

ELETTRICITÀ DAI RESIDUI FORESTALI: PIROGASSIFICAZIONE CON IMPIANTI DI PICCOLA TAGLIA

Marco Fellin¹, Martino Negri¹

¹CNR-IVALSA, San Michele all'Adige, Trento; fellin@ivalsa.cnr.it

La piro-gassificazione con co-generazione elettrica e termica effettuata a partire da biomasse o residui forestali è oggetto di studio e monitoraggio tramite il progetto Energia Slow. L'impianto sperimentale monitorato è di piccola taglia (30 kW di energia elettrica e 30 kW di energia termica).

Il processo di pirogassificazione è analizzato nella sua integralità: caratterizzazione della biomassa in ingresso, monitoraggio del processo di pirogassificazione e analisi della qualità del syngas prodotto, controllo delle emissioni in atmosfera, caratterizzazione dei prodotti di scarto (acque di lavaggio fumi, tar, carbone vegetale...) e verifica del rendimento elettrico.

La biomassa in ingresso viene valutata per la tipologia, il potere calorifico, il contenuto di umidità, il contenuto in ceneri e in metalli pesanti. È stata analizzata in tempo reale la composizione chimica del syngas, quindi calcolato il potere calorifico del syngas.

Il controllo delle emissioni in atmosfera avviene in maniera speditiva tramite misura continua dei composti organici volatili e delle polveri aerodisperse. Sempre a tutela del minor impatto ambientale vengono effettuate analisi chimiche volte a caratterizzare i composti di scarto quali acque di lavaggio fumi, tar e carbone vegetale. Il processo viene quindi analizzato integralmente tramite la verifica dell'energia elettrica prodotta, e il calcolo del rendimento parziale syngas-energia elettrica e del rendimento totale biomassa-energia elettrica.

I risultati delle prove sperimentali evidenziano potenziali promettenti per questa tecnologia, con rendimenti piuttosto elevati e limitato impatto sugli ecosistemi.

Parole chiave: qualità del legno, biomassa, pirogassificazione, syngas, emissioni, rendimento, VOC, polveri.

Keywords: wood quality, biomass, pyrogasification, syngas, emissions, efficiency, VOC.

<http://dx.doi.org/10.4129/2cis-mf-ele>

1. Introduzione

La corsa alle energie rinnovabili di quest'ultimo decennio ha riportato in auge la co-generazione elettrica e termica da biomasse o residui forestali.

I principali processi di conversione dell'energia chimica del legno in energia termica sono la combustione e la gassificazione. Numerose sono le differenze tra i due processi, in particolare in termini di complessità delle tecnologie impiegate, emissioni nocive per gli ecosistemi, rendimenti. Ad entrambi i processi è possibile applicare una seconda trasformazione e generare energia elettrica da utilizzare sul posto (off-grid) o da immettere in rete in conto energia.

Negli ultimi anni si sono resi disponibili sul mercato impianti di pirogassificazione di piccola taglia di costo moderato e di facile installazione. Questi impianti sono inoltre contraddistinti da una notevole semplicità d'uso e manutenzione e di una grande versatilità nella tipologia di biomassa di alimentazione, che può spaziare dal cippato al combustibile solido secondario così come agli scarti zootecnici.

In questo lavoro si presenta una sintesi dell'ampia sperimentazione nell'ambito di una ricerca contrattuale

su un pirogassificatore di piccola taglia, capace di produrre 30 kW di energia elettrica e 30 kW di energia termica netti, da immettere gli uni nella rete del GSE (Gestore Servizi Energetici) tramite il conto energia, gli altri in una piccola rete di teleriscaldamento per abitazioni o per processi di trasformazione. Il processo di pirogassificazione è stato analizzato nella sua integralità tramite la caratterizzazione della biomassa in ingresso, il monitoraggio del processo di pirogassificazione e le analisi della qualità del syngas prodotto, il controllo delle emissioni in atmosfera, la caratterizzazione dei prodotti di scarto (acque di lavaggio fumi, tar, carbone vegetale...) e la verifica del rendimento elettrico.

La biomassa in ingresso viene valutata per la tipologia, il potere calorifico, il contenuto di umidità, il contenuto in ceneri e in metalli pesanti con metodologie basate sulle norme EN 14778, EN 14961 e EN 15234. Sono state inoltre condotte prove sperimentali per la verifica dell'essiccazione su nastro trasportatore, tramite il riutilizzo di parte del calore dell'impianto.

Il processo di pirogassificazione viene monitorato tramite i parametri macchina quali velocità di soffiaggio e aspirazione, temperature e pressioni della camera di gassificazione, scrubber ecc.

Viene analizzata in tempo reale la composizione chimica del syngas prodotto, parametro che può essere utilizzato per il calcolo del potere calorifico del syngas e quindi dell'efficienza di conversione energetica biomassa-syngas.

Il controllo delle emissioni in atmosfera avviene in maniera speditiva tramite misura continua dei composti organici volatili e delle polveri aerodisperse in 6 classi dimensionali tra gli 0,3 µm e i 10 µm (i cosiddetti PM10). Sempre a tutela del minor impatto ambientale vengono effettuate analisi chimiche volte a caratterizzare i composti di scarto quali acque di lavaggio fumi, tar e carbone vegetale.

Il processo viene quindi analizzato integralmente tramite la verifica dell'energia elettrica prodotta, e il calcolo del rendimento parziale syngas-energia elettrica e del rendimento totale biomassa-energia elettrica.

2. Materiali e metodi

2.1 Umidità materiali combustibili e biochar

Le materie prime combustibili oggetto delle analisi sono state cippato misto di abete e castagno e e frazione separata di letame allevato a grigliato. Il contenuto di umidità è stato misurato in riferimento alla massa umida (o tal quale) seguendo la metodologia di prova cui alla norma UNI CEN 14774-2:2005, tramite essiccazione in stufa termostatica a 105°C (±2°C) e pesate successive con bilancia di risoluzione (0,1 g).

2.2 pH, residuo secco e umidità dei liquidi di lavaggio fumi

La misura del pH del liquido di lavaggio fumi è stata effettuata sui campioni prelevati a intervalli di circa due ore di funzionamento del gassificatore. La misura è stata effettuata con pHmetro da laboratorio con risoluzione a pH 0,01.

La misura del residuo secco (e di conseguenza dell'umidità) del liquido lavaggio fumi è stata eseguita secondo i metodi di prova UNI EN 12880:2002 e 15934:2012. Il liquido è stato accuratamente miscelato e sono state effettuate tre ripetizioni per ciascun campione.

2.3 Contenuto di metalli pesanti nei combustibili

Gli elementi chimici presenti nei combustibili sono stati misurati tramite spettrofotometria XRF (ED-XRF o Fluorescenza di Raggi X in Dispersione di Energia). Questa tecnologia permette di analizzare con buon livello di precisione e rapidità gli elementi chimici presenti in un materiale con peso atomico superiore a quello del magnesio.

Lo strumento utilizzato per le analisi è un X-MET 5100 della Oxford Instruments. Il tubo a raggi X è energizzato con tensione di 45 kV e intensità di corrente di 40 µA.

Il tempo di misura di 60 s fornisce un limite di quantificazione degli elementi compatibile con uno screening rapido per la rivelazione di eventuali contaminazioni da metalli pesanti nella biomassa.

2.4 Misura della produzione di syngas, delle emissioni in atmosfera di polveri e TVOC e dei parametri macchina

La misura della produzione di syngas è avvenuta tramite un analizzatore di syngas MRU Vario Plus. Le misure sono state effettuate sul syngas prelevato dal gassificatore a monte del motore, trasportato con una linea fumi non riscaldata e filtrato per eliminare le impurità tramite gorgogliatore a gasolio quindi con un filtro in cotone quindi con un filtro in carta. Assieme ai valori di concentrazione dei gas costituenti il syngas sono stati registrati alcuni parametri significativi dell'impianto, quali pressioni e temperature operazionali, e i processi in corso, quali accensione di torcia, gassificatore, caricamento biomassa. Le misure dalla dispersione in atmosfera di polveri e TVOC sono avvenute tramite un analizzatore di polveri a laser scatter (Aerotrak 9306) e un analizzatore a fotoionizzazione (Phockeck Tiger), rispettivamente. Le polveri aerodisperse vengono analizzate in 6 classi dimensionali tra gli 0,3 µm e i 10 µm (i cosiddetti PM10).

2.5 Calcolo del rendimento complessivo

Il rendimento dell'intero ciclo produttivo è stato analizzato tramite misure oggettive e parametri di macchina. È stato misurato il consumo orario di combustibile (cippato), la sua umidità e ne è stato calcolato il potere calorifico. Si è quindi proceduto alla misura della portata oraria e della composizione chimica del gas di sintesi e tramite modellizzazione al calcolo del suo potere calorifico. Si è infine proceduto al calcolo del rendimento della macchina termica alimentata a syngas, sulla base dei dati forniti dal produttore, essendo la parte elettrica dell'impianto ancora in fase di collaudo.

3. Risultati e discussione

3.1 Umidità materiali combustibili e biochar

Il cippato è risultato avere un contenuto di umidità compreso tra il 15 e il 22 %. Vi è una evidente differenza nel contenuto di umidità tra il cippato campionato in superficie del cumulo, e quindi esposto all'aria, e quello a qualche decina di centimetri di profondità, che è risultato avere un contenuto di umidità maggiore. La frazione separata di letame allevato a grigliato è risultata avere un elevato tenore di umidità (81 %).

3.2 pH, residuo secco e umidità dei liquidi di lavaggio fumi

Il risultato delle misure del pH definiscono il liquido di lavaggio come moderatamente acido, con una tendenza alla diminuzione del pH in funzione del tempo di lavaggio dei fumi. I dettagli in Tabella 1.

3.3 Contenuto di metalli pesanti nei combustibili

I risultati dell'analisi elementare nel cippato e nel letame evidenziano assenza di metalli pesanti. Alcune misure riportano una presenza di ferro, forse da contaminazione del cippato con il silo di stoccaggio o trasporto. I dati sono presentati in Tabella 2.

3.4 Misura della produzione di syngas, delle emissioni in atmosfera di polveri e TVOC e dei parametri macchina

Nella sessione di prova qui riportata il gassificatore ha funzionato in linea di massima a regime, senza evidenti problemi tecnici. Il potere calorifico inferiore (PCI) totale oscilla tra i 4 e i 5 MJ/kg e a intervalli regolari il PCI cala per l'adduzione di ossigeno inevitabilmente condotto in camera di gassificazione in occasione delle aperture della bocca di alimentazione del cippato. I dettagli in Figura 1.

Le emissioni di polveri in questa sessione di prove sono estremamente modeste, non superando nel complesso mai la soglia di 50 µg/m³. I dettagli in Figura 2.

Le emissioni di TVOC presentano invece un andamento con concentrazioni da medie ad elevate lungo tutta la durata delle prove oscillando tra i 100÷800 ppb.

Numerose e di vario tipo sono le operazioni effettuate sul gassificatore e non si individua una principale operazione o processo che sia causa di un aumento delle emissioni VOC in atmosfera. I dettagli in Figura 3.

3.5 Calcolo del rendimento complessivo

Il rendimento dell'intero ciclo produttivo è stato calcolato come di seguito descritto. Sulla base del consumo orario di combustibile e della sua umidità ne è stato calcolato il potere calorifico (formula di Hartmann). Tramite la misura di portata oraria e la misura di composizione chimica del syngas è stato possibile ottenere il potere calorifico e rapportarlo alla quantità di combustibile in ingresso. Infine si è proceduto al calcolo teorico del rendimento della macchina termica alimentata a syngas, sulla base dei dati forniti dal produttore.

Il rendimento risulta essere del 28 % tra la biomassa e la produzione di syngas, e del 5 % come rendimento complessivo tra biomassa e produzione di energia elet-

trica. È stato in questa sede omesso il calcolo del rendimento termico.

I dettagli sono presentati in Tabella 3.

4. Conclusioni

La caratterizzazione dei vari tipi di biomassa ha stabilito un contenuto di umidità generalmente idoneo alla combustione/gassificazione (umidità 15÷22%).

Il combustibile costituito da frazione separata di letame ha un forte tenore di umidità. Una ulteriore essiccazione della biomassa può contribuire in maniera significativa a migliorare il rendimento complessivo del gassificatore.

Il pH delle acque di lavaggio è moderatamente acido, mentre il residuo secco ha valori attorno allo 1÷2%.

Per quanto concerne il contenuto di metalli pesanti nella biomassa non se ne osserva alcuna presenza. È stato possibile identificare una modesta contaminazione da ferro, probabilmente causata dal trasporto e stoccaggio della biomassa, che non si ritiene essere un pericolo per la salute umana come per l'impianto di gassificazione.

Per quanto riguarda le emissioni in atmosfera, le emissioni di polveri sono state generalmente molto contenute.

Per quanto riguarda le emissioni di composti organici volatili (VOC) si sono osservati frequenti momenti con emissioni moderate o elevate.

Il potere calorifico inferiore del syngas è stato, a regime, 3,5÷4,5 MJ/kg (ca. 4,1÷5,3 MJ/Nm³).

Si raccomanda di proseguire con il monitoraggio dei metalli pesanti nella biomassa, così come di tenere controllato il suo contenuto di umidità. Si raccomanda di proseguire la campagna di misurazioni dei VOC e di prestare la massima attenzione alle emissioni di composti organici volatili.

Tabella 1. Caratteristiche del liquido di lavaggio dei fumi.

Table 1. Characteristics of washing water fumes: pH, dry and moisture contents.

	<i>campione</i>	<i>pH</i>	<i>residuo secco [%]</i>	<i>dev. st [%]</i>	<i>cv [%]</i>	<i>contenuto di umidità [%]</i>	<i>dev. st [%]</i>	<i>cv [%]</i>
<i>sessione 1</i>	acqua di lavaggio, ore 11:10	4,23	0,1	0,01	5,2	99,9	0,01	0
	acqua di lavaggio, ore 13:20	4,28	0,1	0,04	40,4	99,9	0,04	0
	acqua di lavaggio, ore 15:20	3,9	0,2	0	1,9	99,8	0	0
	acqua di lavaggio, ore 18:00	3,96	0,2	0,05	28,5	99,8	0,05	0
<i>sessione 2</i>	acqua di lavaggio, ore 13:20	5,6	0,06	-	-	99,9	-	-
	acqua di lavaggio, ore 17:15	4,26	0,11	-	-	99,9	-	-
	acqua di lavaggio, ore 15:30	3,26	0,3	-	-	99,7	-	-

Tabella 2. Concentrazione chimica elementare della biomassa (elementi con massa atomica >Mg).
 Table 2. Elementary chemical composition of biomass (of elements with atomic mass >Mg).

<i>nome</i>	<i>elemento chimico</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Sr</i>	
	<i>limite di rilevabilità</i>	<i>mg/kg</i>	60	5	11	7	6	1
	<i>limite di quantificazione</i>	<i>mg/kg</i>	300	25	66	35	30	5
cippato da nastro trasportatore	<i>conc. media</i>	<i>mg/kg</i>	16995	137	688	38	121	73
	dev.st.	<i>mg/kg</i>	2444	13	64	7	16	8
	cv	%	14	10	9	19	13	11
frazione separata di letame	<i>conc. media</i>	<i>mg/kg</i>	2622	38	-	9	18	31
	dev.st.	<i>mg/kg</i>	1354	33	-	2	5	9
	cv	%	52	85	-	22	29	30
cippato da cassone, superficie	<i>conc. media</i>	<i>mg/kg</i>	5091	47	893	-	28	35
	dev.st.	<i>mg/kg</i>	2010	22	214	-	10	3
	cv	%	39	46	24	-	35	7
cippato da cassone, 30 cm prof.	<i>conc. media</i>	<i>mg/kg</i>	6176	48	735	-	24	30
	dev.st.	<i>mg/kg</i>	2981	25	10	-	10	10
	cv	%	48	52	1	-	43	32
cippato da tramoggia	<i>conc. media</i>	<i>mg/kg</i>	9378	128	841	-	31	51
	dev.st.	<i>mg/kg</i>	2263	62	-	-	4	33
	cv	%	24	49	-	-	14	66
cippato da cumulo	<i>conc. media</i>	<i>mg/kg</i>	4563	47	-	-	12	27
	dev.st.	<i>mg/kg</i>	2928	21	-	-	3	13
	cv	%	64	44	-	-	24	47

Tabella 3. Calcolo dell'efficienza energetica per la conversione in energia elettrica.
 Table 3. Electrical efficiency from biomass.

Parametri macchina e misure strumentali			consumo legno		<i>kg/h</i>	60	
			densità syngas		<i>kg/m³</i>	1,119	
			produzione di syngas		<i>Nm³/h</i>	130	
			produzione di syngas		<i>kg/h</i>	145	
			fattore di conversione da P _{cub} termico a elettrico		-	0,17966	
	<i>Potere calorifico</i>		<i>Energia prodotta in 1 ora (60 kg di legna, 120 m³ syngas)</i>		<i>rendimento complessivo su legno 12%</i>	<i>perdite parziali</i>	<i>perdite totali</i>
	<i>MJ/kg</i>	<i>kWh/kg</i>	<i>MJ</i>	<i>kWh</i>	%	%	%
Robinia anidra	18,5	5,1	-	-	-	-	-
Robinia a 12 % contenuto umidità	16	4,4	959	266	100	0	0
produzione di syngas standard	4,5	1,2	655	182	28,1	-71,9	-71,9
produzione di energia elettrica	0,8	0,2	118	33	5,1	-23,1	-94,9

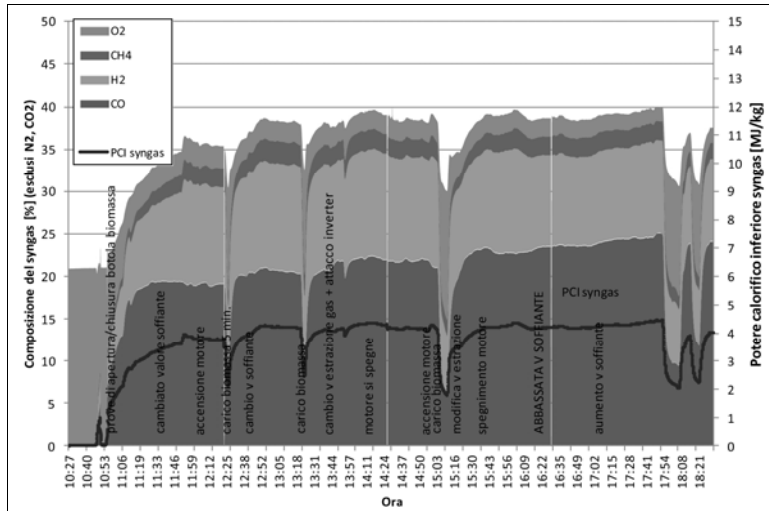


Figura 1. Performances di generazione di syngas.
 Figure 1. Syngas production performances.

Figura 2. Misurazioni di polveri sottili a 10 m dal gassificatore.
 Figure 2. Airborne particulate measured at 10 m from the plant.

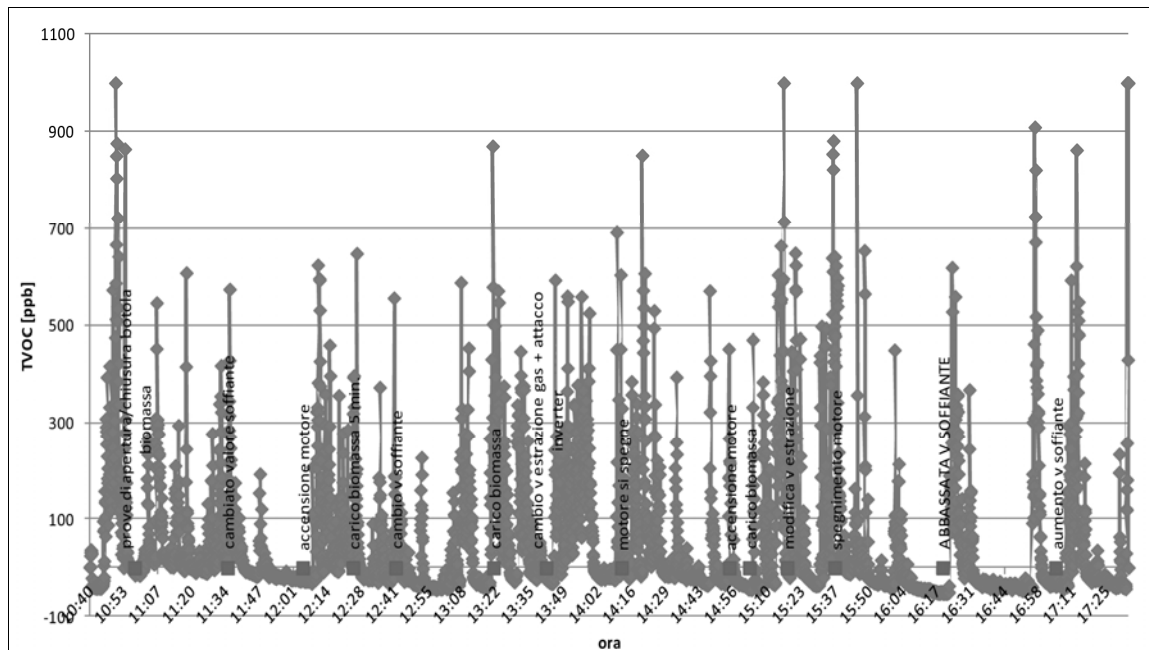
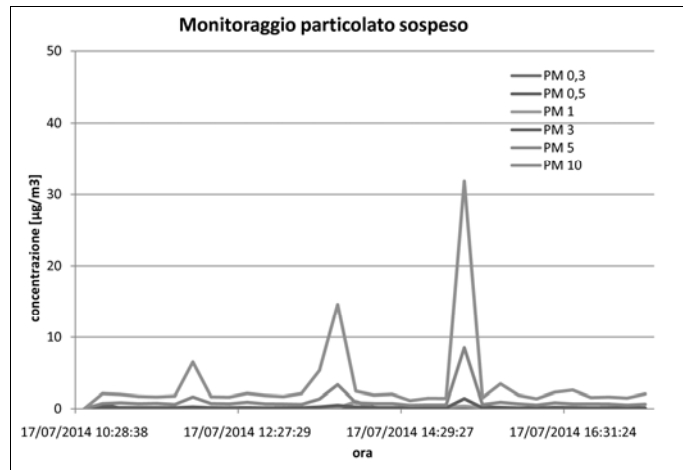


Figura 3. Misurazioni di composti organici volatili totali a 10 m dal gassificatore.
 Figure 3. Total volatile organic compounds measured at 10 m from the plant.

SUMMARY

Electricity from forest residues: pyrogasification with small scale plants

The wood gasification together with thermal and electrical energy production is the object of this study, realized according to the Energia Slow project. The small size pyrogasification plant is capable of producing 30 kW of electricity and 30 kW of thermal energy. The pyrogasification process is analysed in its entirety: input biomass, pyrogasification process monitoring, analysis of the quality of the produced syngas, control of emissions into the atmosphere, characterization of process residues (washing water smoke, tar, charcoal...) and verification of electrical efficiency. The input biomass is evaluated for the type, the calorific value, the moisture content, the ash content and heavy metals content.

The chemical composition of the produced syngas is analyzed in real time, a key parameter that can be used for the calculation of the calorific value of the syngas. Emissions into the atmosphere are controlled in expeditious manner through continuous measurement of volatile organic compounds and airborne particulate. In order to lower the environmental impact, chemical analyses are performed to characterize the process residues such as washing water fumes, tar and charcoal. The process is finally analyzed in its entirety by checking the produced electricity and by the calculation of the syngas-electricity and biomass-electricity efficiencies. The results of these preliminary tests showed promising potential for this technology, with relatively high energy efficiency and limited impact on ecosystems.

BIBLIOGRAFIA DI RIFERIMENTO

- Bhattacharya S.C., Mizanur Rahman Siddique A.H.Md., Hoang-Luong Pham, 1999 – *A study on wood gasification for low-tar gas production*. Energy, 24 (4): 285-296, ISSN 0360-5442.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0360-5442\(98\)00091-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-5442(98)00091-7).
- Bridgwater A.V., Toft A.J., Brammer J.G., 2002 – *A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6 (3): 181-246, ISSN 1364-0321.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1364-0321\(01\)00010-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1364-0321(01)00010-7).
- Dornburg V., Faaij A.P.C., 2001 – *Efficiency and economy of wood-fired biomass energy systems in relation to scale regarding heat and power generation using combustion and gasification technologies*. Biomass and Bioenergy, 21 (2): 91-108, ISSN 0961-9534.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(01\)00030-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00030-7).
- EN 12880 2002 – *Characterization of sludges, Determination of dry residue and water content*. CEN, European Committee for Standardization, Bruxelles.
- EN 14774-2 2010 – *Solid biofuels, Determination of moisture content - Oven dry method, Part 2: Total moisture - Simplified method*. CEN, European Committee for Standardization, Bruxelles.
- EN 14778 2011 – *Solid biofuels, Sampling*. CEN, European Committee for Standardization, Bruxelles.
- EN 14961 2010 – *Solid biofuels, Fuel specifications and classes*. CEN, European Committee for Standardization, Bruxelles.
- EN 15234 2011 – *Solid biofuels, Fuel quality assurance*. CEN, European Committee for Standardization, Bruxelles.
- EN 15934 2012 – *Sludge, treated biowaste, soil and waste, Calculation of dry matter fraction after determination of dry residue or water content*. CEN, European Committee for Standardization, Bruxelles.
- Fellin M., Negri M., Zanuttini R., 2013 – *X-ray fluorescence as a tool for wood ecology, in proc. of ISCHP 13*. 7-9 October 2013, Florence, Italy, ISBN 9788890927300, pp. 322-326.
- Fellin M., Negri M., Zanuttini R., 2013 – *Multi-elemental analysis of wood waste using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) analyzer*. European Journal of Wood and Wood Products, 72 (2): 199-211.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00107-013-0766-4>.
- Fellin M., Zanuttini R., Negri M., 2014 – *Monitoring wooden materials for recycling*. PhD thesis, Università di Torino, CNR-IVALSA, ISBN: 9788890927317, pp. 182
<http://dx.doi.org/10.13140/2.1.1460.5128>.
- Fellin M., Negri M., Zanuttini R., Maffei F., 2013 – *Characterization of ED-XRF technology applied to wood matrix*. Wood Research, 59 (4): 533-546, ISSN: 1336-4561.
- Hartmann G. 2012 – *Solid Biofuels, Fuels and Their Characteristics*. In: Meyers R.A. (Ed), Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, pp. 9821-9851, ISBN 978-0-387-89469-0
http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-0851-3_245
- Mathieu P., Dubuisson R., 2002 - *Performance analysis of a biomass gasifier*. Energy Conversion and Management, 43 (9-12): 1291-1299, ISSN 0196-8904.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00015-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00015-8)
- Jenkins B.M., Baxter L.L., Miles Jr. T.R., Miles T.R., 1998 – *Combustion properties of biomass*. Fuel Processing Technology, 54 (1-3): 17-46, ISSN 0378-3820.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)
- Van der Meijden C.M., Veringa H.J., Rabou L. P.L.M., 2009 – *The production of synthetic natural gas (SNG): A comparison of three wood gasification systems for energy balance and overall efficiency*. Biomass and Bioenergy, 34 (3): 302-311, ISSN 0961-9534.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.11.001>
- Puig-Arnabat M. Bruno J.C., Coronas A., 2010 – *Review and analysis of biomass gasification models*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14 (9): 2841-2851, ISSN 1364-0321.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.030>
- Negri M., Fellin M., 2013 – *Experimental survey with X-ray Fluorescence for multi-elemental analysis of biomasses from recovered wood, in proc. of BIT's*. 3rd annual World Congress of Bioenergy, April 25-27, Nanjing, China, p.525.
- Senneca O., 2007 – *Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels*. Fuel Processing

Technology, 88 (1): 87-97, ISSN 0378-3820.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.09.002>
Vervaeke P., Tack F.M.G., Navez F., Martin J., Verloo
M.G., Lust N., 2006 – *Fate of heavy metals during*

*fixed bed downdraft gasification of willow wood
harvested from contaminated sites.* Biomass and
Bioenergy, 30 (1): 58-65, ISSN 0961-9534.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.07.001>