

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”

Laurea in Ingegneria Chimica



GASSIFICAZIONE E COMBUSTIONE DI RIFIUTI

Relatore:

Prof. **Eliseo RANZI**

Ing. **Roberto GRANA**

Davide GALLONI Matr. 734760

Marco GUAZZONI Matr. 739774

Anno Accademico 2009-2010

“La teoria è quando si sa tutto e niente funziona.

La pratica è quando tutto funziona e nessuno sa il perché.

*Noi abbiamo messo insieme la teoria e la pratica:
non c'è niente che funzioni, e nessuno sa il perché.”*

Albert Einstein

Ringraziamenti

*Conserveremo il ricordo di questa esperienza di tesi, soprattutto per la disponibilità e l'attenzione riservatoci dalle persone con cui abbiamo lavorato: un ringraziamento speciale al nostro relatore, il **Prof. Eliseo Ranzi**, per aver reso piacevole e stimolante questo periodo e soprattutto per averci trasmesso una metodologia che non può essere appresa sui testi.*

*Inoltre, ringraziamo sentitamente l'ing. **Roberto Grana** che è stato sempre disponibile a dirimere i nostri dubbi durante la realizzazione e la stesura di questo lavoro.*

Un ringraziamento particolare va ai miei genitori e a tutta la mia famiglia per avermi sempre supportato nel raggiungimento di questo importante traguardo.

Un sentito grazie va a Marco, grande amico, nonché compagno di tesi, di studio e soprattutto di doverose pause caffè.

Ringrazio anche Paola per essermi stata sempre vicino ed avere creduto in me.

Voglio inoltre ringraziare tutti coloro che mi hanno accompagnato in questi 5 anni, chi più chi meno, anche quelli che per strada si sono persi.

Voglio inoltre dedicare questo lavoro a mio nonno che sarebbe stato molto fiero di tutto questo.

Il primo ringraziamento è rivolto ai miei genitori in quanto mi hanno permesso di raggiungere questo obiettivo che mi riempie di orgoglio; senza il loro sostegno non sarebbe stato possibile.

Desidero ringraziare calorosamente tutta la mia famiglia che mi è stata vicina in tutti i momenti (molteplici) di difficoltà didattiche sopportandomi per tutto questo tempo.

Un ringraziamento particolare va al mio compagno di tesi, amico e socio Davide senza il quale non sarebbe stato così piacevole e stimolante, non solo il lavoro di tesi, ma tutto il corso di studi che abbiamo affrontato insieme.

Davide

Marco

Sommaro

| | |
|--|----|
| INTRODUZIONE..... | V |
| CAPITOLO I VALORIZZAZIONE TERMICA DEI RIFIUTI | 1 |
| 1.1 Premessa | 1 |
| 1.2 La situazione italiana della produzione di rifiuti..... | 2 |
| 1.2.1 Normativa Italiana | 3 |
| 1.3 Rifiuti solidi urbani..... | 4 |
| 1.4 Produzione di CDR..... | 6 |
| 1.4.1 Trattamenti meccanici..... | 7 |
| 1.4.2 Trattamenti biologici aerobici | 11 |
| 1.4.3 Pellettizzazione | 12 |
| CAPITOLO II COMBUSTIONE E GASSIFICAZIONE DEL CDR | 14 |
| 2.1 Premessa | 14 |
| 2.2 La combustione | 15 |
| 2.2.1 Incenerimento dei rifiuti..... | 16 |
| 2.3 La gassificazione | 21 |
| 2.3.1 Tipologie di gassificatore..... | 22 |
| 2.3.2 Funzionamento di un reattore di gassificazione | 23 |
| 2.3.3 Tecnologie di gassificazione | 28 |
| 2.3.4 Caratteristiche dei prodotti di gassificazione | 33 |
| 2.4 Stato dell'arte | 35 |
| 2.4.1 Gassificatore industriale..... | 35 |
| 2.4.2 Prove di laboratorio | 37 |
| CAPITOLO III CARATTERIZZAZIONE DEI RIFIUTI | 40 |
| 3.1 Premessa | 40 |
| 3.2 Caratteristiche Fisiche..... | 41 |
| 3.2.1 Umidità..... | 41 |

| | | |
|---|---|----|
| 3.2.2 | Composizione Macroscopica | 41 |
| 3.2.3 | Forma e dimensione dei pellet..... | 42 |
| 3.2.4 | Resistenza a compressione | 42 |
| 3.2.5 | Conducibilità termica..... | 43 |
| 3.2.6 | Caratteristiche energetiche | 43 |
| 3.2.7 | Caratteristiche chimiche..... | 44 |
| 3.2.8 | Frazione organica..... | 45 |
| 3.3 | Analisi del CDR | 53 |
| 3.3.1 | Analisi Termogravimetrica | 53 |
| 3.3.2 | Analisi calorimetrica | 57 |
| 3.3.3 | Analisi immediata..... | 59 |
| 3.3.4 | Analisi elementare | 61 |
| CAPITOLO IV MODELLI CINETICI DI DEVOLATILIZZAZIONE..... | | 62 |
| 4.1 | Premessa | 62 |
| 4.2 | Modelli cinetici dei singoli componenti | 64 |
| 4.2.1 | Modello di devolatilizzazione della cellulosa | 64 |
| 4.2.2 | Modello di devolatilizzazione dell'emicellulosa | 66 |
| 4.2.3 | Modello cinetico di devolatilizzazione della lignina | 67 |
| 4.2.4 | Modello cinetico di devolatilizzazione del polietilene | 70 |
| 4.2.5 | Rilascio delle specie in fase condensata | 70 |
| 4.2.6 | Combustione e gassificazione del char | 71 |
| 4.3 | Modello cinetico di pirolisi e combustione della fase gas | 71 |
| 4.4 | Convalida dei modelli di devolatilizzazione | 74 |
| CAPITOLO V MODELLO MATEMATICO DELLA PARTICELLA E DEL REATTORE | | 76 |
| 5.1 | Premessa | 76 |
| 5.2 | Modello alla scala della particella | 77 |
| 5.2.1 | Discretizzazione della particella | 78 |

| | | |
|---|---|-----|
| 5.2.2 | Bilancio di materia..... | 79 |
| 5.2.3 | Bilancio di energia..... | 85 |
| 5.2.4 | Condizioni al contorno..... | 88 |
| 5.2.5 | Equazioni ausiliarie..... | 89 |
| 5.3 | Modello alla scala del reattore..... | 90 |
| 5.3.1 | Discretizzazione del reattore..... | 91 |
| 5.3.2 | Bilanci di materia..... | 93 |
| 5.3.3 | Bilancio di energia..... | 95 |
| 5.3.4 | Equazioni ausiliarie..... | 96 |
| 5.4 | Programma di calcolo GAS DS..... | 97 |
| CAPITOLO VI CONVALIDA DEL MODELLO E ANALISI DI SENSITIVITÁ..... | | 98 |
| 6.1 | Premessa..... | 98 |
| 6.2 | Caratterizzazione del surrogato..... | 99 |
| 6.3 | Sperimentazione del reattore discontinuo..... | 101 |
| 6.3.1 | Caratterizzazione del solido..... | 105 |
| 6.3.2 | Modellazione con il simulatore..... | 107 |
| 6.3.3 | Analisi dei risultati..... | 110 |
| 6.4 | Gassificazione in controcorrente..... | 114 |
| 6.4.1 | Caratterizzazione del rifiuto del caso studio..... | 115 |
| 6.4.2 | Condizioni di simulazione..... | 122 |
| 6.4.3 | Composizioni in uscita..... | 129 |
| 6.4.4 | Sensitivitá parametrica del modello..... | 130 |
| 6.4.5 | Effetto delle semplificazioni agli schemi cinetici..... | 144 |
| 6.4.6 | Evoluzione delle sostanze volatili rilasciate..... | 148 |
| 6.4.7 | Conclusioni del caso studio..... | 151 |
| 6.5 | Conclusioni..... | 153 |
| BIBLIOGRAFIA..... | | 155 |

APPENDICE A TABELLA DELLE ABBREVIAZIONI..... 159

APPENDICE B INDICE DELLE FIGURE..... 160

APPENDICE C INDICE DELLE TABELLE..... 164

INTRODUZIONE

Il problema dell'energia è una delle sfide più importanti che attende l'umanità nei prossimi anni. Da esso dipendono la crescita, la competitività e la continuità dell'economia di una nazione, nel medio e nel lungo termine, all'interno di un mercato sempre più globalizzato. Tale fenomeno riguarda sia i paesi occidentali industrializzati che quelli in forte sviluppo come la Cina e l'India.

Il primo aspetto da considerare, riguarda sicuramente l'approvvigionamento delle risorse. Il continuo aumento del prezzo del petrolio dovuto alla crescente domanda, e le previsioni del suo esaurimento, pongono i presupposti per la ricerca di fonti alternative di energia. L'altro aspetto da non tralasciare è senza dubbio il problema dell'inquinamento. Risulta evidente come le attività umane ed industriali abbiano contribuito massicciamente all'innalzamento delle quantità di gas serra nell'atmosfera e all'intensificarsi delle variazioni climatiche.

Il problema energetico, che ha una dimensione globale, deve essere affrontato mettendo in atto una forte cooperazione tra Paesi perché gli interessi da tutelare sono di tutta l'umanità, ma soprattutto cercando di superare la fase netta di contrapposizione tra sviluppo e ambiente.

Nell'ottica di uno sviluppo sostenibile dunque il nostro futuro energetico deve avere come protagoniste le fonti rinnovabili (solare, geotermico, fotovoltaico, eolico..), che non si esauriscono e non hanno impatto ambientale perché non producono gas serra. In questa categoria rientra anche la

gassificazione dei rifiuti e delle biomasse, cioè il processo chimico atto alla produzione di energia termica e gas combustibile, in quanto è in grado di produrre energia utilizzando come materia prima gli scarti sia urbani che industriali non richiedendo quindi fonti fossili. I prodotti di gassificazione inoltre, possono essere trasformati in combustibili simili a quelli derivanti da fonti fossili attraverso la reazione *Fischer - Tropsch* studiata per la prima volta dai ricercatori tedeschi Franz Fischer e Hans Tropsch negli anni '20 del secolo scorso. Questa reazione, tuttora in fase di studio, è stata applicata con successo da Sasol in Sudafrica a seguito dell'embargo petrolifero durante l'apartheid degli anni '50, utilizzando gas di sintesi derivato dal carbone. Risulta quindi di forte interesse lo studio dei prodotti della gassificazione di Combustibile Derivato da Rifiuti come fonte di energia alternativa, sia come materia prima per l'elettrogenazione che come fonte di gas di sintesi per la produzione di combustibili.

Questo lavoro si contestualizza proprio nell'ambito della gassificazione e combustione di solidi, con lo scopo di sviluppare un primo modello predittivo, che cerchi di descrivere le diverse fenomenologie di maggiore importanza; il problema da trattare è molto complesso in quanto deve rappresentare un sistema multifase caratterizzato da scale assai diversificate.

Consumi Energetici Mondiali

La crisi economica, iniziata nella seconda metà del 2008, sta determinando un forte rallentamento dell'economia mondiale e una fase recessiva delle economie occidentali (la peggiore dal 1929), destinati a continuare per tutto il 2010, i cui esiti finali sono tuttora molto incerti. Ciò è avvenuto nonostante gli interventi volti a sostenere la domanda e la stabilità finanziaria. I dati e le previsioni del Fondo Monetario Internazionale per il periodo 2009-2010 evidenziano tuttavia la diversa dinamica che potrebbe interessare le principali aree geopolitiche. Pur nella crisi, i paesi emergenti e quelli in via di sviluppo mostrano tassi di crescita ancora sostenuti rispetto alla diffusa recessione dei paesi più avanzati.

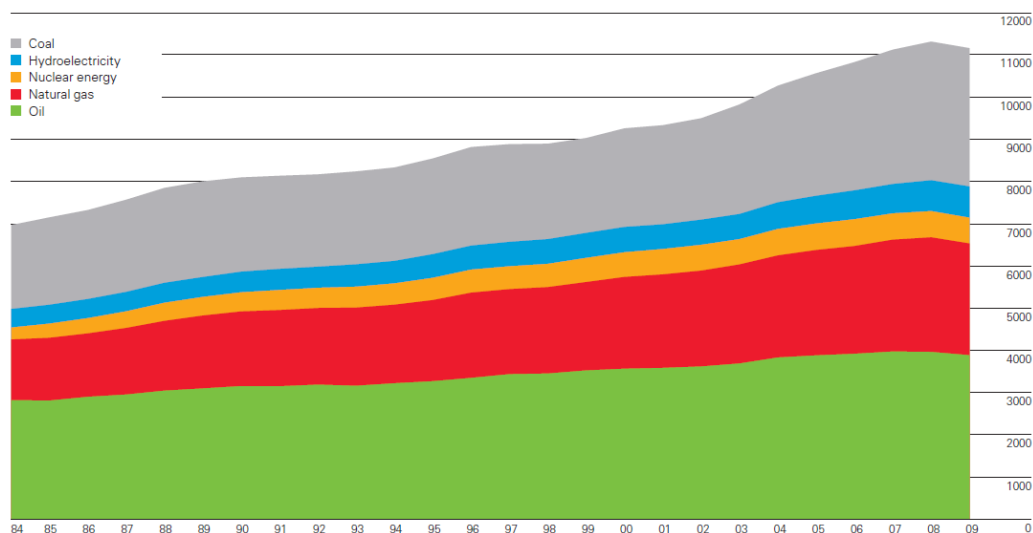


Figura 1. Consumo mondiale di fonti primarie di energia (Milioni tonnellate equivalenti di petrolio giornalieri). [1]

Anche l'andamento della domanda di energia, la cui correlazione con la crescita economica dipende, come è noto, dalla fase di maturità economica di un paese, mostra sensibili differenze tra le aree geopolitiche. I paesi emergenti e quelli in via di sviluppo potrebbero vedere, pur nel rallentamento economico, una continuazione della crescita della domanda di energia in atto da anni, trascinata in modo particolare dalla domanda di energia in India e in Cina. Per i paesi OCSE, economicamente più maturi e con una crescita della domanda di energia storicamente più contenuta, la crisi prefigura invece una flessione netta della domanda. Nonostante la fase di forte rallentamento generale, tra le fonti energetiche tradizionali il carbone si conferma come la risorsa prevalente e in maggiore crescita (Figura 1), in particolare in Asia (Cina e India) dove viene largamente impiegato tra l'altro nella generazione elettrica. Nei paesi OCSE si registra invece un ruolo ancora prevalente del petrolio, ormai destinato per la quasi totalità ai trasporti, mentre la fonte in maggior crescita nel periodo 1995-2009 risulta essere il gas naturale sempre più utilizzato anch'esso in elettrogenazione. Naturalmente, il tasso di crescita delle fonti energetiche tradizionali, che soddisfano ancora la quasi totalità della domanda di energia, appare comunque modesto se confrontato con i tassi di crescita a due cifre registrati nel decennio in corso in molti paesi OCSE per alcune fonti rinnovabili, quali l'energia eolica e l'energia solare fotovoltaica. Tuttavia queste fonti soddisfano una parte ancora molto ridotta del fabbisogno.

Consumi Energetici Italiani

Innanzitutto occorre sottolineare che la scarsità di giacimenti di combustibili fossili sul territorio nazionale obbliga l'Italia a basare il proprio approvvigionamento di fonti di energia sulle importazioni.

Nel 2009, il consumo di energia elettrica in Italia è stata di circa 300 miliardi di kWh che corrisponde ad una richiesta, tenendo conto delle efficienze, di circa 316 miliardi di kWh [ISPRA]. Questo fabbisogno è stato coperto per circa l'88% dalla produzione nazionale, e per il restante 12% con il saldo tra le importazioni e le esportazioni. In dettaglio, la produzione nazionale netta (278.13 miliardi di kWh) risulta in calo del 9.4% rispetto al 2008, a causa della forte recessione avvenuta a livello internazionale, mentre il saldo con l'estero risulta in positivo dell'11%. Risulta invece in controtendenza rispetto ai consumi l'andamento della produzione per tipologia di fonte: in contrazione le fonti termoelettriche (-13.5%) e quelle geotermiche (-3.1%), mentre risulta in aumento la produzione da idroelettrico (+9.6%) e eolico (+20.4%). Sul fronte estero il 2009 ha registrato una crescita delle importazioni del 7.2% (per un valore pari a 46.57 miliardi di kWh) ed una forte diminuzione delle esportazioni (-37.6%) con 2.12 miliardi di kWh.

Per quanto riguarda, in particolare, la produzione termoelettrica, il 2009 ha confermato il primato del gas naturale quale combustibile maggiormente utilizzato. Ammonta infatti a 143 miliardi di kWh, pari a circa 66% del totale, la quantità di energia elettrica prodotta con il gas (-14.9% rispetto al 2008). Seguono il carbone con una quota pari al 16.6% (35.9 miliardi di kWh, -8.5%) e i prodotti petroliferi, che si attestano al 6.6% (14.32 miliardi di kWh, -17.8%).[2]

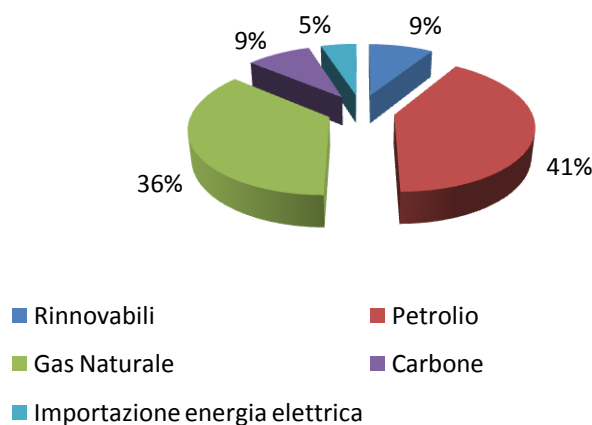


Figura 2. Domanda di energia primaria per fonte. [3]

Per quanto riguarda la produzione di energia da fonti rinnovabili (69.32 miliardi di kWh), le biomasse e rifiuti rappresentano circa l'11% della produzione che nel 2009 è stata di 7.63 miliardi di kWh suddivisa tra solidi (4.43 miliardi kWh), biogas (1.73 miliardi kWh) e bioliquidi (1.45 miliardi kWh). Nel complesso la produzione utilizzando biomasse e rifiuti ha riscontrato un crescita costante nel tempo dal 1993 sino ad oggi (Figura 3).

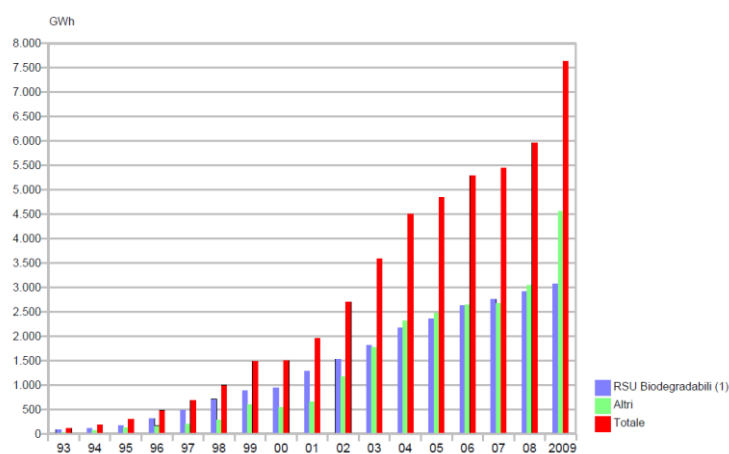


Figura 3. Produzione lorda degli impianti da biomassa e rifiuti dal 1993 al 2009.[2]

CAPITOLO I

VALORIZZAZIONE TERMICA DEI RIFIUTI

1.1 Premessa

Ogni anno nel mondo vengono prodotti svariati miliardi di tonnellate di rifiuti e la loro gestione rappresenta un problema ambientale non indifferente; la loro produzione è in continua crescita nei paesi in via di sviluppo, mentre in quelli sviluppati sono allo studio tecniche all'avanguardia per il loro smaltimento. Il problema è strettamente legato al miglioramento delle condizioni economiche di ciascun paese: più l'industria è sviluppata, maggiori sono i quantitativi di materie prime utilizzate e, conseguentemente, di rifiuti prodotti. Inoltre la forte crescita demografica cui si è andati incontro, specie nei paesi in via di sviluppo, ha favorito l'insinuarsi di un sistema consumistico che comporta la generazione di ingenti quantitativi d'immondizia. Il problema infine è aggravato dalla progressiva urbanizzazione, con conseguente necessità di smaltire i rifiuti solidi urbani nelle immediate vicinanze delle città.

Storicamente nei piani di gestione dei rifiuti si è sempre tenuta in considerazione la tutela della salute pubblica e dell'ambiente; negli ultimi anni è cresciuta l'attenzione verso il loro utilizzo come fonte di materie prime o di energia. Ai metodi di smaltimento tradizionali (discariche, incenerimento) si sono progressivamente affiancate tecniche per la valorizzazione dei rifiuti: alcune di queste li differenziano in base al materiale di cui sono costituiti per ottenere materie prime (raccolta differenziata), altre invece ricavano energia mediante opportuni trattamenti termici (termovalorizzazione, gassificazione).

1.2 La situazione italiana della produzione di rifiuti

La produzione di RSU (Rifiuti Solidi Urbani) è in continua crescita dal 1998 ad oggi, anche se negli ultimi anni l'aumento risulta sempre più debole: tra il 2007 e il 2008 si è registrato un'inversione dell'andamento, con una diminuzione quantificabile attorno allo -0.002%. In Italia durante il 2008 sono state prodotte 32,471,543 tonnellate di rifiuti solidi urbani, equivalenti a 546 kg procapite.

La panoramica italiana della produzione di rifiuti viene riportata in Figura 4 che oltre al totale prodotto mostra la differenza tra le macroaree italiane

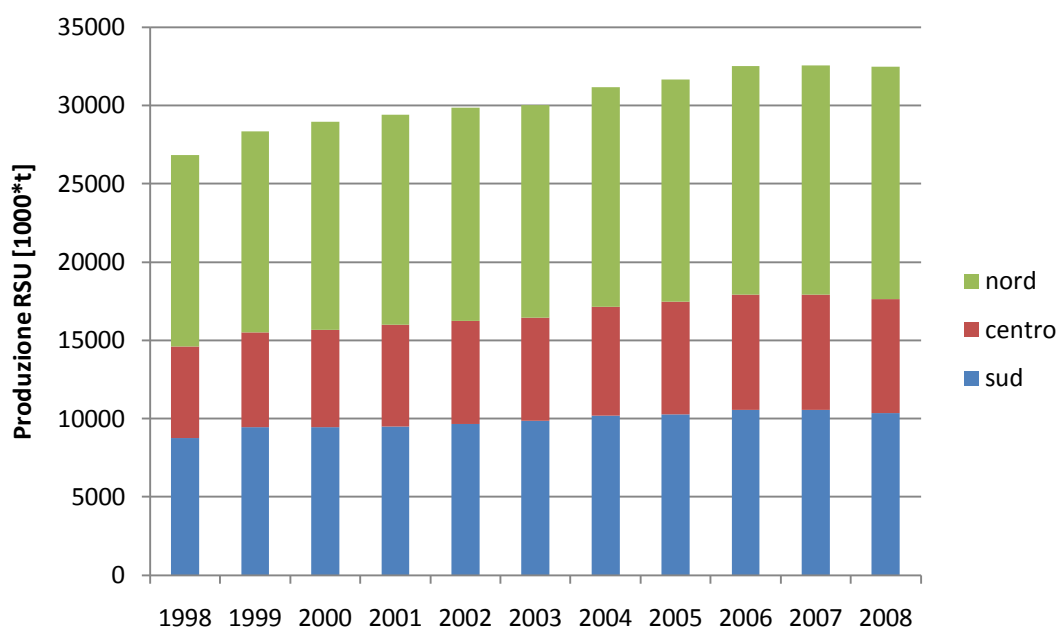


Figura 4. Andamento della produzione di rifiuti urbani, anni 1998-2008.[4]

Così come l'Europa, anche l'Italia destina la maggior parte dei suoi rifiuti alle discariche, mentre la restante è destinata a trattamenti di diverso tipo, quali quello meccanico e l'incenerimento. Può risultare interessante considerare con maggiore attenzione il trattamento meccanico biologico. Nonostante la potenzialità annuale autorizzata per questi impianti si aggiri attorno ai quattordici milioni di tonnellate di RSU l'anno, essi vengono sfruttati solo per 9 milioni e mezzo (quasi un terzo dei rifiuti totali in Italia). Questo potenziale tuttavia non è sfruttato, dal momento che la maggior parte dell'immondizia trattata viene destinata alla discarica.

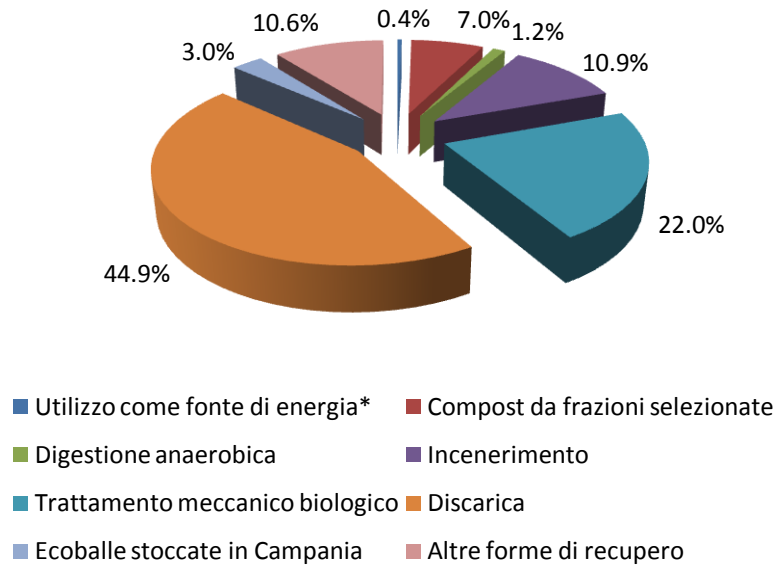


Figura 5. Ripartizione percentuale della gestione dei rifiuti urbani, anno 2008. [4]

In Figura 5 è rappresentata la ripartizione percentuale delle singole operazioni di trattamento/smaltimento rispetto al totale dei rifiuti urbani gestiti nell'anno 2008. L'analisi dei dati evidenzia che lo smaltimento in discarica rappresenta circa il 45% dei rifiuti complessivamente gestiti nell'anno di riferimento. La discarica è, pertanto, la forma di gestione più diffusa anche se non più la prevalente; nell'insieme, infatti, le altre tipologie di recupero, trattamento e smaltimento rappresentano oltre la metà dei rifiuti gestiti (55%). Ad aggravare tale situazione c'è anche il problema delle cosiddette ecoballe stoccate in Campania, che, di fatto, sono solo una sistemazione provvisoria cui seguirà lo smaltimento in discarica.

1.2.1 Normativa Italiana

Le proprietà del CDR (Combustibile Derivato dai Rifiuti) sono regolamentate da normative specifiche; la normativa italiana sulla qualità dei CDR è dettata dal decreto Ronchi, versione originale datata 1997 e successivamente modificata in accordo con lo standard europeo. Con modifica subita nel 1998, questo decreto oltre che la composizione dei combustibili derivati dai rifiuti stila una lista di tutti quei rifiuti che possono essere utilizzati per la produzione di combustibili secondari, fissa i limiti degli inquinanti in modo dettagliato e anche dell'intervallo di

potere calorifico minimo e massimo (Tabella 1). Tuttavia è consentito miscelare gli RDF con altri rifiuti a maggior potere calorifico (plastiche, pneumatici).

Tabella 1. Caratteristiche generali CDR qualità normale, norma UNI 9903 e DM 5-2-98 [5]

| Parametro | Valore Limite |
|--------------------------|---------------|
| Umidità | 25% max |
| Potere Calorifico | 15000 kJ/kg |
| Ceneri | 20% (w) |
| Cloro | 0.9% (w) |
| Zolfo | 0.6% (w) |
| Piombo | 200 mg/kg |
| Rame (solubile) | 300 mg/kg |
| Manganese | 400 mg/kg |
| Cromo | 100 mg/kg |
| Nickel | 40 mg/kg |
| Arsenico | 9 mg/kg |
| Cadmio e Mercurio | 7 mg/kg |

1.3 Rifiuti solidi urbani

I rifiuti solidi urbani sono un mix eterogeneo di diversi materiali presenti in quantità variabili a seconda del luogo in cui vengono prodotti e delle abitudini della popolazione locale; vi sono differenze dovute al clima, alla cultura, allo stile di vita, ma anche al tipo di iniziative adottate per la raccolta dei rifiuti e a molteplici altri fattori (Tabella 2).

Tabella 2. Composizione di diversi tipi di RSU.

| | LHV [kcal/kg] | HHV [kcal/kg] | Legno | Carta | Umido | Plastica | Tessile | Inorganici | Altro |
|------------------------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|----------|---------|------------|-------|
| MSW Taiwan [6] | 1751 | 2259 | 2.4 | 21.80 | 54.7 | 13.6 | 4.98 | 2.49 | - |
| Industrial Taiwan [6] | 2857 | 3317 | 3.9 | 41.30 | 23.7 | 23.5 | 6.44 | 0.80 | 0.53 |
| Biomassa Taiwan [6] | 1267 | 1791 | 1.7 | 0.41 | 69.2 | 15.7 | 0.41 | 0.20 | - |
| MSW Korea [7] | 3139 | 3522 | 24.0 | 33.00 | 12.0 | 17.0 | 6.00 | 6.00 | 2.00 |
| MSW setacciati [8] | 2314 | 2815 | 13.0 | 2.00 | 30.0 | 8.0 | 22.00 | 25.00 | - |
| MSW Beijing [8] | 1311 | 1812 | 6.0 | 6.00 | 52.0 | 3.0 | 10.00 | 23.00 | - |
| MSW Honk Hong [8] | 3163 | 3664 | 5.0 | 27.00 | 33.0 | 17.0 | 4.00 | 14.00 | - |

Tabella 3. Composizione media RSU in Italia (2003) [5].

| Parametro | Italia % (w/w) |
|-----------|----------------|
| Plastica | 23 |
| Carta | 44 |
| Legno | 4.5 |
| Tessile | 12 |
| Altro | 13 |
| Inerti | 2.5 |

In Tabella 3 vengono riportate le composizioni percentuali medie degli RSU in Italia.

L'importanza di questi dati è che rappresentano il punto di partenza di questa tesi in quanto è necessario creare un modello di RDF che rappresenti la realtà per poter simulare correttamente il funzionamento del gassificatore. Le percentuali delle classi costituenti il combustibile servono per definire le quantità di composti equivalenti (etilene, cellulosa, lignina etc.) dandone la giusta quantità.

Da questo miscuglio indifferenziato, mediante una serie di trattamenti meccanici, è possibile ottenere un combustibile solido caratterizzato da proprietà energetiche nettamente migliorate, detto combustibile da rifiuti (CDR o RDF, "*Refuse Derived Fuel*"). I principali miglioramenti consistono in:

- maggiore potere calorifico, (4500 kcal/kg contro le 2000÷3000 kcal/kg di RSU) che porta alla produzione di maggiori quantità di energia a partire da una ridotta, ma selezionata, quantità di rifiuti;
- omogeneità della composizione fisico-chimica, che permette di avanzare previsioni sui gas prodotti ed eventualmente immessi in atmosfera;
- minori eccessi d'aria richiesti nella combustione.

1.4 Produzione di CDR

L'obiettivo della produzione di un combustibile derivato dai rifiuti è la creazione di un vettore energetico con determinate caratteristiche standardizzabili su cui poter progettare e ottimizzare i processi successivi di recupero di energia.

Questa pratica non viene messa in atto nello stesso identico modo in ogni impianto, tuttavia esiste una certa gamma di processi atti alla lavorazione dei rifiuti che permettono di ottenere CDR con le caratteristiche desiderate. Si distinguono fondamentalmente due tipi di trattamenti:

- Meccanici: consistono in serie di operazioni meccaniche di vagliatura, sminuzzamento e formatura del solido;
- Biologici: sono i trattamenti che riguardano la trasformazione di alcuni materiali contenuti nel rifiuto in sostanze meglio utilizzabili nei processi o l'eliminazione di composti deteriorabili che non rendono stabile il CDR prodotto

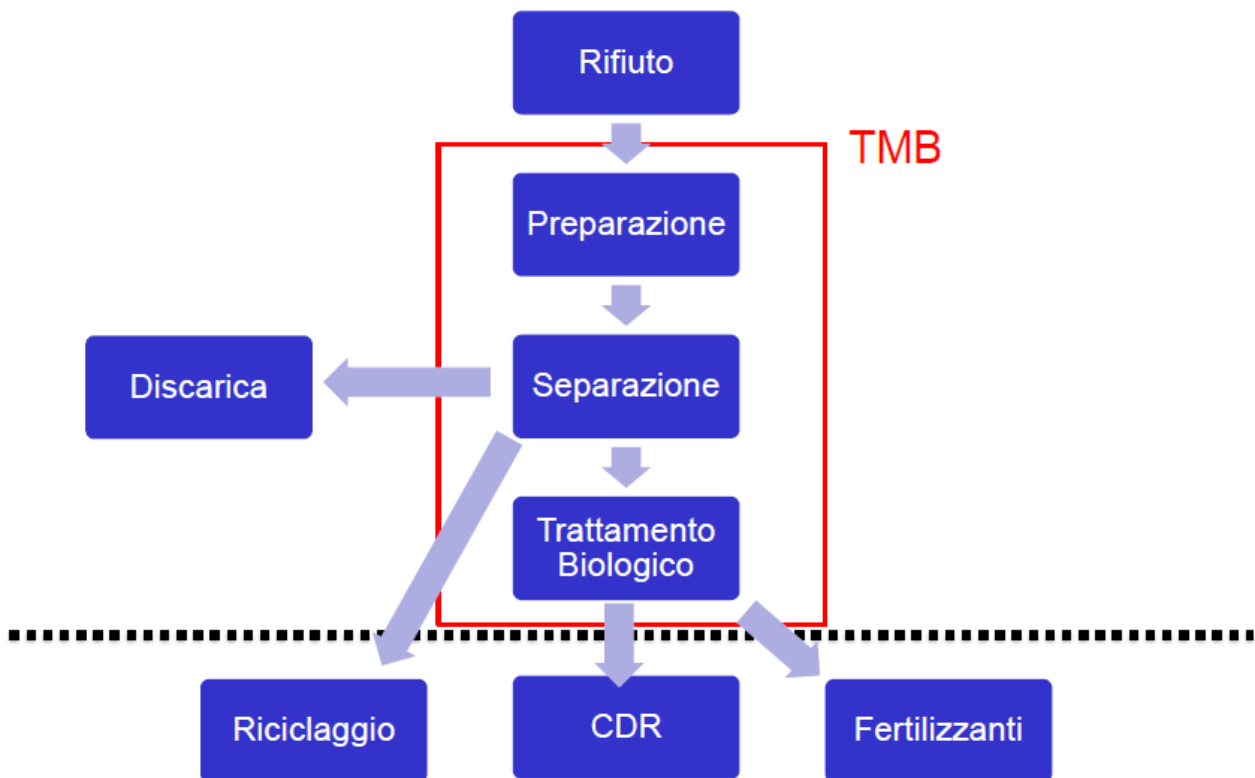


Figura 6. Schema generale di un processo di trattamento meccanico biologico.

1.4.1 Trattamenti meccanici

All'interno di questa categoria ricadono tutti i trattamenti di natura meccanica che permettono la selezione e il pretrattamento dei rifiuti prima dei trattamenti biologici.

La prima fase di questi trattamenti prevede un sistema di selezione con raccolta separata dei flussi che vengono inviati alla raccolta differenziata (se non è prevista dal piano di gestione rifiuti), una selezione meccanica, ed una cernita manuale.

Il pretrattamento meccanico, come già detto, prevede una serie di operazioni atte a predisporre il materiale alle operazioni successive che possono essere di trattamento, recupero, riciclo, termovalorizzazione o smaltimento finale. Se il rifiuto proviene da raccolta differenziata, le tecnologie utilizzate sono più semplici e meno costose in quanto il materiale ha già subito un importante processo di selezione all'origine.

I pretrattamenti hanno quindi come obiettivo:

- La separazione di frazioni omogenee, nel caso di raccolta multi materiale;
- Il miglioramento della qualità del raccolto;
- La selezione dello stesso materiale in frazioni con caratteristiche differenti, da inviare ad impianti distinti.

I rifiuti residuali della raccolta differenziata, e i rifiuti "tal quali", presentano maggiori difficoltà tecnologico-operative in quanto si tratta di materiali eterogenei, a causa della loro commistione in fase di raccolta e trasporto, subiscono un reciproco "imbrattamento".

In questo caso i pretrattamenti avranno quindi come obiettivo :

- La separazione e il parziale recupero dei materiali (inerti, metalli, frazione organica, carta, plastica, vetro, legno, tessili, etc.);
- La riduzione della quantità di materiale da inviare in discarica;
- Il miglioramento delle caratteristiche di combustibilità tramite la riduzione dell'umidità e degli inerti innalzandone il potere calorifico;
- La stabilizzazione del materiale;
- L'ottimizzazione dei trattamenti successivi;
- La separazione di materiali pericolosi (Rifiuti Urbani Pericolosi) o indesiderati per i trattamenti successivi.

Le fasi principali di un sistema di pretrattamento meccanico risultano essere tre:

- Riduzione dimensionale attuata da trituratori;
- Separazione delle componenti secondo caratteristiche differenti: dimensioni (vagli), proprietà gravimetriche (classificatori e separatori balistici), proprietà magnetiche (separatori magnetici ed elettrostatici);
- Compattazione, mediante imballatrici, pellettizzatrici, bricchettatrici, etc.

1.4.1.1 Riduzione dimensionale – Triturazione

La riduzione dimensionale permette di ridurre la pezzatura dei rifiuti, ottenendo prodotti con pezzatura entro determinati limiti, al fine di agevolare le operazioni di trattamento a valle.

Le apparecchiature impiegate sono di tipo meccanico e sono chiamate “Trituratori”, che agiscono sul materiale utilizzando appositi utensili che permettono la macinazione e il taglio del rifiuto stesso. I più comuni trituratori utilizzati sono i mulini a martelli e i trituratori a coltelli o cesoie.



Figura 7. Esempio di trituratore aprisacchi.

I sistemi di riduzione delle dimensioni del rifiuto vengono utilizzati sia nella fase iniziale di selezione, che nella fase di post-trattamento meccanico per sminuzzare ulteriormente il residuo combustibile ottenuto alla fine del ciclo per una eventuale fase di pressatura.

1.4.1.2 Separazione

A seguito della riduzione dimensionale, i materiali presenti nel rifiuto vengono tra loro separati sfruttando le diverse proprietà fisiche da essi possedute come le dimensioni, la loro densità, il magnetismo o le proprietà ottiche. Sottoponendo il rifiuto a successive selezioni tra loro in cascata, si tende ad isolare i suoi componenti al fine di ottenere singoli prodotti con accettabili gradi di purezza.

1.4.1.2.1 Vagliatura

La separazione comunemente denominata vagliatura, si basa sulle differenti dimensioni che caratterizzano i materiali contenuti nel rifiuto da trattare.

I vagli separano i materiali per classi di pezzatura, attraverso il passaggio del materiale da separata in una serie di corpi dotati di appositi fori con dimensioni decrescenti. Le apparecchiature di vaglio più diffuse sono i vibrovagli, i vagli a disco o i vagli a tamburo.

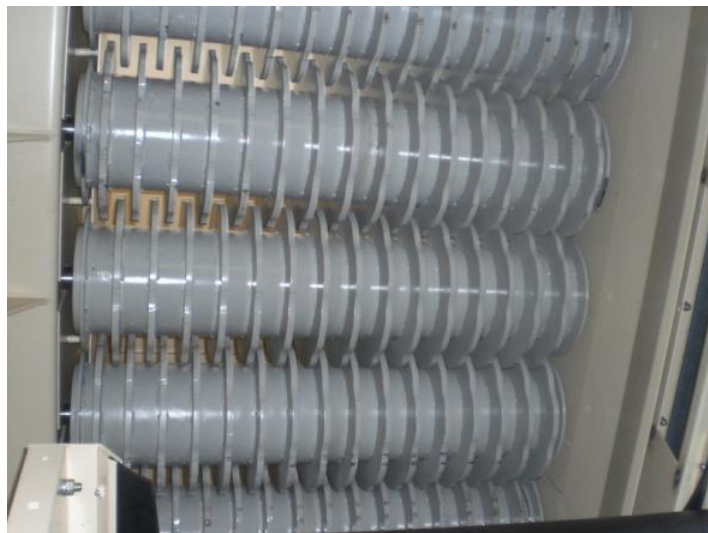


Figura 8. Esempio di vaglio a disco.

L'operazione di separazione dimensionale consente di separare in primo luogo i materiali più ingombranti da quelli minuti, di separare i cosiddetti materiali combustibili leggeri (la frazione

secca) da quelli pesanti (la frazione umida) e di rimuovere i materiali inerti pesanti (vetro, sabbia, etc.).

1.4.1.2 Separazione gravimetrica

La separazione gravimetrica avviene solitamente su materiali precedentemente sottoposti a trattamenti di triturazione e vagliatura. Si tratta quindi di materiale sminuzzato e già distinto nelle due frazioni principali: il sottovaglio è più pesante e contiene in genere metalli, legno, inerti e vetro, mentre il sopravaglio è più leggero in quanto costituito principalmente da carta o plastica.

I separatori che rientrano in questa categoria vengono definiti classificatori o separatori balistici e permettono un'ulteriore separazione sfruttando la densità, la resistenza aerodinamica e l'inerzia del rifiuto. Le principali apparecchiature utilizzate per questo trattamento sono i classificatori ad aria (o separatori aeraulici) che sfruttano una corrente di aria per la separazione e quelli balistici che per mezzo di un dispositivo rotante impongono una forte accelerazione al rifiuto permettendone la separazione in base alla distanza percorsa dei vari componenti (i materiali leggeri percorreranno una distanza minore, mentre quelli pesanti una maggiore).

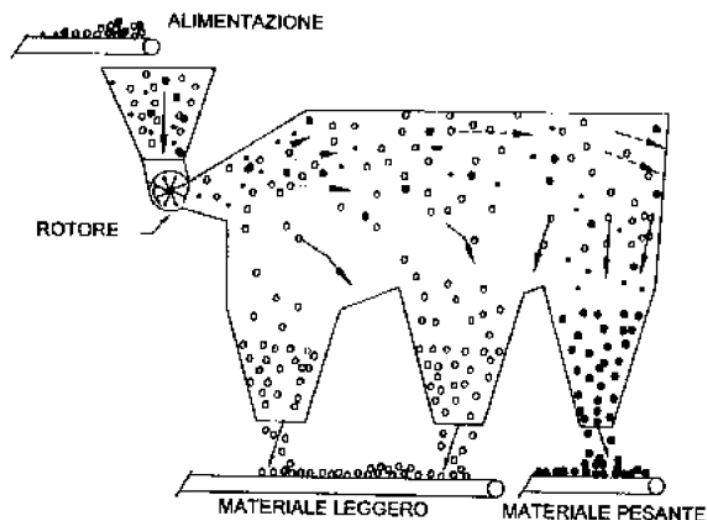


Figura 9. Esempio di separatore balistico.

1.4.1.2.3 Separazione magnetica

La separazione di materiale ferroso presente all'interno del rifiuto, può essere separata per mezzo di magneti permanenti o elettromagneti. La tecnica impiegata può raggiungere efficienze di separazione dell'ordine del 95%. Le due principali tipologie di apparecchiature impiegate sono di tipo a tamburo o a nastro.

Oltre al recupero dei materiali ferrosi, è possibile recuperare anche i metalli non ferrosi, quali alluminio, rame, acciaio inox puro, ottone, etc. Il separatore per metalli non ferrosi è detto "a corrente indotta" o ECS (*Eddy Current Separator*). Il sistema si basa sul principio che i componenti metallici, esposti a un campo magnetico ad alte frequenze sono percorsi da corrente di Foucault che creano un campo magnetico anch'esso ad alte frequenze che si oppone alla causa che l'ha generato. Risulta quindi una forza di repulsione che tende ad allontanare dalla sorgente del campo magnetico questi materiali.

1.4.1.3 Compattazione

Quest'ultimo pretrattamento consiste nella pressatura dei rifiuti trattati, in varie forme in modo da agevolarne i successivi trattamenti o stoccaggi. Per questo scopo vengono utilizzate delle presse, delle bricchettatrici o pellettizzatrici.

1.4.2 Trattamenti biologici aerobici

I processi di trattamento biologico aerobico dei rifiuti consistono nella degradazione biologica della frazione organica del rifiuto da parte di microrganismi che si sviluppano e vivono in un ambiente in cui è presente ossigeno. Lo scopo del processo è la mineralizzazione delle componenti organiche maggiormente degradabili e l'igienizzazione. Il materiale organico è posto a contatto con l'ossigeno presente nell'aria e come prodotti oltre al materiale stabilizzato si formano anche CO₂ e acqua oltre che biogas (CH₄) ad opera di microrganismi metanigeni.

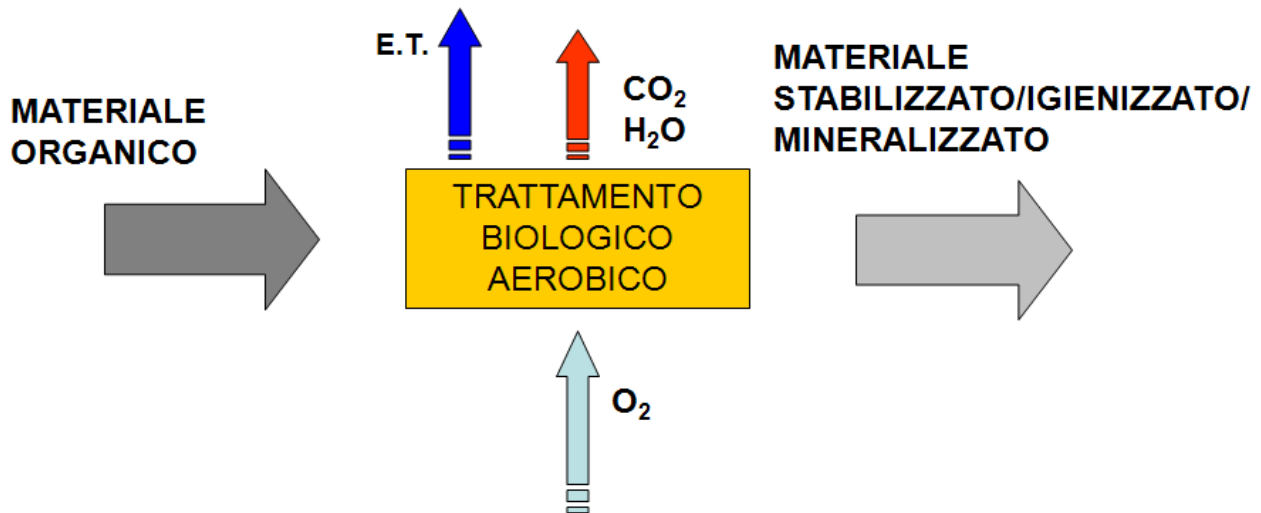


Figura 10. Schema di trattamento biologico aerobico.

Lo scopo di questa operazione è sia di produrre un composto utilizzabile in agricoltura, che un materiale più energeticamente sfruttabile quale è il CDR. Come già discusso, il CDR in questione deve rispondere a strette specifiche dettate dalla legge per essere considerato tale. Quando la matrice organica di provenienza è costituita da frazioni organiche selezionate alla fonte, si parla di compostaggio, e quindi il prodotto finale ottenuto sarà il “compost” che viene solitamente utilizzato in agricoltura. Se viceversa, viene sottoposta a degradazione una frazione organica proveniente da selezione meccanica del rifiuto ottenuto da raccolta indifferenziata (contenente quindi anche altri materiali in varie percentuali), il processo viene detto di “Stabilizzazione Biologica Aerobica” (SBA) della frazione organica (riduzione della fermentescibilità) insieme alla riduzione dei patogeni (igienizzazione) e dell’umidità del prodotto.

Anche in questo caso, esistono dei pretrattamenti della carica che servono a sminuzzare e a miscelare la matrice organica prima di essere inviata alla stabilizzazione. La stabilizzazione è condotta utilizzando diverse tecnologie: sia in reattori chiusi, che in bacini di contenimento esposti all’aria. Il processo ha luogo in circa dieci giorni, durante i quali la massa da trattare viene continuamente ossigenata e movimentata per favorirne la stabilizzazione.

1.4.3 Pellettizzazione

Lo sviluppo di tecniche di recupero di energia da rifiuti, quale incenerimento diretto, utilizzo in forni kiln per cemento, gassificazione e pirolisi fa nascere l'esigenza di avere un substrato con

determinate e note caratteristiche in modo da poter ottimizzare i processi che ne prevedono gli utilizzi. La pellettizzazione del CDR viene effettuata per aumentare la densità del materiale mediante compressione, permettendone un migliore stoccaggio e trasporto; infatti conferisce proprietà di resistenza al solido prodotto. Il CDR sotto forma di pellet presenta una maggiore densità energetica per unità di volume rispetto al materiale grezzo e una volta subito questo trattamento il grado di vuoto del solido risulta molto ridotto. In questo modo processi come la gassificazione e la pirolisi possono procedere a velocità costante mentre la matrice solida devolatilizza in quanto le proprietà del materiale (pellet) sono costanti. Inoltre una matrice compatta permette un regolare flusso diffusivo dei gas prodotti verso l'esterno, condizione ottimale per processi continui e per problematiche di controllo. Il compattamento in forma di pellets riduce anche gli odori e la perdita di polveri, problematiche legate allo stoccaggio e al trasporto, in quanto tutto viene intrappolato all'interno della matrice del pellet. Nei processi di gassificazione, in particolare nei processi a letto fisso, è molto importante che il solido mantenga la sua integrità il più a lungo possibile durante la devolatilizzazione per poter avere lo stesso grado di vuoto durante il processo, inoltre è necessario che il pellet abbia elevate caratteristiche di resistenza agli sforzi in modo da mantenerlo integro durante le operazioni di carica del reattore.

Il pellet prodotto deve, quindi, rispondere a due classi di specifiche:

- Di resistenza: per tutti i motivi legati allo stoccaggio, al trasporto e alla carica del reattore, ovvero deve resistere agli sforzi che subirà
- Termici: deve avere determinate proprietà di conducibilità (k) e deve resistere a tutte le situazioni di stress termico previste dai processi che lo coinvolgono

La pellettizzazione avviene mediante estrusione a caldo della carica, è quindi importante lo studio delle condizioni di pressione e temperatura di questa operazione, in quanto questi parametri andranno ad influenzare le caratteristiche dei pellet.



Figura 11. Esempio di pellet di CDR.

CAPITOLO II

COMBUSTIONE E GASSIFICAZIONE DEL CDR

2.1 Premessa

Il combustibile derivato dai rifiuti prodotto mediante le operazioni descritte nel precedente capitolo presenta dunque qualità che lo rendono una buona materia prima per lavorazioni successive. La prima e più utilizzata via di utilizzo di questo vettore energetico è la più semplice e conosciuta, ovvero la combustione diretta. Tale operazione è fattibile nei comuni impianti termoelettrici dislocati nel mondo con tecnologie consolidate dall'esperienza secolare sviluppata dall'uomo. Dalla diretta combustione del CDR si produce energia elettrica utilizzando il calore sviluppato dalla reazione per scaldare l'acqua che viene poi mandata in turbine. Questo processo produce una serie di prodotti indesiderati quali ceneri e depositi solidi inutilizzabili, un'enorme quantità di anidride carbonica per non parlare della frazione di energia che risulta sprecata a causa delle efficienze delle varie apparecchiature costituenti una centrale termoelettrica.

L'altra strada percorribile per l'utilizzo di combustibili solidi come quello derivato dai rifiuti è la gassificazione. Mediante questo trattamento è possibile sfruttare il substrato per la produzione di gas utilizzabili nell'industria della sintesi di composti organici, o nella produzione di energia elettrica in turbine ad alta efficienza e con minor impatto ambientale.

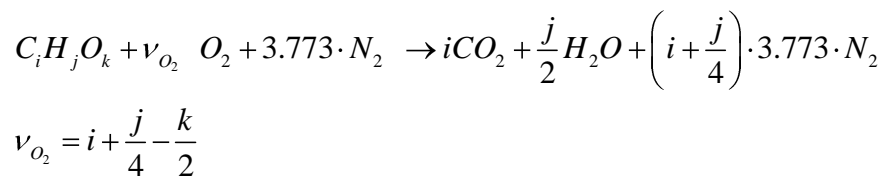
La sfida che attende la gassificazione è lo sviluppo tecnologico necessario per ottenere prodotti competitivi dal punto di vista economico rispetto ai raffinati petroliferi. Tuttavia questa tecnologia ampiamente impiegata con il carbone risulta di particolare interesse applicata ai rifiuti in quanto essi

rappresentano una realtà non ignorabile dei giorni nostri e il loro reinserimento nella catena produttiva sia come fonte energetica che come materia prima rappresenta una grande frontiera a livello economico

2.2 La combustione

La combustione è una reazione chimica di ossidoriduzione avente come reagenti un combustibile ed un comburente (tipicamente l'ossigeno contenuto nell'aria). I prodotti di questa reazione, sono solitamente anidride carbonica, acqua e calore. La reazione tra il combustibile e il comburente non è spontanea ma avviene ad opera di un innesco esterno. L'innesco può essere rappresentato ad esempio da una fonte di calore o da una scintilla. L'innesco rappresenta l'energia di attivazione necessaria alle molecole di reagenti per iniziare la reazione e deve essere fornita dall'esterno. In seguito l'energia rilasciata dalla reazione stessa ne rende possibile l'autosostentamento, senza ulteriori apporti energetici esterni. Le temperature raggiunte nella combustione sono molto elevate, dell'ordine dei 2000 °C, e quindi il calore generato può essere utilizzato per la generazione di vapore a scopi termoelettrici o per altri usi industriali.

I combustibili di interesse tecnico possono essere in forma solida, liquida o gassosa. L'analisi chimica permette di individuare la composizione del combustibile ed in generale gli elementi ossidabili nei combustibili comuni sono essenzialmente l'idrogeno, il carbonio e l'ossigeno. È quindi possibile scrivere una reazione generale che coinvolga tutti i reagenti a dare i prodotti:



Il rapporto $1/3.773$ è il rapporto molare O_2/N_2 dell'aria standard (21% O_2 , 78% N_2 e 1% gas nobili).

Per gli scopi di questa tesi, risulta di interesse esclusivamente la combustione di solidi, e più in particolare dei rifiuti solidi urbani e delle biomasse.

2.2.1 Incenerimento dei rifiuti

L'incenerimento consiste nella combustione industriale controllata dei rifiuti con l'intento di eliminarli e di produrre energia con il calore prodotto. Un inceneritore (o termovalorizzatore) è essenzialmente composto da un forno all'interno del quale vengono bruciati i rifiuti (RSU o CDR), a volte anche con l'ausilio di metano, che serve ad innalzare la temperatura di combustione nel caso in cui la carica non abbia sufficienti caratteristiche di potere calorifico. Il calore così prodotto porta a vaporizzazione l'acqua in circolazione all'interno della caldaia posta a valle, e il vapore così generato aziona una turbina che trasforma l'energia termica in energia meccanica e quindi elettricità.

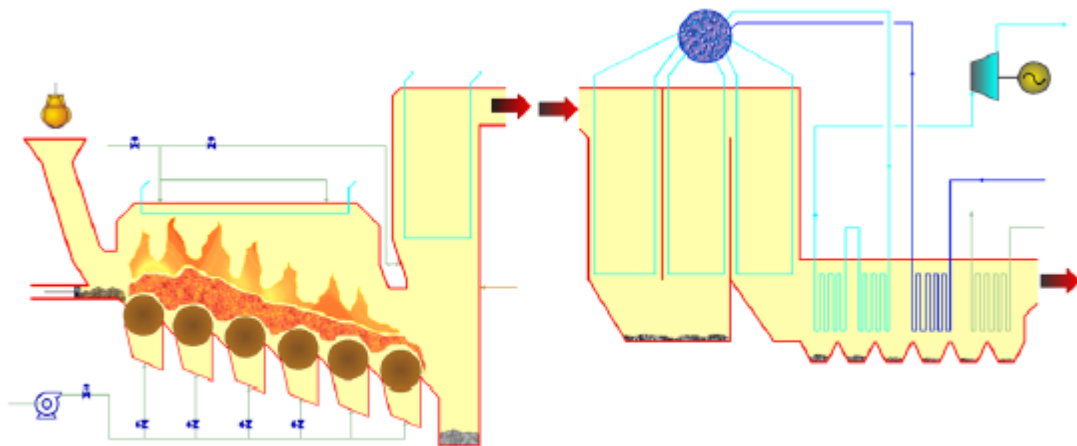


Figura 12. Esempio di impianto di incenerimento rifiuti con generazione di energia elettrica.

In funzione della specifica tecnologia adoperata nella camera di combustione primaria, è possibile distinguere le seguenti tipologie di inceneritore.

2.2.1.1 Inceneritore a griglie

Questi inceneritori possiedono un grosso focolare, con griglie metalliche normalmente a gradini formate da barre o rulli paralleli. La griglia può essere mobile o fissa e in diverse zone vengono raggiunte differenti temperature che permettono un più graduale riscaldamento. È presente anche un sistema di raffreddamento. Oltre alla normale combustione primaria, viene effettuata anche una

combustione secondaria, ottenuta con un'ulteriore insufflazione d'aria che genera una notevole turbolenza, permettendo di migliorare il miscelamento aria-combustibile. Le ceneri prodotte vengono raccolte e raffreddate in vasche piene d'acqua.

Gli inceneritori più vecchi e impiantisticamente più semplici consistevano in una camera di mattoni con una griglia posta rispettivamente sopra e sotto la raccolta delle ceneri. Mentre quella posta superiormente, e avente una apertura in cima o lateralmente, veniva utilizzata per caricare il materiale da bruciare, quella inferiore permetteva la rimozione del residuo solido incombusto tramite l'apertura laterale.

In confronto con le altre tipologie di inceneritori, gli impianti con griglie mobili sono quelli maggiormente sfruttati per i rifiuti urbani e permettono, grazie al movimento dei rifiuti all'interno della camera di combustione, una ottimizzazione della combustione stessa. Una singola griglia è in grado di trattare più di 35 t/h di rifiuti e può lavorare 8.000 ore l'anno con una sola sospensione dell'attività, per la durata di un mese, legata alla manutenzione e controlli programmati. Una parte dell'aria necessaria alla combustione primaria viene fornita dal basso della griglia e questo flusso viene anche sfruttato per raffreddare la griglia stessa. Il raffreddamento è importante per il mantenimento delle caratteristiche meccaniche della griglia, e molte griglie mobili sfruttano anche il raffreddamento tramite un flusso interno di acqua. L'aria necessaria alla combustione secondaria viene immessa ad alta velocità superiormente alla griglia e ha lo scopo di portare a completamento la reazione di combustione, realizzando una condizione di eccesso di ossigeno e una turbolenza che assicura un mescolamento ottimale di combustibile e comburente.

È da notare però che alle griglie è legato un certo insieme di problematiche tecniche tra le quali spicca il deposito di polveri, con la necessità di un certo livello di manutenzione periodica programmata.

2.2.1.2 Inceneritore a letto fluido

La combustione a letto fluido è ottenuta inviando dal basso un forte getto di aria attraverso un letto di sabbia. Il letto quindi si solleva, mentre le particelle si mescolano e sono sotto continua agitazione. A questo punto vengono introdotti i rifiuti e il combustibile. Il sistema sabbia/rifiuto/combustibile viene mantenuto in sospensione sul flusso di aria pompata e sotto violento mescolamento e agitazione, assumendo in tale modo caratteristiche simil-fluide (da cui il

letto fluido). Questo processo di fluidizzazione, ha l'effetto di diminuire la densità del sistema in oggetto pur senza alterarne la natura originaria. Tutta la massa di rifiuti, combustibile e sabbia circola completamente all'interno della fornace. La tecnologia a letto fluido è di comune utilizzo nell'ambito dell'ingegneria chimica, e viene utilizzata ad esempio anche in reattori per attuare la sintesi chimica e nell'ambito della petrolchimica.

Una camera di combustione a letto fluido permette di ridurre le emissioni di ossidi di zolfo (SO_x) mescolando calcare o dolomite in polvere alla sabbia: in tal modo infatti lo zolfo non viene ossidato formando gas, bensì precipita sotto forma di solfato. Tra l'altro, tale precipitato caldo permette di migliorare lo scambio termico per la produzione di vapor acqueo. Dato che il letto fluido consente anche di operare a temperature inferiori (800°C), operando a tali temperature è possibile ridurre le emissioni di ossidi di azoto (NO_x).

Il letto fluido ha il vantaggio di richiedere poca manutenzione e ovviamente, data la particolare costituzione, non necessita di componenti in movimento. Possiede anche un rendimento leggermente superiore rispetto ai forni a griglia, ma richiede combustibile a granulometria piuttosto omogenea.

Le tipologie di letto fluido più sfruttate rientrano principalmente in due categorie: sistemi a pressione atmosferica (*fluidized bed combustion*, FBC) e sistemi pressurizzati (*pressurized fluidized bed combustion*, PFBC). Questi ultimi sono in grado di generare un flusso gassoso ad alta pressione e temperatura in grado di alimentare una turbina a gas che può realizzare un ciclo combinato ad alta efficienza.

2.2.1.3 Inceneritore a letto fluido

Gli impianti a forno rotativo hanno utilizzo di elezione nell'ambito dello smaltimento dei rifiuti industriali e speciali, ma possono anche essere utilizzati per gli RSU. Si hanno due camere di combustione: la camera di combustione primaria consiste in un tubo cilindrico costruito in materiale refrattario e inclinato di $5-15^\circ$, il cui movimento attorno il proprio asse di rotazione viene trasmesso ai rifiuti. La rotazione fa accumulare all'estremità del cilindro le ceneri e il resto della frazione non combusta solida, che viene infine raccolta all'esterno. I gas passano invece in una seconda camera di combustione stavolta fissa. La camera di combustione secondaria è necessaria per portare a completamento le reazioni di ossidazione in fase gassosa.

In relazione alla pericolosità del rifiuto trattato, le emissioni gassose possono richiedere un più accurato sistema di pretrattamento prima dell'immissione in atmosfera. Molte particelle tendono a essere trasportate insieme con i gas caldi, per questo motivo viene utilizzato un "post-bruciatore" dopo la camera di combustione secondaria per attuare una ulteriore combustione.

2.2.1.4 Inceneritore a focolare multistep

Il nome di questa tecnologia è legato al passaggio su più focolari del materiale da trattare. I rifiuti vengono trasportati attraverso la fornace muovendo una dentatura meccanica che fa parte di braccia agitanti montate su un asse centrale rotante che si estende a una certa altezza dal focolare. I rifiuti in entrata vengono caricati da una estremità, mentre i residui della combustione vengono asportati dall'altra estremità. Il carico/scarico dei rifiuti viene ripetuto automaticamente secondo il numero di focolari presenti. Un modello specifico è il "*forno di pirolisi a piani*", studiato in origine per l'incenerimento di fanghi di varia natura (inclusi i fanghi biologici inattivati) ed occasionalmente usato nell'incenerimento di RSU che abbiano buone caratteristiche di trasporto.

Con questo metodo, oltre ai rifiuti industriali e solidi urbani, è possibile trattare anche fanghi di varia origine. Gli inceneritori più diffusi in Europa risultano essere quelli a griglie.

2.2.1.5 Recupero energetico

Come già accennato, il calore sviluppato dalla combustione, viene recuperato ed utilizzato per la produzione di vapore che verrà poi utilizzato per la produzione di energia elettrica, o come vettore di calore (ad esempio il teleriscaldamento). Confrontati con una normale centrale elettrica a carbone o gas naturale, questi impianti presentano un rendimento minore, in quanto i rifiuti non sono un buon combustibile per via del loro basso potere calorifico (2000÷3000 kcal/kg). Se al bilancio energetico per la produzione di energia elettrica, si associa anche il calore destinato al teleriscaldamento (dove presente), l'indice di sfruttamento del combustibile risulta aumentato. Oggi gran parte degli inceneritori sono dotati di qualche forma di recupero energetico, ma va rilevato che solo una piccola minoranza di impianti è collegata a sistemi di teleriscaldamento e pertanto viene recuperata solo l'elettricità. L'efficienza energetica di un termovalorizzatore è variabile tra il 19 e il 27% se si recupera solo l'energia elettrica ma aumenta molto col recupero del calore

(cogenerazione). Ad esempio, nel caso dell'inceneritore di Brescia si ha un rendimento del 26% in produzione elettrica e del 58% in calore per teleriscaldamento, con un indice di sfruttamento del combustibile dell'84%. A titolo di confronto una moderna centrale termoelettrica a ciclo combinato, il cui scopo primario è ovviamente quello di produrre elettricità, ha una resa del 57% per la produzione elettrica, e se abbinata al teleriscaldamento raggiunge l'87%. Tipicamente per ogni tonnellata di rifiuti trattata possono essere prodotti circa 0,67 MWh di elettricità e 2 MWh di calore per teleriscaldamento.

Volendo invece confrontare il rendimento energetico delle varie tecnologie di trattamento termico dei rifiuti, il discorso è molto più complesso, meno documentato e fortemente influenzato dal tipo di impianto. In linea di massima le differenze sono dovute al fatto che, mentre in un inceneritore i rifiuti vengono direttamente bruciati ed il calore viene usato per produrre vapore, negli impianti di gassificazione/pirolisi i rifiuti vengono invece convertiti parzialmente in gas (syngas) che può essere poi utilizzato in cicli termodinamici più efficienti, come ad esempio un ciclo combinato (d'estate più elettricità), o utilizzato come materia prima per industria chimica.

2.2.1.6 Sottoprodotti

L'incenerimento dei rifiuti, produce ovviamente anche dei sottoprodotti solidi per circa il 10÷12% in peso dei rifiuti originari e circa il 5% di ceneri. Gran parte della massa immessa nel forno viene infatti combusta ottenendo dei fumi che verranno opportunamente pretrattati prima di essere immessi in atmosfera.



Figura 13. schema di funzionamento impianti trattamento fumi.

Ai fumi, deve essere rimossa oltre che la cenere, anche il contenuto di specie inquinanti quali sono gli ossidi di azoto, gli acidi come l'anidride solforosa e le diossine che si formano alle temperature di esercizio. La concentrazione di ossidi di azoto è direttamente riconducibile alla temperatura di

esercizio infatti essa cresce esponenzialmente al crescere della temperatura. Per attuare la loro rimozione viene solitamente utilizzata la tecnologia SCR (riduzione catalitica selettiva) o che prevede un reattore a valle della linea di depurazione in cui viene immessa ammoniaca che miscelandosi con i fumi a attraversando il letto catalitico trasforma gli ossidi di azoto in acqua e azoto gassoso, che è come noto un gas innocuo. Sono attuate anche misure di abbattimento per l'ammoniaca che eventualmente non reagisca con i gas. polveri invece sono rimosse dalla corrente gassosa utilizzando le più comuni tecnologie di abbattimento di sostanze solide in correnti gassose come gli elettrofiltri, i cicloni e i filtri a maniche

2.3 La gassificazione

La gassificazione è un processo termochimico, non catalitico, di conversione di un combustibile solido o liquido ricco in carbonio, quale il carbone, il petrolio, o le biomasse, in monossido di carbonio, idrogeno e altri composti gassosi. Il processo di degradazione termica avviene a temperature elevate (superiori a 700-800 °C), in presenza di una percentuale sotto-stechiometrica di un agente ossidante: tipicamente aria (ossigeno) o vapore. La miscela gassosa risultante costituisce quello che viene definito *gas di sintesi* (syngas) e rappresenta essa stessa un combustibile. La gassificazione è un metodo per ottenere energia da differenti tipi di materiali organici e trova anche applicazione nel trattamento termico dei rifiuti. L'uso del processo di gassificazione per la produzione di calore presenta alcuni vantaggi rispetto alla combustione diretta, al contempo introduce però complicazioni impiantistiche. Il syngas può essere bruciato direttamente in motori a combustione interna, utilizzato per produrre metanolo o idrogeno, o convertito tramite il processo Fischer-Tropsch in combustibile sintetico. Ad oggi tuttavia impianti che producono combustibili sintetici da gassificazione sono assai poco numerosi ed utilizzano principalmente il carbone come materia prima. La gassificazione può anche utilizzare materie prime altrimenti poco utili quali combustibili, come i rifiuti organici. Inoltre, il processo di gassificazione permette di togliere con le ceneri elementi altrimenti problematici per la successiva fase di combustione, quali ad esempio cloro e potassio, consentendo la produzione di un gas molto pulito. I prodotti ottenuti dopo un processo di gassificazione sono un combustibile gassoso, una frazione liquida (tar e oli) ed una solida (char, costituito da carbonio puro con piccole percentuali di inorganici).

2.3.1 Tipologie di gassificatore

Esistono due tipi differenti di gassificazione: diretta e indiretta (Figura 14). La prima è caratterizzata dall'uso di un agente gassificante capace di ossidare parzialmente l'alimentazione (e.g. aria, ossigeno puro); le reazioni di ossidazione producono il calore necessario alla conversione. La seconda invece prevede l'utilizzo di un agente gassificante incapace di ossidare la carica (e.g. vapore); il calore deve essere quindi fornito dall'esterno. Se infine l'agente utilizzato è un inerte (e.g. azoto) si ha un processo di pirolisi. Il tipo di agente gassificante influenza le caratteristiche energetiche del gas prodotto. Se viene utilizzata aria, infatti, l'effetto diluente dell'azoto abbassa il potere calorifico; se invece si immette una corrente di ossigeno puro si possono ottenere maggiori quantità di energia a parità di volume. Tuttavia l'aria ha un costo decisamente inferiore rispetto all'ossigeno; l'utilizzo del primo o del secondo agente gassificante viene pertanto valutato in base a considerazioni di tipo economico.

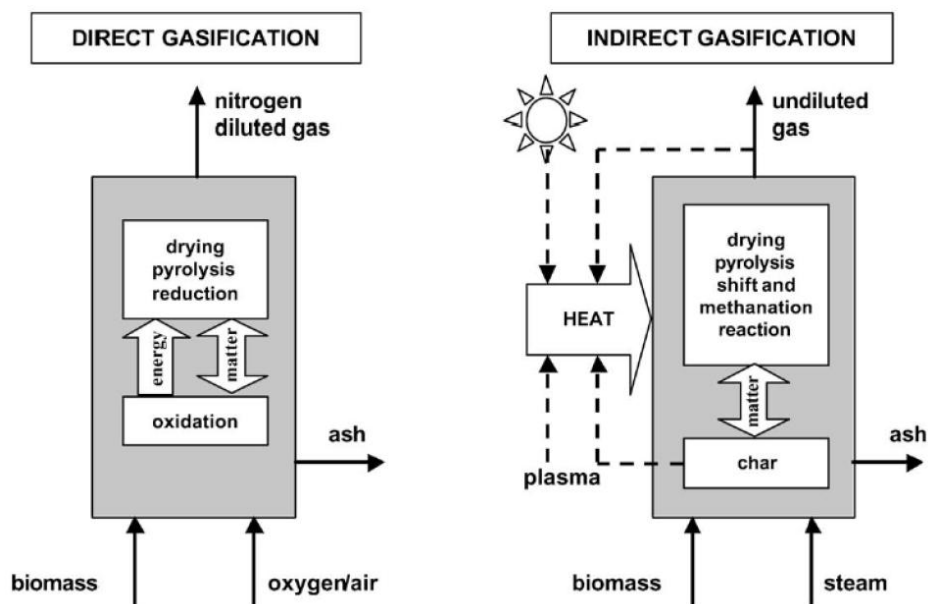


Figura 14. Schema di gassificazione diretta e indiretta

Per avere una gassificazione efficiente è necessario utilizzare come carica un materiale relativamente omogeneo e ad alto contenuto di carbonio; possono essere usati, oltre alle biomasse, rifiuti di vario genere, quali carta e cartone, plastiche di varia natura e residui agricoli e forestali. I rifiuti indifferenziati, invece, devono subire una serie di complessi trattamenti prima di poter essere gassificati.

2.3.2 Funzionamento di un reattore di gassificazione

La Figura 15 mostra lo schema semplificato di un reattore di gassificazione a letto mobile con alimentazione in controcorrente, questo sistema è anche quello che verrà analizzato nei successivi capitoli.

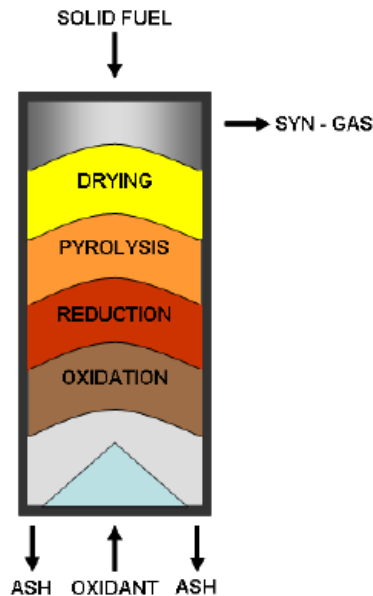


Figura 15. Rappresentazione di un gassificatore a letto mobile/fisso in controcorrente

Il combustibile solido entra dall'alto e viene a contatto con la corrente gassosa che, a seconda dell'altezza a cui si trova, ha temperatura e composizione differenti. Questa variabilità della corrente gassosa all'interno dell'apparecchiatura promuoverà differenti processi sul solido, pertanto sarà possibile identificare le seguenti zone:

- essiccamento;
- pirolisi;
- riduzione del char;
- ossidazione del char;
- deposito e rimozione delle ceneri.

La corrente ossidante, invece, attraversa il reattore dal basso verso l'alto e viene introdotta attraverso una griglia forata rotante che ha il duplice compito di distribuire il gas in modo omogeneo e di rimuovere le ceneri che si accumulano su di essa.

Nei paragrafi successivi verranno spiegate le trasformazioni e il chimismo relativo a ogni fase della gassificazione introdotte in Figura 15.

2.3.2.1 Essiccamento

In questa zona la temperatura del solido che attraversa il reattore è piuttosto bassa quindi, dopo un iniziale preriscaldamento del solido, può avere luogo solo un essiccamento.

Tale processo consiste nell'allontanamento di un liquido, tipicamente umidità, da un solido mediante la fornitura di calore.

I fenomeni coinvolti dipendono dal grado di umidità del materiale, la quale si può presentare in diverse forme:

- umidità superficiale: quella presente sulla superficie esterna del solido;
- umidità contenuta nei pori: possono essere riempiti completamente o parzialmente;
- umidità legata chimicamente: molecole di acqua si legano attraverso legami ad idrogeno a macromolecole come la cellulosa.

Nell'operazione di essiccamento è possibile distinguere 4 fenomeni differenti che portano all'allontanamento dell'umidità dal solido.

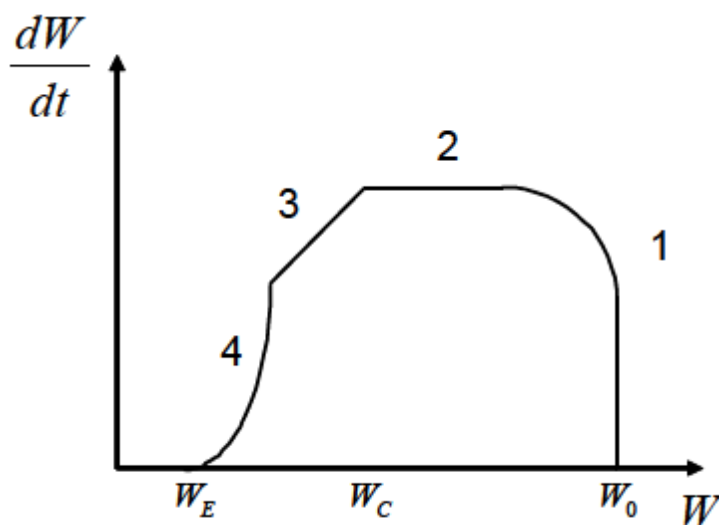


Figura 16. Velocità di essiccamento

La Figura 16 mostra l'andamento della velocità di essiccamento in funzione dell'umidità residua, è possibile individuare quattro modalità di essiccamento differenti:

1. riscaldamento iniziale fino alla temperatura di regime;
2. essiccamento a velocità costante fino ad un valore critico di umidità (W_c);
3. essiccamento a velocità decrescente con legge lineare;
4. essiccamento a velocità decrescente con legge non lineare fino ad un valore di umidità di equilibrio (W_e);

Nel tratto a velocità costante avviene l'allontanamento dell'acqua presente sulla superficie, in questa fase la velocità non dipende dalle caratteristiche del solido ma solo dai fenomeni che governano la transizione di fase. Nel tratto a velocità decrescente la superficie della particella è secca e ad evaporare è l'acqua presente nei pori, al termine di questa fase la sola umidità residua è quella rappresentata dall'acqua legata chimicamente, eliminabile solo con incrementi di temperatura più consistenti.

L'umidità globale contenuta in una biomassa può essere del 10-30%, ciò significa che il processo può subire forti alterazioni a causa della presenza del vapore d'acqua che sottrae calore latente. Tali alterazioni sono tanto più evidenti quanto più le particelle sono grandi.

2.3.2.2 Pirolisi

Terminata la fase di essiccamento, la temperatura s'innalza e il solido inizia a decomporsi rilasciando sostanze volatili. Poiché la fuoriuscita di materiale gassoso dalla particella impedisce la diffusione dell'eventuale ossigeno rimasto al suo interno, questo processo avviene in assenza di ossigeno: di fatto è un cracking termico.

La pirolisi (o piroscissione) è un processo di decomposizione termochimica di materiali organici, ottenuto mediante l'applicazione di calore e in completa assenza di un agente ossidante.

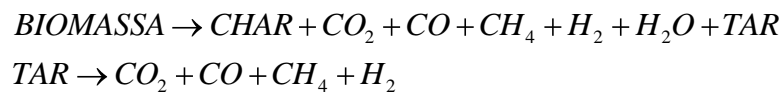
La natura delle sostanze che si ottengono dipende dalla temperatura e dal solido di partenza, in generale si ottengono:

- TAR (Topping Atmospheric Residue): composti idrocarburici ad alto peso molecolare che si trovano in fase gas solo in virtù dell'alta temperatura;
- gas: sono idrocarburi a basso peso molecolare (metano, etano, in condensabili, ecc)

- char: è la matrice solida residua che si ottiene al termine della devolatilizzazione, ha un contenuto molto elevato di carbonio ed una struttura morfologica simile al carbone, nonché un'alta porosità.

Il TAR e il gas subiscono poi un processo di gassificazione in fase gas che porta alla formazione di CH₄, H₂ e CO. Il char invece subisce un processo di riduzione / ossidazione eterogenea con produzione di CO, CO₂, H₂ e CH₄.

Schematicamente è possibile scrivere:

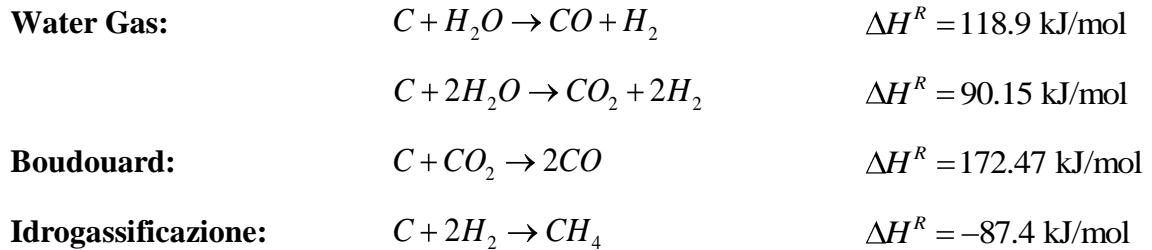


La pirolisi è un processo endotermico, il calore necessario ad avviare le reazioni di devolatilizzazione è fornito dalla combustione parziale in fase gas delle sostanze rilasciate. La pirolisi della cellulosa e dell'emicellulosa avviene intorno ai 300 °C mentre per la lignina sono necessarie temperature di 300-500 °C per tempi di contatto coerenti con quelli di residenza nel gassificatore. Per particelle grandi, il tempo necessario a raggiungere la temperatura di pirolisi non è trascurabile. Inoltre per questi sistemi il processo evolve in modo eterogeneo, interessando prima gli strati più superficiali della particella e poi quelli più interni. L'ignizione delle sostanze volatili rilasciate può avvenire all'interno della particella oppure all'esterno (nello strato limite). I meccanismi dipendono dalle dimensioni della particella, dalla quantità di calore ricevuto e dalla capacità di diffonderlo.

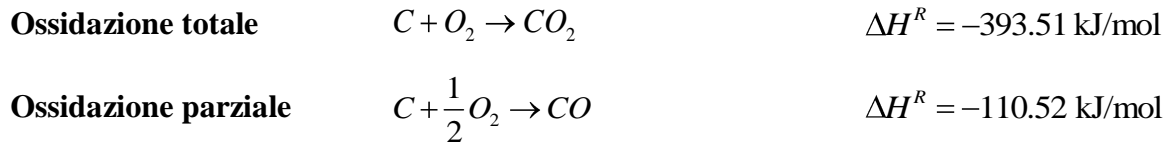
2.3.2.3 Riduzione e ossidazione del char

Il char prodotto da biomasse e rifiuti è molto poroso, il grado di vuoto può raggiungere il 90% mentre la superficie interna può essere dell'ordine di 10000 m²/g. In queste condizioni l'ossigeno diffonde facilmente all'interno della particella e reazioni eterogenee di gassificazione possono aver luogo. La quantità di solido consumato e la composizione del gas ottenuto dipendono dalla quantità di ossigeno, dalla temperatura e dalle dimensioni della particella.

Il char è interessato dalle seguenti reazioni di riduzione:

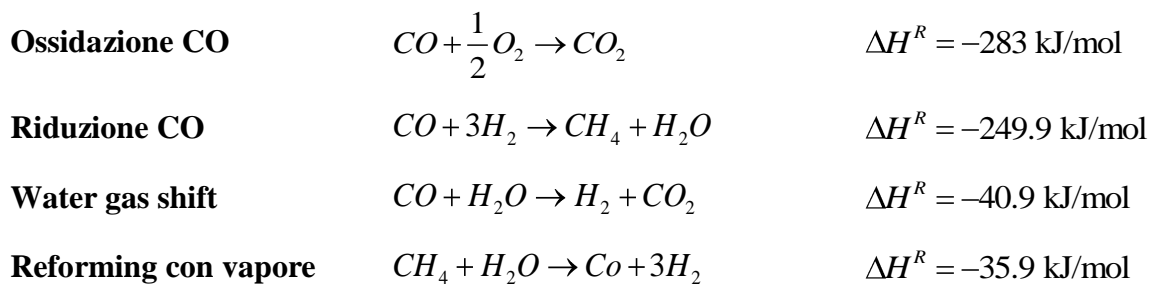


E dalle reazioni di ossidazione riportate di seguito:



Le reazioni di riduzione sono molto lente e assumono notevole importanza in carenza di ossigeno, la reazione di metanazione è rilevante solo in reattori operanti a basse temperature.

Alle reazioni eterogenee si aggiungono delle reazioni in fase gas (cinetiche globali):



Gli equilibri di queste reazioni sono molto importanti per la composizione del gas in uscita dal reattore, in modo particolare la reazione di “water-gas shift” che influenza direttamente il rapporto CO_2/CO . La reazione di ossidazione del CO, invece, è fortemente penalizzata dalla scarsa quantità di ossigeno dato che si sta eseguendo una gassificazione (ossidazione parziale). Come sarà

evidenziato nel capitolo IV, l'approccio utilizzato in questo lavoro non prevede la formulazione di cinetiche sopra espresse, ma l'utilizzo di uno schema dettagliato con specie *lumped*.

2.3.2.4 Deposito e rimozione delle ceneri

Le ceneri rappresentano tutti quei materiali di natura minerale che, non potendo essere gassificati, si ottengono come residuo all'uscita dell'apparecchiatura. La loro quantità può influenzare seriamente il processo, ad alte temperature tendono ad agglomerarsi in strutture vetrose, rappresentando quindi sia un ostacolo al passaggio di solido e gas all'interno dell'apparecchiatura, sia una limitazione al trasferimento di calore. Invece a basse temperature tendono a rimanere separate, pertanto è bene che nella parte inferiore del reattore non si raggiungano temperature eccessive. Uno dei metodi più comuni di allontanamento delle ceneri prevede l'uso di una griglia rotante a forma di cono, la quale col suo movimento trascina le ceneri verso opportuni condotti di uscita posti alla base della griglia stessa. Inoltre questa griglia ha il compito di introdurre la corrente gassificante all'interno del reattore.

2.3.3 Tecnologie di gassificazione

Il cuore di un impianto di gassificazione è il gassificatore, ovvero il reattore all'interno del quale avviene la trasformazione dell'alimentazione nei prodotti desiderati.

Esistono sostanzialmente quattro tipi di gassificatori:

- a letto fisso
- a letto fluido
- a letto trascinato
- indiretti

2.3.3.1 Reattori a letto mobile o fisso

Tra i reattori a letto fisso i più competitivi sono quelli verticali. Ne esistono due tipi (Figura 17):

- **Updraft:** sono gassificatori in controcorrente dove il materiale viene introdotto dall'alto, mentre la corrente di agente gassificante viene immessa dal fondo: la conversione dell'alimentato avviene durante la discesa. Nella zona superiore del reattore si verifica il preriscaldamento della biomassa, a spese del calore sensibile posseduto dal gas in uscita; subito al di sotto si ha la zona di pirolisi, seguita, nella zona centrale, dalle reazioni di gassificazione e di combustione, con il raggiungimento dei valori più alti della temperatura; infine, nella parte inferiore del reattore, si realizza il preriscaldamento degli agenti gassificanti, mediante la sottrazione di una parte del calore sensibile posseduto dalle ceneri. Questo tipo di configurazione presenta alte efficienze di conversione, ma produce un gas ricco di tar (corrosivo per le apparecchiature del sistema di recupero energetico): la corrente di agente ossidante infatti trasporta buona parte di essi dalla zona di pirolisi, dove vengono prodotti, all'uscita del gas combustibile.
- **Downdraft:** sono gassificatori in equicorrente dove il materiale viene introdotto dall'alto, mentre l'agente gassificante è immesso ai lati della griglia di sostegno. In questo modo i tar prodotti nella zona di pirolisi vanno incontro a cracking termico e il gas è più pulito rispetto al caso precedente. Tuttavia l'efficienza dello scambio termico è molto minore.

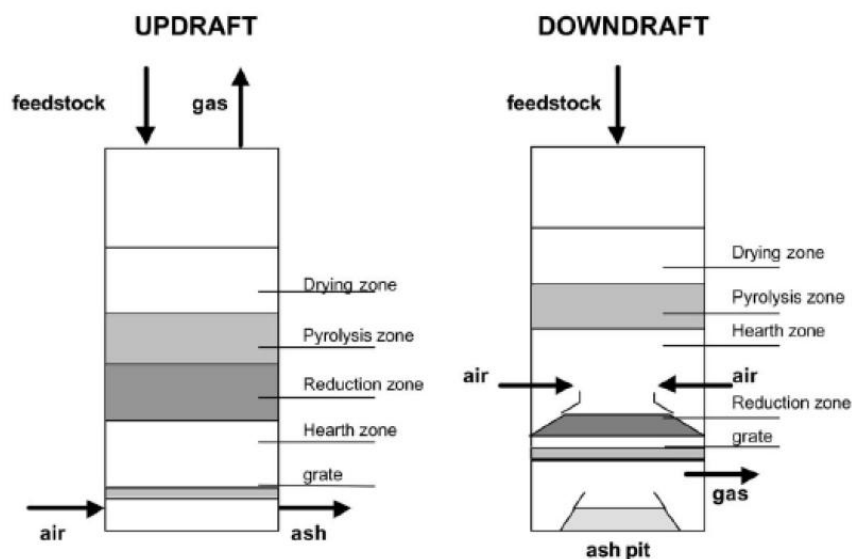


Figura 17. Schema di reattori a letto fisso

Grazie all'elevata efficienza energetica del reattore, dovuta fondamentalmente agli scambi termici in controcorrente, i gassificatori a letto mobile/fisso richiedono modeste quantità di ossidante e, di conseguenza, il syn-gas presenta un elevato potere calorifico; d'altra parte tali processi richiedono rilevanti quantità di vapore. Il grosso limite dei reattori in questione è dato dalla bassa potenzialità, legata al fatto che il combustibile permane nel reattore per un tempo compreso fra una e tre ore.

Le più diffuse tecnologie di gassificazione a letto fisso sono i processi Lurgi e British Gas – Lurgi (BGL) e, secondariamente, i processi Wellman-Galusha (W-G) e Ruhr 100.

2.3.3.2 Reattori a letto fluido

Nei reattori a letto fluido avviene il processo di fluidificazione: un letto fisso di solidi fini (e.g. sabbia silicea) mediante l'introduzione di una corrente di gas passa ad uno stato simile a quello liquido: il combustibile solido, finemente macinato e miscelato con una sabbia inerte, è reso fluido mediante un'iniezione continua di ossidante e di vapore in pressione. Questi tipi di reattore sono stati creati per trattare rifiuti ad alto contenuto di ceneri e per aumentare l'efficienza di scambio termico (che diventa quasi cinque volte quella dei reattori a letto fisso). L'alimentazione può avvenire sia allo stato secco, sia sotto forma di slurry, soluzione, quest'ultima, estremamente efficace. Presenta invece seri problemi l'immissione, all'interno del reattore, degli agenti gassificanti. I distributori impiegati a tale scopo sono generalmente a getto, e si deve fare attenzione a non indirizzare tali getti verso le parti strutturali del reattore. Nella maggior parte dei casi è necessario evitare che le ceneri raggiungano il punto di fusione; in tal caso si formerebbero degli agglomerati di materiale inerte e ceneri fuse che provocherebbero una diminuzione della fluidità del processo, riducendone notevolmente l'efficienza. In essi non è possibile individuare differenti zone di reazione; solitamente sono isotermici e operano a temperature comprese tra i 700 e il 900 °C.

I tipi di reattore a letto fluido più usati sono (Figura 18) :

- Letti bollenti fluidizzati (BFB): la velocità dell'agente gassificante, compresa tra 1 e 3 m/s, limita l'estensione del letto alla parte bassa del reattore.

- Letti ricircolanti fluidizzati (CFB): la velocità dell'agente gassificante è compresa tra i 5 e i 10 m/s. Il letto espanso occupa pertanto l'intero reattore, causando la fuoriuscita di sabbia, ceneri e char assieme al gas. Bisogna quindi prevedere un sistema di recupero e riciclo: la soluzione più usata è l'inserimento di un ciclone. La soluzione più usata è l'inserimento di un ciclone.

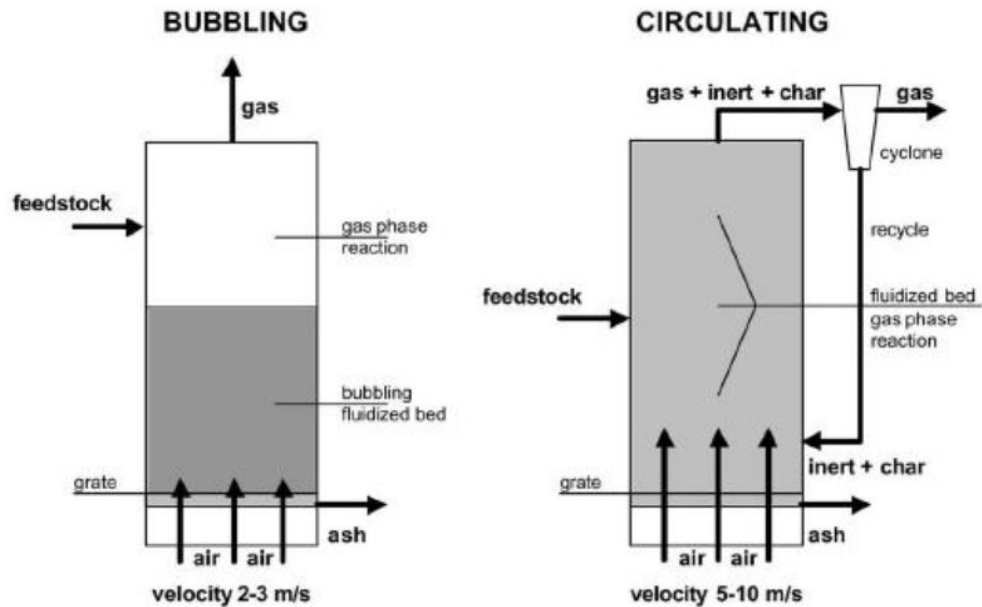


Figura 18. Schema di reattori a letto fluido

La potenzialità di tali reattori è decisamente superiore rispetto ai gassificatori a letto fisso e il tempo di permanenza del combustibile all'interno del reattore è compreso fra i dieci e i trenta minuti.

Le principali tecnologie di gassificazione a letto fluido sono i processi Winkler, HTW (High Temperature Winkler), KRW (Kellogg Rust Westinghouse) e U-gas.

2.3.3.3 Reattori a letto trascinato

I gassificatori a letto trascinato (entrained-flow gasifiers) sono reattori che lavorano in difetto di ossigeno. Possono essere utilizzati per gassificare combustibili solidi (finemente macinati, con granulometria dell'ordine di 50-100 mm) o liquidi, che vengono immessi nel reattore (allo stato secco o sotto forma di slurry) in equicorrente con l'ossidante e il vapore (Figura 19).

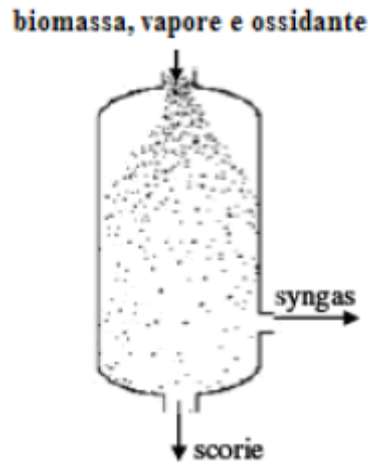


Figura 19. Schema di reattore a letto trascinato

Tali reattori, per ottenere una cinetica di reazione molto veloce, operano a temperature piuttosto elevate (comprese tra 1200 e 1600 °C); in tal modo, si supera la temperatura di fusione delle ceneri, le quali, all'uscita del reattore, vengono gettate bruscamente in una vasca d'acqua fredda, andando a formare un materiale vetroso totalmente inerte e, di conseguenza, facilmente smaltibile in discarica o riciclabile. I reattori a letto trascinato sono estremamente semplici (basti pensare che al loro interno sono praticamente vuoti), accettano qualsiasi tipo di combustibile da gassificare e sono caratterizzati da una potenzialità piuttosto elevata (il tempo di permanenza del combustibile all'interno del gassificatore è di pochi secondi); pertanto, nelle applicazioni commerciali di media e larga scala, essi costituiscono la categoria più diffusa di gassificatori. La quantità di vapore immessa nel reattore è notevolmente inferiore rispetto a quella necessaria nella gassificazione a letto fluido e, a maggior ragione, in quella a letto fisso. D'altra parte, però, a causa delle elevate temperature operative, è necessaria una notevole quantità di ossidante. Il principale problema di tali processi è costituito dalla necessità di operare un notevole recupero termico dal gas di sintesi.

Le più importanti tecnologie di gassificazione a letto trascinato sono la Texaco e la Shell, ma sono molto utilizzate anche le tecnologie Koppers-Totzek (K-T), Prenflo, Destec, Bi-Gas e DOW.

2.3.3.4 Reattori indiretti

I reattori indiretti sono usati per la gassificazione con vapore e si dividono in (Figura 20) :

- Gassificatori indiretti a combustione di char: sono composti da due parti separate e in comunicazione tra loro. Un gassificatore CFB a vapore è sede della conversione della carica,

mentre una camera di combustione CFB brucia il char residuo per produrre il calore necessario alla gassificazione. La sabbia viene riciclata tra i due e funge da vettore termico. Questo processo viene detto il nome “processo veloce fluidificato” perché ha la massima produttività e origina la maggiore quantità di gas.

- Gassificatori indiretti a combustione di gas: sono composti da un gassificatore a letto fluido a vapore che viene riscaldato da un fascio tubiero per lo scambio di calore. La corrente usata come vettore termico è costituita dall’insieme dei fumi ottenuti per combustione del gas uscente dal primo reattore. Questa configurazione ha un’estrema versatilità nei confronti del carburante usato.

Il più grande vantaggio dei gassificatori indiretti risiede nell’elevata qualità del gas prodotto; di contro aumentano considerevolmente i costi d’investimento e la gestione dell’impianto risulta più problematica rispetto ai letti fissi e ai letti fluidi.

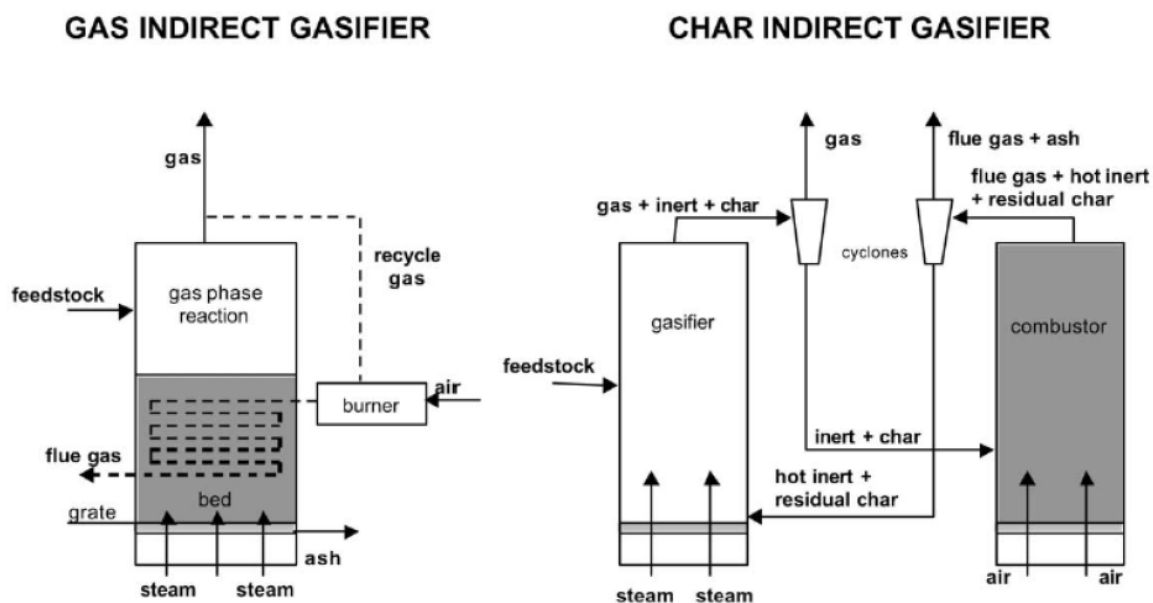


Figura 20. Schema di gassificatori indiretti a char e a gas

2.3.4 Caratteristiche dei prodotti di gassificazione

Come anticipato nei precedenti paragrafi, lo scopo della gassificazione è la trasformazione di un materiale solido di poco valore economico ed energetico (CDR) in gas di sintesi. Il gas prodotto presenta composizioni differenti in funzione sia della tecnologia utilizzata per la sua produzione,

che per la differente corrente gassificante utilizzata (aria, ossigeno, vapore). I principali composti contenuti nel gas di sintesi sono: CO, CO₂, H₂, CH₄ e N₂ (se viene utilizzata aria). Oltre a questi composti, sono presenti anche numerose sostanze inquinanti. Il loro contenuto deve essere necessariamente ridotto sia per motivi ambientali sia per evitare di influenzare o danneggiare i successivi processi a cui è sottoposto il gas.

Tra i principali contaminanti si ricordano:

- composti solforati: H₂S, COS e SO₂;
- composti azotati: NO_x;
- composti clorati: HCl ed altri;
- composti volatili condensabili (TAR);
- metalli pesanti;
- alcali e polveri.

In Tabella 4 è riportata come esempio la composizione del gas di sintesi ottenuto nell'impianto esistente a Grève in Chianti (vedi paragrafo 2.4.1) che utilizza come agente gassificante aria e vapore.

Tabella 4. Composizione gas di sintesi (Gassificatore Grève in Chianti).

| Composto | % volumetrica |
|-----------------------------------|----------------------|
| H₂ | 7 – 9 |
| CO | 9 – 13 |
| CO₂ | 12 – 14 |
| H₂O | 10 – 14 |
| C_xH_y | 6 – 9 |
| N₂ | 47 – 52 |
| Altro | 0.5 – 1 |

In funzione dell'utilizzo a cui è destinato, esistono diversi livelli di purezza per il syn-gas. Una semplice depolverazione può essere sufficiente qualora venga utilizzato come riducente per processi industriali o come combustibile nei forni.

Per la produzione di energia elettrica è necessario un livello di depurazione più spinto: le turbine a gas sono molto delicate. Si ricorrerà pertanto alla rimozione di polveri, specie solforate e alcali.

Infine la massima purezza è indispensabile quando il syn-gas è utilizzato nei processi catalitici di sintesi onde evitare l'avvelenamento dei catalizzatori. Da un punto di vista energetico una combustione parziale sviluppa solo il 20-30% del calore realmente ottenibile attraverso un'ossidazione completa. Ciò significa che il syn-gas possiede il 70 - 80% del potere calorifico del combustibile di origine.

2.4 Stato dell'arte

Nei paragrafi successivi vengono riportati a titolo di esempio un caso di gassificatore industriale e alcuni apparati sperimentali impiegati nello studio della gassificazione.

I dati ottenuti dalla sperimentazione, risultano di interesse in quanto verranno usati come punto di partenza per la caratterizzazione del surrogato (Capitolo III) e per le prove di convalida del modello cinetico proposto in questo lavoro di tesi.

2.4.1 Gassificatore industriale

Un caso esistente di un ciclo chiuso per la produzione di energia elettrica e smaltimento completo dei sottoprodotti di gassificazione di CDR è l'impianto esistente in toscana, precisamente nel Chianti (Figura 21). Questo impianto, che è il primo ad essere stato realizzato alla scala industriale, permette la produzione di Syn-Gas mediante un reattore a letto fluidizzato utilizzando come agente gassificante una combinazione tra ossigeno, aria e vapore.

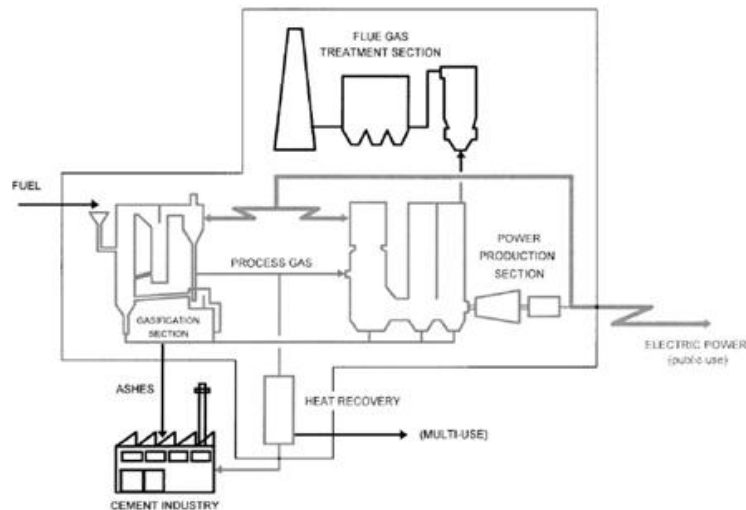


Figura 21. Layout dell'impianto di Grève in Chianti.

L'impianto è costituito dai seguenti sottosistemi:

- Sistema di ricevimento, stoccaggio e approvvigionamento al reattore dei CDR ricevuti
- Due gassificatori a letto fluidizzato
- Caldaia di combustione del gas prodotto con sistema di recupero di calore
- Forno di combustione del gas (utilizzato come linea di emergenza o spare)
- Ciclo termico a turbina per la produzione di energia elettrica dalla capacità di 6.7 MWe
- Sistema di recupero termico raffreddando il gas uscente dal gassificatore
- Sistema di purificazione dei gas uscenti dalla caldaia e dal forno

L'impianto è progettato per gassificare 200 ton/giorno di CDR pellettizzato producendo una quantità di gas variabile, attestata tra 17000 e 19000 Nm^3/h con un potere calorifico netto (NCV) di circa 5 MJ/Nm^3 e considerando i recuperi termici effettuati sul gas all'uscita del gassificatore il contenuto energetico del Syn-Gas sale attorno ai 7.5 MJ/Nm^3 .

Il Syn-Gas prodotto viene parzialmente bruciato in sito per la produzione di energia elettrica, mentre la restante parte viene raffreddata, purificata dalle impurezze solide presenti e inviata al forno di un'industria di produzione di cemento nelle vicinanze.

Come anticipato l'impianto è in grado di lavorare 3 ton/h di CDR; tale combustibile viene reso disponibile per il 74% dalla produzione della sola area fiorentina limitrofa all'impianto (144

ton/giorno). Per l'ottimizzazione di processo è necessario che il CDR utilizzato abbia le caratteristiche riassunte in Tabella 5, ma l'impianto è comunque in grado di trattare diverse qualità di combustibile.

Tabella 5. Caratteristiche desiderate per il CDR

| | | |
|------------------------|------------------|-------------|
| Dimensioni [mm] | Diametro | 10 - 15 |
| | Lunghezza | 50 - 150 |
| Composizione | Acqua | 5 - 10 |
| | Cenere | 5 - 10 |
| NCV [kcal/kg] | | 3900 - 5500 |

L'ultima caratteristica che rende unica questa installazione tecnologica è rappresentata dal fatto che rappresenta un vero e proprio ciclo chiuso a tutti gli effetti. Infatti oltre alla completa utilizzazione di tutto il calore prodotto mediante i sistemi di recupero termico sopracitati, questo ciclo permette l'utilizzo del principale sottoprodotto (le ceneri) come additivo nella produzione di cemento. Inoltre aggiungendo che la produzione e il consumo di CDR permette il recupero (previa bonifica) delle aree utilizzate come discariche e che l'impatto ambientale dovuto ai gas di scarico è veramente irrisorio, data la pulizia effettuata sui gas esausti, si conclude che la gassificazione di rifiuti è una pratica decisamente interessante e con una gran serie di vantaggi aggiunti.

2.4.2 Prove di laboratorio

Oltre alle installazioni industriali, è stata condotta anche una ricerca riguardante gli apparati di laboratorio impiegati per lo studio della gassificazione del CDR.

Per questi studi, vengono principalmente utilizzati due tipi di reattore: il reattore a letto fisso e quello a letto fluido, i quali vengono eserciti a diverse condizioni di pressione e temperatura, nonché utilizzando aria, ossigeno o vapore come agente ossidante. Nella maggioranza delle fonti di letteratura, gli autori oltre a proporre i prodotti ottenuti, hanno anche presentato uno studio sulle alimentazioni ed in particolare sulla composizione dei rifiuti in entrata ai loro reattori.

Dalai *et al.* (2009) [9], effettuano prove sperimentali utilizzando un reattore a letto fisso (Figura 22), ed alimentano ad esso 1 grammo di due tipi di CDR. Come agente ossidante viene impiegato vapore d'acqua in vari rapporti con il rifiuto, da 0.68 a 3.3, e viene inoltre usato N₂ come gas di trasporto. Infine la temperatura viene fatta variare tra il valore di 675°C a 775°C con incrementi di 25°C, e gli esperimenti hanno durata di 1 ora. Il reattore è posto all'interno di una fornace che ne assicura la temperatura desiderata, mentre i gas uscenti sono raccolti all'interno di un condensatore e successivamente analizzati da una serie di gascromatografi.

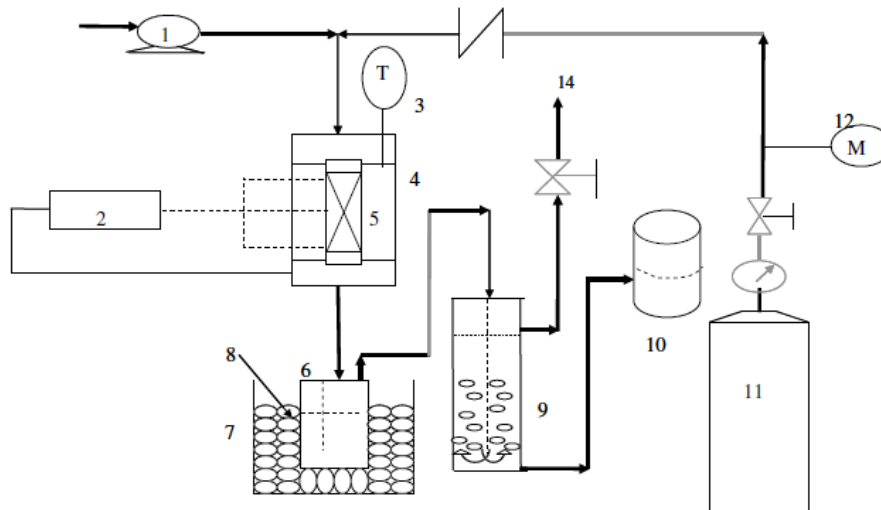


Figura 22. Diagramma schematico dell'apparecchiatura utilizzata per la gassificazione di RDF. (1) Pompa siringa, (2) controllore di temperatura, (3) indicatore di temperatura, (4) forno elettrico, (5) reattore a letto fisso, (6) condensatore, (7) contenitore ghiaccio, (8) ghiaccio, (9) collettore gas, (10) salamoia, (11) contenitore azoto, (12) controllore di portata massiva, (13) valvola e (14) vent.

Per quanto riguarda le applicazioni a letto fluido, in letteratura vengono proposte varie configurazioni, Figura 23. Nella prima soluzione riportata (Wang *et al.* (2001) [10]) si usa una quantità considerevole di aria per la movimentazione del letto (300% dell'aria utilizzata per la gassificazione) che, grazie alle soluzioni tecnologiche adottate, non influisce né sulle reazioni coinvolte nel sistema né sui prodotti di reazione. Il reattore in questione, viene inizialmente caricato con 550g di sabbia di silice che è il costituente del letto, e viene preriscaldato fino ad una temperatura di 350÷400 °C utilizzando la massima portata di aria di fluidizzazione. Quando il letto raggiunge la temperatura desiderata, viene caricato all'interno del letto il campione di CDR e la portata di aria viene modulata per ottenere il flusso ottimale per lo studio. Anche in questo caso i gas uscenti dall'apparato vengono analizzati da una serie di gascromatografi.

In entrambi i casi viene utilizzata solamente aria e non vapore come agente ossidante.

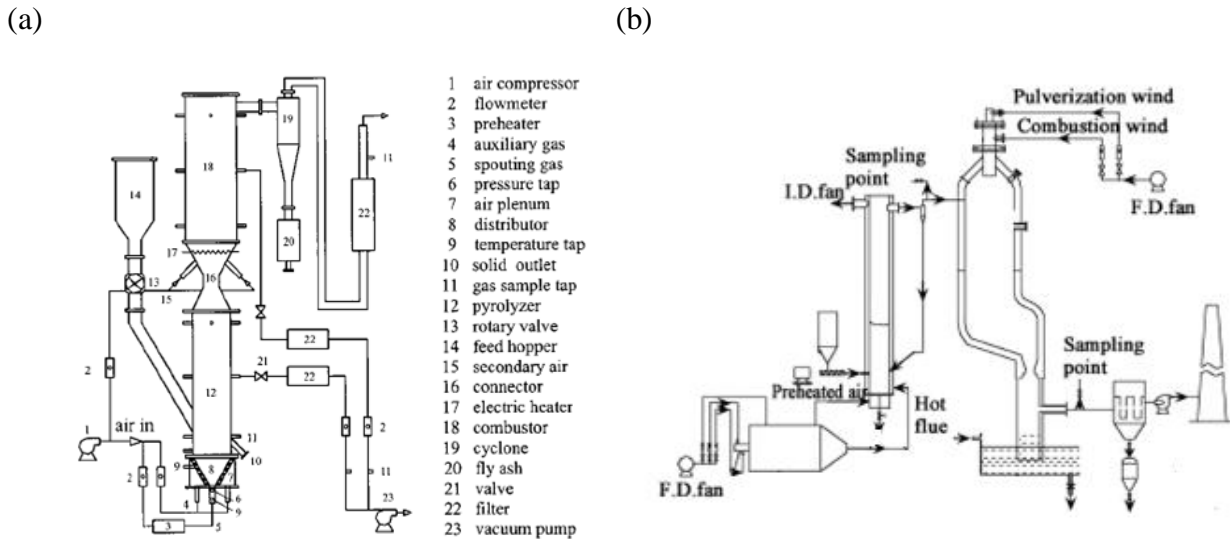


Figura 23. (a) Schema di reattore di pirolisi e combustione (b) Schema di reattore a letto fluidizzato.

Xiao *et al.* (2007) [11], utilizzano anch'essi un letto fluido (Figura 23b), che viene però alimentato con una carica preparata ad hoc sulla base delle informazioni raccolte sui rifiuti in Cina (Xiao (2006) [12]). Il reattore utilizzato è caratterizzato da due parti; la prima è il gassificatore vero e proprio, il quale è composto da un reattore a letto fluidizzato, mentre la seconda parte è una fornace. I gas in uscita dal gassificatore vengono inviati alla fornace e poi ad una vasca di quench. Per l'analisi dei prodotti vengono prelevati campioni di gas a monte e a valle della fornace. Per gli esperimenti, viene utilizzata una temperatura massima di 700°C per evitare l'ossidazione dei metalli contenuti nella carica di partenza. D'altra parte, per facilitare la gassificazione, è necessario mantenere una temperatura minima di 500°C.

CAPITOLO III

CARATTERIZZAZIONE DEI RIFIUTI

3.1 Premessa

L' "American Society for Testing and Materials" ha diviso i CDR (RFD nella nomenclatura anglosassone) in sette classi che differiscono per le proprietà fisiche e per il loro utilizzo; si definiscono:

- RDF-1 come rifiuto solido municipale usato come combustibile senza frammenti troppo voluminosi;
- RDF-2 come rifiuto solido urbano ridotto in particelle di dimensioni grossolane; esiste una sottocategoria di RDF-2, nota come "coarse RDF", che prevede la setacciatura in una griglia a maglie quadrate larghe 6 pollici, previo aumento della densità a 300 kg/m^3 ;
- RDF-3, o Fluff RDF, come un combustibile ottenuto dagli MSW dopo frantumazione ed eliminazione di metalli, vetri ed altri inorganici. I granuli devono essere tali per cui il 95% passa in una griglia a quadrati di 2 pollici;
- RDF-4, o Dust RDF, come MSW processato e polverizzato;
- RDF-5, o densified RDF, come MSW processato, pressato e formato in pellet o bricchetti. Si ottiene un combustibile solido con densità di 600 kg/m^3 o superiori;
- RDF-6 e 7 sono rispettivamente liquido e gassoso. Nei diversi paesi sono poi possibili differenti tipi di classificazioni.

3.2 Caratteristiche Fisiche

3.2.1 Umidità

L'umidità gioca un ruolo estremamente rilevante nella fase di devolatilizzazione del CDR maggiore è la quantità di acqua contenuta nel pellet, maggiore dovrà essere il calore speso per farla evaporare. Questa viene misurata come la percentuale di acqua presente nel pellet su base umida:

$$H(\%) = \frac{M_w - M_d}{M_w} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Dove M_w indica la massa del CDR umido, mentre M_d indica la massa secca.

La quantità di acqua contenuta in un CDR si aggira tra l'uno e il quindici per cento; è assai infrequente trovare valori molto diversi a causa del pretrattamento cui gli RSU sono sottoposti.

3.2.2 Composizione Macroscopica

Parlare di composizione macroscopica del CDR è tecnicamente scorretto, dato che questo termine si riferisce ai differenti tipi di materiali presenti nei rifiuti. Riferiamo pertanto questa caratteristica all'MSW. La composizione macroscopica viene espressa in termini di quantità percentuali di legno, carta, rifiuti organici da cucina, rifiuti plastici, rifiuti tessili e inorganici in generale (metalli e vetro). L'importanza di questo parametro risiede nel fatto che il RSU è il precursore diretto del CDR; conoscerne la composizione ci permette pertanto di stimare a priori la quantità di CDR ottenuto per tonnellata di RSU impiegato, il calore specifico del CDR e la quantità di scarti ottenuti dopo la lavorazione meccanico-biologica.

3.2.3 Forma e dimensione dei pellet

La forma e le dimensioni del CDR sono di fondamentale importanza. La forma determina il possibile utilizzo del CDR: un “*fluff RDF*” verrà con ogni probabilità utilizzato in un gassificatore a letto fluido, mentre un CDR pellettizzato potrà essere gassificato in un reattore a letto fisso. Le dimensioni del pellet influenzano i tempi caratteristici del processo e le sue cinetiche: vista la scarsa conducibilità termica dell’CDR, frammenti di dimensioni elevate impiegheranno molto tempo per riscaldarsi, riducendo la produttività dell’impianto.



Figura 24. Esempio di bricchetto di CDR.

3.2.4 Resistenza a compressione

La resistenza a compressione del singolo pellet assume una certa importanza quando si prevede di utilizzare un gassificatore verticale a letto fisso; in questo caso infatti all’interno del letto deve essere mantenuto un adeguato grado di vuoto, in modo tale da permettere il passaggio dei gas e la loro uscita. Se il combustibile che forma il letto non sopravvive integro ad alta temperatura, si ha una drastica diminuzione del grado di vuoto, con conseguente combustione o gassificazione incompleta.

Tale problema non si pone nei sistemi a carbone, storicamente più utilizzati, poiché il combustibile mantiene un’elevata resistenza anche ad alte temperature. Per quanto riguarda il CDR invece il processo di devolatilizzazione causa l’aumento del grado di vuoto con conseguente azzeramento della resistenza a compressione; in particolare è stato possibile rilevare che il bricchetto perde completamente la sua resistenza quando la temperatura del suo centro raggiunge i 150°C.

3.2.5 Conducibilità termica

La conducibilità termica è un parametro molto importante poiché consente di determinare il tempo necessario per la gassificazione completa del pellet, e quindi contribuisce nella stima del tempo di residenza nel reattore. Si è potuto osservare che la conducibilità termica è funzione dell'umidità del pellet, della quantità di materiale volatile e della percentuale di carbonio fisso. Nella fattispecie la velocità di riscaldamento di un campione è estremamente bassa durante l'evaporazione dell'acqua, aumenta considerevolmente durante la devolatilizzazione e infine diminuisce nella fase di riscaldamento della matrice carboniosa residua. I tempi richiesti per la completa devolatilizzazione di pellet di diversi cm di diametro si allineano perfettamente con quelli caratteristici dei frammenti di carbone di uguali dimensioni.

3.2.6 Caratteristiche energetiche

È definito come la quantità di calore prodotta per unità di peso di combustibile. Sperimentalmente il potere calorifico si determina facendo avvenire la combustione a volume costante in una bomba calorimetrica (in questo caso si parla di potere calorifico superiore, PCS o HHV). In pratica la combustione avviene a pressione costante, il vapore d'acqua prodotto non è in forma condensata pertanto non è possibile recuperare il suo calore di condensazione; le calorie recuperate risultano quindi in difetto (si parla di potere calorifico inferiore, PCI o LHV). I due sono legati dalla relazione:

$$PCI = PCS - \lambda \cdot \frac{m_{H_2O}}{M_{comb}} \quad (3.2)$$

dove λ è il calore latente di evaporazione dell'acqua.

Come si evince dalla Tabella 6, il potere calorifico inferiore dei CDR può andare da un minimo di 11000 kJ/kg (~ 2500 kcal/kg) ad un massimo di 25000 kJ/kg (~6000 kcal/kg). È difficile trovare CDR con poteri calorifici più alti dato che i contributi maggiori sono dati dalla plastica; se si ipotizza il rifiuto interamente costituito da polietilene si arriva ad un PCI massimo di 27000 kJ/kg.

Tabella 6. Poteri calorifici dei CDR utilizzati in questo lavoro.

| | LHV [kJ/kg] | HHV [kJ/kg] |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| MSW Taiwan [6] | 7329.69 | 9456.17 |
| INDUSTRIAL Taiwan [6] | 11959.4 | 13885 |
| MSW Korea [7] | 13139.9 | 14743.1 |
| MSW china I exp [11] | 17960 | / |
| MSW china II exp [11] | 14368 | / |
| MSW setacciati [8] | 9684.6 | / |
| MSW Beijing [8] | 5486.2 | / |
| MSW Honk Hong [8] | 13239 | / |
| RDF pellet [13] | / | 20640 |
| RDF carta [13] | / | 12850 |
| RDF legno [13] | / | 17708 |
| RDF Italia [9] | 11965 | / |
| RDF MILANO [9] | 11303 | / |
| RDF-A [14] | 11965 | / |
| RDF-B [14] | / | 20637 |
| RDF pellet [15] | / | 18392 |
| RDF Italy [15] | / | 18900 |
| RDF Ecodeco [16] | / | 16500 |
| RDF Grontmij [16] | / | 17200 |
| RDF Herof [16] | / | 17400 |
| RDF A [17] | 20800 | 22300 |
| RDF B [17] | 23300 | 24600 |
| RDF C [17] | 12600 | 13900 |
| RDF [18] | 15638 | / |
| MEDIA | 13382 | 17274 |
| MINIMO | 5486 | 9456 |
| MASSIMO | 23300 | 24600 |

3.2.7 Caratteristiche chimiche

Definire esattamente la composizione del CDR è pressoché impossibile, data l'eterogeneità dei materiali da cui è composto. Tuttavia è possibile individuare alcuni composti chimici presenti in quasi tutti i rifiuti che complessivamente costituiscono elevate percentuali del CDR, permettendo di trascurare tutte quelle sostanze che coprono pochi punti percentuali nella composizione globale. La

prima e più intuitiva distinzione che può essere fatta è tra frazione organica, in cui vengono conglobati legno, scarti organici da cucina, carta e alcuni scarti tessili e frazione plastica.

3.2.8 Frazione organica

Nella frazione organica sono compresi:

- Legno: è composto da Cellulosa per il 50%, da Emicellulosa per una parte variabile tra il 10 e il 40% e da Lignina per quasi tutto il rimanente (su base secca); ovviamente non bisogna dimenticare una certa percentuale di acqua, che dipende del tipo di legno. Infine c'è una percentuale di estrattivi, ossia sostanze separabili mediante l'uso di agenti fisici o chimici.
- Carta: è un prodotto derivante direttamente dal legno, pertanto la sua composizione gli è molto affine. La maggior parte dei tipi di carta contiene sostanze inorganiche in percentuali inferiori al 5%; fanno eccezione le copertine e le pagine dei libri, dove la plastificazione superficiale può far aumentare il contenuto di inorganici fino al 30%.
- Scarti organici da cucina: macroscopicamente sono costituiti da frutta, verdura, carne, uova ed altro. La composizione chimica invece indica un'imponente presenza di acqua, tra il 70 e il 90%; la restante percentuale è coperta da zuccheri, proteine e grassi.
- Scarti tessili: la loro composizione è difficilmente quantificabile, data la diversità tra fibre naturali (composte principalmente da cellulosa ed emicellulosa) e fibre sintetiche. In letteratura non si trovano riferimenti espliciti all'argomento, poiché questi scarti occupano una scarsa percentuale (<20% wt%) rispetto al campione totale.

3.2.8.1 Cellulosa

La cellulosa è un polimero organico costituito da catene lineari di glucosio. Il glucosio è un monosaccaride, prodotto durante la fotosintesi clorofilliana, appartenente alla categoria degli aldosesi in quanto è costituito da una catena lineare di sei atomi di carbonio con un gruppo aldeidico terminale. All'interno della cellulosa è presente sottoforma ciclica e prende il nome di β -D-glucopiranosio (Figura 25).

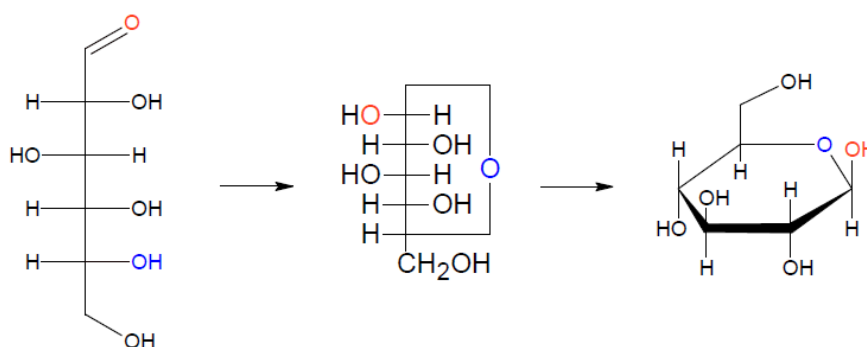


Figura 25. Chiusura della struttura lineare del glucosio

Il nome della molecola è preceduto dalla lettera β poiché durante la reazione di chiusura dell'anello possono formarsi due isomeri: l'isomero α , in cui il gruppo ossidrilico del primo carbonio è in posizione *trans* rispetto al gruppo metossile, e l'isomero β , in cui invece i due gruppi funzionali sono in posizione *cis*. Tuttavia il primo isomero si forma in quantità molto modesta rispetto al secondo e pertanto non viene preso in considerazione.

Nella reazione di chiusura della catena lineare l'atomo di ossigeno del gruppo ossidrilico presente sul quinto atomo di carbonio attacca l'atomo di carbonio del gruppo aldeidico chiudendo l'anello e perdendo l'atomo di idrogeno. Il doppio legame si rompe e l'atomo di ossigeno del gruppo aldeidico si lega all'atomo di idrogeno perso in precedenza creando un nuovo gruppo ossidrilico. In definitiva da una catena lineare di sei atomi di carbonio si è ottenuta una struttura esagonale contenente solo cinque dei sei atomi di carbonio iniziali.

All'interno della catena di cellulosa le molecole di glucosio sono legate mediante un legame del tipo 1,4 β -glicosidico poiché vengono coinvolti gli atomi di carbonio in posizione 1 e 4 (Figura 26).

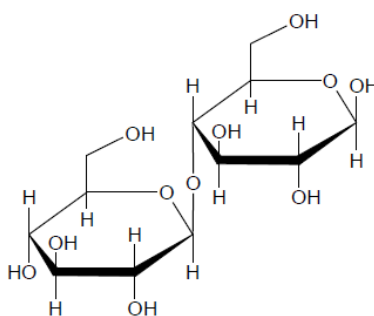


Figura 26. Legame 1,4 β -glicosidico

Grazie a questo legame si ha una rotazione di 180° e l'espulsione di una molecola di acqua. Una catena di cellulosa è costituita da un numero di molecole di glucosio che va da 3.000 a 10.000 con un peso molecolare medio complessivo di 100.000 u.m.a. (Unità di Massa Atomica). La peculiarità

di questa catena è quella di avere una distribuzione uniforme di gruppi ossidrilici che consentono la creazione di legami a idrogeno tra una catena e l'altra (Figura 27), ciò conferisce compattezza e resistenza alla struttura globale.

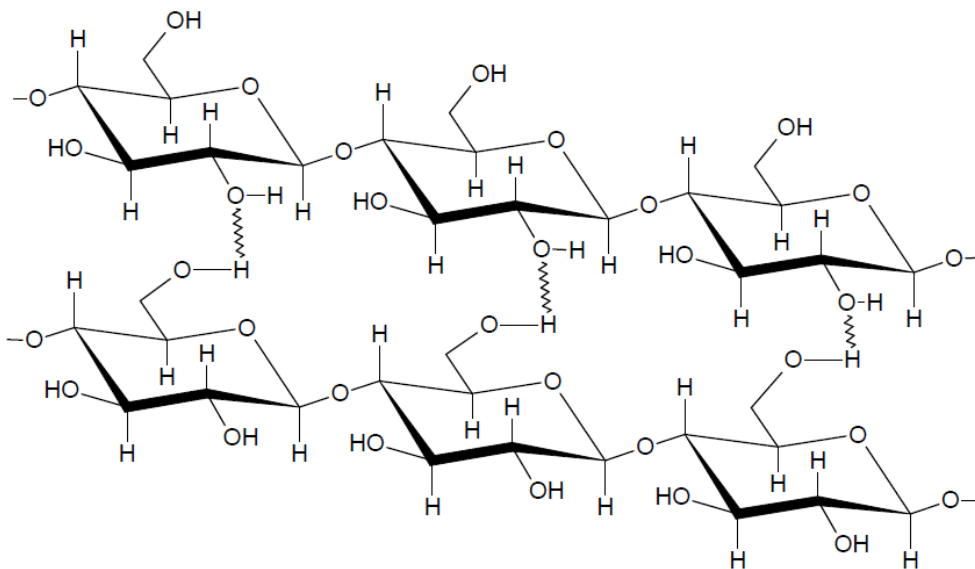


Figura 27. Struttura di una catena di cellulosa

All'interno di una microfibrilla di cellulosa è possibile distinguere zone cristalline e zone amorphe. Nelle prime la struttura è fitta e regolare grazie alla maggior presenza di legami a idrogeno, alla lunghezza delle fibre e al tipo di specie. Nelle seconde la struttura è disordinata e diradata, sono zone molto delicate nelle quali si concentrano la maggior parte di acqua, inquinanti e microrganismi.

3.2.8.2 Emicellulosa

L'emicellulosa costituisce dal 10% al 40% del peso secco del legno ed è presente nella parete cellulare e negli spazi lasciati liberi dalla cellulosa. Conferisce flessibilità ed elasticità al legno poiché in presenza di acqua causa un rigonfiamento con conseguente lubrificazione degli strati interni. Anch'essa è un polisaccaride ma, a differenza della cellulosa, ha una struttura molto ramificata (Figura 28) e un grado di polimerizzazione ridotto (150 - 200). Inoltre la catena dell'emicellulosa, oltre che da glucosio, è costituita anche da acido glucuronico e da altri

monosaccaridi tra cui aldosesi, come mannosio e galattosio, e aldopentosi, come xilosio e arabinosio (Figura 28).

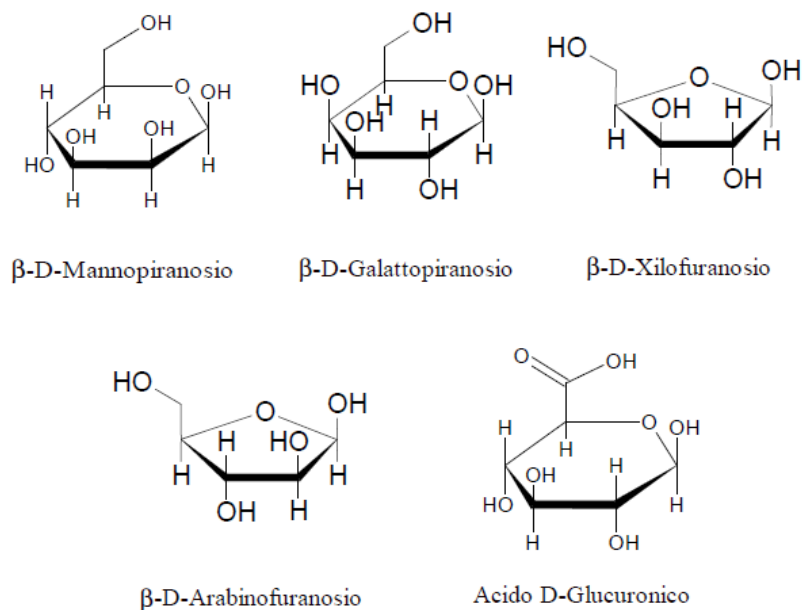


Figura 28. Strutture dei monosaccaridi costituenti l'emicellulosa

Infine, l'ulteriore differenza con la cellulosa risiede nella presenza di legami 1,3 β-glicosidici e 1,6 β-glicosidici oltre ai legami 1,4 β-glicosidici.

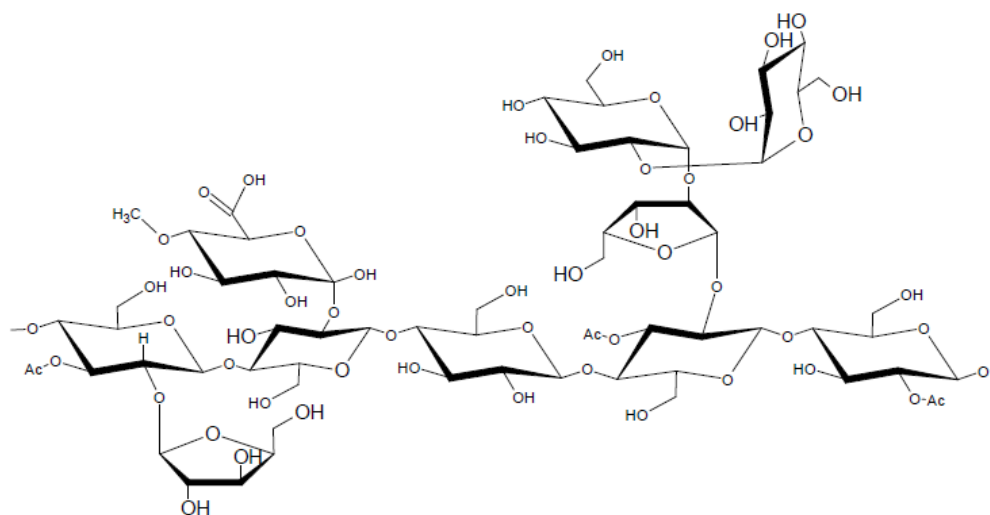


Figura 29. Struttura dell'emicellulosa

3.2.8.3 Lignina

La lignina è un polimero di struttura molto variabile ed irregolare (Figura 30), è situata nella parete bcellulare ed è il componente che differenzia le biomasse legnose da quelle non legnose.

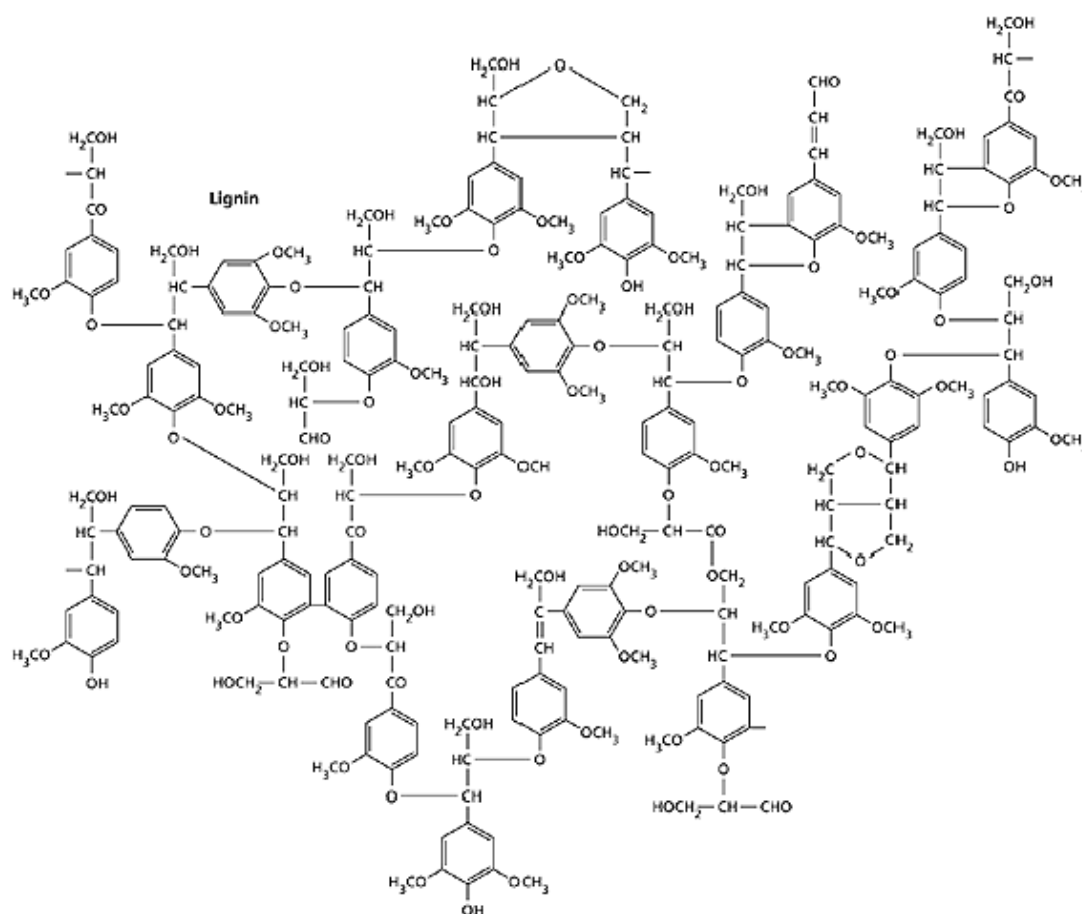


Figura 30. Esempio di struttura della lignina

Riduce la permeabilità all'acqua, compie un'azione adesiva tra le fibre vegetali e conferisce resistenza alla compressione e agli urti. Come già anticipato la struttura della lignina è molto incerta ma in linea di massima si ritiene che sia costituita fondamentalmente dalla sequenza di tre monomeri derivati da un particolare metabolismo dell'amminoacido fenilalanina: l'alcool cumarilico, l'alcool sinapilico e l'alcool coniferilico (Figura 31). Queste specie, dette monolignoli, in seguito a diversi processi di metossilazione producono rispettivamente p-idrossifenile, siringolo e guaiacolo (Figura 31).

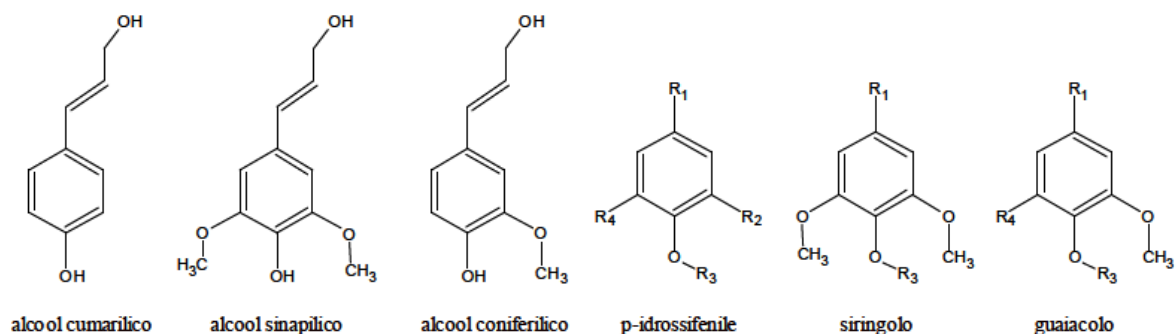


Figura 31. Monolignoli e derivati.

La struttura della lignina è ulteriormente complicata dalla presenza, seppur in misura minore, di altri monomeri di origine fenolica.

La polimerizzazione deidrogenativa dei tre monomeri principali provoca la formazione di due tipologie di strutture amorfe: la lignina hardwood e la lignina softwood. La prima è costituita prevalentemente da guaiacolo e siringolo e possiede una struttura più compatta fornita dal maggior numero di legami intra-molecolari dovuti alla presenza di gruppi metossilici; la seconda è costituita prevalentemente da guaiacolo con tracce di p-idrossifenile. Entrambe hanno un peso molecolare molto variabile nell'intorno di 20.000 u.m.a., la polimerizzazione può avvenire in seguito a reazioni tra monomero e oligomero (con legami β -O-4 e β -5(α -O-4)), a reazioni tra oligomero e oligomero (con legami 5-5 e 4-O-5) e a reazioni tra monomero e monomero (con legami β - β e β -1). In Figura 32 sono riportati alcuni dei principali legami polimerici che coinvolgono le specie costituenti la lignina.

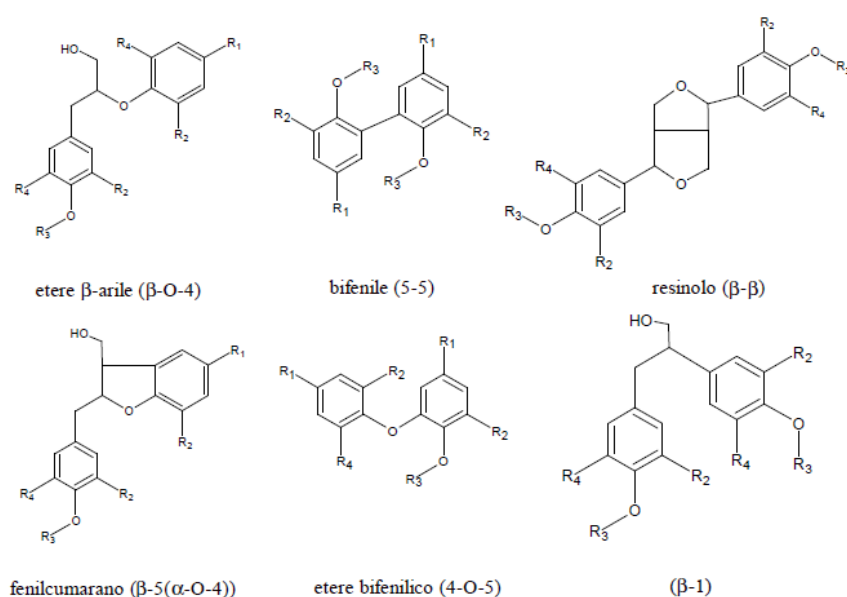


Figura 32. Principali legami polimerici

3.2.8.4 Frazione Plastica

La frazione plastica dei rifiuti contiene diversi polimeri, presenti in percentuali estremamente variabili; i più importanti sono polietilene, polipropilene, polistirene, polivinilcloruro e polietilentereftalato. Queste sostanze rappresentano circa l'85% della produzione di materie plastiche in Italia.

- Polietilene: è la più semplice e più utilizzata macromolecola tra le materie plastiche; da sola copre circa il 33% della produzione italiana di polimeri. Ha una struttura molto semplice data dal susseguirsi di monomeri etilenici. Può essere prodotto principalmente come HDPE e LDPE, ossia come polietilene ad alta e a bassa densità; la differenza nella struttura risiede nell'alta ramificazione delle catene del LDPE contro la scarsa presenza di ramificazioni dell'HDPE. I principali oggetti di polietilene che vengono gettati nella spazzatura sono tappi di bottiglia, sacchetti, rivestimenti di confezioni alimentari e flaconi per detersivi.

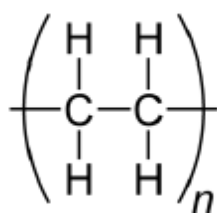


Figura 33. Monomero del polietilene

- Polipropilene: è un altro polimero molto diffuso, rappresenta circa il 25% della produzione italiana di materie plastiche. Può essere prodotto come polimero isotattico (tutti i gruppi metilici sono rivolti dalla stessa parte) o atattico (senza alcuna regolarità; industrialmente è poco richiesto). Viene utilizzato per la produzione di carte da regalo, fibre tessili e contenitori di vario tipo per uso domestico.

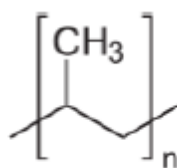


Figura 34. Monomero del polipropilene

- Polistirene: è un polimero di una certa importanza, copre il 7% circa della produzione italiana. Può essere prodotto in forma espansa e non; nel primo caso viene usato come materiale da imballaggio, isolante termico e per la produzione di caschi. Nel secondo trova molteplici usi domestici, tra cui la produzione bicchieri, posate e piatti di plastica.

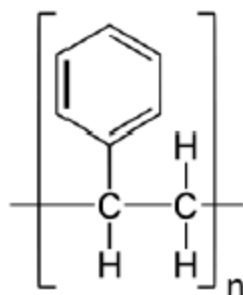


Figura 35. Monomero del polistirene

- Polivinilcloruro: copre il 13% della produzione italiana di materie plastiche. Il PVC è formato da monomeri di cloruro di vinile, un composto estremamente cancerogeno; inoltre la combustione e la decomposizione termica di PVC possono originare composti clorurati ritenuti dannosi per la salute (e.g. diossine). Le applicazioni più rilevanti sono la produzione di tubi per l'edilizia (ad esempio grondaie e tubi per acqua potabile) profili per finestra, pavimenti vinilici, pellicola rigida e plastificata per imballi e cartotecnica.

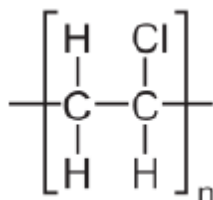


Figura 36. Monomero del polivinilcloruro

- Polietilentereftalato: è un polimero di importanza fondamentale, dal momento che la quasi totalità delle bottiglie per bevande è costituita da questo materiale. Produzioni secondarie ne prevedono l'utilizzo come materia prima per produrre film, tubi, contenitori ed etichette.

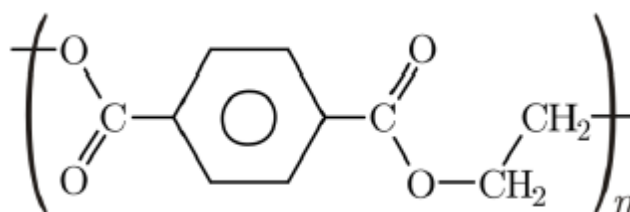


Figura 37. Monomero del polietilentereftalato

3.3 Analisi del CDR

La conoscenza della composizione qualitativa e quantitativa delle biomasse acquisisce primaria importanza nel momento in cui si vuole progettare un processo di conversione energetica in quanto ogni processo richiede una biomassa con determinate caratteristiche.

Tra le varie tipologie di analisi eseguibili su di una biomassa quelle più importanti sono le seguenti:

- analisi termogravimetrica;
- analisi calorimetrica
- analisi immediata (proximate analysis);
- analisi elementare (ultimate analysis).

3.3.1 Analisi Termogravimetrica

Uno degli strumenti più utili per l'analisi di un CDR è l'analisi termogravimetrica. Questa consiste nel riscaldamento del campione in atmosfera inerte; con l'aumentare della temperatura i componenti cambiano fase e degradano in composti chimicamente più semplici e più leggeri. In questo modo si riesce a registrare una perdita di peso nel tempo. Diagrammando il peso percentuale rimanente in funzione del tempo o della temperatura si possono ottenere svariate informazioni: a questa curva si accoppia spesso la derivata, che ha il vantaggio di registrare le variazioni di pendenza della perdita di peso sotto forma di picchi. Attraverso questa analisi è possibile determinare il contenuto di umidità, volatili, ceneri e carbonio fisso. L'umidità è stimata come perdita di peso durante la prima fase di riscaldamento in atmosfera inerte e generalmente è rappresentata come percentuale sul campione così come ricevuto in laboratorio (*“as received”*). Pertanto il suo valore è poco attendibile in quanto durante la fase di trasporto la biomassa potrebbe avere ceduto o assorbito altra acqua. I volatili sono una serie di sostanze organiche, per lo più gas combustibili, che vengono stimati come perdita di peso nella seconda fase di riscaldamento in atmosfera inerte.

In letteratura sono disponibili diversi lavori in questo ambito e tutti ottengono all'incirca gli stessi risultati, seppur sottolineando sfaccettature diverse di alcuni aspetti. Essenzialmente in tutti i testi studiati le analisi TGA mostrano l'andamento tipico mostrato in Figura 38 :

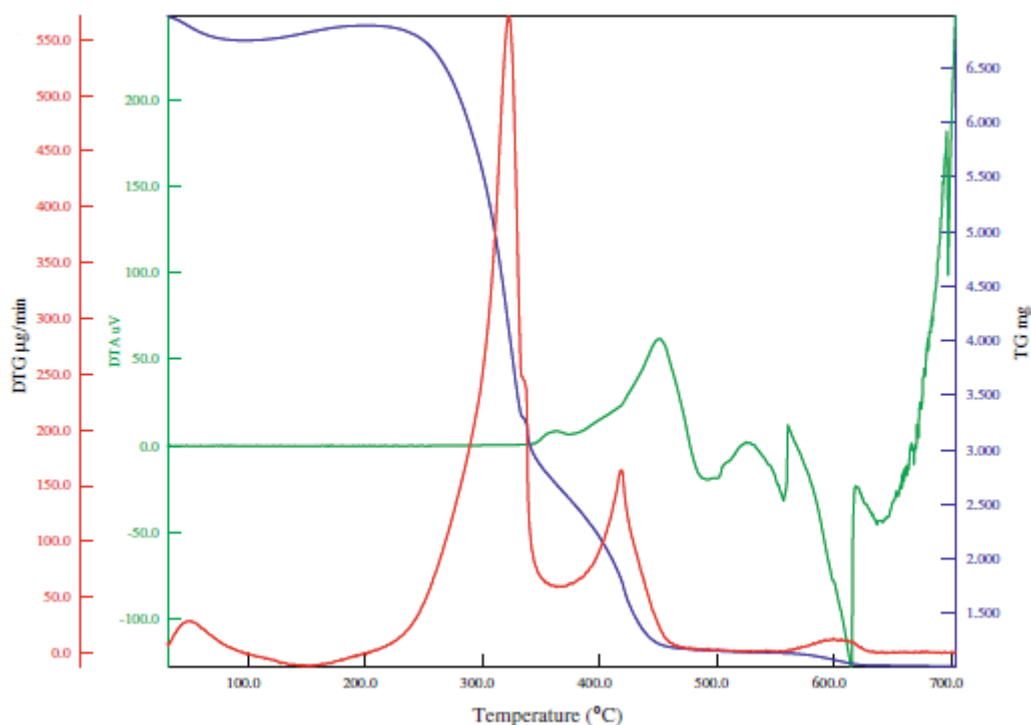


Figura 38. Profilo analisi TGA, Dalai, et al. (2009) [9]

Dal grafico sopra si ottengono molteplici informazioni: il tratto blu mostra la perdita di peso del campione durante l'analisi (TGA), il tratto rosso è il risultato della dTGA e riporta diverse informazioni che verranno commentate in seguito mentre il tratto verde riporta dei dati sulla resistenza elettrica del campione, ma per i nostri studi non serve.

L'analisi termogravimetrica, come anticipato, mostra come varia la massa del campione al variare della temperatura, in realtà l'asse delle ordinate è un riferimento temporale in quanto le prove TGA sono ottenute fissando una velocità di riscaldamento fissata [n K/s]. Si vede come la perdita di peso abbia 2 stadi fondamentali, riconducibili alle 2 pendenze principali della TGA una tra 250 e 350°C e l'altra tra 400 e 500 °C; inoltre si vede come a 600 °C il campione sia totalmente devolatilizzato.

L'analisi dTGA, invece, riporta informazioni sulle temperature di rilascio in corrispondenza della maggiore pendenza della curva TGA, e da un'idea sulla quantità di solido che si volatilizza (area del picco). I due intervalli di temperatura precedentemente indicati hanno un valore medio (temperatura di picco) che è riconducibile alle diverse specie in gioco.

Il CDR, come specificato in questo capitolo, sono costituiti principalmente da carta plastica materiale legnoso e rifiuti casalinghi. Nel lavoro di Cozzani *et al.* (1995) [19] viene effettuato uno studio delle analisi TGA dei diversi costituenti dei CDR presi singolarmente. L'obiettivo è cercare

di dimostrare come poter predire la composizione dei combustibili da utilizzare dalle analisi TGA di quelli che vengono definiti *componenti chiave* (carta, legno, PE, alfa-cellulosa) cercando di estrapolare il comportamento di un CDR dalla combinazione lineare dei comportamenti dei componenti chiave.

In quest'ottica sono stati paragonati i risultati delle TGA e dTGA di 4 diversi CDR e dei key component. La carta (paper) del campione è formata da giornali (in prevalenza) e carta per la stampa ed è costituita dall'80% di cellulosa e dal 20% di lignina; il legno (wood) è un mix di legno di pino e scarti di lavorazione del legno al 50% e è costituito dal 48% di cellulosa, il 20% di lignina e il 28% di emicellulosa; la plastica invece è costituita da polietilene puro, anche se nella realtà ci sono tracce di PET, PVC e PP che alterano in maniera esigua i picchi di temperatura delle analisi dTGA.

I campioni utilizzati hanno subito un trattamento di essiccamento per eliminare l'elevato contenuto di acqua nei CDR, inoltre sono stati ridotti in polveri per permettere la riproducibilità dei risultati minimizzando l'eterogeneità dei campioni, e limitando le resistenze diffusive si ottengono risultati confrontabili.

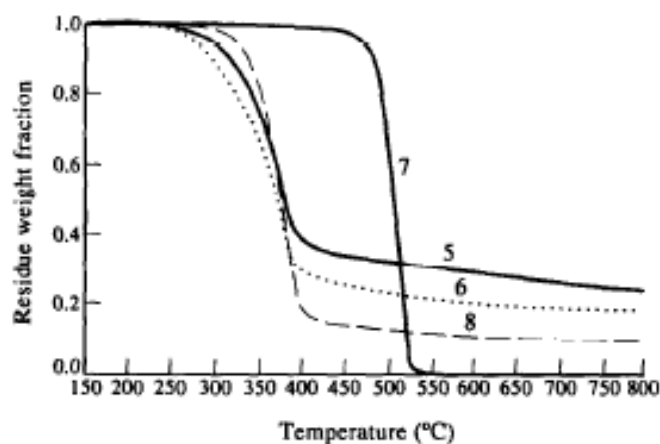


Figura 39. Componenti chiave: (5) Carta (6) Legno (7) PE (8) alfa-cellulosa. Cozzani, et al. (1995) [19]

La TGA dei componenti chiave riporta gli stessi risultati osservati precedentemente, ovvero che la perdita di peso avviene prevalentemente in due step: il primo a 350 °C e il secondo in un range tra 450-500 °C, riconducibili rispettivamente alla degradazione dei materiali legnosi (cellulose e lignine) (5-6-8) e il secondo ai materiali plastici (7).

. Risultati concordi sono stati ottenuti anche da Buah, et al. (2007) [15], in termini di range di temperature di devolatilizzazione e di dTGA. Tuttavia in questo lavoro è stata effettuata un'analisi di sensitività dei risultati delle TGA rispetto alle dimensioni del campione.

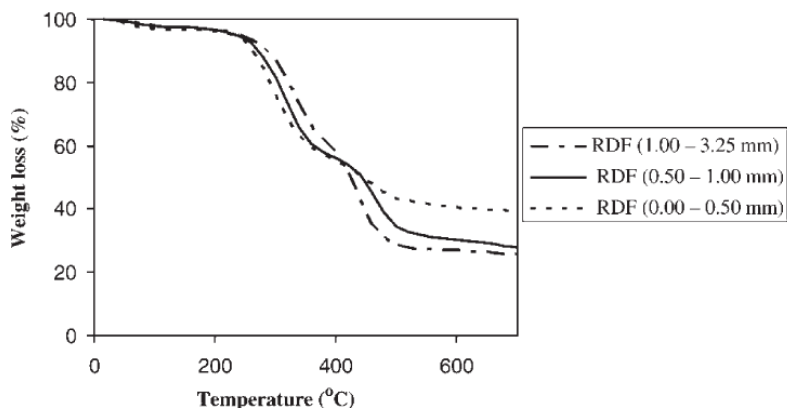


Figura 40. TGA Di pellet di CDR di diverse dimensioni Buah, et al. (2007) [15]

L'andamento globale è quello precedentemente individuato con 2 principali step di perdita di massa, il principale nel range 250-400 °C per i materiali cellulosidici e il secondo tra 350 e 550 °C per le materie plastiche. In questo secondo range devolatilizzano tutte le plastiche presenti con meccanismi simili (PS, PP, PE) mentre il PVC degrada in 2 stadi separati a temperature diverse. Il primo stadio consiste nel rilascio del cloro del PVC e avviene a temperature simili a quelle della degradazione della cellulosa, mentre il secondo stadio, cioè la demolizione della struttura idrocarburica della plastica avviene nello stesso range di temperatura degli altri polimeri. Osservando la TGA si vede come al crescere delle dimensioni del campione (diametro nominale medio) aumentino i tempi necessari alla devolatilizzazione del solido per l'aumento delle resistenze al trasporto di calore e materia mentre dall'analisi dTGA si vede come l'aumento di dimensione del campione porti a una maggiore temperature di rilascio gassoso.

Un ultimo lavoro che conferma quanto scritto sopra è quello di Casu *et al.* (2005) [20] che riporta i dati relativi a analisi TGA e dTGA su campioni di CDR dal diametro nominale di 0,2 mm (Figura 41).

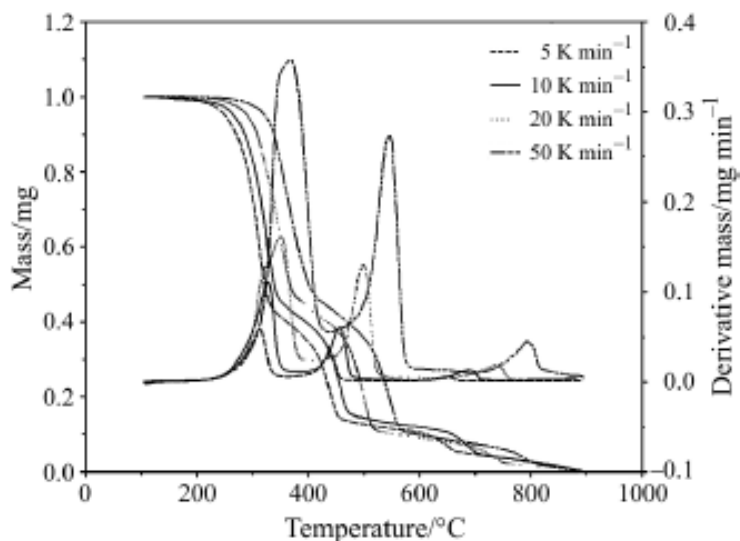


Figura 41. Curve TGA e dTGA di RDF a differenti velocità di riscaldamento Casu, et al. (2005) [20]

3.3.2 Analisi calorimetrica

Un altro metodo utilizzato per caratterizzare il CDR è la calorimetria differenziale a scansione (d.s.c.) Questa tecnica prevede l'inserimento di due crogioli in una fornace; uno dei due viene lasciato vuoto ed usato come riferimento. Una volta che l'apparecchiatura è pronta si scalda a velocità uniforme la camera: qualsiasi differenza di calore tra il campione ed il riferimento viene registrata da un sistema di termocoppie. Si ottiene così una curva di flusso di calore in funzione della temperatura; ogni picco corrisponde ad un evento esotermico o endotermico a seconda del riferimento considerato.

Confrontando simultaneamente i risultati delle analisi termogravimetriche e delle d.s.c. si ottengono informazioni relative all'endotermicità delle reazioni di devolatilizzazione occorse.

La Figura 42 mostra l'analisi d.s.c. corrispondente alla termo gravimetria riportata in Figura 39.

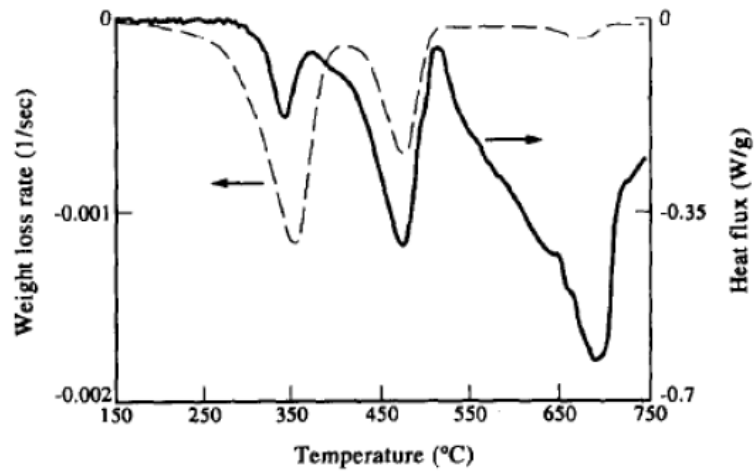
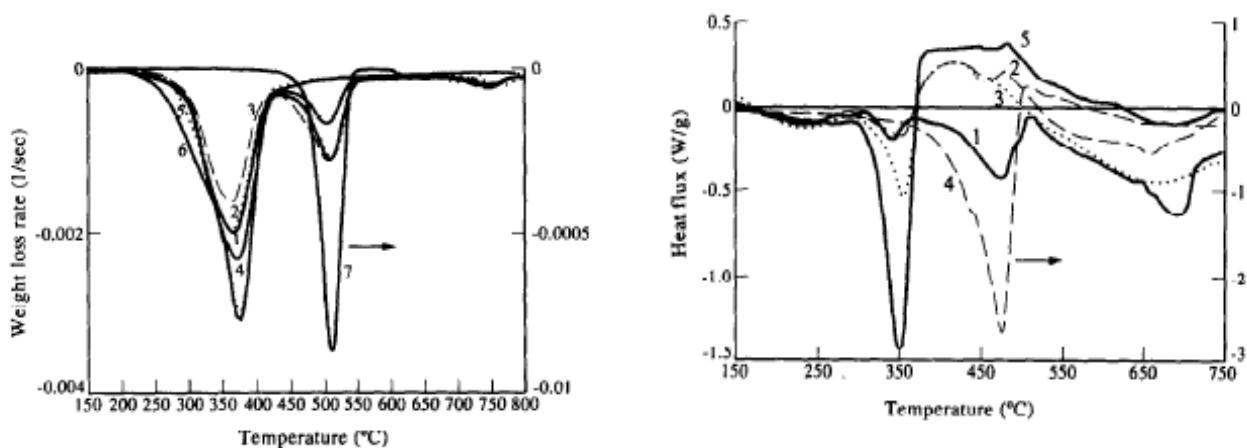


Figura 42. Tracciato d.s.c. (continuo) e dTG (tratteggiato) per un campione di RDF

I picchi della dTGA sono corrispondenti ai primi due picchi della d.s.c. e riconducibili alla devolatilizzazione dei materiali legnosi e plastici. In questo studio si vede anche un terzo picco nella d.s.c. in corrispondenza di temperature oltre i 600 °C che viene imputato alla degradazione del carbonato di calcio usato nell'industria cartacea.

Effettuando lo stesso tipo di confronto tra le analisi dTG e d.s.c. riferiti all'analisi suddivisa in componenti chiave :



(a)

(b)

Figura 43.(a) DTG (b) d.s.c. Cozzani, et al. (1995) [19]

Si evince che i CDR, costituiti da cellulosa lignina e plastica, mostrano due picchi che corrispondono ai picchi chiave cellulosidici e plastici, dunque è confermato che si può prevedere il comportamento dei CDR in funzione della composizione in termini di *componenti chiave*. Il comportamento delineato fino a questo punto mette in evidenza l'indipendenza del comportamento dei vari costituenti del CDR; questo dato è estremamente importante perché permette di valutare la complessità del fenomeno come somma di fenomeni relativamente più semplici ed indipendenti.

3.3.3 Analisi immediata

L'analisi immediata, o "*proximate analysis*", è una tecnica di analisi termogravimetrica durante la quale si misura la progressiva perdita di peso del campione sottoposto, prima, ad una fase di riscaldamento in atmosfera inerte (He o N₂) e, poi, ad una fase di combustione (aria o O₂). Attraverso questa analisi (Tabella 7) è possibile determinare il contenuto di umidità, volatili, ceneri e carbonio fisso. L'umidità è stimata come perdita di peso durante la prima fase di riscaldamento in atmosfera inerte e generalmente è rappresentata come percentuale sul campione così come ricevuto in laboratorio ("*as received*"). I volatili sono una serie di sostanze organiche, per lo più gas combustibili, che vengono stimati come perdita di peso nella seconda fase di riscaldamento in atmosfera inerte. Le ceneri sono calcolate come peso residuo dopo la fase di combustione. Il carbonio fisso, infine, è stato ricavato per differenza dai precedenti valori:

$$Fisso(\%_{umido}) = 100 - H_2O(\%_{umido}) - Volatili(\%_{umido}) - Ceneri(\%_{umido}) \quad (3.3)$$

In letteratura sono presenti casi in cui le quantità percentuali sono riferite alla massa secca e casi in cui invece sono riferiti alla massa umida.

Tabella 7. Analisi immediata di campioni di CDR. (*) Calcolati sulla massa secca.

| | Umidità | Ceneri | Volatili | C Fisso |
|---------------------------|---------|--------|----------|---------|
| Carta [21] | 4 | 11.2 | 76 | 12.8 |
| Legno [21] | 7 | 1.9 | 81.8 | 16.3 |
| PE [21] | 0 | 0.2 | 99.7 | 0.1 |
| RDF pellet [13] | 14.4 | 2.5 | 71.6 | 11.5 |
| RDF Italia [9] | 2.91 | 0.73 | 77 | 19.36 |
| RDF Milano [9] | 9.11 | 1.05 | 73.83 | 16.01 |
| RDF-A [14] | 3.57 | 9.84 | 73.48 | 13.11 |
| RDF-B [14] | 11.1 | 12.5 | 72.5 | 3.9 |
| RDF pellet [15] | 4 | 17 | 64 | 15 |
| RDF Italy [21] | 0 | 13.5 | 79.66 | 6.84 |
| RDF Korea [22] | 11.81 | 13.35 | 71.01 | 3.83 |
| RDF A [17] | 3.7 | 18.9 | 67.6 | 9.8 |
| RDF B [17] | 1.7 | 17.7 | 73.6 | 7 |
| RDF C [17] | 19.7 | 20.4 | 49.1 | 10.8 |
| RDF a [19](*) | 4 | 12.3 | 77.8 | 9.9 |
| RDF b [19] (*) | 4.5 | 11.6 | 73.4 | 15 |
| RDF c [19] (*) | 15.5 | 11.4 | 68.1 | 20.5 |
| RDF d [19] (*) | 4 | 10.4 | 76.4 | 13.1 |
| Dairy Biomass [23] | 25.26 | 14.95 | 46.84 | 12.95 |

3.3.4 Analisi elementare

Fornisce la composizione della biomassa in termini atomici, in particolar modo per C, H, O, N, S, Cl, F e Br.

Tabella 8. Analisi elementare di alcuni CDR. (*)Base secca.

| | C | H | O | N | S | Cl | Base |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-------------|
| Carta [21] | 40.54 | 5.63 | 53.72 | 0.11 | 0 | Tracce | Secca |
| Legno [21] | 45.89 | 5.91 | 48.2 | 0 | 0 | Tracce | Secca |
| PE [21] | 84.55 | 15.45 | Tracce | 0 | 0 | Tracce | Secca |
| RDF a [19](*) | 52.46 | 7.77 | 38.51 | 1.26 | 0 | Tracce | Secca |
| RDF b [19] (*) | 54.64 | 8.6 | 35.75 | 0.68 | 0.11 | 0.23 | Secca |
| RDF c [19] (*) | 46.05 | 7.56 | 43.91 | 1.02 | 0.68 | 0.79 | Secca |
| RDF d [19] (*) | 48.25 | 6.66 | 43.56 | 0.87 | 0.11 | 0.55 | Secca |
| RDF [16] | 38.4 | 5.6 | 37.3 | 1.3 | 0.1 | 0.1 | Umida |
| RDF Italia [9] | 46.7 | 6.2 | 44.1 | 1.2 | 0.5 | 0 | Secca |
| RDF Milano [9] | 44 | 5.7 | 47.2 | 1.4 | 0.7 | 0 | Secca |
| RDF-A [14] | 46.6 | 6.8 | 34.51 | 1.28 | 0.13 | 1.08 | Umida |
| RDF-B [14] | 41.7 | 5 | 36.3 | 0.75 | 0.17 | 1 | Umida |
| RDF pellet [15] | 40 | 6.9 | 52.4 | 0.6 | 0.1 | | Secca |
| RDF Italy [21] | 48.78 | 7.76 | 29.22 | 0.74 | 0 | 0 | Umida |
| RDF Korea [22] | 56.8 | 8.38 | 29.9 | 0.54 | 0 | 0 | Umida |
| RDF A [17] | 61.2 | 8.2 | 26.6 | 1.33 | 0.2 | 2.5 | Umida |
| RDF B [17] | 69.1 | 7.4 | 19.6 | 1.9 | 0.3 | 1.7 | Umida |
| RDF C [17] | 57.4 | 3.8 | 36.8 | 0 | 0.2 | 1.8 | Umida |
| Dairy Biomass [23] | 32.27 | 3.1 | 19.1 | 1.9 | 0.42 | 0 | Umida |
| RDF Baggio [24] | 51.58 | 5.9 | 42.44 | 0.08 | 0 | 0 | Secca |

CAPITOLO IV

MODELLI CINETICI DI DEVOLATILIZZAZIONE

4.1 Premessa

Il degrado termico di un CDR prevede, dopo un iniziale essiccamento, una fase di pirolisi seguita da una fase di gassificazione o, eventualmente, di combustione (a seconda della quantità di aria alimentata).

Tale degrado, nella realtà, interesserebbe un elevato numero di composti e reazioni differenti, troppo grande per pensare di sviluppare un modello cinetico dettagliato in grado di descrivere ogni singolo aspetto del processo. Pertanto si è optato per l'utilizzo di un modello cinetico che introducesse un adeguato livello di semplificazione (Di Blasi [25])

Per prima cosa è stata assunta la frazione organica come composta da acqua, cellulosa, emicellulosa e lignina, mentre la parte plastica è stata descritta considerando unicamente polietilene, ipotesi che è praticamente sempre applicabile in quanto le altre materie plastiche in parte vengono riciclate (PET), ed in parte sono rimosse in quanto la loro combustione risulta tossica (PVC).

Il modello qui proposto, prevede inizialmente la valutazione della cinetica di devolatilizzazione dei singoli componenti, e successivamente la loro combinazione, con lo scopo di ottenere un composto surrogato che rappresenti in modo fedele il CDR comunemente utilizzato (Ranzi *et al.* [26] e Hosoya *et al.* [27]). Queste assunzioni prevedono quindi che le cinetiche dei singoli composti siano del tutto indipendenti le une dalle altre. Altra ipotesi semplificativa è che dal reattore escano due fasi: una gassosa, la cui composizione è analizzata in dettaglio, ed una solida. Non viene considerata

la fase liquida, incompatibile con le alte temperature, in quanto i “tar” che la costituiscono risultano essere in fase gassosa.

All’interno del modello cinetico vengono introdotti degli pseudocomponenti che consentono di rappresentare più composti diversi e di ridurre il numero di reazioni da analizzare.

Le classi di composti che vengono presi in considerazione sono:

- specie molecolari: vengono riportate direttamente con la loro formula;
- specie pesanti: sono gli pseudocomponenti, rappresentano sia la struttura iniziale della biomassa che i composti intermedi della struttura evolvente;
- gruppi funzionali: sono legati al residuo carbonioso e sono in grado di descrivere il rilascio di CO₂, CO e H₂ (il nome dei gruppi funzionali legati al residuo carbonioso è preceduto dalla lettera G).

Il modello cinetico relativo alla devolatilizzazione del solido, coerentemente ad una termogravimetria dinamica, prevede un’iniziale formazione di char seguita da una fase di depolimerizzazione dei componenti principali la quale porta alla formazione di una matrice solido-liquida detta metaplasto (nel modello cinetico è schematizzato come il monomero/oligomero del componente principale, ancora in fase solida). Successivamente si verifica una competizione tra la vaporizzazione, per rilasciare progressivamente specie in fase gas con formazione di char, e un’ulteriore de-polimerizzazione / vaporizzazione che porta alla formazione del monomero in fase gas. La successiva gassificazione e/o combustione coinvolge reazioni omogenee per le specie in fase gas e reazioni eterogenee per il char.

In definitiva il modello cinetico analizzato prende in considerazione, per la fase solida, 19 reazioni apparenti irreversibili che coinvolgono 38 specie differenti, le cinetiche sono tutte del primo ordine e dipendenti dalle concentrazioni dei soli reagenti. Per il char, invece, si sfruttano 3 reazioni con cinetiche di ordine inferiore a 1 (rispetto all’ossidante) e dipendenti dalla concentrazione del solo O₂.

Nelle espressioni delle costanti cinetiche, esposte nei paragrafi successivi, le energie di attivazione saranno espresse in kcal/kmol mentre i fattori pre-esponenziali in s⁻¹.

4.2 Modelli cinetici dei singoli componenti

4.2.1 Modello di devolatilizzazione della cellulosa

Il degrado termico della cellulosa coinvolge radicali liberi e avviene in fase liquida. A bassa temperatura avviene una disidratazione con formazione di legami C-O-C intermolecolari con, conseguenti, ramificazioni e reticolazioni che portano alla formazione del residuo carbonioso. La principale reazione coinvolta nel degrado termico della cellulosa è la depolimerizzazione della catena (Figura 44) con formazione di levoglucosano (LVG):

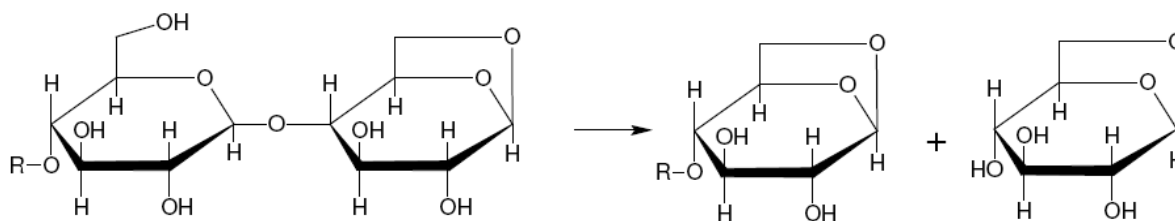


Figura 44. Depolimerizzazione della cellulosa.

Il levoglucosano rappresenta il principale costituente del tar (sostanze volatili condensabili). Lo stadio cineticamente limitante è la successiva vaporizzazione del tar poiché possiede una temperatura di ebollizione di 260 °C.

A temperature superiori ai 230 °C avviene un processo radicalico dove la reazione di inizio catena è la rottura dei legami C-OH. In seguito, attraverso reazioni di β -scissione con rottura dei legami C-C e a reazioni radicaliche parallele alla disidratazione, si ha la formazione di idrossiacetaldeide (HAA), gliossale (GLYOX), metanolo (CH₃OH), formaldeide (CH₂O), acetaldeide (C₂H₄O), propanaldeide (C₃H₆O), CO, CO₂, CH₄ e H₂O. Inoltre si nota la formazione di una quantità significativa di 5-idrossimetilfurfurale (HMFU). Mentre i macroradicali della fase liquida propagano la catena radicalica con addizioni sui legami insaturi C-C, reazioni di cross-linking e successiva formazione di char (residuo carbonioso). In Figura 45 viene riportato uno schema di sintesi riguardante la devolatilizzazione della cellulosa.

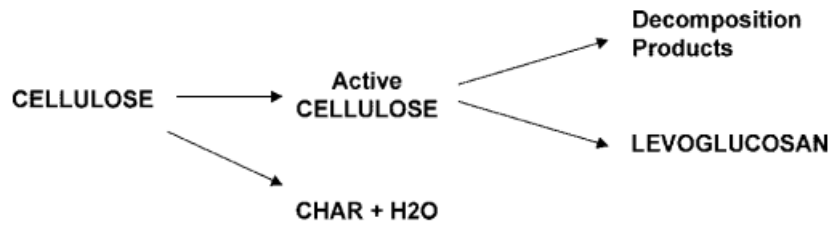


Figura 45. Devolatilizzazione della cellulosa

In particolare, le reazioni che coinvolgono la cellulosa e le relative costanti cinetiche sono riassunte in Tabella 9

Tabella 9. Schema cinetico semplificato di degrado della cellulosa [28]

| Reazioni | Costanti Cinetiche [s ⁻¹] |
|--|--|
| CELL → CELLA | $k = 8 \times 10^{13} \exp(-46000/RT)$ |
| CELLA → 0.95 HAA + 0.25 GLYOX + 0.2 C2H4O + 0.25 HMFU + 0.2 C3H6O + 0.16 CO2 + 0.23 CO + 0.9 H2O + 0.1 CH4 + 0.61 CHAR | $k = 1 \times 10^9 \exp(-30000/RT)$ |
| CELLA → LVG | $k = 4 \times T \exp(-10000/RT)$ |
| CELL → 0.5 H2O + 6 CHAR | $k = 8 \times 10^7 \exp(-32000/RT)$ |

Eseguendo delle analisi termogravimetriche sul medesimo campione di cellulosa, ma operando a velocità di riscaldamento differenti, si possono notare delle sostanziali differenze nella composizione dei prodotti ottenuti. In Tabella 10 viene fornito un esempio di quanto appena detto:

Tabella 10. Distribuzione dei prodotti derivanti dal degrado della cellulosa (frazione massiva).[28]

| | 1 °C / min | 1000 °C / min |
|--|------------|---------------|
| H₂ | 0.0000 | 0.0003 |
| H₂O | 0.0725 | 0.0408 |
| CO | 0.0003 | 0.0046 |
| CO₂ | 0.0014 | 0.0180 |
| CH₃CHO | 0.0014 | 0.0187 |
| C₂H₂O₂ | 0.0023 | 0.0308 |
| HAA | 0.0054 | 0.0707 |
| HMFU | 0.0039 | 0.0516 |
| LVG | 0.8534 | 0.7087 |
| C₃H₆O | 0.0020 | 0.0266 |
| CHAR | 0.0572 | 0.0292 |

Innanzitutto all'aumentare della velocità di riscaldamento si nota un aumento delle percentuali di tutti i composti a scapito del levoglucosano che, comunque, rimane il più abbondante in tutti i casi. Il residuo solido diminuisce in quanto operando a temperature più alte è possibile volatilizzare molta più sostanza. L'idrossiacetaldeide è la specie che aumenta in modo più marcato, questo prova il fatto che tale composto deriva direttamente dalla decomposizione della cellulosa e non da reazioni consecutive alla formazione del levoglucosano.

4.2.2 Modello di devolatilizzazione dell'emicellulosa

L'emicellulosa si comporta in modo molto differente dalla cellulosa: il suo degrado termico inizia a temperature inferiori ed è maggiormente interessato a reazioni di reticolazione e disidratazione che portano alla formazione del residuo carbonioso. Come già evidenziato nei capitoli precedenti l'emicellulosa è costituita anche da monosaccaridi differenti dal glucosio, pertanto i prodotti della devolatilizzazione sono molto diversi da quelli ottenuti dalla cellulosa. Per semplicità, nel modello cinetico l'emicellulosa viene considerata come un polimero lineare avente come unità base lo xilosio (Figura 46).

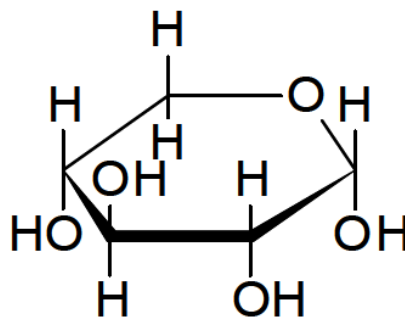


Figura 46. Unità base dell'emicellulosa (xiliosio).

La decomposizione avviene tra i 250 °C e i 400 °C passando per la formazione di due composti, denominati HCE1 e HCE2, che rappresentano gli pseudocomponenti intermedi di reazione nella matrice solida i quali, successivamente, subiscono processi di vaporizzazione e degradazione. Il rilascio finale di H₂, CO e CO₂ è dovuto agli intermedi G{H₂}, G{CO} e G{CO₂}.

In Tabella 11 vengono riportate le reazioni con le relative costanti cinetiche che coinvolgono l'emicellulosa.

Tabella 11. Schema cinetico semplificato di degrado dell'emicellulosa.

| Reazioni | Costanti Cinetiche [s ⁻¹] |
|---|---|
| HCELL → 0.4 HCE1 + 0.6 HCE2 | $k = 1 \times 10^{10} \times \exp(-31000/RT)$ |
| HCE1 → 0.75 G{H ₂ } + 0.8 CO ₂ + 1.4 CO + 0.5 CH ₂ O + 0.25 CH ₃ OH + 0.125 C ₂ H ₅ OH + 0.625 CH ₄ + 0.125 H ₂ O + 0.25 C ₂ H ₄ + 0.675 CHAR | $k = 3 \times 10^9 \times \exp(-27000/RT)$ |
| HCE1 → XYLAN | $k = 3 \times T \times \exp(-11000/RT)$ |
| HCE2 → 0.2 CO ₂ + 0.5 CH ₄ + 0.25 C ₂ H ₄ + 0.8 G{CO ₂ } + 0.8 G{COH ₂ } + 0.7 CH ₂ O + 0.25 CH ₃ OH + 0.125 C ₂ H ₅ OH + 0.125 H ₂ O + CHAR | $k = 2 \times 10^9 \times \exp(-33000/RT)$ |

In Tabella 12 vengono riportati i prodotti previsti per la decomposizione dell'emicellulosa:

Tabella 12. Distribuzione dei prodotti derivanti dal degrado dell'emicellulosa.

| | 5 °C / min | 80 °C / min |
|-------------------------------------|------------|-------------|
| H₂ | 0.0213 | 0.0255 |
| H₂O | 0.952 | 0.0970 |
| CO | 0.1910 | 0.1736 |
| CO₂ | 0.1402 | 0.1758 |
| CH₂O | 0.0791 | 0.0912 |
| CH₃OH | 0.0422 | 0.0487 |
| C₂H₅OH | 0.0303 | 0.0350 |
| Xilosio | 0.2207 | 0.1138 |
| CHAR | 0.1799 | 0.2424 |

4.2.3 Modello cinetico di devolatilizzazione della lignina

Il degrado termico della lignina è caratterizzato dalla presenza di intermedi di reazione di natura fenolica. L'elevata stabilità dei radicali fenolici condiziona fortemente la formazione del residuo carbonioso. A 400 °C viene ultimato il rilascio delle sostanze volatili mentre CO e H₂ vengono rilasciati a temperature superiori.

Data la difficoltà di rappresentare la lignina attraverso un'unica struttura di riferimento si è preferito descriverla come insieme di tre unità di riferimento più piccole (vedi Figura 47): **LIG-C** (C₁₅H₁₄O₄, più ricca in carbonio), **LIG-O** (C₁₆H₁₀O₆(OCH₃)₄, più ricca in ossigeno) e **LIG-H** (C₁₇H₁₃O₄(OCH₃)₅, più ricca in idrogeno).

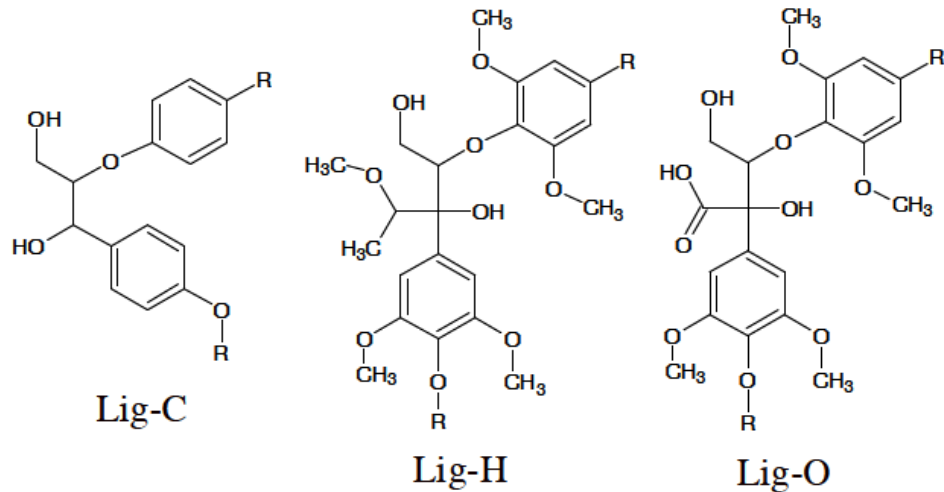


Figura 47. Strutture di riferimento per il componente lignina.

Tali unità sono delle molecole fittizie prese come riferimento nel corso di questa trattazione allo scopo di mettere a punto un sistema efficiente per la caratterizzazione della biomassa. Sono dei derivati dell'etere β -arile che è il composto in grado di giustificare circa il 60% dei legami presenti nella struttura della lignina

Lo schema cinetico analizza separatamente il degrado delle tre specie per poi unire i contributi: LIG-H e LIG-O liberano gas formando il medesimo pseudocomponente LIG_{OH} mentre la LIG-C forma lo pseudo componente LIG_{CC}. Successivamente i due pseudocomponenti liberano sostanze volatili trasformandosi in char o nel nuovo pseudocomponente LIG il quale a sua volta completa il rilascio di sostanze volatili trasformandosi in char (Figura 48).

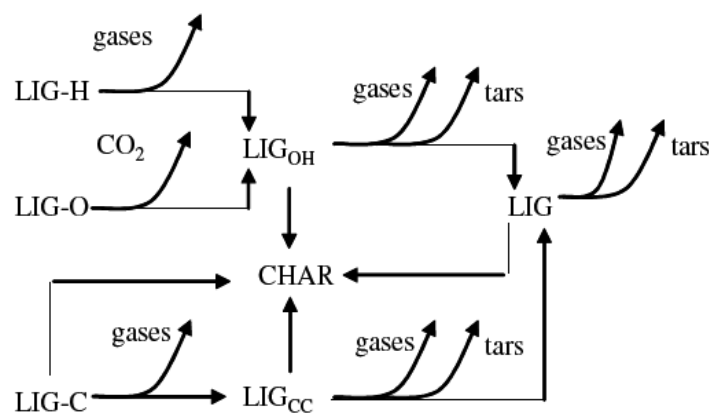


Figura 48. Decomposizione della lignina.[29]

Le reazioni che coinvolgono la lignina sono riassunte in Tabella 13.

Tabella 13 . Schema cinetico semplificato del degrado della lignina.

| Reazioni | Costanti Cinetiche [s ⁻¹] |
|---|---|
| LIG-C → 0.35 LIG _{CC} + 0.1 COUMARYL + 0.08 FENOL + 0.41 C ₂ H ₄ + H ₂ O + 0.495 CH ₄ + 0.32 CO + G{COH ₂ } + 5.735 CHAR | $k = 4 \times 10^{15} \times \exp(-48500/RT)$ |
| LIG-H → LIG _{OH} + C ₃ H ₆ O | $k = 2 \times 10^{13} \times \exp(-37500/RT)$ |
| LIG-O → LIG-OH + CO ₂ | $k = 1 \times 10^9 \times \exp(-25500/RT)$ |
| LIG _{CC} → 0.3 COUMARYL + 0.2 FENOL + 0.35 C ₃ H ₄ O ₂ + 0.7 H ₂ O + 0.65 CH ₄ + 0.6 C ₂ H ₄ + G{COH ₂ } + 0.8 G{CO} + 6.4 CHAR | $k = 5 \times 10^6 \times \exp(-31500/RT)$ |
| LIG _{OH} → LIG + H ₂ O + CH ₃ OH + 0.45 CH ₄ + 0.2 C ₂ H ₄ + 1.4 G{CO} + 0.6 G{COH ₂ } + 0.1 G{H ₂ } + 4.15 CHAR | $k = 3 \times 10^8 \times \exp(-30000/RT)$ |
| LIG → FE2MACR | $k = 8 \times T \times \exp(-12000/RT)$ |
| LIG → H ₂ O + 0.5 CO + 0.2 CH ₂ O + 0.4 CH ₃ OH + 0.2 C ₂ H ₄ O + 0.2 C ₃ H ₆ O + 0.6 CH ₄ + 0.65 C ₂ H ₄ + G{CO} + 0.5 G{COH ₂ } + 5.5 CHAR | $k = 1.2 \times 10^9 \times \exp(-30000/RT)$ |

Di seguito sono riportate le strutture di alcune specie gassose rilasciate durante il degrado della lignina (Figura 49).

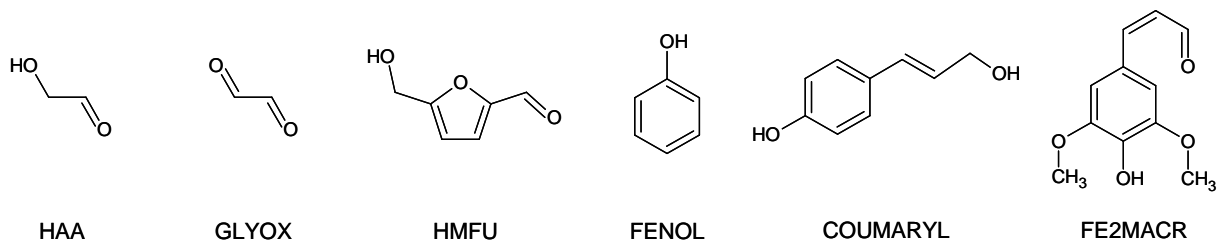


Figura 49. Struttura di alcuni composti in fase gas

4.2.4 Modello cinetico di devolatilizzazione del polietilene

Il meccanismo di degrado termico del polietilene è a catena radicalica; lo schema cinetico prevede la formazione di una grande quantità di specie, dovuta alla rottura casuale di un legame nella catena polimerica. Risulta quindi difficile fornire uno schema esaustivo delle possibili reazioni; è più semplice invece individuare un numero contenuto di reazioni generalizzabili alle diverse specie per ottenere delle composizioni uscenti coerenti con la realtà.

Tramite le analisi termogravimetriche si è appurato che tali reazioni prendono luogo a temperature elevate e richiedono una elevata energia di attivazione. Una volta raggiunta la temperatura adatta alla sua devolatilizzazione il polimero libera i monomeri che lo compongono, che al più condensano prima di passare in fase gas (BUT12, normal butene). Nella tabella seguente vengono riportati la reazione di decomposizione e la sua costante cinetica.

Tabella 14. Schema cinetico lumped polietilene

| Reazione | Costanti Cinetiche |
|--|--|
| $PE \rightarrow 0.5 C_2H_4 + 0.25 BUT12$ | $k = 4 \times 10^{15} \exp(-60540/RT)$ |

4.2.5 Rilascio delle specie in fase condensata

Per quanto riguarda la fase condensata, le specie fittizie introdotte non hanno lo scopo di descrivere in modo semplificato qualche specie realmente esistente ma hanno l'obiettivo di ritardare il rilascio di CO, CO₂ e H₂, in modo che si possano ottenere risultati coerenti tra il modello qui proposto e le prove termo gravimetriche di convalida.

Tabella 15. Schema cinetico dei rilasci dalla fase condensata alla fase gassosa.

| Reazioni | Costanti Cinetiche [s ⁻¹] |
|--|---|
| G{CO ₂ } → CO ₂ | $k = 1 \times 10^5 \times \exp(-24000/RT)$ |
| G{CO} → CO | $k = 1 \times 10^{13} \times \exp(-50000/RT)$ |
| G{COH ₂ } → CO + H ₂ | $k = 5 \times 10^{11} \times \exp(-65000/RT)$ |
| G{H ₂ } → H ₂ | $k = 5 \times 10^{11} \times \exp(-75000/RT)$ |

4.2.6 Combustione e gassificazione del char

Per quanto riguarda il char, le reazioni di combustione e gassificazione sono riassunte in (Tabella 16)

Tabella 16. Schema cinetico e velocità di reazione del CHAR.[30, 31]

| Reazioni | Velocità di reazione [kmol m ⁻³ K ⁻¹] |
|---|---|
| CHAR + O ₂ → CO ₂ | $R = 5.7 \times 10^9 \times \exp(-38200/RT) [\text{CHAR}] [\text{O}_2]^{0.78}$ |
| CHAR + 0.5 O ₂ → CO | $R = 5.7 \times 10^{11} \times \exp(-55000/RT) [\text{CHAR}] [\text{O}_2]^{0.78}$ |
| CHAR + 0.5 H ₂ O → CO + H ₂ | $R = 7.9 \times 10^9 \times \exp(-52000/RT) [\text{CHAR}] [\text{H}_2\text{O}]^{0.7}$ |

4.3 Modello cinetico di pirolisi e combustione della fase gas

Il modello cinetico adottato per la descrizione delle reazioni che avvengono nella fase gassosa del gassificatore è, come già anticipato, un modello dettagliato. Poiché la realizzazione, lo studio e la convalida di tale modello sono stati oggetto di lavori precedenti (Ranzi *et al.* [32]), nel corso di questo paragrafo ci si limiterà soltanto ad una sua breve descrizione.

Questo modello è in grado di descrivere reazioni di pirolisi e ossidazione di miscele di combustibili gassosi e liquidi. Il modello è stato costruito seguendo una tecnica di modularità: inizialmente è stato definito un meccanismo dettagliato principale che coinvolge le specie più importanti, per le quali sono stati introdotti gli opportuni parametri cinetici, in seconda battuta sono stati introdotti tutti gli altri componenti con le relative equazioni. In questo modo, una volta stabilito lo schema principale, aggiungere nuove specie e reazioni è molto semplice poiché è sufficiente definire la propagazione iniziale e la decomposizione verso i prodotti finali o gli intermedi.

Per dare un esempio di questo approccio si fa riferimento al modello GRI - Mech, disponibile sul web [33], e in grado di descrivere l'ossidazione a bassa ed alta temperatura del metano e del gas naturale. La modularità consente di estendere questo modello in modo molto semplice anche ad altre problematiche come la cinetica di formazione degli NO_x, al fine della combustione questo sotto-sistema di reazioni è trascurabile. Tuttavia, se l'obiettivo fosse la corretta stima degli NO_x

prodotti sarebbe necessaria la precisa valutazione di un elevato numero radicali considerati nel meccanismo principale.

Trattandosi di un modello dettagliato, il numero di specie e di reazioni coinvolte è sensibilmente superiore rispetto a quello precedente. Tuttavia è stato comunque necessario introdurre delle semplificazioni, scelte accuratamente in modo da conservare la coerenza con l'obiettivo finale di questo modello. Una delle più importanti semplificazioni adottate è la rappresentazione di un elevato numero di composti reali con un numero selezionato di specie equivalenti (per esempio la descrizione degli isomeri degli idrocarburi a lunga catena). Di conseguenza anche le reazioni elementari che coinvolgono tali specie reali sono state raggruppate in reazioni equivalenti.

Tabella 17. Principali reazioni di scissione radicalica in fase gas [32].

| Reactions | A | Eatt | Reactions | A | Eatt |
|--|-------------------|--------|---|---------------------|--------|
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$ | $3 \cdot 10^{16}$ | 83000. | $\text{CH}_3(\text{CO})_2\text{CH}_3 \leftrightarrow 2\text{CH}_3\text{CO}$ | $1 \cdot 10^{16}$ | 72000. |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$ | $3 \cdot 10^{16}$ | 93000. | Rfuran > $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{CO}$ | $1 \cdot 10^{13}$ | 38000. |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ | $1 \cdot 10^{13}$ | 59000. | Rfuran > $\text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}$ | $1 \cdot 10^{13}$ | 43000. |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ | $1 \cdot 10^{13}$ | 59000. | HMFU $\leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ | $5 \cdot 10^{12}$ | 59000. |
| $\text{HAA} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO}$ | $3 \cdot 10^{16}$ | 82000. | HMFU > Furfural + $\text{H} + \text{HCO}$ | $2 \cdot 10^{16}$ | 79000. |
| $\text{HAA} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$ | $5 \cdot 10^{12}$ | 60000. | LVG > $\text{HAA} + \text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{OH} + \text{HCO}$ | $2.5 \cdot 10^{16}$ | 85000. |
| Glyoxal $\leftrightarrow \text{HCO} + \text{HCO}$ | $3 \cdot 10^{16}$ | 71000. | LVG > $\text{OH} + \text{OH} + \text{CH}_3(\text{CO})_2\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CO}$ | $2.5 \cdot 10^{16}$ | 88000. |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | $2 \cdot 10^{16}$ | 86000. | LVG > $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | $2.5 \cdot 10^{12}$ | 60000. |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{OH}$ | $2 \cdot 10^{16}$ | 82000. | LVG > $\text{HMFU} + 2. \text{H}_2\text{O}$ | $2.5 \cdot 10^{12}$ | 60000. |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ | $1 \cdot 10^{13}$ | 59000. | $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 > \text{HMFU} + \text{H}_2\text{O}$ | $2.5 \cdot 10^{12}$ | 59000. |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{O}$ | $1 \cdot 10^{13}$ | 59000. | Xylof > $\text{HAA} + \text{HCO} + \text{CH}_2\text{CHO}$ | $5 \cdot 10^{16}$ | 82000. |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO}$ | $3 \cdot 10^{16}$ | 82000. | pCoumaryl $\leftrightarrow \text{Reresol} + \text{CH}_2\text{CHO}$ | $1 \cdot 10^{16}$ | 72000. |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{CHO}$ | $3 \cdot 10^{16}$ | 81000. | H+ pCoumaryl > $\text{Phenol} + .\text{SC}_2\text{H}_4 + .\text{SHCO} + .\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ | $1 \cdot 10^{10}$ | 5000. |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O}$ | $1 \cdot 10^{13}$ | 59000. | FE2MAC > $\text{MGuai} + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2$ | $2 \cdot 10^{16}$ | 88000. |
| $\text{OCHCH}_2\text{CHO} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{CH}_2\text{CHO}$ | $1 \cdot 10^{16}$ | 77000. | H+FE2MAC > $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO} + \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ | $1 \cdot 10^{10}$ | 5000. |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_2\text{O}$ | $1 \cdot 10^{13}$ | 59000. | H+ Mguai > $.5\text{Phenol} + \text{CH}_3\text{O} + .\text{SC}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ | $1 \cdot 10^{10}$ | 5000. |
| $\text{OCHCHOHCHO} > \text{HCO} + \text{Glyoxal} + \text{H}$ | $1 \cdot 10^{16}$ | 77000. | | | |

Tabella 18. Principali reazioni di H-abstraction in fase gas [32].

| H-Abstraction Reactions | N _H | type | H-Abstraction Reactions | N _H | type |
|--|----------------|------|--|----------------|------|
| R+HOCH ₂ CH ₂ OH > RH + .2CH ₂ OH + .2CH ₂ O + .6CH ₃ CHO + .6OH + .2OCHCH ₂ OH + .2H | 5 | 1 | R+CH ₃ (CO) ₂ CH ₃ > RH + CH ₃ CO + CH ₂ CO | 6 | 0 |
| R+ HAA > RH + CO + CH ₂ OH | 1 | 8 | R + Furan > RH + Rfuran | 4 | 8 |
| R+ HAA > RH+ Glyoxal +H | 1 | 1 | R+HMFU > RH + Furfural+CO + H | 1 | 8 |
| R+Glyoxal > RH + CO + HCO | 2 | 8 | R+ Furfural > RH + 2 CO + C ₂ H ₃ | 1 | 8 |
| R+C ₂ H ₃ CH ₂ OH > RH + C ₂ H ₄ + CH ₂ OH | 3 | 0 | R+LVG > RH + CH ₂ O + CH ₂ CHO + OCHCHOHCHO | 4 | 1 |
| R+C ₂ H ₃ CH ₂ OH > RH + .5C ₃ H ₆ + .5OH+ + .5CH ₃ CHO + .5CH ₃ | 4 | 1 | R+LVG > RH + C ₆ H ₈ O ₄ + OH | 0.5 | 1 |
| R+C ₂ H ₃ CH ₂ OH > RH + CH ₂ O + C ₂ H ₅ | 1 | 0 | R+LVG > RH + CO + OH + CH ₂ O + CH ₃ (CO) ₂ CH ₃ | 0.5 | 1 |
| R+HOCH ₂ CH ₂ CHO > RH + CH ₂ CH ₂ OH + CO | 1 | 8 | R+C ₆ H ₆ O ₂ > RH + HMFU +OH | 1 | 1 |
| R+HOCH ₂ CH ₂ CHO > RH +.5CH ₂ CHCHO + +.5OH +.5CH ₃ CHO +.5HCO | 4 | 1 | R+ Xylof > RH + OH + H ₂ O + C ₃ H ₄ O ₂ | 2 | 1 |
| R+HOCH ₂ CH ₂ CHO > RH + CH ₂ O + CH ₂ CHO | 1 | 0 | R+ Xylof > RH + CH ₂ CHO + HAA + CO | 2 | 1 |
| R+OCHCH ₂ CHO > RH + CO + CH ₂ CHO | 2 | 8 | R+ Xylof > RH + OCHCHO + .5CH ₂ CHCHO + .5OH + CH ₃ CHO + .5HCO | 2 | 1 |
| R+ pCoumaryl > RH + CH ₂ CO + Reresol | 1 | 8 | R+ MGuai > RH+ .5Phenol + HCO + .5MGuai | 6 | 0 |
| R+OCHCHOHCHO > RH + CO + Glyoxal +H | 2 | 8 | | | |

Le precedenti tabelle riportano le reazioni coinvolte nel modello cinetico della fase gas, si tratta di reazioni di scissione radicalica (Tabella 17) e di H-abstraction (Tabella 18). “N_H” identifica il numero di atomi di idrogeno estraibili da una molecola mentre “type” indica la tipologia di atomo di idrogeno che si estrae.

4.4 Convalida dei modelli di devolatilizzazione

Come discusso nel capitolo III, l'analisi approssimata elementare permettono la caratterizzazione del CDR in termini di specie ligno-cellulosiche, plastiche ceneri e umidità. La composizione della frazione di biomassa contenuta nel rifiuto è caratterizzata da cellulosa, emicellulosa e lignina, mentre il polietilene caratterizza la frazione plastica. I modelli di devolatilizzazione di biomasse e plastiche sono stati trattati precedentemente e separatamente presso il nostro gruppo di lavoro, ma per la caratterizzazione di un surrogato che li contiene entrambi non sono mai stati convalidati.

Buah, et al. [15], riportano termogravimetrie interessanti e mostra quanto la definizione di una dimensione caratteristica del substrato sia un aspetto di grande rilevanza in quanto influisce pesantemente sulla produzione di gas.

La Figura 50 riporta la curva di perdita di massa di particelle di CDR con due differenti pezzature in funzione della temperatura durante un'analisi termogravimetrica a 10 K/min in atmosfera di azoto. Le curve modellate sono ottenute variando la composizione del CDR con i dati riportati in Tabella 19 (Buah, et al. [15])

Tabella 19. Analisi elementare di due CDR [15]

| Dry Basis | CDR 1 | CDR 2 |
|------------------|--------------|--------------|
| % wt C | 51.3 | 56.3 |
| % wt H | 7.5 | 4.7 |
| % wt O | 29.7 | 20.9 |
| % wt N | 0.77 | 1.65 |
| % wt S | 0.21 | 0.13 |

La frazione plastica, responsabile della seconda fase di devolatilizzazione a 400-500 °C è maggiore nelle particelle grossolane, mentre ceneri e materiali inerti sono più abbondanti nella particelle fini. Questo fenomeno è spiegabile considerando che I materiali inerti riescono a raggiungere dimensioni minori rispetto alla plastica quando subiscono trattamenti meccanici, quindi il CDR sottoposto a riduzione dimensionale meccanica sarà più ricco di quei materiali che riescono a polverizzarsi maggiormente (inerti), mentre sarà più scarso in quei componenti come le plastiche che possono essere sottoposti a riduzione dimensionale fino ad un limite massimo definito dalla natura della molecola.

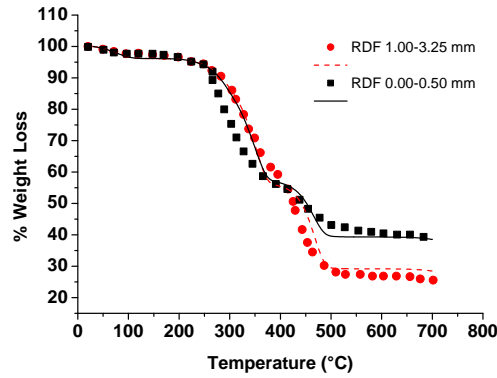


Figura 50. Effetto della dimensione delle particelle con una TG a 10K/min. [15]

La dipendenza della composizione dei CDR in funzione della dimensione delle particelle è stata studiata variando la velocità di riscaldamento a 20 K/min Skodras *et al.* [34]. Gli autori hanno analizzato due CDR (Tabella 19).

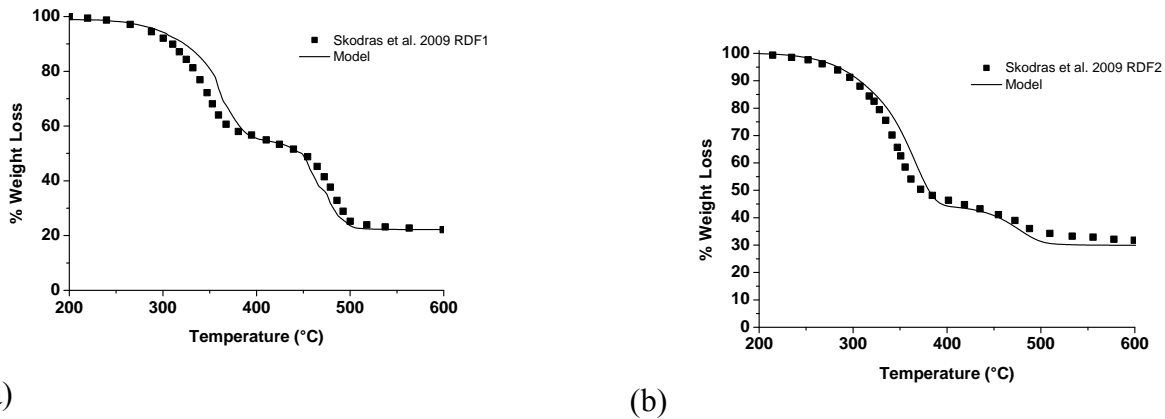


Figura 51. Curve TG sperimentali e modellate a 20 K/min. [34]

Il maggior contenuto di plastica nel CDR 1 (ca 25% wt) rispetto al CDR 2, che è costituito prevalentemente da materiale ligno-cellulosico, trova riscontro nella maggiore perdita di peso del campione nel secondo step di devolatilizzazione, a cui è legato un maggiore sviluppo di calore dovuto al grande contenuto energetico dei polimeri.

CAPITOLO V

MODELLO MATEMATICO DELLA PARTICELLA E DEL REATTORE

5.1 Premessa

Il degrado termico di una particella di combustibile solido poroso si sviluppa in tre stadi consecutivi: pirolisi, gassificazione e combustione. La prima delle tre fasi del processo è quella che trasforma il substrato (cellulosa, emicellulosa e lignina) in char, ovvero carbone puro solido. La gassificazione, invece, rappresenta la fase successiva alla formazione del char, ovvero le reazioni che lo coinvolgono, come formazione di CO, CO₂, H₂ e acqua, ma anche intermedi come levoglucosano, fenoli, aldeidi, etileni etc. Il terzo stadio con il qual termina il degrado della biomassa è la combustione, ovvero la reazione in fase gas di tutte le specie che si sono formate, a dare prodotti di ossidazione totale o completa, in base alla quantità di ossigeno fornita al sistema.

In questo capitolo vengono descritte le equazioni di bilancio, materiale e termico, che costituiscono il modello matematico della gassificazione di solidi utilizzato per ottenere i risultati di questa tesi; in particolare si distingue:

- Il modello alla scala della particella (Dupont *et al.* (2009) [35]);
- Il modello alla scala del reattore (Pierucci *et al.* (2008) [36]);

Per l'integrazione numerica del sistema ODE viene utilizzata la libreria BzzMath sviluppata dal prof. G. Buzzi Ferraris, La classe utilizzata per la risoluzione del sistema è basata su un metodo Multi-Value che utilizza l'algoritmo di *Gear* (specifico per problemi *stiff*). Inoltre tale classe è

sviluppata in modo tale da fornire la possibilità di sfruttare la sparsità della matrice guadagnando in termini di velocità di calcolo.

5.2 Modello alla scala della particella

I profili di composizione e di temperatura all'interno della particella sono descrivibili mediante delle equazioni differenziali alle derivate parziali (PDE). Di conseguenza tutte le grandezze dipenderanno sia dalla variabile temporale che dalle tre coordinate spaziali. Introducendo l'ipotesi di simmetria sferica e isotropia della particella le suddette equazioni diventano funzione del tempo e della sola coordinata radiale. Poiché la risoluzione di un sistema PDE è problematica, si ricorre ad un'opportuna discretizzazione della particella solida al fine di poter scrivere i bilanci sottoforma di equazioni differenziali ordinarie (ODE). In questo modo si avrà, per ogni settore della particella, un sistema ODE funzione della sola variabile temporale e ciò consente una più agevole risoluzione del problema (metodo delle linee).

Di seguito si elencano tutte le ipotesi semplificative introdotte per sviluppare tale modello:

- la particella è sferica e isotropa, in tal modo le proprietà fisiche di miscela e le trasformazioni in cui è coinvolta sono funzione della sola coordinata radiale;
- la particella è descritta come una sequenza di croste sferiche concentriche a pari volume, ogni crosta rappresenta un sistema trifasico che scambia materia e calore con le croste adiacenti;
- porosità costante nel tempo;
- la fase solida contenuta nella particella è rappresentata come miscela di composti puri, le proprietà di tale miscela sono il risultato di opportune regole di miscelazione;
- il trasporto diffusivo di materia all'interno della particella è descritto dalla legge di Fick;
- il trasporto convettivo di materia all'interno della particella è descritto dalla legge di Darcy;
- le reazioni che avvengono nella particella sono esclusivamente reazioni di devolatizzazione (solido - gas), non equimolari ed irreversibili;
- l'acqua è l'unico componente liquido, presente sottoforma di umidità interna ai pori e non superficiale;

- per i bilanci materiali è la sola fase gassosa, contenuta in una crosta, a scambiare con i settori adiacenti mentre l'acqua e il solido scambiano materia solo con la fase gassosa della medesima crosta (Figura 53);
- per i bilanci energetici la singola crosta è rappresentata come un'unica pseudo-fase (solido + liquido + gas) che scambia calore con i settori adiacenti (Figura 54);
- i bilanci materiali tengono conto anche della continuità della fase solida all'interno del gassificatore.

Nonostante tutte le semplificazioni il modello che si ottiene non è di facile risoluzione (neanche numerica) e deve essere trattato con un opportuno algoritmo di calcolo per sistemi ODE di tipo stiff.

5.2.1 Discretizzazione della particella

Il modello proposto analizza una particella di solido sferica discretizzandola come un insieme di croste sferiche concentriche di pari volume (Figura 52), ognuna delle quali può scambiare materia ed energia con la crosta precedente e con quella successiva. Inoltre all'interno di ogni settore ogni variabile assume un valore uniforme in tutta la porzione di volume interessata.

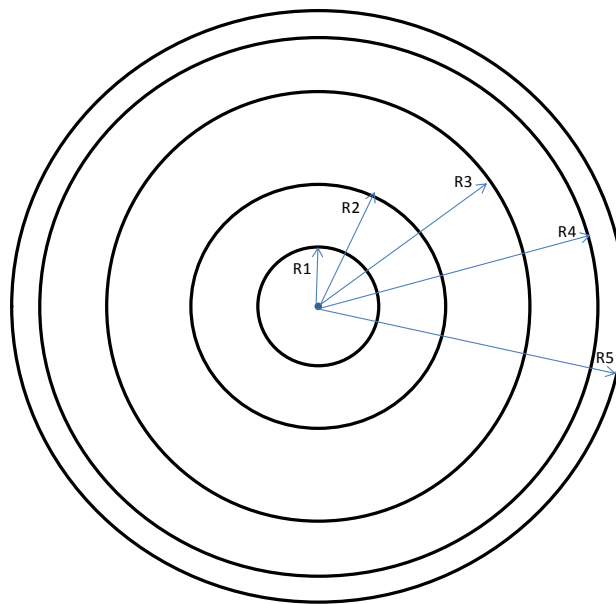


Figura 52. Rappresentazione della discretizzazione della particella

Suddividendo la particella in settori a pari volume è possibile descrivere l'evoluzione del degrado termico come via di mezzo tra un modello *uniforme* (dimensioni costanti e densità variabile) e un modello *shrinking core* (densità costante e volume variabile). Ad ogni iterazione i bilanci di materia restituiscono la massa di ogni componente in funzione del tempo, con opportune regole di miscelazione viene stimata la nuova densità di miscela e da essa il nuovo volume della particella. Noto quest'ultimo è possibile generare una nuova struttura a gusci a pari volume, mantenendo il grado di vuoto della particella costante.

All'interno del singolo settore possiamo identificare tre fasi distinte (Figura 52):

- una fase solida costituita dalla sostanza in esame (biomassa, carbone, plastica, ecc.), dal char che si sta formando in seguito alla progressiva devolatilizzazione, dalle ceneri (o inerti) ed eventualmente da una serie di composti fittizi coinvolti nello schema cinetico;
- una fase gassosa costituita dai composti rilasciati dalla devolatilizzazione e dalla combustione del char nonché dai gas che costituiscono la corrente gassificante comburente;
- una fase liquida che, nel caso di questa trattazione, è costituita solo dall'umidità contenuta nei pori della matrice solida.

Le tre fasi coesistono all'interno del volume di integrazione e vengono considerate segregate, pertanto vengono indagati gli scambi materiali e termici tra le fasi e tra gli strati mediante un'area dettata dalla dimensione del poro.

5.2.2 Bilancio di materia

La correttezza delle equazioni di bilancio materiale è assicurata dalle condizioni di continuità dei flussi, tale condizione viene assicurata tramite un'ulteriore ipotesi al livello della particella: il solido e il liquido scambiano solo con la fase gassosa mentre quest'ultima può effettuare scambi anche con i settori adiacenti (Figura 53). Quindi è la fase gassosa che garantisce la continuità all'interno della particella.

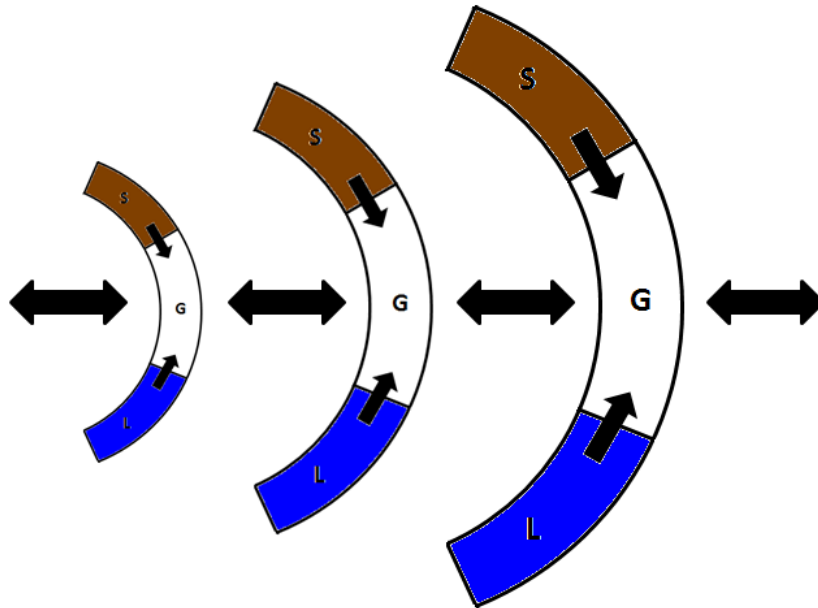


Figura 53. Schema degli scambi di materia all'interno della particella

- $i = 1 \dots NC^{SOL}$ per indicare la specie solida in esame;
- $i = 1 \dots NC^{GAS}$ per indicare la specie gassosa in esame;
- $j = 1 \dots NS$ per indicare il settore di particella in esame;
- $k = 1 \dots NE$ per indicare l'elemento di reattore in esame (paragrafo 5.3.1).

Tutti i bilanci sono scritti in termini di massa e non di moli. Infine bisogna aggiungere che nei bilanci che verranno esposti in seguito non figurerà il termine relativo al grado di vuoto del solido, poiché quest'ultimo è stato utilizzato per il calcolo delle proprietà apparenti (compare quindi in modo implicito).

5.2.2.1 Bilancio materiale in fase solida

$$\frac{dm_{j,i}^{SOL}}{dt} = r_{j,i}^{SOL} \cdot V_j \cdot M_i + N_k \cdot \eta_k m_{k-1,i}^{SOL,P} - m_{k,i}^{SOL,P} \quad (5.1)$$

Dove:

$m_{j,i}^{SOL}$ = massa del solido i nel settore j , [kg]

$r_{j,i}^{SOL}$ = velocità di reazione complessiva che tiene conto di tutte le reazioni in cui è coinvolta la specie solida i nel settore j , [kmol/(m³ s)]

V_j = volume del settore j , [m³]

M_i = peso molecolare della specie i , [kg/kmol]

N_k = portata di particelle uscente dall'elemento k , [l/s]

η_k = numero di particelle contenute nell'elemento k

$m_{k-1,i}^{SOL,P}$ = massa del solido i contenuta delle particelle in ingresso al elemento k , [kg]

$m_{k,i}^{SOL,P}$ = massa del solido i contenuta delle particelle in uscita dall'elemento k , [kg]

5.2.2.2 Bilancio materiale in fase gassosa

$$\frac{dm_{j,i}^{GAS}}{dt} = \overset{\bullet}{m}_{j-1,i}^{CONV} - \overset{\bullet}{m}_{j,i}^{CONV} + \overset{\bullet}{m}_{j-1,i}^{DIFF} - \overset{\bullet}{m}_{j,i}^{DIFF} + r_{j,i}^{SOL \rightarrow GAS} \cdot V_j \cdot M_i + m_j + \overset{\bullet}{N}_k \cdot \eta_k m_{k-1,i}^{GAS,P} - m_{k,i}^{GAS,P} \quad (5.2)$$

Dove:

$m_{j,i}^{GAS}$ = massa del gas i nel settore j , [kg]

$\overset{\bullet}{m}_{j-1,i}^{CONV}$ = portata massiva convettiva in ingresso al settore, [kg/s]

$\overset{\bullet}{m}_{j,i}^{CONV}$ = portata massiva convettiva uscente dal settore, [kg/s], per convenzione viene calcolata

come:

$$\overset{\bullet}{m}_{j,i}^{CONV} = m_j \omega_{j,i}^{CONV} \quad \text{se} \quad v_j > 0$$

$$\dot{m}_{j,i}^{CONV} = \dot{m}_j^{CONV} \omega_{j+1,i} \text{ se } v_j < 0$$

$\omega_{j,i}$ = frazione massiva del composto i nel settore j

\dot{m}_j^{CONV} = portata massiva convettiva totale uscente dal settore, [kg/s]

ρ_j^{GAS} = densità apparente della fase gas del settore j , [kg/m³]

S_j = superficie di scambio con il settore successivo, [m²]

v_j = velocità dei gas attraverso S_j , ottenuta dalla legge di Darcy, [m/s]

La legge di Darcy esprime il flusso convettivo attraverso un solido poroso. La forza motrice di tale flusso è il gradiente di pressione a cavallo dei pori:

$$\dot{m}_j^{CONV} = -\frac{K_j}{\mu_j} \cdot S_j \cdot \rho_j^{GAS} \cdot \frac{\partial P}{\partial r} \rightarrow v_j = -\frac{K_j}{\mu_j} \cdot \frac{\partial P}{\partial r} \quad (5.3)$$

K_j = costante di Darcy, [m²]

μ_j = viscosità del gas, [Pa·s]

P = pressione, [Pa]

r = raggio, [m]

Nei bilanci tradizionali il contributo convettivo legato alla legge di Darcy è generalmente trascurato, poiché diventa consistente solo in caso di forti gradienti di pressione che, invece, si verificano nel caso della devolatilizzazione di un solido.

$\dot{m}_{j-1,i}^{DIFF}$ = portata massiva diffusiva in ingresso al settore, [kg/s]

$\dot{m}_{j,i}^{DIFF}$ = portata massiva diffusiva uscente dal settore, [kg/s], viene calcolata come:

$$\dot{m}_{j,i}^{DIFF} = \rho_j^{GAS} \cdot S_j \cdot \mu_{i,j}^{DIFF} \quad (5.4)$$

Con:

$$\mu_{j,i}^{DIFF} = D_{j,i}^{EFF} \cdot \frac{\omega_{j,i}}{\partial r} \cdot \frac{m_j^{MIX}}{M_i} = \text{velocità diffusiva della specie } i \text{ uscente dal settore } j \text{ calcolata con una}$$

legge di Fick, [m/s]

$$D_{j,i}^{EFF} = \text{diffusività efficace della specie } i \text{ nel settore } j, [m^2/s]$$

$$\omega_{j,i} = \text{frazione massiva della specie } i \text{ nel settore } j$$

$$M_j^{MIX} = \text{peso molecolare medio delle specie gassose del settore } j, [kg/kmol]$$

$$r_{j,i}^{SOL \rightarrow GAS} = \text{velocità di reazione complessiva relativa alle specie gassose rilasciate a causa del degrado del solido, [kmol/m3/s]}$$

$$\dot{m}_j^{EVAP} = \text{portata di acqua evaporante che proviene dalla fase liquida (compare nel bilancio della fase gas solo se la specie } i \text{ che si sta analizzando è l'acqua), [kg/s]}$$

$$M_{k-1,i}^{GAS,P} = \text{massa del gas } i \text{ contenuta nelle particelle in ingresso al elemento } k, [kg]$$

$$M_{k,i}^{GAS,P} = \text{massa del gas } i \text{ contenuta nelle particelle in uscita dall'elemento } k, [kg]$$

Sia il gradiente di concentrazione (legge di Fick) che quello di pressione (legge di Darcy), a causa della discretizzazione effettuata, vengono descritti come rapporti incrementali delle variabili interessate nella coordinata spaziale.

5.2.2.3 Bilancio materiale in fase liquida

Poiché l'umidità è ipotizzata solo contenuta nei pori e non si trova sulla superficie della particella, andrà ad occupare una parte (o la totalità) del volume a disposizione della fase gassosa. La transizione di fase dell'acqua può avvenire seguendo due fenomeni: l'evaporazione e l'ebollizione.

L'evaporazione è provocata dalla differenza tra la tensione di vapore del liquido e la pressione parziale dell'acqua in fase gas, poiché il volume disponibile alla fase gas è molto piccolo (tanto più all'aumentare dell'umidità) è possibile ipotizzarlo istantaneamente saturo, cioè all'equilibrio termodinamico). Ciò significa che la vaporizzazione dell'acqua è imputabile alla sola ebollizione, in questa fase il liquido si dispone sulle pareti interne dei pori creando un film di spessore ipotizzato costante. L'ebollizione ha termine solo se è stata vaporizzata tutta l'umidità o se cessa il flusso termico all'interno del liquido. Tale flusso è dovuto alla differenza di temperatura tra l'acqua e il solido all'interno del medesimo settore (il gas non può scambiare calore perché essendo in equilibrio con il liquido ne ha la stessa temperatura).

Il bilancio della fase liquida è:

$$\frac{dm_j^{WATER}}{dt} = -f(T) \cdot \frac{\lambda^{water} \cdot T_{SOL} - T_{WATER}}{C_c \cdot \delta^2 \cdot \Delta H_{ev}^{WATER} \cdot \rho^{WATER}} + N_k \cdot \eta_k \cdot m_{k-1,i}^{WATER,P} - m_{k,i}^{WATER,P} \quad (5.5)$$

Dove:

M_j^{WATER} = massa di acqua nel settore j , [kg]

$f(T) = 0.5 \cdot (1 + \tanh((T_j - T_{eb}) \cdot 0.20))$ = correzione che evita l'andamento a gradino in quando l'ebollizione si ha solo una volta che la temperatura del settore è 100 °C

$\delta = \frac{d_{POR}}{2} - 0.5 \sqrt{d_{POR}^2 - \frac{m_j^{WATER,0}}{\rho^{WATER} \cdot \pi \cdot L_{EQ}}}$ = spessore del film liquido, [m], ottenuto da un bilancio

volumetrico

d_{POR} = diametro dei pori, [m]

$m_j^{WATER,0}$ = massa di acqua iniziale nel settore j , [kg]

$L_{eq} = \frac{4\varepsilon V_j}{\pi d_p^2}$ = lunghezza equivalente del poro, [m]

λ^{WATER} = conducibilità termica dell'acqua, [W/(m K)]

ΔH_{ev}^{WATER} = entalpia di evaporazione dell'acqua, [J/kmol]

$C_c = 10^8$ = coefficiente correttivo

$T^{SOL} - T^{WATER} = 5 \text{ K}$ = gradiente di temperatura tra liquido e solido, poiché per ipotesi all'interno del settore la temperatura delle tre fasi è uguale si attribuisce un valore minimo tale da garantire la forza motrice necessaria.

$m_{k-1}^{WATER,P}$ = massa di acqua contenuta nelle particelle in ingresso al elemento k , [kg]

$m_k^{WATER,P}$ = massa di acqua contenuta nelle particelle in uscita dall'elemento k , [kg]

In alternativa si può sfruttare una correlazione tipo equazione di Arrhenius:

$$\frac{dm_j^{WATER}}{dt} = m_j^{WATER} \cdot A \cdot T_j^\beta \cdot \exp\left(-\frac{T_{ATT}}{T_j}\right) + N_k \cdot \eta_k \cdot m_{k-1,i}^{WATER,P} - m_{k,i}^{WATER,P} \quad (5.6)$$

$A = 1 \text{ [1/s]}$

$\beta = 1$

$T_{ATT} = 3573 \text{ K}$

Dato che l'evaporazione dell'acqua interessa solo le fasi iniziali (300-400 K), dove le reazioni di devolatilizzazione dei solidi hanno poca rilevanza, è stato scelto il secondo metodo per la descrizione della fase liquida essendo numericamente meno impegnativo.

5.2.3 Bilancio di energia

Anche nel caso del bilancio energetico come in quello materiale, sarebbe formalmente necessaria la formulazione dei bilanci per ognuna delle tre fasi presenti in quanto si trovano su livelli energetici differenti. Tuttavia per semplificare i già onerosi calcoli al computer si è ipotizzata l'esistenza di un'unica pseudo fase in modo da poter scrivere un solo bilancio energetico per la singola crosta.

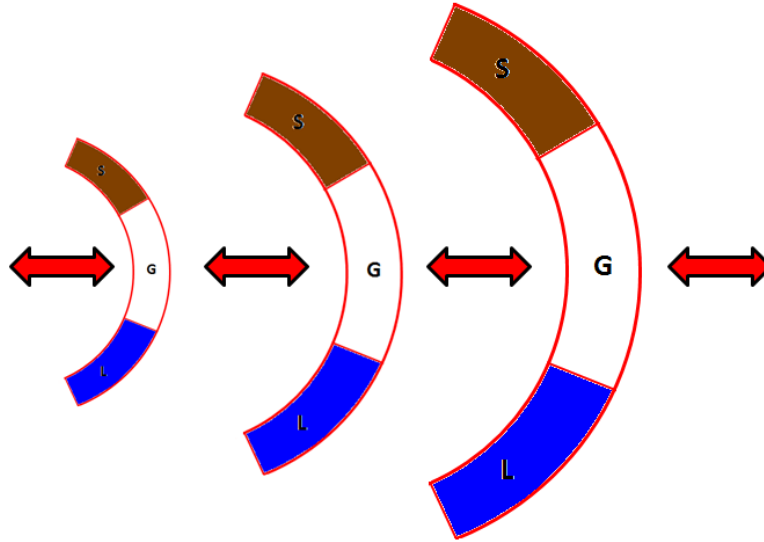


Figura 54. Schema degli scambi di energia all'interno della particella

Il bilancio energetico globale del singolo settore è scritto nella seguente forma:

$$\frac{dH_j^{TOT}}{dt} = \Delta H_j^{CONV} + \Delta H_j^{DIFF_{TERM}} + \Delta H_j^{DIFF_{MAT}} \quad (5.7)$$

La precedente è chiaramente una forma compatta, di seguito vengono descritti i singoli contributi:

$$\frac{dH_j^{TOT}}{dt} = \overline{m \cdot Cp} \cdot \frac{dT_j}{dt} + \sum_{i=1}^{NC^{SOL}} h_i^{SOL} \cdot \frac{dm_{j,i}^{SOL}}{dt} + \sum_{i=1}^{NC^{GAS}} h_i^{GAS} \cdot \frac{dm_{j,i}^{GAS}}{dt} + h^{WATER} \cdot \frac{dm^{WATER}}{dt} \quad (5.8)$$

Con:

$$\overline{m \cdot Cp} = \sum_{i=1}^{NC^{SOL}} m_{i,i}^{SOL} \cdot Cp_i^{SOL} + \sum_{i=1}^{NC^{GAS}} m_{i,i}^{GAS} \cdot Cp_i^{GAS} + m_j^{WATER} \cdot Cp^{WATER} = \text{capacità termica, [J/K]}$$

Nel modello utilizzato in questo elaborato il termine di accumulo comprende la sola derivata della temperatura.

5.2.3.1 Potenza convettiva

Poiché le portate convettive sono solo quelle relative alla fase gas contenuta nel settore, si può scrivere:

$$\dot{\Delta H}_j^{CONV} = \sum_{i=1}^{N_C^{GAS}} \dot{m}_{j-1,i} \cdot h_i^{GAS} T_{j-1} - \sum_{i=1}^{N_C^{GAS}} \dot{m}_{j-1,i} \cdot h_i^{GAS} T_j \quad (5.9)$$

Con:

$$h_i^{GAS}(T) = h_i^f(Trif) + \int_{Trif}^T Cp_i \cdot dt = \text{entalpia specifica del composto } i \text{ alla temperatura generica } T,$$

[J/kg]

Eventualmente, il contributo termico della reazione può comparire qualora non sia contenuto implicitamente nella differenza tra le entalpie entrante ed uscente, come formalizzato nella precedente equazione.

5.2.3.2 Potenza diffusiva termica

$$\dot{\Delta H}_j^{DIFF TERM} = \lambda_{j-1}^{EFF} \cdot S_{j-1} \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{j-1} - \lambda_j^{EFF} \cdot S_j \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_j \quad (5.10)$$

λ_j^{EFF} = conducibilità termica efficace del settore j , [W/m K]

In analogia ai bilanci materiali, anche qui il gradiente di temperatura (legge di Fourier) viene espresso come rapporto incrementale rispetto alla coordinata spaziale.

5.2.3.3 Potenza diffusiva legata al flusso diffusivo materiale

$$\dot{\Delta H}_j^{DIFF} = \sum_{i=1}^{NC^{GAS}} m_{j-1,i} \cdot h_i^{GAS} T_{j-1} - \sum_{i=1}^{NC^{GAS}} m_{j-1,i} \cdot h_i^{GAS} T_j \quad (5.11)$$

5.2.4 Condizioni al contorno

Proseguendo con l'ordine utilizzato per esporre i bilanci, la prima condizione al contorno è legata all'azzeramento del gradiente di concentrazione al centro della particella

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (5.12)$$

Questa condizione è implementata azzerando la superficie di scambio interna del primo guscio, in questo modo lo scambio avverrà solo con il secondo guscio.

La seconda condizione al contorno rappresenta l'assenza di accumulo sulla superficie della particella, cioè l'uguaglianza dei flussi che la interessano:

$$D_i^{EFF} \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R} = K_{c,i} C_i^{BULK} - C_i^{SUP} \quad (5.13)$$

Dove:

$K_{c,i}$ = coefficiente di scambio materiale, [m/s]

C_i = concentrazione della specie i , [kmol/m³]

Per il bilancio energetico si è proceduto in modo analogo partendo dal centro della particella:

$$\left. \frac{\partial RT_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (5.14)$$

e

$$\lambda_i^{EFF} \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R} = h_{c,i} T_i^{BULK} - T_i^{SUP} \quad (5.15)$$

Dove:

h = coefficiente liminare di scambio termico, $[W/(m^2 K)]$

5.2.5 Equazioni ausiliarie

Per completare il modello matematico proposto vanno aggiunte ai precedenti bilanci altre due equazioni, per valutare correttamente:

- **Shrinking dei settori della particella;** in questo modello viene correttamente tenuto conto della riduzione delle dimensioni della particella in seguito alla perdita di massa per devolatilizzazione:

$$\frac{4}{3} \pi (r_j^3 - r_{j-1}^3) \rho^{SW} \cdot i - \varepsilon^p = \sum_{i=1}^{NC^{SOL}} m_{j,i}^{SOL} + m_j^{WATER} \quad (5.16)$$

Dove:

ρ_j^{SW} = densità della miscela solido e acqua presente nel settore, $[kg/m^3]$

ε^p = grado di vuoto della particella

Questa è l'equazione che consente di descrivere l'evoluzione della particella come intermedio tra un modello *uniforme* ed uno *shrinking core*, densità e raggi dei settori vengono aggiornati ad ogni iterazione.

- **Pressione all'interno del settore;** mediante questa equazione viene considerato il gradiente di pressione che si forma a seguito della devolatilizzazione di materia solida a dare materia gassosa. Tale trasformazione fisica crea un gradiente di pressione all'interno della particella diretto verso la superficie esterna della particella che può contrastare i fenomeni diffusivi verso il cuore del solido:

$$P_j \frac{4}{3} \pi (r_j^3 - r_{j-1}^3) \rho^{SW} \cdot i - \varepsilon^p = \frac{RT_j}{M_j^{MIX}} \sum_{i=1}^{NC^{SOL}} m_{j,i}^{SOL} + m_j^{WATER} \quad (5.17)$$

Con R costante universale dei gas perfetti [J/kmol K]

5.3 Modello alla scala del reattore

Dopo aver modellato accuratamente la particella e i fenomeni che la interessano occorre introdurre nel simulatore le equazioni che concernono al volume totale di reazione, ovvero le equazioni differenziali del reattore che ospita il solido.

Possono essere studiate diverse configurazioni di reazione (Figura 55): il reattore a letto fisso, il reattore a letto mobile e il drop tube.

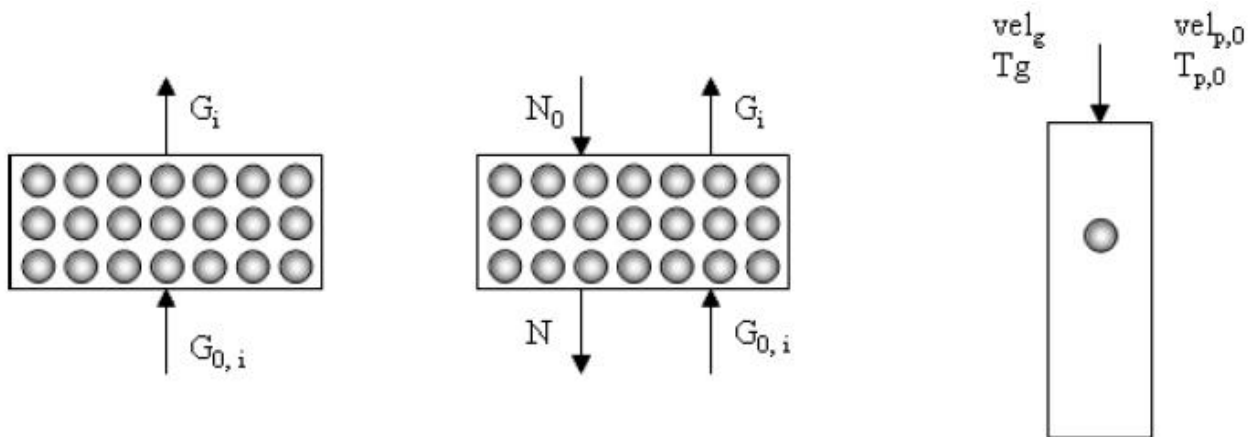


Figura 55. Diverse configurazioni del reattore: letto fisso, letto mobile, drop tube

Per un gassificatore di CDR, piuttosto che di carbone o biomasse, la configurazione tradizionale è la seconda: un reattore a letto mobile in controcorrente. La descrizione di tale sistema è molto complicata in diversi aspetti, di seguito elencati:

- la chimica del rilascio delle specie gassose nella fase di devolatilizzazione e nella successiva gassificazione;
- l'elevato numero delle specie e delle reazioni presenti in fase gas;
- la descrizione ben bilanciata del reattore;
- la necessita di adottare un algoritmo di risoluzione di sistemi ODE molto stabile.

Di seguito sono elencate tutte le ipotesi semplificative adottate in questo modello:

- il reattore è descritto come una sequenza di elementi a pari volume, ogni elemento rappresenta un sistema bifasico che scambia materia e calore con gli elementi adiacenti;
- il reattore è isobaro e adiabatico;
- simulazione delle condizioni dinamiche;
- grado di vuoto del letto costante nel tempo;
- le reazioni omogenee che avvengono nella fase gas dell'elemento sono descritte con un modello cinetico dettagliato (Ranzi, et al. [32]);
- assenza di scambi diffusivi tra un elemento e quello adiacente;
- per i bilanci materiali ed energetici è la sola fase gassosa a scambiare con gli elementi adiacenti mentre il solido effettua scambi solo con la fase gassosa del medesimo elemento.

La seconda ipotesi (reattore isobaro e adiabatico) è molto conservativa, sviluppi futuri prevedono l'analisi e la modifica di tale ipotesi.

La seconda ipotesi (reattore isobaro e adiabatico) è molto conservativa, sviluppi futuri prevedono l'analisi e la modifica di tale ipotesi.

5.3.1 Discretizzazione del reattore

Analogamente alla descrizione della particella, anche in questo caso si rende necessario adottare un modello ad elementi finiti per descrivere il reattore. In questo modo si risolve un sistema ODE nell'incognita temporale anziché uno PDE comprendente anche la coordinata assiale del reattore. Il

reattore viene visto come una sequenza di celle elementari, ognuna delle quali può scambiare materia ed energia con le celle adiacenti (Figura 56).

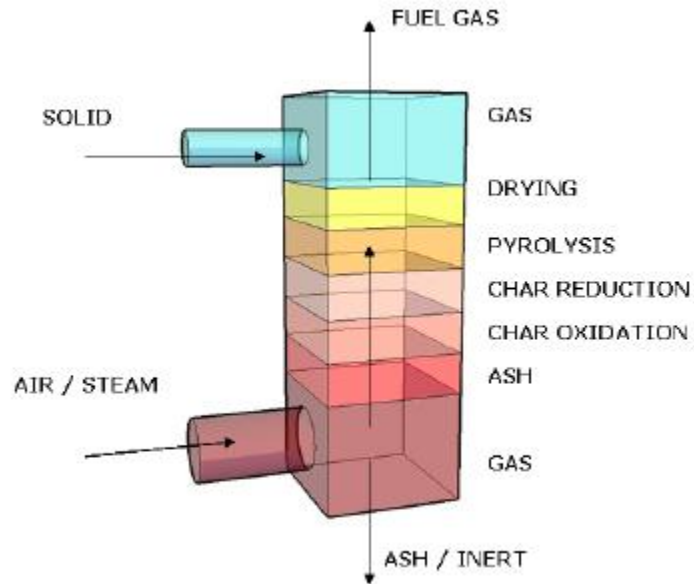


Figura 56. Schematizzazione di un gassificatore

Ogni elemento del reattore è costituito da due fasi: la fase solida (descritta precedentemente) e la fase gas (bulk). Le due fasi scambiano materia ed energia tra di esse, inoltre la fase gas è la sola a scambiare materia ed energia anche con le celle adiacenti (Figura 57). Infine all'interno del bulk avviene una serie di reazioni in fase gas che sono descritte mediante un modello cinetico dettagliato (Figura 57).

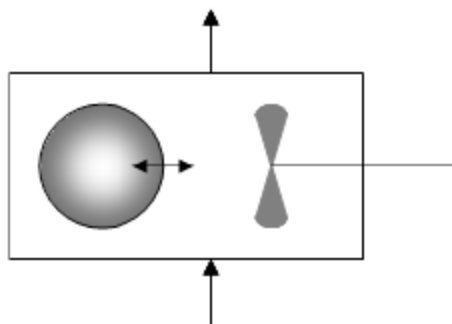


Figura 57. Dettaglio del modello di uno strato di parzializzazione

La fase solida, alla scala del reattore, è schematizzata come un insieme di particelle (sferiche) di egual dimensione e composizione, che possono effettuare scambi solo con il bulk ma non tra di esse. Pertanto il solido è caratterizzato da due gradi di vuoto: uno relativo alla porosità intrinseca della singola particella e l'altro relativo all'impaccamento del letto di particelle, anch'esso ritenuto costante nel tempo. Eventualmente è possibile descrivere il letto solido come costituito da particelle di dimensioni diverse, a questo punto ogni classe di particelle sarà caratterizzata da certe dimensioni, composizioni e gradi di vuoto che si mantengono costanti all'interno della medesima classe. E' chiaro che più alto è il numero di classi di particelle differenti e più la risoluzione del problema diventa complicata e duratura.

La fase gassosa, invece, è descritta come un sistema perfettamente miscelato (CSTR). In un sistema reale il gas è obbligato ad attraversare gli interstizi creati dall'accostamento delle particelle, durante il suo movimento passa da una camera di vuoto all'altra percorrendo canali molto stretti. Per continuità del flusso, il gas presente nei condotti ha una velocità superiore di quello presente nelle camere, ciò significa che al momento dello sbocco le velocità superiori generano un rimescolamento del gas in quiete (Figura 58). L'entità di questi fenomeni è tale da rendere valida l'ipotesi che il bulk sia perfettamente miscelato.

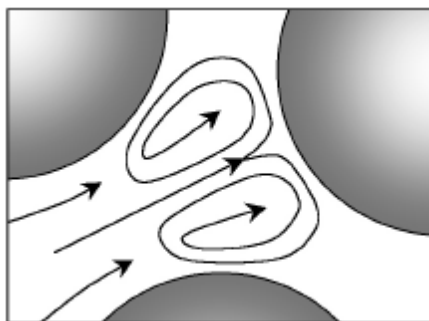


Figura 58. Rimescolamento del gas all'interno dello strato

5.3.2 Bilanci di materia

Innanzitutto va specificato che all'interno di questi bilanci compariranno solo specie in fase gas poiché, come descritto nel paragrafo riguardante il modello alla scala della particella, è solo questa fase ad effettuare scambi, sia all'interno che all'esterno della particella. Inoltre, come già anticipato, lo scambio con gli elementi di reattore adiacenti compete solo alla fase gas. Tutto ciò sta ad indicare che i bilanci saranno riferiti solo alle specie gassose presenti nel bulk e conterranno quindi i termini

di scambio sia con la fase solida dell'elemento stesso che con le fasi gassose degli elementi adiacenti. Data la scelta del sistema analizzato bisogna tenere conto anche della continuità della fase solida ma tutto ciò è già stato trattato discutendo del modello alla scala della particella.

All'interno delle equazioni si farà uso dei seguenti indici:

- $i = 1 \dots NC^{GAS}$ per indicare la specie gassosa del bulk in esame;
- $k = 1 \dots NE$ per indicare l'elemento di reattore in esame;
- $m = 1 \dots NR^{BULK}$ per indicare la reazione in fase bulk.

Il bilancio materiale per il sistema illustrato in precedenza è il seguente:

$$\frac{dm_{k,i}^{BULK}}{dt} = m_{k-1,i}^{\bullet BULK} - m_{k,i}^{\bullet BULK} + m_{k,i}^{\bullet SUP} \eta_k + r_{k,i}^{BULK} \cdot V_k^{BULK} \cdot M_i \quad (5.18)$$

Dove:

$m_{k,i}^{BULK}$ = massa della specie i nel bulk dell'elemento k , [kg]

$m_{k-1,i}^{\bullet BULK}$ = portata massiva entrante nell'elemento, [kg/s]

$m_{k,i}^{\bullet BULK}$ = portata massiva uscente dall'elemento, [kg/s]

$m_{k,i}^{\bullet SUP}$ = portata massiva netta della specie i uscente (o entrante) dalla superficie della singola particella, tiene conto sia del contributo diffusivo che di quello convettivo, [kg/s]

$r_{k,i}^{BULK}$ = velocità di reazione complessiva che tiene conto di tutte le reazioni in cui è coinvolta la specie i nella fase bulk del settore k , [kg/(m³ s)]

V_k^{BULK} = volume della fase bulk dell'elemento, [m³]

M_i = peso molecolare della specie i [kg/kmol]

5.3.3 Bilancio di energia

Come per il bilancio materiale anche nel caso del bilancio energetico relativo al reattore ci si riferisce alla sola fase gas. Il bilancio è dunque il seguente:

$$\frac{dH_k^{TOT}}{dt} = \overset{\bullet}{\Delta}H_k^{BULK} + \overset{\bullet}{\Delta}H_k^{SUP} + \overset{\bullet}{\Delta}H_k^{REAZ} \quad (5.19)$$

La precedente è chiaramente una forma compatta, di seguito vengono descritti i singoli contributi.

5.3.3.1 Termine di accumulo

$$\frac{dH_k^{TOT}}{dt} = \frac{d\left(\sum_{i=1}^{NC^{GAS}} m_{k,i}^{BULK} \cdot Cp_i \cdot T_k\right)}{dt} \quad (5.20)$$

5.3.3.2 Potenza scambiata con gli elementi adiacenti

$$\overset{\bullet}{\Delta}H_k^{BULK} = \sum_{i=1}^{NC^{GAS}} m_{k-1,i}^{BULK} \cdot h_i \cdot T_{k-1} - \sum_{i=1}^{NC^{GAS}} m_{k,i}^{BULK} \cdot h_i \cdot T_k \quad (5.21)$$

5.3.3.3 Potenza scambiata con la fase solida nel medesimo elemento

$$\overset{\bullet}{\Delta}H_k^{SUP} = \sum_{i=1}^{NC^{GAS}} m_{NS,k,i} \cdot h_i \cdot T_{NS,k} \cdot \eta_k + \lambda_{NS,k}^{EFF} \cdot S_{NS,k} \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{NS,k} \quad (5.22)$$

5.3.3.4 Potenza scambiata legata alle reazioni omogenee nel bulk

$$\dot{\Delta H}_k^{REAZ} = \sum_{m=1}^{NR^{BULK}} -\Delta H_m^R \cdot R_m^{BULK} \cdot V_m^{BULK} \quad (5.23)$$

Con

ΔH_m^R = entalpia della reazione m , [J/kmol]

R_m^{BULK} = velocità della reazione m , [kmol(m³ s)]

5.3.4 Equazioni ausiliarie

5.3.4.1 Continuità del flusso totale di gas

$$\sum_{i=1}^{NC^{GAS}} \dot{m}_{k,i}^{BULK} = \sum_{i=1}^{NC^{GAS}} \left(\dot{m}_{k-1,i}^{BULK} + \dot{m}_{k,i}^{SUP} \right) \quad (5.24)$$

5.3.4.2 Shrinking del letto di particelle

$$AZ_k = \frac{\eta_k \cdot V^p}{1 - \varepsilon^{BED}} \quad (5.25)$$

A = sezione del reattore, [m²]

Z_k = altezza dell'elemento

V^p = volume di una particella, [m³]

ε^{BED} = grado di vuoto del letto

Questa è l'equazione che consente di descrivere l'evoluzione dell'altezza del letto di particelle all'interno del singolo elemento di reattore. Tiene conto del volume della particella, che evolve secondo la legge descritta in precedenza, e di un grado di vuoto del letto costante.

5.3.4.3 Volume dello strato costante

$$\frac{dV_k}{dt} = \frac{N_{k-1} \cdot m_{k-1}^p}{\rho_{k-1}^p} - \frac{N_k \cdot m_k^p}{\rho_k^p} + \eta_k \cdot \sum_{j=1}^{NS} \left(\frac{1}{\rho^{GAS}} \cdot \sum_{i=1}^{NC^{GAS}} \frac{dm_{j,i}^{GAS}}{dt} \right) = 0 \quad (5.26)$$

m_{k-1}^p = massa delle particelle entranti dall'elemento, [kg]

m_k^p = massa delle particelle uscenti dall'elemento, [kg]

5.3.4.4 Hold up dell'elemento

$$\frac{d\eta_k}{dt} = N_{k-1} - N_k \quad (5.27)$$

5.4 Programma di calcolo GAS DS

Nel seguito verrà fatto riferimento, e verrà utilizzato, un modello matematico comprensivo dei fenomeni di trasporto, sia alla scala del reattore che alla scala della particella. Il modello comprende le cinetiche di combustione e gassificazione del char, le cinetiche di devolatilizzazione delle specie solide e infine le cinetiche di reazione in fase gas. Tale modello è stato implementato all'interno del programma di calcolo GAS DS (Pierucci, et al. [36]).

CAPITOLO VI

CONVALIDA DEL MODELLO E ANALISI DI SENSITIVITÀ

6.1 Premessa

La modellazione di un processo chimico è basata su leggi fondamentali rappresentate dai bilanci di massa e energia già introdotti nel Capitolo IV. Un problema complesso come quello della gassificazione dei rifiuti passa attraverso la soluzione di un sistema fortemente non lineare le cui dimensioni sono dettate dal numero di equazioni del modello e dal numero di composti che lo costituiscono; più alti sono questi valori, maggiore è il tempo di simulazione necessario per giungere alla soluzione del sistema.

In questo lavoro di tesi sono stati effettuati dei test di convalida del modello cinetico e mediante la collaborazione con una società esterna è stato possibile rendere le simulazioni meno onerose in termini di tempo di simulazione. È stata implementata una politica di accensione del reattore utilizzando un solido inizialmente caldo, in modo da facilitare la risoluzione matematica delle equazioni. Per ridurre ulteriormente il tempo di calcolo, è stata sviluppata una funzione di “*restart*” all’interno del simulatore che permette di giungere ad una soluzione stazionaria di un problema a partire dalla soluzione di un problema simile in termini di condizioni operative. Infine, uno schema cinetico *lumped* delle reazioni in fase solida è stato utilizzato per ottenere risultati preliminari che sono stati poi maggiormente approfonditi sostituendo questo schema con uno più dettagliato. Una descrizione più approfondita del reattore è stata svolta solo sulla parte superiore, in quanto è la zona in cui tutte le reazioni e i fenomeni di volatilizzazione avvengono.

Nei paragrafi successivi verranno illustrate le diverse modalità di simulazione e i risultati ottenuti.

6.2 Caratterizzazione del surrogato

Per la convalida del modello cinetico e l'applicazione dello stesso ad un caso reale, è stato necessario in primo luogo caratterizzare il CDR alimentato al gassificatore. Come discusso nei precedenti capitoli, è possibile modellare l'alimentazione con una miscela di pseudo – componenti (cellulosa, emicellulosa, lignina e polietilene). Basandosi sulle proprietà chimico – fisiche di questi ultimi è possibile ricreare in maniera più o meno fedele il reale comportamento del CDR. Partendo dalle informazioni che si hanno a disposizione riguardo alla carica da trattare, siano esse il potere calorifico, il contenuto di umidità, l'analisi elementare, è possibile utilizzare due metodi per il calcolo della concentrazione dei componenti nel surrogato.

Come visto i componenti principali del CDR sono plastiche, biomassa ed inerti che sono rappresentati nel modello cinetico come polietilene, cellulosa, lignina, inerti ed umidità. Per individuarne la loro composizione all'interno del surrogato, è possibile innanzitutto fissare un primo vincolo sulle frazioni massive:

$$\omega_{PoliEtilene} + \omega_{Cellulosa} + \omega_{Lignina} + \omega_{Ceneri} + \omega_{Umidità} = 1 \quad (6.1)$$

Vincolando poi il potere calorifico complessivo del solido si ottiene la seguente equazione:

$$\omega_{PoliEtilene} PCI_{PoliEtilene} + \omega_{Cellulosa} PCI_{Cellulosa} + \omega_{Lignina} PCI_{Lignina} = PCI_{CDR} \quad (6.2)$$

dove ω_i rappresenta la frazione massiva e PCI_i il corrispondente potere calorifico (espresso in kcal/kg).

Le due equazioni lineari precedenti permettono l'individuazione della composizione equivalente, avendo fissato il valore del potere calorifico del CDR e le frazioni massive di ceneri e umidità.

Il potere calorifico di Polietilene, Cellulosa e Lignina sono riportati in Tabella 20.

Tabella 20. Poteri calorifici di alcuni componenti del surrogato.

| | Potere Calorifico [kcal/kg] |
|--------------------|--------------------------------|
| Cellulosa | 3700 |
| Lignina | 5000 |
| Polietilene | 11000 |

Un altro modo di caratterizzare in termini di composizione equivalente il rifiuto è quella di utilizzare le informazioni derivanti dall'analisi elementare che forniscono i contenuti relativi di C H O. Avendo come informazione questo tipo di analisi, è possibile risalire alla quantità della lignina, cellulosa e polietilene avendo fissato la quantità di acqua e inerti, se presenti.

Tabella 21. Numero di atomi e percentuale in peso dei componenti di riferimento (CHO).

| | Atomi | | | % in peso | | |
|------------------|-------|----|----|-----------|-------|-------|
| | C | H | O | C | H | O |
| Cellulosa | 6 | 10 | 5 | 44.44 | 6.17 | 49.39 |
| Hcell | 5 | 8 | 4 | 45.45 | 6.06 | 48.48 |
| Lig O | 20 | 22 | 10 | 56.87 | 5.21 | 37.91 |
| Lig C | 15 | 14 | 4 | 69.77 | 5.43 | 24.81 |
| Lig H | 22 | 28 | 9 | 60.55 | 6.42 | 33.02 |
| PE | 2 | 4 | 0 | 85.71 | 14.29 | \ |

Per il calcolo delle frazioni massive dei singoli componenti è possibile utilizzare il seguente sistema di equazioni :

$$\begin{cases} \% C_{CDR} = \omega_{LIG} \cdot \% C_{LIG,i} + \omega_{CELL} \cdot \% C_{CELL} + \omega_{PE} \cdot \% C_{PE} \\ \% H_{CDR} = \omega_{LIG} \cdot \% H_{LIG,i} + \omega_{CELL} \cdot \% H_{CELL} + \omega_{PE} \cdot \% H_{PE} \\ \% O_{CDR} = \omega_{LIG} \cdot \% O_{LIG,i} + \omega_{CELL} \cdot \% O_{CELL} + \omega_{PE} \cdot \% O_{PE} \end{cases} \quad (6.3)$$

In Figura 59, è riportato un grafico contenente le quantità relative di carbonio e idrogeno di alcuni CDR riportati in letteratura. Si nota come i dati siano concentrati in un'area che è possibile

delimitare da un triangolo che ai vertici presenta le composizioni di lignina, cellulosa e polietilene.

Si ritiene pertanto che utilizzando queste specie come riferimento sia possibile rappresentare la composizione di un CDR qualsiasi a partire dal suo contenuto di carbonio, idrogeno e ossigeno.

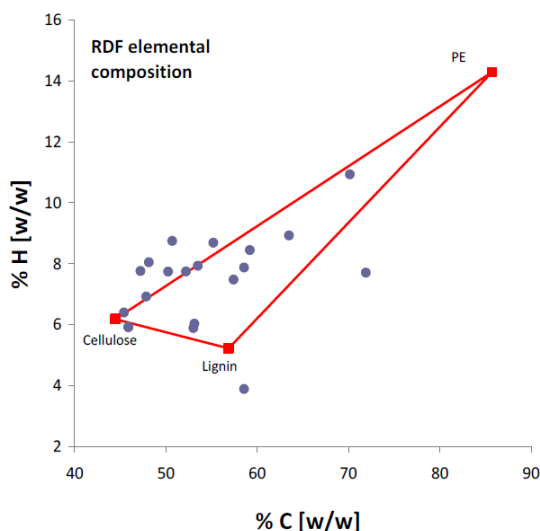


Figura 59. Composizione tipica di CDR espressa in % w/w di carbonio e idrogeno, ossigeno per differenza. [9, 13, 14, 19, 35]

Ad una prima analisi sembra che la maggioranza dei dati sia concentrata sulla linea di congiunzione tra la cellulosa e il polietilene. Questo approccio benché più semplice, non garantisce però la produzione di CHAR dal substrato in quanto, come visto in precedenza, il maggior apporto avviene grazie alla lignina. Per questo motivo è opportuno prevedere una percentuale di lignina all'interno del surrogato.

Nei prossimi paragrafi, entrambi questi approcci verranno utilizzati per caratterizzare i diversi CDR

6.3 Sperimentazione del reattore discontinuo

In questo paragrafo viene riportato il lavoro di convalida del modello cinetico effettuato simulando l'esperienza proposta da Baggio, et al. [24] sullo studio della gassificazione e pirolisi di campioni di biomasse sminuzzate, di fatto segatura. Gli autori riportano i risultati dell'analisi elementare effettuata su un campione di biomassa (Tabella 22) e questo è il punto di partenza per la definizione del surrogato da utilizzare nelle simulazioni (paragrafo 6.3.1)

Tabella 22. Caratterizzazione della segatura.

| (% mass, <i>d.a.f</i>) | Phyllis[[37] | BIOBIB[[38] | Misurati |
|----------------------------|-----------------------|-------------|----------|
| C | 50.01 | 49.53 | 51.58 |
| H | 6.00 | 5.77 | 5.90 |
| O^a | 43.90 | 44.5 | 42.44 |
| N | 0.00 | 0.19 | 0.08 |
| S | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| Umidità | (% mass, wet) | | 8.25 |
| Cenere | (% mass, wet) | | 0.90 |
| Densità <i>bulk</i> | (kg m ⁻³) | | 192 |

^a Misurata per differenza

Si nota come i dati sperimentali siano in buon accordo con la letteratura in materia.

Il reattore utilizzato per le prove sperimentali (Figura 60), è composto da un reattore batch riscaldato indirettamente che può operare a diverse pressioni (1 – 7 barg) il quale è posto in una fornace esterna che può raggiungere la temperatura di 1000°C. Il reattore viene infilato dall'alto all'interno della fornace la quale è aperta nella parte superiore per permettere la sistemazione della strumentazione di controllo ed acquisizione dati.

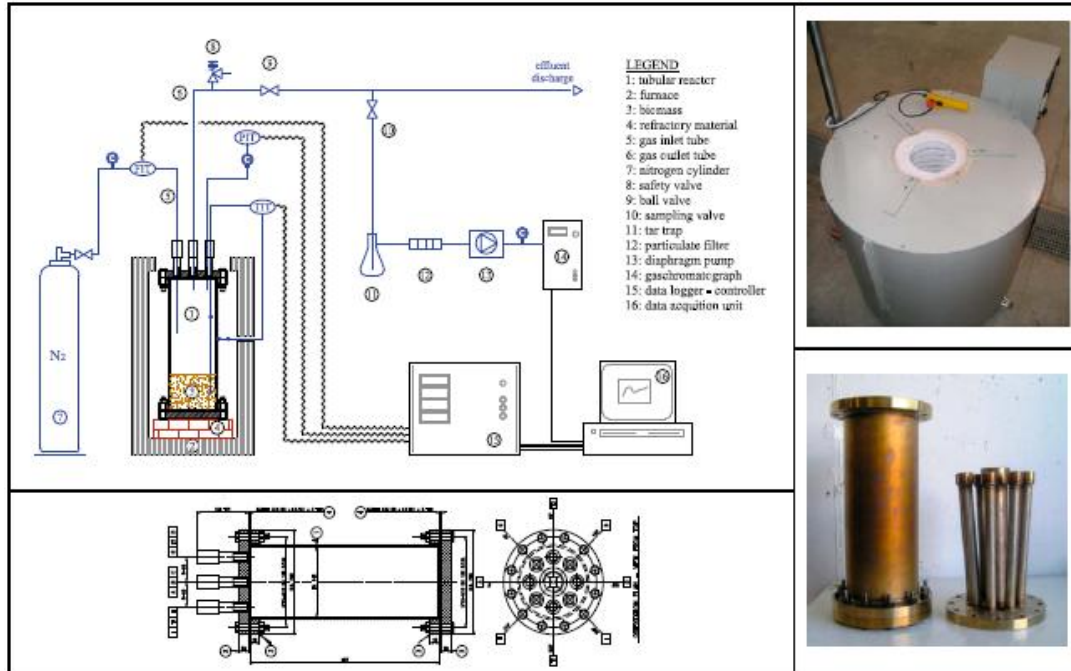


Figura 60. Impianto di laboratorio. Panoramica (in alto a sinistra); fornace (in alto a destra); reattore (in basso a destra) e dati progettazione reattore (in basso a sinistra). [24]

Il reattore è costruito in Incoloy 800[®] ed è di forma cilindrica con diametro interno di 142 mm, altezza 400mm e spessore di 4 mm che portano ad un volume interno di 6.3 l. Il reattore è sigillato nella parte superiore ed inferiore da 2 flange. La flangia superiore è dotata di 8 tubicini del diametro di 10 mm e lunghi 300 mm che permettono l'ingresso del gas di purga (N_2) e dei sistemi di controllo, mentre l'uscita dei gas prodotti è posta centralmente.

L'analisi dei gas uscenti è stata effettuata con un micro gas-cromatografo, mentre la temperatura è stata rilevata utilizzando delle termocoppie di tipo K poste in vari punti del reattore (Figura 61), in particolare:

- T furnace: rilevazione effettuata tra la parete esterna del reattore e quella interna delle fornace per rilevare la velocità di riscaldamento;
- T wall: misurata sulla parete esterna del reattore (50 mm dal basso);
- T bed: misurata nel letto di biomassa (30 mm dal fondo);
- T internal: misurata nella parte superiore del reattore (130mm dall'alto).

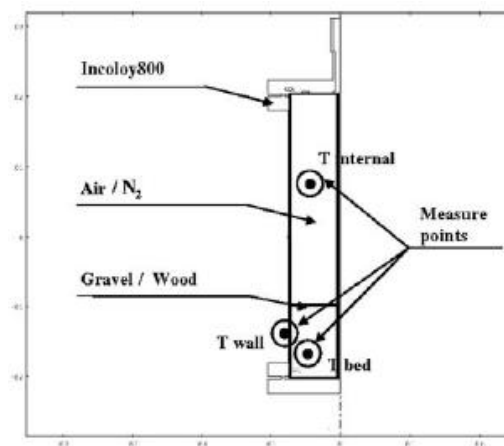


Figura 61. Struttura geometrica e posizione termocoppie. [24]

Come prima sperimentazione, per verificare l'inerzia termica del sistema, è stata effettuata una prova in bianco utilizzando materiale inerte (ghiaia, sabbia) riscaldandola fino ad una temperatura di 600°C. In Figura 62 si vede come si riscontri un ritardo nel riscaldamento del letto di circa 2000 s dovuto alle resistenze termiche interne al letto stesso. In fase di simulazione questo ritardo è stato modellato attraverso un'opportuna portata di azoto

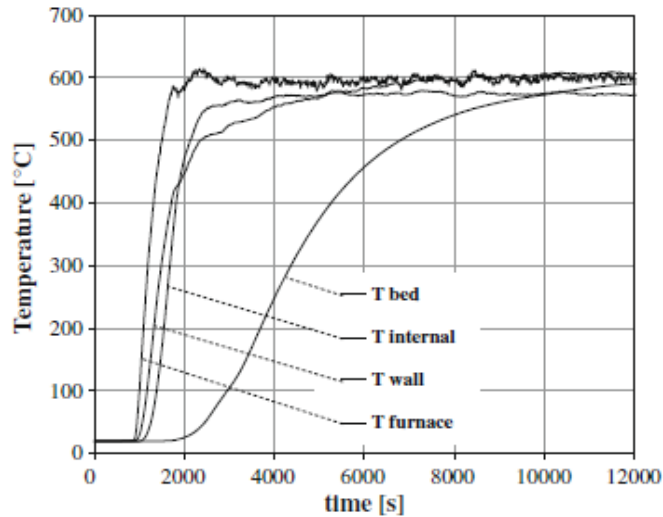


Figura 62. Comportamento termico del sistema. [24]

Per i nostri scopi verrà presa in considerazione solo la prova che utilizza segatura e flusso di azoto (10 Nl/min). I risultati ottenuti per la simulazione chiamata 7BIO sono riportati in Figura 63.

Il flusso del gas di purga sul sistema permette di accelerare la miscelazione e accelera anche i fenomeni di trasporto, dunque vengono sfavorite le reazioni in fase gas allontanando immediatamente i possibili reagenti mediante il *carrier*.

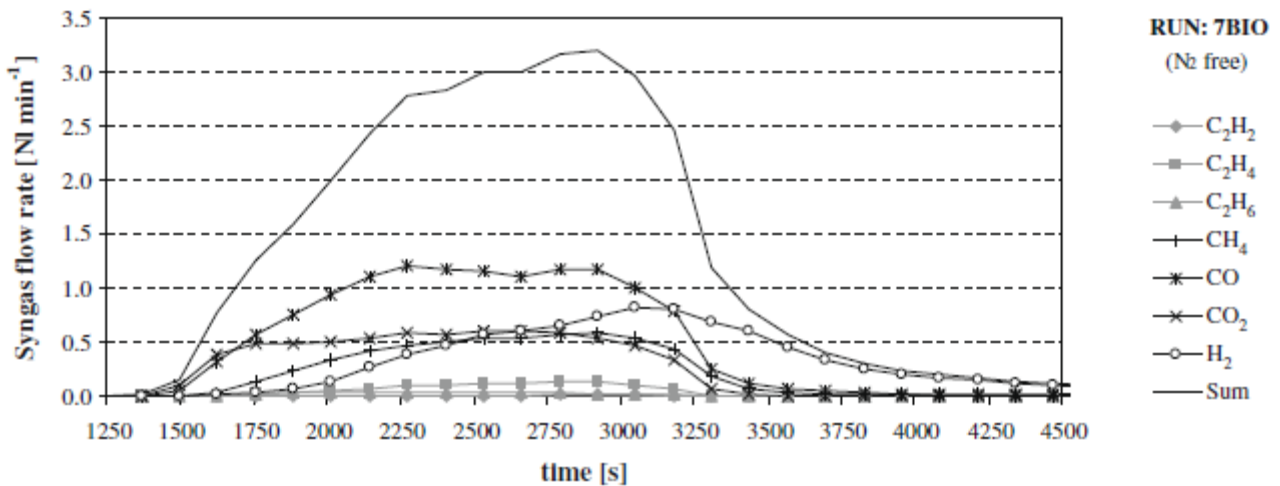


Figura 63. Caratterizzazione Syngas. [24]

La Figura 63, presa da Baggio, et al. [24], riporta i rilasci in fase gas delle sole sette specie riportate nella legenda, ma queste non coprono la totalità delle specie rilasciate; infatti con riferimento al layout di impianto riportato in Figura 60 si vede come la disposizione delle apparecchiature di analisi dopo le ‘tar trap’ impedisca la rilevazione di questi componenti condensabili.

6.3.1 Caratterizzazione del solido

Prima di effettuare le simulazioni del reattore proposto da Baggio, et al. [24] è stato necessario definire la composizione del solido su cui effettuare la sperimentazione sulla base delle ‘*Ultimate Analysis*’ (Tabella 22) effettuate dagli autori sulla biomassa di partenza. La caratterizzazione, tuttavia, non si è limitata al solo rispetto delle percentuali di CHO, ma anche al rispetto dei rapporti fra i vari costituenti della biomassa; infatti quest’ultima nella realtà è costituita principalmente da cellulosa e emicellulosa in rapporti più o meno equimassivi, a discrezione della natura della biomassa stessa, con una percentuale pari a circa il 65% in peso, da lignina, presente per circa la metà dei componenti precedentemente indicati, da acqua e cenere (*ash*). Con queste esigenze si è arrivati alla definizione di un solido la cui composizione è riassunta in Tabella 23.

Tabella 23. Composizione solido

| CELL | HCELL | LIG | ACQUA | ASH |
|------|-------|-----|-------|-----|
| 35.5 | 32.25 | 23 | 8.25 | 1 |

Il modello cinetico che viene utilizzato all’interno del GAS DS (paragrafo 4.2.3) prevede la distinzione tra 3 diverse lignine con tenori differenti in termini di CHO, rispettivamente LIGC, LIGH e LIGO. Escludendo il componente LIGH in quanto non permette il rispetto dei risultati dell’analisi elementare riportata, è stata effettuata un’analisi di sensitività delle composizioni ottenute considerando tutta la lignina come LIGO o LIGC.

Per il lavoro di modellazione, viene considerato una quantità di solido di 300 g, pari a quella effettivamente utilizzata negli esperimenti proposti, caratterizzato con le frazioni massive riportate in Tabella 23.

6.3.1.1 Sensitività dei prodotti di gassificazione rispetto alle lignine

I grafici riportati nelle figure da 64 a 69, sono atti a confrontare le tempistiche di rilascio dei 4 costituenti principali del syngas ottenuti con caratterizzazioni diverse delle 2 lignine nel surrogato utilizzato.

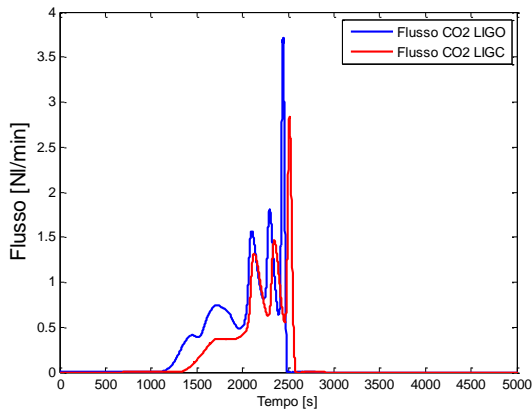


Figura 64. Confronto rilasci CO₂

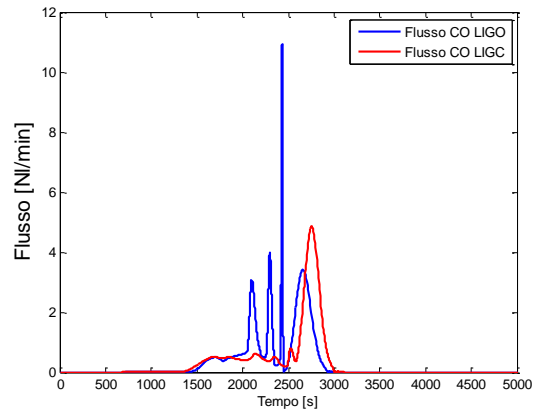


Figura 65. Confronto rilasci CO

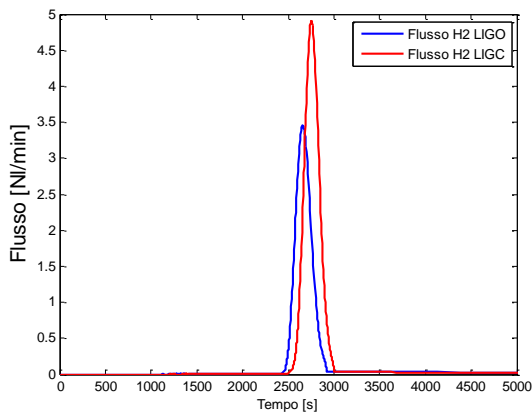


Figura 66. Confronto rilasci H₂

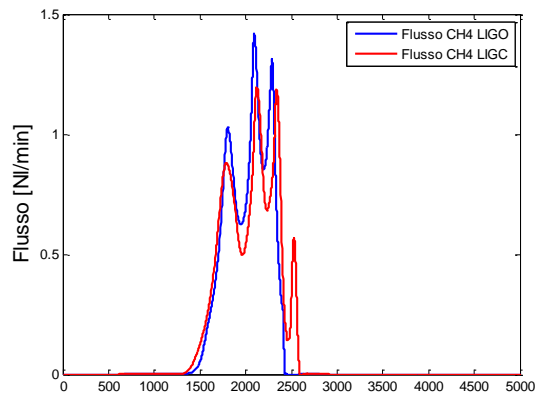


Figura 67. Confronto rilasci CH₄

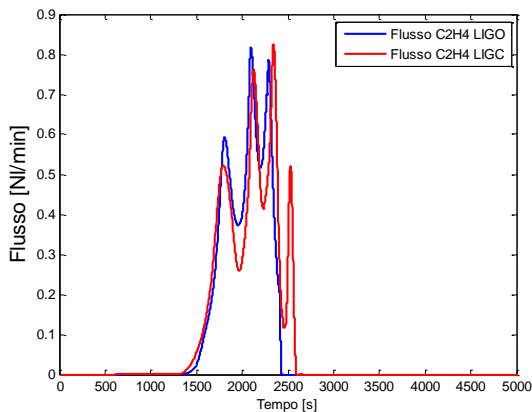


Figura 68. Confronto rilasci C₂H₄

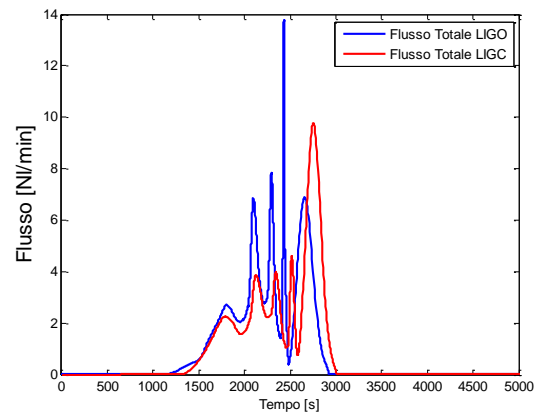


Figura 69. Confronto rilasci totali

I picchi riportati nei precedenti grafici sono dovuti alla discretizzazione del volume di reazione in un numero di strati insufficiente a poter descrivere il sistema come un continuo. Infatti aumentando il numero di strati, e con essi i tempi di simulazione, si ottengono delle curve meno spigolose, in cui i rilasci sono più distribuiti nel tempo.

Dalle simulazioni effettuate per la produzione dei grafici, sono stati calcolati gli integrali dei flussi e questi risultati sono stati confrontati con i medesimi riferiti alla sperimentazione di Baggio, et al. [24] (Tabella 24)

Tabella 24. Confronto rilasci (NI) nel caso di LIGO e LIGC e errori relativi della simulazione rispetto ai dati sperimentali.

| | CO ₂ | CO | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₄ | Totale |
|---------------|-----------------|-------|----------------|-----------------|-------------------------------|--------|
| Baggio | 14.5 | 27.98 | 18.44 | 12.08 | 2.05 | 76.54 |
| LIGO | 16.4 | 27.44 | 13.93 | 11.04 | 6.48 | 75.29 |
| ε (%) | +13 | -1.92 | -24 | -8.61 | +216 | -1.62 |
| LIGC | 12.52 | 24.26 | 17.59 | 11.41 | 7.04 | 72.82 |
| ε (%) | -13.7 | -13.3 | -4.5 | -5.5 | +243 | -4.86 |

Con riferimento ai risultati ottenuti simulando il funzionamento del reattore con le due diverse lignine (Tabella 24), si nota come l'errore commesso sulla portata totale di gassificato rispetto al dato sperimentale sia minore nel caso di caratterizzazione del solido con LIGO rispetto alla LIGC. Le due lignine presentano comportamenti opposti rispetto ai composti idrogeno e biossido di carbonio, mentre per gli altri prodotti si notano andamenti simili. In particolare, i rilasci ottenuti con LIGC, sottostimano le portate di tutti i prodotti (escludendo l'etilene di cui si discuterà in seguito).

Inoltre le diverse caratterizzazioni non variano l'esotermicità del sistema, infatti, i due componenti hanno circa gli stessi intermedi nelle stesse quantità.

La sperimentazione viene dunque portata avanti considerando tutta la lignina come LIGO.

6.3.2 Modellazione con il simulatore

La convalida del modello cinetico è stata portata avanti confrontandosi con i risultati delle prove 7bio ovvero quelle che prevedono un flusso di azoto.

Assumendo per vere le conclusioni di Baggio sull'ininfluenza delle reazioni in fase gas con la presenza di un *carrier*, abbiamo escluso il nostro modello cinetico della fase gas fissando l'assenza della "Transfer Line", imponendo che il gassificato non abbia tempo di contatto nell'apparecchiatura e che lasci il volume di reazione immediatamente dopo essere stato rilasciato.

Nelle prove sperimentali degli autori il calore è fornito mediante irraggiamento dalle pareti della fornace, ma essendo il reattore pieno di segatura per il 25% del volume il meccanismo di trasferimento del calore preferenziale che si instaura nel sistema è per irraggiamento del pelo libero (area reattore) e successiva conduzione verso l'interno, principalmente, e conduzione attraverso le pareti laterali laddove esista il contatto parete segatura. Uno schema dei trasferimenti di calore è riportato in Figura 70, le frecce rosse indicano il calore trasferito per irraggiamento, mentre quelle nere il trasferimento di calore per conduzione.

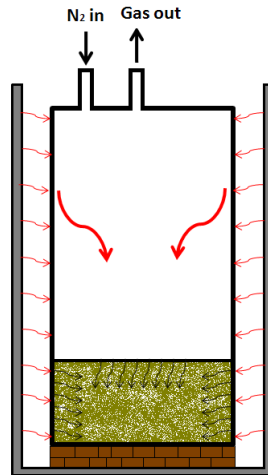


Figura 70. Rappresentazione scambi termici

Per la simulazione del sistema con il nostro modello matematico (3 strati di parzializzazione del reattore e 3 croste per la particella), per raggiungere le stesse condizioni termiche della sperimentazione proposta, si è operato in maniera differente, ovvero il sistema è stato scaldato per convezione attraverso la portata di azoto alimentata, avente una portata pari a quella nominale dichiarata. Questa scelta è stata dettata dalla possibile diversità dei coefficienti di scambio termico tra il caso reale e il simulato; queste differenze sono dovute principalmente al grado di vuoto del letto di segatura reale rispetto a quello simulato.

Alimentando la corrente di azoto da 300 K a 1073 K in 7000 secondi, si ottiene il profilo termico riportato in Figura 71.

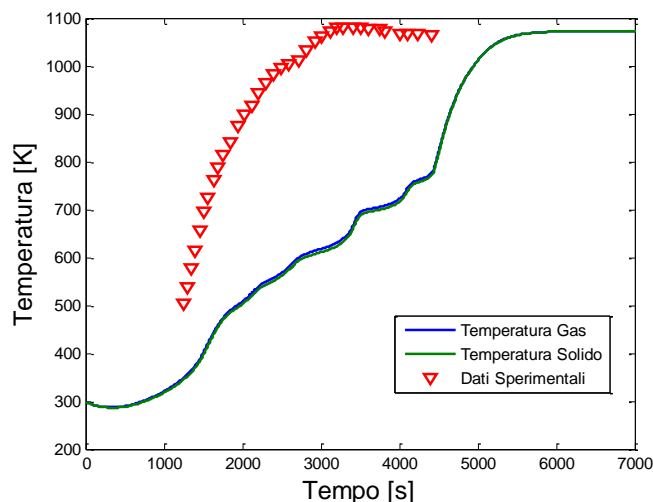


Figura 71. Confronto profilo termico simulato vs. profilo termico sperimentale

Come si evince chiaramente dalla Figura 71, il sistema simulato non riceve calore nella stessa maniera dello sperimentale, nonostante giunga alla stessa temperatura asintotica (800 °C). Per ovviare a questo problema è stata modificata la portata di azoto in modo da aumentare l'apporto di calore al sistema. Eseguendo diverse prove aumentando la portata a ogni passo della quantità nominale proposta, si ottiene un profilo termico paragonabile allo sperimentale con una portata di azoto sedici volte quella proposta. All'aumentare della portata di azoto, si riscontra un rilascio più veloce dalla fase solida. Questo risultato va confrontato con la natura del profilo termico sperimentale utilizzato: infatti, con riferimento alla Figura 61 si vede come la temperatura riportata dagli autori non sia rappresentativa della temperatura media del gas in quanto misurata in un solo punto. Pertanto i risultati ottenuti con la portata sedici volte la nominale, nonostante possano sembrare più coerenti con la sperimentazione in termini di profilo termico, risultano completamente errati. La variazione nelle tempistiche di rilascio è asintotica, infatti, le prove con portate 3-4 volte la portata nominale presentano rilasci molto simili a quelli sperimentali, mentre aumentando ulteriormente la portate si nota un'ulteriore anticipo. Da queste considerazioni è possibile affermare che una portata di 3 – 4 volte il valore nominale produca dei risultati confrontabili con i dati sperimentali per quanto riguarda i tempi di rilascio.

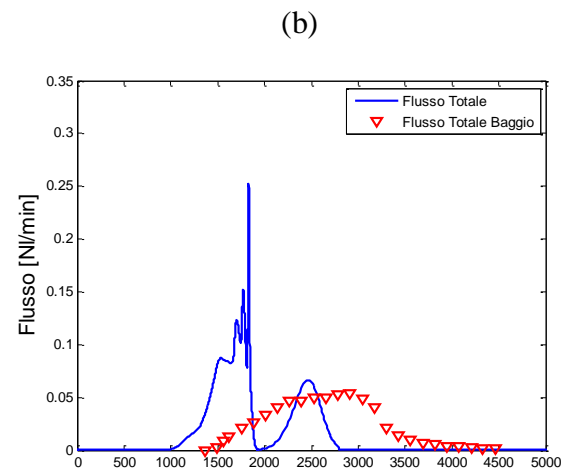
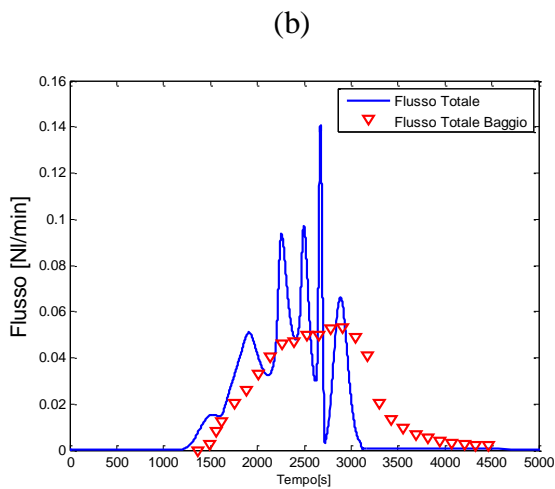
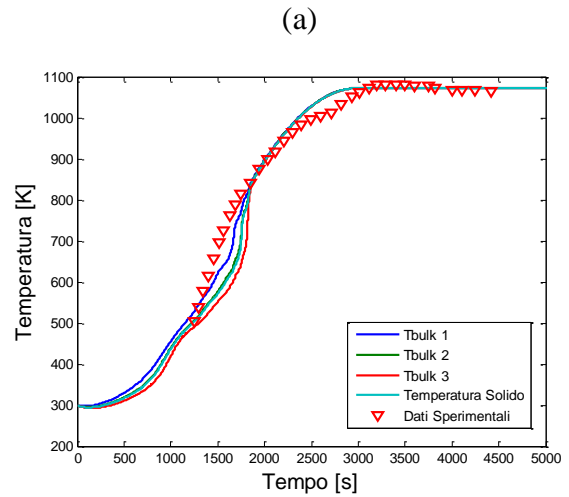
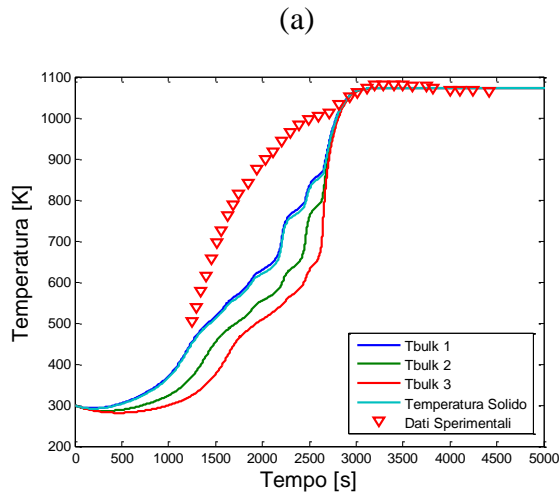


Figura 72. Portata di N_2 tre volte la nominale. (a) Profilo termico; (b) Portata totale gassificato.

Figura 73. Portata di N_2 sedici volte la nominale. (a) Profilo termico; (b) Portata totale gassificato

6.3.3 Analisi dei risultati

Per un migliore confronto dei risultati ottenuti, sono state calcolate le portate effettive di gassificato integrando numericamente i dati relativi ai vari componenti.

Per prima cosa sono state confrontate le portate totali prodotte rispetto a quelle proposte da Baggio, et al. [24] all'aumentare della portata di N_2 alimentato. In Tabella 25 sono riportate i valori delle portate simulate e l'errore percentuale commesso rispetto al valore di letteratura che corrisponde a 76.54 NI/min.

Tabella 25. Confronto portata totale gassificato rispetto al dato sperimentale al variare della portata di azoto.

| Portata N ₂ | Portata simulazione | Errore |
|------------------------|---------------------|--------|
| | [NI/min] | % |
| Nominale | 73.11 | 4.48 |
| 3 | 75.02 | 1.98 |
| 4 | 75.29 | 1.62 |
| 16 | 76.25 | 0.37 |

Si nota come all'aumentare della portata di azoto alimentato, e quindi dell'apporto di calore, la differenza tra il valore simulato e quello sperimentale diviene sempre meno marcata. Anche in questo caso un valore di portata estremamente alto, anche se porta a risultati con meno errori, non risulta essere ottimale in quanto i singoli rilasci oltre che in quantità risultano differenti in termini di tempo di rilascio come visto in precedenza. Questo ad evidenziare l'importanza dello scambio termico nella sperimentazione di Baggio, et al. [24].

Tabella 26. Confronto portata rilasciata delle singole specie con i valori sperimentali (Portata N2 3 volte quella nominale).

| Composto | Portata | Portata | Errore % |
|-------------------------------|-------------|--------------|----------|
| | Simulazione | Sperimentale | |
| | [NI/min] | [NI/min] | |
| CO | 27.34 | 27.98 | 2.26 |
| CO ₂ | 16.34 | 14.51 | 12.66 |
| H ₂ | 13.88 | 18.44 | 24.73 |
| CH ₄ | 10.99 | 12.08 | 8.97 |
| C ₂ H ₄ | 6.46 | 2.05 | 215 |

I dati riportati in Tabella 26 corrispondono alla simulazione effettuata con una portata di azoto pari a tre volte quella nominale. I risultati ottenuti, mostrano come si riesca a simulare il problema in modo abbastanza accurato, in quanto i valori non sono molto dissimili rispetto a quelli proposti dagli autori. L'errore riguardante l'idrogeno, che presenta una differenza di circa 25% rispetto al dato sperimentale, è da ricondurre all'elevata presenza nel sistema di etilene, che presenta un valore circa triplo rispetto al dato sperimentale. Questo fatto è dovuto all'assenza di una zona cosiddetta "Free Board" al di sopra del solido che permetterebbe, disponendo di un tempo di contatto di circa 13s a poco meno di 1100 K la conversione di circa il 50% dell'etilene producendo sia idrogeno, sia

altre specie più pesanti e che non vengono prese in considerazione. Questo in parte giustifica una ridotta presenza di idrogeno.

In Figura 74 sono proposte le curve integrali cumulate del rilascio delle varie specie per avere un confronto immediato delle modalità di rilascio.

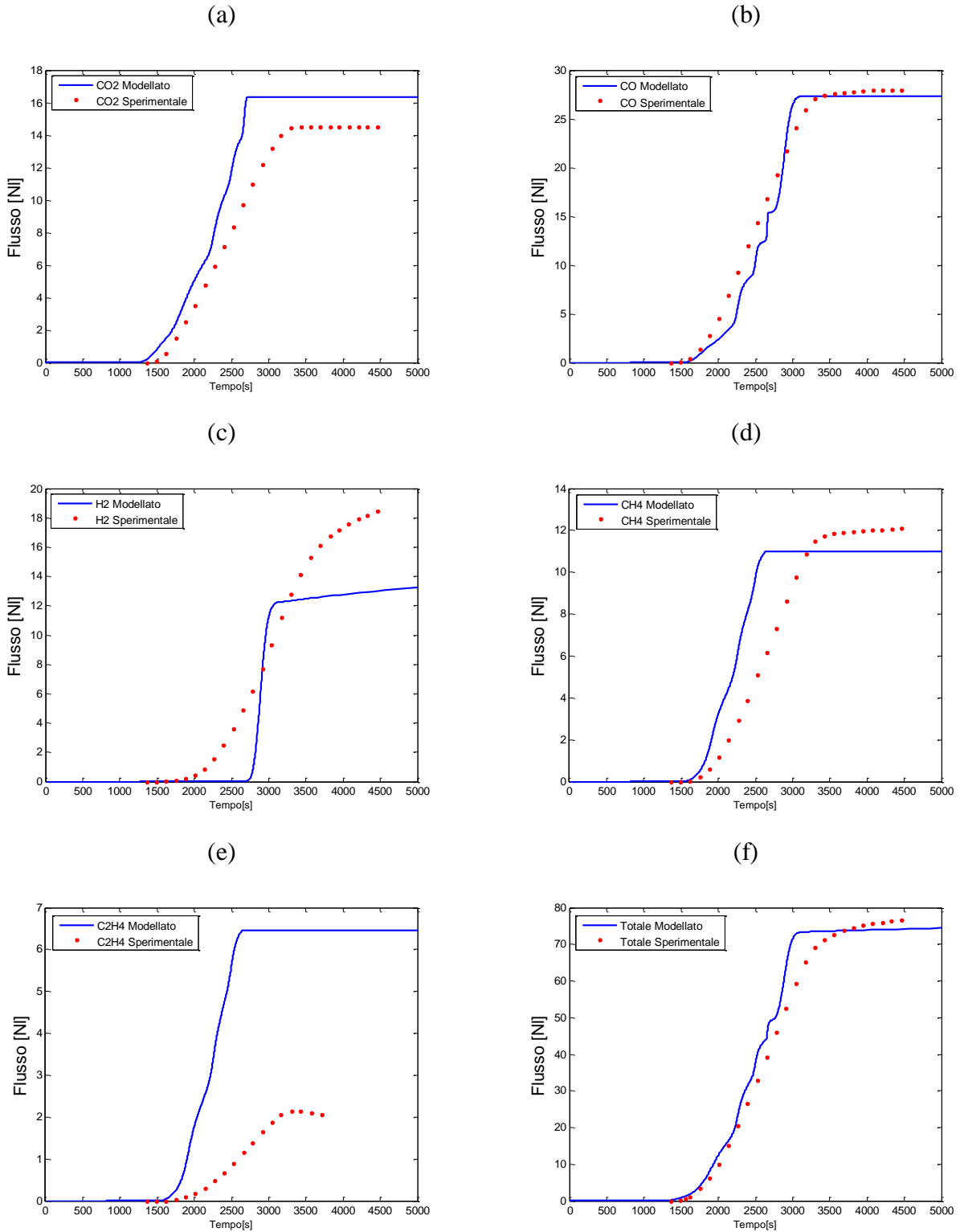


Figura 74. Curve cumulate dei rilasci. (a) CO₂; (b) CO; (c) H₂; (d) CH₄; (e) C₂H₄; (f) Totale.

Dai dati riportati in Tabella 26 è stato calcolato il bilancio massivo totale per effettuare uno studio riguardante tutti i composti che vengono prodotti, ma non misurati. Con riferimento alla Figura 60 si osserva che nel layout dell'impianto sperimentale è previsto un sistema di cattura dei composti condensabili (“*Tar Trap*”) che di fatto esclude tutti questi prodotti dalle successive analisi.

Tabella 27. Quantità totali di gassificato. (Residuo calcolato per differenza)

| Composto | Massa [g] |
|-------------------------------|--------------|
| CO | 34.3 |
| CO ₂ | 32.2 |
| H ₂ | 1.3 |
| CH ₄ | 7.9 |
| C ₂ H ₄ | 8.1 |
| H ₂ O | 37.3 |
| LVG | 95.3 |
| MECHO | 1.7 |
| XYLAN | 20.3 |
| CH ₃ OH | 12.2 |
| ETOH | 3.4 |
| ALD3 | 2.3 |
| Totale Gas | 270.3 |
| Massa iniziale solido | 304.9 |
| Residuo | 34.6 |

Gli autori non presentano nessun dato riguardo alla quantificazione delle specie condensabili prodotte dalla sperimentazione, tuttavia osservando i risultati riportati in Tabella 27 si nota quanto sia rilevante la quantità di tali composti prodotta. Gli autori stessi hanno confermato che all'interno dell'impianto sperimentale vi sia una grande produzione di tar ritrovato nelle “*tar trap*”. Questa informazione, seppur qualitativa, ci ha confermato il buon funzionamento del nostro modello di devolatizzazione.

Tutto ciò che non lascia il sistema nella fase gassosa o liquida rappresenta il residuo solido. La frazione di ash rappresenta l'1% della massa iniziale ovvero 3.04 grammi, dunque con riferimento alla Tabella 27 la quantità di char nel residuo si attesta a 31.56 grammi.

Gli autori presentano infine un confronto dei dati sperimentali, con dati ottenuto da un modello di equilibrio che sono stati riassunti in Tabella 28

Tabella 28. Percentuali medie (N₂ free) [1]

| Composto | Sperimentale | Equilibrio | Simulazione |
|-----------------|--------------|------------|-------------|
| CO | 31 | 32 | 36 |
| CO ₂ | 13 | 11 | 22 |
| H ₂ | 35 | 52 | 19 |
| CH ₄ | 15 | 4 | 15 |

Si vede come secondo i risultati di equilibrio, la frazione molare di metano debba essere circa un terzo di quella ottenuta sperimentalmente. La superiore presenza di idrogeno all'equilibrio è dovuta proprio a questo, in quanto per ogni mole di metano convertita, vengono prodotte due moli di idrogeno.

6.4 Gassificazione in controcorrente

La collaborazione tra il Politecnico ed una società esterna ha reso necessaria una fase di indagine sulle condizioni di gassificazione nominali del progetto originale. Una volta messo a punto il modello cinetico di devolatilizzazione adatto, è stata eseguita un'analisi di sensitività del modello e del simulatore utilizzati, sempre mirato all'ottimizzazione del processo in questione.

Dalla società per cui abbiamo sviluppato il lavoro, abbiamo ottenuto tutti i dati riferiti alle condizioni nominali di progetto e i parametri geometrici del reattore; in particolare la sezione di passaggio prevista è 8 m² per 4 m di altezza totale. Si considera che l'operazione in questione avvenga in continuo e controcorrente, ovvero alimentando il solido dall'alto del reattore, alla temperatura di 300 K, mentre il fluido vettore dell'ossigeno necessario al processo, ovvero una miscela aria-vapore (2000 kg/h aria e 490 kg/h vapore), viene alimentata dal fondo del reattore alla temperatura di 373 K. In queste condizioni, il letto formato possiede un grado di vuoto del 30%.

Occorre fare una considerazione sull'altezza totale del reattore: nella realtà, non tutta l'altezza disponibile viene impiegata per le reazioni di interesse, bensì esistono due fattori principali che limitano l'altezza effettiva:

- la presenza di una griglia a sviluppo conico sul fondo dell'apparecchiatura, utilizzata per raccogliere le ceneri;
- l'esistenza di una parte di reattore che non prevede un'interazione gas-solido, ma bensì una fase di ricaduta di combustibile e una zona dove solo il gas è presente.

6.4.1 Caratterizzazione del rifiuto del caso studio

Per caratterizzare in termini di composizione equivalente il rifiuto è stata utilizzata l'informazione del potere calorifico del CDR di riferimento unitamente alla sua umidità e presenza di inerti, come fornitaci. Il 15% in peso del combustibile solido è costituito da ceneri con il 7% di umidità. Il potere calorifico inferiore (PCI) è di circa 4800 kcal/kg.

Come visto capitolo 3 , il rifiuto è approssimabile come una miscela di plastiche (PE), biomassa (lignina + cellulosa) ed inerti (ASH). Per individuare la composizione, è stato utilizzata l'informazione del potere calorifico imponendo un primo vincolo sulle frazioni massive e vincolando di conseguenza il potere calorifico del CDR.

$$\begin{cases} \omega_{PoliEtilene} + \omega_{Cellulosa} + \omega_{Lignina} + \omega_{Ceneri} + \omega_{Umidità} = 1 \\ \omega_{PoliEtilene} PCI_{PoliEtilene} + \omega_{Cellulosa} PCI_{Cellulosa} + \omega_{Lignina} PCI_{Lignina} = PCI_{CDR} \end{cases} \quad (6.4)$$

Utilizzando i riferimenti in Tabella 20, si ottengono le seguenti frazioni massive:

Tabella 29. Caratterizzazione solido in alimentazione

| | Frazione in peso |
|--------------------|------------------|
| Cellulosa | 0.25 |
| Lignina | 0.35 |
| Polietilene | 0.18 |
| Ceneri | 0.15 |
| Umidità | 0.07 |

La Tabella 30 riporta alcune proprietà chimico/fisiche e di trasporto dei solidi considerati

Tabella 30 Proprietà fisiche di alcune specie solide.

| | Densità solido [kg/m ³] | Calore specifico [kJ/(kg K)] | Conducibilità termica [W/(m K)] |
|--------------------|--|---------------------------------|------------------------------------|
| Cellulosa | 1250 | 1.3 | 0.25 |
| Polietilene | 850 | 2.3 | 0.25 |
| Ceneri | 2200 | 1.0 | 1.0 |

La densità del pieno è quindi pari a 1170 kg/m³ valutata attraverso la seguente relazione e per ottenere la densità del solido dichiarato (pari a circa 800 kg/m³ su base secca) è stato valutato un grado di vuoto ϵ di circa 0.3.

$$\rho_{MIX} = \sum V_i \rho_i$$

dove V_i rappresenta la frazione volumetrica del i-esimo componente solido e ρ_i la densità.

6.4.1.1 Analisi Parametrica sulla caratterizzazione del solido

La seguente analisi è stata condotta per verificare l'influenza della composizione del solido alimentato al reattore sul gas prodotto e sulle condizioni operative del gassificatore. La scelta del solido alimentato viene effettuata seguendo due linee guida:

- Mantenere il potere calorifico del solido alimentato costante
- Mantenere un rapporto reale tra cellulosa e lignina

Introducendo lo schema dettagliato delle cinetiche di devolatilizzazione, sono stati inseriti le entalpie di formazione dei solidi valutati attraverso regole empiriche e convalidate attraverso dati reperiti da letteratura. Per l'analisi vengono confrontati i risultati ottenuti dai surrogati riportati in Tabella 31 (composizioni percentuali). Avendo come solido di partenza il "Solido Base", sono stati investigati gli effetti della variazione di composizione, a potere calorifico circa costante, modificando il contenuto di cellulosa, lignina e polietilene nei solidi 1 e 2.

Tabella 31. Composizione surrogato analizzato.

| | Cell | LigO | PE | PCI [kcal/kg] |
|--------------------|------|------|----|---------------|
| Solido Base | 25 | 35 | 18 | 4600 |
| Solido 1 | 40 | 16 | 22 | 4600 |
| Solido 2 | 39 | 14 | 25 | 4800 |

Il solido inoltre contiene il 15% di ASH e il 7% di acqua.

Tutte le analisi seguenti verranno mostrate a tenore di PE crescente e quindi con tenore di cellulosa crescente e lignina decrescente. A questo proposito è di interesse fare un approfondimento sulle cinetiche in gioco. Variare le composizioni del solido in ingresso mantenendo il potere calorifico significa variare le percentuali relative tra i vari componenti per dare più peso ad un cammino di reazione piuttosto che ad un altro. In particolare, osservando lo schema cinetico di de volatizzazione, paragrafo 4.2, si nota come la produzione di char e la sua successiva ossidazione gassificazione sia influenzata fortemente dal composto con cui è stato caratterizzato il solido. In particolare la produzione massima risulta essere:

1 mol cellulosa \cong 6.6 mol char

1 mol lignina \cong 21.7 mol char

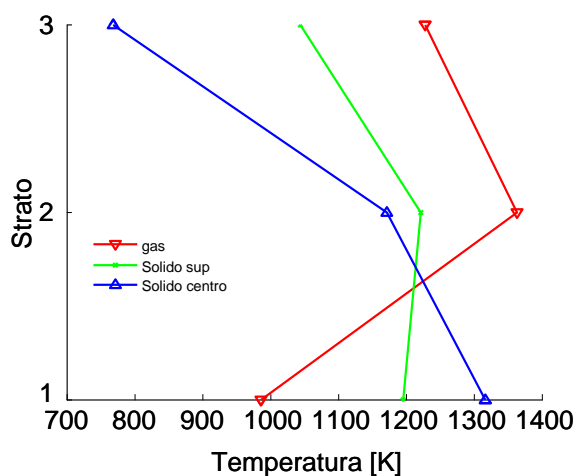
Con esotermicità delle reazioni di combustione del char molto elevate si riescono a giustificare differenze dal punto di vista termico all'interno del gasificatore per quanto concerne la fase solida. La Tabella 32 riporta il confronto delle composizioni in uscita dal sistema al variare del solido trattato. Si riportano anche i poteri calorifici della miscela gassosa. Nonostante la differenza verificata nei poteri calorifici del solido base e solido 2, l'efficienza del sistema (valutata attraverso l'indice *Cold Gas Efficiency*, equazione 6.5) si assesta intorno al valore del 83%. Anche le differenze in termini di composizione sembrano minimali e non significative.

$$CGE = \frac{PCI_{GAS} \cdot W_{GAS}}{PCI_{CDR} \cdot W_{CDR}} \quad (6.5)$$

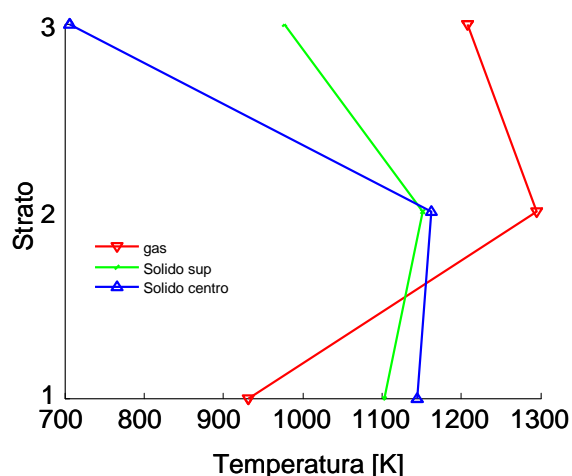
I profili di temperatura nei tre casi sono riportati in Figura 75. Le differenze anche in questo caso sono poco significative come era lecito attendersi vista la composizione dei gas in uscita.

Tabella 32. Composizione fase gassosa nei tre solidi analizzati (%molare)

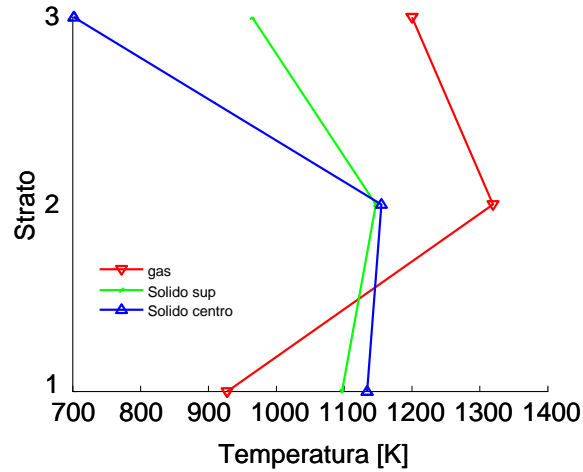
| | Solido base | Solido 1 | Solido 2 |
|-----------------------------------|-------------|----------|----------|
| N₂ | 38.04 | 37.58 | 37.66 |
| O₂ | 0.18 | 0.22 | 0.21 |
| H₂ | 7.67 | 7.39 | 7.13 |
| H₂O | 25.94 | 27.82 | 28.04 |
| CO | 11.98 | 12.73 | 12.28 |
| CO₂ | 8.75 | 7.04 | 6.86 |
| CH₄ | 3.86 | 3.77 | 3.91 |
| C₂H₂ | 1.25 | 1.03 | 1.08 |
| C₂H₄ | 1.42 | 1.45 | 1.70 |
| CH₃OH | 0.13 | 0.06 | 0.06 |
| C₂H₆ | 0.08 | 0.10 | 0.11 |
| BENZENE | 0.28 | 0.31 | 0.36 |
| Σ | 99.60 | 99.49 | 99.40 |
| PCI dry [kcal/kg] | 1632 | 1701 | 1784 |



(a) solido base



(b) solido 1

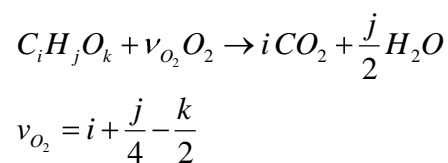


(c) solido 2

Figura 75. Profili di temperatura nel gasificatore al variare della composizione del solido

6.4.1.2 Valutazione del rapporto combustibile equivalente

Sulla base delle reazioni di combustione completa dei componenti del rifiuto è possibile stimare il rapporto Φ . Questo parametro, inverso rispetto all'aria equivalente ($\Phi=1/\lambda$), può pertanto essere calcolato come il rapporto tra la portata d'aria necessaria ad una combustione completa e quella effettivamente alimentata. Definita la stechiometria della reazione di combustione completa:



La portata d'aria stechiometrica vale pertanto:

$$\dot{m}_{AIR}^{STECH} = \frac{\dot{m}_{SOL}}{PM_{SOL}} \cdot \frac{28.84}{0.21} \cdot \left(i + \frac{j}{4} - \frac{k}{2} \right) \quad (6.6)$$

dove:

$$PM_{SOL} = i \cdot 12 + j + k \cdot 16 \quad (6.7)$$

Per calcolare la formula bruta del combustibile di riferimento si valuta la composizione massiva (DAF: dry ash free) del solido.

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{MIX}^C = \frac{i \cdot 12}{i \cdot 12 + j + k \cdot 16} \\ \omega_{MIX}^C = \frac{j}{i \cdot 12 + j + k \cdot 16} \\ \omega_{MIX}^C = \frac{k \cdot 16}{i \cdot 12 + j + k \cdot 16} \end{array} \right. \xrightarrow{i=1} \left\{ \begin{array}{l} \omega_{MIX}^H = \frac{j}{12 + j + k \cdot 16} \\ \omega_{MIX}^O = \frac{k \cdot 16}{12 + j + k \cdot 16} \end{array} \right. \quad (6.8)$$

con:

$$\omega_{MIX}^C = \sum_{n=1}^{NC} \omega_n \cdot \frac{N_n^C \cdot 12}{PM_n}$$

$$\omega_{MIX}^H = \sum_{n=1}^{NC} \omega_n \cdot \frac{N_n^H}{PM_n}$$

$$\omega_{MIX}^O = \sum_{n=1}^{NC} \omega_n \cdot \frac{N_n^O \cdot 16}{PM_n}$$

con n l'indicatore delle specie costituenti il combustibile solido analizzato.

La formula bruta del combustibile (così come caratterizzato) è $C_1 H_{1.44} O_{0.39}$.

Una volta caratterizzato il solido combustibile, è possibile ottenere la quantità di ossigeno stechiometrico (e quindi di aria) per ottenere la combustione completa. Per stimare il valore di Φ nelle condizioni operative si utilizza la relazione seguente:

$$\varphi = \frac{\overset{\bullet}{m}_{AIR}}{\underset{\bullet}{m}_{AIR}} \cong 4 \quad (6.9)$$

6.4.1.3 Rapporto del vapore ψ (kg vapore/kg rifiuto *ash free*)

L'utilizzo di vapore d'acqua, unito all'aria, come agente gassificante ha chiaramente numerosi vantaggi. Il primo fra tutti è la possibilità di far avvenire reazioni di “*water gas*” e “*water gas shift*” che consentono di ottenere un maggiore tenore di idrogeno nel gas combustibile uscente, in secondo luogo l'utilizzo di vapore facilita la gassificazione del *char*. L'utilizzo di vapore può facilitare la gassificazione dei residui carboniosi. L'elevata capacità termica del vapore, in linea generale, abbasserà sia le temperature di esercizio che il potere calorifico del gas uscente ed un progressivo aumento della sua portata avrà l'inevitabile conseguenza di arrestare il processo di gassificazione. Pertanto esisterà una condizione di ottimo della portata di vapore: compromesso tra temperatura di esercizio sufficiente ed effetto di gassificazione. Il valore di progetto di ψ risulta essere pari a 0.45.

Nel grafico in Figura 76 vengono riportate delle tipiche composizione di diversi CDR riportati in letteratura [9, 13, 14, 19, 37], e viene evidenziata la composizione atomica del surrogato EuroPower in termini di frazione massiva di carbonio e idrogeno.

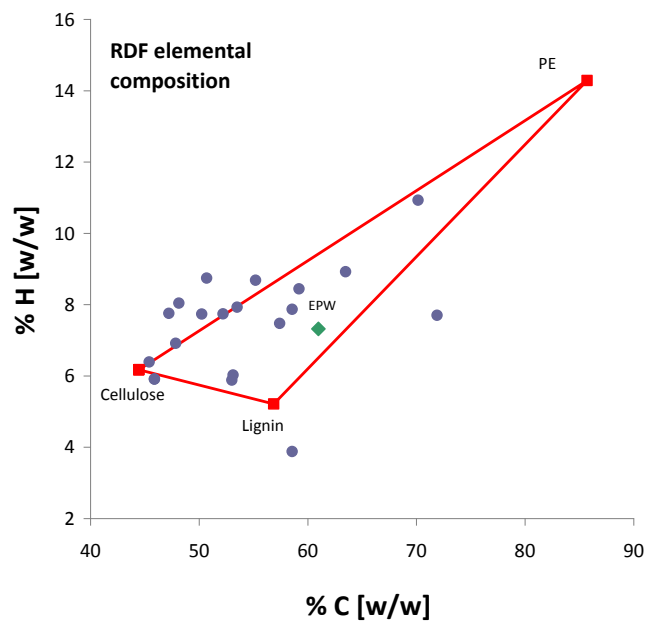


Figura 76. Composizione (carbonio e idrogeno wt%) del surrogato e confronto con CDR di letteratura. [9, 13, 14, 19, 37]

Come si evince dalla precedente figura, il surrogato è ben compreso nelle condizioni medie riportate dalla letteratura e pertanto si ritiene che la caratterizzazione proposta sia rappresentativa del generico CDR.

6.4.2 Condizioni di simulazione

Il solido di interesse dell'azienda collaboratrice, è costituito dal substrato introdotto precedentemente sotto forma di bricchette dal diametro equivalente di 5 cm con una portata di 1250 kg/h. Per ovviare ai tempi di calcolo eccessivamente elevati per descrivere la fase di riscaldamento e successiva devolatilizzazione del solido con opportuna accuratezza, abbiamo effettuato le simulazioni partendo dalla condizione di solido già caldo che devolatilizza al tempo iniziale impostando la temperatura di ingresso a 900 K. Con questa procedura si riesce ad evitare tutta la fase di calcolo in cui si prevede un'interazione gas-solido atta a favorire la devolatilizzazione e la successiva ossidazione dei prodotti in fase gas.

Tuttavia i tempi di calcolo risultavano ancora elevati e per ottenere dei risultati in tempistiche accettabili è stato necessario procedere nel seguente modo:

- simulazione dell'intero volume di reazione parzializzando longitudinalmente il reattore in dieci strati e considerando il solido omogeneo (Figura 77);
- simulazione della parte superiore del volume totale, impostando le condizioni del gas in ingresso (temperatura e composizione) con i risultati della simulazione completa, mantenendo inalterata l'altezza degli strati del reattore e discretizzando il solido in tre croste isovolumetriche. (Figura 78).

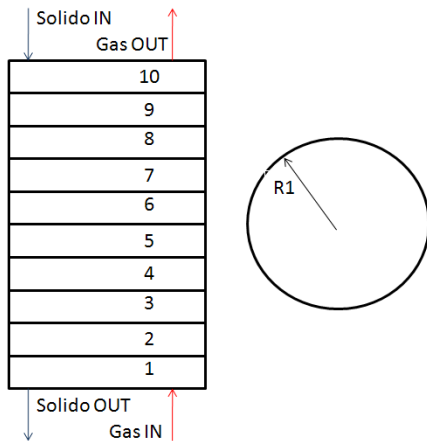


Figura 77. Schema 10 strati 1 guscio

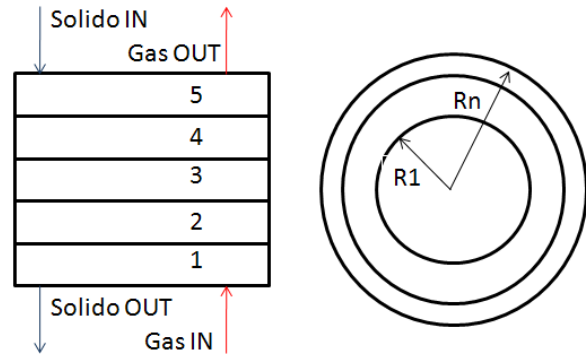


Figura 78. Schema 5 strati 3 gusci

6.4.2.1 Simulazione del caso base

Con “Caso Base” si intenderà d’ora in poi la simulazione dell’operazione con le condizioni nominali di EuroPower per distinguere questa situazione da tutte le altre studiate successivamente. Nei diagrammi di Figura 79 e Figura 80 si possono visualizzare le dinamiche di alcune delle variabili di interesse del sistema, ossia temperatura del gas e del solido nei vari strati del reattore. I picchi di temperatura che si osservano sono dovute alle ossidazioni dei componenti rilasciati in fase gas. L’accensione in fase gas si ripercuote sul solido che subisce un riscaldamento evidenziato dai relativi picchi di temperatura. I raffreddamenti che conseguono ai picchi, invece, mostrano l’effetto degli scambi termici che avvengono tra i vari strati del reattore.

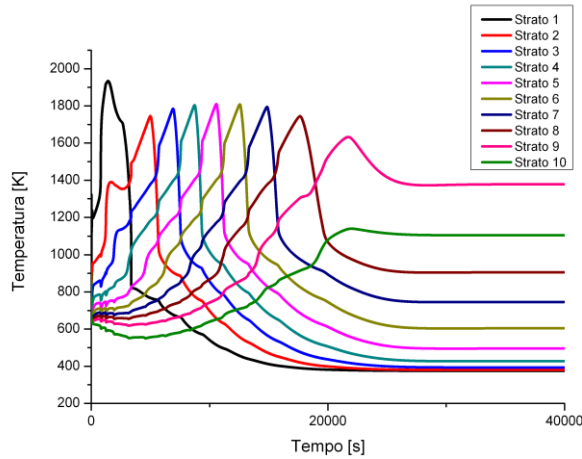


Figura 79. Temperatura bulk nei diversi strati in funzione del tempo.

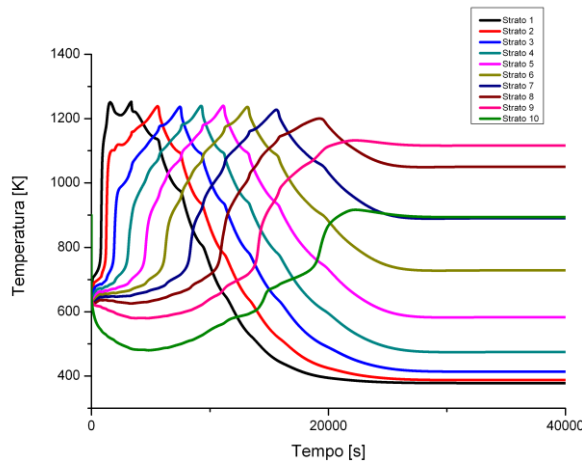


Figura 80. Temperatura solido nei diversi strati in funzione del tempo.

Le Figure 9 e 10 rappresentano l'andamento della temperatura in funzione del tempo; si nota come il penultimo strato (Strato 9) sia quello a temperatura maggiore rispetto agli altri sia per quanto riguarda il solido che per la fase gas. Il solido entra a temperatura elevata e inizialmente si raffredda per lo scambio termico con la miscela aria- vapore, per cui le reazioni di combustione e gassificazione si instaurano appena la temperatura si riporta a un valore sufficientemente elevato da sostenerle. Nella realtà invece il solido ha bisogno di una certa tempistica per raggiungere le temperature consone alle reazioni chimiche essendo alimentato a temperatura ambiente, che si traduce in un tratto di gassificatore (top) che si occupa, quindi, del preriscaldamento della carica.

La Figura 81 riporta i risultati ottenuti a regime, in particolare il diagramma strato vs temperatura riporta l'andamento della temperatura del gas e del solido all'interno del gasificatore. Una volta raggiunto le condizioni stazionarie il bulk nello strato in cui avvengono le reazioni si porta alla temperatura massima di 1380 K, mentre il solido nel medesimo stato raggiunge una temperatura pari a 1116 K, dunque le resistenze al trasporto del calore portano a un delta T di circa 250 K. Nelle condizione di uscita, il gas si trova a una temperatura di circa 1100K mentre il solido si porta alla stessa temperatura del gas in ingresso (373K).

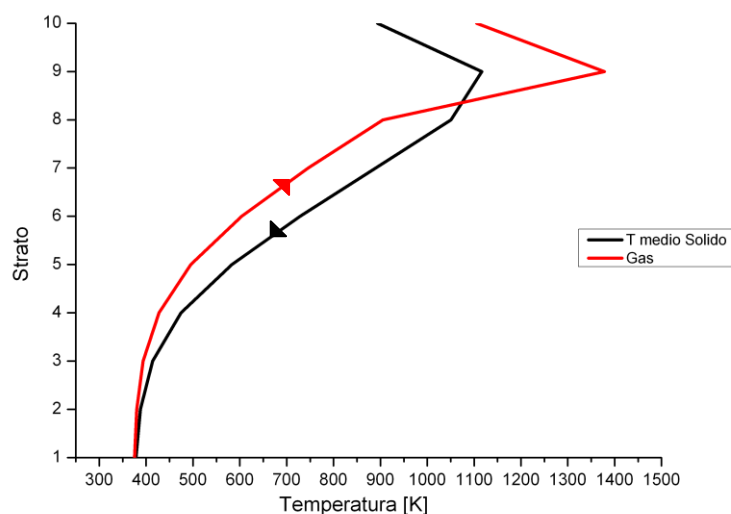


Figura 81. Profilo assiale di temperatura per il bulk e il solido.

Ricordando che il solido si muove dall'alto verso il basso e il gas percorre il reattore al contrario grazie al grafico riportato in Figura 81 si riescono a ottenere informazioni rispetto al funzionamento del reattore; come riportato in precedenza le reazioni di combustione-gassificazione hanno luogo nel penultimo strato che è quello a temperatura maggiore, il solido reagito che attraversa lo strato, costituito principalmente da ash e tracce di non reagiti, agisce come vettore termico e permette il riscaldamento dell'aria fino al raggiungimento di temperature consone al sostenimento delle combustioni. Quindi tutta la parte di reattore che precede al sesto strato è adibita al trasferimento di calore sensibile dalla fase solida alla fase gas. Il processo duale avviene nello strato superiore, l'ultimo, infatti a tale quota è il gas a trovarsi a temperature maggiori rispetto a quelle del solido (900 K); nella figura viene riportata la temperatura media del solido in quanto il solido è considerato omogeneo e quindi la temperatura rappresenta una media globale.

Per migliorare il livello di dettaglio delle osservazioni si è simulato il tronco superiore del reattore discretizzando il solido in 3 croste di pari volume e mantenendo inalterata l'altezza degli strati del reattore. Aumentando il grado di dettaglio del solido si evidenziano le resistenze diffusive interne e i loro effetti sulle condizioni raggiunte dal sistema. Per effettuare questa simulazione, come dati di input sono stati inseriti i valori di composizioni e temperatura in uscita dallo strato 5 per il caso base nella configurazione 10 strati ed un guscio.

Riassumendo si distinguono distintamente quattro zone (Figura 82):

a) Preriscaldamento del Solido e Devolatilizzazione:

il solido si preriscalda (grazie al gas caldo proveniente dallo strato inferiore) e devolatilizza. La superficie del solido si mantiene a una temperatura più elevata rispetto al centro. Questo giustifica la parziale devolatilizzazione del CDR che presenta al suo interno del combustibile non sfruttato. Ciò nonostante, la maggior parte della devolatilizzazione avviene in questo strato. In fase gas avviene una combustione parziale dei gas e il residuo solido che si forma produce dei gas rilasciati. Come evidenziato nella Figura 86(a) in cui si riportano gli andamenti di ossigeno, CO e CO₂ è possibile notare come in questo strato si abbia una riduzione relativa di ossigeno a testimoniare la combustione.

b) Reazioni di combustione in fase gas:

come evidenziato dal massimo di temperatura visibile in Figura 82 nella fase gassosa, in questa zona del reattore la reattività è molto accesa. I contributi dovuti sia all'ossidazione del char residuo che quelli relativi alla combustione in fase gassosa risultano evidenti. Il gradiente all'interno del solido si accentua dettato dal contenuto relativo di char che è maggiormente disponibile all'interno (Figura 86b);

c) Completamento delle reazioni di ossidazione:

il residuo carbonioso proveniente dal nono strato è completamente ossidato e si verifica l'inversione del gradiente di temperatura dovuta a una maggiore reattività nel cuore della particella. In questa zona del reattore il solido è più caldo della fase gassosa;

d) Zona preriscaldamento gas:

in questo strato del reattore tutta la reattività è esaurita e il solido preriscalda in controcorrente il flusso gassoso in ingresso.

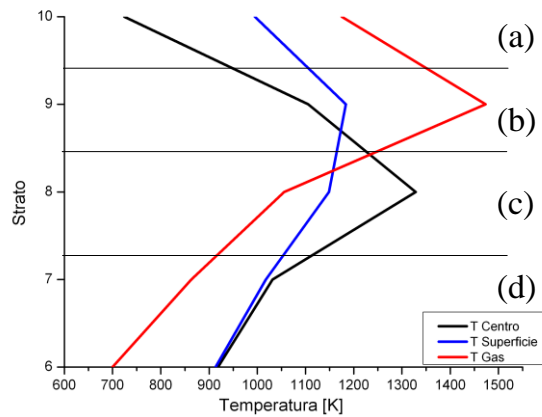


Figura 82. Riassunto delle fenomenologie nei diversi strati

Le resistenze intrafasiche vengono evidenziate in altro modo nella Figura 83 che riporta la temperatura delle tre croste in funzione dello strato di appartenenza. Si vede confrontando le curve di Figura 9 l'avanzamento del fronte di reazione del char all'interno della particella lungo l'asse del gassificatore.

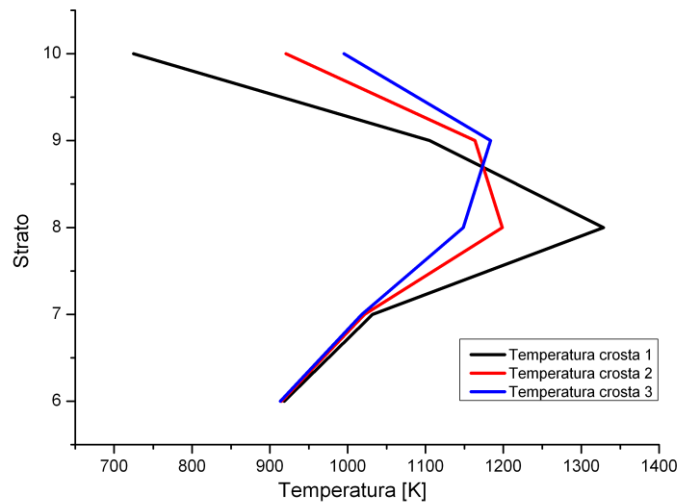


Figura 83. Profilo interno di temperatura.

La diversa discretizzazione sottolinea ancora una volta le tre fasi separate che si susseguono nel reattore, mostrando come viene trasportato il calore e estendendo la zona direttamente influenzata dal calore delle reazioni a più di uno strato.

Possiamo spiegare l'inversione del gradiente osservando gli schemi cinetici e i loro prodotti intermedi. Come già specificato, il solido residuo (principalmente char) risulta essere di interesse per quanto concerne la resa globale del gassificatore (Cozzani, et al. [19]). Tale specie, prodotta dalle reazioni di devolatilizzazione e decomposizione dei costituenti del substrato e consumata da tutte le reazioni sia di combustione completa che di gassificazione, possiede una reattività elevata e la sua reazione di combustione è fortemente esotermica e viene prodotto in quantità discrete.



Alla luce di ciò si può spiegare molto intuitivamente come il char possa essere il responsabile dell'inversione del gradiente nella simulazione più dettagliata rispetto a quella con particella omogenea. Considerando che le reazioni partono sulla superficie si può ragionevolmente assumere che fintanto che una buona parte della crosta esterna non si è consumata per merito delle reazioni chimiche non partano le reazioni negli strati più interni. Osservando il profilo di temperatura riportato in Figura 83, con le ipotesi di cui sopra, si può affermare che nel nono strato del reattore si sono consumate le due croste più esterne, mentre il cuore, ancora caldo per ragioni diffusive, è ricco di char non reagito che brucia scaldando il gas circostante e causando l'inversione del gradiente di temperatura (Figura 85 e Figura 86b), Guazzoni [39].

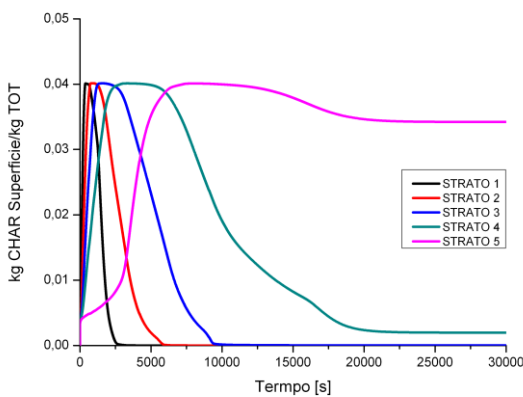


Figura 84. Contenuto di char sulla superficie

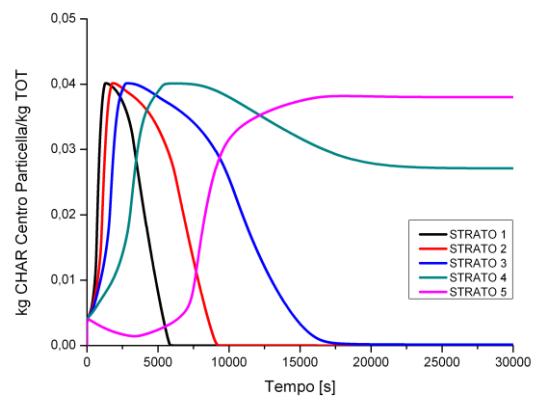


Figura 85. Contenuto di char nel cuore

Le Figure 82 e 83 mostrano dapprima la produzione e poi il consumo del char nei diversi strati e nelle diverse croste; la Figura 85 è rappresentativa di entrambe le croste esterne in quanto il char

presente nelle diverse sezioni di solido è il medesimo. Dalle dinamiche riportate si vede chiaramente come nel cuore di solido che lascia il nono strato ci sia il triplo del char rispetto a quello contenuto nelle altre croste nello stesso istante temporale.

6.4.3 Composizioni in uscita

In un processo come la gassificazione il prodotto di interesse risulta essere il gas uscente dal reattore, e di conseguenza la sua composizione e caratteristiche commerciali. Il parametro con cui vengono classificati energeticamente i gas nel sistema internazionale è il potere calorifico, tendenzialmente quello inferiore, ovvero privato del ΔH di condensazione dell'acqua. La Tabella 33 e l'istogramma riportato in Figura 87 riportano le composizioni delle 2 simulazioni e il potere calorifico dei gas prodotti.

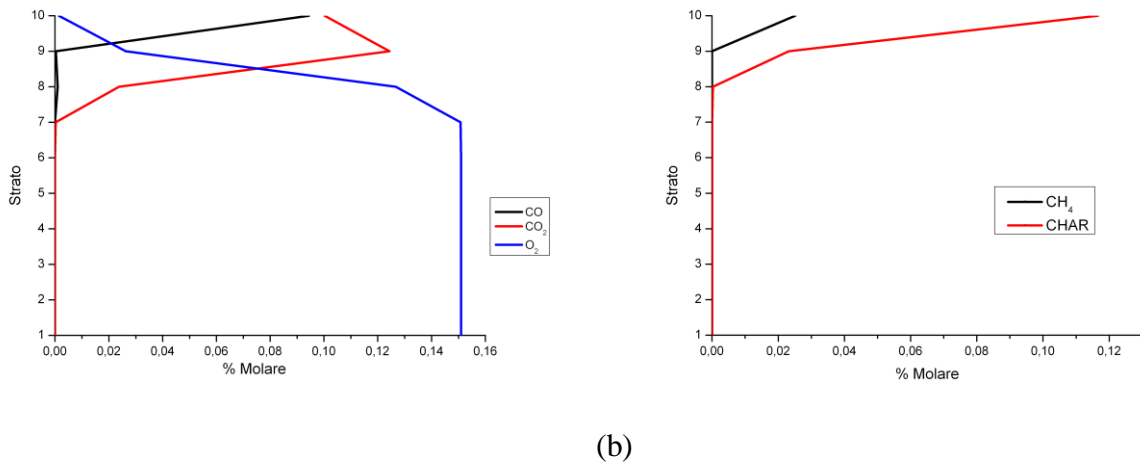


Figura 86. Profilo di concentrazioni lungo il reattore

Tabella 33. Composizioni gas e potere calorifico (base secca).

| Specie | 10/1 | 5/3 |
|-------------------------------|-------|-------|
| N ₂ | 55.43 | 54.54 |
| O ₂ | 0.20 | 0.15 |
| H ₂ | 7.21 | 7.55 |
| CO | 13.14 | 13.21 |
| CO ₂ | 13.94 | 14.06 |
| CH ₄ | 3.49 | 4.27 |
| C ₂ H ₆ | 0.52 | 0.35 |
| C ₃ H ₆ | 0.17 | 0.22 |
| C ₂ H ₂ | 0.25 | 0.52 |
| C ₂ H ₄ | 4.27 | 4.28 |
| C ₂ H ₈ | 0.34 | 0.09 |
| C ₄ H ₆ | 0.26 | 0.14 |
| CH ₂ O | 0.23 | 0.15 |
| CH ₃ OH | 0.55 | 0.47 |
| PCI [kcal/kg] | 1580 | 1572 |

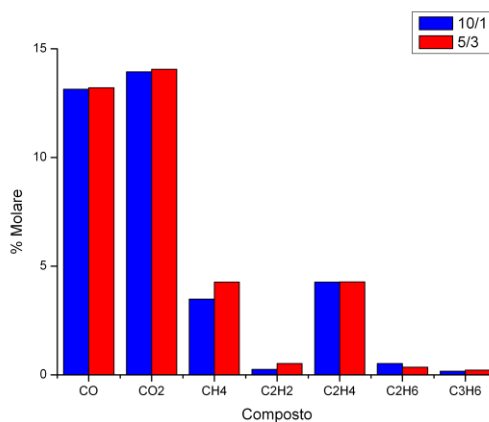


Figura 87. Confronto composizione gas in uscita.

Possiamo concludere che per quanto concerne le composizioni non risulta necessario arrivare a maggiori livelli di dettaglio su particella e reattore in quanto l'errore relativo tra le due simulazioni è inferiore allo 0,1% (calcolato sul PCI). Questo risultato dimostra l'affidabilità della procedura di discretizzazione successiva della particella a valle della simulazione dell'intero letto

6.4.4 Sensitività parametrica del modello

6.4.4.1 Sensitività rispetto alla potenzialità del reattore

Dopo aver effettuato la simulazione nelle condizioni nominali, è stato studiato l'effetto della potenzialità del gassificatore. Vengono quindi aumentate del 50% e del 100% le portate nominali del progetto sia del solido che del gas mantenendo costante il rapporto aria/vapore.

In Figura 88 sono riportati i profili di temperatura del gassificatore corrispondenti all'incremento della potenzialità.

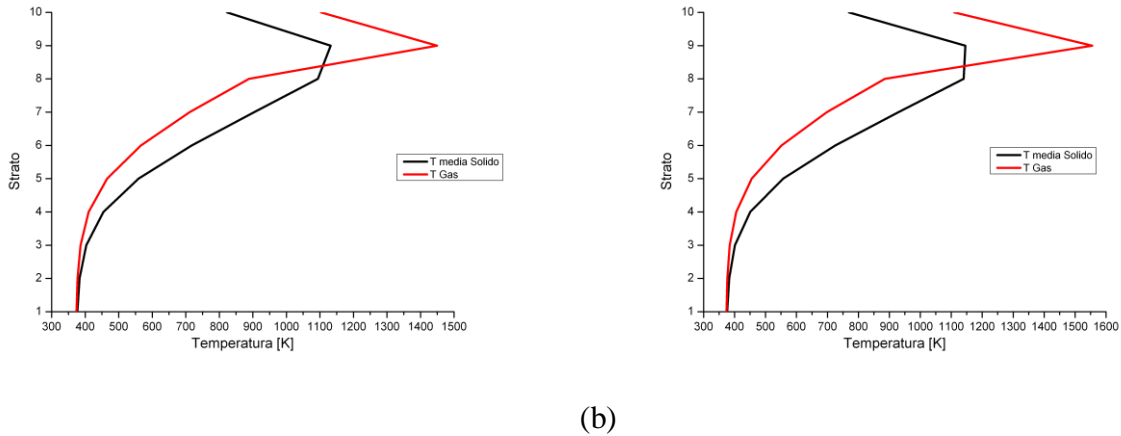


Figura 88. Profilo di temperatura del gas e del solido con alimentazione +50% (a) e +100% (b).

Rispetto alle condizioni nominali, si nota come la massima temperatura raggiunta nel gassificatore per la fase gas sia sensibilmente maggiore, 1380K per il caso base contro i 1450 e 1550 K per gli incrementi di produttività, e lo stesso vale per la temperatura media del solido. Questo fatto è imputabile ad una minore velocità di devolatizzazione legata alle maggiori portate in gioco che causano una riduzione del tempo di contatto del solido nell'apparecchiatura. Come si nota in Figura 90, il consumo di ossigeno nel reattore diventa sempre più veloce all'aumentare della potenzialità, iniziando sempre tra il settimo e l'ottavo strato.

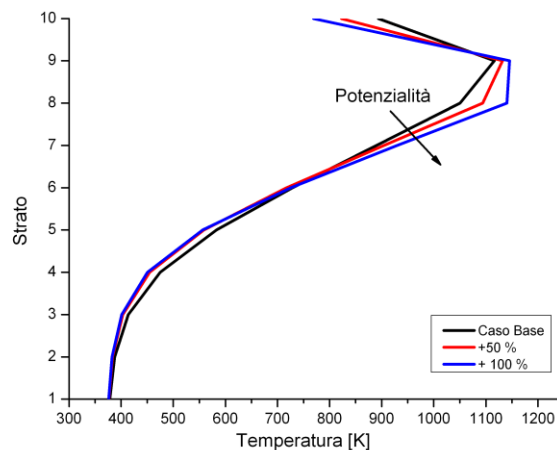


Figura 89. Profilo di temperatura del solido a diverse potenzialità.

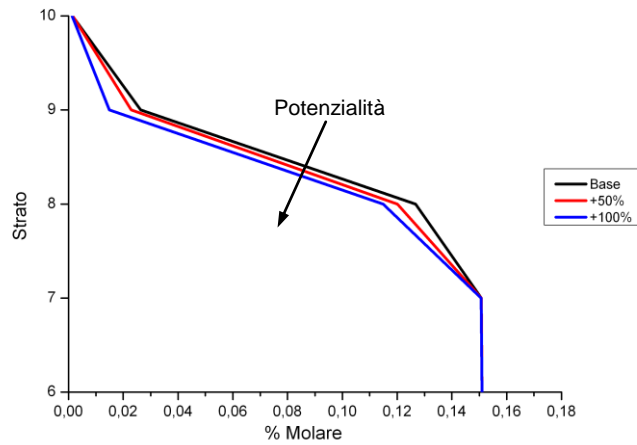


Figura 90. Profilo di concentrazione ossigeno

Sostanzialmente diminuendo i tempi di contatto del solido all'interno del gassificatore si verifica una traslazione verso il basso dei processi di ossidazione del char (stadio lento) giustificato dal consumo relativo di ossigeno visibile in Figura 90. L'aumento di temperatura visibile in Figura 88 è giustificato da un diverso contenuto relativo di gas combustibili in fase gas provenienti sia dalla devolatilizzazione del solido che dal moto ascensionale del fluido, che nel caso di potenzialità maggiorata provocano una miscela più ricca, tale da giustificare l'aumento di temperatura appena sottolineato.

Un'analisi più approfondita dei profili termici interni alla particella ha rivelato come la massima temperatura superficiale (~1250K) si trovi al secondo strato (dall'alto) mentre il centro della particella raggiunge la massima temperatura (~1300K) nello strato sottostante come è mostrato in Figura 91.

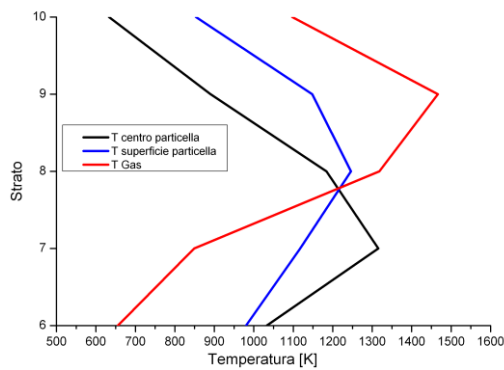


Figura 91. Profilo di temperatura del solo tronco superiore del gassificatore con potenzialità +100%.

L'analisi delle concentrazioni del gas in uscita dal gassificatore (Tabella 34) ha evidenziato come l'aumento di potenzialità permetta di processare quantità di CDR superiori a quelle nominali. Questo fatto si può rilevare analizzando la frazione molare di N₂ uscente dal gassificatore, che rimane pressoché costante all'aumentare delle portate in gioco (Tabella 34).

Tabella 34. Confronto della composizione dei gas in uscita a diverse potenzialità (configurazione 10/1).

| | Base | 1,5*Base | 2*Base |
|-----------------------------------|--------------|-----------------|---------------|
| N₂ | 39,85 | 40,15 | 40,47 |
| O₂ | 0,14 | 0,16 | 0,13 |
| H₂ | 5,18 | 4,90 | 4,66 |
| H₂O | 27,52 | 27,72 | 27,85 |
| CO | 9,45 | 8,98 | 8,39 |
| CO₂ | 10,02 | 10,18 | 10,50 |
| CH₄ | 2,51 | 2,27 | 2,11 |
| C₂H₄ | 3,07 | 3,13 | 3,21 |
| CH₃OH | 0,39 | 0,45 | 0,53 |
| CH₂O | 0,17 | 0,20 | 0,21 |
| Totale | 98,32 | 98,16 | 98,05 |

L'incremento della potenzialità comporta una riduzione della produzione di H₂ e CO che non si ripercuote nella stessa misura sui prodotti di ossidazione completa, per tanto come si evince dal grafico in Figura 92 il potere calorifico del gas prodotto resta circa costante, con una lieve tendenza ad aumentare in quanto aumentano i prodotti di pirolisi che possiedono un'energia elevata. Tuttavia osservando il solo grado di variazione della composizione del gas prodotto si conclude che l'aumento della potenzialità non influisce significativamente sul prodotto finale, se non per un leggero aumento dei composti con maggior peso molecolare, ovvero con 2÷3 molecole di carbonio.

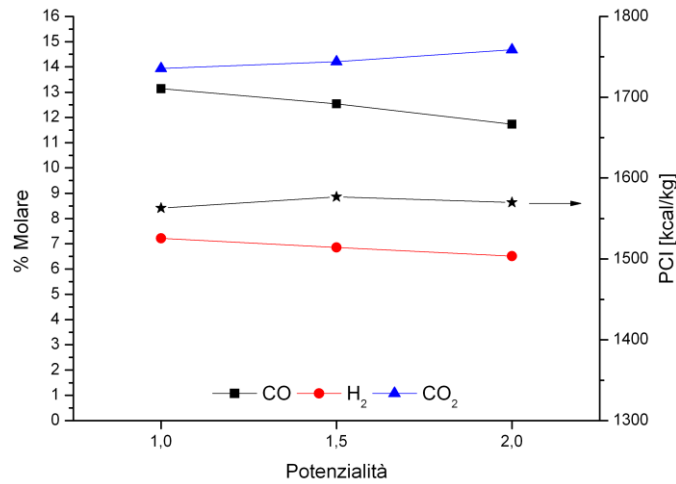
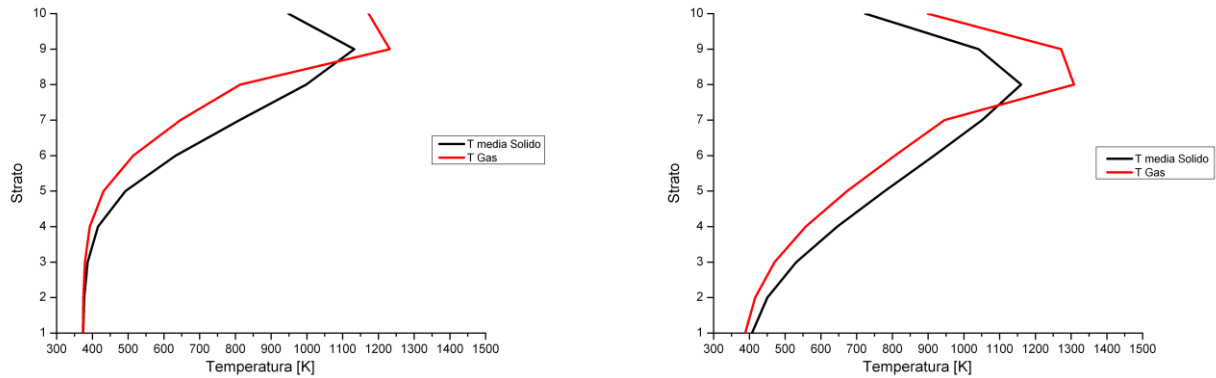


Figura 92. Sensitività delle concentrazioni e del potere calorifico rispetto alla potenzialità del reattore.

La riduzione progressiva di CO e H₂ a scapito di un incremento di CO₂ giustifica le differenze dei profili termici riportati in Figura 88. Aumentando la potenzialità del reattore si diminuiscono i tempi di contatto nel reattore, per cui fenomeni più lenti, come le reazioni di gassificazione del residuo carbonioso, risentono di questa variazione. Reazioni come quelle di combustione hanno il tempo necessario per avere luogo e consumano gli intermedi presenti a dare CO₂ e H₂O.

6.4.4.2 Sensitività rispetto alla portata totale dei gas

Nel seguito sono riportati i risultati ottenuti variando la portata totale del gas alimentato all'apparecchiatura di un fattore $\pm 25\%$. Il rapporto aria/vapore è mantenuto costante in questa fase, mentre in seguito verrà analizzata la sensitività rispetto a questi fattori.



(a)

(b)

Figura 93. Profilo assiale di temperatura (a) +25% gas (b) -25% gas.

Entrambi gli andamenti presentano un massimo di temperatura che risulta più spostato verso il basso nel caso di minore portata di gas. In parallelo, la minor quantità di gas alimentato produce un incremento del massimo di temperatura da circa 1310 K all'ottavo strato a circa 1230 K al nono strato per il caso con meno gas. Diminuendo la portata di gas del 25% il massimo di temperatura viene raggiunto nell'ottavo strato e questo è l'unico caso riscontrato per questo fenomeno. Diminuendo di un fattore quattro la portata circolante di fluido ossidante non si ha abbastanza ossigeno per produrre tutto il calore necessario alle reazioni di gassificazione (endotermiche) nel nono strato, per cui il solido, si ossida completamente in quantità minore al necessario e continua questo processo nello strato successivo. L'aumento di temperatura raggiunto in questa situazione rispetto al caso base può essere imputato a due fenomeni che avvengono in parallelo: da una parte la diminuzione delle dimensioni del solido nel passaggio da uno strato all'altro esaltano la diminuzione delle resistenze diffusive, quindi il calore prodotto dalle reazioni di combustione viene scambiato più efficientemente tra la fase solida e quella gassosa; lo stesso effetto è imputabile alle reazioni che avvengono nell'ordine dettato dal profilo termico in Figura 93b. Il solido proveniente dall'alto dell'apparecchiatura si scalda fino a temperature di gassificazione nel nono strato, assorbendo calore dal gas che risale il reattore producendo il CO che si trova in uscita, la parte restante di solido (prevalentemente *charificato*), scende e a contatto con aria fresca brucia completamente portando il sistema a temperature più elevate.

Tabella 35. Composizione molare (base secca) del gas in uscita al variare della portata totale del gas alimentato.

| | -25% Gas | Base | +25% Gas |
|-----------------------------------|----------|-------|----------|
| N₂ | 53,13 | 55,43 | 57,39 |
| O₂ | 0,18 | 0,20 | 0,46 |
| H₂ | 8,98 | 7,21 | 7,42 |
| CO | 14,46 | 13,14 | 14,03 |
| CO₂ | 13,74 | 13,94 | 12,33 |
| CH₄ | 2,29 | 3,49 | 4,39 |
| C₂H₄ | 5,07 | 4,27 | 2,52 |
| CH₃OH | 1,64 | 0,55 | 0,19 |
| CH₂O | 0,51 | 0,23 | 0,042 |

In Figura 94 sono riportati gli andamenti dei principali prodotti al variare della portata di gas.

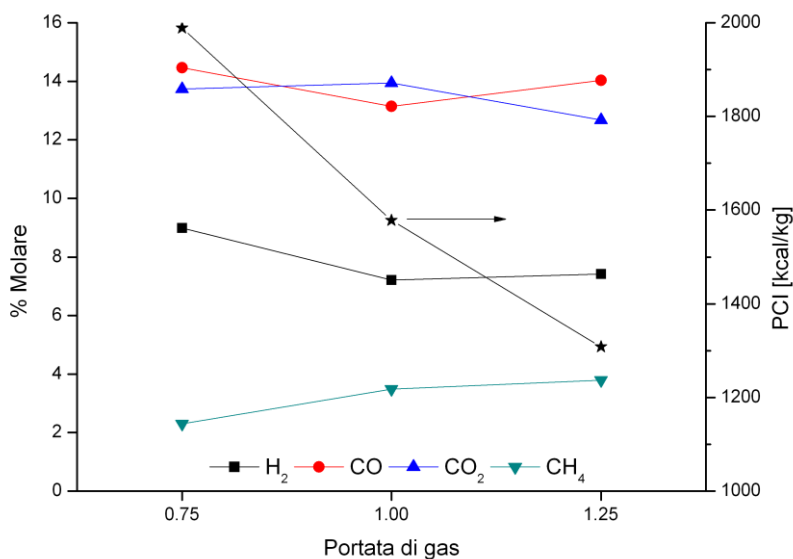


Figura 94. Sensibilità delle concentrazioni e del potere calorifico rispetto alla portata di gas (base secca).

Una temperatura relativamente più alta nel caso a potenzialità ridotta favorisce la formazione di idrogeno e quindi il potere calorifico aumenta conseguentemente. Di fatto, all'aumentare della portata di gas il potere calorifico della miscela risultante diminuisce. È da segnalare peraltro che la potenza termica totale, prodotto del potere calorifico per la portata di gas, rimane circa costante in

quanto il valore massimo di potere calorifico corrisponde ad un valore di portata dei gas inferiore come è evidenziato in Figura 94).

6.4.4.3 Sensitività rispetto alla portata del vapore

L'influenza della portata di vapore è stata analizzata variandone il valore $\pm 25\%$ rispetto al caso base. In Figura 95 sono riportati i profili di temperatura lungo l'altezza del reattore.

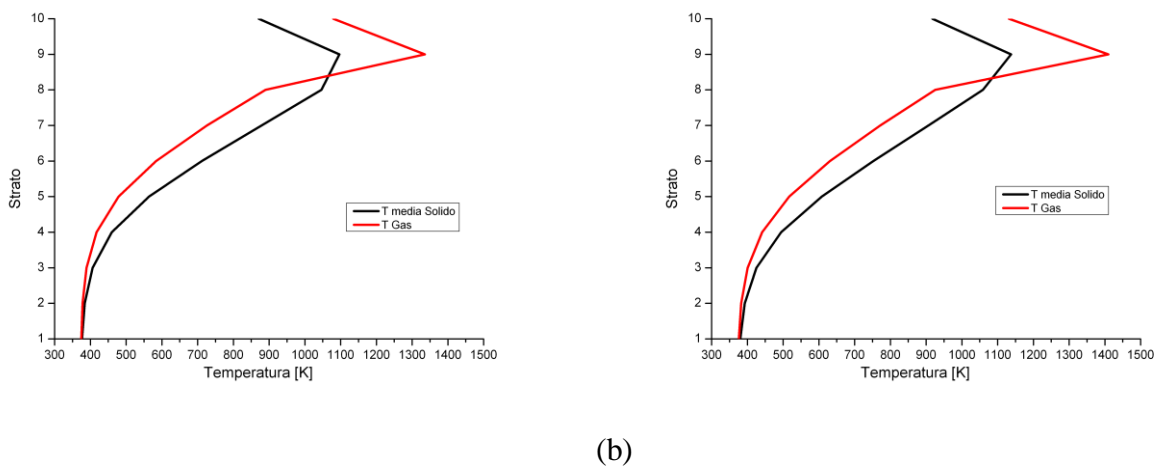


Figura 95. Profilo assiale di temperatura (a) portata vapore +25% (b) portata vapore -25%.

L'andamento del profilo di temperatura non presenta significative differenze al variare della quantità di vapore alimentato. Si osserva però una diminuzione della temperatura di circa 50°C per la fase gas e di circa 20°C per la fase solida all'aumentare del vapore rispetto al caso base. Questo fenomeno può essere giustificato dall'inerzia termica aggiuntiva fornita dall'eccesso di vapore in ingresso, il quale non offre secondo le condizioni assegnate, significativa reattività al sistema, come si evince dalla composizione in fase gas dei prodotti riportata in Tabella 36.

Tabella 36. Composizioni molari gas in uscita (base secca) al variare della portata del vapore.

| | -25% vapore | Base | + 25% vapore |
|--------------------------------|-------------|-------|--------------|
| N ₂ | 55,07 | 55,43 | 56,12 |
| CO | 13,73 | 13,14 | 12,70 |
| H ₂ | 7,53 | 7,21 | 6,88 |
| CO ₂ | 13,72 | 13,94 | 14,11 |
| C ₂ -C ₃ | 4,07 | 4,30 | 4,15 |
| C ₄ -C ₅ | 0,31 | 0,43 | 0,54 |

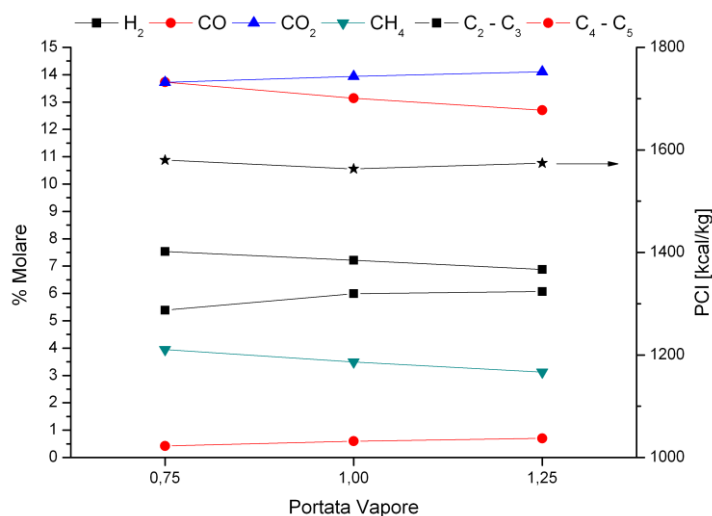
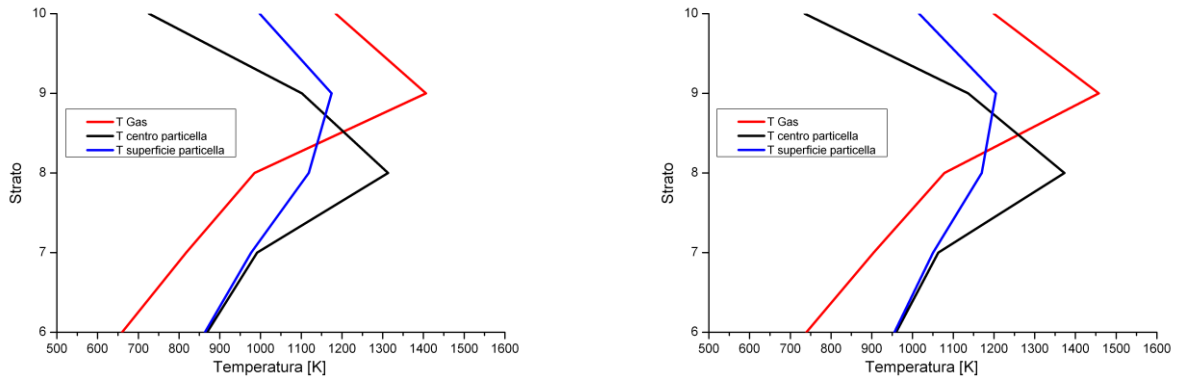


Figura 96. Sensibilità delle concentrazioni e del potere calorifico rispetto alla portata di vapore (base secca).

Gli effetti dovuti alla variazione della portata di vapore mostrano che in queste condizioni l'effetto del vapore sembra essere limitato, ed oltre alla riduzione di temperatura, comporta un non rilevante aumento del potere calorifico del gas prodotto. Tale effetto è dovuto alla capacità del sistema di assorbire calore, infatti con più acqua le temperature raggiunte sono più basse e non si forma quella parte idrocarburica dovuta alla pirolisi, mentre lavorando con basse quantità di acqua non si varia abbastanza sensibilmente la portata di acqua rispetto a quella necessaria.

In Figura 97 viene riportato il profilo di temperatura interno alla particella nella parte superiore del gassificatore.



(a)

(b)

Figura 97. Profilo assiale di temperatura (a) +25% vapore (b) -25% vapore.

Anche in questo caso si nota come negli strati superiori (strato 10 e 9) la superficie esterna si scaldi maggiormente. Successivamente, per la combustione del char negli strati più interni si ha un massimo di temperatura nel cuore della particella (strato 8). Negli strati successivi si nota invece una progressiva omogeneizzazione delle condizioni di temperatura delle particelle che andranno a riscaldare il gas in contro corrente negli strati sottostanti.

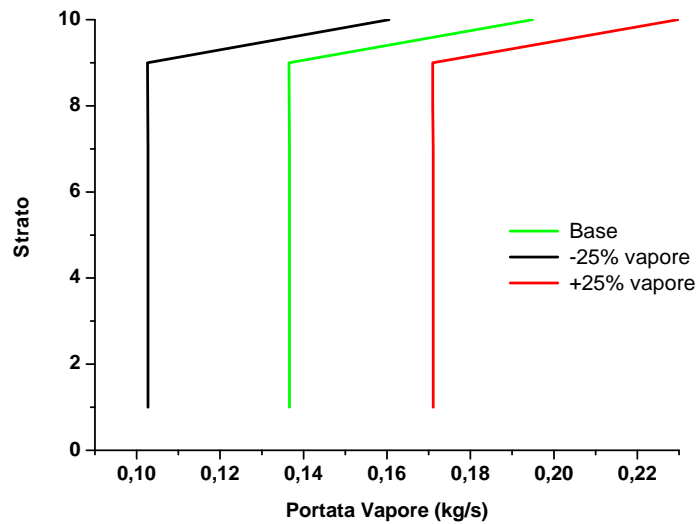


Figura 98 Profilo lungo il reattore della portata massiva di vapore (caso base e con variazione di vapore in ingresso)

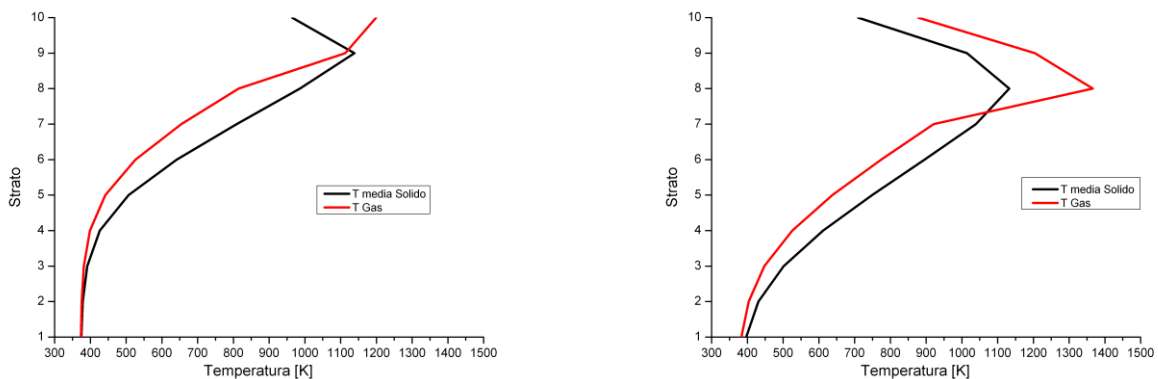
Dal grafico di Figura 98 in cui si riportano le portate di vapore all'interno del gassificatore risulta evidente come dal punto di vista reattivo l'acqua non contribuisca sensibilmente. Infatti la portata

espressa in kg/s di vapore si mantiene costante in entrambi i casi analizzati fino al nono strato, nel quale le reazioni di ossidazione totale consentono una produzione di acqua. È interessante notare come i kg/s di vapore prodotti siano costanti sia nel caso con più vapore che meno nel duale (valore di circa 0.05 kg/s), osservazione che consente di confermare che dal punto di vista cinetico il vapore non contribuisce.

Dopo queste considerazioni si può assumere con ragionevole certezza che le variazioni studiate rispetto alla portata di vapore in ingresso non influenzano sensibilmente il processo dal punto di vista dei prodotti, mentre dal punto di vista termico il vapore lavora come volano termico (l'acqua ha un elevato calore specifico rispetto alle altre specie in gioco) e all'aumentare della quantità alimentata si riesce a smaltire meglio il calore proveniente dal solido nella fase gas, migliorando le condizioni instaurate verso le reazioni di pirolisi.

6.4.4.4 Sensitività rispetto alla portata di aria

Analogamente a quanto effettuato per la portata di vapore, un'analisi parametrica è stata condotta variando la portata di aria in alimentazione e mantenendo fissa quella del vapore. Facendo riferimento alle simulazioni effettuate con 10 strati del reattore e particella omogenea è stato variato il valore della portata anche in questo caso di $\pm 25\%$. In Figura 99 sono riportati i profili di temperatura lungo l'altezza del reattore.



(a)

(b)

Figura 99. Profilo assiale di temperatura (a) +25% aria (b) -25% aria.

Rispetto al caso precedente, nel caso di portata maggiorata si nota come il massimo di temperatura per la fase gas sia all'uscita dell'ultimo strato e che la temperatura in uscita sia prossima a 1200 K. Rispetto al caso base si ha quindi un gas in uscita più caldo di circa 100°C in quanto negli strati superiori la concentrazione di ossigeno maggiore favorisce le reazioni esotermiche di ossidazione. Nel caso di portata ridotta del 25% si evidenziano invece andamenti a massimo per entrambe le fasi con valori di circa 1130 K per il solido e di circa 1350 K per il gas. Negli ultimi due strati superiori si registrano temperature inferiori rispetto al caso base, in quanto il minor apporto di ossigeno fa sì che in quegli strati non avvengano reazioni di ossidazione che di contro risultano spostate negli strati sottostanti. Il gas in uscita inoltre presenta una temperatura inferiore ai casi precedenti.

La diversa disponibilità di ossigeno negli ultimi strati è ben evidenziata in Figura 100.

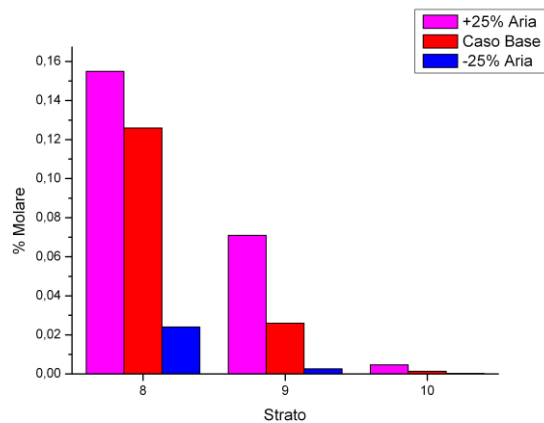


Figura 100. Confronto concentrazione O₂ negli ultimi tre strati.

Con un rapporto equivalente maggiore (caso +25% aria) il potere ossidativo del sistema è aumentato consentendo un'ultima fase di combustione nell'ultimo strato del gasificatore non presente negli altri scenari studiati.

Tabella 37. Composizioni molari gas in uscita (base secca) al variare della portata di aria.

| | -25% aria | Base | + 25% aria |
|-----------------------------------|-----------|-------|------------|
| N₂ | 51,61 | 55,43 | 56,95 |
| CO | 14,01 | 13,14 | 15,59 |
| H₂ | 8,58 | 7,21 | 7,42 |
| CO₂ | 13,51 | 13,94 | 11,43 |
| CH₄ | 3,02 | 3,49 | 4,07 |
| C₂H₄ | 4,81 | 4,27 | 2,33 |

Una riduzione dell'apporto di ossigeno, oltre che influenzare la temperatura del sistema, influenza anche la concentrazione dei principali prodotti così come evidenziato dalla Tabella 37 e dalla Figura 101.

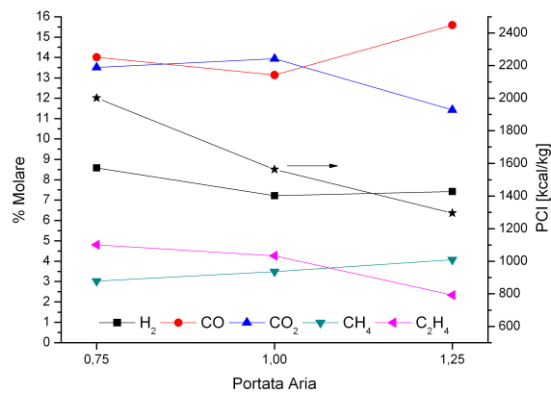
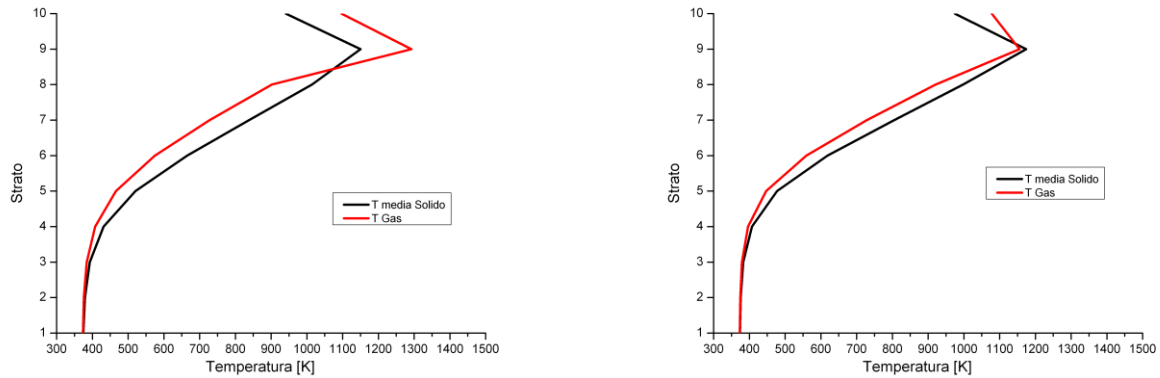


Figura 101. Sensitività delle concentrazioni e del potere calorifico rispetto alla portata di aria (base secca).

6.4.4.5 Sensitività rispetto alle dimensioni delle bricchette

È stato infine investigato l'effetto della dimensione delle bricchette di solido alimentate al gassificatore. A fronte di una dimensione caratteristica di 5 cm per il caso base, sono state effettuate prove con bricchette di 4 e 3 cm. La riduzione di dimensione ha comportato come primo effetto una leggera riduzione del tempo del transitorio iniziale di avviamento e messa in marcia del gassificatore. Come è mostrato in Figura 102, le temperature risultano inferiori al caso base.



(a)

(b)

Figura 102. Profili di temperatura (a) bricchetta da 4 cm (b) bricchetta da 3 cm.

Si nota come riducendo la pezzatura del solido, la differenza di temperatura tra la fase solida e gassosa si riduca. Questo fatto è riconducibile ai fenomeni di trasporto di calore all'interno del solido stesso, che risulta facilitato dalle ridotte dimensioni.

Tabella 38. Composizione molare gas in uscita (base secca) al variare della dimensione delle bricchette.

| | 3 cm | 4 cm | 5 cm |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| N₂ | 54,74 | 53,07 | 55,43 |
| CO | 15,13 | 14,53 | 13,14 |
| H₂ | 8,06 | 7,94 | 7,21 |
| CO₂ | 12,6 | 13,98 | 13,94 |
| CH₄ | 3,35 | 3,6 | 3,49 |
| C₂H₄ | 3,80 | 4,25 | 4,27 |

In Tabella 38 è mostrata la variazione di concentrazione dei gas in uscita dal gassificatore. Si nota come all'aumentare del diametro equivalente, le concentrazioni di monossido di carbonio e idrogeno diminuiscano, anche se non in modo significativo. Questa riduzione è dovuta probabilmente ai differenti tempi di rilascio delle sostanze volatili, che risultano facilitate per sistemi con particelle di dimensioni inferiori.

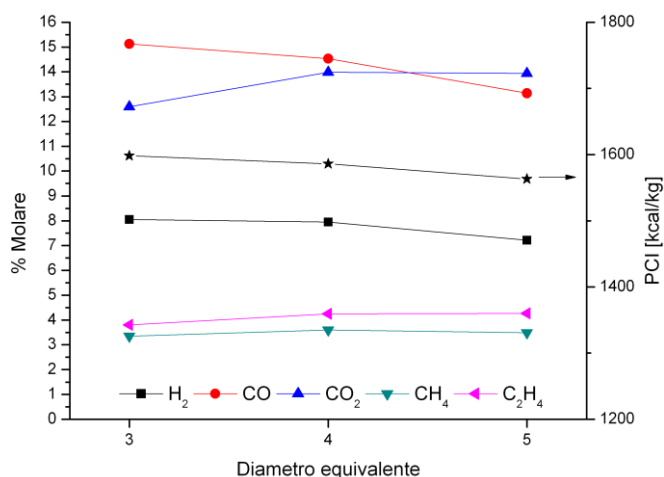


Figura 103. Sensitività della concentrazione e del potere calorifico rispetto alla dimensione delle bricchette (base secca).

6.4.5 Effetto delle semplificazioni agli schemi cinetici

È stato analizzato con più dettaglio, l'influenza dello schema cinetico utilizzato sui prodotti gassosi in uscita dal gassificatore.

Passando dallo schema cinetico utilizzato per le simulazioni 10/1 ad uno schema cinetico più dettagliato sia per la fase gassosa (che coinvolge circa 150 specie per un sistema di 3500 reazioni), sia per la fase solida (da modelli *one-step* a cinetiche *multi-step*), sono stati analizzati solo gli strati superiori del reattore per ottenere tempi di calcolo ragionevolmente più contenuti.

Per prima cosa sono stati presi in considerazione gli ultimi due strati superiori ed è stata valutata la composizione e la temperatura del sistema aumentando di volta in volta la discretizzazione della particella dalla situazione omogenea fino ad arrivare ad avere cinque croste.

In Tabella 39 sono mostrati i risultati di temperatura del solido e del gas ottenuti con la cinetica dettagliata e confrontati con il caso base 10/1.

Tabella 39 Confronto temperature [K] per le varie configurazioni.

| | 10/1 | 2/1 | 2/3 | 2/5 | |
|-----------------|--------------|-------------|----------------------------|----------------------------|------------------|
| Cinetica | Semplificata | Dettagliata | Dettagliata | Dettagliata | |
| T gas | 1106 | 1159 | 1194 | 1199 | Strato 10 |
| T solido | 894 | 971 | Centro: 750 Sup.: 1026 | Centro: 744 Sup.: 1031 | |
| T gas | 1378 | 1377 | 1353 | 1373 | Strato 9 |
| T solido | 1116 | 1198 | Centro: 1153 Sup.: 1213 | Centro: 1031 Sup.: 1216 | |

Si nota immediatamente come nello strato 10 la temperatura in fase gas sia più elevata nel caso di cinetica dettagliata.

L'aumento di temperatura in fase solida nell'ultimo strato è dovuto al fatto che introducendo la nuova cinetica, i ΔH di reazione risultano differenti e quindi essendo le reazioni di devolatilizzazione endotermiche, che in questa fase sono complete, le temperature superiori.

Per quanto riguarda lo strato 9 invece, l'incremento di temperatura può essere ricondotto ad una maggiore ossidazione del char, tenendo comunque in considerazione che con il nuovo schema, la resa di formazione del char è inferiore al caso precedente. Nel caso 10/1 a fronte di una uscita di char dallo strato 10 di 146 kg/h si ottengono 29 kg/h in uscita dallo strato 9, mentre per il caso 2/1 si escono 112 kg/h dal primo strato e 4 da quello successivo. La quantità di ossigeno invece rimane pressoché costante in entrambi i casi.

Per quanto riguarda le temperature, si può affermare che caratterizzare il solido con 5 croste anziché con 3 non aumenta in modo sostanziale la precisione del calcolo in quanto i risultati sono circa gli stessi. Si può inoltre affermare che la temperatura del solido ottenuta con la configurazione omogenea sia rappresentativa della media delle temperature dei casi a più croste.

Tabella 40. Composizioni in uscita dal gassificatore (%molari)

| | 10/1 | 2/1 | 2/3 | 2/5 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| H₂ | 5,18 | 6,67 | 6,77 | 6,69 |
| CO | 9,45 | 11,19 | 11,18 | 10,93 |
| CH₄ | 2,51 | 3,63 | 3,75 | 3,76 |
| C₂H₂ | 0,18 | 0,76 | 1,03 | 1,08 |
| C₂H₄ | 3,07 | 2,18 | 1,80 | 1,79 |
| C₂H₆ | 0,44 | 0,12 | 0,10 | 0,10 |
| CH₃OH | 0,39 | 0,24 | 0,18 | 0,18 |
| Levogluosano | 0,19 | 0,01 | 0,02 | 0,01 |
| Butadiene | 0,19 | 0,11 | 0,07 | 0,07 |
| Butene | 0,24 | 0,08 | 0,04 | 0,04 |
| Benzene | 0,17 | 0,30 | 0,30 | 0,31 |
| H₂O | 27,52 | 25,76 | 26,42 | 26,57 |
| O₂ | 0,14 | 0,10 | 0,14 | 0,13 |
| CO₂ | 10,02 | 9,57 | 9,18 | 9,29 |
| N₂ | 39,86 | 38,70 | 38,58 | 38,61 |
| Portata Gas [kg/h] | 3570 | 3597 | 3578 | 3576 |
| PCI dry[kcal/kg] | 1578 | 1613 | 1596 | 1590 |

Anche analizzando le composizioni uscenti, si nota come passando da una particella suddivisa in 5 croste piuttosto che con 3 il grado di dettaglio rispetto alla composizione non aumenta. Per questo motivo si ritiene che una configurazione avente 3 croste sia di sufficiente dettaglio.

Rispetto al caso 10/1, si nota come il levogluosano (LVG) degradi completamente introducendo queste nuove cinetiche in fase solida, e i composti di interesse (CO e H₂) vengano prodotti in maggiore quantità.

Rispetto al caso 10/1 che comportava l'uscita di circa il 12% di char prodotto dal nono strato, si riscontra che nel caso 2/1 la percentuale di char uscente risulta essere circa il 2% in peso. Questo fatto ci ha portato a considerare anziché gli ultimi due strati superiori del gassificatore, gli ultimi tre. In questo modo è possibile fare un confronto diretto dei risultati in maniera più coerente in quanto il solido all'uscita della porzione di reattore in esame avrà esaurito la sua reattività essendo principalmente composto da cenere.

Tabella 41. Confronto temperature [K] per le varie configurazioni

| | 10/1 | 3/1 | 3/2 | 3/3 | |
|-----------------|--------------|-------------|----------------------------|----------------------------|------------------|
| Cinetica | Semplificata | Dettagliata | Dettagliata | Dettagliata | |
| T gas | 1106 | 1195 | 1228 | 1228 | Strato 10 |
| T solido | 894 | 985 | Centro: 775 Sup.: 1033 | Centro: 768 Sup.: 1044 | |
| T gas | 1378 | 1235 | 1361 | 1365 | Strato 9 |
| T solido | 1116 | 1197 | Centro: 1169 Sup.: 1206 | Centro: 1172 Sup.: 1221 | |
| T gas | 905 | 951 | 980 | 988 | Strato 8 |
| T solido | 1051 | 1136 | Centro: 1279 Sup.: 1183 | Centro: 1317 Sup.: 1196 | |

Come in precedenza il cambio di cinetica produce un aumento delle temperature in tutti gli strati dovuti ai fattori discussi precedentemente.

Tabella 42. Composizioni in uscita dal gassificatore (%molari)

| | 10/1 | 3/1 | 3/2 | 3/3 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| H ₂ | 5,18 | 7,53 | 7,71 | 7,65 |
| CO | 9,45 | 12,84 | 12,20 | 11,96 |
| CH ₄ | 2,51 | 3,84 | 3,86 | 3,86 |
| C ₂ H ₂ | 0,18 | 0,84 | 1,22 | 1,25 |
| C ₂ H ₄ | 3,07 | 1,59 | 1,41 | 1,44 |
| C ₂ H ₆ | 0,44 | 0,10 | 0,08 | 0,08 |
| CH ₃ OH | 0,39 | 0,15 | 0,13 | 0,13 |
| Levogluosano | 0,19 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Butadiene | 0,19 | 0,06 | 0,04 | 0,04 |
| Butene | 0,24 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Benzene | 0,17 | 0,24 | 0,28 | 0,28 |
| H ₂ O | 27,52 | 25,89 | 25,91 | 25,95 |
| O ₂ | 0,14 | 0,21 | 0,19 | 0,18 |
| CO ₂ | 10,02 | 8,25 | 8,62 | 8,77 |
| N ₂ | 39,86 | 37,97 | 37,98 | 38,05 |
| Portata Gas [kg/h] | 3570 | 3571 | 3571 | 3571 |
| PCI dry [kcal/kg] | 1578 | 1634 | 1634 | 1633 |

A livello di composizione del gas uscente, la sensitività rispetto al numero di croste della particella diviene ininfluyente operando con un numero superiore a tre in quanto i risultati non cambiano in maniera significativa.

L'introduzione dello schema dettagliato favorisce cinetiche di produzione dei prodotti di ossidazione parziale. Come già accennato aumentando il dettaglio sulla particella, le concentrazioni delle specie e il potere calorifico non subisce ulteriori variazioni.

Analizzando i valori delle portate di gas uscente, si nota inoltre che l'ipotesi per la quale si era scelto di operare in questa maniera, ovvero analizzare una porzione di reattore all'uscita della quale la reattività sia esaurita, viene rispettata. Infatti le portate di gas rimangono pressoché costanti passando da uno schema cinetico all'altro. Anche confrontando il residuo solido si nota come in uscita si abbia un solido contenente solo cenere (ASH).

In conclusione, questa fase di verifica degli schemi semplificati ha mostrato l'affidabilità dei risultati mostrati in precedenza. Anche l'effetto della discretizzazione della particella non mostra particolari benefici apportati dalla migliore accuratezza della simulazione.

6.4.6 Evoluzione delle sostanze volatili rilasciate

Al fine di valutare la formazione di composti ad alto pesi molecolari sono state effettuate delle simulazioni *ad hoc* utilizzando uno schema dettagliato di reazioni di ossidazione e pirolisi in fase gas comprendente circa 300 specie per un totale di circa 10000 reazioni.

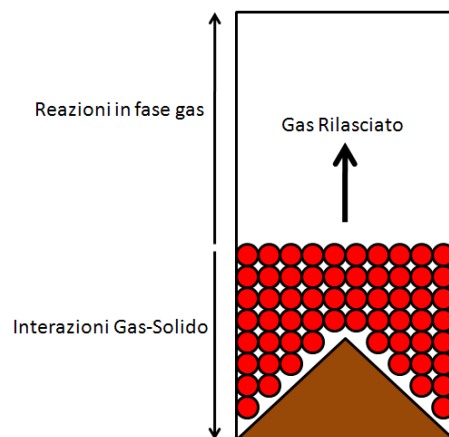


Figura 104. Schematizzazione gassificatore

Nelle simulazioni si considera la parte superiore del gassificatore dove le interazioni gas-solido non sono più presenti (Figura 104). Pertanto, impostando come condizioni di ingresso quelle del gas

uscite dal gassificatore (in termini di portata, temperatura e composizione) si valutano gli andamenti dei componenti di maggiore interesse. La geometria del sistema, considerato come un reattore ideale PFR adiabatico, è consistente con quella proposta per il caso studio.

Le condizioni operative di ingresso al PFR sono riportate in Tabella 43.

Tabella 43 Composizione di ingresso reattore PFR (%molari)

| Specie | Composizione |
|-----------------------------------|---------------------|
| N₂ | 38.04 |
| O₂ | 0.18 |
| H₂ | 7.67 |
| H₂O | 25.94 |
| CO | 11.98 |
| CO₂ | 8.75 |
| CH₄ | 3.86 |
| C₂H₂ | 1.25 |
| C₂H₄ | 1.42 |
| CH₃OH | 0.13 |
| BENZENE | 0.28 |

Di seguito si riportano i profili nel tempo delle specie di interesse. La temperatura si assesta intorno a un valore di circa 1287 K. La reattività del sistema è controllata dalla reazione di *water gas shift* come è testimoniato dalla conversione di CO a CO₂ e H₂O a H₂ nei diagrammi di Figura 105. Questo è verificato anche osservando gli andamenti di CO e H₂ lungo il reattore. In Figura 105 è inoltre riportata l'influenza della temperatura di ingresso del sistema.

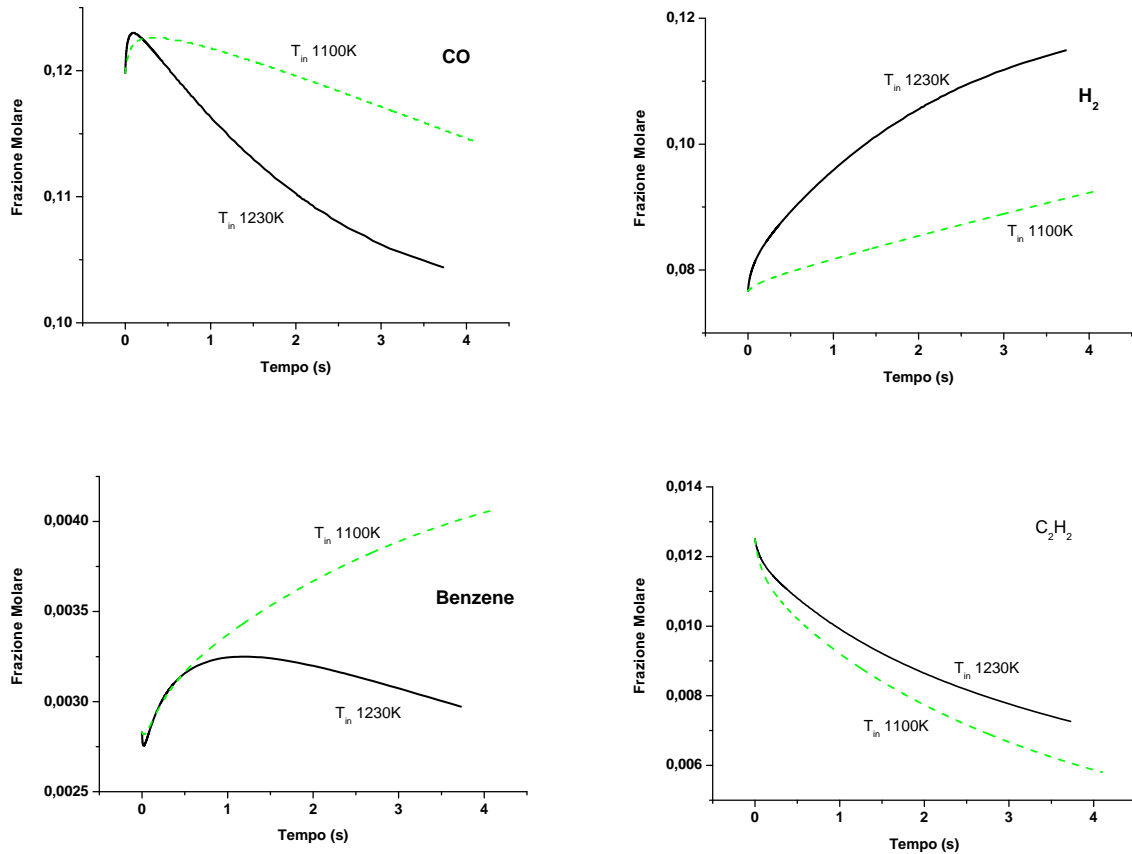


Figura 105 Andamenti componenti di interessi in fase gas lungo il gasificatore

Nella prima sezione si verifica un aumento di CO e idrogeno dovuto alla decomposizione di alcuni prodotti come aldeidi, alcoli leggeri prodotti dalla devolatilizzazione del solido. Solo successivamente, il CO decresce per azione della *water gas shift*, reazione leggermente esotermica che provoca l'aumento di temperatura osservato. Nei grafici di Figura 105 si riportano gli andamenti ottenuti con una diversa temperatura di ingresso del sistema (pari a 1100K) allo scopo di offrire un'ulteriore analisi parametrica del sistema. In particolare si osserva come la cinetica di *water gas shift* sia sfavorita a temperature più basse dal momento che si osserva una minor conversione di CO. Inoltre osservando l'andamento di benzene, con una temperatura di ingresso pari a 1230K si nota un andamento a massimo giustificato dall'aumento di reattività del cammino radicalico che promuove il consumo di benzene.

La Tabella 44 mostra la composizione del gas in uscita al variare della temperatura di ingresso e mette in mostra i confronti con le condizioni di equilibrio alle stesse temperature. Dal confronto con le condizioni di equilibrio si evince come il rapporto H_2/H_2O sia molto differente. Il modello cinetico è molto lontano dalle condizioni di equilibrio per quanto concerne la resa in idrogeno e CO.

Il modello termodinamico non prevede d'altro canto la formazione di metano, come discusso in precedenza con lo studio del gassificatore discontinuo.

Tabella 44 Confronto composizioni in uscita gasificatore

| | Uscita GASDS | Uscita T _{in} 1230K | Equilibrio 1230 K | Uscita T _{in} 1100K | Equilibrio 1100 K |
|-----------------------------------|--------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
| N₂ | 38.04 | 37.67 | 32.52 | 37.93 | 33.35 |
| O₂ | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H₂ | 7.67 | 11.47 | 29.21 | 9.26 | 27.45 |
| H₂O | 25.94 | 23.48 | 9.84 | 24.90 | 10.03 |
| CO | 11.98 | 10.45 | 16.92 | 11.44 | 14.73 |
| CO₂ | 8.75 | 10.86 | 10.64 | 9.84 | 12.25 |
| CH₄ | 3.86 | 4.36 | 0.87 | 4.25 | 2.18 |
| C₂H₂ | 1.25 | 0.73 | 0.00 | 0.58 | 0.00 |
| C₂H₄ | 1.42 | 0.47 | 0.00 | 1.19 | 0.00 |
| CH₃OH | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| BENZ | 0.28 | 0.30 | 0.00 | 0.41 | 0.00 |
| TOT | 99.5 | 99.8 | 100.0 | 99.81 | 100.0 |

Per quanto concerne la formazione di composti ad alto peso molecolare si evince dalla simulazione dettagliata che si forma l'1.2% in peso di composti aromatici.

6.4.7 Conclusioni del caso studio

Nel capitolo sono mostrati i risultati ottenuti dalle simulazioni del gassificatore secondo le specifiche assegnate. A seguito di quanto mostrato in maniera preliminare attraverso valutazioni con equilibrio termodinamico, il modello proposto quantifica l'effetto delle cinetiche di reazione di devolatizzazione del solido e le successive reazioni di pirolisi e ossidazione in fase gas. Inoltre, i contributi offerti dalle resistenze diffusive inter/intra fasiche sono stati considerati.

In particolare, questa tesi propone:

- Le variabili di interesse del sistema (composizione e profili di temperatura) nel caso base, con particolare cura agli aspetti fenomenologici del sistema. Sono state effettuate analisi parametriche su alcune variabili di interesse e i risultati ottenuti sono stati discussi. Tra le

note di maggiore interesse è significativo osservare i discostamenti nelle composizioni ottenuti con calcoli di equilibrio e quelli proposti con questo modello.

- b) Tecniche di verifica delle simulazioni svolte sono state effettuate aumentando il livello di dettaglio nella descrizione delle cinetiche coinvolte. Per ovviare ai tempi di calcolo eccessivi, solo alcune zone del gassificatore sono state simulate, in modo da consentire sia l'introduzione di cinetiche dettagliate, sia per osservare l'effetto della discretizzazione della particella.
- c) In ultimo una sensitività sulla caratterizzazione del solido.
- d) È stato inoltre analizzato attraverso uno schema cinetico dettagliato la zona di gassificazione non interessata dagli scambi gas-solido. In questa fase particolare attenzione è stata posta sulla formazione di composti pesanti e ossigenati.

Per la simulazione di un gassificatore in controcorrente come quello del caso studio riportato in questo lavoro, è stato necessario porre attenzione alle politiche di ignizione del sistema in quanto la risoluzione numerica di un sistema differenziale così complesso richiede tempi di calcolo troppo grandi. Inoltre è stato messo a punto un sistema che permette di ridurre drasticamente i tempi di calcolo partendo dallo stato stazionario di un problema simile.

È stato possibile convalidare il modello cinetico implementato all'interno del simulatore attraverso studi riportati in letteratura. In particolare è stata convalidata con successo la cinetica utilizzata in condizioni pirolitiche attraverso l'affinamento del programma per la risoluzione di sistemi discontinui. Altri studi effettuati in regime di gassificazione hanno mostrato come il modello utilizzato riesca a predire la formazione di specie idrocarburiche leggere, sottolineando l'inadeguatezza di modelli semplici basati sul solo equilibrio termodinamico, in quanto la sintesi di tali molecole è influenzata dai fenomeni diffusivi che governano il processo reale, impedendo la diffusione dell'ossigeno all'interno della particella delimitando dunque una zona di pirolisi. L'utilizzo di un modello così dettagliato permette inoltre considerazioni sulla progettazione del reattore in quanto riesce a prevedere le condizioni di temperatura che si instaurano nel volume di reazione

Gli studi effettuati hanno evidenziato una sottostima della produzione di idrogeno. Tramite l'indagine sulle cause di questo scostamento dalle prove sperimentali è stato riscontrato un leggero anticipo delle reazioni che coinvolgono il char (combustione e gassificazione) che pongono le basi per sviluppi futuri, sull'affinamento delle cinetiche introdotte nel caso di char prodotto da CDR:

6.5 Conclusioni

La gestione di rifiuti urbani rappresenta ad oggi un problema non sottovalutabile sia da un punto di vista ambientale che energetico. Gli attuali metodi di smaltimento risultano talvolta insoddisfacenti o inappropriati. Una parziale soluzione al problema è rappresentata dal riciclo, che permette di riutilizzare buona parte dei rifiuti che altrimenti verrebbero stoccati in discarica od inceneriti.

Una valida alternativa allo stoccaggio in discarica o all'incenerimento, può essere la gassificazione. I gas prodotti dalla gassificazione, opportunamente trattati, possono essere utilizzati in modo vantaggioso sia come co-combustibili all'interno di un ciclo di produzione di elettricità, sia come materia prima per l'industria chimica.

Un gassificatore, sia esso in controcorrente che discontinuo, è un sistema dalla grande variabilità, in quanto contiene un modello matematico costituito da equazioni differenziali fortemente non lineari, la cui dimensione è dettata dal numero di specie in gioco, nonché dalle reazioni chimiche che le coinvolgono, oltre che al grado di dettaglio raggiunto nella discretizzazione sia del reattore che della particella. Inoltre il problema è fortemente sensibile a parametri macroscopici quali tempi di contatto realizzati, volumi messi a disposizione per la reazione, porosità del solido e grado di vuoto all'interno del reattore. È evidente che per l'ottimizzazione di un problema così sfaccettato e ricco di variabili occorre effettuare diversi studi mirati a individuare l'effetto dell'una e dell'altra variabile, studiate separatamente.

È stato possibile caratterizzare con successo il CDR in base ai risultati dell'analisi elementare e approssimata, in modo che il surrogato simulato avesse le stesse proprietà (CHO) del combustibile reale. Attraverso studi termogravimetrici e pirolitici è stata convalidata l'ipotesi di additività delle proprietà delle specie caratterizzanti il solido; infatti i modelli di devolatilizzazione e pirolisi di biomasse e plastiche utilizzati in questo lavoro, convalidati separatamente mediante studi precedenti, hanno permesso di caratterizzare un substrato quale il CDR.

L'obiettivo è stato quello di descrivere attraverso modelli dettagliati cosa avviene all'interno del gassificatore cercando un giusto compromesso tra accuratezza e tempo di calcolo. I risultati proposti hanno lo scopo di evidenziare le tematiche più rilevanti, in particolare il ruolo della caratterizzazione del solido, sulla base della quale è possibile assegnare un coerente schema cinetico di devolatilizzazione.

Il lavoro effettuato in questa tesi propone un prototipo di modello matematico in grado di descrivere con un adeguato livello di dettaglio il complesso problema multiscala e multifase caratteristico della gassificazione e combustione di solidi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BP. Statistical Review of World Energy 2009.
- [2] Terna, "*Rapporto Energetico 2009*".
- [3] ENEA. Rapporto Energia e Ambiente 2008.
- [4] ISPRA. Rapporto Rifiuti urbani: Edizione 2009. <<http://www.isprambiente.it/>>.
- [5] European Commission - Directorate General Environment. "*Refuse Derived Fuel, current practice and perspectives: Final Report.*". 2003.
- [6] Chang C.-Y., C.-F. Wang, D. T. Mui, M.-T. Cheng and H.-L. Chiang, (2009). "*Characteristics of elements in waste ashes from a solid waste incinerator in Taiwan*". Journal of Hazardous Materials 165 (1-3), pp. 766-773.
- [7] Choi K.-I., S.-H. Lee, D.-H. Lee and M. Osako, (2008). "*Fundamental characteristics of input waste of small MSW incinerators in Korea*". Waste Management 28 (11), pp. 2293-2300.
- [8] Xiao G., M.-j. Ni, Y. Chi, B.-s. Jin, R. Xiao, Z.-p. Zhong and Y.-j. Huang, (2009). "*Gasification characteristics of MSW and an ANN prediction model*". Waste Management 29 (1), pp. 240-244.
- [9] Dalai A. K., N. Batta, I. Eswaramoorthi and G. J. Schoenau, (2009). "*Gasification of refuse derived fuel in a fixed bed reactor for syngas production*". Waste Management 29 (1), pp. 252-258.
- [10] Wang Z., H. Huang, H. Li, C. Wu, Y. Chen and B. Li, (2001). "*Pyrolysis and Combustion of Refuse-Derived Fuels in a Spouting-Moving Bed Reactor*". Energy & Fuels 16 (1), pp. 136-142.
- [11] Xiao G., B.-s. Jin, Z.-p. Zhong, Y. Chi, M.-j. Ni, K.-f. Cen, R. Xiao, Y.-j. Huang and H. Huang, (2007). "*Experimental study on MSW gasification and melting technology*". Journal of Environmental Sciences 19 (11), pp. 1398-1403.

- [12] Xiao B. *"Study on MSW fluidized-bed gasification and melting technology."* 2006.
- [13] Marsh R., A. J. Griffiths and K. P. Williams, (2008). *"Measurement of heat transfer and change in compressive strength of waste derived solid fuels due to devolatilisation"*. Fuel 87 (8-9), pp. 1724-1733.
- [14] Piao G., S. Aono, M. Kondoh, R. Yamazaki and S. Mori, (2000). *"Combustion test of refuse derived fuel in a fluidized bed"*. Waste Management 20 (5-6), pp. 443-447.
- [15] Buah W. K., A. M. Cunliffe and P. T. Williams, (2007). *"Characterization of Products from the Pyrolysis of Municipal Solid Waste"*. Process Safety and Environmental Protection 85 (5), pp. 450-457.
- [16] Marsh R., A. J. Griffiths, K. P. Williams and S. J. Wilcox, (2007). *"Physical and thermal properties of extruded refuse derived fuel"*. Fuel Processing Technology 88 (7), pp. 701-706.
- [17] Hernandez-Atonal F. D., C. Ryu, V. N. Sharifi and J. Swithenbank, (2007). *"Combustion of refuse-derived fuel in a fluidised bed"*. Chemical Engineering Science 62 (1-2), pp. 627-635.
- [18] Giugliano M., M. Grosso and L. Rigamonti, (2008). *"Energy recovery from municipal waste: A case study for a middle-sized Italian district"*. Waste Management 28 (1), pp. 39-50.
- [19] Cozzani V., L. Petarca and L. Tognotti, (1995). *"Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modelling by a thermogravimetric and calorimetric approach"*. Fuel 74 (6), pp. 903-912.
- [20] Casu S., S. Galvagno, A. Calabrese, G. Casciaro, M. Martino, A. Russo and S. Portofino, (2005). *"Refuse derived fuels pyrolysis"*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 80 (2), pp. 477-482.
- [21] Galvagno S., S. Casu, G. Casciaro, M. Martino, A. Russo and S. Portofino, (2006). *"Steam Gasification of Refuse-Derived Fuel (RDF): Influence of Process Temperature on Yield and Product Composition"*. Energy & Fuels 20 (5), pp. 2284-2288.
- [22] Dou B., S. Park, S. Lim, T.-U. Yu and J. Hwang, (2007). *"Pyrolysis Characteristics of Refuse Derived Fuel in a Pilot-Scale Unit"*. Energy & Fuels 21 (6), pp. 3730-3734.

-
- [23] Gordillo G., K. Annamalai, "Adiabatic fixed bed gasification of dairy biomass with air and steam". Fuel 89 (2), pp. 384-391.
- [24] Baggio P., M. Baratieri, L. Fiori, M. Grigiante, D. Avi and P. Tosi, (2009). "Experimental and modeling analysis of a batch gasification/pyrolysis reactor". Energy Conversion and Management 50 (6), pp. 1426-1435.
- [25] Di Blasi C., (2008). "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis". Progress in Energy and Combustion Science 34 (1), pp. 47-90.
- [26] Ranzi E., A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci and S. Sommariva, (2008). "Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis". Energy & Fuels 22 (6), pp. 4292-4300.
- [27] Hosoya T., H. Kawamoto and S. Saka, (2007). "Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 80 (1), pp. 118-125.
- [28] Cuoci A., T. Faravelli, A. Frassoldati, S. Granata, G. Migliavacca, E. Ranzi and S. Sommariva, "A general mathematical model of biomass devolatilization, Note 1. Lumped kinetic models of cellulose, hemicellulose and lignin".
- [29] Stefanelli K. "Caratterizzazione chimica delle biomasse e modellazione cinetica del loro degrado in condizioni di pirolisi". Politecnico di Milano. 2007.
- [30] Groenvelt M., W. van Swaaij, (1980). "Chemical Engineering Science". 35, pp. 307-313.
- [31] Kashiwagi T., H. Nambu, (1992). "Combustione and Flame". 88, pp. 345-368.
- [32] Ranzi E., M. Dente, A. Goldaniga, G. Bozzano and T. Faravelli, (2001). "Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures". Progress in Energy and Combustion Science 27 (1), pp. 99-139.
- [33] GRI - Mech 3.0 <<http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>>.
- [34] Skodras G., P. Grammelis, P. Basinas, M. Prokopidou, E. Kakaras and G. Sakellariopoulos, (2009). "A Thermochemical Conversion Study on the Combustion of Residue-Derived Fuels". Water, Air, & Soil Pollution: Focus 9 (1), pp. 151-157.
-

- [35] Dupont C., L. Chen, J. Cances, J.-M. Commandre, A. Cuoci, S. Pierucci and E. Ranzi, (2009). "*Biomass pyrolysis: Kinetic modelling and experimental validation under high temperature and flash heating rate conditions*". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (1-2), pp. 260-267.
- [36] Pierucci S., E. Ranzi, B. Bertrand and J. Xavier, (2008). "*A general mathematical model for a moving bed gasifier*". Computer Aided Chemical Engineering Volume 25, pp. 901-906.
- [37] Phyllis. Database for biomass and waste. The Netherlands: ECN; 2003. <<http://www.ecn.nl/phyllis>>.
- [38] Reisinger K., C. Haslinger , M. Herger and H. Hofbauer. "*BIOBIB - a database for biofuels.*". In: Thermie - conference: renewable energy database.; 1996.
- [39] Guazzoni M. "*Gassificazione di biomasse*". Politecnico di Milano. 2009.

APPENDICE A

TABELLA DELLE ABBREVIAZIONI

| | |
|--------------|---|
| CDR | Combustibile Derivato da Rifiuto |
| CGE | Cold Gas Efficiency |
| CNR | Centro Nazionale Ricerca |
| CSTR | Continuos Stirred Tank Reactor |
| DSC | Analisi Calorimetrica |
| dTGA | Differenzial Termogravimentic Analysis |
| ECS | Eddy Current Separator |
| HDPE | High Density Polyethylene |
| HHV | Higher Heating Value |
| ISPRA | Isituto Superiore per la ricerca e la protezione Ambientale |
| LDPE | Low Density Polyethylene |
| LHV | Lower Heating Value |
| MBT | Mechanical Biological Treatment |
| MSW | Municipal Solid Waste |
| PCI | Potere Calorifico Inferiore |
| PCS | Potere Calorifico Superiore |
| PFR | Plug Flow Reactor |
| RDF | Refuse Derived Fuel |
| RSU | Rifiuti Solidi Urbani |
| SBA | Stabilizzazione Biologica Aerobica |
| TAR | Topping Atmospheric Residue |
| TGA | Analisi Termogravimetrica |
| TMB | Trattamento Meccanico Biologico |

APPENDICE B

INDICE DELLE FIGURE

| | |
|--|------|
| Figura 1. Consumo mondiale di fonti primarie di energia (Milioni tonnellate equivalenti di petrolio giornalieri). [1]..... | VII |
| Figura 2. Domanda di energia primaria per fonte. [3] | VIII |
| Figura 3. Produzione lorda degli impianti da biomassa e rifiuti dal 1993 al 2009.[2] | IX |
| Figura 4. Andamento della produzione di rifiuti urbani, anni 1998-2008.[4]..... | 2 |
| Figura 5. Ripartizione percentuale della gestione dei rifiuti urbani, anno 2008. [4] | 3 |
| Figura 6. Schema generale di un processo di trattamento meccanico biologico. | 6 |
| Figura 7. Esempio di trituratore aprisacchi. | 8 |
| Figura 8. Esempio di vaglio a disco..... | 9 |
| Figura 9. Esempio di separatore balistico. | 10 |
| Figura 10. Schema di trattamento biologico aerobico. | 12 |
| Figura 11. Esempio di pellet di CDR. | 13 |
| Figura 12. Esempio di impianto di incenerimento rifiuti con generazione di energia elettrica. | 16 |
| Figura 13. schema di funzionamento impianti trattamento fumi..... | 20 |
| Figura 14. Schema di gassificazione diretta e indiretta..... | 22 |
| Figura 15. Rappresentazione di un gassificatore a letto mobile/fisso in controcorrente | 23 |
| Figura 16. Velocità di essiccamento | 24 |
| Figura 17. Schema di reattori a letto fisso..... | 29 |
| Figura 18. Schema di reattori a letto fluido..... | 31 |
| Figura 19. Schema di reattore a letto trascinato | 32 |
| Figura 20. Schema di gassificatori indiretti a char e a gas | 33 |
| Figura 21. Layout dell'impianto di Grève in Chianti. | 36 |
| Figura 22. Diagramma schematico dell'apparecchiatura utilizzata per la gassificazione di RDF. (1) Pompa siringa, (2) controllore di temperatura, (3) indicatore i temperatura, (4) forno elettrico, (5) reattore a letto fisso, (6) condensatore, (7) contenitore ghiaccio, (8) ghiaccio, (9) collettore gas, (10) salamoia, (11) contenitore azoto, (12) controllore di portata massivo, (13) valvola e (14) vent. | 38 |
| Figura 23. (a) Schema di reattore di pirolisi e combustione (b) Schema di reattore a letto fluidizzato. | 39 |

| | |
|---|----|
| Figura 24. Esempio di bricchetto di CDR. | 42 |
| Figura 25. Chiusura della struttura lineare del glucosio | 46 |
| Figura 26. Legame 1,4 β -glicosidico | 46 |
| Figura 27. Struttura di una catena di cellulosa | 47 |
| Figura 28. Strutture dei monosaccaridi costituenti l'emicellulosa | 48 |
| Figura 29. Struttura dell'emicellulosa..... | 48 |
| Figura 30. Esempio di struttura della lignina | 49 |
| Figura 31. Monolignoli e derivati. | 50 |
| Figura 32. Principali legami polimerici | 50 |
| Figura 33. Monomero del polietilene..... | 51 |
| Figura 34. Monomero del polipropilene | 51 |
| Figura 35. Monomero del polistirene | 52 |
| Figura 36. Monomero del polivinilcloruro..... | 52 |
| Figura 37. Monomero del polietilentereftalato..... | 52 |
| Figura 38. Profilo analisi TGA, Dalai, et al. (2009) [9]..... | 54 |
| Figura 39. Componenti chiave: (5) Carta (6) Legno (7) PE (8) alfa-cellulosa. Cozzani, et al. (1995) [19]..... | 55 |
| Figura 40. TGA Di pellet di CDR di diverse dimensioni Buah, et al. (2007) [15] | 56 |
| Figura 41. Curve TGA e dTGA di RDF a differenti velocità di riscaldamento Casu, et al. (2005) [20] | 57 |
| Figura 42. Tracciato d.s.c. (continuo) e dTG (tratteggiato) per un campione di RDF | 58 |
| Figura 43.(a) DTG (b) d.s.c. Cozzani, et al. (1995) [19]..... | 58 |
| Figura 44. Depolimerizzazione della cellulosa..... | 64 |
| Figura 45. Devolatilizzazione della cellulosa..... | 65 |
| Figura 46. Unità base dell'emicellulosa (xilosio). | 66 |
| Figura 47. Strutture di riferimento per il componente lignina..... | 68 |
| Figura 48. Decomposizione della lignina.[29] | 68 |
| Figura 49. Struttura di alcuni composti in fase gas..... | 69 |
| Figura 50. Effetto della dimensione delle particelle con una TG a 10K/min. [15] | 75 |
| Figura 51. Curve TG sperimentali e modellate a 20 K/min. [34] | 75 |
| Figura 52. Rappresentazione della discretizzazione della particella | 78 |
| Figura 53. Schema degli scambi di materia all'interno della particella | 80 |
| Figura 54. Schema degli scambi di energia all'interno della particella..... | 86 |
| Figura 55. Diverse configurazioni del reattore: letto fisso, letto mobile, drop tube | 90 |

| | |
|---|-----|
| Figura 56. Schematizzazione di un gassificatore..... | 92 |
| Figura 57. Dettaglio del modello di uno strato di parzializzazione | 92 |
| Figura 58. Rimescolamento del gas all'interno dello strato | 93 |
| Figura 59. Composizione tipica di CDR espressa in % w/w di carbonio e idrogeno, ossigeno per differenza. [9, 13, 14, 19, 35] | 101 |
| Figura 60. Impianto di laboratorio. Panoramica (in alto a sinistra); fornace (in alto a destra); reattore (in basso a destra) e dati progettazione reattore (in basso a sinistra). [24] | 102 |
| Figura 61. Struttura geometrica e posizione termocoppie. [24] | 103 |
| Figura 62. Comportamento termico del sistema. [24] | 104 |
| Figura 63. Caratterizzazione Syngas. [24] | 104 |
| Figura 64. Confronto rilasci CO ₂ | 106 |
| Figura 65. Confronto rilasci CO | 106 |
| Figura 66. Confronto rilasci H ₂ | 106 |
| Figura 67. Confronto rilasci CH ₄ | 106 |
| Figura 68. Confronto rilasci C ₂ H ₄ | 106 |
| Figura 69. Confronto rilasci totali..... | 106 |
| Figura 70. Rappresentazione scambi termici..... | 108 |
| Figura 71. Confronto profilo termico simulato vs. profilo termico sperimentale | 109 |
| Figura 72. Portata di N ₂ tre volte la nominale.(a) Profilo termico; (b) Portata totale gassificato. .. | 110 |
| Figura 73. Portata di N ₂ sedici volte la nominale.(a) Profilo termico; (b) Portata totale gassificato | 110 |
| Figura 74. Curve cumulate dei rilasci. (a) CO ₂ ;(b) CO; (c) H ₂ ; (d) CH ₄ ; (e) C ₂ H ₄ ; (f) Totale. | 112 |
| Figura 75. Profili di temperatura nel gasificatore al variare della composizione del solido | 119 |
| Figura 76. Composizione (carbonio e idrogeno wt%) del surrogato e confronto con CDR di letteratura. [9, 13, 14, 19, 37] | 121 |
| Figura 77. Schema 10 strati 1 guscio | 123 |
| Figura 78. Schema 5 strati 3 gusci | 123 |
| Figura 79. Temperatura bulk nei diversi strati in funzione del tempo. | 124 |
| Figura 80. Temperatura solido nei diversi strati in funzione del tempo. | 124 |
| Figura 81. Profilo assiale di temperatura per il bulk e il solido..... | 125 |
| Figura 82. Riassunto delle fenomenologie nei diversi strati | 127 |
| Figura 83. Profilo interno di temperatura. | 127 |
| Figura 84. Contenuto di char sulla superficie..... | 128 |
| Figura 85. Contenuto di char nel cuore | 128 |

| | |
|--|-----|
| Figura 86. Profilo di concentrazioni lungo il reattore | 129 |
| Figura 87. Confronto composizione gas in uscita..... | 130 |
| Figura 88. Profilo di temperatura del gas e del solido con alimentazione +50% (a) e +100% (b).. | 131 |
| Figura 89. Profilo di temperatura del solido a diverse potenzialità. | 131 |
| Figura 90. Profilo di concentrazione ossigeno | 132 |
| Figura 91. Profilo di temperatura del solo tronco superiore del gassificatore con potenzialità +100%. | 132 |
| Figura 92. Sensitività delle concentrazioni e del potere calorifico rispetto alla potenzialità del reattore..... | 134 |
| Figura 93. Profilo assiale di temperatura (a) +25% gas (b) -25% gas..... | 135 |
| Figura 94. Sensitività delle concentrazioni e del potere calorifico rispetto alla portata di gas (base secca)..... | 136 |
| Figura 95. Profilo assiale di temperatura (a) portata vapore +25% (b) portata vapore -25%. | 137 |
| Figura 96. Sensitività delle concentrazioni e del potere calorifico rispetto alla portata di vapore (base secca)..... | 138 |
| Figura 97. Profilo assiale di temperatura (a) +25% vapore (b) -25% vapore. | 139 |
| Figura 98 Profilo lungo il reattore della portata massiva di vapore (caso base e con variazione di vapore in ingresso)..... | 139 |
| Figura 99. Profilo assiale di temperatura (a) +25% aria (b) -25% aria..... | 140 |
| Figura 100. Confronto concentrazione O ₂ negli ultimi tre strati. | 141 |
| Figura 101. Sensitività delle concentrazioni e del potere calorifico rispetto alla portata di aria (base secca)..... | 142 |
| Figura 102. Profili di temperatura (a) bricchetta da 4 cm (b) bricchetta da 3 cm. | 143 |
| Figura 103. Sensitività della concentrazione e del potere calorifico rispetto alla dimensione delle bricchette (base secca)..... | 144 |
| Figura 104. Schematizzazione gasificatore | 148 |
| Figura 105 Andamenti componenti di interessi in fase gas lungo il gasificatore..... | 150 |

APPENDICE C**INDICE DELLE TABELLE**

| | |
|---|-----|
| Tabella 1. Caratteristiche generali CDR qualità normale, norma UNI 9903 e DM 5-2-98 [5]..... | 4 |
| Tabella 2. Composizione di diversi tipi di RSU. | 4 |
| Tabella 3. Composizione media RSU in Italia (2003) [5]..... | 5 |
| Tabella 4. Composizione gas di sintesi (Gassificatore Grève in Chianti)..... | 34 |
| Tabella 5. Caratteristiche desiderate per il CDR | 37 |
| Tabella 6. Poteri calorifici dei CDR utilizzati in questo lavoro. | 44 |
| Tabella 7. Analisi immediata di campioni di CDR. (*) Calcolati sulla massa secca..... | 60 |
| Tabella 8. Analisi elementare di alcuni CDR. (*)Base secca. | 61 |
| Tabella 9. Schema cinetico semplificato di degrado della cellulosa [28] | 65 |
| Tabella 10. Distribuzione dei prodotti derivanti dal degrado della cellulosa (frazione massiva).[28] | 65 |
| Tabella 11. Schema cinetico semplificato di degrado dell'emicellulosa. | 67 |
| Tabella 12. Distribuzione dei prodotti derivanti dal degrado dell'emicellulosa. | 67 |
| Tabella 13 . Schema cinetico semplificato del degrado della lignina. | 69 |
| Tabella 14. Schema cinetico lumped polietilene | 70 |
| Tabella 15. Schema cinetico dei rilasci dalla fase condensata alla fase gassosa..... | 70 |
| Tabella 16. Schema cinetico e velocità di reazione del CHAR.[30, 31]..... | 71 |
| Tabella 17. Principali reazioni di scissione radicalica in fase gas [32]..... | 72 |
| Tabella 18. Principali reazioni di H-abstraction in fase gas [32]. | 73 |
| Tabella 19. Analisi elementare di due CDR [15] | 74 |
| Tabella 20. Poteri calorifici di alcuni componenti del surrogato..... | 100 |
| Tabella 21. Numero di atomi e percentuale in peso dei componenti di riferimento (CHO). | 100 |
| Tabella 22. Caratterizzazione della segatura. | 102 |
| Tabella 23. Composizione solido..... | 105 |
| Tabella 24. Confronto rilasci (NI) nel caso di LIGO e LIGC e errori relativi della simulazione rispetto ai dati sperimentali. | 107 |
| Tabella 25. Confronto portata totale gassificato rispetto al dato sperimentale al variare della portata di azoto. | 111 |

| | |
|---|-----|
| Tabella 26. Confronto portata rilasciata delle singole specie con i valori sperimentali (Portata N2 3 volte quella nominale)..... | 111 |
| Tabella 27. Quantità totali di gassificato. (Residuo calcolato per differenza) | 113 |
| Tabella 28. Percentuali medie (N ₂ free) [1]..... | 114 |
| Tabella 29. Caratterizzazione solido in alimentazione | 115 |
| Tabella 30 Proprietà fisiche di alcune specie solide. | 116 |
| Tabella 31. Composizione surrogato analizzato..... | 117 |
| Tabella 32. Composizione fase gassosa nei tre solidi analizzati (% molare)..... | 118 |
| Tabella 33. Composizioni gas e potere calorifico (base secca). | 130 |
| Tabella 34. Confronto della composizione dei gas in uscita a diverse potenzialità (configurazione 10/1). | 133 |
| Tabella 35. Composizione molare (base secca) del gas in uscita al variare della portata totale del gas alimentato. | 136 |
| Tabella 36. Composizioni molari gas in uscita (base secca) al variare della portata del vapore. ... | 138 |
| Tabella 37. Composizioni molari gas in uscita (base secca) al variare della portata di aria. | 142 |
| Tabella 38. Composizione molare gas in uscita (base secca) al variare della dimensione delle bricchette. | 143 |
| Tabella 39 Confronto temperature [K] per le varie configurazioni. | 145 |
| Tabella 40. Composizioni in uscita dal gassificatore (% molari) | 146 |
| Tabella 41. Confronto temperature [K] per le varie configurazioni | 147 |
| Tabella 42. Composizioni in uscita dal gassificatore (% molari) | 147 |
| Tabella 43 Composizione di ingresso reattore PFR (% molari) | 149 |
| Tabella 44 Confronto composizioni in uscita gassificatore..... | 151 |