



Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente

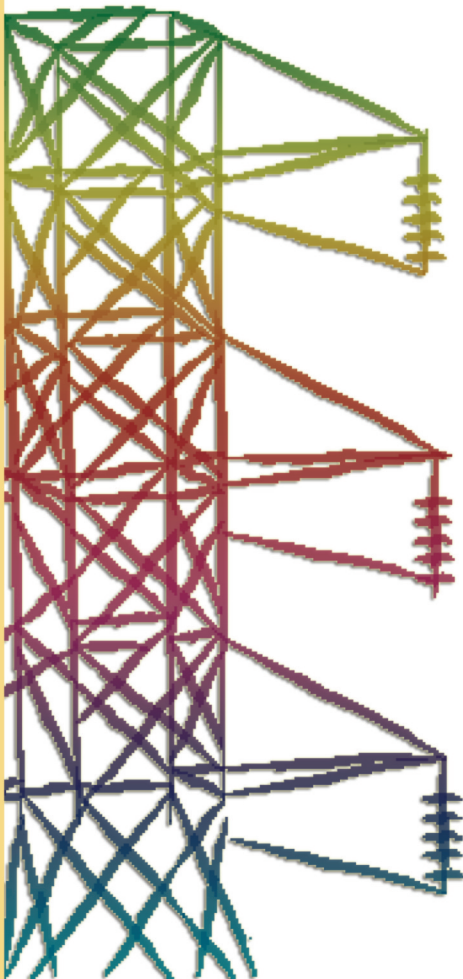


Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Modellazione del rilascio di composti solforati

T. Faravelli, T. Maffei, S. Sommariva, E. Ranzi





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Modellazione del rilascio di composti solforati

T. Faravelli, T. Maffei, S. Sommariva, E. Ranzi

MODELLAZIONE DEL RILASCIO DI COMPOSTI SOLFORATI

T. Faravelli, T. Maffei, S. Sommariva, E. Ranzi (Politecnico di Milano)

Novembre 2008

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative per migliorare i rendimenti di conversione delle centrali a polverino di carbone - Sviluppo di un sistema di combustione di tipo "flameless" per impianti di produzione di elettricità con ridottissimi livelli di emissione di inquinanti e CO₂

Responsabile Tema: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | I composti solforati nel carbone | 1 |
| 1.1 | Le diverse forme di zolfo | 2 |
| 1.1.1 | Lo zolfo di natura organica | 2 |
| 1.1.2 | Lo zolfo di natura inorganica | 5 |
| 1.2 | Prodotti di pirolisi | 7 |
| 1.3 | Modelli di desolforazione del carbone presenti in letteratura . . | 8 |
| 1.3.1 | Modelli One Step | 8 |
| 1.3.2 | Modelli DAEM | 15 |
| 1.3.3 | Modell a reazioni in serie e parallele | 17 |
| 1.4 | Modello cinetico di decomposizione dello zolfo nel carbone . . | 20 |
| 1.5 | Convalida del modello | 24 |
| 1.5.1 | Sperimentazione di Li et al.[4] | 24 |
| 1.5.2 | Sperimentazione di Garcia Labiano et al. | 27 |
| 1.5.3 | Sperimentazione di Lin et al.[9] | 28 |
| 1.5.4 | Sperimentazione ZHANG et al.[13] | 29 |
| 1.5.5 | Sperimentazione di Gryglewic[5] | 30 |
| 1.6 | Confronto tra i diversi modelli proposti | 31 |
| 1.7 | Conclusioni | 35 |
| | Bibliografia | 37 |

Capitolo 1

I composti solforati nel carbone

Lo zolfo presente nel carbone rappresenta il precursore di tutta una serie di composti solforati responsabili della formazione di SO_x durante le fasi di combustioni del carbone stesso. L'enorme impatto ambientale degli ossidi di zolfo rende indispensabile la comprensione e lo sviluppo di un modello cinetico atto a definire tali composti al fine di sviluppare una strategia di riduzione delle emissioni inquinanti.

La percentuale di zolfo nel carbone è molto varia, e tipicamente la percentuale massiva su base dry varia dal 0.5% al 15% se non oltre [12]. Si capisce quindi che a fronte di una rivalutazione energetica del carbone, lo studio e l'analisi delle specie solforate rilasciate trova una sua ben definita collocazione e certamente non di secondaria importanza.

1.1 Le diverse forme di zolfo

Le strutture chimiche solforate presenti nel carbone possono essere raggruppate in due grandi famiglie:

1. molecole di natura organica, nelle quali lo zolfo è presente sotto forma di eteroatomo all'interno di strutture carboniose;
2. molecole solforate di natura inorganica, nelle quali lo zolfo non è direttamente legato alla matrice carboniosa ma inglobato in essa[1].

1.1.1 Lo zolfo di natura organica

Con il termine zolfo organico si vuole raggruppare un elevato numero di gruppi funzionali sotto lo stesso nome presente nella matrice carboniosa. A sua volta per distinguere la diversa reattività si suddivide lo zolfo organico in:

- a) zolfo presente all'interno di strutture carboniose alifatiche: solfuri ciclici, solfuri alifatici, tioli, disolfuri, mercaptani;
- b) zolfo presente all'interno di strutture carboniose aromatiche: solfuri arilici
- c) zolfo presente all'interno di strutture tiofeniche: solfuri la cui struttura base è rappresentata da tiofene;

Composti come dibenzil sulfuro, difenil sulfuro, 2,5-dimetiltiofene, illustrati in figura 1.1, sono rispettivamente rappresentativi delle diverse forme di zolfo organico presenti nel carbone.

Nel corso degli anni sono state sviluppate e raffinate diverse procedure sperimentali per la determinazione dei composti solforati di natura organica,

come per esempio la spettroscopia XANES e la spettroscopia XPS (George et al.[7]). Sulla base delle specie di riferimento precedentemente citate per le diverse classi di zolfo, George et al. hanno stimato la distribuzione dello zolfo organico nelle tre strutture di riferimento per alcuni carboni Argonne Premium.

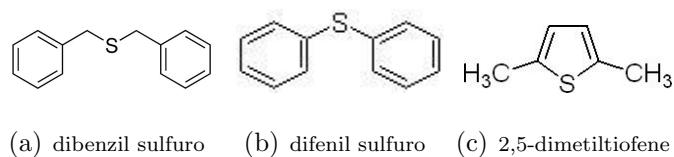


Figura 1.1: Strutture di riferimento

Queste informazioni, assieme a quelle riportate da Gryglewicz, [8] relative ad alcuni carboni polacchi, hanno permesso di sviluppare delle correlazioni lineari tra la natura organica dello zolfo ed il rango del carbone, generalmente rappresentato attraverso la percentuale di carbonio presente: maggiore è la percentuale di carbonio più è elevato il rango del carbone. La figura 1.2 mostra il confronto tra i dati sperimentali con il relativo modello.

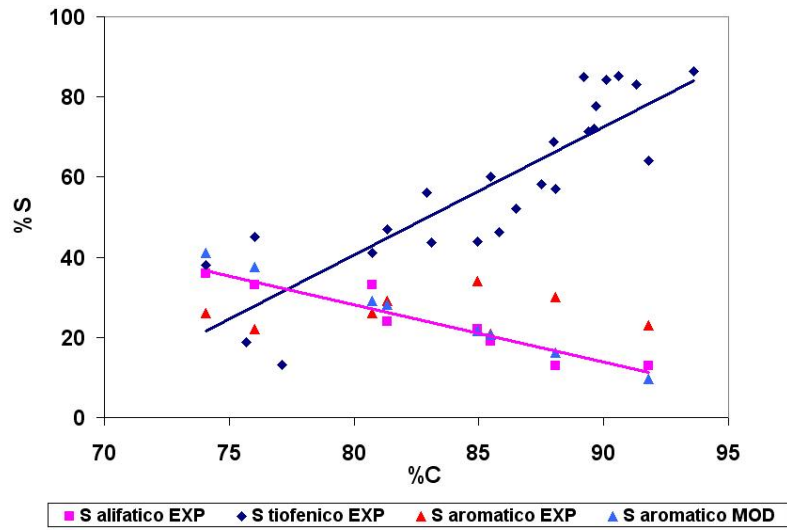


Figura 1.2: Distribuzione delle diverse strutture solforate in funzione del rango

Come riportato in letteratura [1] la frazione tiofenica incrementa con l'aumentare rango del carbone, con una dipendenza funzionale quasi lineare, a discapito di un decremento anch'esso lineare della frazione alifatica. La frazione aromatica di zolfo presenta un andamento all'incirca parabolico, ma come verrà successivamente chiarito, lo zolfo aromatico viene calcolato come complemento a 100.

Sulla base dei dati di figura 1.2 è possibile ottenere, per regressione, le correlazioni relative alle diverse forme solforate:

$$S_{AL} = 143.36 - 1.433 \cdot C_{\%} \quad (1.1)$$

$$S_{TIO} = 3.2041 \cdot C_{\%} - 215.77 \quad (1.2)$$

$$S_{ARO} = 100 - S_{TIO} - S_{AL} \quad (1.3)$$

dove $C_{\%}$ rappresenta la frazione massiva su base daf di carbonio.

1.1.2 Lo zolfo di natura inorganica

Lo zolfo inorganico contenuto all'interno della matrice carboniosa è presente sotto forma di pirite, FeS_2 e sotto forma di solfati, in particolare CaSO_4 e FeSO_4 . Tra le due forme, prevale abbondantemente la forma piritica, tant'è che in molti carboni il rapporto tra lo zolfo piritico e quello inorganico è circa unitario [8]. In termini assoluti lo zolfo piritico varia tra 0.3% e 3-4% su base dry mentre lo zolfo presente come solfato generalmente è compreso tra 0% e 0.2% salvo eccezioni dell'ordine del punto percentuale.

Al fine di ridurre le informazioni sperimentali necessarie per la realizzazione di un modello, si sono sviluppate anche per lo zolfo di natura inorganica delle correlazioni lineari funzione non più del rango ma della quantità assoluta di zolfo presente nel carbone. Il confronto tra il modello e i dati sperimentali viene riportato in figura 1.3.

Il modello relativo sia allo zolfo inorganico, dato dalla somma della pirite e dei solfati, sia il modello relativo alla sola pirite è ben correlato ai dati sperimentali come si evince dal grafico 1.3a e dal grafico 1.3b. Lo zolfo relativo ai solfati viene stimato per differenza tra quello inorganico e quello piritico ma il confronto con i dati sperimentali mette in evidenza come il modello tenda a sottostimare la frazione massiva di solfati per bassi valori sperimentali ed a sovrastimare tale frazione nel caso di alti valori sperimentali. Come sopra illustrato l'importanza dei solfati è decisamente irrisoria rispetto a quello della pirite e di conseguenza un errore nella stima di questi non inficia in maniera significativa il modello cinetico proposto. Ulteriori dati sperimentali che si rendessero disponibili, potrebbero consentire un affinamento di questa caratterizzazione.

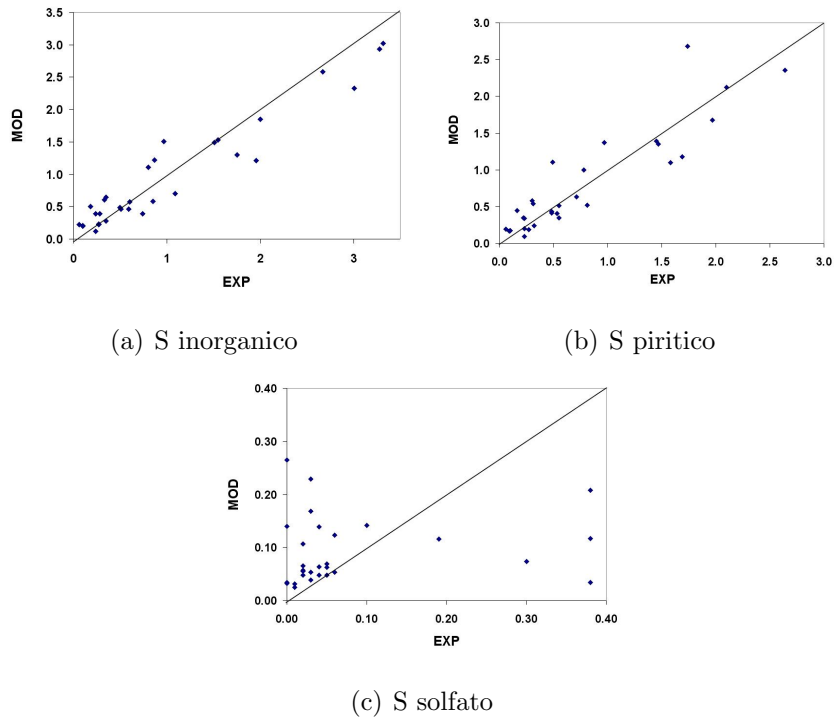


Figura 1.3: Confronto Modello - Exp

In relazione a quanto appena detto, di seguito vengono riportate le correlazioni relative allo zolfo presente come solfato, pirite e inorganico:

$$S_{INORG} = 0.5443 \cdot S_{\%} - 0.0849 \quad (1.4)$$

$$S_P = 0.499 \cdot S_{\%} - 0.09303 \quad (1.5)$$

$$S_S = S_{INORG} - S_P \quad (1.6)$$

dove $S_{\%}$ rappresenta la frazione massiva su base dry di zolfo.

1.2 Prodotti di pirolisi

La distribuzione dello zolfo nei prodotti di pirolisi dipende molto sia dalle condizioni operative, in termini di velocità di riscaldamento, temperatura finale, tempo di contatto, sia dalla natura del carbone, ovvero rango, contenuto di zolfo, sia inorganico sia organico [6].

Durante la pirolisi, lo zolfo evolve in buona parte in fase gas sotto forma di H_2S , COS , SO_2 , CS_2 , mercaptani, sotto forma di fase tar e una quota parte rimane nella matrice carboniosa [2]. Tra i prodotti solforati presenti in fase gas la specie solforata più importante è H_2S . Per questo motivo alcuni modelli presenti in letteratura e di seguito illustrati, fanno riferimento al solo acido solfidrico come composto solforato presente nella fase gas. Ad eccezione dei solfati, le altre quattro strutture in cui lo zolfo è stato suddiviso sono tutte responsabili della formazione di H_2S , in condizioni e quantità differenti a seconda della loro intrinseca reattività. Lo zolfo alifatico tenderà a decomporsi in condizioni blande, seguito dalla decomposizione dello zolfo aromatico, e successivamente a temperatura maggiori da quella dello zolfo piritico e tiofenico.

Alcuni ricercatori [10],[11], sostengono che H_2S non sia il prodotto principale, ma che in fase gas sia possibile trovare quantità di SO_2 e di mercaptani dello stesso ordine di grandezza, se non paragonabile, a quella di H_2S .

Per quanto riguarda la fase tar esistono poche e tra di loro contrastanti informazioni sperimentali, dal momento che alcuni ricercatori [2],[10] sostengono che la frazione di zolfo presente in fase tar sia paragonabile a quella di H_2S mentre altri ritengono che tale frazione sia decisamente inferiore [3].

1.3 Modelli di desolforazione del carbone presenti in letteratura

I modelli di rilascio di composti solforati presenti in letteratura sono pochi, specifici per tipo di carbone e non analizzano il problema nella sua integralità.

In particolari si possono individuare modelli:

1. modelli One Step;
2. modelli DAEM;
3. modelli a più reazioni.

1.3.1 Modelli One Step

I modelli di devolatilizzazione One Step analizzano l'evoluzione di una specie chiave mediante un unico step cinetico. Rappresentano quindi il massimo "lumping" a cui l'analisi di un fenomeno può essere condotta.

Modello One Step di rilascio di H₂S

Garcia et al.[6] hanno studiato l'evoluzione di specie solforate (H₂S, COS, SO₂, CS₂, tiofene) presenti nella fase gas per quattro carboni a diverso rango. In tabella 1.1 viene riportata l'analisi elementare e quella approssimata dei carboni analizzati.

Tabella 1.1: Analisi carboni

| Carbone | M | A | VM | FC | C | H | O | N | S ^a | S _{pir} | S _{org} | S _{sof} |
|-------------|-----|------|------|------|------|-----|-------|-----|----------------|------------------|------------------|------------------|
| Antracitico | 0.6 | 5.3 | 10.0 | 84.1 | 86.2 | 3.7 | 7.91 | 1.2 | 1.34 | 0.3 | 0.99 | 0.05 |
| Bituminoso | 1.5 | 12.5 | 32.0 | 54.0 | 71.8 | 4.8 | 20.52 | 1.5 | 2.89 | 1.47 | 1.38 | 0.04 |
| Lignite A | 8.9 | 30.2 | 27.4 | 33.5 | 42.0 | 3.8 | 51.53 | 0.4 | 5.55 | 1.74 | 2.27 | 1.54 |
| Lignite B | 8.5 | 19.4 | 47.8 | 24.3 | 48.6 | 4.2 | 38.9 | 0.7 | 8.94 | 1.04 | 7.6 | 0.3 |

^a Stimato su base dry.

Le prove sperimentali sono state condotte utilizzando particelle di carbone con diametro di 75-100 μm , in corrente di Argon con velocità di riscaldamento di 1100° C/s per un set di temperature finali comprese tra 700°-1200° C comprensive di un plateau alla temperatura finale per un tempo di 0.5 secondi. Le prove sperimentali hanno messo in evidenza come il composto solforato principale di pirolisi in fase gas sia H₂S, il cui valore asintotico varia sensibilmente in funzione del rango del carbone e del contenuto iniziale di zolfo. La figura 1.4 riporta la frazione di zolfo originale che evolve come specie solforata x in fase gas al variare della temperatura finale di pirolisi:

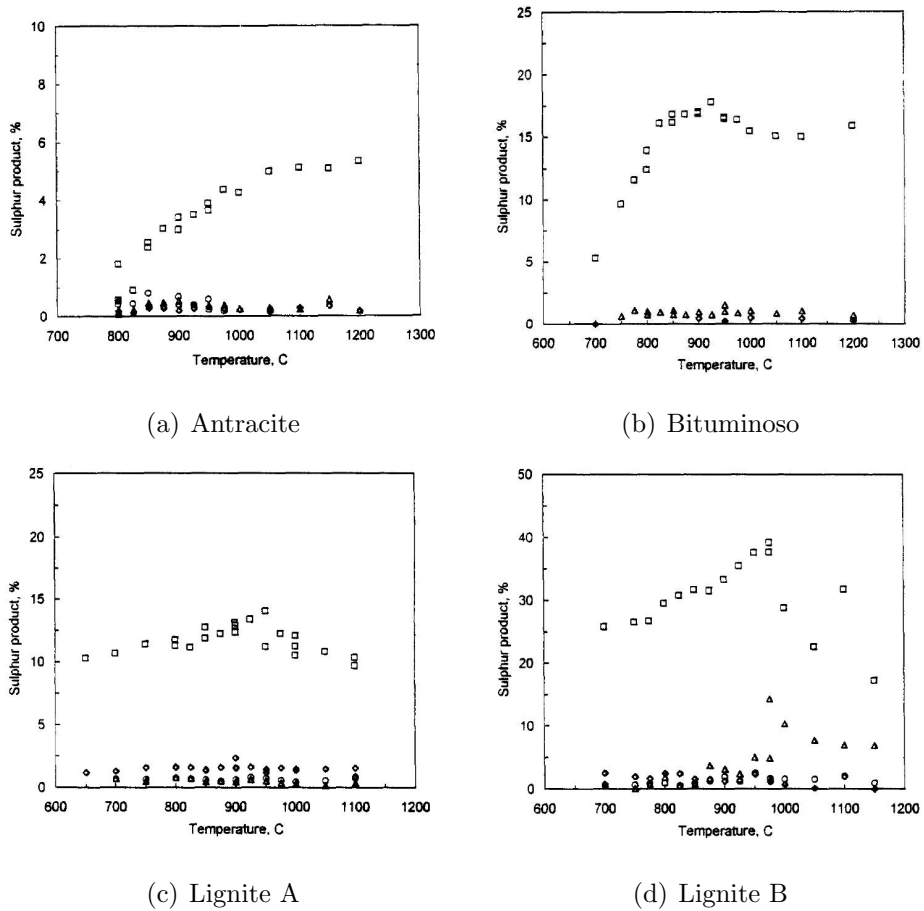
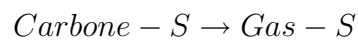


Figura 1.4: Distribuzione dei prodotti solforati in funzione della temperatura finale di pirolisi: \square H_2S , \diamond COS , \triangle CS_2 , \circ tiofene

Lo schema cinetico relativo al modello One Step di Garcia et al. viene descritto dalla reazione:



Da cui l'espressione cinetica, assunta di primo ordine:

$$\frac{dV_s}{dt} = +A \cdot \exp\left(-\frac{E_{AT}}{RT}\right) \cdot (V_s^* - V_s) \quad (1.7)$$

Dove:

- V_s rappresenta la frazione massiva del composto solforato generico x rilasciata rispetto a S° ;
- V_s^* rappresenta la frazione massiva del composto solforato generico x rilasciabile rispetto a S° .

I parametri cinetici A , E_{AT} , V_s^* vengono stimati mediante regressione dei dati sperimentali. In tabella 1.2 si riportano i parametri cinetici relativi alla sola specie H_2S per i diversi carboni.

Tabella 1.2: Parametri cinetici modello One Step per differenti carboni

| Carbone | V_s^* | $\ln(A)^a$ | E_{AT} [KJ/mol] |
|-------------|---------|------------|-------------------|
| Antracitico | 5.4 | 7.9 | 73.0 |
| Bituminoso | 17.8 | 12.3 | 102.0 |
| Lignite A | 13.4 | 4.8 | 32.0 |
| Lignite B | 37.6 | 4.9 | 35.0 |

$$^a A = [s^{-1}]$$

Modello One Step di desolforazione

Lin et al.,[9], hanno proposto un differente modello di desolforazione One Step per un singolo carbone, le cui caratteristiche elementari e approssimate vengono riportate in tabella 1.3. Le particelle di carbone, di dimensioni pari

Tabella 1.3: Analisi carboni

| Carbone | M | A | VM | FC | C | H | O | N | S^a | S_{pir} | S_{org} |
|---------|------|------|-------|-------|-------|------|-----|-----|-------|-----------|-----------|
| Ohio #8 | 1.99 | 8.91 | 37.55 | 51.55 | 80.15 | 5.75 | 8.5 | 2.1 | 3.54 | 1.82 | 1.72 |

^a Stimato su base dry.

a 30-60 mesh, sono state pirolizzate in condizioni isoterme a quattro differenti

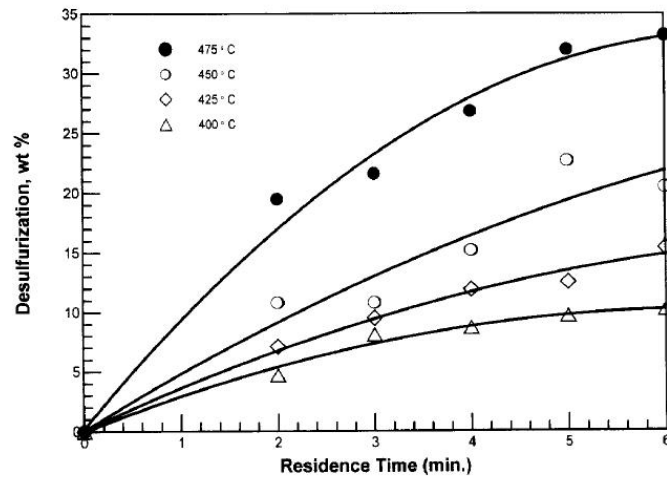
temperature: 400°, 425°, 450°, 475° C.

I risultati sperimentali delle diverse prove vengono riportate in figura 1.5a in termini di efficienza di desolforazione in funzione del tempo. L'efficienza di desolforazione viene stimata con la seguente equazione:

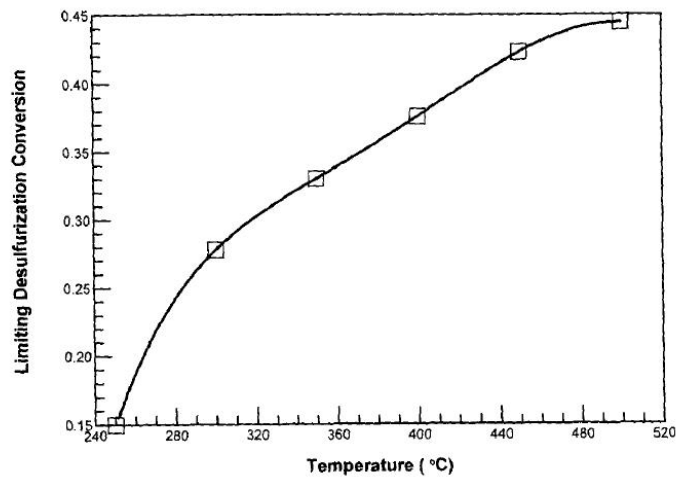
$$DeS = \frac{W_{S0} - W_S}{W_{S0}} \quad (1.8)$$

dove:

- W_{S0} è la massa di zolfo nel carbone
- W_S è la massa di zolfo nel char



(a) Evoluzione del processo di desolforazione a diverse temperature



(b) Limite della conversione di desolforazione

Figura 1.5:

Il modello cinetico proposto per la reazione di desolforazione è un modello del primo ordine:

$$\frac{d(\omega - \omega_{\infty})}{dt} = -A \cdot \exp\left(-\frac{E_{AT}}{RT}\right) \cdot (\omega - \omega_{\infty}) \quad (1.9)$$

dove:

- ω_∞ è la frazione massiva rilasciabile di zolfo rispetto allo zolfo inizialmente contenuto nel carbone: è il limite di conversione dello zolfo. Tale limite risulta essere funzione della temperatura (come si evince dal grafico 1.5b) e sperimentalmente misurato.
- ω_S è la frazione massiva di zolfo rispetto a quella iniziale.

Tale modello ovviamente necessita di un'informazione sperimentale rappresentata dal limite di conversione specifico per quel carbone. Le principali limitazioni di un modello One Step sono rappresentate:

- da una schematizzazione tutt'altro che dettagliata, in quanto una sola reazione non permette una descrizione esaustiva dei complessi meccanismi che hanno luogo durante il processo di pirolisi;
- dalla conoscenza dell'informazione sperimentale relativa al valore asintotico a cui l'evoluzione del generico composto può arrivare. Di conseguenza modelli appartenenti a questa famiglia non solo non possono essere estesi ad altri carboni, ma addirittura possono non risultare predittivi per lo stesso carbone sottoposto a condizioni sperimentali differenti.

1.3.2 Modelli DAEM

I modelli D.A.E.M. (Distributed Activation Energy Model) sono i modelli ad energia di attivazione distribuita e trovano un'ampia diffusione nel campo della pirolisi del carbone e delle biomasse.

Tali modelli rappresentano un'evoluzione dei modelli a multi-reazioni parallele, dal momento che il numero delle reazioni parallele considerate è infinito. Dal punto di vista puramente matematico significa sostituire nell'espressione della reazione cinetica una sommatoria con un integrale, la cui funzione integranda è una funzione densità di probabilità. Ovvero si assume che l'energia di attivazione E_i è distribuita secondo una gaussiana attorno ad un valore medio E_0 :

$$\frac{V^* - V}{V^*} = \int_{E_0 - 4\sigma}^{E_0 + 4\sigma} \exp \left[- \int_0^t k_0 \cdot \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \cdot dt \right] \cdot f(E) \cdot dE \quad (1.10)$$

dove:

- V^* è la frazione massiva del componente volatile rilasciabile;
- V è la frazione massiva del componente volatile rilasciata;
- funzione densità di probabilità: $f(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[- \frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2} \right]$
- E_0 è l'energia di attivazione media
- σ è la deviazione standard del valore medio dell'energia di attivazione

I parametri del modello, E_0 , σ , k_0 , sono determinabili da considerazioni sperimentali, e di conseguenza specifici per tipo di carbone.

Solomon et al.[2] hanno determinato, per una serie di carboni, i parametri precedentemente illustrati, , specifici per il rilascio di H_2S , S_2O , e decomposizione FeS_2 e riportati in tabella 1.4.

Tabella 1.4: Parametri cinetici per il modello D.A.E.M^a

| coal | ZAP ¹ | | WY ¹ | | ILL ¹ | | UTAH ¹ | | WV ¹ | | PIT ¹ | | UF ¹ | | POC ¹ | |
|---------------------------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | E _{AT} [K] | σ [K] | E _{AT} [K] | σ [K] | E _{AT} [K] | σ [K] | E _{AT} [K] | σ [K] | E _{AT} [K] | σ [K] | E _{AT} [K] | σ [K] | E _{AT} [K] | σ [K] | E _{AT} [K] | σ [K] |
| H ₂ S-Loose | 23500 | 1500 | 23700 | 1000 | 24300 | 1000 | 24500 | 700 | 25300 | 800 | 25500 | 800 | 28000 | 1000 | 27500 | 1000 |
| H ₂ S-Tight | 29000 | 3000 | 28000 | 3000 | 29500 | 2500 | 31000 | 4000 | 31000 | 4000 | 30000 | 3000 | 32000 | 2000 | 34000 | 4000 |
| SO ₂ | 24000 | 1000 | 24000 | 1000 | 24000 | 1000 | 24500 | 1000 | 25000 | 1000 | 25500 | 1000 | 26000 | 1000 | 26000 | 1000 |
| COS | 24000 | 1000 | 24000 | 1000 | 24000 | 1000 | 24500 | 1000 | 25000 | 1000 | 25500 | 1000 | 26000 | 1000 | 26000 | 1000 |
| FeS ₂ -Loose | - | - | 24000 | 4000 | 23500 | 4000 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| FeS ₂ -Tight?? | 27700 | 100 | 27700 | 100 | 28500 | 100 | 28500 | 100 | 28500 | 100 | 29300 | 100 | 29500 | 100 | 29500 | 100 |

¹ ZAP = Beluah Zap, WY = Wyodak, ILL = Illinois, UTAH = Blind Canyon

¹ WV = Stockton, PIT = Pittsburgh, UF = Upper Freeport, POC = Pocahontas

^a Il fattore di frequenza k_0 $5.0 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ per ciascun gruppo di reazioni.

Se da una parte i modelli D.A.E.M permettono un maggior dettaglio rispetto ai modelli One Step, dall'altra parte non riescono a fare a meno dell'informazione sperimentale legata alla frazione massiva rilasciabile V*. Di conseguenza anche questa famiglia di modelli non risulta essere predittiva.

1.3.3 Modell a reazioni in serie e parallele

Chen et al.[3], hanno proposto uno modello più complesso per la desolforazione del carbone, costituito da 7 reazioni relative alla decomposizione dello zolfo organico, piritico con formazione di tar, char, FeS_2 , H_2S . In figura 1.6 è riportato lo schema cinetico di tale modello.

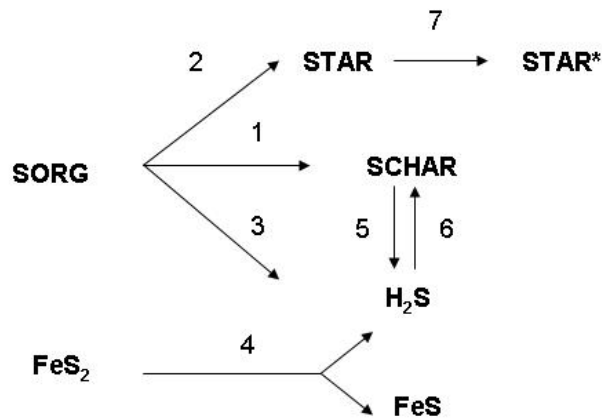


Figura 1.6: Schema cinetico

I bilanci materiali di ciascun composto coinvolto nello schema cinetico proposto sono riportate di seguito:

$$\frac{dC_{SORG}}{dt} = -(K_1 + K_2 + K_3) C_{SORG} \quad (1.11)$$

$$\frac{dC_{SCHAR}}{dt} = K_1 C_{SORG} + K_5 C_{SORG}^2 + K_6 C_{H_2S} \quad (1.12)$$

$$\frac{dC_{STAR}}{dt} = K_2 C_{SORG} - K_v C_{STAR*} \quad (1.13)$$

$$\frac{dC_{H_2S}}{dt} = K_3 C_{SORG} + \frac{1}{2} K_4 C_{FeS_2}^{0.5} + K_5 C_{SCHAR}^2 + K_6 C_{H_2S} \quad (1.14)$$

$$\frac{dC_{FeS_2}}{dt} = -K_4 C_{FeS_2}^{0.5} \quad (1.15)$$

$$\frac{dC_{FeS}}{dt} = -\frac{1}{2} K_4 C_{FeS_2}^{0.5} \quad (1.16)$$

$$\frac{dC_{STAR*}}{dt} = +K_v C_{STAR} \quad (1.17)$$

Dove:

- $K_1 = (1 - 0.3 - VM) \cdot K_{ORG}$
- $K_2 = 0.3 \cdot K_{ORG}$
- $K_3 = VM \cdot K_{ORG}$
- $K_i = K_{0,i} \exp \left[-\frac{E_{AT,i}}{RT} \right]$ $i = 4,5,6$
- $K_{ORG} = K_1 + K_2 + K_3$
- VM = frazione volatile

In tabelle 1.5 vengono riportate le proprietà del carbone utilizzato in questa sperimentazione e i parametri cinetici ottenuti.

Tabella 1.5:

| | |
|--------------------------------|-------------------|
| VM | 40.45 % |
| FC | 47.53 % |
| ASH | 12.02 % |
| S(daf) | 4.0 % |
| $K_{0,ORG}$ | $1.5 \cdot 10^6$ |
| $K_{4,0}$ | $2 \cdot 10^{12}$ |
| $K_{5,0}$ | $1 \cdot 10^9$ |
| $K_{6,0}$ | $1 \cdot 10^6$ |
| $E_{AT,1}, E_{AT,2}, E_{AT,3}$ | 92.0 KJ/mol |
| $E_{AT,4}$ | 175.8 KJ/mol |
| $E_{AT,5}$ | 234.8 KJ/mol |
| $E_{AT,6}$ | 134 KJ/mol |
| SORG | 80% |

I parametri cinetici sono stati sviluppati per uno specifico carbone, e di conseguenza anche questo modello è difficilmente estrapolabile per determinare l'evoluzione delle specie solforate per carboni a rango e contenuto di zolfo differente. Anche tale modello prevede come dato di input un'informazione sperimentale, ma invece che essere la frazione solforata rilasciabile, è la frazione di materiale volatile rilasciabile.

1.4 Modello cinetico di decomposizione dello zolfo nel carbone

Durante l'attività di ricerca, alla luce dell'informazioni sperimentali e limitazioni incontrate, si sviluppato un modello di rilascio di composti solforati generale, non specifico per un tipo di carbone, ma in grado di essere predittivo sulla base della sola analisi elementare del carbone stesso, come illustrato nei paragrafi 1.1.1 e 1.1.2. Sfruttando la composizione dettagliata in termini di zolfo organico (alifatico, aromatico, tiofenico), e di zolfo inorganico (solfati e pirite) sono state sviluppate tutta una serie di correlazioni lineari in funzione del contenuto massivo di zolfo di carbonio d_{af} per lo zolfo organico e del contenuto massivo d_{dry} per lo zolfo inorganico.

Sulla scorta di questa composizione iniziale è stato proposto un modello cinetico di 10 reazioni, che descrive il rilascio di zolfo sotto forma di H_2S , zolfo nel tar, mercaptani, e zolfo residuo nel char.

Il meccanismo tiene implicitamente conto della diversa natura dei legami chimici, presentando costanti cinetiche diverse a seconda del tipo di legame zolfo-carbonio. La peculiarità di tale modello risiede appunto nella sua potenziale generalità, ovvero non richiede analisi sperimentali di devolatilizzazione del carbone, informazioni necessarie per l'utilizzo di tutti i modelli precedentemente illustrati, ma sulla base della sola analisi elementare e delle correlazioni precedentemente sviluppate è possibile definire l'appropriata composizione in termini di composti solforati equivalenti.

In figura 1.8 viene riportato lo schema cinetico proposto:

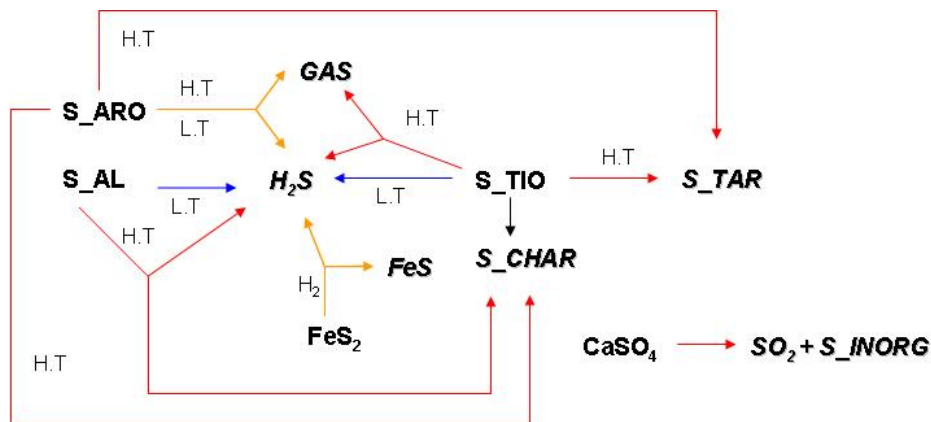


Figura 1.7: Schema cinetico

Le reazioni di pirolisi e rilascio di zolfo sono state suddivise secondo due meccanismi prevalenti: uno di bassa temperatura (LT) o basse velocità di riscaldamento, ed una di alta temperatura (HT) o alte velocità di riscaldamento. I meccanismi LT presentano generalmente energia di attivazione inferiori e tendono a formare soprattutto H₂S. Lo zolfo legato al tar viene invece prevalentemente rilasciato ad elevate temperature, dove la rottura dei legami C-C prevale su quella dei legami C-S.

Molte informazioni di letteratura mostrano come la quantità di zolfo rilasciata durante la pirolisi è legata alla quantità iniziale di zolfo presente all'interno della matrice carboniosa. Al fine di tener conto di questa evidenza sperimentale, si sono apportate delle modifiche alla stima delle frazioni di zolfo alifatico presente nel carbone.

$$S_{AL} = 143.36 - 1.433 \cdot C\% \cdot \left(\frac{S_{cr}}{S^o} \right)^\alpha \quad (1.18)$$

Dove:

- $S_{cr} = 5.55$
- $\alpha = 0.05$

Il senso di questa modifica vuol essere quello di pesare la frazione alifatica sulla base della quantità iniziale di zolfo, in modo da rispettare l'evidenza sperimentale illustrata precedentemente. Rispetto ai dati sperimentali è possibile che, per carboni ad alto rango e bassi tenori di zolfo la frazione alifatica possa risultare negativa e quindi, al fine di rispettare il vincolo stechiometrico, lo zolfo organico viene calcolato per differenza. Chiaramente in tali condizioni la frazione alifatica viene assunta nulla.

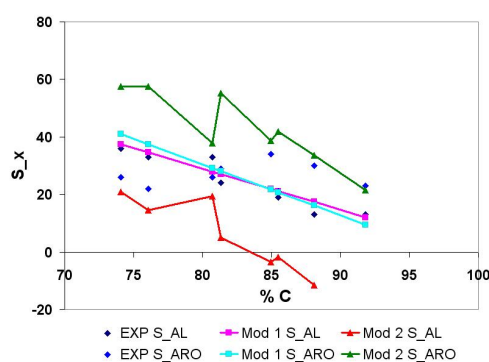


Figura 1.8: Differenze tra i modelli per la valutazione di S-AL

In tabella 1.6 viene riportato lo schema cinetico proposto nel suo dettaglio secondo la nomenclatura CHEMKIN.

Tabella 1.6: Schema cinetico

| Reazione | k_o^a | E_{AT}^b |
|--|---------------------|------------|
| SAL \rightarrow H2S | $1.4 \cdot 10^4$ | 22000 |
| SAL \rightarrow 0.4 H2S + 0.6 SCHAR | $1.6 \cdot 10^{10}$ | 50000 |
| SARO \rightarrow 0.9 H2S + 0.1 GAS | $.75 \cdot 10^7$ | 30000 |
| SARO \rightarrow .05 STAR + 0.95 SCHAR | $1 \cdot 10^{18}$ | 65000 |
| SARO \rightarrow 0.1 GAS + 0.8 SARO + 0.1 H2S | $1 \cdot 10^{15}$ | 56000 |
| STIO \rightarrow 0.2 STAR + 0.8 SCHAR | $1 \cdot 10^{18}$ | 65000 |
| STIO \rightarrow 0.05 H2S + 0.83 STIO + 0.12 GAS | $5 \cdot 10^{16}$ | 63000 |
| STIO \rightarrow 0.7 STIO + 0.3 H2S | $9 \cdot 10^9$ | 44000 |
| SP \rightarrow .15 H2S + .85SFES | $1 \cdot 10^{10}$ | 42000 |
| SS \rightarrow SO3 + SSOL | $1.8 \cdot 10^2$ | 21000 |

^a $[k_o] = s^{-1}$

^b $[E_{AT}] = \text{cal/mol K}$

1.5 Convalida del modello

Il modello cinetico è stato convalido utilizzando le informazioni sperimentali presenti in letteratura. Proprio le poche informazioni sperimentali hanno rappresentato l'anello debole dell'approccio proposto.

Le informazioni sperimentali relative alla composizione elementare del carbone riportano generalmente la distribuzione dello zolfo elementare in termini di:

- pirite;
- solfati;
- organico

Di conseguenza, le correlazioni utilizzate per saturare i gradi di libertà sono sempre state quelle relative al solo zolfo organico, dato che la natura inorganica dello zolfo era nota da informazioni sperimentali.

1.5.1 Sperimentazione di Li et al.[4]

In questa sperimentazione sono stati utilizzati due carboni cinesi, un bituminoso (Yanzhou) ed un lignitico (Hongmiao) con particelle di dimensioni comprese tra 149 e 250 μm . L'analisi elementare e quella approssimata sono riportate in tabella 1.7.

Tabella 1.7: Analisi carboni

| Carbone | M | A | VM | FC | C | H | O | N | S _{tot} ^a | S _{pirite} | S _{solfati} | S _{organico} |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|
| Yanzhou | 1.54 | 3.74 | 41.42 | 12.53 | 79.3 | 5.04 | 12.53 | 1.19 | 2.93 | 0.97 | 0.02 | 1.94 |
| Hongmiao | 16.92 | 14.92 | 29.95 | 22.02 | 71.09 | 4.46 | 22.02 | 0.9 | 2.4 | 0.49 | 0.38 | 1.53 |

^a Stimato su base dry.

In un reattore a letto fisso, 10 g di campione, sono stati riscaldati fino ad

una temperatura finale di 650°C con una velocità di riscaldamento di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a pressione pari a 3 MPa. In relazione alla quantità significativa di campione preso in esame, i fenomeni di trasporto sia materiali sia termici, possono parzialmente inficiare i risultati sperimentali.

Le figure 1.9 e 1.10 seguenti mostrano il confronto tra il modello proposto e i dati sperimentali riguardanti il rilascio di composti solforati gassosi, composti solforati "TAR" e composti solforati che rimangono nella fase solida char.

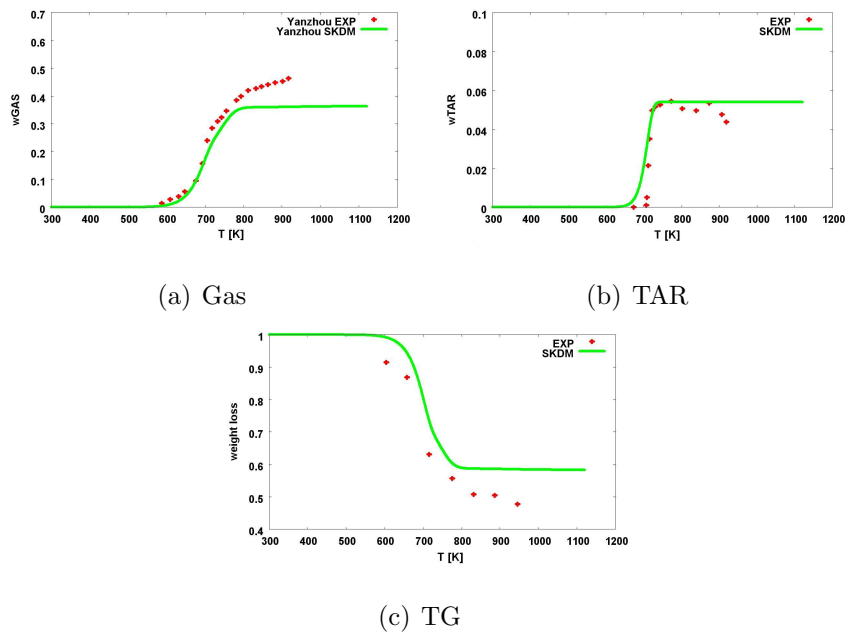


Figura 1.9: Desolforazione del carbone Yanzhou

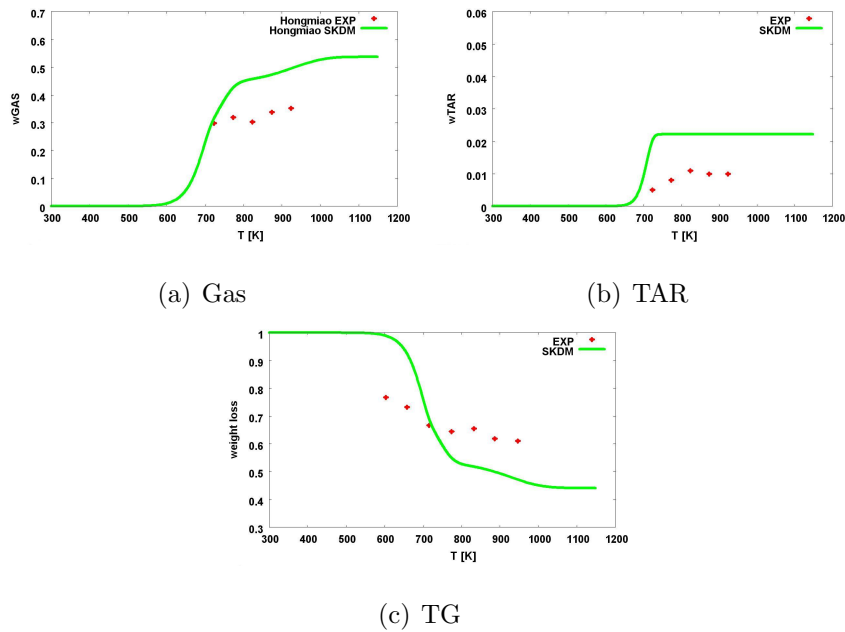


Figura 1.10: Desolforazione del carbone Hongmiao

Il modello proposto presenta un comportamento abbastanza soddisfacente nel caso del carbone Yanzhou. Il modello sottostima il rilascio dei gas solforati e di conseguenza sovrastima lo zolfo rimasto nel char, ma la velocità di desolforazione ricalca abbastanza bene il dato sperimentale. Il modello ben si presta alla stima dei composti solforati presenti nella fase TAR.

Discorso diverso per il carbone Hongmiao, dove lo scostamento dal dato sperimentale è piuttosto marcato. Questo è da attribuire a 2 fattori:

1. le poche informazioni sperimentali che non permettono un'analisi adeguata;
2. la sovrastima del modello rispetto al dato sperimentale è dovuta alla maggior importanza che il modello attribuisce al rango del carbone rispetto alla frazione massiva dello zolfo presente nel carbone di partenza, a differenza dell'evidenza sperimentale. Infatti il carbone presenta un rango inferiore del precedente, ma un contenuto di zolfo inferiore.

Il migliorare l'accordo in questa condizione richiederebbe, allo stato attuale, di peggiorare i confronti negli altri casi investigati.

1.5.2 Sperimentazione di Garcia Labiano et al.

Le condizioni operative e le caratteristiche dei carboni utilizzati nel corso di questa sperimentazione sono già state illustrate nel paragrafo 1.3.1.

In figura 1.12 viene mostrato il comportamento del modello cinetico sviluppato nei confronti del rilascio di H_2S a diverse temperature finali di pirolisi.

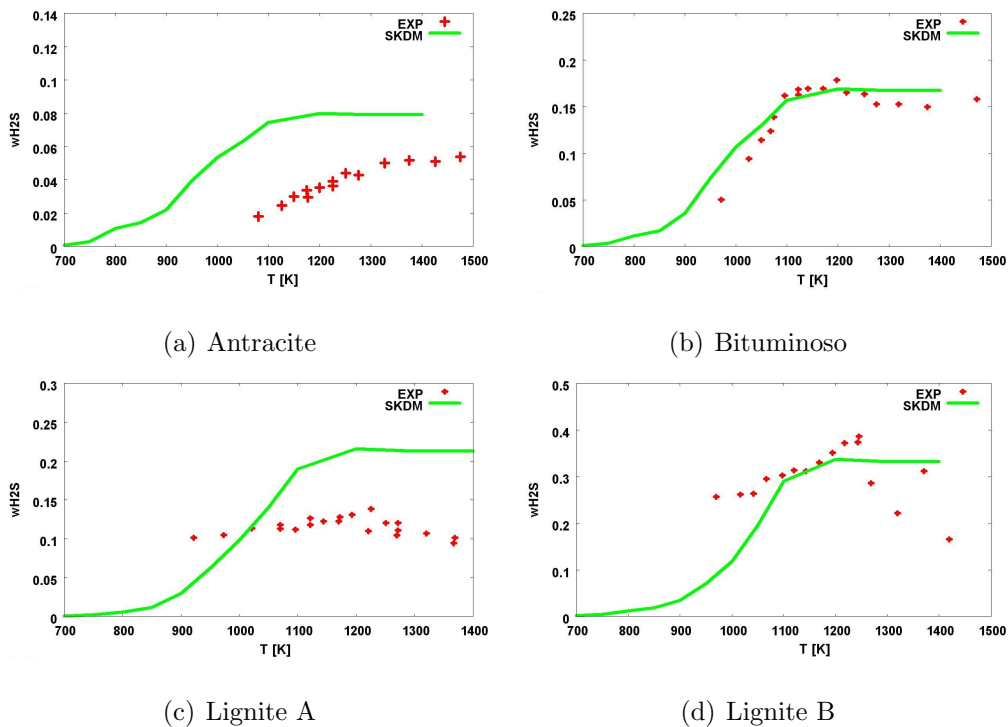


Figura 1.11: Rilascio di H_2S a diverse temperature finali di pirolisi

Il modello mediamente presenta un buon accordo con il dato sperimentale, sia in termini di cinetica di desolforazione, sia in termini asintotici.

Nel caso del carbone denominato "Lignite A", il modello fornisce una sovrastima significativa. Da osservare come tale carbone presenti un andamento

anomalo perchè, sebbene abbia una frazione massiva iniziale di zolfo circa doppia rispetto al carbone "Bituminoso" ed un tenore di carbonio decisamente inferiore, ha un rilascio in termini di H_2S inferiore rispetto al Bituminoso. Per questo motivo il risultato finale del modello, sulla scorta delle assunzioni fatte, non può che sovrastimare il dato sperimentale.

1.5.3 Sperimentazione di Lin et al.[9]

La sperimentazione condotta da Lin et al., riguarda la desolforazione della fase solida in funzione del tempo di pirolisi per diverse condizioni isoterme. Le condizioni sperimentali e le caratteristiche del carbone sono riportate nel paragrafo 1.3.1.

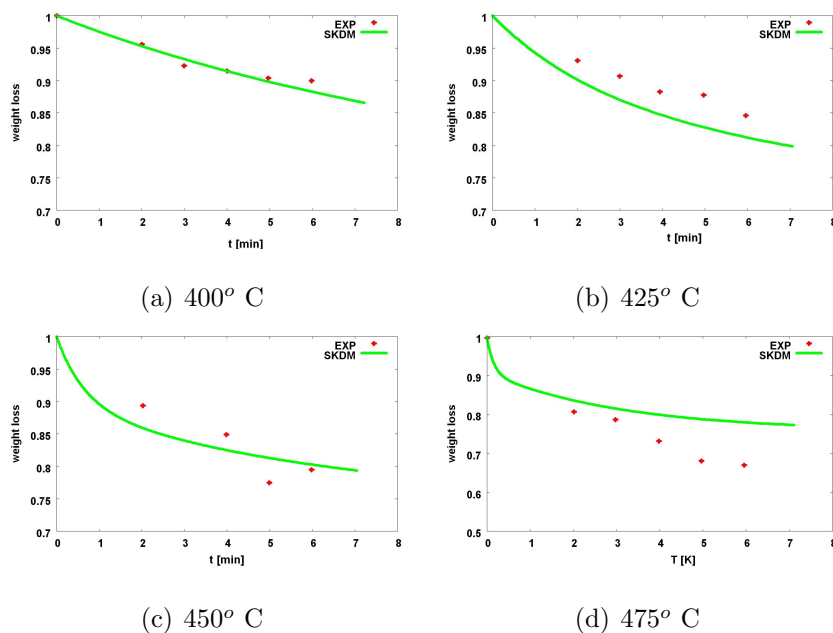


Figura 1.12: Desolforazione del carbone Ohio#8 a 4 diverse temperature

L'accordo tra il modello e il dato sperimentale è ragionevole, eccezion fatta per la quarta prova sperimentale a 475° C dove il modello sottostima il rilascio delle specie solforate, soprattutto ad alti tempi di contatto. Nelle

altre 3 prove sperimentali si ottiene un buon accordo. E' sempre, come anche in precedenza, da tenere in conto la possibile incertezza sperimentale che non è discussa nei dati riportati.

1.5.4 Sperimentazione ZHANG et al.[13]

Zhang et al., hanno studiato la pirolisi di un carbone australiano (Bowman), in diverse condizioni. Le proprietà elementari e approssimate sono riportate in tabella 1.8.

Tabella 1.8: Analisi carboni

| Carbone | M (tal quale) | A (db) | VM (db) | FC (db) | C | H | O | N | S _{tot} ^a | S _{pirite} P | S _{solforati} P | S _{organico} P |
|---------|---------------|--------|---------|---------|------|------|------|-----|-------------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| Bowman | 56.0 | 11.9 | 49.3 | 38.8 | 69.4 | 4.06 | 20.9 | 0.8 | 4.82 | 0.045 | 0.92 | 3.85 |

^a Stimato su base dry.

Le prove sperimentali sono state condotte sia in un reattore a letto fisso sia in programmata di temperatura. La nostra attenzione si è rivolta sulle prove condotte in programmata di temperatura, dove le particelle di carbone (diametro compreso tra 150-212 μm) sono state pirolizzate con una velocità di riscaldamento di 17.7° C/min fino ad una temperatura finale di pirolisi di 900 ° C. In queste condizioni il modello presenta un discreto accordo con i dati sperimentali come si evince dai grafici in figura 1.13, in particolar modo nella prima fase di rilascio.

Infatti nella seconda fase il dato sperimentale relativo alla decomposizione dello zolfo organico e di conseguenza anche dello zolfo complessivo, presenta una cinetica di desolforazione positiva, probabilmente legato a qualche errore sperimentale o ad effetti di reazioni secondarie, che può determinare la discrepanza con il modello.

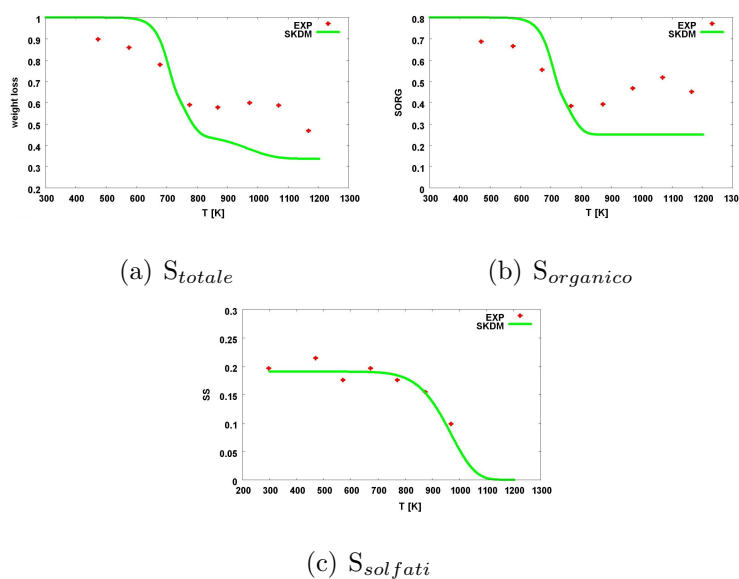


Figura 1.13: Evoluzione di alcuni composti solforati in programmata di temperatura

1.5.5 Sperimentazione di Gryglewic[5]

Gryglewic ha sottoposto un carbone a pirolisi utilizzando una programmata di temperatura con velocità di riscaldamento molto blanda, $5^\circ \text{C}/\text{min}$ seguito da un plateau alla temperatura finale di pirolisi di 1 ora. Il range di temperatura investigato va da 330°C a 1700°C .

L'analisi elementare e approssimata sono riportate nella tabella 1.9. In figu-

Tabella 1.9: Analisi carbone

| Carbone | M | A(db) | VM(daf) | C | H | O | N | S_{tot}^a | $S_{piriteP}$ | $S_{solforatiP}$ | $S_{organicoP}$ |
|---------|-----|-------|---------|------|-----|------|-----|-------------|---------------|------------------|-----------------|
| Polish | 0.6 | 9.6 | 30.0 | 87.5 | 4.7 | 3.77 | 1.8 | 4.9 | 2.64 | 0.03 | 2.23 |

^a Stimato su base dry.

ra 1.14 viene riportato il confronto tra il modello e le informazioni ottenute durante la sperimentazione.

L'analisi del grafico 1.14 mette in evidenza come il modello oltre ad essere un pò più veloce, tenda a sovrastimare la frazione di zolfo rimanente nella ma-

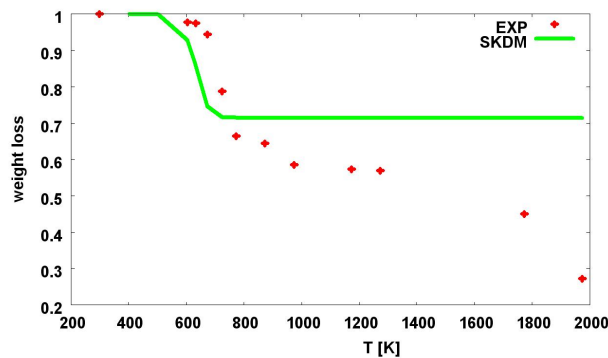


Figura 1.14: Desolforazione del carbone Polish

trice carboniosa. Il modello infatti allo stato attuale non prevede reazioni di decomposizione di "altissima" temperatura, quali per esempio la decomposizione della pirrotite oppure equivalente reazione di annealing del char relativa allo zolfo.

1.6 Confronto tra i diversi modelli proposti

Alla luce del confronto fatto tra i dati sperimentali e il modello, è interessante analizzare il comportamento del modello cinetico proposto rispetto ai modelli illustrati precedentemente.

Risulta evidente che, l'analisi diretta tra il modello cinetico proposto e quei modelli ottenuti tramite regressione dei dati sperimentali, non potrà che essere a favore di quest'ultimi per i dati sperimentali specifici, ma nell'insieme il modello proposto è in grado di cogliere gli aspetti peculiari più significativi delle diverse prove e si mostra uno strumento potenzialmente utile per successivi sviluppi.

Rilascio di H₂S

I dati sperimentali utilizzati sono quelli proposti da Garcia Labiano et al. Il modello cinetico proposto in quest'attività (SKDM) viene confrontato con:

- il modello proposto da Garcia Labiano et al.(GLM);
- il modello proposto da Solomon et al.(DAEM);
- il modello proposto da Chen et al.(CKM)

Il comportamento dei diversi modelli vengono riportati in figura 1.15.

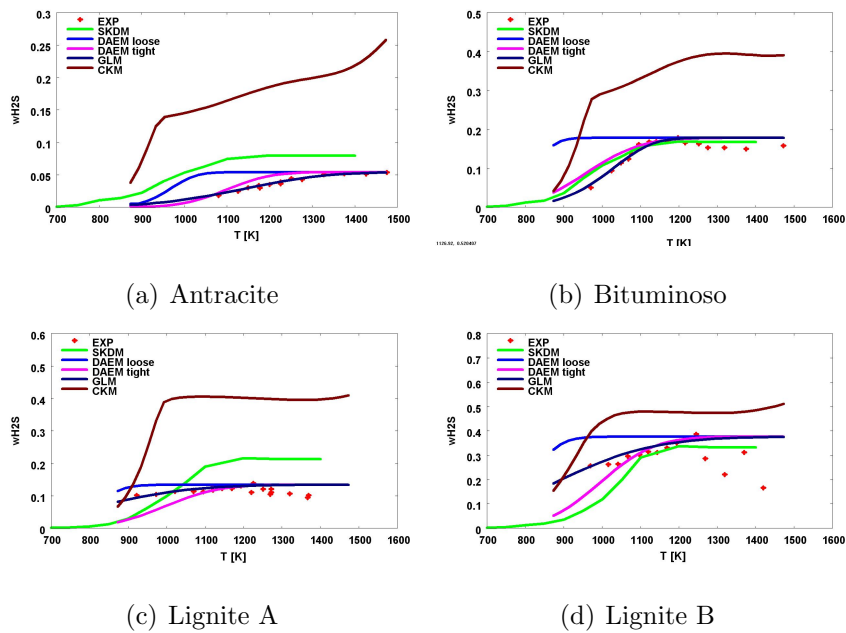


Figura 1.15: Rilascio di H₂S a diverse temperature finali di pirolisi

Dal momento che, sia il modello proposto da Garcia Labiano sia il modello DAEM proposto da Solomon, hanno come parametro di input la frazione di H_2S rilasciabile, il valore asintotico risulta essere quello sperimentale. Inoltre è ovvio che il modello di Garcia Labiano risulti il migliore, proprio perchè i parametri cinetici sono ottenuti mediante regressioni dei dati sperimentali riportati. Il modello proposto SKDM mediamente risulta essere ragionevole con i dati sperimentali, sebbene tenda a sovrastimare il valore asintotico per l'Antracite e per il Lignite A.

Desolforazione del carbone

I dati sperimentali di termogravimetria illustrati precedentemente vengono confrontati con i seguenti modelli:

- modello cinetico proposto (SKDM);
- modello proposto da Chen et al.(CKM);
- modello proposto da Lin et al. (LKKM)

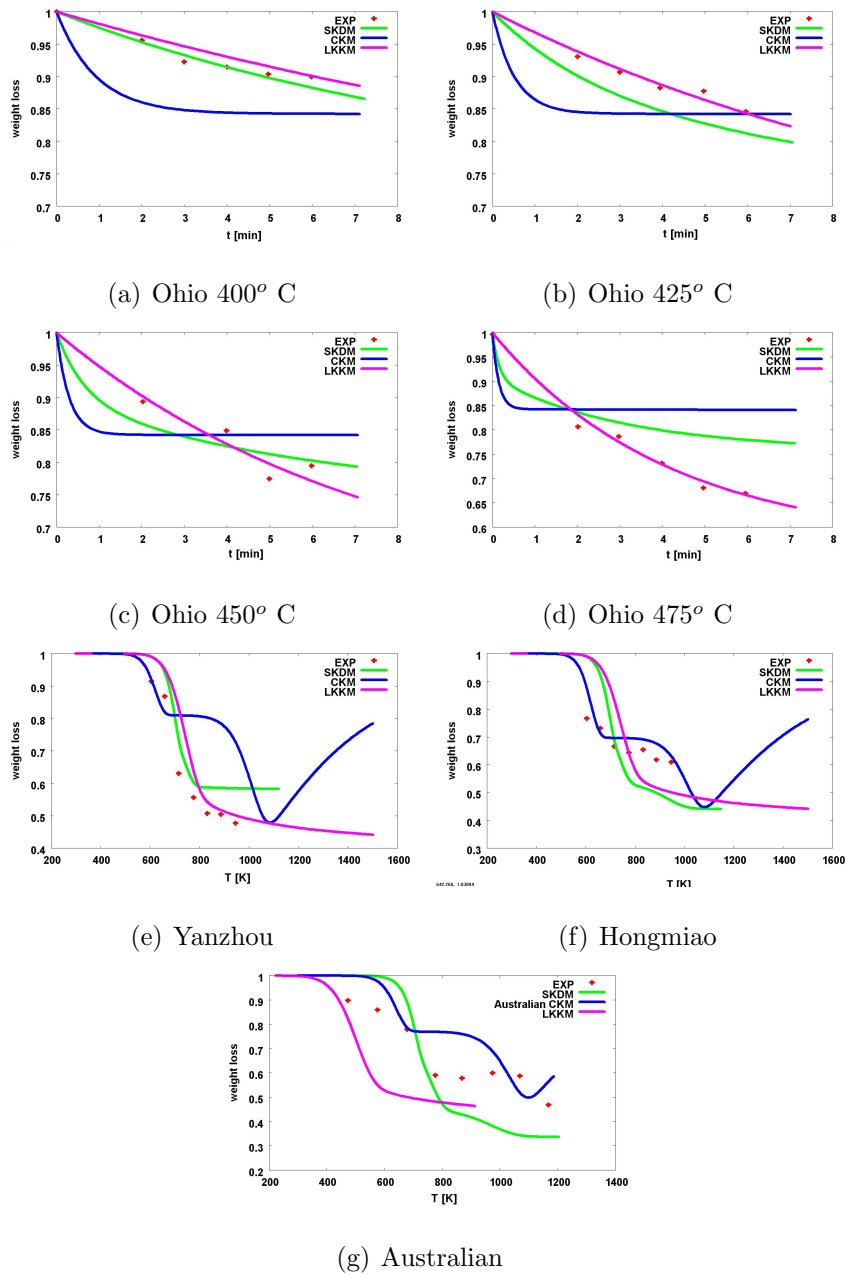


Figura 1.16: Confronto tra i modelli proposti relativi alla desolforazione del carbone

I grafici riportati in figura 1.16 permettono di affermare che il modello SKDM e il modello LKKM sono quelli che mediamente meglio si adatta-

no ai dati sperimentali, sia in condizioni isoterme sia in programmata di temperatura.

Rilascio di composti solforati in fase TAR

I dati sperimentali ottenuti da Chen et al, permettono di effettuare un confronto anche per i composti solforati presenti nella fase TAR tra i modello cinetico proposto (SKDM) e quello proposto da Lin (LKM).

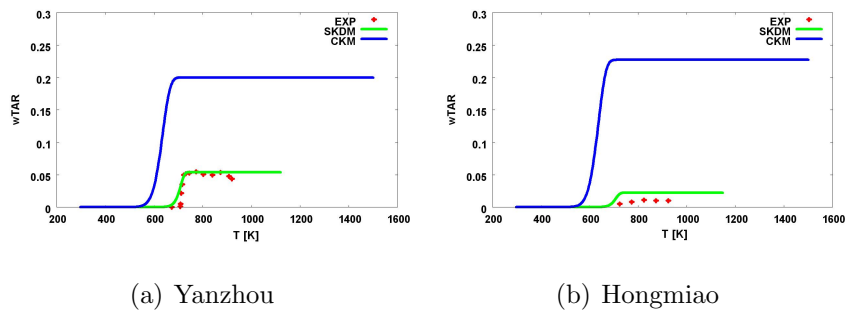


Figura 1.17: Confronto tra i modelli proposti relativi al rilascio di composti solforati in fase TAR

Dall'analisi dei grafici riportati in figura 1.17 si osserva come il modello SKDM presenta un comportamento decisamente più consistente del modello proposto da Lin et al.

1.7 Conclusioni

Il modello cinetico sviluppato (SKDM) descrive l'evoluzioni di tutta una serie di composti solforati che vengono rilasciati durante la pirolisi del carbone.

Le caratteristiche principale di questo modello sono:

- la relativa complessità che non trova paragone con i modelli proposti;

- la sua non predittività sulla scorta della sola informazione di composizione elementare del carbone.

Il comportamento del modello risulta mediamente soddisfacente, talvolta tende a sovrastimare il dato sperimentale, altre volte tende a sottostimarli, ma il modello fornisce un valore sempre dello stesso ordine di grandezza del dato sperimentale e coglie mediamente gli andamenti al variare delle condizioni operative.

I problemi principali che hanno limitato la convalida del modello sono i pochi dati sperimentali a disposizione. Inoltre le informazioni riportate in letteratura tendono ad essere parzialmente contraddittorie o per mancanza della comprensione di meccanismi diversi o per cause di incertezza sperimentale. Il modello ha quindi bisogno di un maggior numero di confronti con dati sperimentali al fine di definire e migliorare la sua predittività e la sua affidabilità.

Bibliografia

- [1] A. Attar. *Fuel*, 57:201–212, 1977.
- [2] Zhao Y. Solomon-P.R. Serio M.A. Bassilakis, R. *Energy Fuels*, 7:710–720, 1993.
- [3] Kojima T. Chen, C. *Fuel Processing Technology*, 53:49–67, 1997.
- [4] Yang Ji-li Zhang Bi-jiang Chen Hao-kan, Li Bao-qing. *Fuel*, 77:487–493, 1998.
- [5] Gryglewic G. *Fuel*, 74:356–361, 1995.
- [6] Hampartsoumian E.-WilliamsA. Garcia-Labiano, F. *Fuel*, 74:1072–1079, 1995.
- [7] Gorbaty M.L. Kelemen-S.R. Sansone M. George, G.N. *Energy Fuels*, 5:93–97, 1991.
- [8] G. Gryglewicz. *Fuel Processing Technology*, 46:217–226, 1996.
- [9] Khang S.J. Keener-T.C. Lin, L. *Fuel Processing Technology*, 53:15–29, 1997.
- [10] Mae K. Shimada-M. Minami H. Miura, K. *Energy Fuels*, 15:629–636, 2001.

- [11] Almen P. Ericsson-I. Selsbo, P. *Energy Fuels*, 10:751–756, 1996.
- [12] Ozdogan S. Uzun, D. *Fuel*, 76:995–997, 1997.
- [13] Tefler M. Zhang, D.K. *Twenty-Seventh Symposium International on Combustion The Combustion Institute*, (1703–1709), 1998.