

# **METODI PER LA DETERMINAZIONE DELLA EMISSIONE DI CO<sub>2</sub> E DEL RECUPERO DI ENERGIA DA CARBONIO BIOGENICO E CARBONIO FOSSILE**

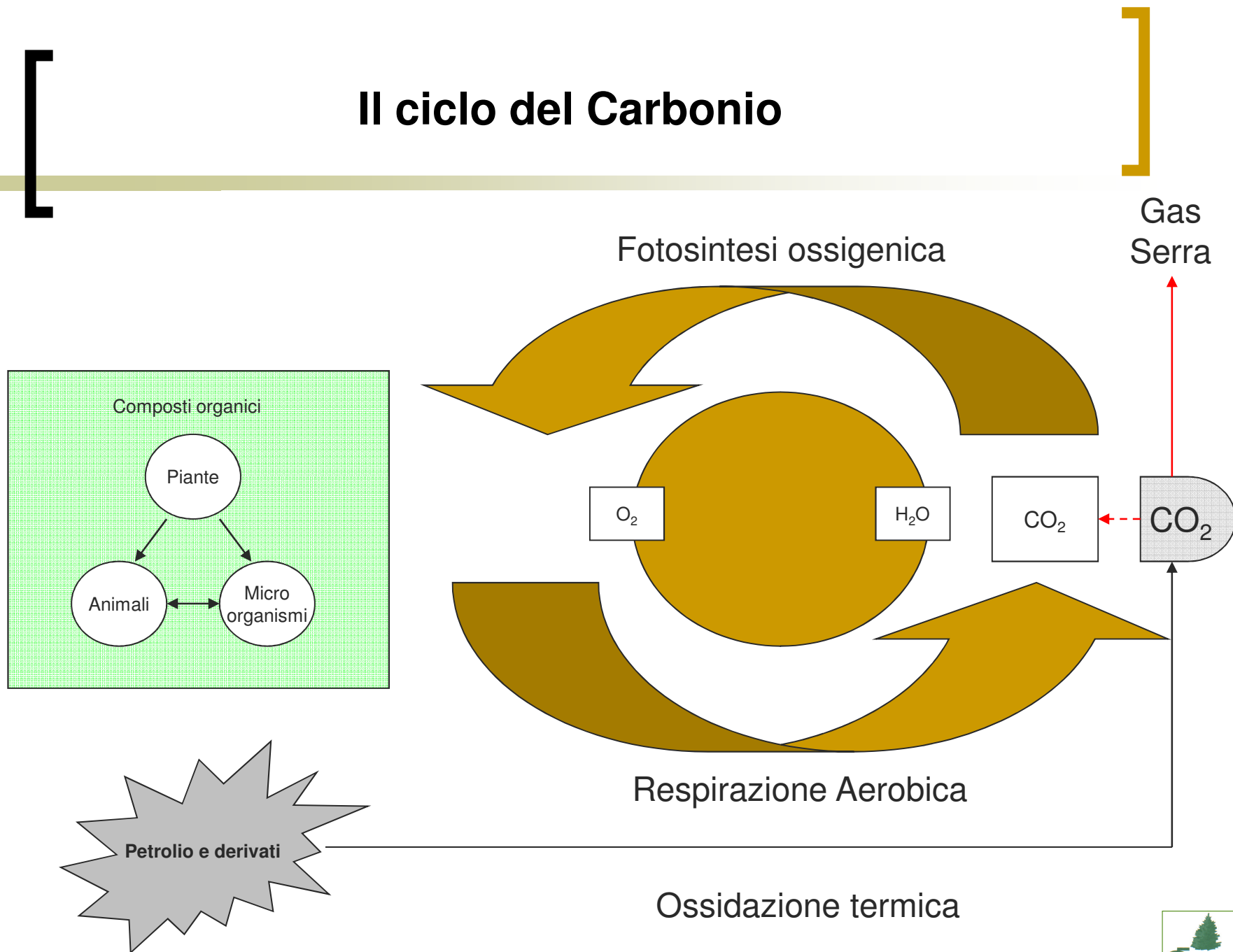
Un'analisi sulle reali possibilità di applicazione di una delle attuali tecniche nell'incenerimento dei rifiuti.

**(Giulio Ferrari)**

# Premessa

- Nella gestione dei rifiuti in Europa l'incenerimento ha un ruolo di fondamentale importanza. Esso contribuisce a smaltire notevoli quantità di rifiuti ad esempio in Svizzera esso rappresenta il 99% delle tecnologie utilizzate.
- Da un punto di vista ambientale, l'incenerimento dei rifiuti da una parte contribuisce ad aumentare la quantità di CO<sub>2</sub>, gas serra da considerare nell'inventario nazionale nel rispetto del protocollo di Kyoto e dall'altra recupera una buona quantità di energia convertibile convenientemente in elettricità o teleriscaldamento.
- Il recupero di energia contribuisce a migliorare il bilancio energetico nazionale e nel contempo per il gestore consente di avvalersi dei cosiddetti certificati verdi.
- La frazione dell'energia elettrica prodotta dalla frazione biodegradabile dei rifiuti può usufruire del regime riservato alle fonti rinnovabili.
- Ai fini dell'applicazione dei certificati verdi il gestore dell'impianto deve determinare la quantità di energia che deriva dalla combustione del carbonio di origine fossile e dal carbonio di origine biologica.
- Solamente dalla combustione dei composti del Carbonio di origine biologica si possono ottenere i contributi per il recupero energetico da fonti alternative.
- Infatti ai fini delle emissioni trading solo l'anidride carbonica emessa dalla combustione delle sostanze carboniose di origine fossile contribuisce all'incremento dei gas ad effetto serra indicati nel protocollo di Kyoto.
- La parte biologica degradando in ogni caso per via naturale rientra nell'equilibrio del ciclo del carbonio senza causare perturbazioni di carattere ambientale.
- Ai fini della determinazione del Carbonio di origine biologica esistono 4 metodologie di intervento: a) Dissoluzione selettiva b) analisi merceologica c) misura del Carbonio 14 d) bilancio di massa ed energia.
- Il presente lavoro descrive i diversi metodi analizzandone gli aspetti critici positivi e negativi.

# Il ciclo del Carbonio

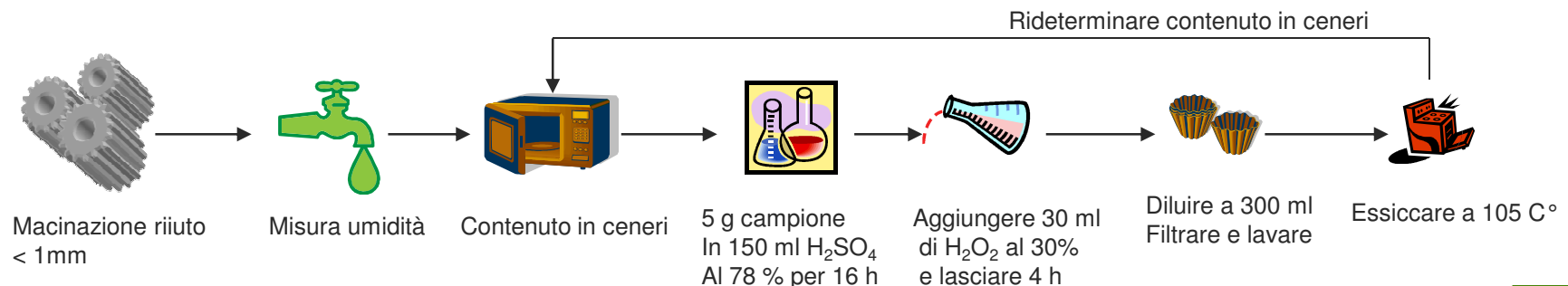


# Approccio metodologico

- Attualmente esistono 4 metodi per la determinazione del contenuto di Carbonio di origine biologica e del Carbonio di origine fossile
- I metodi applicabili sono così definiti:
  - ✓ *a) Metodo della dissoluzione selettiva*
  - ✓ *b) Metodo della separazione manuale delle diverse frazioni contenute nei rifiuti*
  - ✓ *c) Metodo dell'analisi del C 14 nelle fonti di emissioni*
  - ✓ *d) Metodo del bilancio di massa ed energia*

# Metodo della dissoluzione selettiva

- Questo metodo è stato sviluppato per determinare la componente biodegradabile presente nel compost.
- Il Rifiuto viene posto in un adatto recipiente contenente una miscela di acido solforico e acqua ossigenata (perossido di idrogeno).
- La biomassa con questo metodo è velocemente ossidata mentre la parte fossile all'inizio non subisce tale reazione e quindi non venendo dissolta consente per differenza la determinazione del contenuto iniziale del carbonio di origine biologica.
- Il contenuto di sostanza organica totale si determina mediante perdita a fuoco prima e dopo aver trattato i rifiuti con acido solforico concentrato e acqua ossigenata. La differenza tra le due determinazioni è il contenuto di biomassa, ovvero la frazione biodegradabile della sostanza organica presente nel rifiuto espressa in % in peso.
- Il metodo presenta diversi aspetti negativi quali:
  - Alcuni composti della biomassa non vengono velocemente ossidati quali la lignina, mentre alcuni fossili subiscono una veloce ossidazione come ad esempio il poliuretano.
  - Pertanto sui rifiuti urbani i valori finali possono essere falsati.



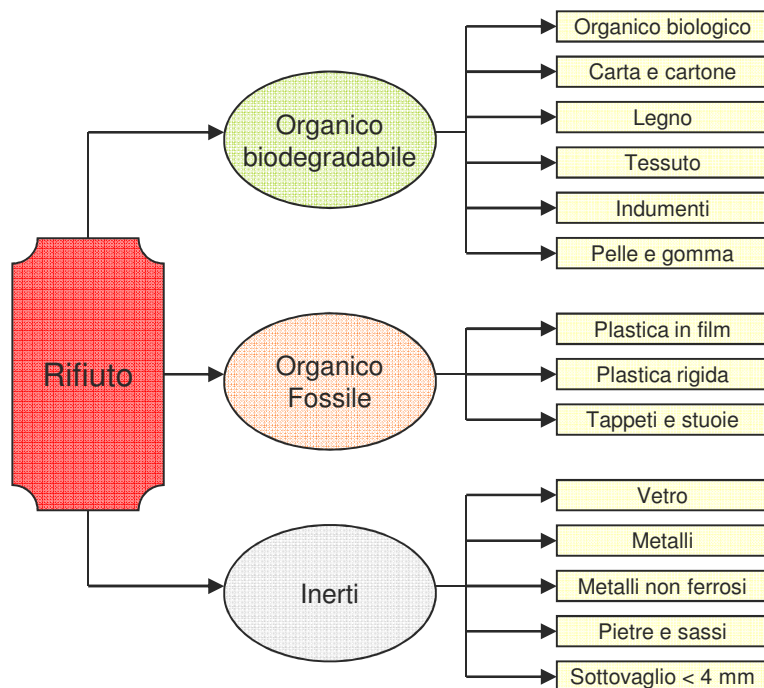
# Metodo della dissoluzione selettiva

## Criticità

- Precisione del metodo che risente di errori sistematici
- Necessità di effettuare più indagini analitiche per ottenere la rappresentatività del fenomeno indagato
- Difficoltà nella fase di campionamento
- Richiesta di laboratori con adeguata conoscenza nella gestione dei rifiuti
- Difficoltà nell'omogeneizzazione del campione
- Variabilità dei valori dovuti alla piccola quantità di campione necessario per le determinazioni.
- Presenza di carbonio organico di origine fossile mineralizzato insieme a quello di origine biologica
- Difficile mineralizzazione di alcuni componenti di origine biologica quali lignina ed alcune emicellulose che possono alterare i dati finali
- Uso di sostanze per la preparazione e le reazioni analitiche pericolose per l'ambiente e la salute umana.
- Larghe quantità di rifiuti eterogenei devono essere rappresentati in alcuni grammi necessari per le analisi chimiche finali.

# Metodo della selezione manuale

- Tale metodo da un punto di vista tecnologico è il più semplice ma risulta molto laborioso e costoso.
- In pratica esso prevede la separazione manuale delle frazioni caratteristiche del rifiuto in tre grandi gruppi: a) rifiuti organici di origine biologica; b) rifiuti organici di origine fossile c) rifiuti Inerti.
- La separazione, per i rifiuti urbani deve essere eseguita con il metodo dell'inquartamento previsto dalla norma UNI 10802. Per il CDR la normativa di riferimento è riferita a UNI CEN/TS 15412-15442-15443.



## Attività

- Suddivisione manuale delle frazioni
- Peso delle diverse frazioni e determinazione percentuale in peso dei tre gruppi di rifiuti
- Determinazione del potere calorifico inferiore netto (sul tal-quale) dei tre gruppi di frazioni previa macinazione sotto 1 mm.
- La frazione non classificabile va con gli inerti
- Applicazione della seguente formula:

$$M = 100 * Q_b / (F * Q_B + G * Q_{nb} + H * Q_i)$$
 dove:  
 M % di potere calorifico frazione biodegradabile rispetto al rifiuto secco  
 F % in peso della frazione biodegradabile rispetto al rifiuto  
 $Q_b$  è il potere calorifico netto sul secco della frazione biodegradabile MJ/kg  
 G è la % in peso della frazione fossile rispetto al rifiuto  
 $Q_{nb}$  è il potere calorifico netto sul secco della frazione fossile MJ/kg  
 H è la % in peso di frazione inerte rispetto al rifiuto  
 $Q_i$  è il potere calorifico netto sul secco della frazione inerte MJ/kg  
 $(F * Q_b + G * Q_{nb} + H * Q_i)$  = potere calorifico netto del rifiuto tale e quale

# Metodo della selezione manuale

## Criticità

- Operazione molto laboriosa
- Costi elevati
- Necessità di operare direttamente alla fonte di smaltimento dei rifiuti con ripercussioni alcune volte negative per la gestione degli impianti
- Necessità di operare con personale adeguatamente sorvegliato ed esperto nel settore
- Necessità di organizzare un campionamento dei rifiuti altamente rappresentativo (scelta della provenienza del rifiuto da zone caratteristiche dell'ambito di intervento, sviluppo di sistemi statistici per la corretta determinazione della media ecc. ecc.)
- Preparazione del campione per la determinazione del carbonio organico e fossile
- Necessità di adeguato laboratorio
- Auspicabile è la determinazione dei valori analitici su tutte le frazioni rappresentative e susseguente riferimento valori sul gruppo origine biologica, origine fossile e inerti.

# Metodo del Carbonio 14

- Il metodo si basa sul principio che durante la combustione dei rifiuti è rilasciato Carbonio 14 (tempo di dimezzamento 5780 anni) il quale proviene esclusivamente dalla componente organica biologica.
- Infatti nei beni e nei manufatti costruiti con derivati fossili il carbonio 14 risulta completamente decaduto.
- Da questo si deduce che il Carbonio 14 è proporzionale alla quantità di scarti di origine biologica e pertanto il loro contenuto può essere da questo determinato.
- Tale metodologia può essere applicata sia in laboratorio sia direttamente negli impianti con idonea strumentazione a livello della bocca del camino di emissione fumi.
- In laboratorio ovviamente l'analisi viene fatta su campioni di gas appositamente prelevati al camino
- L'analisi per la determinazione del Carbonio 14 richiede lo spettrofotometro di massa.
- La concentrazione di Carbonio 14 nel campione è determinata rapportando il valore del  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  del campione a quello indicato in uno standard di nota data.  
$$\text{Frazione } C_{\text{sample}} = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Cam}} / (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{st}}$$
- La frazione di carbonio biologico ovviamente è data da:  
$$\% C_{\text{biol}} = 100 - \% C_{\text{foss}} \text{ Ovvero } (\text{Frazione } C_{\text{sample}} / \text{frazione } C_{\text{biosample}}) * 100$$
- Quindi in definitiva siccome il carbonio 14 nei rifiuti organici fossili è completamente decaduto la frazione biogenica risulterà direttamente proporzionale alla quantità di Carbonio 14 determinato per via analitica.
- Valori sperimentali determinati nella cosiddetta Montecarlo simulazione hanno fornito valori del  $^{14}\text{C}$  pari a  $1.130 \pm 0,038$  al quale corrisponde un contenuto di Carbonio organico biologico di circa il 52%

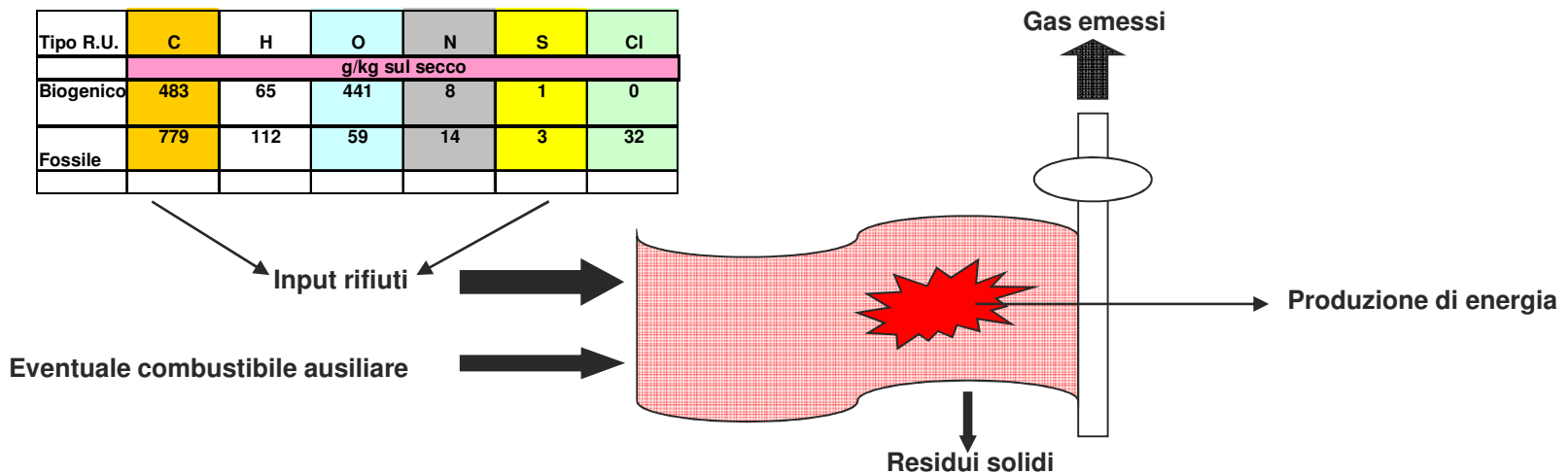
# Metodo del Carbonio 14

## Criticità

- Strumentazione molto costosa
- Operosità laboriosa
- Richiesta di personale altamente specializzato
- Calcoli e risultati basati su correlazione con dati storici alcune volte non corretti
- Campionamento diretto sui fumi al camino
- Eventuale combustione dei rifiuti in laboratorio con enorme difficoltà alla gestione
- Complessivamente metodologia poco utilizzata e sofisticata
- Carenza di sufficiente documentazione in materia
- Manca una metodologia specifica, non esiste un metodo standard o unificato.
- Riferimento metodo più conosciuto è quello dell'ASTM 2006.
- Metodologia con scarse applicazioni e quindi scarsa esperienza.

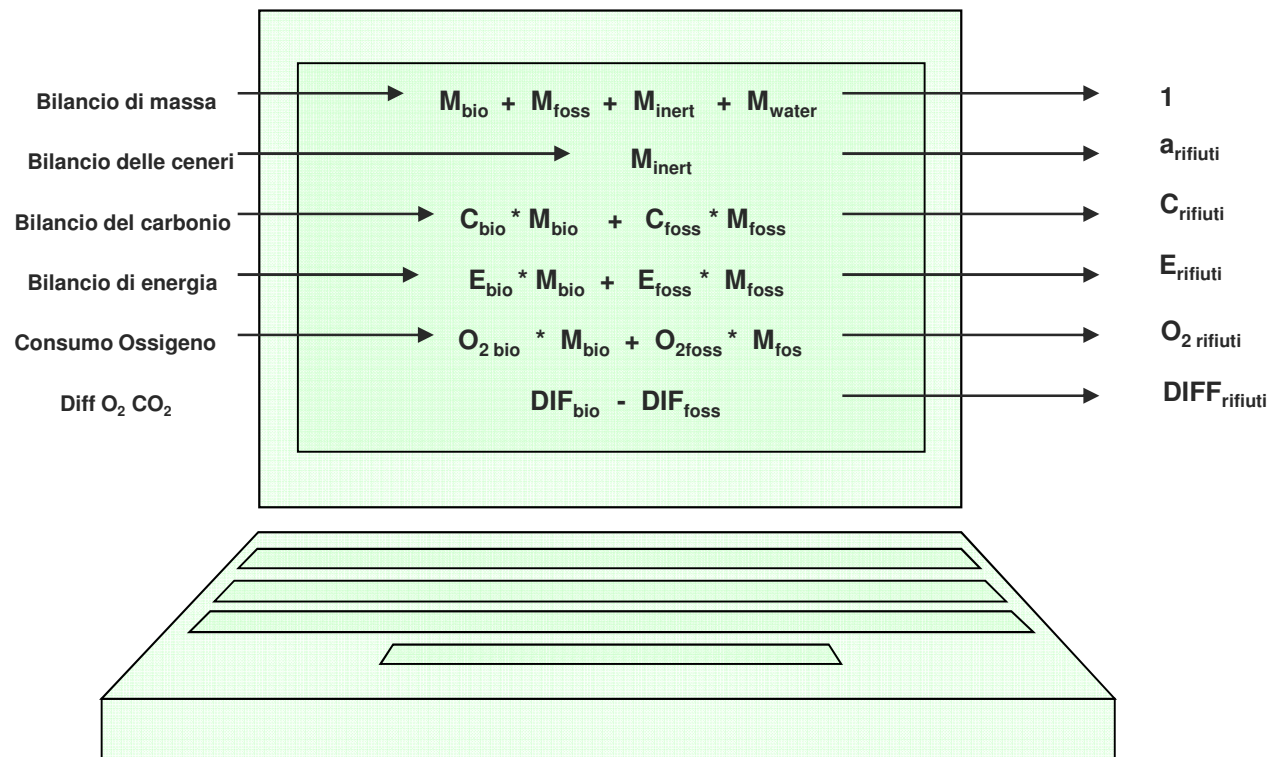
# Metodo del bilancio di massa ed energia

- Tale metodo risulta dalla combinazione di una serie di dati standard sulla composizione chimica della frazione organica biologica e fossile contenuta nei rifiuti con una serie di misure che rutinariamente vengono eseguite durante le gestione dell'impianto.
- Il calcolo si basa su 5 specifici bilanci di massa ed un bilancio di energia, e precisamente: a) bilancio di massa b) bilancio delle ceneri c) bilancio del carbonio d) bilancio dell'ossigeno (consumato e differenza tra ossigeno consumato e anidride carbonica prodotta).
- Il risultato finale fornito dal calcolo finale rappresenta un valore statistico con intervallo di confidenza 95% definibile come il più probabile valore.
- Gli input richiesti per il calcolo sono ottenuti dalle misure che di routine vengono eseguite negli impianti al fine di determinare le caratteristiche chimico fisiche dei rifiuti.



# Metodo del bilancio di massa ed energia

- Il metodo prevede lo sviluppo di un sistema matriciale di 5 equazioni con quattro incognite che con il sistema della sostituzione vengono risolte



# Metodo del bilancio di massa ed energia

## Criticità

- Calcoli complessi che possono risentire anche di piccolissime variazioni di valore dei parametri utilizzati
- Necessità di applicare valori in g/kg dei principali macro-elementi C, H, O, N, S, Cl
- Necessità di sviluppare correttamente il bilancio di energia
- Necessità della descrizione delle caratteristiche chimico fisiche dei rifiuti
- Obbligo di un programma standardizzato continuo per le misure che consentono di ottenere i dati operativi dell'impianto
- Conoscenza della quantità in massa delle frazioni biogenica, fossile, acqua, inerti.
- Conoscenza delle caratteristiche di eventuali combustibili ausiliari e conseguente implementazione allo sviluppo del calcolo.

# Comparazione dei dati

- Si ritiene utile in questa sezione illustrare i risultati ottenuti in diverse prove utilizzando le metodiche precedentemente indicate.
- Purtroppo i risultati sono relativi ad indagini effettuate su rifiuti urbani trattati in impianti differenti, quindi la comparazione tra le metodiche è data a puro titolo indicativo.

<b>Comparazione risultati in % carbonio di origine biologica con i differenti metodi</b>				
<b>Metodologia</b>	<b>Impianti</b>	<b>Tipologia Rifiuti</b>	<b>Tipologia raccolta</b>	<b>Conc. C</b>
Dissoluzione selettiva	Brescia	Urbani	RD	49,80
Merceologica	Brescia	Urbani	RD	48,20
Carbonio 14	Svizzera e Vienna	Urbani	RD spinta	52,00
Bilancio	Svizzera e Vienna	Urbani	RD spinta	51,13