

Località PIACENZA	Doc. n. R2.3/7	
progetto ECATE	Rev. 0.	

Progetto E.C.A.T.E.

Efficienza e Compatibilità Ambientale delle Tecnologie Energetiche



> FENOMENOLOGIA DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSE

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

REV	DESCRIZIONE	ELABOR	VERIFICATO	APPROVATO	DATA

LEAP / REPORT

Sottoprogetto 2. Obiettivo Realizzativo 3.

RAPPORTO 2.1/7

> FENOMENOLOGIA DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSE

In accordo con il piano di lavoro proposto, il rapporto 2.3/7 è costituito dall'articolo "FENOMENOLOGIA DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSE", autori T. Faravelli, A. Frassoldati S. Granata, A. Cuoci, E. Ranzi, . Atti del corso di aggiornamento "Tecnologie e prospettive della produzione di energia da biomasse", pp 171-219, Piacenza 20-22 Novembre, 2006. Il testo è allegato di seguito.

Fenomenologia della combustione di biomasse.

T. Faravelli, A. Frassoldati S. Granata, A. Cuoci, E. Ranzi
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica
Politecnico di Milano

Introduzione

La combustione di biomasse è un complesso processo che prevede una serie di reazioni chimiche il cui risultato finale è l'ossidazione del carbone a CO_2 e dell'idrogeno ad acqua. In condizioni ricche, cioè in parziale carenza di ossigeno, la combustione risulta incompleta ed accanto ad idrocarburi incombusti si ha la formazione di composti tipici, quali CO, composti organici volatili (COV), idrocarburi poliaromatici (IPA), particolato carbonioso (soot), ecc. D'altro lato una combustione povera, ovvero in eccesso d'aria, comporta temperature meno elevate. I prodotti di combustione e le condizioni operative dipendono anche fortemente dalle proprietà specifiche delle biomasse, molto variabili a seconda dell'origine.

Quando una biomassa viene gradualmente scaldata ad elevata temperatura, dopo una prima fase di essiccamento, rilascia una serie di composti volatili. Queste specie si formano a causa di trasformazioni chimiche che avvengono all'interno della struttura della biomassa con la rottura di legami chimici presenti. E' questa la fase di devolatizzazione o pirolisi. I gas rilasciati incontrano quindi l'ossigeno dell'ambiente circostante e la combustione avviene, almeno inizialmente, in fase gassosa.

Contestualmente durante le trasformazioni chimiche della biomassa, si ha la formazione di un residuo carbonioso estremamente deidrogenato, usualmente definito 'char'. Il char non è più in grado di rilasciare composti volatili, ma il suo consumo avviene per ossidazione eterogenea prodotta dall'ossigeno che diffondendo all'interno della matrice porosa della biomassa reagisce con il carbonio residuo. Questa ossidazione eterogenea risulta favorita dalla prima fase di volatilizzazione, in quanto il rilascio dei gas incrementa la porosità del sistema e aumenta contestualmente la superficie per unità di volume migliorando in tal modo lo scambio tra gas e solido.

Riassumendo i passi tipici della combustione della biomassa risultano:

1. riscaldamento del solido
2. essiccamento
3. pirolisi con rilascio di composti volatili
4. combustione primaria in fase gas
5. combustione secondaria eterogenea gas-solido

Da questa prima sommaria descrizione, risulta evidente come le problematiche e i fenomeni connessi alla combustione delle biomasse siano estremamente complessi. Tali aspetti risultano ancora più complicati se si considera la presenza di composti inorganici che finiscono per modificare la struttura stessa della biomassa ed interagire anche con le reazioni chimiche di degrado (fenomeni catalitici indotti dai metalli).

1. Struttura delle biomasse

Per comprendere e discutere la combustione delle biomasse, occorre primariamente riferirsi alla loro struttura e composizione.

La composizione chimica media di una biomassa ad alto fusto consiste di circa un 25-30% di lignina e 75% di carboidrati, ovvero molecole di zucchero unite a formare lunghe catene polimeriche. I due carboidrati più importanti sono la cellulosa e l'emicellulosa. I lunghi polimeri di cellulosa costituiscono le fibre che danno alle piante la loro resistenza, mentre la lignina ha funzione di collante per mantenere unite queste fibre. L'emicellulosa ha il ruolo fondamentale di tenere associate cellulosa e lignina. Tutto questo viene schematicamente riportato in figura 1.1.

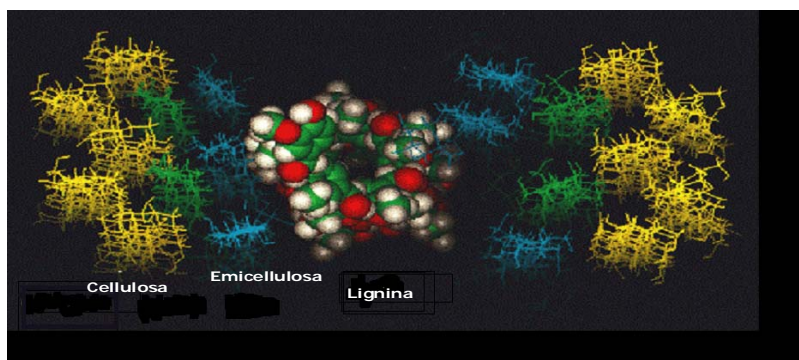


Figura 1.1 Interazione fra i principali componenti della biomassa [adattato da www.chemistry.ohio-state.edu]

Altri costituenti presenti nelle biomasse in quantità variabili sono i cosiddetti estratti, composti a basso peso molecolare che possono essere separati attraverso solventi organici (terpeni, grassi, cere, fenoli), o con acqua calda (tannini e sali inorganici). Il materiale inorganico, presente come fase intimamente distribuita nel combustibile, comprende sali di Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg e Fe, che danno luogo al deposito delle ceneri. La tabella 1.1 mostra la variabilità estrema che presenta la struttura di alcune biomasse

Biomassa	Emicellulosa	Cellulosa	Lignina	Estratti
Gusci di Nocciola	30.4	26.8	42.9	3.3
Paglia	39.4	28.8	18.6	-
Residui oliva	23.6	24	48.4	9.4
Legno di Betulla	31.2	45.3	21.9	1.6
Legno di Abete	20.7	49.8	27.0	2.5
Tutulo	31.0	50.5	15.0	3.5
Scarti del Tè	19.9	30.2	40.0	9.9
Gusci di Noce	22.7	25.6	52.3	2.8
Gusci di Mandorla	28.9	50.7	20.4	2.5
Girasoli	34.6	48.4	17.0	2.7

Tabella 1.1 Analisi strutturale di alcune biomasse (% peso) [Demirbas, 1997]

1.1 PRINCIPALI COMPONENTI DELLE BIOMASSE

1.1.1 Cellulosa

La cellulosa è un polisaccaride naturale che ha la formula generale $(C_6H_{10}O_5)_n$, un peso molecolare medio di 300-500 u.m.a e un grado di polimerizzazione che può variare da 3000 fino a 10000 a seconda del vegetale. La cellulosa è insolubile in acqua, forma la struttura di sostegno di tutte le biomasse presenti sulla terra e costituisce approssimativamente il 50% del materiale della parete cellulare. Le molecole di cellulosa hanno come unità base un anello di β -D-glucopiranosio. Ogni anello è ruotato di 180° rispetto al successivo pertanto l'unità ripetitiva è formata da due anelli contigui uniti a mezzo di legami 1,4- β -glicosidici, figura 1.2.

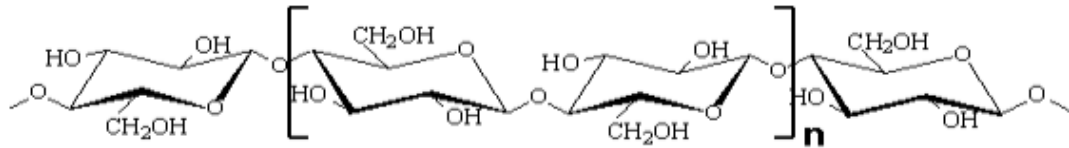


Figura 1.2 Struttura della cellulosa

La struttura è molto stabile a causa degli anelli a sei atomi di carbonio, dell'assenza di doppi legami e della presenza di un sistema di ponti ad idrogeno interpolimerici.

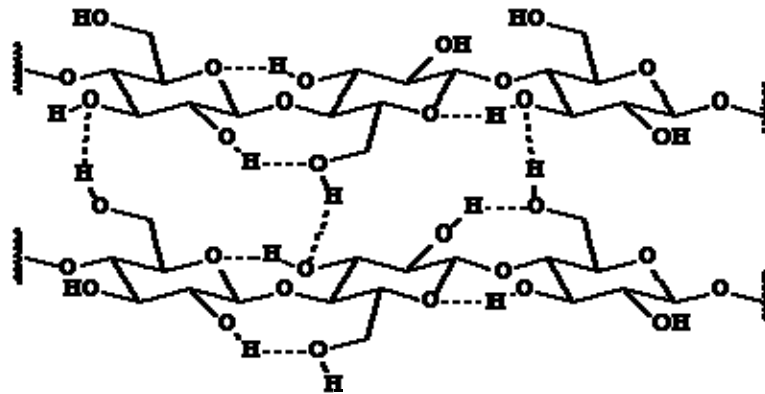


Figura 1.3 Formazione di ponti idrogeno fra le catene di cellulosa

I ponti ad idrogeno sono formati da un atomo di H di un gruppo alcolico parzialmente legato ad un secondo atomo di ossigeno appartenente ad un polimero di una fibra parallela, figura 1.3. Queste proprietà rendono il polimero cellulosa più resistente agli attacchi chimici e termici e fa sì che si sviluppi in maniera più lineare, rendendolo così oltre che resistente, anche filabile. Per questo motivo la cellulosa risulta essere la materia prima fondamentale per le fibre naturali.

1.1.2 Emicellulosa

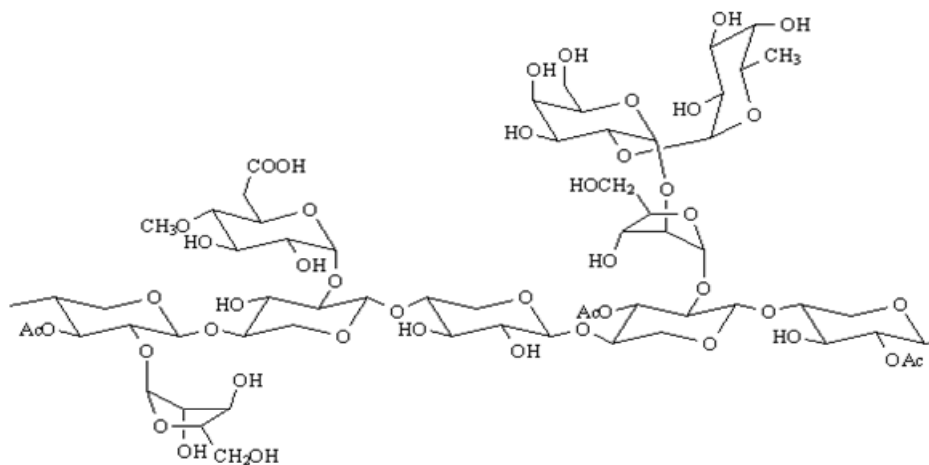


Figura 1.4 Ramificazioni di emicellulosa su una catena di cellulosa

L'emicellulosa è formata da polisaccaridi complessi che si collocano in associazione con la cellulosa nella parete cellulare. A differenza della cellulosa, l'emicellulosa è solubile in soluzioni alcaline diluite. E' formata da strutture ramificate, figura 1.4, che variano notevolmente a seconda che la biomassa sia di tipo legnoso o erbaceo. L'emicellulosa non è formata da un'identica unità monometrica ripetuta, bensì da diversi zuccheri tra i quali alcuni a cinque atomi di carbonio (xylani), altri a sei (glucani, mannani, arabinani, acidi galatturonici). Le catene sono di solito formate da 50-200 unità monometriche fra le quali, in generale, la più abbondante è lo xylano.

1.1.3 Lignina

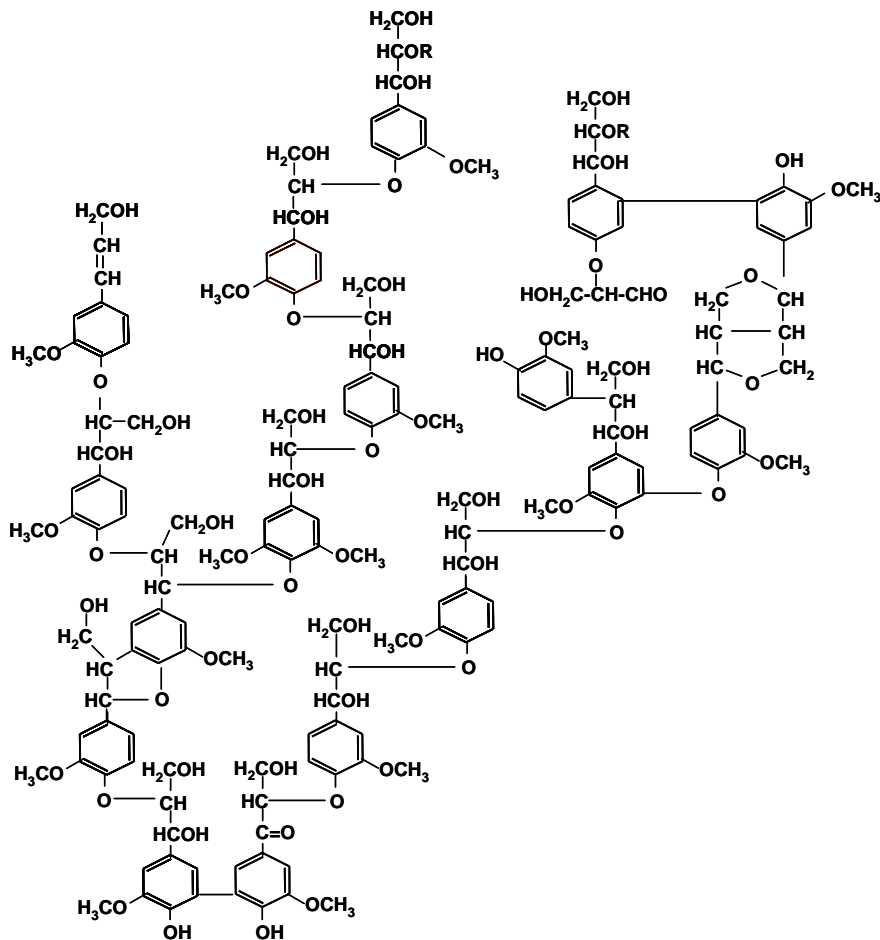


Figura 1.5 Tipica struttura della lignina

La lignina è una molecola naturale complessa costituita da diverse unità di fenilpropano. Dopo i polisaccaridi rappresenta la struttura organica più presente nei vegetali. La presenza relativa della lignina, se da una parte si può ritenere circa costante all'interno di una stessa specie, è considerevolmente variabile tra le diverse specie. Per esempio il legno delle gimnosperme (conifere) ha un contenuto di lignina che può passare dal 27% al 37%, mentre il legno delle angiosperme, mostra mediamente un contenuto che varia dal 16% al 29%. La lignina svolge diverse funzioni fondamentali per la vita del vegetale. Il principale compito svolto dalla lignina è quello di ridurre la permeabilità all'acqua intervenendo in tutti i processi di scambio di minerali, nutrienti e metabolici.

Inoltre, se la cellulosa fornisce la vera e propria resistenza meccanica caratteristica del legno, la lignina opera da riempitivo e da collante tra le cellule vegetali, fornendo resistenza alla compressione e agli urti.

La lignina può considerarsi la molecola più complessa per quel che riguarda la struttura della biomassa. Non è infatti possibile dare una composizione precisa, anche se esistono diversi tentativi di fornire un modello di struttura media come nel caso della betulla in figura 1.5.

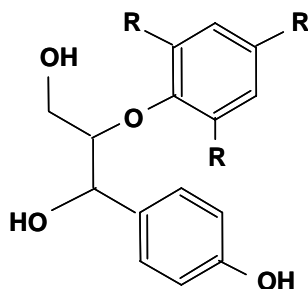
Dal momento che le unità monomeriche di lignina presentano nella maggior parte dei casi un insieme comune di nove carboni, sei nell'anello aromatico e tre nella parte alifatica, spesso i dati analitici riguardanti le diverse lignine sono espressi rispetto alla formula C_9 , come nel caso della *Picea abies* $C_9H_{8.3}O_{2.7}(OCH_3)_{0.97}$, o dell' *Eucalyptus regnans* $C_9H_{8.7}O_{2.9}(OCH_3)_{1.58}$. L'eterogeneità della lignina è ben riconoscibile per le diverse piante di diverse famiglie, ordini, generi e classi così come la struttura della lignina in una stessa specie può variare in base alla zona di provenienza ed alla età della pianta. Un esempio della variabilità di composizione elementare delle lignine è riportato in tabella 1.2

LIGNINE SOFTWOOD	%C	%H	%O	%OCH₃	Unità di massa C₉
<i>Picea abies</i>	62.7	5.9	31.3	15.8	190.2
<i>Picea mariana</i>	63.7	6.3	29.4	15.4	185.8
<i>Pinus sylvestris</i>	64.0	6.1	29.8	15.7	185.9
<i>Pinus ponderosa</i>	62.5	6.0	29.9	15.0	187.1
<i>Pseudotsuga menziessi</i>	64.8	5.8	29.6	12.5	180.0
<i>Thuja plicata</i>	63.8	6.1	30.1	16.1	187.3
<i>Tsuga heterophylla</i>	63.4	6.3	29.8	15.7	187.3
<i>Larix occidentalis</i>	63.7	6.1	30.2	12.9	184.0
LIGNINE HARDWOOD					
<i>Fagus sylvatica</i>	60.3	6.3	33.4	21.4	207.1
<i>Betulla verrucosa</i>	58.5	6.5	34.0	21.5	211.9
<i>Populus tremuloides</i>	60.0	6.1	33.9	21.5	208.5
<i>Acer macrophyllum</i>	60.4	5.7	33.9	20.0	204.9
<i>Liquidambar styraciflua</i>	57.6	5.6	35.1	21.4	215.0
<i>Eucalyptus regnans</i>	59.2	6.3	33.6	22.9	212.5

Tabella 1.2 Analisi elementare di 14 diverse lignine

In genere la lignina differisce per il diverso contenuto relativo di monomeri presenti nella struttura. Si possono individuare due grandi gruppi di piante: le softwood e le hardwood. Tra le prime si identificano principalmente le gimnosperme. Le lignine di queste piante sono caratterizzate da una maggior abbondanza di alcol coniferilico, mentre le lignine di piante hardwood, angiosperme, sono il prodotto di copolimerizzazione di alcol del siringolo, da cui dipende la maggior abbondanza di gruppi metossile (-OCH₃) sull'anello aromatico. Il contenuto tipico di metossili in una hardwood è 1.20-1.52 gruppi metossile per unità di C₉. La principale differenza tra le due classi di lignine, consiste nella maggior presenza di ossigeno nelle hardwood, ciò è strettamente correlato alla maggiore abbondanza di gruppi metossili nella struttura. Ciò si traduce in una minore compattezza della struttura macromolecolare della hardwood rispetto alla softwood che è in grado di formare un numero superiore di legami intramolecolari.

Osservando la struttura delle lignine, è possibile notare la predominanza del legame arilglicerolo- β -aril-etero detto anche β -O-4.



Questo legame è il principale per entrambe le classi di lignina, anche se maggiormente presente nelle hardwood.

1.2 Analisi elementare delle biomasse

La composizione delle biomasse in termini di costituenti principali (cellulosa, emicellulosa e lignina) è in realtà difficilmente ottenibile, data l'elevata complessità dell'analisi. E' molto più frequente una conoscenza della composizione elementare in termini di atomi costituenti, di cui un esempio è riportato in tabella 1.3. Questa composizione elementare fornisce quindi informazioni su precursori di emissioni inquinanti quali azoto, zolfo o cloro.

	C	H	N	S	Cl	O (diff.)
Guscio di noce	53.6	6.6	1.5	0.04	0.2	41.7
Segatura	46.9	5.2	0.1	0.04	nd	37.8
Grano	49.4	5.6	0.6	0.1	0.3	42.5
Pioppo	48.4	5.9	0.4	0.01	nd	39.6
Pula di riso	47.8	5.1	0.1	-	nd	38.9
Sgranatura cotone	42.8	5.4	1.4	0.5	nd	35.0
Bagassa di zucchero da canna	44.8	5.4	0.4	0.001	nd	39.6
Nocciolo di pesca	53.0	5.9	0.3	0.05	nd	39.1
Erba medica	45.4	5.8	2.1	0.09	nd	36.5
Legno di quercia	50.0	6.0	0.3	-	-	42.4
Paglia di frumento	42.8	5.5	0.7	-	1.5	35.5
Residui di oliva	49.9	6.2	1.6	0.05	0.2	42.0
Legno di Faggio	49.5	6.2	0.4	-	-	41.2
Legno di abete	51.9	6.1	0.3	-	-	40.9
Tutulo	49.0	5.4	0.4	0.2	0.2	44.2
Scarti del Tè	48.0	5.5	0.5	0.06	0.1	44.0
Guscio di nocciola	50.8	5.6	1.0	0.1	0.2	41.1
Guscio di mandorla	47.9	6.6	1.1	0.06	0.1	41.7
Girasole	47.4	5.8	1.4	0.05	0.1	41.3
Corteccia	53.9	5.8	0.4	0.03	0.15	38.3

Tabella 1.3: Composizione elementare (%peso di biomassa secca con ceneri) di alcune biomasse [Demirbas, 2004]

Come si può osservare il contenuto di carbonio varia tra il 40 e il 55% e l'ossigeno tra il 35 e il 45%. Molto varia anche la quantità di azoto che da 0.1 può arrivare fino al 2%, con un notevole impatto sulla formazione di ossidi azoto. Minore il contenuto di zolfo.

La presenza di Cloro segnala il rischio della formazione di diossine in combustioni non ben controllate.

Come già accennato la presenza di sostanze inorganiche, generalmente definite come ceneri, ovvero ciò che rimane dopo la combustione, gioca un ruolo determinante nel processo ossidativo. La quantità di ceneri può variare sensibilmente a secondo della biomassa e questa, unitamente alla presenza di umidità ed al tenore di ossigeno, condiziona il potere calorifico delle biomasse, come si può evincere dalla tabella 1.4. Come riportato nella tabella, queste informazioni costituiscono l'analisi approssimata della biomassa. Su base umida o secca vengono quindi fornite le indicazioni sul materiale volatile, sul residuo carbonioso fisso e sul tenore di ceneri.

	Ceneri	Volatili	C fissato	Umidità	Hi
Guscio di nocciola	1.5	76.3	21.2	nd	nd
Segatura	2.8	82.2	15.0	nd	nd
Grano	5.1	84.0	10.9	nd	nd
Pioppo	1.3	-	16.4	nd	nd
Bagassa di zucchero da canna	11.3	-	15.0	nd	nd
Nocciolo di pesca	1.0	-	19.9	nd	nd
Pula di riso	19.2	61.0	16.7	11.2	18.7
Erba medica	6.5	76.1	17.4	nd	nd
Corteccia di faggio	5.7	65.0	29.3	nd	nd
Legno di quercia	1.7	77.6	21.9	6.0	19.8
Paglia di frumento	8.1	66.3	21.4	6.4	19.3
Residui di oliva	2.1	77.5	18.4	6.8	21.8
Legno di Faggio	0.6	82.5	17.0	6.5	19.6
Legno di abete	0.5	80.2	18.1	6.7	20.5
Tutulo	1.1	87.4	11.5	nd	nd
Scarti del Tè	1.5	85.5	13.0	nd	nd
Guscio di nocciola	1.4	59.3	37.9	7.2	19.5
Guscio di mandorla	2.9	74.0	22.7	7.5	19.8
Girasole	4.0	76.2	19.8	nd	nd
Semi di colza	6.5	78.1	15.4	nd	Nd
Corteccia di quercia	9.1	nd	nd	5.6	22.0
Nocciolo di oliva	1.8	nd	nd	7.0	22.0
Gusci di pistacchio	1.3	nd	nd	8.1	19.9

Tabella 1.4: Composizione (%peso secco) di alcune biomasse. L'umidità è assegnata in %peso sul totale, mentre il potere calorifico è in MJ/kg [Demirbas, 2004; 2005]

Il tipo, oltre alla quantità, di sostanze minerali interne al combustibile solido influenzano l'andamento delle reazioni in gioco. Durante la combustione, i minerali, che sono presenti come ioni o microparticelle, sono convertiti in cenere. Ad alta temperatura ed in funzione della temperatura di fusione delle ceneri, si possono anche formare strutture vetrose, sferiche e vuote, chiamate "*cenosphere*". A temperatura inferiore la cenere tenderà a rimanere separata ed influenzerà la capacità di trasferimento di calore.

2. Combustione delle biomasse

2.1 Pirolisi

Come accennato il processo di volatilizzazione è il primo passo nel processo di combustione delle biomasse. Una particella di biomassa, riscaldata ad elevata temperatura, attiva un processo di reazioni, per lo più di tipo radicalico, che porta alla rottura di legami carbonio-carbonio o carbonio-ossigeno. Da queste reazioni pirolitiche si formano molecole più piccole che possono costituire la fase gassosa o il cosiddetto 'tar'. Per tar si intendono quelle specie idrocarburiche che, allo stato gassoso alla temperatura del processo, tendono a condensare e passare in fase liquida alla temperatura dell'ambiente circostante. I prodotti leggeri gassosi rilasciati, in presenza di ossigeno, si ossidano formando una tipica fiamma diffusiva. Contemporaneamente al rilascio di volatili, in fase solida (o meglio in quella fase solida/liquida detta metaplasto) si ha la formazione di composti aromatici sempre più policondensati e deidrogenati che portano alla progressiva formazione di char. Per meglio descrivere il processo di devolatizzazione e pirolisi è più opportuno riferirsi all'evoluzione dei singoli costituenti della biomassa.

2.1.1. Pirolisi della cellulosa

La pirolisi della cellulosa è un processo in fase liquida che interessa la catena polimerica caratterizzato da reazioni sia di tipo molecolare che radicalico.

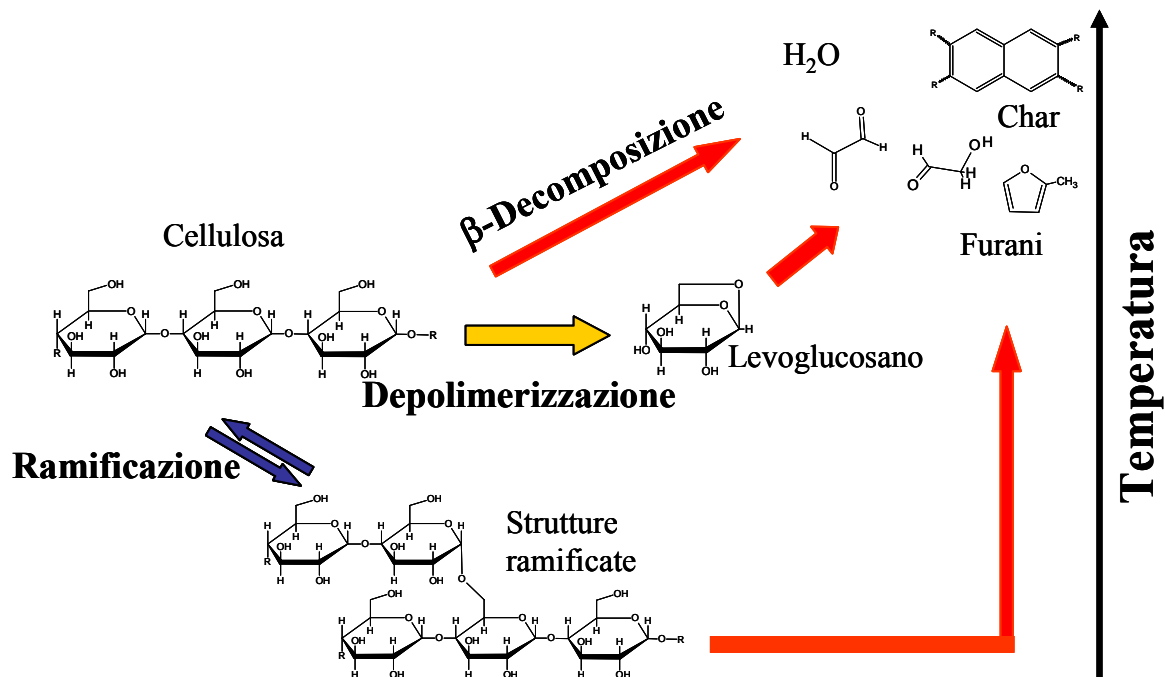


Figura 2.1. Schema riassuntivo delle principali vie evolutive della pirolisi di cellulosa

Prendendo in considerazione i precedenti lavori proposti in letteratura e in particolare quanto discusso da Radlein et al. [1989], è possibile cercare di individuare tre meccanismi principali di reazione a carico della struttura della cellulosa:

- un meccanismo che opera a bassa temperatura: la parziale formazione di legami C-O-C intermolecolari con seguente ramificazione laterale della catena di cellulosa iniziale
- un processo di depolimerizzazione molecolare (*unzipping*) con formazione di levoglucosano, ben riconosciuto come il principale prodotto di pirolisi della cellulosa

- una serie di reazioni radicaliche di decomposizione della catena polimerica, con conseguente disidratazione e rilascio di gas.

A fianco di queste reazioni a carico della catena polimerica vanno poi ricordate le reazioni di pirolisi, sempre in fase liquida, che coinvolgono i prodotti ottenuti dalle reazioni primarie di decomposizione della cellulosa come il levoglucosano.

Nella figura 2.1 viene proposto un schema riassuntivo dei diversi processi coinvolti nella pirolisi, dove è anche indicata una scala di temperatura che mostra qualitativamente l'importanza relativa dei diversi processi di pirolisi.

2.1.2. Pirolisi della emicellulosa

Il processo di pirolisi dell'emicellulosa è, così come quello della cellulosa, un processo che avviene in fase liquida. Gli studi sul degrado termico di questa macromolecola sono assai scarsi. A causa di questa mancanza di informazioni il meccanismo di degrado è meno noto e molte ipotesi semplificative vengono generalmente introdotte. Non è raro che autori proponendo modelli di degrado termico di biomasse abbiano, per comodità, considerato uguale il comportamento di emicellulosa e cellulosa, confondendole in una struttura generale detta "olocellulosa". Va però detto che il comportamento dell'emicellulosa sottoposta a pirolisi è differente da quello della cellulosa: da una parte il suo degrado termico comincia a temperature inferiori, dall'altro la perdita di peso complessiva risulta normalmente inferiore, ovvero è più propensa a formare una certa quantità di char.

Un altro problema che caratterizza lo studio dell'emicellulosa è la sua struttura. In genere è presentata come un polimero misto di zuccheri pentosi, come lo xilosio, ed esosi come il mannosio [Ullmann, 2001]. Uno schema semplificato di pirolisi di emicellulosa è presentato in figura 2.2, dove si è assunto come molecola di partenza un polimero lineare dello xilosio.

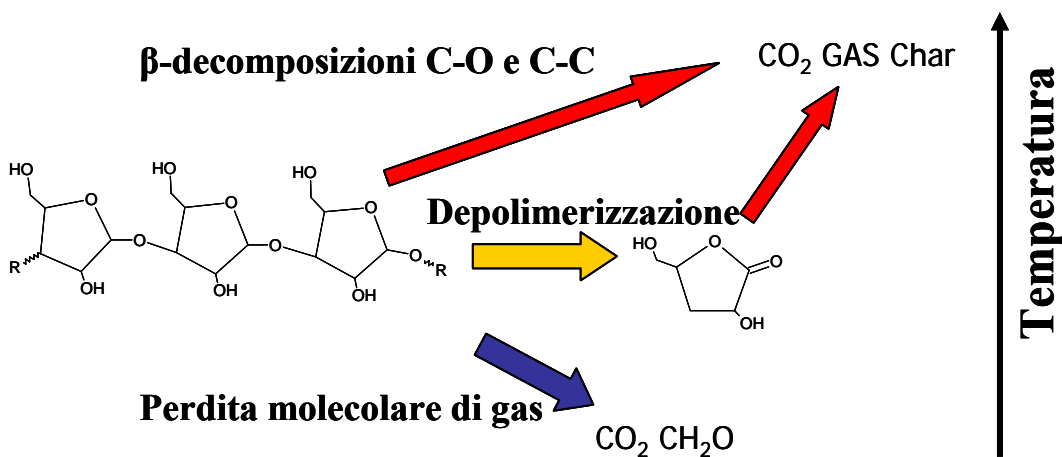


Figura 2.2. Schema riassuntivo delle principali vie evolutive della pirolisi di emicellulosa

2.1.3. Pirolisi della lignina

La lignina è una macromolecola frutto di successive poliaddizioni caratterizzata da una struttura difficilmente identificabile: non è infatti possibile ricondursi ad una struttura lineare come nel caso della cellulosa. A differenza della cellulosa non è quindi possibile identificare un meccanismo preferenziale e caratteristico di decomposizione termica, come l'unzipping. Proprio questa difficoltà rende necessario inizialmente caratterizzare i costituenti essenziali della lignina.

2.1.3.1 Caratterizzazione della lignina e scelta degli pseudocomponenti

Come già mostrato, la struttura della lignina è di notevole complessità. Questo rende estremamente difficile la corretta descrizione del processo di pirolisi. In letteratura sono proposti alcuni possibili forme di classificazione: dalla più semplice analisi elementare della lignina, all'abbondanza di gruppi metossili legati alla struttura fino all'identificazione dell'abbondanza relativa delle diverse classi di legami presenti nella struttura. Per descrivere la struttura iniziale e la successiva volatilizzazione, si può ricorrere a pseudocomponenti rappresentativi dei gruppi funzionali caratteristici. E' chiaro che la struttura del legame β -O-4 è presente in tutti questi componenti. Ad esempio in figura 2.3 sono riportati tre pseudocomponenti, la cui combinazione può considerarsi rappresentativa dell'intera molecola di lignina.

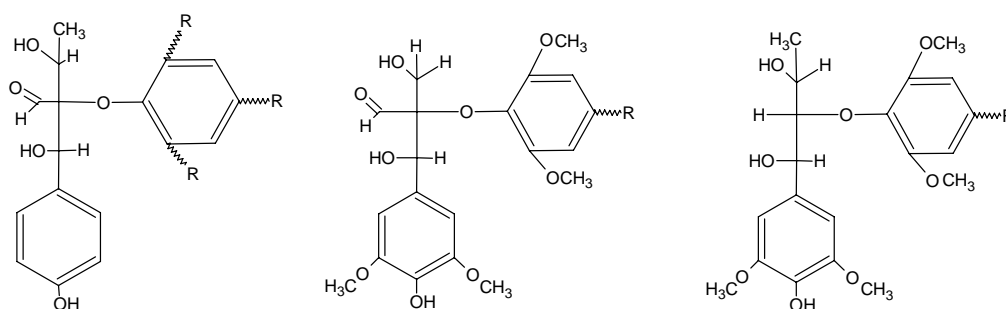


Figura 2.3. Pseudocomponenti di riferimento della lignina

Il prevalere di uno o dell'altro di questi pseudocomponenti è in grado di mettere in conto la variabilità di composizione elementare della lignina, sia essa di tipo 'hardwood' o di tipo 'softwood'. Così le lignine 'softwood', meno ossigenate a causa del minor numero di gruppi metossile, favoriscono la presenza del primo pseudocomponente, risultano più compatte, devolatilizzano meno e presenteranno un maggior residuo carbonioso prodotto durante il processo di pirolisi.

2.1.4 Pirolisi della lignina

Analizzando il degrado termico della lignina si possono individuare tre principali fasi reattive: una prima fase di degrado molecolare con decomposizione parziale delle strutture alifatiche presenti nella molecola, una fase intermedia con rilascio di 'tar' di tipo fenolico attraverso reazioni di tipo radicalico ed infine processi di rilascio di monossido di carbonio dalla matrice del residuo.

In figura 2.4 è riportata uno schema che sintetizza le reazioni che interessano la volatilizzazione della lignina, sulla destra è presente la direzione di crescita della temperatura.

Inizialmente, a bassa temperatura (al di sopra di circa 150 °C), si osserva una lenta perdita in peso dovuta al rilascio di gas di tipo molecolare. Al di sopra di 200°C il processo molecolare può considerarsi poco competitivo e cominciano a risultare importanti i processi pirolitici di tipo radicalico. Le classi di reazioni che interessano le due strutture rimaste dopo la perdita di gas sono quelle tipiche dei processi radicalici, ovvero inizi di catena che portano alla rottura di un legame C-O con il rilascio di un radicale fenossile, fortemente stabilizzato per risonanza.

Una volta disponibili i primi radicali nel teatro reattivo cominciano ad aver origine reazioni di estrazione sulle strutture della lignina e sui tar che, una volta formati, non sono ancora in grado di evaporare e di essere rilasciati dalla fase liquida reagente.

I radicali formati per estrazione possono evolvere sostanzialmente in due modi: rompere il legame C-C con una reazione di β -scissione, altrimenti, ove possibile, possono disidratare rilasciando un radicale ossidrilico.

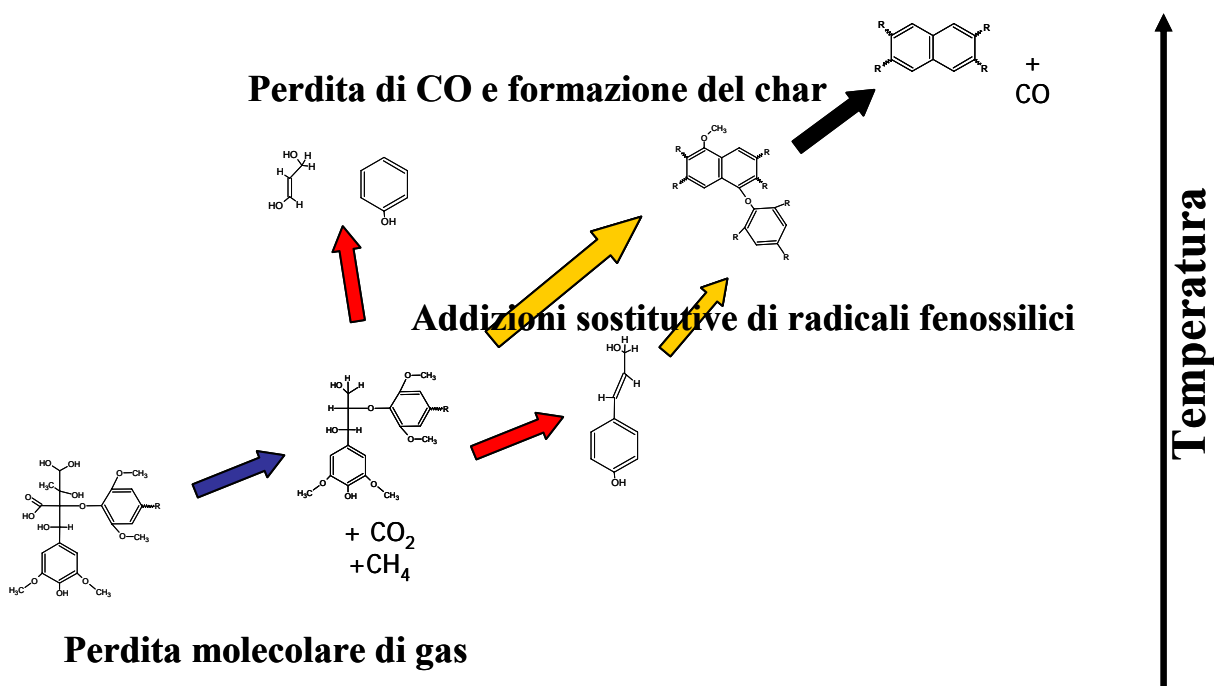


Figura 2.4. Schema riassuntivo delle principali vie reattive della pirolisi di lignina

Le reazioni di β -decomposizione a partire dalla struttura della lignina contribuiscono alla formazione di tar più pesanti e in parte contribuiscono alla formazione dei volatili più leggeri come il fenolo e il siringolo, decomponendo anche i tar più pesanti.

Competitivamente a queste reazioni di scissione dei legami C-C e C-O, in un ambiente di reazione come quello considerato dove sono molto abbondanti radicali di tipo fenossilico, si può assistere a reazioni di addizione sostitutiva. Questo tipo di reazione contribuisce alla degradazione dei tar più pesanti portando alla formazione di gas leggeri.

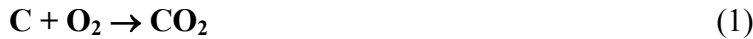
Intorno ai 300°C la struttura originale della lignina è completamente degradata. Nel metaplasto residuo rimangono sia tar non ancora evaporati, ma soprattutto i precursori della matrice carboniosa del char. Tra questi sono presenti strutture di policondensazione con ancora dei gruppi metossili sull'anello. I radicali fenossi possono operare delle addizioni sostitutive anche rispetto a questi gruppi liberando radicali metossile, precursori del metanolo.

Il rilascio di CO è caratteristico delle ultime fasi della pirolisi a più elevate temperature (intorno ai 400°C). Sempre nell'intorno dei 400°C si completa l'evaporazione dei diversi tar. Superata la soglia dei 400°C si assiste alla progressiva perdita di monossido di carbonio, con la formazione del 'char'. Il processo di devolatilizzazione della lignina è praticamente completato superati i 600°C.

2.2 Combustione del char

Come già detto, alla fine della volatilizzazione rimane un solido residuo sotto forma di cenere e di solido incombusto. Il char è molto poroso; mediamente il grado di vuoto del carbone da legno raggiunge anche il 90%. La superficie interna può arrivare a valori dell'ordine di 1000 m²/g.

In queste condizioni l'ossigeno diffonde facilmente nelle particelle. La parte che brucia dipende sia dalle caratteristiche chimiche della reazione carbonio-ossigeno sulla superficie, sia dalla diffusione dell'ossigeno attraverso lo strato limite e dentro la particella. Inizialmente le prime reazioni portano alla formazione di una miscela di CO e CO₂. Tipicamente le reazioni superficiali innalzano di 100°-200° C le temperature interne alla particella. Le caratteristiche del processo dipendono dalla quantità di ossigeno, dalla temperatura del gas, dalle dimensioni della particella e dalla sua porosità. Di seguito si elencano le principali reazioni chimiche che avvengono nella zona di combustione.



Le reazioni (2),(3),(4) sono molto più lente della reazione di ossidazione (1) e assumono importanza solo quando si è in carenza di ossigeno (processi di gassificazione).

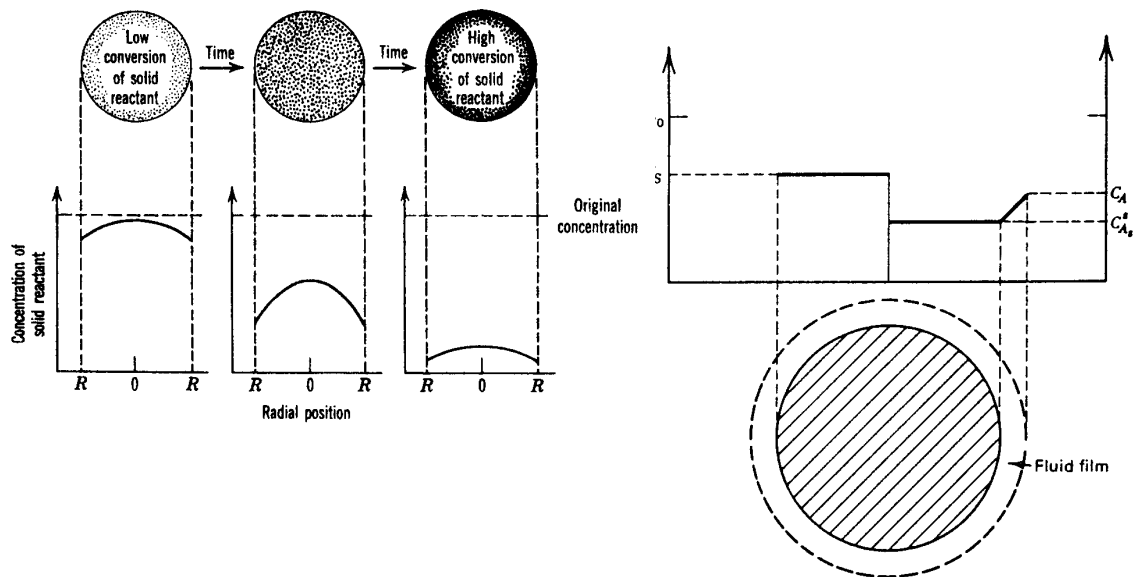
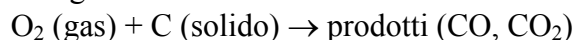


Figura 2.5 Modello uniforme: concentrazione di solido e gas all'interno della particella [Wen, 1968]

2.2.1 Modellazione fisica della combustione del char

Come già osservato, l'ossidazione del char può essere descritta, in termini semplificati, come una reazione gas-solido non catalitica:



Diversi modelli possono essere utilizzati per descrivere la combustione della particella, utilizzando i numeri adimensionali è possibile caratterizzare più facilmente le diverse condizioni ed in particolare la competizione tra reazione chimica e trasporto diffusivo. Il modulo di Thiele lega il trasporto di massa dei reagenti all'interno della particella con la velocità di reazione e quindi dà una misura della distribuzione dei reagenti nella particella. Il modulo di Thiele (Φ) è definito come:

$$\Phi = r_p \cdot \sqrt{\frac{R_{REF}}{C_{REF} \cdot D_{EFF}}}$$

dove r_p è il raggio della particella, assunta sferica, C_{ref} , R_{ref} , e D_{eff} sono rispettivamente, una concentrazione di riferimento (tipicamente del reagente controllante), la velocità di reazione calcolata alla concentrazione di riferimento e una diffusività efficace, che tiene conto della porosità e tortuosità della particella.

Se il modulo di Thiele è elevato, i reagenti vengono consumati vicino alla superficie della particella (modello *shrinking core*), mentre un modulo di Thiele piccolo indica che i reagenti penetrano facilmente all'interno della particella (modello uniforme o *shrinking density*). Queste due descrizioni possono essere assunte come semplificazioni asintotiche di un fenomeno complesso. Nella realtà della combustione delle biomasse esse concorrono e avvengono contestualmente con prevalenza dell'una o dell'altra a seconda delle condizioni operative [Kunii, 1991].

2.2.1.1 Il modello uniforme

Questo modello è adatto per particelle porose e a bassa temperatura (modulo di Thiele piccolo). In queste condizioni la concentrazione dei gas all'interno della particella può essere considerata uniforme, quindi le reazioni avvengono in tutto il volume della particella e la densità diminuisce in modo uniforme con il procedere della reazione, come si vede in figura 2.5.

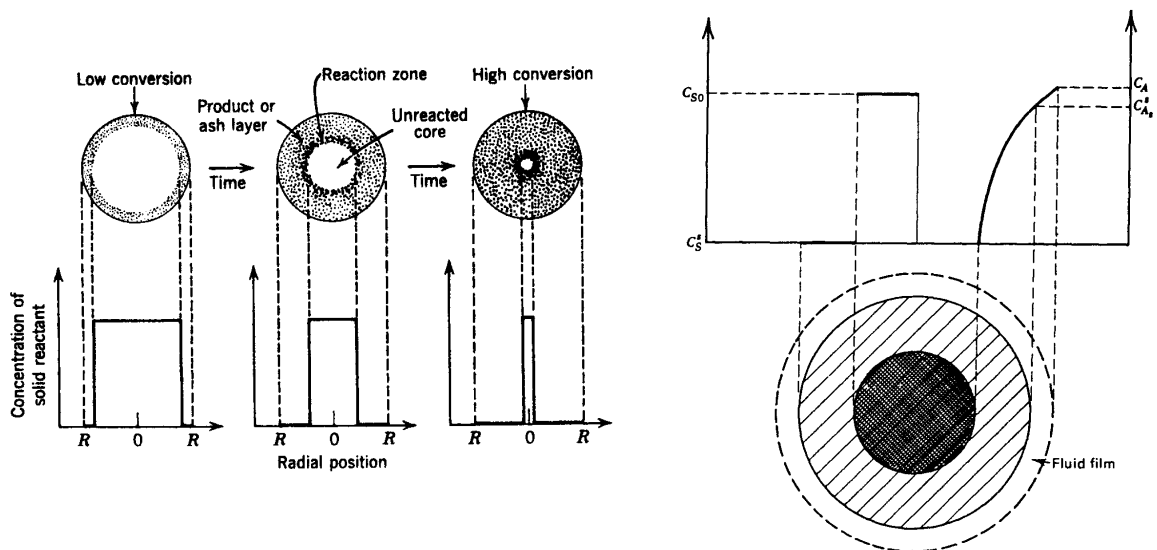


Figura 2.6 Il modello *shrinking core*: di solido e gas all'interno della particella [Wen, 1968]

2.2.1.2 Il modello *shrinking core*

Il modello *shrinking core* è adatto a descrivere la combustione di particelle con bassa porosità e alta temperatura, quindi con elevato modulo di Thiele. Inizialmente il char reagisce in uno strato sottile vicino alla superficie. La zona di reazione quindi si sposta verso il centro della particella, lasciando uno strato di cenere (con elevata porosità). I reagenti gassosi vengono consumati non appena raggiungono la superficie della particella, il gradiente di concentrazione tra il bulk del gas e l'interno della particella è molto elevato. Ne consegue che durante il processo la particella è caratterizzata da una parte centrale dove la reazione non è ancora avvenuta e da uno

strato di cenere all'esterno, ovviamente le proprietà chimico-fisiche di questi due strati sono diverse. Questa situazione è mostrata in figura 2.6

3. Combustione di biomasse ed emissioni di inquinanti.

L'esigenza di produrre energia dalla combustione di biomasse nasce da due considerazioni principali. Da un lato la necessità di nuove fonti energetiche rinnovabili per contribuire a sostenere uno sviluppo mondiale che incrementa quotidianamente la richiesta energetica. Dall'altro un controllo delle emissioni di gas serra e in particolare di CO₂. Accanto a questi elementi positivi, occorre sottolineare come la combustione delle biomasse possa creare diversi problemi ambientali, soprattutto in impianti non ben progettati e controllati, come già parzialmente si è potuto dedurre dalla complessa composizione di queste sostanze. Qui di seguito vengono discussi alcuni elementi essenziali riguardanti i principali inquinanti generati dalla combustione di biomasse.

3.1 Incombusti

Le condizioni ottimali per una completa combustione risiedono nelle cosiddette tre T (TTT): Temperatura (elevata), Tempo (lungo) e Turbolenza (efficace mescolamento). I tempi caratteristici (dell'ordine del secondo) e le temperature possono essere abbastanza semplicemente raggiunti. La temperatura pur non elevata come quella normalmente riscontrabile nella combustione di altri idrocarburi (a causa del minore potere calorifico delle biomasse, condizionato come abbiamo visto da una elevata quantità di ossigeno nella struttura, dall'umidità e dalla presenza di ceneri inorganiche) è comunque tipicamente superiore alle esigenze legate all'incompleta combustione (~1200 K). Il problema maggiore è legato a un efficace mescolamento tra l'aria e le parti solide. I reattori a letto fluido, in questo contesto, sono ovviamente preferibili ai letti fissi. Un'ulteriore attenzione va posta alla presenza di ceneri volanti inorganiche, le quali possono adsorbire composti idrocarburi formati nella fase di pirolisi e trasportarli nei fumi inibendo in tal modo la loro ossidazione.

3.2 Particolato.

La combustione di biomasse produce elevate emissioni di particolato, anche al di sopra di 50 mg/m³ (11% volume di O₂) [Nussbaumer, 2003]. Le particelle emesse sono di tipo primario ultrafine e iperfine, quindi ben al di sotto dei classici 10 µm (PM10).

Due le sorgenti alla base di questa formazione. Da un lato la fuliggine, che si origina a causa del processo tipicamente diffusivo della fiamma. Nell'intorno della particella, durante il periodo di volatilizzazione si ha una zona ricca in idrocarburi in prossimità della fiamma. Questi idrocarburi, in particolare i costituenti del tar, possono avere strutture aromatiche precorritrici della fuliggine. L'elevata temperatura favorisce reazioni di pirolisi secondaria in fase gas con la deidrogenazione e policondensazione verso la nucleazione di particelle solide. Una volta formati questi nuclei non sono facilmente ossidabili e possono attraversare il fronte di fiamma, inoltre possono coalescere con altre particelle inorganiche.

In realtà il contributo più elevato alla formazione di particelle è quello legato alle ceneri. Come abbiamo visto in precedenza, le biomasse hanno contenuti significativi di composti inorganici che possono formare particelle solide. Un esempio di composizione è riportato in tabella 3.1

	K	Cd	Pb	Zn	Cr	Cu
Paglia	8680	0.11	0.71	10.	2.3	2.8
Corteccia	2410	1.16	10.14	170	10.8	7.1

Tabella 3.1. Contenuto (mg/kg su base secca) di composti inorganici in alcune biomasse [Obernberg e Thek, 2004]

Il particolato composto dalle ceneri volanti può essere suddiviso in due parti:

- grossolano ($d > 1\mu\text{m}$), contenente soprattutto Ca, Mg, Si, K e Al
- fine ($d < 1\mu\text{m}$), la cui composizione è molto variabile a seconda della biomassa di partenza.

Nel caso di particelle di legno gli elementi rilasciati dal combustibile e responsabili della formazione del particolato sono primariamente K, S, e Cl. Questi nucleano in fase gas e su questa particella originaria si hanno reazioni di condensazione superficiale. Altri metalli sono direttamente rilasciati in forma di particelle solide. Ad esempio Ca, misurato nelle ceneri, nelle condizioni usuali di combustione di biomasse non passa allo stato gassoso e risulta quindi un nucleo originario di ulteriori accrescimenti. Un altro elemento in grado di originare particelle è lo zinco. Zn evapora durante il processo e si ossida a formare ZnO solido. A conferma del ruolo giocato dagli ossidi metallici nella formazione di particolato, la tabella 3.2 riporta alcuni ossidi misurati nelle ceneri dalla combustione di biomasse

	Si ₂ O	Al ₂ O ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Quercia	49.0	9.5	-	8.5	17.5	1.1	0.5	9.5	2.6	1.8
Paglia	48.0	3.5	-	0.5	3.7	1.8	14.5	20.0	1.9	3.5
Guscio noce	23.1	2.4	0.1	1.5	16.6	13.4	1.0	32.8	2.2	6.2
Guscio mandorla	23.5	2.7	0.1	2.8	10.5	5.2	1.6	48.5	0.8	4.5
Girasole	29.3	2.9	0.1	2.1	15.8	6.1	1.5	35.6	1.3	4.8

Tabella 3.2. Contenuto (% peso di cenere) di ossidi metallici nelle ceneri [Demirbas, 2004]

Insieme con gli ossidi, le ceneri contengono altri metalli tossici il cui livello può essere significativo, secondo quanto riportato da Demirbas [2005] e presentato in tabella 3.3

	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg
Legno abete	11.6	18.4	30.2	153.8	376.3	0.582
Legno faggio	12.8	16.3	26.8	90.6	531.4	0.608
Legno quercia	6.37	20.8	34.4	106.4	345.9	0.426
Paglia	1.24	4.68	7.68	76.9	104.2	0.318
Guscio nocciola	0.74	4.96	8.16	95.2	136.5	0.264
Guscio noce	1.35	3.68	6.05	67.1	102.3	0.406

Tabella 3.3. Contenuto (mg/kg) di metallici tossici nelle ceneri [Demirbas, 2005]

3.3 Ossidi di azoto

Nel caso della combustione di biomasse, la formazione di ossidi di azoto (NO_x) avviene prevalentemente attraverso l'ossidazione dell'azoto direttamente legato al combustibile, dato l'elevato contenuto di azoto, che come abbiamo visto può essere dell'ordine di 1-2% in peso, ma può raggiungere anche il 5-6% come nel caso di fanghi di acque reflue. Di relativamente minore importanza sono i meccanismi classici quali quello termico (dovuto all'interazione tra azoto atmosferico e ossigeno) o quello cosiddetto 'prompt' (veicolato dalla interazione tra idrocarburi e azoto atmosferico), in quanto entrambi richiedono temperature relativamente elevate (1200-1300 °C), non sempre raggiungibili nel caso delle biomasse.

L'azoto contenuto nelle biomasse è chimicamente legato alla porzione organica, anche se tracce di azoto inorganico in forma di ioni ammonio sono state osservate. E' possibile descrivere i tipi di azoto secondo la tabella 3.4

Generalmente, al fine di predire la formazione di NO_x, l'azoto legato al combustibile viene ricondotto ad ammoniacale, acido cianidrico o cianuro di metile. E' stato verificato che il tipo di funzionalità dell'azoto è comunque molto meno importante della quantità relativa di azoto e parzialmente del rapporto N/O nel caratterizzare le emissioni di NO_x.

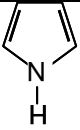

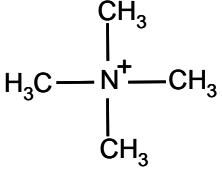
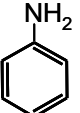
Tipo di azoto	esempio	contenuto
Pirrolico		50-80
Piridinico		20-40
Quaternario		0-20
Ammine aromatiche		< 5

Tabella 3.4. Contenuto (%vol) di azoto nelle biomasse secondo il tipo di legame [Glarborg, 2003]

L'azoto legato può essere rilasciato insieme alle sostanze volatili, siano esse gas o 'tar', oppure trattenuto nel 'char'. La frazione di azoto che volatilizza dipende dal tipo di biomassa e quindi di legami, ma anche dalle condizioni operative. Questa infatti aumenta con la quantità di ossigeno presente nel combustibile. A bassa temperatura o per bassi tempi di residenza l'azoto rimane preferenzialmente legato al residuo carbonioso, mentre alle alte temperature viene rapidamente rilasciato. La figura 3.1 mostra la quantità di azoto rilasciato per diversi combustibili solidi al variare della temperatura [Glarborg, 2003]. Come si può osservare le biomasse trasferiscono in fase gas l'azoto anche a temperature relativamente basse. L'80% dell'azoto passa allo stato gassoso durante il processo pirolitico a temperature superiori a 850-900 K.

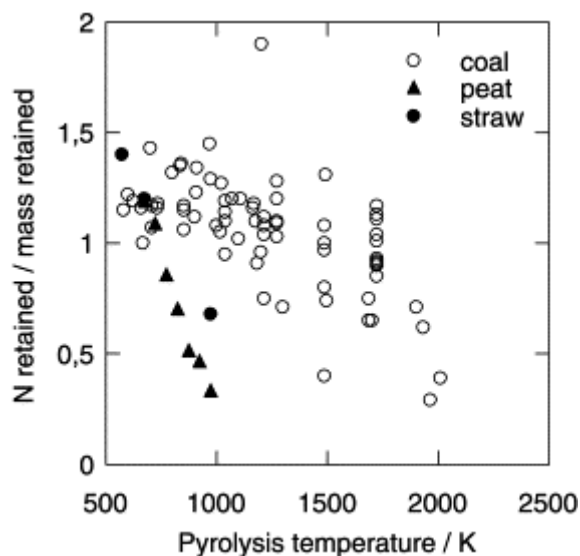


Figura 3.1 Concentrazione dell'azoto nel char rispetto alla quantità iniziale al variare della temperatura di pirolisi [Glarborg, 2003]

Il meccanismo di reazione che porta a NO a partire dall'azoto volatile, come abbiamo accennato, può essere ricondotto a quello dell'ossidazione di composti quali CH_3CN ,

HCN e NH₃. La figura 3.2 mostra in modo semplificato i cammini principali di reazione che portano alla formazione e alla riduzione di ossidi di azoto.

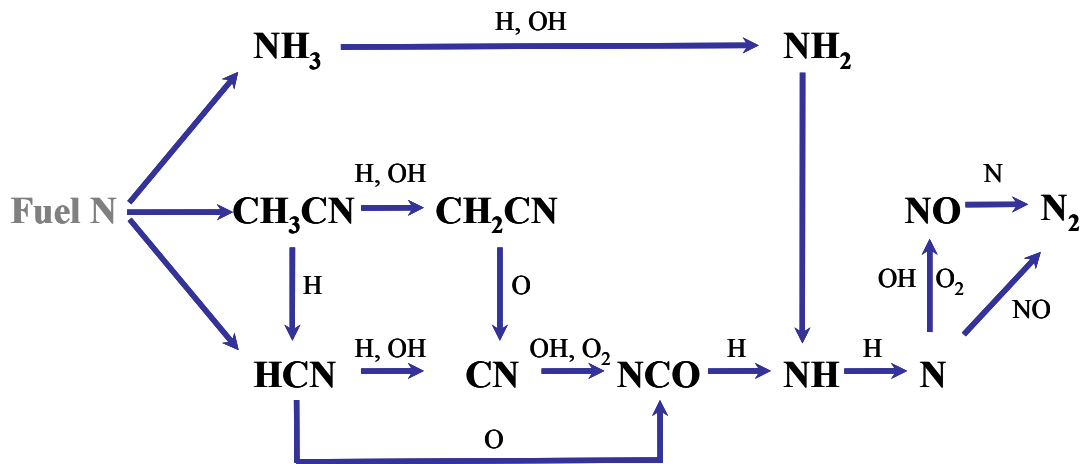


Figura 3.2 Principali cammini di reazione nella trasformazione di azoto legato al combustibile (Fuel N) a NO

Indipendentemente dal tipo di legame di partenza, se la temperatura è sufficiente l'azoto viene attaccato da diversi radicali e portato a formare specie tipo NH e N. La presenza o meno di un eccesso di aria è poi responsabile della trasformazione di questi radicali a NO o N₂. In caso di difetto di aria, infatti, parte di NO formatosi può reagire attraverso un meccanismo di ossi-riduzione con N dando origine a una molecola di N₂. Come si può infatti osservare in figura 3.3, in condizioni di difetto d'aria, solo una parte dell'azoto iniziale si trasforma in NO (anche solo il 30-40% per condizioni molto ricche), mentre quando l'aria è in eccesso la formazione di NO è quantitativa.

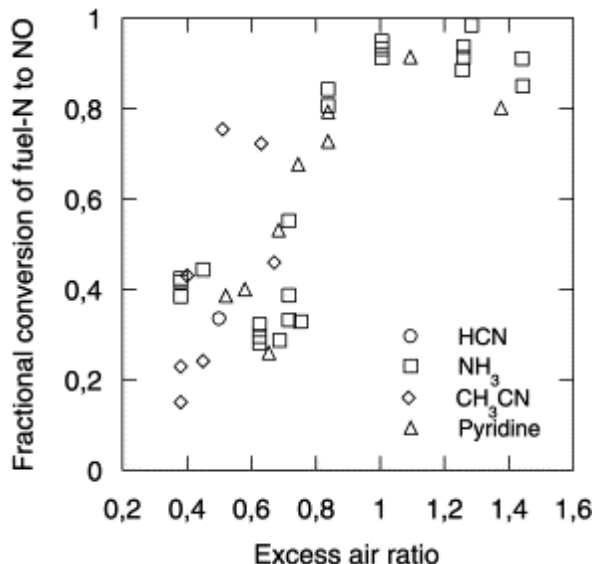


Figura 3.3 Formazione di NO da azoto legato in funzione dell'eccesso d'aria [Glarborg, 2003]

Anche l'azoto legato al char può subire reazioni di ossidazione che portano a una formazione secondaria di NO. Questo meccanismo, data la complessità dei fenomeni in gioco è molto meno definito di quello che riguarda la fase gas. Ciononostante, evidenze

sperimentali mostrano un significativo contributo alle emissioni complessive. Alcune misure su residui di carbone mostrano che l'azoto trasformato in ossidi di azoto corrisponde a circa il 75-100% di quello legato al char [Ninomiya et al., 1989]. Tale trasformazione diventa meno efficiente e decresce rapidamente all'aumentare della quantità di char, come mostrato in figura 3.4.

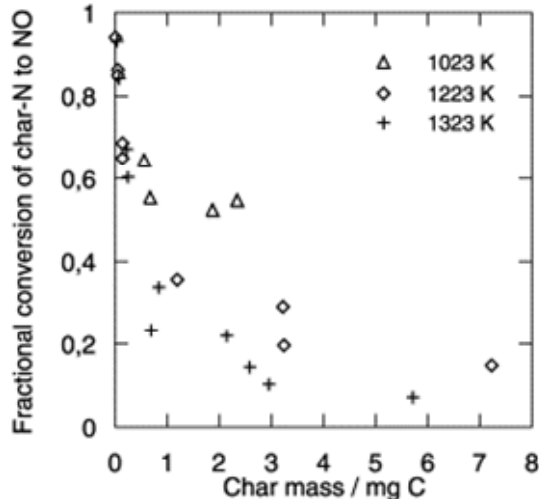
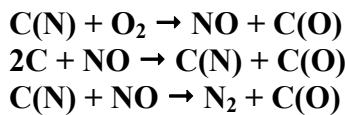


Figura 3.4 Conversione dell'azoto legato al char a NO al variare della quantità di residuo [Glarborg, 2003]

Le reazioni che vengono assunte essere responsabili della trasformazione di N a NO (o a N₂) possono essere così schematizzate:



Dove C(N) e C(O) indicano un carbonio del residuo legato rispettivamente a un atomo di azoto o a uno di ossigeno. La prima reazione è quella che primariamente origina NO, mentre la seconda spiega un accumulo di azoto nel char a partire da NO formatosi e la terza è una reazione di riduzione di NO a azoto atmosferico.

Conclusioni

La rapida rassegna di risultati riportati in questo lavoro mostra come molto si stia facendo per comprendere i fenomeni elementari alla base della combustione di biomasse. Sia gli aspetti fisici che quelli chimici sono molto complessi e anche le misure sono spesso rese di difficile interpretazione, proprio da tale complessità. Ciononostante si stanno via via sviluppando modelli interpretativi in grado di caratterizzare i vari aspetti (pirolisi, combustione del char, formazione di inquinanti), i quali pur non completi sono in grado non tanto di riprodurre quantitativamente le evidenze sperimentali, quanto di caratterizzare i risultati in funzione di condizioni operative o composizione delle biomasse. Tali strumenti possono quindi essere di ausilio nell'interpretazione delle misure, ma anche divenire utile strumento per la progettazione di impianti e per il controllo ambientale.

Bibliografia

Demirbas A., *Fuel*, 19:765, 1997

Demirbas A. *Progr. Energy Comb. Sci.*, 30:219, 2005

Kunii, O.L., *The design of noncatalytic gas solid reactions, Fluidization Engineering*, 1991: Butterworth-Heinemann

Glarborg P., Jensen A.D., Johnsson J.E., *Prog. Energy Comb. Sci.*, 29:89, 2003

Nussbaumer T., *Energy & Fuels*, 17:1510, 2003

Ninomiya Y., Yokoi K., Arai N., Hasatani M., *Int. Chem. Engng.*, 105:227, 1989

Obenberg I. Thek, G., *Biomass and Bioenergy*, 27:653, 2004

Radlein D., Piskorz J., Scott D.S., *J. Anal. Appl. Pyr.*, 19:41, 1989

Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & sons, 2001

Wen C. Y., *Ind. Eng. Chem.* 60:34, 1968