917-921.

Obernberger I., Brunner T., Barnathaler G., (2006). Chemical properties of solid biofuels - significance and impact. *Biomass and Bioenergy* 30: 973–982

Phyllis database for biomass and waste. <http://www.phyllis.org>

Pizzi D., Tesi di dottorato sulla caratterizzazione di membrane inorganiche per la separazione di idrogeno da gas di reforming, (2008) Università di Bologna

Ruiz J.C., Blanc Ph., Prouzet E, Coryn P., Laffont P., Larbot A. (2000). Solid aerosol removal using ceramic filters Separation and Purification Technology 19: 221–227

Saracco G., Specchia S., Specchia V., (1996). Catalytically modified fly-ash filters for NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> Chemical Engineering Science 51(24): 5289-5297

Simoneit B.R.T. (2002). Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Applied Geochemistry 17: 129–162

Shchukin D.G.; Caruso A. (2003). Inorganic macroporous films from performed nanoparticles and membrane templates: synthesis and investigation of photocatalytic and photoelectrochemical properties. Advanced functional materials 13: 289-294

Wiinikka H. et al. (2007). Influence of fuel ash composition on high temperature aerosol formation in fixed bed combustion of woody biomass pellets. Fuel 86: 181–193

Yin, C., Rosendahl, L.A., Kær, S.K. (2008) Grate-firing of biomass for heat and power production. Progress in Energy and Combustion Science, 34, 725-754.

Yong Hong Wang , Xing Qin Liu , Guang Yao Meng (2008) Preparation and properties of supported 100% titania ceramic membranes. Material research Bulletin 43: 1480-1491

Yoo KH, Lee JS, Oh MD (1997). Charging and collection of submicron particles in two-stage parallel-plate electrostatic precipitators. Aerosol Science and Technology. **27**:308–823.

Yu A. et al.(2007). Tubular Titania Nanostructures via Layer-by-Layer Self-Assembly. Adv. Funct. Mater. 17, 2600–2605.



## **ALLEGATO 2**

### **BIBLIOGRAFIA FASE B E FASE C**

Atkins A., Bignal K.L., Zhou J.L., Cazier F.,(2010). Profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls from the combustion of biomass pellets. *Chemosphere* 78: 1385–1392.

Boman C., Nordin A., Westerholm R., Pettersson E. (2005). Evaluation of a constant volume sampling setup for residential biomass fired appliances—influence of dilution conditions on particulate and PAH emissions *Biomass and Bioenergy* 29: 258–268

Engstrom F., (1998). Hot gas clean-up bioflow ceramic filter experience. *Biomass and Bioenergy* 15(3):259-262

Fang J., Qin G., Wei W., Zhao X., (2011). Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash, *Separation and Purification Technology* 80: 585-591

Heidenreich S., Nacken M., Hackel M., Schaub G., (2008). Catalytic filter elements for combined particle separation and nitrogen oxides removal from gas streams, *Powder Technoogy* 180: 86-90

Jo Y.M., Hutchinson R.B., Raper J.A. (1997). Characterization of ceramic composite membrane f filters for hot gas cleaning. *Powder Technology* 91: 55-62

Ma L., Verelst H., Baron G.V., (2005). Integrated high temperature gas cleaning: tar removal in biomass gasification with a catalytic filter, *Catalysis Today* 105: 729-734

Nacken M., Ma L., Heidereich S., Baron G.V., (2009) Performance of a catalytically activated ceramic hot gas filter for catalytic tar removal from biomass gasification gas, *Applied Catalysis B. Environmental* 88: 292'298

Rapagnà S., Gallucci K., Di Marcello M., Foscolo P.U., Nacken M., Heidenreich S., Matt M., (2012). First Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalytic filter candles operating in the fluidized bed gasifier freeboard, *Fuel* 97: 718-724

Saracco G., Specchia S., Specchia V., (1996). Catalytically modified fly-ash filters for NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Science* 51(24): 5289-5297

Van Loo S. & J. Koppejan (2008). *The handbook of biomass combustion and cofiring*. Uk and USA: Earthscan

Wiinikka H. et al. (2007). Influence of fuel ash composition on high temperature aerosol formation in fixed bed combustion of woody biomass pellets. *Fuel* 86: 181–193

Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M., (2012). Pollutants from combustion of solid biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38:113-137

## **ALLEGATO 3**

### **ANALISI DI CARATTERIZZAZIONE DEI SUPPORTI REALIZZATI PER LA FASE B**

I campioni analizzati sono di tre tipologie: per ciascuna tipologia sono stati preparati 3 prototipi di campione, al fine di verificarne le caratteristiche:

- Campione C: allumina litiata
- Campione H: zirconia ( $ZrO_2$ )
- Campione L: allumina ( $Al_2O_3$ )

Per ciascuna tipologia sono stati scelti i migliori campioni (che hanno mantenuto la forma cilindrica e non sono troppo fragili), le cui dimensioni misurate sono riportate in tabella sottostante.

Il green body che viene prodotto a causa del modesto spessore non risulta di facile maneggiabilità questo rende il processo difficile e causa spesso perdita di materiale.

Sono state fatte misure di densità e porosità sui campioni i cui risultati sono presentati nelle pagine seguenti, nonché un'analisi granulometrica delle polveri utilizzate per la preparazione dei provini:

- analisi granulometrica su polveri di Allumina e Zirconia (Mastersizer 2000), questo strumento presenta caratteristiche di alta flessibilità e con range di misura dei materiali da  $0.02\mu m$  a  $2000\mu m$  senza cambio di ottiche; è utilizzato per la misura di emulsioni, sospensioni e polveri secche. I campioni in questione, avendo tendenza ad agglomerare asciutti, vengono precedentemente dispersi in un disperdente; un'efficiente dispersione del campione è essenziale per raggiungere la misura ottimale.
- densità teorica tramite picnometria ad elio (Micromeritics, OccuPyc 1330). Il picnometro permette di misurare la densità assoluta o teorica di un campione solido o in polvere. L'utilizzo dell'elio, come fluido di misura, garantisce una grande accuratezza, date le piccole dimensioni degli atomi, che riescono a penetrare in pori ed interstizi delle dimensioni di  $0.25\text{ nm}$  di diametro. La determinazione avviene in maniera rapida ed automatica, e permette di raggiungere precisioni ( $g/cm^3$ ) fino alla terza cifra decimale.
- densità e porosimetria per intrusione di mercurio (Thermo Scientific, Pascal -Pressurization by Automatic Speed-up and Continuous Adjustment Logic-140 e 440 Pascal 140 e 440): con questo strumento le porosità aperte e le dimensioni dei pori sono misurate tramite porosimetria a intrusione di mercurio. Il mercurio ha la proprietà di non bagnare la maggior parte di materiali ceramici. Per infiltrare i pori già evacuati bisogna pertanto applicare una pressione. Applicando una pressione fino a  $400\text{ MPa}$  si possono intrudere pori fino da  $200\mu m$  a  $2\text{ nm}$ .

Tabella 1: riassunto delle misure calcolate dei campioni prodotti per definire alcune caratteristiche strutturali.

ID CAMPIONE	Peso (g)	DENSITÀ He (g/cm <sup>3</sup> )	DENSITÀ Bulk (g/cm <sup>3</sup> )	POROSITÀ APERTE (%)	Ø MEDI dei PORI (µm)	Lunghezza	Ø esterno Ø interno dei campioni	n° strati
<b>C</b> allumina litiata	0,828	2,9328	1,68	42,66 (38,22)	0,84	27,33 mm ~ 3 cm	7,85 mm 2,30 mm	2,5
<b>H</b> zirconia	0,806	7,1557	4,26	40,5 (44,4)	0,64	19,45 mm ~ 1,9 cm	7,14 mm 6,8 mm	2
<b>L</b> allumina	2,892	3,7152	2,54	31,54 (29,28)	0,36	18,97 mm ~ 1,9 cm	10,20 mm 5 mm	2

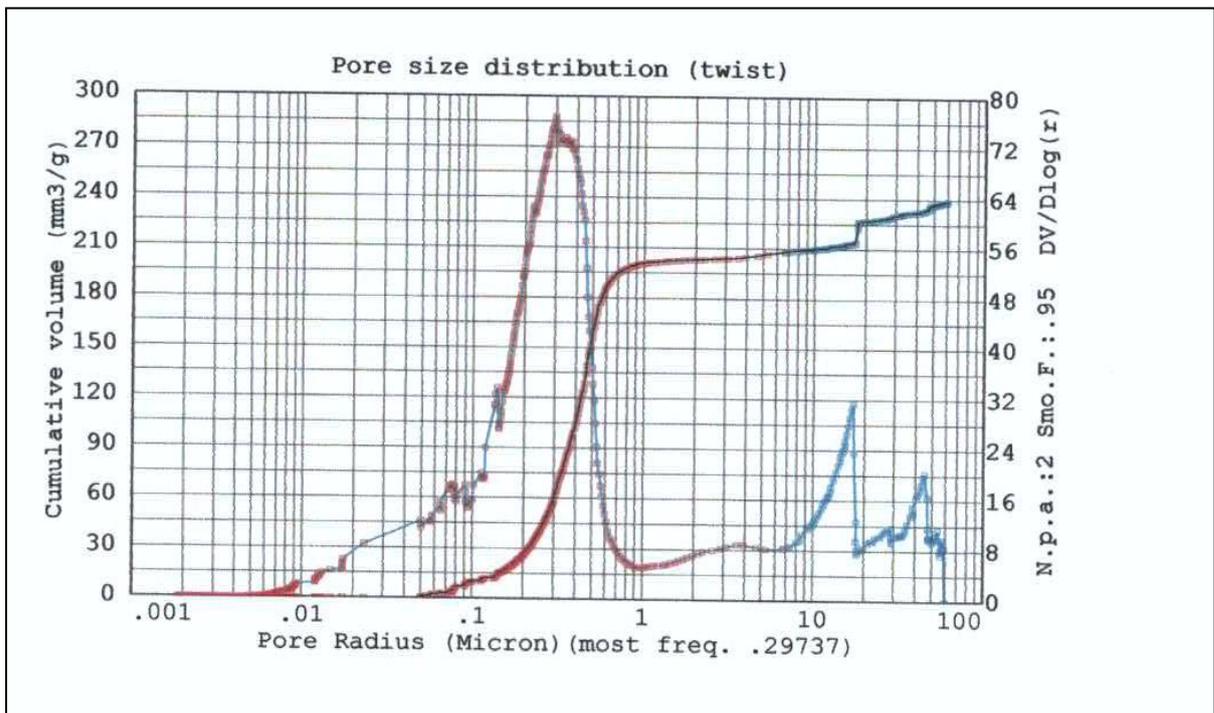


Figura 1: Distribuzione porosità campione C (allumina litiata)

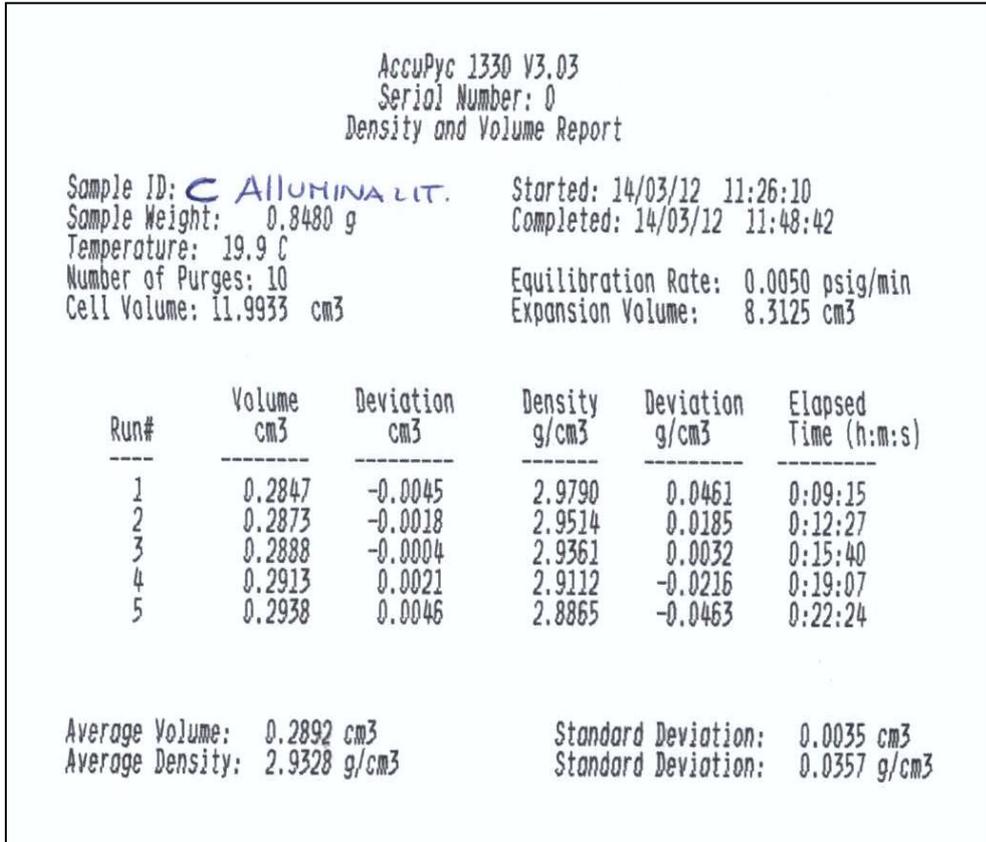


Figura 2: Densità relativa calcolata con picnometro ad elio campione C (allumina litiata)

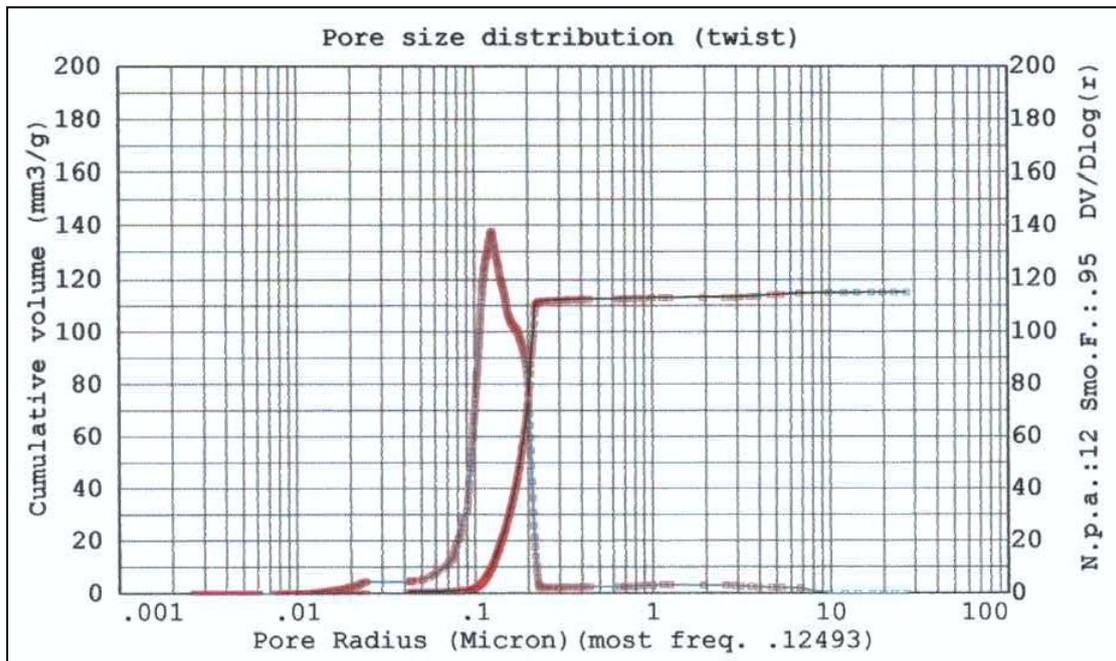


Figura 3: Distribuzione porosità campione L (allumina)

AccuPyc 1330 V3.03  
 Serial Number: 0  
 Density and Volume Report

Sample ID: L Alumina  
 Sample Weight: 2.8980 g  
 Temperature: 20.3 C  
 Number of Purges: 10  
 Cell Volume: 11.9933 cm<sup>3</sup>

Started: 14/03/12 11:55:40  
 Completed: 14/03/12 12:17:15  
 Equilibration Rate: 0.0050 psig/min  
 Expansion Volume: 8.3125 cm<sup>3</sup>

Run#	Volume cm <sup>3</sup>	Deviation cm <sup>3</sup>	Density g/cm <sup>3</sup>	Deviation g/cm <sup>3</sup>	Elapsed Time (h:m:s)
1	0.7836	0.0035	3.6984	-0.0168	0:08:37
2	0.7810	0.0010	3.7104	-0.0048	0:11:38
3	0.7796	-0.0004	3.7171	0.0019	0:14:38
4	0.7784	-0.0016	3.7228	0.0076	0:17:58
5	0.7775	-0.0026	3.7274	0.0122	0:21:27

Average Volume: 0.7800 cm<sup>3</sup>  
 Average Density: 3.7152 g/cm<sup>3</sup>

Standard Deviation: 0.0024 cm<sup>3</sup>  
 Standard Deviation: 0.0114 g/cm<sup>3</sup>

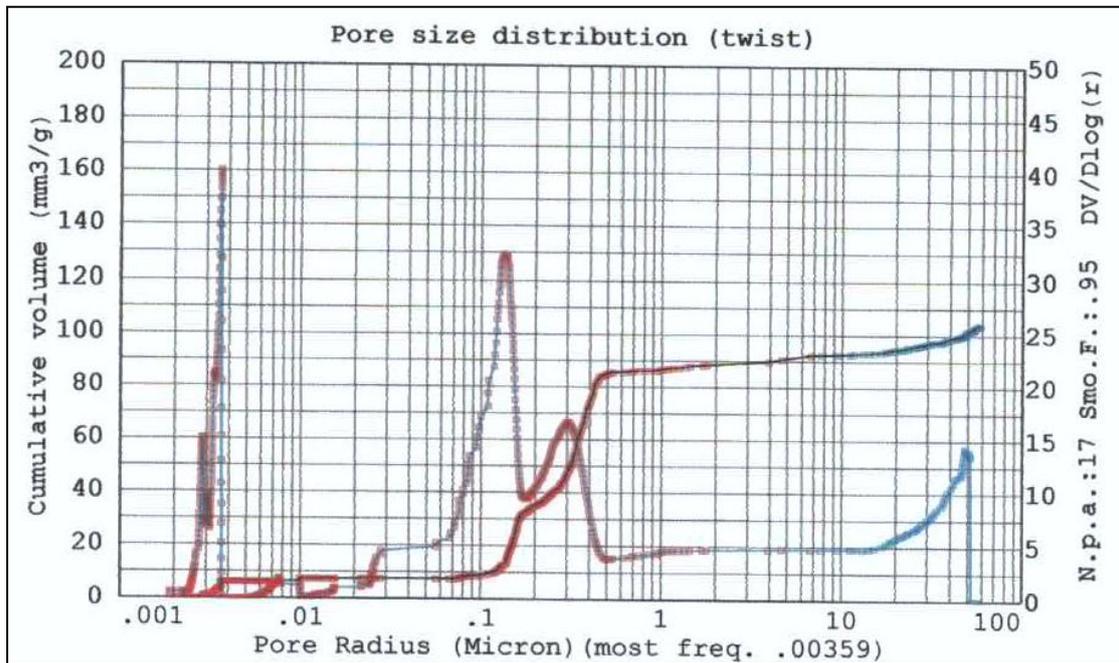


Figura 5: Distribuzione porosità campione H (zirconia)

AccuPyc 1330 V3.03 Serial Number: 0 Density and Volume Report					
Sample ID: H ZIRCONIA			Started: 14/03/12 10:53:26		
Sample Weight: 0.8060 g			Completed: 14/03/12 11:16:58		
Temperature: 19.4 C			Equilibration Rate: 0.0050 psig/min		
Number of Purges: 10			Expansion Volume: 8.3125 cm <sup>3</sup>		
Cell Volume: 11.9933 cm <sup>3</sup>					
Run#	Volume cm <sup>3</sup>	Deviation cm <sup>3</sup>	Density g/cm <sup>3</sup>	Deviation g/cm <sup>3</sup>	Elapsed Time (h:m:s)
1	0.1156	0.0030	6.9699	-0.1858	0:10:34
2	0.1135	0.0008	7.1008	-0.0549	0:13:57
3	0.1123	-0.0004	7.1772	0.0215	0:16:55
4	0.1115	-0.0012	7.2314	0.0758	0:20:04
5	0.1104	-0.0022	7.2991	0.1434	0:23:24
Average Volume: 0.1127 cm <sup>3</sup>			Standard Deviation: 0.0020 cm <sup>3</sup>		
Average Density: 7.1557 g/cm <sup>3</sup>			Standard Deviation: 0.1268 g/cm <sup>3</sup>		

Figura 6: Densità relativa calcolata con picnometro ad elio campione H (zirconia)

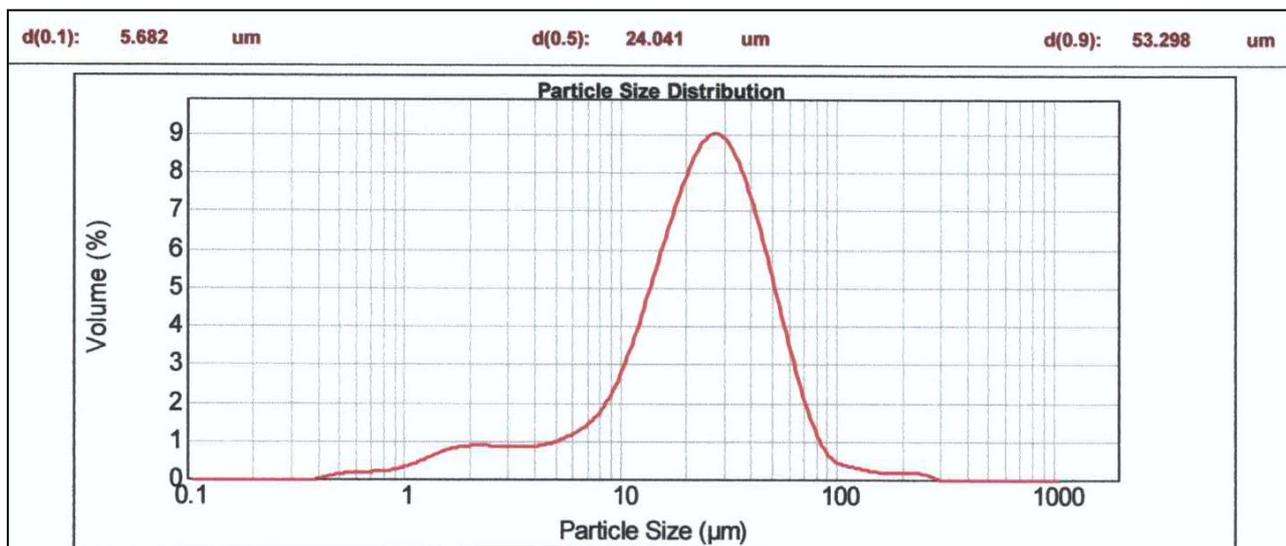


Figura 7: Distribuzione granulometrica della polvere di allumina per la produzione dei provini

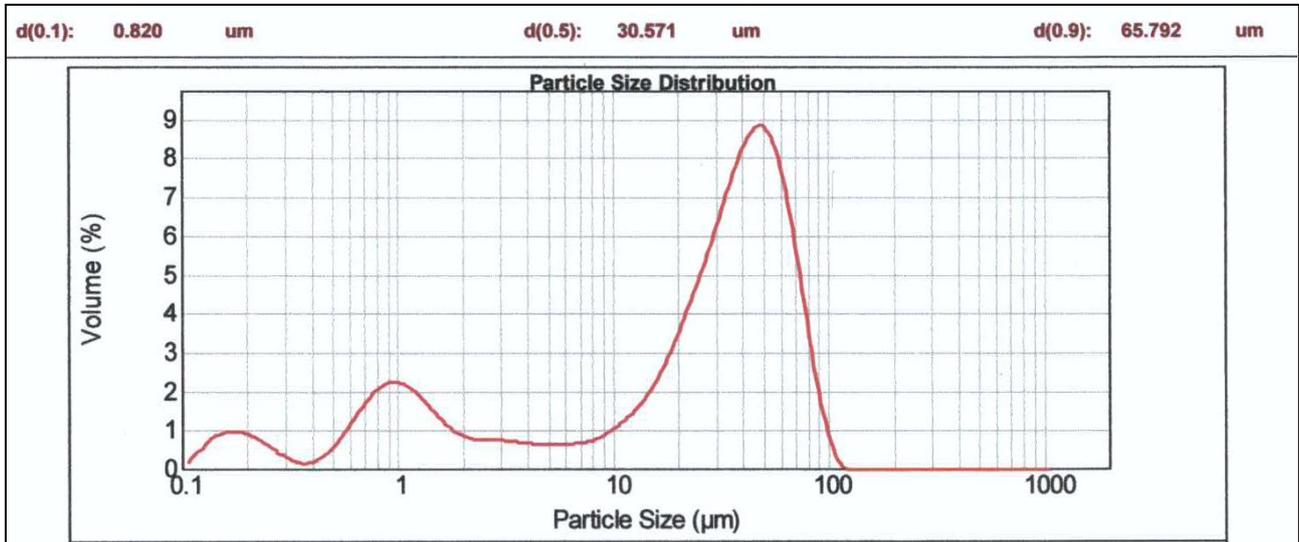


Figura 8: Distribuzione granulometrica della polvere di zirconia utilizzata nella produzione dei provini