

Località Piacenza	Doc. n. R 2.3/10-11	
Progetto ECATE	Rev 0.	

Progetto E.C.A.T.E.

Efficienza e Compatibilità Ambientale delle Tecnologie Energetiche



> MODELLI FENOMENOLOGICI DI REATTORI A LETTO FISSO PER LA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE E RIFIUTI

NOTA : IL PRESENTE DOCUMENTO E' EMESSE IN REVISIONE 0, IN PRIMA EMISSIONE. ESSO PUO' ESSERE SOGGETTO A FUTURE REVISIONI

0	Prima emissione	Autore 1 Autore 2			Ottobre 07
REV	DESCRIZIONE	ELABOR	VERIFICATO	APPROVATO	DATA

LEAP / Relazione del mese 30

Sottoprogetto 2

ENERGIE RINNOVABILI O ASSIMILATE

Obiettivo Realizzativo 2.3

TECNOLOGIE INNOVATIVE PER COMBUSTIONE DI BIOMASSE E RIFIUTI

Risultato R2.3/10-11

MODELLI FENOMENOLOGICI DI REATTORI A LETTO FISSO PER LA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE E RIFIUTI

A cura di:

A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, S. Pierucci, E. Ranzi

INDICE

1. Introduzione	3
2. Devolatilizzazione di materie plastiche e di biomasse.....	3
2.1. Materie plastiche	3
2.2. Biomasse.....	4
3. Reazioni di combustione e gassificazione del char.	5
4. Interazioni gas-solido alla Scala della particella ed alla scala del reattore.	5
5. Reazioni secondarie in fase gas	6
6. Esempi	7
6.1. Pirolisi di biomasse in un reattore a letto trascinato	7
6.2. Gassificazione di cellulosa in un reattore in controcorrente.....	7
7. Conclusioni	8

1. INTRODUZIONE

I processi di termovalorizzazione dei rifiuti possono prevedere la gassificazione con produzione di gas combustibile o la completa e diretta combustione del rifiuto. I rifiuti solidi urbani (RSU) presentano tipicamente una forte variabilità di composizione. Si differenziano per il tenore di umidità, la presenza di sostanze organiche putrescibili, la contaminazione di microrganismi patogeni, la presenza di materiali con alto contenuto energetico e per la quantità di inerti. La frazione combustibile dei RSU è costituita principalmente da carta, plastica, rifiuti organici umidi (legno, erba e scarti alimentari). Vietando il conferimento in discarica di rifiuti umidi organici si modifica fortemente la composizione dei RSU poiché l'organico umido è talora anche più del 20% del totale. Prima dei processi di termovalorizzazione è anche utile separare la porzione non combustibile, quali materiali metallici e cementizi, ottenendo in tal modo un combustibile con migliori caratteristiche e più omogeneo. Il materiale, triturato meccanicamente e vagliato viene spesso separato fra secco, umido e materiali riciclabili. Si ottiene così il combustibile derivato da rifiuti (CDR) che potrà essere efficacemente utilizzato, tal quale o opportunamente bricchettato. Il CDR essiccato contiene componenti ad alto potere calorifero come legno, carta e plastica. La carta è prevalentemente costituita da giornali, carta patinata o riciclata e cartone. Accanto ai componenti legnosi, la carta contiene additivi chimici che provengono dai trattamenti industriali (pigmenti, leganti e altro). Il polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS) e polivinilcloruro (PVC) rappresentano circa il 98% della produzione globale di polimeri sintetici e come tali sono con il polietilene-tereftalato (PET) le materie plastiche maggiormente presenti nel CDR. Le materie plastiche, con l'eccezione del PVC a causa dell'alto tenore di cloro, hanno potere calorifico paragonabile a quello delle miscele idrocarburiche (40 MJ/kg) e contribuiscono ad innalzare il potere calorifico complessivo del CDR. Le biomasse, a causa dell'elevato contenuto di ossigeno, hanno un potere calorifico dell'ordine di 20 MJ/kg.

2. DEVOLATILIZZAZIONE DI MATERIE PLASTICHE E DI BIOMASSE

Il riscaldamento ed il successivo degrado termico o pirolisi costituiscono la prima fase di qualsiasi processo di gassificazione o combustione di solidi. Per tale motivo è evidente l'importanza della pezzatura del solido. Il numero di Biot termico fornisce direttamente informazioni sui tempi minimi richiesti dal processo. Solidi con pezzatura di qualche centimetro richiedono tempi della decina di minuti e possono essere trattati in reattori a letto fisso. Solidi con dimensioni inferiori al millimetro possono essere trattati in reattori a letto trascinato con tempi caratteristici dell'ordine del secondo. Visto l'interesse della fase iniziale di devolatilizzazione, vengono brevemente richiamati alcuni aspetti caratteristici della devolatilizzazione delle materie plastiche e delle biomasse.

2.1. Materie plastiche

La pirolisi delle materie plastiche avviene generalmente in fase liquida e comporta la frammentazione delle strutture polimeriche con formazione di gas leggeri, oligomeri condensabili

ed un residuo solido carbonioso [1]. La velocità di degrado del polimero e la caratterizzazione dei prodotti rilasciati sono importanti per la corretta scelta delle condizioni operative del processo.

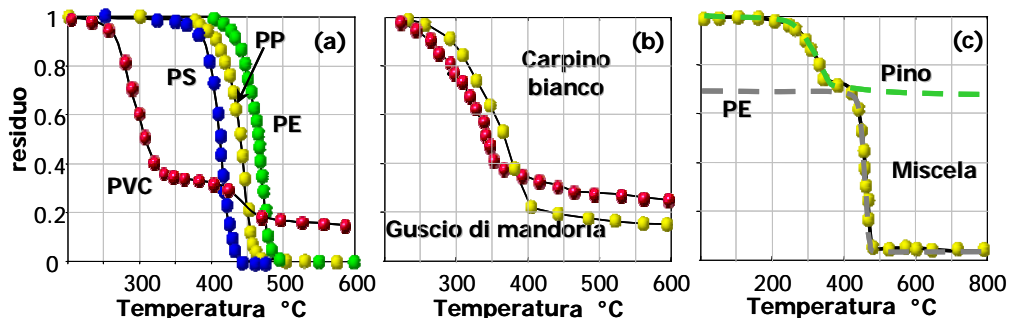


Figura 2.1: a) Pirolisi di PE, PP, PS e PVC; b) Pirolisi di biomasse; c) PE, pino e loro miscela [2]

PE, PP e PS si decompongono tutti con un simile meccanismo radicalico a catena con progressiva e prevalente rottura della catena polimerica. Reazioni di inizio, propagazione e terminazione per ricombinazione dei radicali permettono di descrivere in maniera pressoché completa il meccanismo di pirolisi. La figura 2.1a mostra le curve termogravimetriche relative ai tre polimeri ed indica che la loro pirolisi avviene in un singolo stadio e con un ordine di reattività $PS > PP > PE$ facilmente spiegabile sulla base della diversa energia dei legami coinvolti nel processo di degrado.

La decomposizione termica del PVC, sempre riconducibile ad un meccanismo radicalico in fase liquida, prevede una iniziale deidroclorurazione con formazione di doppi legami sulla catena polimerica. La successiva formazione di strutture policicliche aromatiche, dovuta a reazioni di condensazione e reticolazione, porta alla formazione di strutture intermedie alchil-aromatiche in progressiva trasformazione verso un residuo carbonioso finale. L'andamento della TGA riportata in figura 2.1b mostra che la devolatilizzazione prevede un primo stadio a bassa temperatura, con rilascio di HCl ed una certa quantità di benzene, ed un secondo, di entità più modesta, caratterizzato dal rilascio di specie idrocarburiche alchil-aromatiche. Il char residuo è dell'ordine del 15-20% del PVC iniziale. Queste curve di degrado vengono ben riprodotte con cinetiche apparenti ad uno o più stadi e con una relativamente facile caratterizzazione semplificata delle specie idrocarburiche rilasciate.

2.2. Biomasse

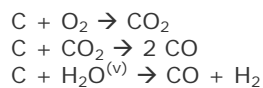
La composizione biochimica media delle biomasse consiste di circa un 60-70% di carboidrati (lunghe catene polimeriche di zuccheri distinti in cellulosa ed emicellulosa), 20-30% di lignina e solitamente meno del 10% di sostanze estrattive. I lunghi polimeri di cellulosa costituiscono le fibre che danno alle piante la loro resistenza, mentre la lignina ha funzione di riempitivo e collante per mantenere unite le fibre. L'emicellulosa ha il ruolo fondamentale di tenere associate cellulosa e lignina. Le biomasse prevedono una decomposizione termica abbastanza complessa, data la loro struttura estremamente articolata. Nonostante la presenza di più meccanismi, la tipica curva termogravimetrica è a singolo stadio, proprio perché i meccanismi finiscono per presentare un comportamento pressoché continuo (fig. 2.1b). Il residuo può variare dal 20 al 40% della massa iniziale ed è dovuto, oltre che agli inorganici presenti, al residuo carbonioso derivante da lignina e

emicellulosa. Anche per le biomasse sono stati sviluppati dei semplici modelli a più stadi in grado di caratterizzare non solo la formazione del residuo carbonioso, ma anche di descrivere con un certo dettaglio le specie rilasciate [3].

I diversi materiali contenuti nei rifiuti, polimeri o biomasse, hanno bassa miscibilità e si comportano come fasi separate quando degradano insieme. A titolo di esempio la figura 2.1c mostra come una miscela di polietilene e segatura di pino presenti un degrado termico a due stadi, in cui il primo corrisponde esattamente al processo pirolitico della biomassa, mentre il secondo a quello del polimero [2].

3. REAZIONI DI COMBUSTIONE E GASSIFICAZIONE DEL CHAR.

Alla fine della fase di volatilizzazione, il solido residuo è costituito da inerte più o meno disperso in una matrice carboniosa (char). Il char è solitamente poroso con elevato grado di vuoto ed elevata superficie specifica. Completata la fase di rilascio di composti volatili, l'ossigeno, il vapore o i gas circostanti diffondono all'interno della struttura porosa. Le caratteristiche del processo dipendono quindi dalla natura del gas, dalla temperatura di gas e particelle solide oltre che dalle dimensioni e proprietà della particella. Le principali reazioni che avvengono nella matrice solida sono:



La reazione di combustione è molto più rapida della reazione di gassificazione con vapore. La produzione di CO, oltre che con la reazione eterogenea gas-solido, può facilmente avvenire in fase gassosa promossa dalla presenza del vapore, o meglio del radicale ossidrilico. Con riferimento alla temperatura della corrente gassosa, le reazioni di combustione possono innalzare di qualche centinaio di gradi la temperatura della particella. La reazione di gassificazione con vapore, endotermica, promuove viceversa un raffreddamento del solido. La effettiva entità di questi gradienti è ovviamente fortemente influenzata dalle condizioni di contattamento gas-solido.

4. INTERAZIONI GAS-SOLIDO ALLA SCALA DELLA PARTICELLA ED ALLA SCALA DEL REATTORE.

Nello studio della gassificazione e combustione di solidi il problema elementare viene ricondotto alla scala della singola particella ed alle interazioni tra fase solida e fase gassosa circostante. Un'accurata analisi modellistica delle equazioni di bilancio caratteristiche, sia alla scala della particella che alla scala delle apparecchiature, è riportata in Pierucci e Ranzi [4]. La Figura 2 evidenzia, alla scala della particella, la necessità di una discretizzazione per poter caratterizzare le resistenze intrafasiche e quindi gli eventuali gradienti di concentrazione e temperatura all'interno delle particelle. Le resistenze interfasiche dipendono poi dalle modalità di contattamento tra fase gas e fase solida e, sempre in figura 4.1, vengono evidenziate tre diverse configurazioni reattoristiche di un certo interesse. La prima si riferisce ad un reattore a letto fisso con un flusso continuo di gas ed una fase solida oggetto di progressiva devolatilizzazione e gassificazione. Questo

reattore semi-batch a letto fisso è rappresentativo di apparecchiature a griglia mobile per le quali la variabile spaziale legata al movimento della griglia diventa il tempo di contatto. La seconda condizione considerata si riferisce ad un reattore in controcorrente con assegnate portate delle due correnti. Da questa configurazione viene facilmente derivata quella in equicorrente. Per mettere in conto gli inevitabili effetti di dispersione in senso assiale, si è fatto riferimento ad apparecchiature caratterizzate da diversi stadi connessi in serie.

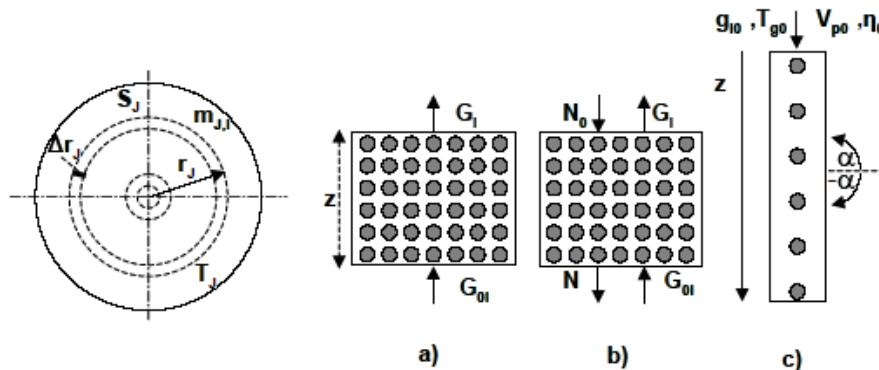


Figura 4.1: Schematizzazione della particella e delle diverse configurazioni gas-solido considerate: a) reattore semicontinuo a letto fisso, b) reattore in controcorrente, c) reattore a letto trascinato.

L'ultima configurazione considerata in figura 4.1 si riferisce ad un reattore a letto trascinato in cui una corrente gassosa e delle particelle solide con portata assegnata, vengono alimentate ad un tubo, non necessariamente verticale (reattore 'drop tube'). La caratterizzazione del contattamento gas-solido richiede in questo caso anche l'analisi dell'equazione di bilancio della quantità di moto per la valutazione della velocità relativa gas-particella.

5. REAZIONI SECONDARIE IN FASE GAS

Le specie volatili rilasciate dai rifiuti a temperatura relativamente elevata sono soggette a reazioni successive di pirolisi ed ossidazione secondaria nella fase gas. Queste specie possono essere schematicamente suddivise in due classi. La prima, proveniente dal degrado delle materie plastiche, è prevalentemente costituita da specie idrocarburiche, in certa misura monomeri ed oligomeri del polimero originale. La seconda classe, rilasciata dai materiali lignocellulosici, è caratterizzata da specie chimiche con uno o più gruppi funzionali ossigenati (alcoli, aldeidi, acidi, esteri, fenoli). I modelli di degrado termico, pur semplificati, sono in grado di fornire non solo il solido carbonioso residuo ma anche una caratterizzazione semplificata delle specie rilasciate. Queste specie sono in larga misura delle specie equivalenti e cioè rappresentative di una famiglia di isomeri o specie simili per il loro comportamento chimico e la loro composizione. L'insieme delle reazioni radicaliche di pertinenza di queste specie sono state inserite in uno schema cinetico assai dettagliato (centinaia di specie coinvolte in migliaia di reazioni) per la caratterizzazione della pirolisi ed ossidazione in fase gas [5]. Lo schema cinetico e le relative proprietà termodinamiche sono riportate sul sito: www.chem.polimi.it/creckmodeling.

6. ESEMPI

6.1. Pirolisi di biomasse in un reattore a letto trascinato

Questo primo esempio si riferisce ad una biomassa ligno-cellulosica pirolizzata in un reattore a letto trascinato ad alta temperatura ed elevata velocità di riscaldamento. Le particelle di 0.4 mm di diametro vengono alimentate al reattore e rilasciano sostanze volatili per oltre il 70% del loro peso iniziale. Il tempo di residenza del solido è di circa 1 s mentre quello del gas è di circa 3-4 s. La composizione iniziale equivalente della biomassa è $C_6H_{8.8}O_{3.9}$ e diventa, all'uscita del reattore, $C_6H_{2.9}O_{1.1}$ a 1073K e $C_6H_{1.4}O_{0.5}$ a 1273K. Questi risultati sono in ottimo accordo con le informazioni sperimentali. Anche la resa in *char* predetto ~14 % rispetto alla biomassa iniziale è in buon accordo coi dati sperimentali [6].

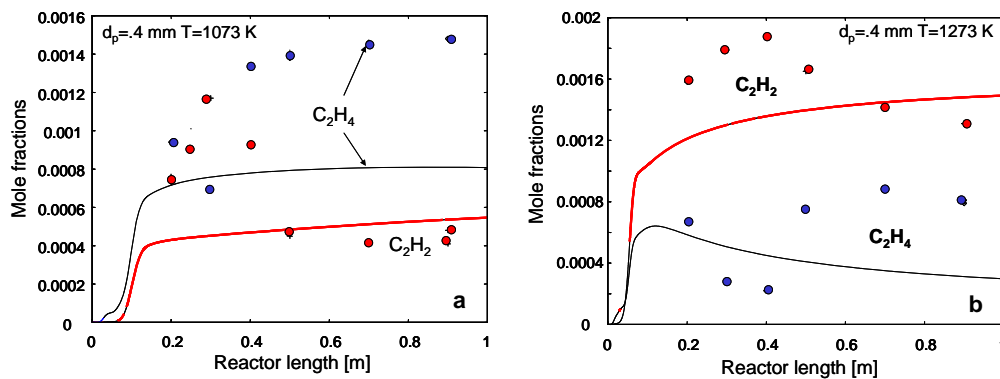


Figura 6.1: Reattore a letto trascinato [6]. Effetto della temperatura sulla formazione di C_2H_2 e C_2H_4 .

Il CO è il maggior prodotto seguito da H_2 e H_2O . Le predizioni del modello sono in buon accordo coi dati sperimentali e confermano che la maggior parte dell'ossigeno viene rilasciata in termini di CO, con formazione di CO_2 assai limitata. La figura 6.1 si riferisce viceversa a prodotti presenti in tracce quali C_2H_2 e C_2H_4 . Le predizioni del modello confermano i dati sperimentali che indicano una maggior presenza di etilene a bassa temperatura ed una predominanza dell'acetilene a temperatura più elevata. Analogamente il modello è in grado di fornire utili informazioni sulla possibile formazione di benzene o composti poliaromatici.

6.2. Gassificazione di cellulosa in un reattore in controcorrente

Il secondo esempio si riferisce alla gassificazione di particelle di cellulosa di 1 cm di diametro equivalente alimentate dall'alto in un reattore con aria in controcorrente. La figura 6.2 mostra il reattore schematizzato come una serie di stadi in controcorrente. I calcoli effettuati si riferiscono a 10 stadi con l'assunzione di perfetta miscelazione nella fase gas e con particelle suddivise in soli 3 gusci concentrici. Con riferimento ad una sezione di passaggio di 1 m^2 , la portata gassosa a 400 K è di $1 \text{ Nm}^3/\text{s}$ ed è costituita da aria con il 30% molare di vapore. In figura vengono riportati i profili di temperatura della fase gas e del solido. All'aumentare della portata di solido, l'apparecchiatura non è più in grado di completare la volatilizzazione del solido che esce dal fondo del gassificatore a

temperatura elevata (~600K) e conversione incompleta del char. Il programma fornisce il completo dettaglio delle correnti gassose ed in particolare caratterizza gli effluenti dal reattore che, al variare delle condizioni operative possono contenere significativi quantità di sostanze condensabili.

Le dimensioni complessive del sistema sono condizionate dal numero di stadi, dal numero di specie chimiche coinvolte nelle reazioni in fase gas, e dalla descrizione della fase solida (numero di gusci e specie coinvolte). Il sistema complessivo di equazioni DAE risulta particolarmente oneroso in termini di tempi di calcolo, sia per il numero complessivo di equazioni che per la loro natura, tipicamente stiff.

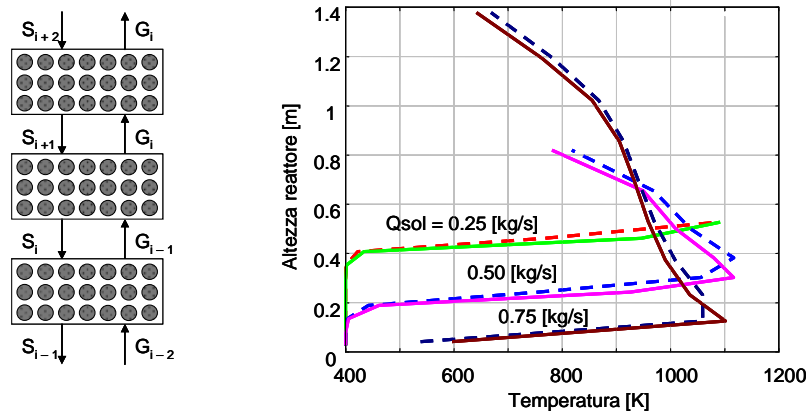


Figura 6.2: Schematizzazione a stadi del gassificatore e profili verticali di temperatura, della fase gas (linea tratteggiata) e della fase solida (linea continua).

7. CONCLUSIONI

La volatilizzazione di solidi, siano esse plastiche, biomasse o loro miscele è oggi ben caratterizzata e sono disponibili modelli in grado di prevedere tempi caratteristici e rese nei prodotti. Anche le successive reazioni omogenee di gassificazione e combustione dei gas rilasciati, nonché quelle eterogenee tra residuo carbonioso e ambiente ossidante circostante sono state investigate e schemi cinetici adeguati vengono proposti in letteratura. Se a questi si aggiunge la disponibilità di modelli fenomenologico dei reattori di combustione e gassificazione, è possibile intuire che il risultato sono strumenti efficaci per il supporto alla progettazione e all'ottimizzazione dei processi per il trattamento dei rifiuti solidi urbani, con una particolare attenzione alla caratterizzazione delle emissioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Marongiu, T. Faravelli, E. Ranzi, J. Anal. Appl. Pyrol., 78, 343–362, 2007
- [2] S. Sommariva, A. Frassoldati, M. Derudi, XXXI Meeting on Combustion, Torino, June 17 20 (2008), paper III1-1: III1-6
- [3] T. Faravelli , A. Frassoldati , E. Ranzi , F. Hugony , G. Migliavacca, La Rivista dei Combustibili 61 (4) 2007, 190-230
- [4] S. Pierucci and E. Ranzi, "A general mathematical model for a moving bed gasifier" 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18, B. Braunschweig and X. Joulia Ed.s, (2008) Elsevier B.V.
- [5] E. Ranzi, M. Dente, A. Goldaniga, G. Bozzano and T. Faravelli, Prog. Energy Combust. Sci., 27, 99-139, (2001)
- [6] C. Dupont, G. Boissonnet, J.M. Seiler, P. Gauthier, D. Schweich, Fuel, 2007, 86, 32-40.