



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Modelli avanzati di combustione del carbone e della produzione di inquinanti. Simulazioni CFD del reattore ISOTHERM-ITEA alimentato con carbone Sulcis. II Parte

A. Di Nardo, B. de Caprariis, G. Calchetti, N. Verdone, C. Mongiello

MODELLI AVANZATI DI COMBUSTIONE DEL CARBONE E DELLA PRODUZIONE DI INQUINANTI.
SIMULAZIONI CFD DEL REATTORE ISOTHERM-ITEA ALIMENTATO CON CARBONE SULCIS. II
PARTE

A. Di Nardo¹, B. de Caprariis², G. Calchetti¹, N. Verdone², C. Mongiello¹

¹ENEA-UTTEI-COMSO

²Università di Roma La Sapienza Facoltà di Ingegneria

Settembre 2010

Report Ricerca di 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*

Responsabile Tema: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

1 Introduzione	4
2 Volatilizzazione del carbone	5
2.1 Il codice FG-DVC	8
2.1.1 DVC.....	9
2.1.2 FG.....	13
3 Simulazione della volatilizzazione	15
4 Determinazione dei parametri cinetici	27
5 Simulazioni termo-fluido-dinamiche	32

1 Introduzione

Nel precedente rapporto è stata effettuata la descrizione dei modelli di combustione del carbone che rappresentano sicuramente lo stato dell'arte per questo tipo di problema.

In particolare sono stati esaminati i meccanismi di rilascio dei componenti volatili e di combustione eterogenea, riportando i modelli più utilizzati capaci di descrivere matematicamente tali fenomeni.

Sono stati inoltre riportati i modelli di previsione di sostanze inquinanti quali ossidi di azoto e di zolfo, visto l'elevato contenuto di zolfo del carbone del Sulcis.

Nel presente documento invece verrà effettuata dapprima una analisi accurata riguardante la devolatilizzazione del carbone del Sulcis, utilizzando il codice FG-DVC, in diverse condizioni di pressione e per diverse velocità di riscaldamento, dopodichè, utilizzando i dati così ricavati si effettuerà un'analisi di sensibilità sul funzionamento del reattore DISMO, attraverso il codice FLUENT, al variare di parametri operativi quali: granulometria, portata e temperatura dei gas ricircolati. Si è ritenuto di non modificare il contenuto di acqua dello slurry, stimando che un contenuto del 50% sia ottimale per l'ottenimento di una miscela acqua – carbone sufficientemente omogenea.

2 Volatilizzazione del carbone

In questo paragrafo si è voluto approfondire lo studio della volatilizzazione del carbone Sulcis per potere avere a disposizione nella successiva fase di simulazione dei parametri più precisi relativamente a questo processo. Tale fenomeno è molto importante in quanto i prodotti gassosi sono i primi a reagire e per questo controllano la fase iniziale della combustione.

Ci sono diversi codici che hanno come obiettivo lo studio della volatilizzazione del carbone; di questi i più utilizzati sono: Functional Group-Depolymerisation Vaporisation cross-linking (FG-DVC), FLASHCHAIN e Chemical Percolation Devolatilisation (CPD). Essi richiedono diversi dati in input come l'analisi elementare del carbone, cioè le percentuali dei diversi elementi presenti su base secca e priva di ceneri, la pressione operativa, la temperatura di ingresso nella camera di combustione, la percentuale di acqua e di ceneri presente nel carbone; se si vogliono poi approfondire aspetti particolari della volatilizzazione o se si hanno dati sperimentali riguardanti il carbone in questione, si ha la possibilità di inserire input più specifici, come per esempio quelli sull'andamento della temperatura della particella del carbone durante il processo. Come dati in uscita (output) questi programmi forniscono le percentuali e le composizioni delle varie specie che si formano. Ogni singolo codice ha le sue peculiarità e presenta degli output specifici.

La volatilizzazione del carbone consiste nella pirolisi di questo combustibile. Durante questa fase si formano tre prodotti: i gas leggeri, il *tar* e il *char*. I gas leggeri sono i primi a liberarsi e trascinano con essi anche il *tar*. Esso è definito come una frazione dei prodotti di pirolisi che si separa dalla rimanente parte solida e che a temperatura ambiente si presenterebbe in fase liquida ma che alle temperature che si instaurano nella camera di combustione è in fase vapore. Rimane il *char* che è costituito da particelle sferiche solide porose con un alto contenuto di carbonio, quasi totalmente in forma aromatica o grafitica, che è l'ultimo prodotto a reagire.

La struttura chimica del carbone nella sua forma iniziale è riportata in figura 1.

Come si può notare il carbone è una macromolecola reticolare; questa rete è formata da anelli aromatici fusi tra di loro in diversi gruppi. Tali gruppi sono uniti da legami di vario tipo, alcuni dei quali deboli. Ci possono essere inoltre dei gruppi liberi non collegati al reticolo principale della macromolecola che possono facilmente passare in fase gassosa durante la pirolisi.

Quando questa macromolecola viene posta in un ambiente a temperatura crescente, ha inizio la pirolisi: essa si distingue in pirolisi primaria e secondaria.

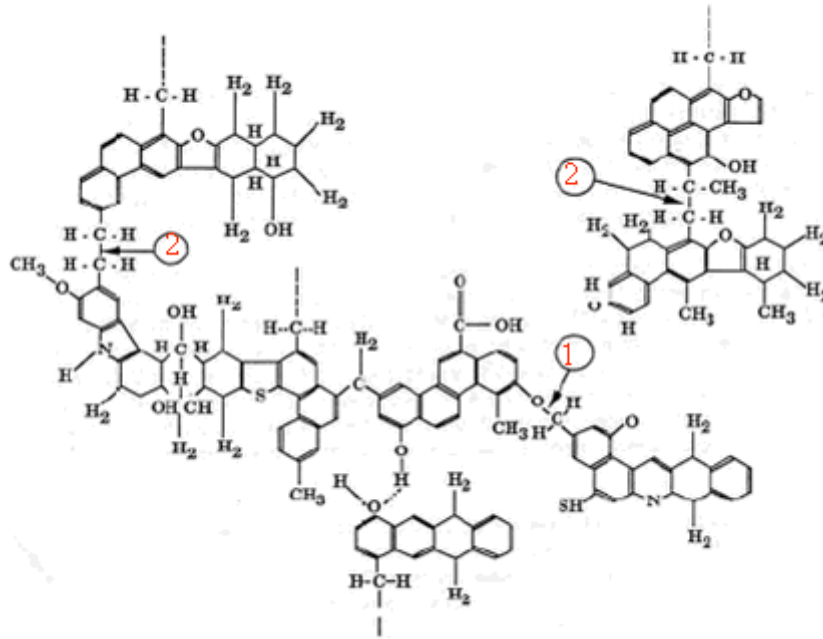


Fig. 1 Struttura chimica del carbone. Fonte: General model of coal devolatilization, P.R. Solomon, 1988

La pirolisi primaria avviene in un intervallo di temperatura che va dai 200°C agli 800°C. La situazione che si viene a creare rispetto all'assetto iniziale del carbone è riportata nella figura che segue:

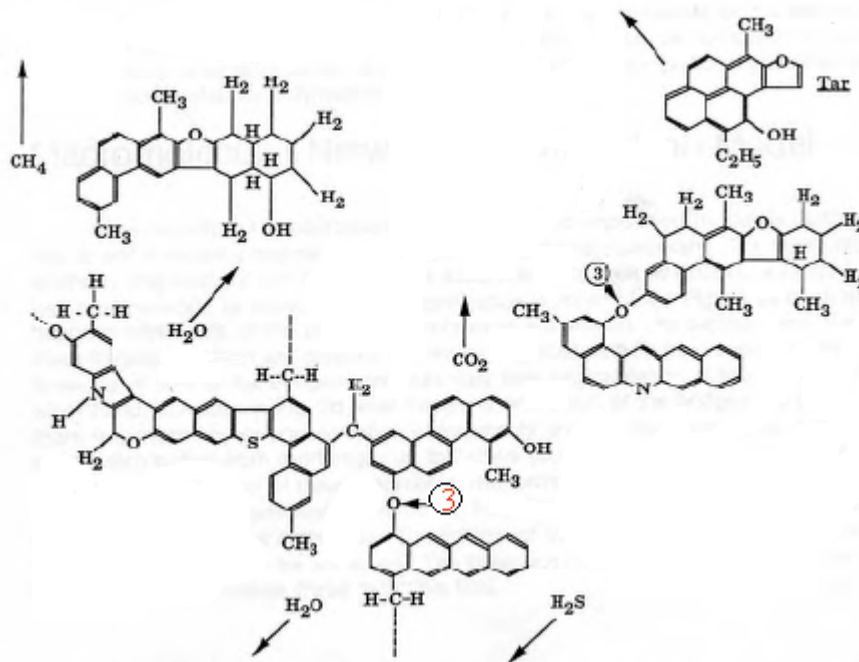


Fig. 2 Struttura del carbone durante la pirolisi primaria. Fonte: General model of coal devolatilization, P.R. Solomon, 1988

Durante questo processo si ha:

- La rottura dei legami idrogeno di tipo H-O con liberazione di vapor d'acqua.
- La rottura dei legami più deboli che tengono unita la molecola di carbone con produzione di frammenti con peso molecolare inferiore che, se abbastanza leggeri, si liberano come tar. Essi sono in forma radicalica, per formare molecole stabili strappano un atomo di idrogeno dalle catene alifatiche e idroaromatiche portando ad un aumento del numero di idrogeni aromatici. Si può, per esempio, avere la rottura del legame tra i due carboni alifatici (segnato in figura con il numero 2) con formazione di due gruppi metile che prendono gli atomi di idrogeno dalla catena aromatica vicina; si ha così la formazione di metano.

Decomposizione dei gruppi funzionali con formazione di gas leggeri. Si formano prevalentemente metano (CH_4), anidride carbonica e vapore d'acqua. La formazione di queste specie gassose è accompagnata dalla nascita di legami molto forti tra le varie parti della molecola di carbone. La formazione di metano deriva da una reazione di condensazione di due parti della molecola di carbone; l'anidride carbonica viene rilasciata per la decomposizione dei gruppi carbossilici ($-\text{COOH}$) legati ad un anello aromatico quando l'idrogeno del gruppo viene strappato da un radicale; il vapor d'acqua si forma dalla condensazione di due gruppi ossidrilici ($-\text{OH}$) o da quella di un gruppo ossidrilico ed uno carbossilico con successiva formazione di un legame estere come evidenziato in figura con il numero 3.

La formazione di legami forti tra le molecole è un fenomeno molto importante in quanto controlla la percentuale di rilascio del tar e le proprietà viscoelastiche del char rimanente.

La pirolisi primaria termina quando si esauriscono gli idrogeni alifatici e aromatici necessari a stabilizzare i radicali che si sono formati.

La pirolisi secondaria, che avviene a temperature più alte, è un processo durante il quale si ha un'ulteriore liberazione di specie gassose. Si libera metano, che deriva dalla rottura dei gruppi metile ($-\text{CH}_3$), acido cianidrico (HCN) dalla decomposizione di composti azotati legati agli anelli aromatici, monossido di carbonio (CO) dai legami etere ed infine idrogeno (H_2) dalla condensazione degli anelli aromatici. In figura 3 viene rappresentato questo processo.

I prodotti gassosi che si formano durante la volatilizzazione vengono definiti come quelle molecole che hanno peso molecolare inferiore al butano; sono presenti, quindi, metano ed in quantità molto minore anche alcune paraffine con numero di atomi di carbonio compresi tra C_2 - C_4 , monossido e biossido di carbonio, vapore d'acqua e composti volatili di azoto e zolfo.

Il tar comprende i frammenti più leggeri che si sono formati dalla decomposizione del reticolo macromolecolare iniziale.

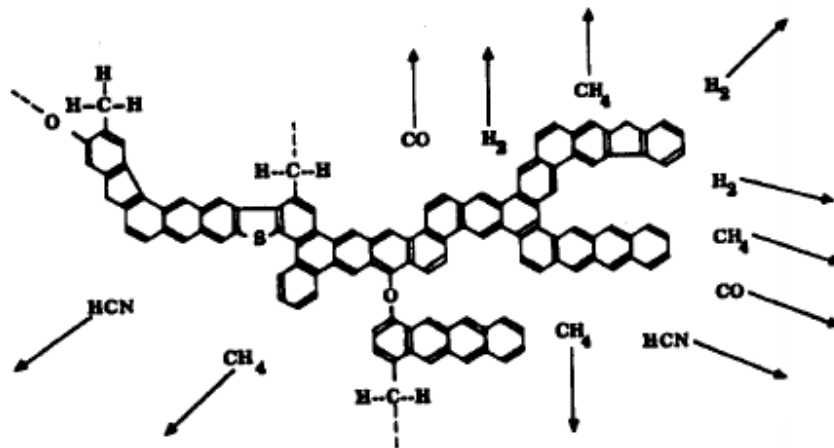
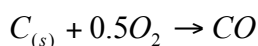
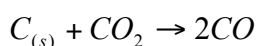
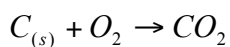


Fig. 3 Struttura del carbone durante la pirolisi secondaria. Fonte: General model of coal devolatilization, P.R. Solomon, 1988

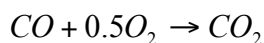
La separazione del tar dal carbone residuo è controllata da fenomeni di trasporto di materia; questo prodotto della pirolisi deve prima riuscire a passare attraverso i pori della particella poi diffondere dalla superficie del solido fino alla massa gassosa ed, infine, passare in fase vapore. Questo procedimento è in competizione con la possibile ricondensazione delle molecole di tar formatesi con il char rimasto allo stato solido. La quantità di tar prodotto e il suo peso molecolare dipendono dalla pressione, dalle dimensioni delle particelle iniziali di carbone, dalla geometria della camera di combustione e dalla temperatura, parametro che influisce soprattutto sul trasporto di materia. Il tar è un componente importante nella formazione delle ceneri, esse, infatti, si possono formare dalla cokizzazione del tar in fase vapore.

Il char rimasto allo stato solido reagisce anch'esso con l'ossigeno con una serie di reazioni che possono essere riassunte come segue:

- Tre reazioni eterogenee:



- Una reazione omogenea in fase gassosa:



2.1 Il codice FG-DVC

Il codice FG-DVC si compone di due modelli; il primo è il functional group model (FG) e descrive l'evoluzione nel tempo dello sviluppo di gas, la composizione elementare e quella dei gruppi funzionali del tar e del char; il secondo è il Depolymerisation-Vaporisation-Cross-linking

model (DVC) e determina la percentuale di tar formatasi e la distribuzione del peso molecolare tra tar e char.

2.1.1 DVC

La routine DVC modella il carbone creando una rappresentazione della sua macromolecola. Per ottenere ciò viene utilizzato un metodo Monte Carlo: i gruppi di molecole, il loro peso molecolare e i legami chimici che si formano sono generati in maniera casuale rispettando la composizione e il peso molecolare del carbone in questione. Nella figura 4 si dà un esempio di tale rappresentazione.

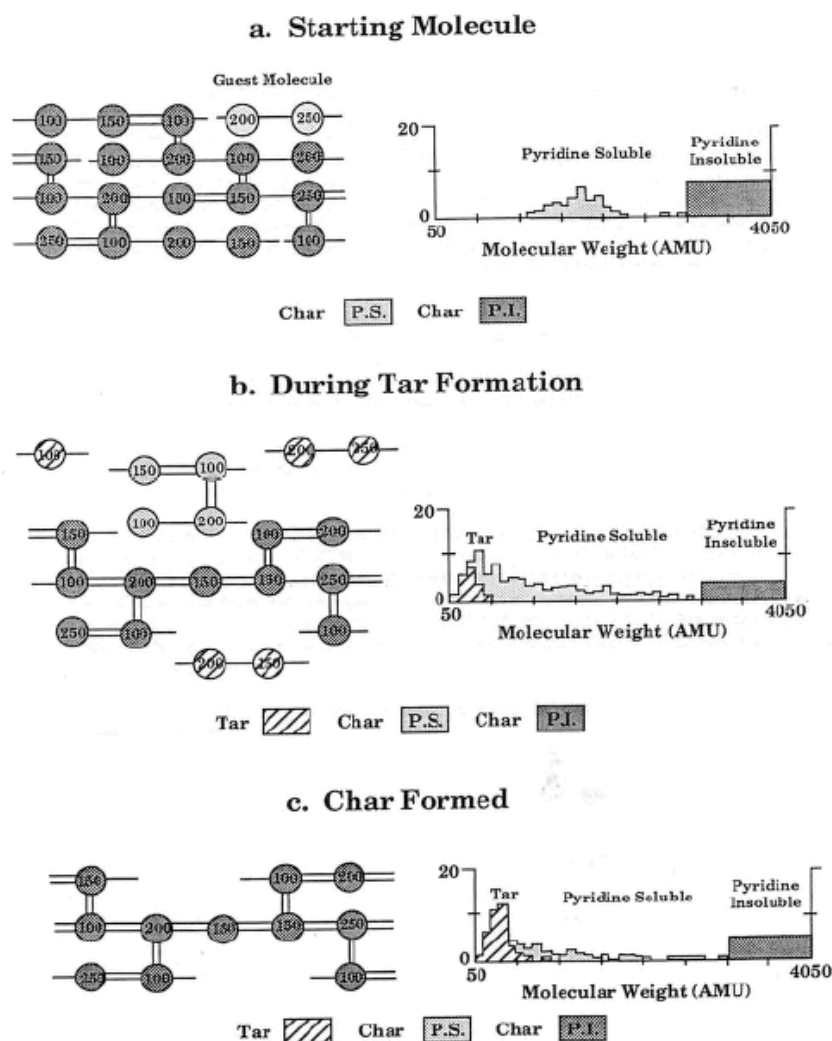


Fig. 4 Rappresentazione di una molecola di carbone nelle simulazione DVC. Fonte: General model of coal devolatilization, P.R. Solomon, 1988

I cerchi rappresentano le unità di base della molecola dette monomeri, che sono costituiti dai gruppi di anelli aromatici condensati, il numero all'interno dei cerchi rappresenta il peso molecolare del singolo gruppo, la distribuzione del peso molecolare del monomero viene considerata essere

gaussiana ed è, quindi, descritta da due parametri, il valore medio M_{av} e la deviazione standard σ . I monomeri possono essere collegati tra di loro con legami deboli, rappresentati da una linea singola oppure con legami forti, rappresentati dalla doppia linea, nel modello viene definito un parametro che rappresenta la lunghezza dell'oligomero senza ramificazioni indicata con la lettera l . I legami di ramificazione vengono indicati con una doppia linea. Ci possono essere anche delle molecole più piccole, indicate in figura come solubili nelle piridine, che hanno peso molecolare inferiore a 3000 Daltons. I grafici a destra della figura mostrano come è distribuito il peso molecolare totale della molecola di partenza tra le macromolecole più piccole e quelle più grandi.

Nella figura b si può seguire l'andamento del processo di pirolisi all'aumentare della temperatura. Alcuni dei legami deboli si rompono e vengono sostituiti da quelli forti. I legami deboli rotti e quelli forti creati vengono distribuiti dal programma in modo casuale. Alla formazione di questi ultimi è associata una produzione di metano e anidride carbonica. Il modello FG inserisce per ogni molecola di metano e anidride carbonica prodotta un legame forte posto in modo casuale all'interno della macromolecola.

Il modello DVC descrive i seguenti passi della volatilizzazione:

- La depolimerizzazione e il consumo di idrogeno

La rottura dei legami deboli è un processo complicato che include diversi passaggi quali la rottura omolitica del legame, la sostituzione omolitica, il trasferimento di atomi di idrogeno per la stabilizzazione dei radicali. Dai risultati di prove sperimentali si è visto che l'energia di attivazione della formazione di tar, che è il prodotto che scaturisce da questo meccanismo di rottura, non presenta ampie differenze a seconda del tipo di legame che si va a scindere. Ciò ha permesso di sviluppare un modello che considera tutti i legami come se fossero della stessa tipologia; il modello prende come legame rappresentativo quello della molecola di etilene. Si è visto, infatti, che le costanti cinetiche per la formazione del tar (k_{Tar}) sono in accordo con quelle della rottura di legami di tipo etilenico nelle molecole di naftalene (k_B). Come approssimazione di un processo molto più complicato il modello, dunque, tiene in considerazione la rottura omolitica di un unico tipo di legame che è quello etilenico. Per quel che riguarda gli idrogeni che vengono rilasciati e utilizzati per la stabilizzazione dei radicali, il modello fa un'ulteriore approssimazione considerando questi ultimi come derivanti tutti dai legami etilene che si rompono e non considerando quelli che derivano dalle catene idroaromatiche che si condensano in anelli aromatici rilasciando appunto atomi di idrogeno.

L'equazione che descrive la scomparsa dei legami deboli nel char è:

$$\frac{dW_B}{dt} = -2k_B W_B$$

Dove W_B è la quantità di legami deboli e $k_B = k_{Tar}$.

Si può notare che la velocità di scomparsa dei legami deboli è pari a due volte la quantità di legami deboli, questo perché per ogni legame rotto un ulteriore legame debole si converte in un legame forte per il rilascio di un atomo di idrogeno. Considerando poi che tutti gli idrogeni rilasciati vengono considerati derivanti da questi legami, si può utilizzare la stessa equazione per calcolare la velocità di rilascio degli atomi di idrogeno.

- Formazione di legami forti per la decomposizione di gruppi funzionali accompagnati dalla liberazione di specie gassose.

Come già detto, la formazione dei legami forti è legata anche alla decomposizione di gruppi funzionali accompagnata dalla produzione di gas leggeri come metano, anidride carbonica e vapor d'acqua. L'equazione che permette di calcolare la velocità di crescita dei legami forti (dm/dt) per grammo di carbone è:

$$\frac{dm}{dt} = N_0 \left[\frac{dW_{CO_2(gas)}/dt}{44} + \frac{dW_{CH_4(gas)}/dt}{16} \right]$$

Dove dW_i/dt sono le velocità di produzione delle specie gassose per grammo di carbone calcolate dal sottomodulo FG. N_0 è il numero di avocadro.

- Trasporto verso l'esterno della particella del tar

Nel modello DVC il trasporto delle molecole di tar dalla superficie della particella al bulk di gas in cui passa per vaporizzazione e attraverso il film gassoso per diffusione è descritto dal modello di Unger e Suuberg. La velocità di liberazione per grammo di carbone di oligomeri

$\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{ET}$ con peso molecolare M_j è data da:

$$\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{ET} = \left(\frac{3}{r_0^3 \rho}\right) r D_j X_j^s \left(\frac{P_j}{RT}\right)$$

Dove r e r_0 sono rispettivamente il raggio iniziale e quello finale della particella, ρ è la densità della particella di carbone, X_j^s è la frazione molare della specie di peso molecolare M_j che è presente in una fase intermedia liquida che si trova sulla superficie della particella, P_j è la tensione di vapore dell'oligomero di peso molecolare M_j , D_j è la diffusività dell'oligomero nella fase gassosa, R è la costante dei gas e T è la temperatura della particella.

- Trasporto del tar all'interno della particella

Nel modello per il trasporto sopra descritto si è assunto che la frazione molare della specie j sulla superficie della particella sia la stessa che nel bulk. Questa assunzione porta ad una sovrastima della produzione di tar quando la volatilizzazione avviene a basse temperature rispetto ai valori che si ottengono sperimentalmente. Questo accade perché non vengono tenuti in considerazione alcuni fenomeni di trasporto limitanti che si determinano all'interno della particella.

Per tenere conto di questi ulteriori fattori il modello prevede delle equazioni che fanno riferimento al trasporto delle molecole di tar.

Per i carboni con un tenore di carbonio più basso il trasporto interno può essere valutato con quattro passaggi:

1. Il trasporto delle molecole di tar dall'interno della fase liquida intermedia fino alla superficie
2. Il passaggio delle bolle contenenti le molecole di tar dall'interno della particella verso la superficie
3. Il trasporto delle molecole di tar dalla massa di liquido alle bolle di gas
4. Il passaggio nella fase gassosa insieme alle bolle di gas

Per i carboni con tenori di carbonio un po' più alti si ha un ulteriore passaggio da considerare che è:

5. I fenomeni di convezione e di diffusione della molecola di tar nei pori della particella.

Questi meccanismi sono piuttosto complicati da modellizzare e, quindi, nel software sono state fatte delle semplificazioni. Per i meccanismi 3 e 5 si considera che il tar venga trasportato fuori dalla particella solida con i prodotti gassosi leggeri della volatilizzazione.

La velocità di trasporto, per grammo di carbone, della j-esima molecola di tar $\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{IT}$ è proporzionale al volume di gas che si sta liberando $\frac{dV}{dt}$, l'equazione che lega queste due grandezze è:

$$\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{IT} = P_j X_j^b \frac{dV}{dt} \frac{1}{RT}$$

Il volume si può anche esprimere come:

$$\frac{dV}{dt} = \sum_i \left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{gas} \left(\frac{RT}{P_0 + \Delta P}\right)$$

Dove $\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{gas}$ è la velocità di produzione per grammo di carbone della i-esima molecola di gas che viene sommata per tutte le molecole di gas e di tar che si formano e che abbiano una dimensione inferiore a 300 amu, P_0 è la pressione ambiente e ΔP è la differenza di pressione media che c'è tra l'interno della particella e la sua superficie. Tale differenza è legata alla viscosità del carbone e può essere considerata trascurabile per carboni fluidi; diventa invece importante quando la pressione ambiente è bassa, le dimensioni delle particelle sono grandi e il tasso di riscaldamento all'interno della camera di combustione è molto elevato.

Combinando le due equazioni sopra scritte si ottiene:

$$\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{IT} = P_j X_j^b \sum_i \left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{gas} \left(\frac{1}{P_o + \Delta P}\right)$$

Poiché non si è trovato un modo per poter calcolare la frazione molare delle molecole di tar sulla superficie della particella X_j^s e poiché il fenomeno controllante risulta essere il trasporto interno, il modello assume che:

$$\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{Tot} = \left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{IT}$$

Questa semplificazione dà dei risultati eccellenti se confrontati con i dati sperimentali per particelle intorno ai 50 μm di diametro. Il termine relativo al trasporto esterno acquista importanza con il diminuire del diametro delle particelle.

2.1.2 FG

La produzione di tar e di gas leggeri avviene tramite due meccanismi competitivi; uno è il distaccamento, causato dalla rottura dei legami deboli, di parti della molecola di carbone di partenza da cui si forma il tar, l'altro è la liberazione di specie gassose dalla molecola. In figura 5 è riportato lo schema del metodo con cui il programma FG modella questo fenomeno. I due meccanismi vengono accorpatisi in un unico schema che ha come scopo quello di ottenere una fase volatile con composizione simile a quella della molecola iniziale. Nella figura 6 il carbone viene rappresentato da un rettangolo di dimensioni X e Y: la dimensione Y è divisa in tante frazioni Y_i^0 che rappresentano le diverse componenti iniziali in forma di gruppi funzionali; la somma $\sum_{i=1}^n Y_i^0 = 1$. La dimensione X è divisa in char che è X e tar che è (1-X), inizialmente si ha X=1.

La trasformazione di ciascun gruppo funzionale nelle rispettive molecole gassose viene rappresentato da una diminuzione delle dimensioni Y tramite un'equazione del primo ordine, cioè si ha che:

$$\frac{dY_i}{dt} = -k_i Y_i$$

La produzione di tar è valutata dalla diminuzione della dimensione X, dX/dt , calcolata nel modello DVC, come:

$$\frac{dX}{dt} = - \sum_j \left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{tot} M_j$$

La frazione di un particolare gruppo funzionale nel char è data da:

$$W_i(char) = XY_i$$

Nella figura 5a è rappresentato lo stato iniziale del carbone. La dimensione X ci dice che il carbone è tutto in fase solida. La figura 5b mostra lo stato iniziale della volatilizzazione durante il quale si liberano i componenti più volatili e quelli debolmente legati al carbone, comincia a tal punto ad

apparire la dimensione $(1-X)$ che indica che il solido si sta consumando e si sta formando la fase gassosa. Nella figura 5c è rappresentata la pirolisi ad un stadio successivo cioè quando iniziano a rompersi anche i legami più forti. Si libera CO dai gruppi etere, HCN dagli anelli azotati e H₂ dagli idrogeni inseriti nei gruppi di anelli aromatici. La figura 5d presenta il carbone nel suo stadio finale, ci dice la composizione delle fasi prodotte cioè il char (composto quasi unicamente da carbonio in forma aromatica), il tar e la fase gassosa.

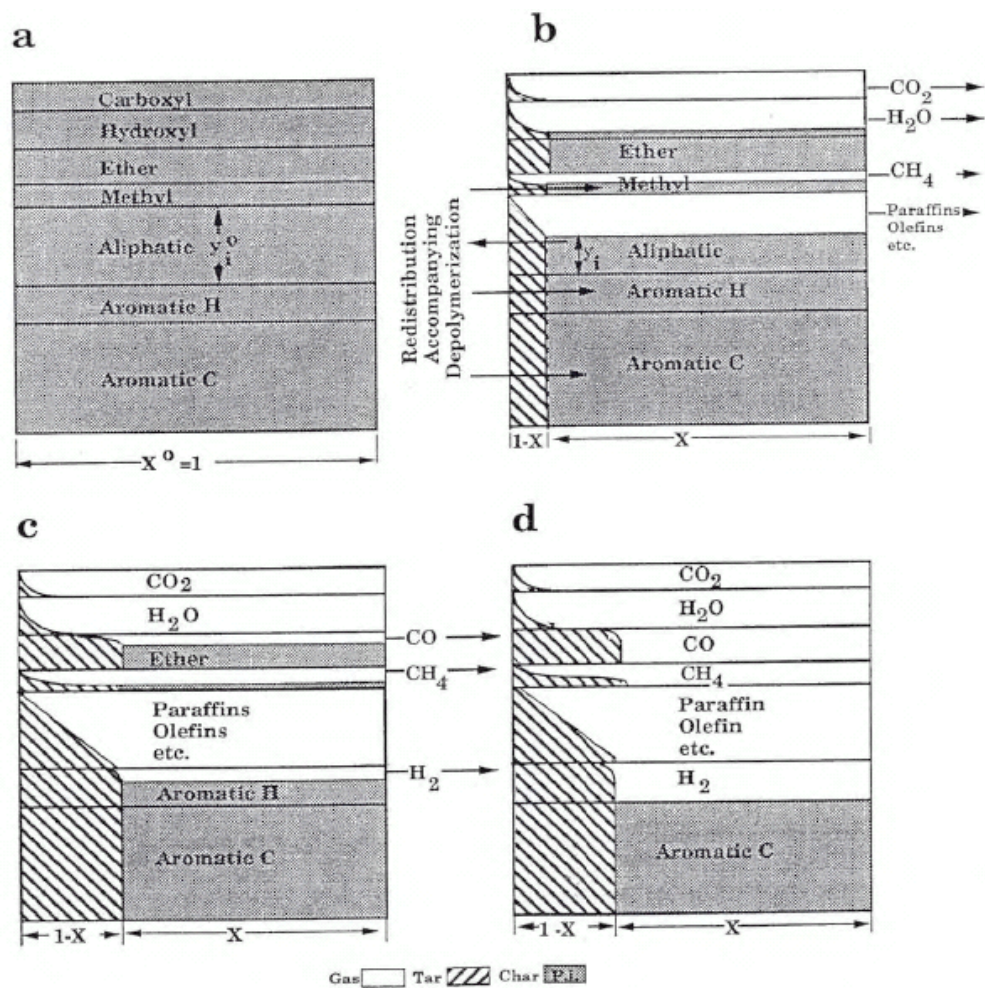


Fig. 5 Rappresentazione schematica del modello FG. Fonte: General model of coal devolatilization, P.R. Solomon, 1988

Il modello FG calcola:

- La formazione di gas

In modello assume che la formazione di ciascuna specie gassosa segua una cinetica del primo ordine, si ha quindi che:

$$\frac{dW_i(\text{Gas})}{dt} = k_i W_i(\text{char}) = k_i X Y_i$$

In questa equazione $\frac{dW_i(\text{gas})}{dt}$ rappresenta la velocità di formazione delle specie i che si liberano nella fase gassosa, $W_i(\text{char})$ è il gruppo funzionale del carbone, precursore della produzione della specie i , che rimane nel char e k_i è la costante cinetica di reazione per la singola specie i . Tale costante viene calcolata con l'equazione di Arrhenius nella forma:

$k_i = k_{i0} \exp\left(\frac{-E_i \pm \sigma_i}{RT}\right)$ dove E_i è il valore medio dell'energia di attivazione per la reazione della specie i , tale valore si riferisce ad una distribuzione gaussiana dell'energia e σ_i rappresenta la sua deviazione standard.

- **Formazione del tar**

La composizione del tar viene valutata sommando i contributi di tutti i gruppi funzionale che passano nel tar:

$$\frac{dW_i(\text{tar})}{dt} = -\frac{dX}{dt} Y_i$$

- **Formazione del char**

La composizione del char viene ricavata sommando tutte le perdite in termini di quantità ed anche di composizione dovute alla formazione di gas e di tar e le redistribuzioni dei gruppi funzionali nei tre prodotti della pirolisi che vengono calcolate dal sottomodulo DVC. Si ha che:

$$\frac{dW_i(\text{char})}{dt} = -\frac{dW_i(\text{gas})}{dt} - \frac{dW_i(\text{tar})}{dt} + \frac{dW_i(\text{DVC})}{dt}$$

Dove il termine $\frac{dW_i(\text{DVC})}{dt}$ include il quantitativo di gruppi funzionali, calcolato dal modello DVC, che viene perso o acquistato nel char. Tale termine prende in considerazione il gruppo metile come $\frac{30}{28} k_B W_B$, gli idrogeni aromatici come $\frac{2}{28} k_B W_B$, il carbonio aromatico come $\frac{24}{28} k_B W_B$ e i gruppi funzionali legati ai legami deboli che si rompono come $-2k_B W_B$.

3 Simulazione della volatilizzazione

FG-DVC è stato utilizzato per studiare la volatilizzazione del carbone così da ottenere dei dati abbastanza precisi circa i prodotti che si formano e i parametri cinetici relativi alla pirolisi da inserire in FLUENT. Sono state utilizzate pressioni di 4, 7 e 10 atm, valori significativi per l'impianto. Per quanto riguarda il tasso di riscaldamento si è utilizzato un valore di 100.000 K/s, valore scelto in base ai dati disponibili in letteratura dai quali si evince che esso è il tasso di riscaldamento che si raggiunge normalmente nelle camere di combustione.

Il carbone che si è analizzato ha la composizione riportata in tabella 1.

L'esecuzione del programma prevede due fasi. In una prima fase, a partire dalla composizione elementare del carbone su base priva di acqua e di ceneri, vengono generati tre set di dati che servono poi da input al corpo principale del programma che simula la volatilizzazione:

1. Un primo insieme relativi al carbone, alla sua composizione elementare e alla distribuzione dei gruppi funzionali.
2. Un secondo in cui si genera una serie di costanti cinetiche e energie di attivazioni. Queste fanno riferimento a reazioni del primo ordine relative alla formazione e dissociazione dei gruppi funzionali precursori dei composti che si vanno a formare.
3. Un terzo relativo alla modellizzazione della macromolecola del carbone.

Tab. 1 Risultati analisi elementare ed immediata

analisi elementare

		Dry basis %	Dry basis g	Dry ash basis daf %
Umidità	11.51			
Ceneri	17.31	0.1731	19.56	
Carbonio totale	53.17	0.5317	60.09	77.14
Idrogeno	3.89	0.0389	4.40	5.64
Azoto	1.29	0.0129	1.46	1.87
Zolfo	5.98	0.0598	6.76	8.68
Ossigeno	6.75	0.0675	7.63	9.79
Cloro (1000 ppm)	0.1	0.001	0.11	0.15
TOTALE	100		100	103.27

analisi immediata

quantità iniziale mg 27.7175

flusso	valori di delta T	
azoto	0-105	7.59 umidità %
azoto	105-950	40.37 volatili %
aria	600-950	38.15 C fisso %
aria	950	13.89 ceneri %

Il programma per generare queste tre serie si rifà a dei valori sperimentali contenuti nella sua libreria relativi a nove diversi tipi di carbone studiati in modo approfondito effettuando analisi sperimentali specifiche. Per ricavare i valori che corrispondono al carbone in esame, FG-DVC effettua un'interpolazione utilizzando i dati sperimentali dei carboni con composizione simile a quello che si vuole studiare. Per effettuare ciò il programma utilizza il diagramma di van Krevelen (fig. 6) che ha in ascissa il rapporto ossigeno idrogeno ed in ordinata quello idrogeno carbonio. Con i pallini neri vengono rappresentati i carboni presenti nella libreria del programma, quando si immettono i dati relativi al carbone di interesse questi vengono collocati all'interno del diagramma

a seconda dei rapporti H/C e O/C. A questo punto si può scegliere se interpolare i dati con quelli dei carboni più simili a quello di interesse oppure se utilizzare i dati già presenti del carbone con la composizione più vicina senza effettuare alcuna interpolazione.

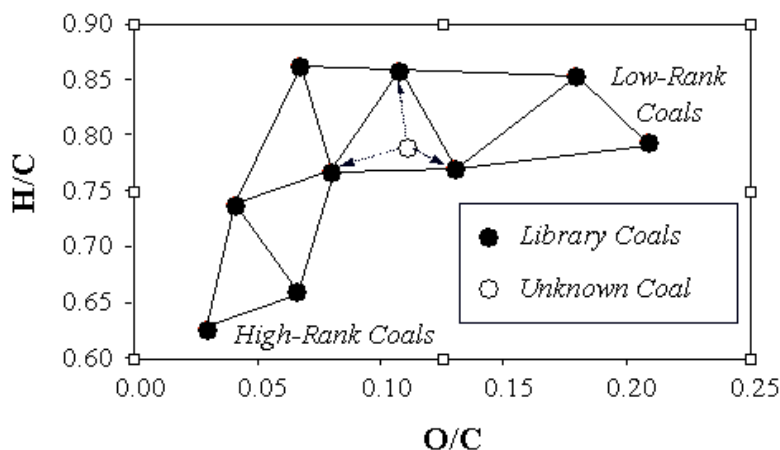


Fig. 6 Diagramma di van krevelen. Fonte: <http://www.afrinc.com/products/fgdvc/>

La tabella 2 mostra le percentuali dei diversi prodotti che si vanno a formare durante la pirolisi e la loro composizione elementare, per le varie pressioni. Da questi dati si può valutare la percentuale dei volatili che si è formata cioè ricavare un'ipotetica molecola volatile del tipo $C_xH_yO_z$. La tabella mostra come si è ripartito il carbone di partenza tra le varie specie che si producono durante la pirolisi; i dati riportati sono su base priva di ceneri.

Tab. 2 Prodotti della pirolisi (% D.A.F.)

Prodotti	Distribuzione	Carbonio	Idrogeno	Ossigeno	Azoto	Zolfo organico	Zolfo minerale	Zolfo tot
4Atm								
COAL	100.0	75.60	5.00	9.10	1.80	8.50	.00	8.50
CHAR	48.2	91.68	.25	0.00	2.17	5.90	.00	5.90
TAR	32.1	77.10	4.77	8.43	1.86	7.84	.00	7.84
GAS	16.7	33.98	16.95	32.35	.82	15.90	.00	15.90
P+O	3.1	84.53	15.47	.00	.00	.00	.00	.00
7Atm								
COAL	100.0	75.60	5.00	9.10	1.80	8.50	.00	8.50
CHAR	49.6	91.69	.25	0.00	2.17	5.90	.00	5.90
TAR	30.1	77.22	4.75	8.38	1.86	7.79	.00	7.79
GAS	17.1	33.96	16.97	32.35	.82	15.90	.00	15.90
P+O	3.2	84.53	15.47	.00	.00	.00	.00	.00
10Atm								
COAL	100.0	75.60	5.00	9.10	1.80	8.50	.00	8.50
CHAR	50.5	91.69	.25	0.00	2.17	5.90	.00	5.90
TAR	28.8	77.31	4.73	8.34	1.86	7.75	.00	7.75
GAS	17.5	33.95	16.98	32.36	.82	15.90	.00	15.90
P+O	3.2	84.53	15.47	.00	.00	.00	.00	.00

Nella seconda colonna della tabella è riportato come si ridistribuisce il carbone tra i suoi vari elementi durante la volatilizzazione; nelle colonne successive viene indicata la percentuale di ciascun elemento nei relativi prodotti. L'ultima riga fa riferimento alle paraffine e olefine formatesi, queste si possono contare come se facessero parte del tar.

Viene inoltre calcolata la ripartizione dell'azoto tra le tre specie che si formano e vengono anche indicate le specie gassose azotate che sono ammoniacca e acido cianidrico.

Tab. 3 Distribuzione dell'azoto

4Atm	
Coal N:	1.80000
Char N:	57.97172
Tar N :	33.07032
Gas N :	8.95795
HCN :	6.24539
NH3 :	2.71256

7Atm	
Coal N:	1.80000
Char N:	59.64675
Tar N :	31.13805
Gas N :	9.21519
HCN :	6.04944
NH3 :	3.16575

10Atm	
Coal N:	1.80000
Char N:	60.74109
Tar N :	29.87536
Gas N :	9.38355
HCN :	5.86307
NH3 :	3.52048

Vi sono altri output più specifici che mostrano l'evoluzione nel tempo della velocità di produzione delle tre specie principali, dei singoli componenti gassosi che si formano compresi i composti di azoto e zolfo, e la resa percentuale di tutti questi composti.

Nelle figure 7-12 si può seguire l'andamento della pirolisi nel tempo. Nelle figure 7-9 si riportano i valori relativi ai tre composti formatesi, considerando che le ceneri rimangono allo stato solido e quindi la loro percentuale in massa viene contata insieme al char.

Si può notare come il tar sia il componente che si forma in quantità maggiore e più velocemente. La formazione di gas risulta essere guidata da un meccanismo più lento. Questo comportamento si può spiegare in quanto la rottura dei legami deboli che tengono unita la macromolecola del carbone è il primo fenomeno che si verifica durante la pirolisi primaria e si interrompe una volta consumati tali legami, poi cominciano a liberarsi i gas dalla decomposizione dei legami funzionali, la produzione di gas leggeri continua anche durante la pirolisi secondaria.

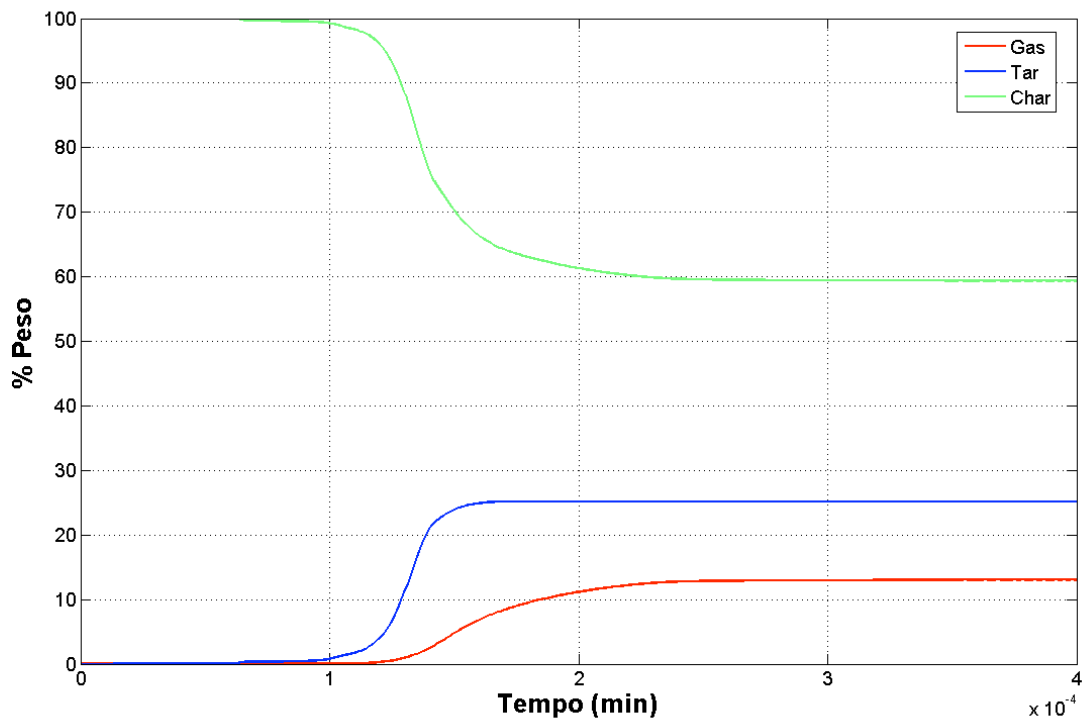


Fig. 7 Perdita di peso del carbone e formazione di tar e gas durante la pirolisi (4atm).

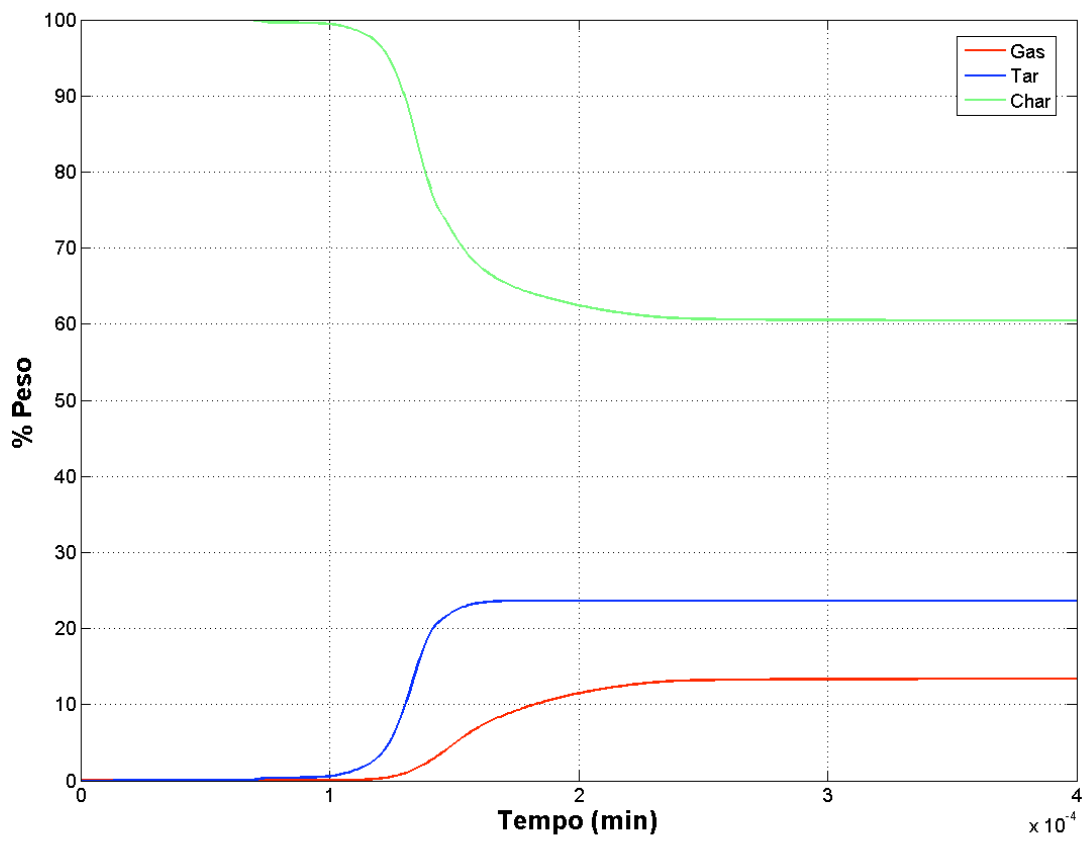


Fig. 3 Perdita di peso del carbone e formazione di tar e gas durante la pirolisi (7atm).

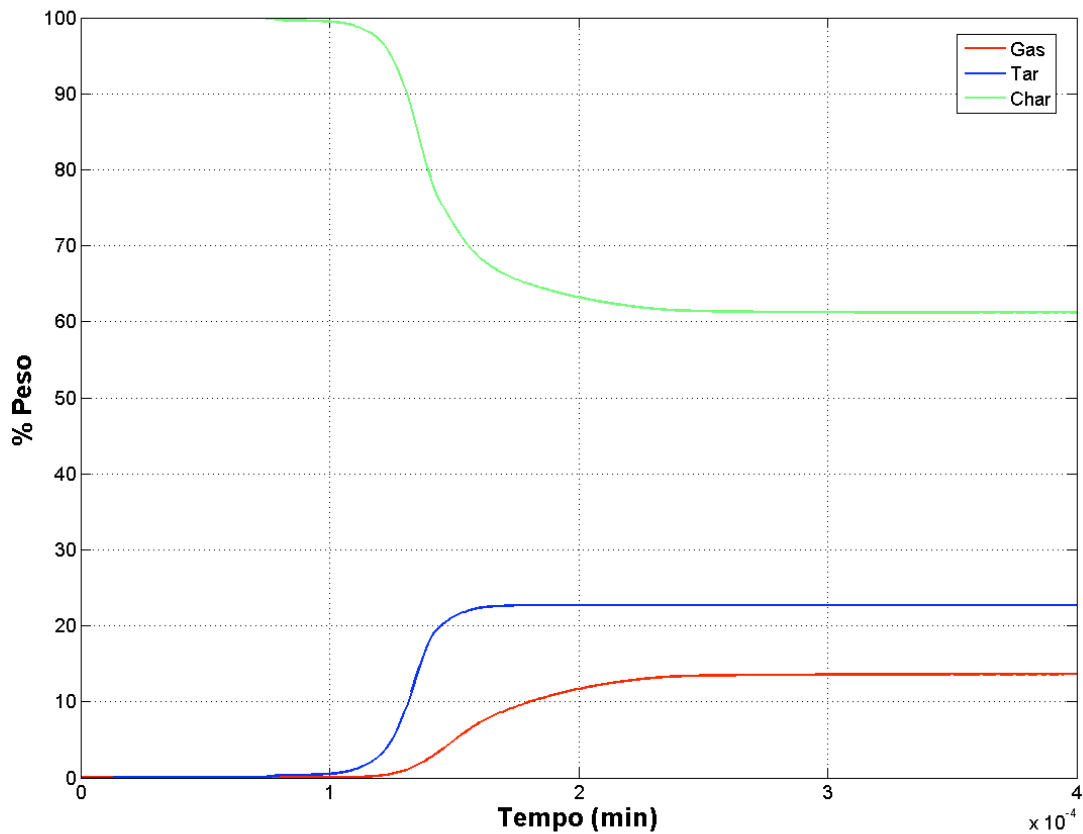


Fig. 9 Perdita di peso del carbone e formazione di tar e gas durante la pirolisi (10atm).

Un'altra informazione importante che si può ricavare da questo programma è il tipo di specie gassose prodotte e la loro relativa quantità. In tabella 4 vengono riportate tutte le specie che si formano con il tipo di carbone usato.

Tab. 4 Specie gassose %

Specie	P=4atm
CH4	2.73
CO	2.12
CO2	0.58
H2O	3.65
H2	1.01
H2S	2.41
SO2	0.2
COS	0.19
NH3	0.046
HCN	0.17

Dal grafico in figura 11, che riporta le velocità di formazione delle specie gassose, si può capire in che momento della pirolisi avviene la produzione dei differenti componenti gassosi.

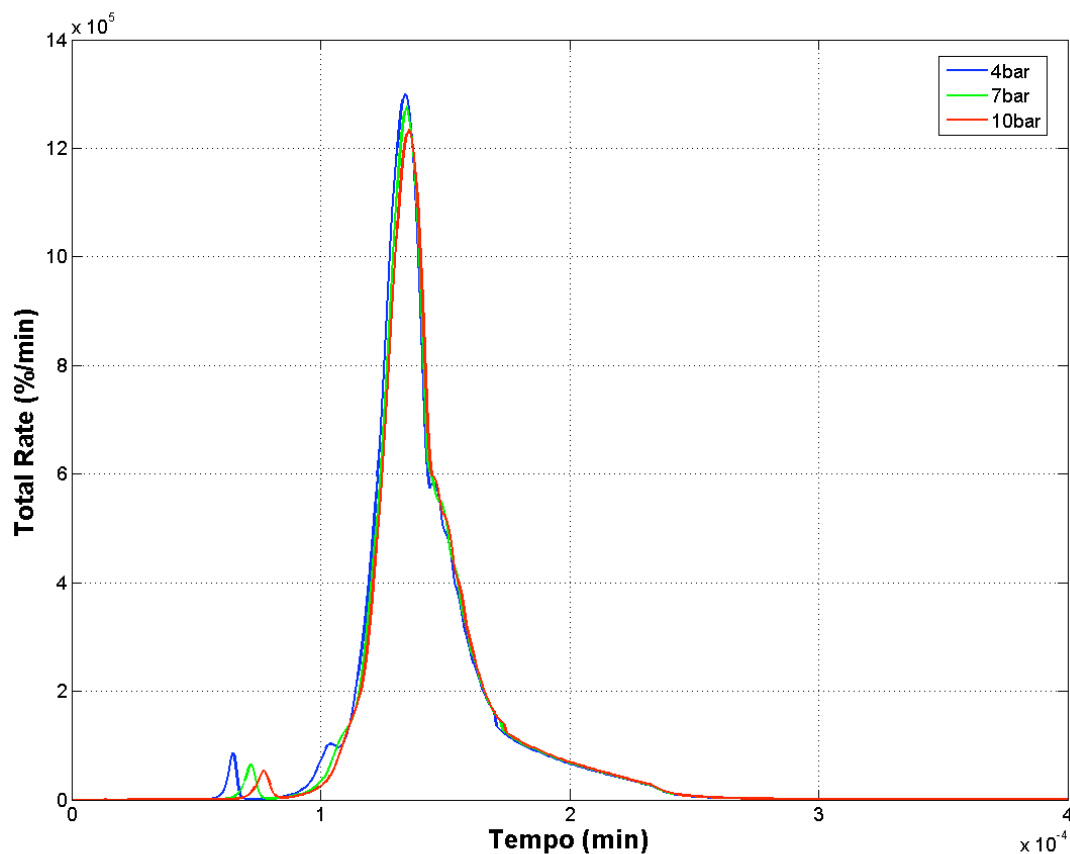


Fig. 10 Tasso di produzione totale delle specie volatili (Tar+Gas).

Le prime specie gassose a formarsi sono acqua e metano perché il metano si libera con la rottura dei legami deboli che tengono insieme la molecola di carbone e l'acqua si forma con la rottura dei legami idrogeno. Sono i primi meccanismi che si verificano durante la pirolisi. Si può notare, inoltre, come l'idrogeno e il monossido di carbonio siano le ultime molecole che si formano in quanto esse si liberano principalmente durante la pirolisi secondaria per la condensazione di gruppi aromatici l'idrogeno e per la decomposizione di legami etere il monossido di carbonio.

Analizzando i tempi di formazione si può dire che l'ammoniaca e l'acido cianidrico si formino durante la pirolisi secondaria.

Al variare della pressione si ha un leggero aumento della percentuale delle specie gassose mentre si riscontra una riduzione nella produzione del tar. Un quadro riassuntivo è riportato in tabella 5.

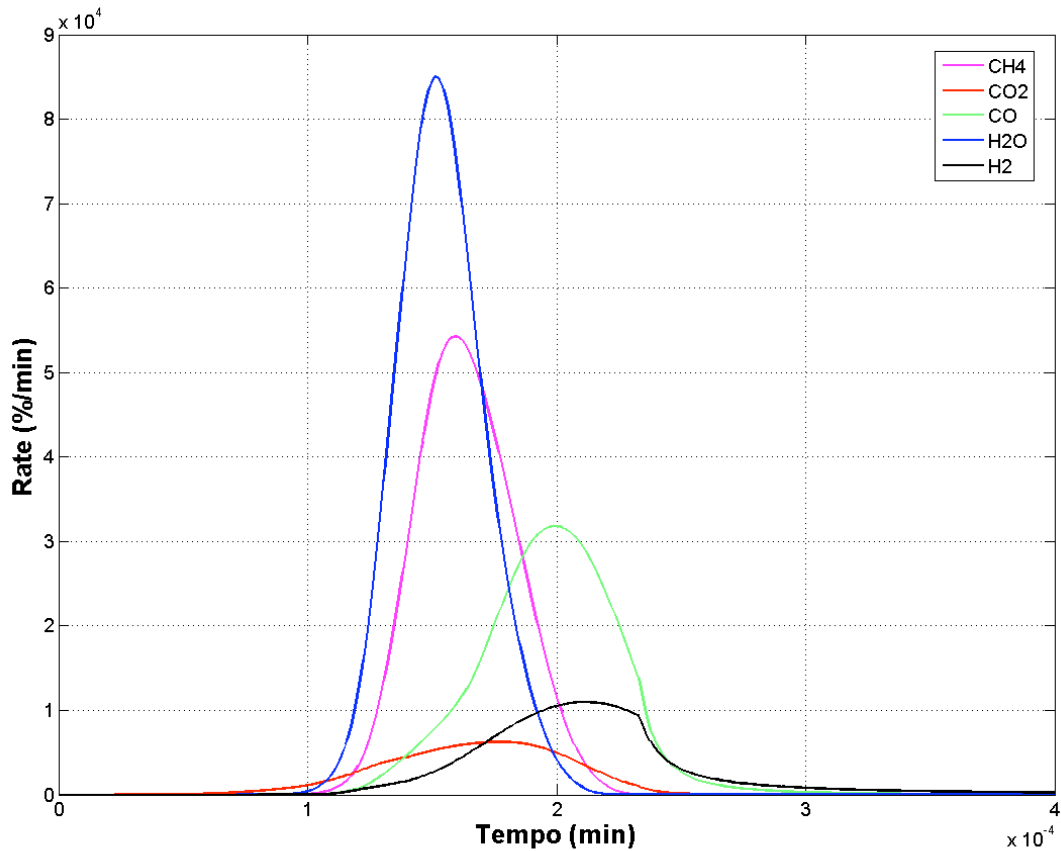


Fig. 4 Tasso di produzione delle specie gassose (4atm).

Tab. 5 Prodotti della pirolisi

	P=4atm	P=7atm	P=10atm
(%D.A.F.)			
Char	48.2	49.6	50.5
Tar+P+O	35.2	33.3	32.0
Gas	16.7	17.1	17.5
(%Tal quale)			
Umidità	7.59	7.59	7.59
Ceneri	13.89	3.89	13.89
Char	37.85	38.95	39.65
Tar+P+O	27.64	25.36	25.13
Gas	13.11	13.43	13.74
(%Dry)			
Ceneri	15.03	15.03	15.03
Char	40.95	42.14	42.90
Tar+P+O	29.91	28.29	27.19
Gas	14.19	14.53	14.87

Poiché la diminuzione della percentuale di tar è maggiore dell'aumento di quella delle specie gassose, complessivamente si ottiene una diminuzione della percentuale di specie volatili con

la pressione. Diminuendo quindi il quantitativo totale delle specie volatili (gas + tar), esse si arricchiscono sempre più di specie gassose.

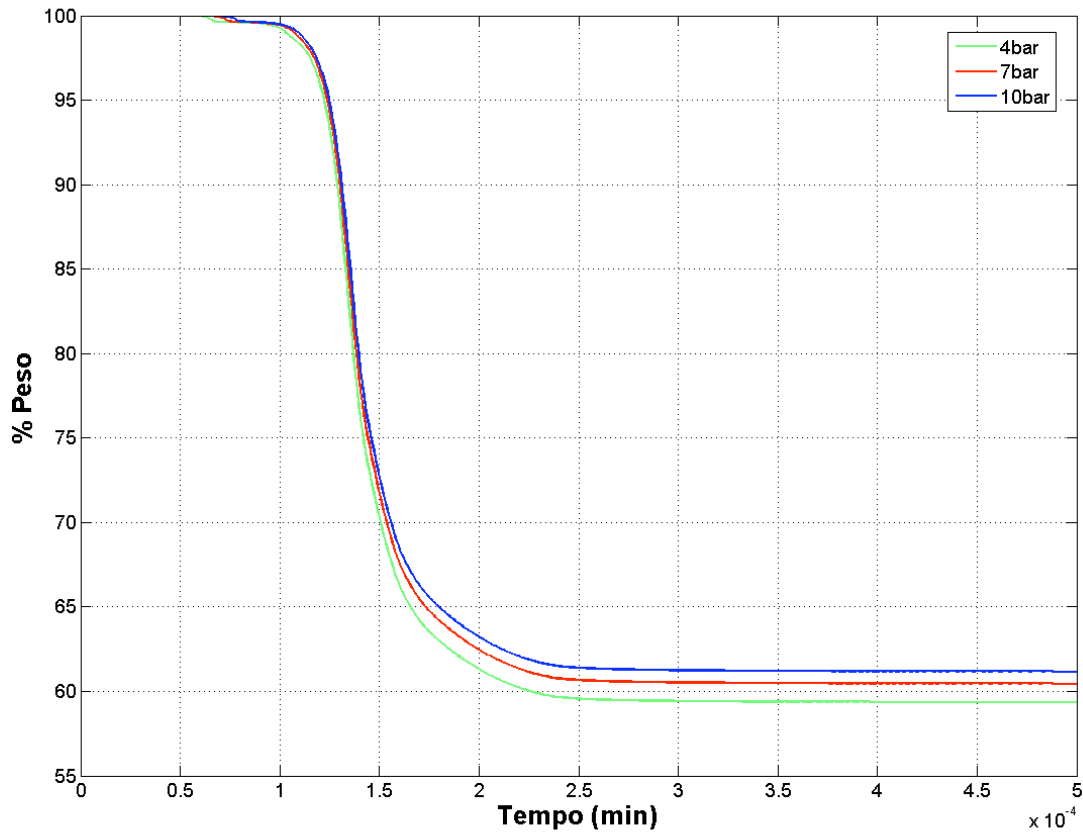


Fig. 5 Perdita di peso del carbone iniziale durante la volatilizzazione al variare della pressione.

La diminuzione della quantità di tar all'aumentare della pressione è da imputare al fatto che nell'equazione che modella il trasporto di questo componente dall'interno verso l'esterno della particella solida di carbone, la pressione appare al denominatore quindi un suo aumento fa diminuire la velocità di trasporto e di conseguenza anche la percentuale di tar. L'equazione del trasporto del tar è:

$$\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{IT} = P_j X_j^b \sum_i \left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{gas} \left(\frac{1}{P_0 + \Delta P}\right)$$

Il fenomeno di liberazione del tar come specie volatile è in competizione con la sua riconsolidazione nella molecola di carbone quindi una velocità di trasporto inferiore implica un tempo di permanenza all'interno della particella maggiore e quindi una più alta possibilità di riconsolidazione della specie che si è prodotta.

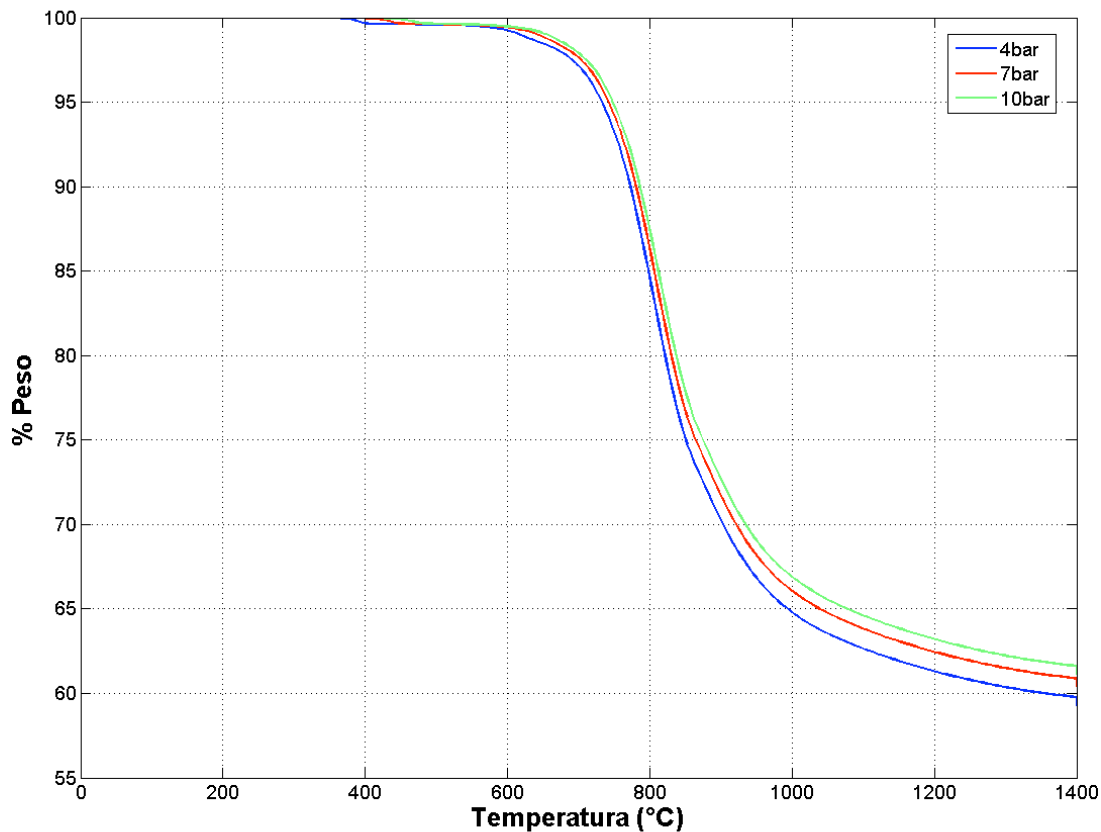


Fig. 6 Perdita di peso del carbone iniziale durante la volatilizzazione al variare della temperatura.

In figura 14 e 15 si riportano le curve che descrivono la perdita di peso di un campione Sulcis, ricavate invece sperimentalmente attraverso termo-gravimetria. Ci sono due problemi principali in un'analisi di questo tipo: la velocità di riscaldamento e la misura della temperatura della particella. Nel primo caso non si riesce ad ottenere facilmente una velocità di riscaldamento comparabile con quelle presenti all'interno di una camera di combustione, che risultano decisamente alte. Dovendo poi ricavare da queste misure le costanti cinetiche in funzione della temperatura della particella, diventa fondamentale conoscerne la temperatura. Infatti esiste chiaramente una differenza tra la temperatura, nota, del gas utilizzato per riscaldarla e la temperatura della particella stessa. La misura di questa è tutt'altro che banale. Si potrebbe misurare inserendo nel campione delle termocoppie, ma esiste comunque il problema legato allo scarto tra il valore registrato dallo strumento e quello effettivo, oppure con pirometri, ma occorrerebbe conoscere con precisione l'emissività del carbone.

Risulta pertanto estremamente utile disporre di software, largamente validati, che consentano di effettuare questi calcoli.

Nelle figure successive si riportano i grafici relativi ai risultati ottenuti per diversi tassi di riscaldamento: 10.000, 30.000 e 100.000 K/s.

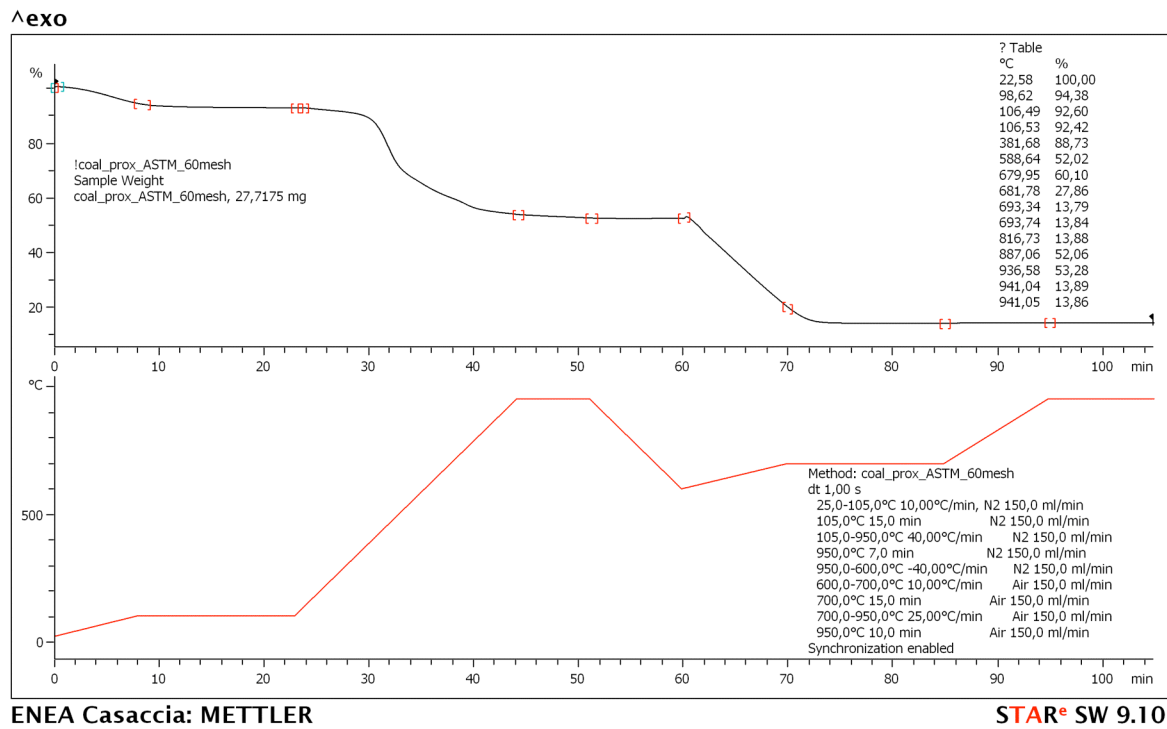


Fig. 14 Misure sperimentali sul carbone Sulcis, Peso-Temperatura (1).

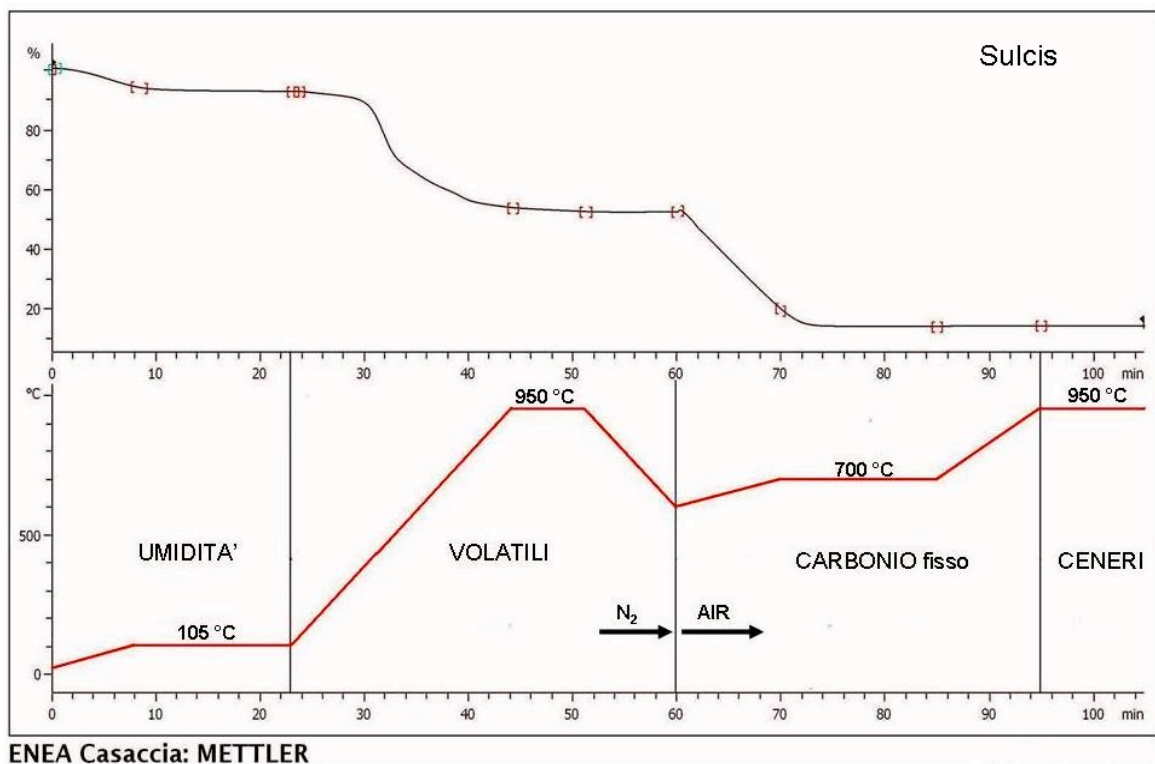


Fig. 15 Misure sperimentali sul carbone Sulcis, Peso-Temperatura (2).

È stato interessante confrontare i risultati ottenuti sulle rese dei singoli componenti al variare dei tassi di riscaldamento, in quanto, come si evince dalla letteratura, la ripartizione della massa iniziale del carbone può essere anche sensibilmente diversa, a seconda del carbone utilizzato, con un incremento delle specie volatili all'aumentare della velocità di riscaldamento. Come era facilmente immaginabile a parità di temperatura finale al diminuire della velocità di riscaldamento si osserva un allungamento dei tempi della pirolisi come riportato in figura 16.

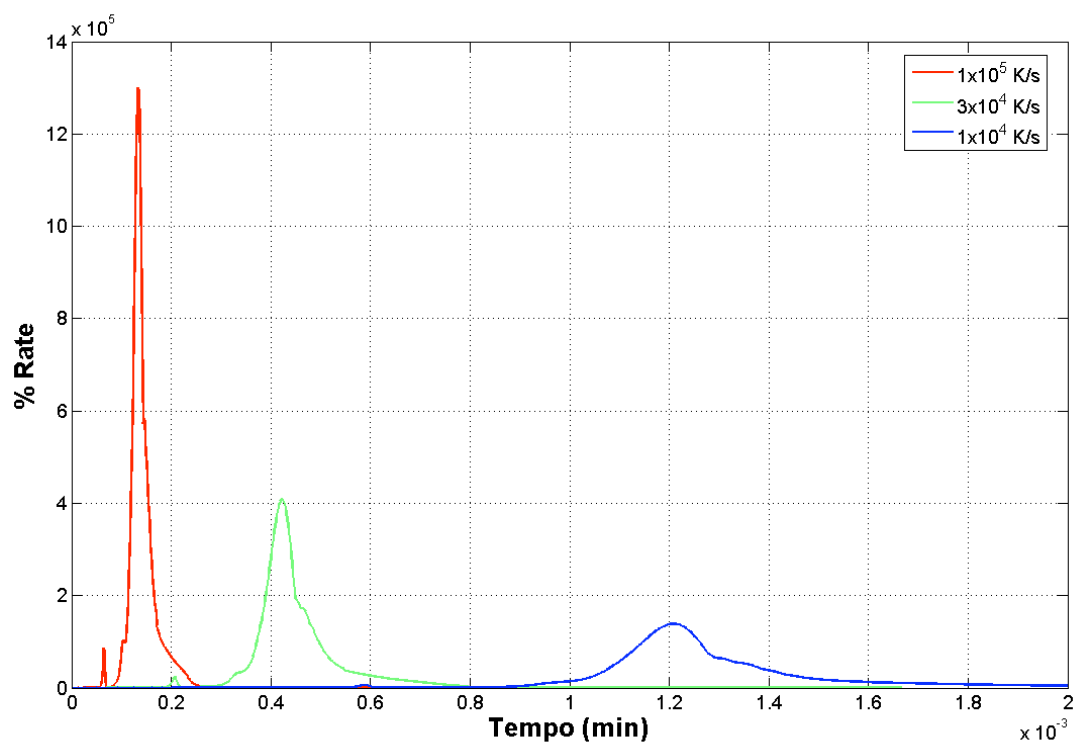


Fig. 7 Tasso di produzione dei volatili al variare della velocità di riscaldamento.

Effettivamente la quantità di volatili prodotti aumenta, anche se in misura modesta per questo tipo di carbone (Tab. 6).

Tab. 6 Prodotti pirolisi (%) P=4atm in funzione della velocità di riscaldamento

	10 ⁵ K/s	3x10 ⁴ K/s	10 ⁴ K/s
Char	48.2	49.6	50.8
Tar	32.1	30.1	28.4
Gas	16.7	17.1	17.6

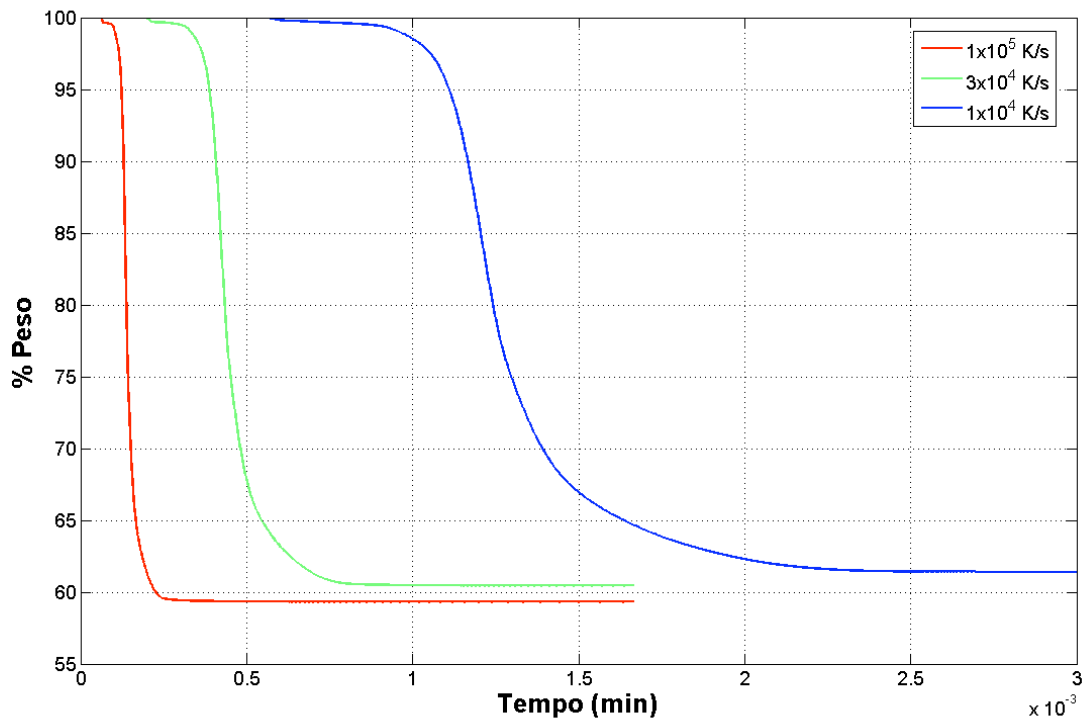


Fig. 8 Riduzione di peso al variare della velocità di riscaldamento.

4 Determinazione dei parametri cinetici

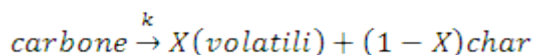
La determinazione dei parametri cinetici del processo di volatilizzazione necessari all'implementazione della simulazione in FLUENT può essere fatta come segue.

Per ricavare le costanti cinetiche si è applicato il modello single-step, che descrive la variazione in peso del carbone secondo la relazione:

$$\frac{dX}{dt} = k(X^* - X)^n$$

Dove X^* è la frazione totale di volatili una volta che si è conclusa la volatilizzazione e n è l'ordine di reazione.

Il modello ipotizza che il fenomeno di volatilizzazione avvenga in un'unica reazione, che è:



In cui per volatili si intende la somma delle frazioni di tar e di gas e per k si intende la costante cinetica della reazione la cui dipendenza dalla temperatura viene espressa dalla legge di Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Dove A è il fattore preesponenziale espresso in s^{-1} , E è l'energia di attivazione in J/mol, R è la costante universale dei gas che in questo caso assume il valore di 8.314 Jmol/K e T è la temperatura espressa in K.

Nel caso studiato non si hanno a disposizione valori sperimentali quindi si è partiti dalle curve ricavate con FG-DVC e da queste, utilizzando l'equazione sopra, si sono calcolati i parametri cinetici per $n=1$, dato che il modello single-step implementato in FLUENT fissa l'ordine di reazione pari ad uno. Le prove sono state effettuate a tutte le pressioni.

Una volta calcolato k si è linearizzata l'equazione di Arrhenius in modo da poter ottenere facilmente i parametri cercati:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT}$$

In generale, la curva risultante ha un andamento tipo quello riportato in figura 18.

La curva presenta pendenze differenti, questo è dovuto al fatto che la volatilizzazione non avviene con una velocità di reazione costante.

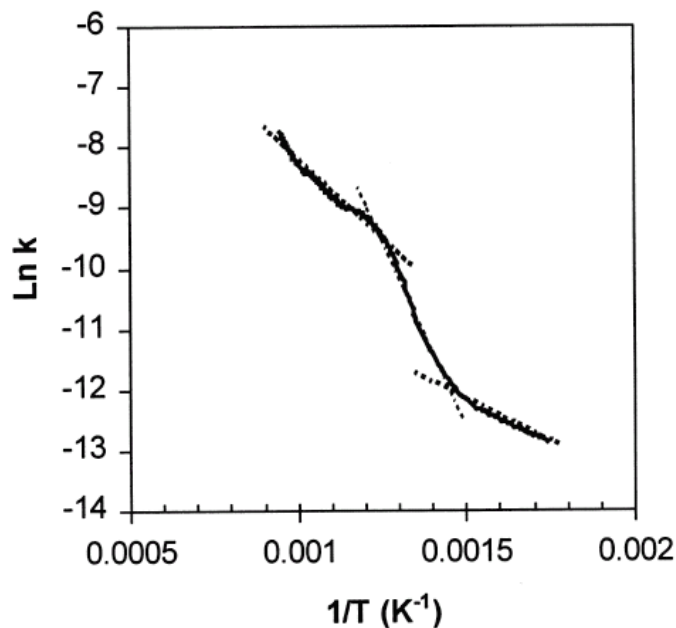


Fig. 18 $\ln(k)$ in funzione dell'inverso della temperatura.

Il cambiamento di pendenza della retta, indica che tipo di meccanismo viene seguito durante la pirolisi del carbone, per cui si alternano fasi a energia di attivazione variabile (fig. 19).

Risulta difficile interpolare tutto con una sola retta e quindi con un singolo set, E ed A , di parametri cinetici. Comunque è importante cogliere bene l'andamento della curva nell'intervallo di

temperatura in cui avviene la maggiore variazione di perdita di peso, che nel caso in esame risulta sempre 600-1200 °C.

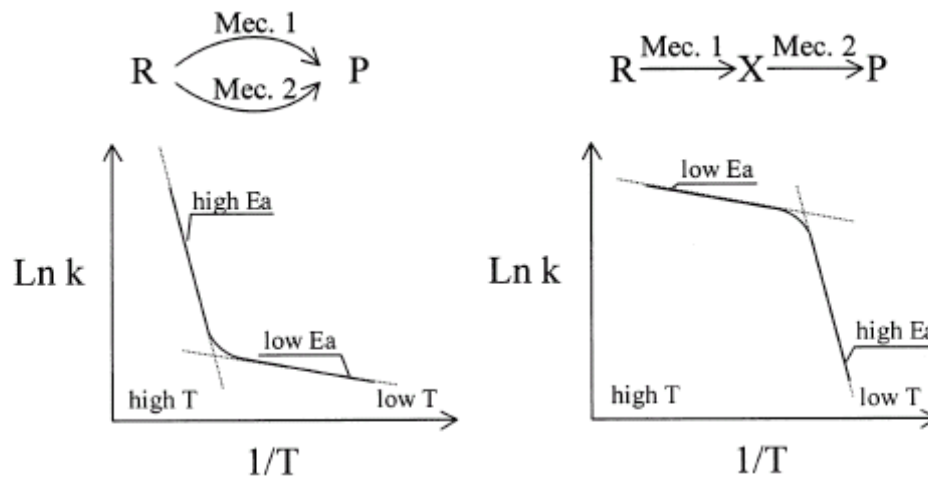


Fig. 19 Possibili variazioni dell'energia di attivazione nel processo di pirolisi e loro implicazioni nel meccanismo controllante di reazione. Fonte: A comparison of different methods for predicting coal devolatilization kinetics, A. Arenillas, 2001.

Tab. 7 Parametri cinetici

	n=1	
	Ea(J/kmol)	A(s ⁻¹)
P=4atm	1.1843e+008	1.7848e+008
P=7atm	1.1673e+008	1.7848e+008
P=10atm	1.2774e+008	4.8517e+008

Infatti, se si utilizzano tali valori per la valutazione del k e si applica a ritroso il modello single-step, si possono confrontare le curve ottenute con FG-DVC e quelle predette da modello. Come si vede, i valori ricavati, inseriti nel modello single-step, consentono di ricostruire con sufficiente precisione la curva.

In conclusione si può dire che la variazione di pressione incide in misura trascurabile sia sulla quantità che sulla distribuzione di prodotti ottenuti dalla pirolisi. Anche le curve che descrivono la perdita di peso in funzione del tempo e che danno conto della velocità del fenomeno sono praticamente sovrapponibili.

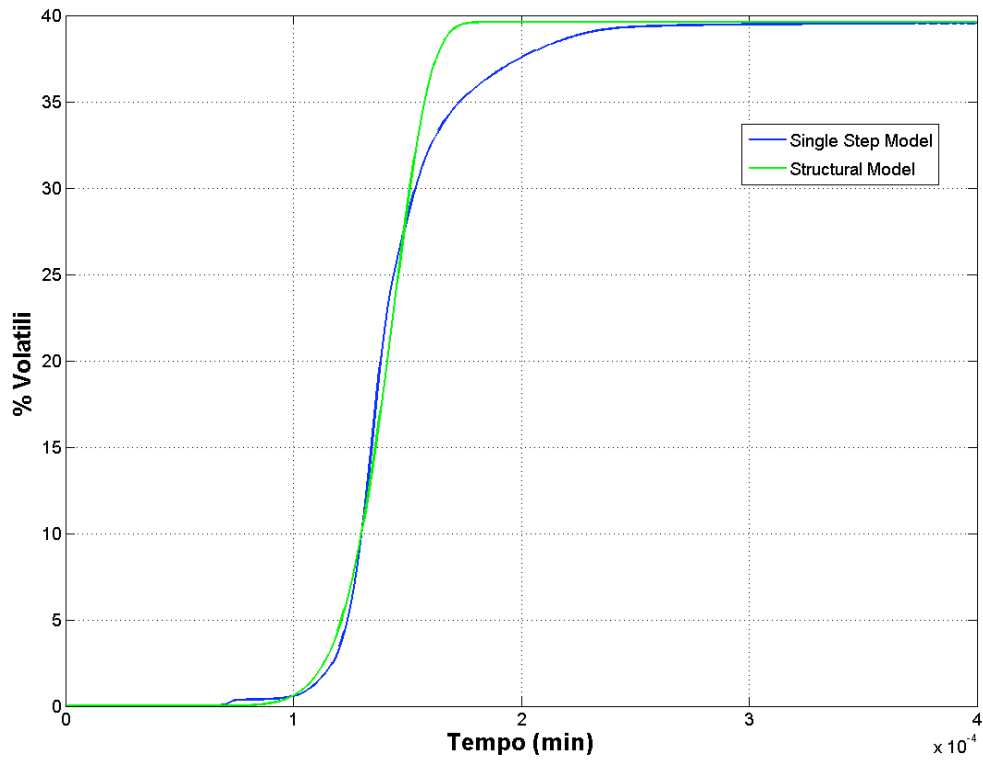


Fig. 20 Formazione dei volatili in funzione del tempo (4 atm).

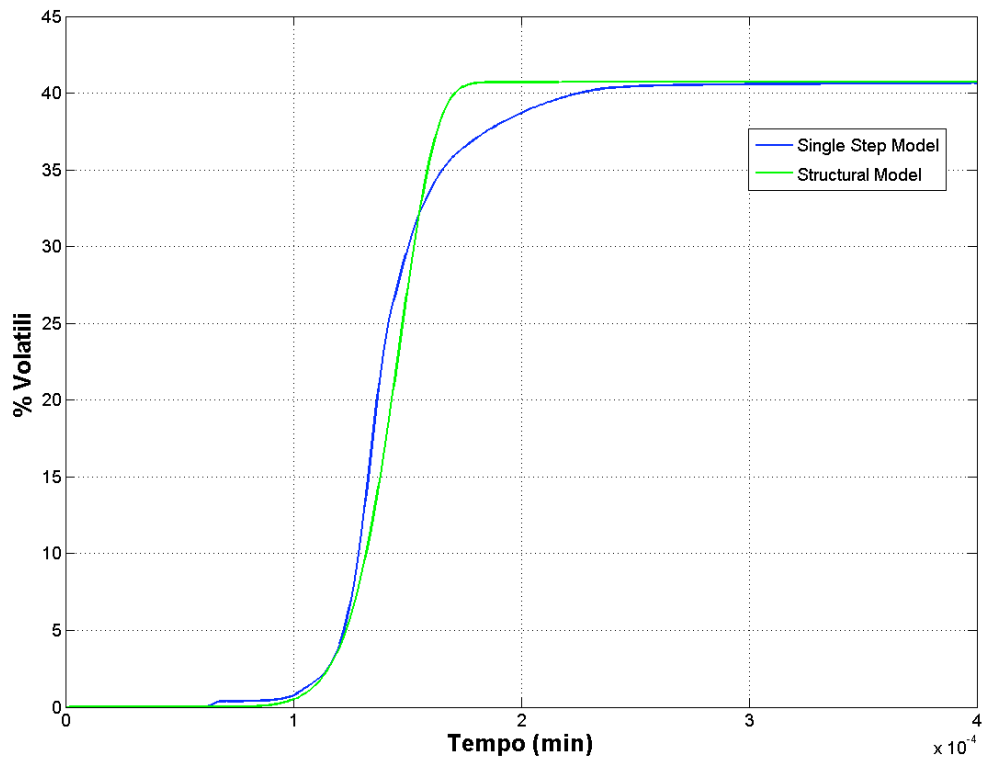


Fig. 21 Formazione dei volatili in funzione del tempo (7 atm).

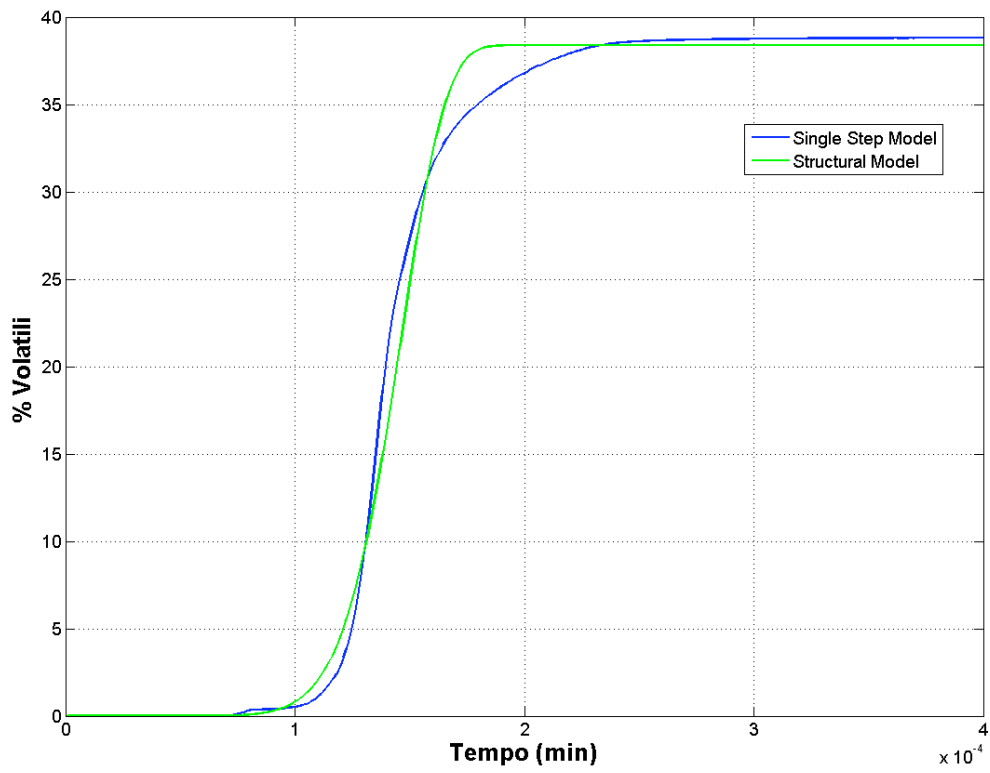


Fig. 22 Formazione dei volatili in funzione del tempo (10 atm).

5 Simulazioni termo-fluido-dinamiche

Come si accennava nell'introduzione, è stata effettuata un'analisi di sensibilità riguardo al reattore DISMO, rispetto ad i parametri operativi ritenuti più sensibili. Per ciò che concerne la descrizione del reattore, la griglia di calcolo, i modelli e le impostazioni delle simulazioni, si rimanda al precedente report.

Come è emerso dagli studi effettuati fino ad ora, la scelta di una pezzatura del carbone troppo grossa, come quella utilizzata nelle prime campagne sperimentali, penalizza le prestazioni del sistema, che non è in grado di bruciare completamente tutto il carbone addotto. Pertanto si è ritenuto mettere in luce gli ovvi vantaggi derivanti dall'utilizzo di un carbone a pezzatura più fine nella preparazione dello slurry.

Altro punto su cui si è scelto di indagare riguarda la portata e la temperatura dei gas riciccolati. Come è noto dalla letteratura, il regime di combustione mild si produce in seguito ad una forte diluizione della miscela combustibile-comburente, attraverso il ricircolo di una sufficiente quantità di gas esausti ad una temperatura sufficientemente alta. A quanto risulta fino ad ora, il reattore è stato esercito con modeste portate riciccolate di gas di scarico, aventi temperature relativamente basse. Per questo motivo si è deciso di indagare anche sugli effetti di un incremento della portata e della temperatura dei gas esausti. Il quadro completo delle prove effettuate è quindi il seguente:

1

Portata ricircolata: 1870 kg/h a 510 K (parzialmente swirlata).

Portata carbone: 254 kg/h (1.6 MW) Rosin-Rammler ($d_{min}=0.08mm$ $d_{max}=0.85mm$).

Contenuto d'acqua dello slurry: 47 % in massa.

Portata vapore propellente: 110 kg/h a 474 K.

Pressione operativa: 400 Kpa.

Parete: $T=1600$ K uniforme.

Modello di devolatilizzazione: FGDVC.

2

Portata ricircolata: 1870 kg/h a 510 K (parzialmente swirlata).

Portata carbone: 254 kg/h (1.6 MW) Rosin-Rammler ($d_{min}=0.08mm$ $d_{max}=0.85mm$).

Contenuto d'acqua dello slurry: 47 % in massa.

Portata vapore propellente: 110 kg/h a 474 K.

Pressione operativa: 400 Kpa.

Parete: $T=1600$ K uniforme.

Modello di devolatilizzazione: CPD.

3

Portata ricircolata: 1870 kg/h a 510 K (parzialmente swirlata).
Portata carbone: 254 kg/h (1.6 MW) Rosin-Rammler ($d_{min}=0.004\text{mm}$ $d_{max}=0.2\text{mm}$).
Contenuto d'acqua dello slurry: 47 % in massa.
Portata vapore propellente: 110 kg/h a 474 K.
Pressione operativa: 400 Kpa.
Parete: T=1600 K uniforme.
Modello di devolatilizzazione: FGDVC.

4

Portata ricircolata: 1870 kg/h a 510 K (parzialmente swirlata).
Portata carbone: 254 kg/h (1.6 MW) Rosin-Rammler ($d_{min}=0.004\text{mm}$ $d_{max}=0.2\text{mm}$).
Contenuto d'acqua dello slurry: 47 % in massa.
Portata vapore propellente: 110 kg/h a 474 K.
Pressione operativa: 400 Kpa.
Parete: T=1600 K uniforme.
Modello di devolatilizzazione: CPD.

5

Portata ricircolata: 2431 kg/h a 510 K (parzialmente swirlata).
Portata carbone: 254 kg/h (1.6 MW) Rosin-Rammler ($d_{min}=0.004\text{mm}$ $d_{max}=0.2\text{mm}$).
Contenuto d'acqua dello slurry: 47 % in massa.
Portata vapore propellente: 110 kg/h a 474 K.
Pressione operativa: 400 Kpa.
Parete: T=1600 K uniforme.
Modello di devolatilizzazione: FGDVC.

6

Portata ricircolata: 3740 kg/h a 800 K (parzialmente swirlata).
Portata carbone: 254 kg/h (1.6 MW) Rosin-Rammler ($d_{min}=0.004\text{mm}$ $d_{max}=0.2\text{mm}$).
Contenuto d'acqua dello slurry: 47 % in massa.
Portata vapore propellente: 110 kg/h a 474 K.
Pressione operativa: 400 Kpa.
Parete: T=1450 K uniforme.
Modello di devolatilizzazione: FGDVC.

Sulla scorta dei risultati ricavati nei precedenti paragrafi, relativi alla determinazione delle costanti cinetiche legate al modello di devolatilizzazione FGDVC, si è proceduto nel confrontare i risultati delle simulazioni FLUENT, ottenute con i modelli FGDVC e CPD (casi 1, 2, 3 e 4).

Cominciamo nell'esaminare l'evoluzione nel tempo delle particelle, per 5 diametri campione, in termini di riduzione di massa. Le curve riportate nelle figure 23 e 24, che fanno

riferimento a casi 1 e 2 di simulazione con granulometria del carbone più grossa, descrivono l'andamento nel tempo della riduzione della massa della particella rispetto a quella iniziale. Il primo salto che si rileva dall'analisi è rappresentativo della perdita del contenuto d'acqua della particella. Si ricorda che da una analisi preliminare è risultato che, per il salto di pressione in gioco, il contenuto d'acqua dello slurry si separa immediatamente dal carbone, che rimane impregnato dell'acqua contenuta nei pori. La seconda e più veloce riduzione di massa è ovviamente dovuta al rilascio dei volatili. La velocità di rilascio dell'acqua e dei volatili è decrescente all'aumentare del diametro iniziale, come si nota dalla diversa pendenza delle curve, visto che la velocità di riscaldamento è inferiore per le particelle più grandi e per lo stesso motivo il rilascio comincia prima. L'ultimo tratto delle curve si riferisce alla combustione superficiale delle particelle. Dal confronto delle figure 23 e 24 si può notare come non ci siano differenze sostanziali tra i risultati predetti utilizzando il modello FGDVC rispetto al modello CPD. Per ciascun diametro abbiamo riportato 5 curve, relative a 5 traiettorie differenti. Dato che dall'ingresso in poi il getto si apre e ciascuna particella segue una traiettoria differente, incontrando zone a temperatura diversa, esiste qualche piccola differenza tra le curve di uno stesso diametro iniziale, tanto più accentuata quanto più grande è la particella (ciò è sempre legato alla velocità di riscaldamento diversa che, essendo relativamente più elevata nel caso delle particelle piccole, rende meno accentuato tale effetto).

Nelle figure 25 e 26 è stata invece effettuata la stessa analisi per i casi 3 e 4, in cui si è utilizzata una granulometria più fine. Come si può notare esiste una differenza più accentuata tra i risultati predetti da usando FGDVC e CPD per la devolatilizzazione. In particolare nel primo caso si ottiene una velocità di rilascio volatili un po' più bassa che nel secondo. Peraltro, trattandosi di fenomeni comunque molto rapidi, gli effetti di queste differenze non sono apprezzabili per ciò che riguarda il comportamento complessivo del reattore, come si può evincere dall'esame dei campi termici e del radicale OH (fig. 27-30). Ed è proprio grazie alle velocità di riscaldamento più elevate se si verificano anche degli anticipi dei fenomeni di rilascio delle particelle grandi, che in qualche caso possono trovarsi ad attraversare zone un po' più calde, rispetto alle piccole.

Per ciò che riguarda la combustione superficiale, si può vedere come (fig. 23, 24), nel caso si utilizzi una granulometria più grossa, le particelle più grandi, approssimativamente aventi un diametro iniziale superiore a 0.35mm, non dispongano di un tempo sufficiente per bruciare prima di impattare sulle pareti o essere trascinate via al camino. Nel caso invece si utilizzi una granulometria più fine (fig. 25, 26) tutte le particelle riescono a bruciare rapidamente per poi ricircolare nel reattore sottoforma di ceneri. Questo lo si evince anche osservando le traiettorie. Nel caso a grana grossa (fig. 34-38), per diametri iniziali superiori a 0.35mm circa, le traiettorie non risentono quasi più dell'effetto di trascinamento della corrente gassosa, e percorrono indisturbate la propria

traiettoria iniziale, finendo per impattare sulla parete frontale del reattore o depositandosi sul fondo dello stesso. Per diametri iniziali inferiori invece, si vede chiaramente l'effetto di trascinarsi della corrente gassosa, che porta le particelle divenute ormai leggerissime a ricircolare verso la lancia di ingresso e poi ad essere espulse al camino. Per il caso a grana fine (fig. 39-43) tutte le particelle, dalle più piccole alle più grandi, le quali possiedono comunque un diametro iniziale inferiore a 0.35mm, si consumano rapidamente nel tratto rettilineo iniziale e pertanto vengono ben presto trascinate dal flusso gassoso.

Gli altri due casi esaminati riguardano la valutazione dell'effetto di un incremento della portata e della temperatura dei gas esausti riciccolati. Il reattore ISOTHERM in oggetto è stato progettato per funzionare in regime di combustione mild, come si è più volte detto. In effetti trattandosi di combustibile solido riesce difficile immaginare una combustione di questo tipo almeno nel senso stretto del termine, non fosse altro perché nella fase di combustione superficiale le particelle bruciano puntualmente non potendo ovviamente mescolarsi omogeneamente con la fase gassosa come avviene per combustibili gassosi. Inoltre le campagne sperimentali condotte fino ad ora e di cui sia ha notizia, sembra siano state realizzate per portate e temperature dei gas esausti riciccolati molto basse, con fattore di ricircolo ($\text{portata gas esausti}/(\text{portata combustibile}+\text{ossigeno})$) di circa 1, molto inferiore a quanto sarebbe necessario per un regime mild. Per questi motivi si è voluto valutare l'effetto di un incremento di temperatura e portata.

Già nel caso contrassegnato con il numero 5, in cui si è adottata una portata di gas riciccolati maggiore del 30% (fattore di ricircolo circa 1.5) ed alla stessa temperatura, si può notare una maggiore uniformizzazione del campo termico (fig. 44) rispetto ai casi precedentemente illustrati. Comunque le nuove condizioni impostate risultano ancora insufficienti ad una completa omogeneizzazione e delocalizzazione delle reazioni chimiche, come si osserva dalla figura 46, in cui la presenza del radicale OH è limitata principalmente ad una zona molto ristretta. Se invece si raddoppia la portata di gas esausti (fattore di ricircolo circa 2.5) e se ne incrementa la temperatura a 800K, come provato nel caso 6, la situazione evolve nettamente verso il regime mild. Analizzando infatti le figure 45 e 47, si nota come si riesca ad ottenere in queste condizioni delle distribuzioni di temperatura e di OH davvero molto uniformi ed assenza di fronte di fiamma.

In realtà anche i casi 1 e 2 restituivano dei campi anch'essi "abbastanza mild". La ragione però risiede nel fatto che, avendo utilizzato una granulometria del carbone grossolana, si registrava un ritardo maggiore nei fenomeni di riscaldamento della particella, rilascio volatili e combustione superficiale, a spese però di una combustione incompleta.

È stato fatto infine qualche confronto sugli SO_x prodotti sulla base dei modelli descritti nel precedente report. Lo zolfo contenuto nel carbone, durante la combustione, viene in parte rilasciato

con i volatili ed in parte rimane nel char per poi ossidarsi durante la combustione eterogenea. Nel primo caso di solito si immagina che lo zolfo venga rilasciato come H_2S , mentre nel secondo come SO_2 . Le velocità di rilascio dei due composti in fase gassosa sono assunte uguali a quelle di rilascio dei volatili e di combustione del char, rispettivamente. Questi composti reagiscono poi ulteriormente in fase gassosa, secondo un complesso meccanismo cinetico. Nelle figure 47-50 sono riportati alcuni risultati. Non si evidenziano differenze tra i dati predetti utilizzando i modelli CPD o FGDVC (fig. 47-48). Inoltre non sembra esserci una correlazione diretta tra quantità di SO_x emessa e granulometria del carbone, portata e temperatura dei gas ricircolati, e che quindi sostanzialmente dipende dalla quantità di zolfo inizialmente presente. Nei casi esaminati le emissioni si attestano intorno a 35-70 gSO_x/kg carbone.

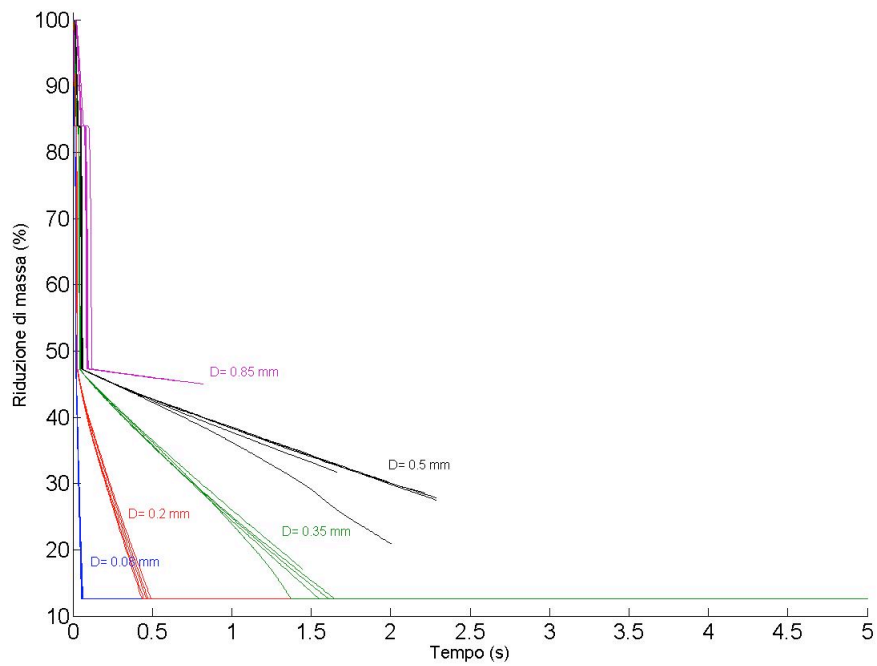
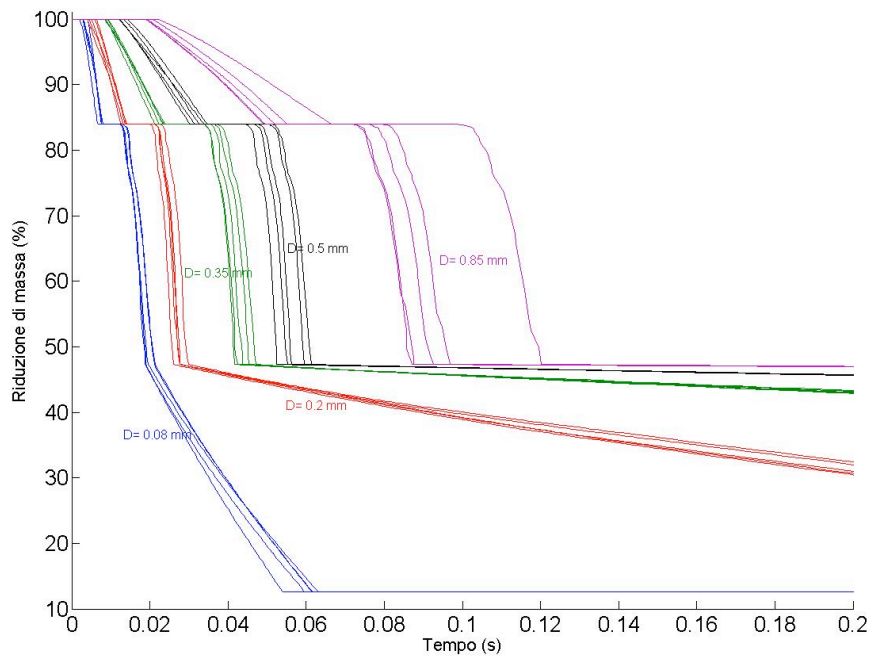


Fig. 23 Riduzione di massa delle particelle durante la fase di rilascio dell'acqua, del rilascio dei volatili e della combustione superficiale. Modello CPD. Granulometria grossa.

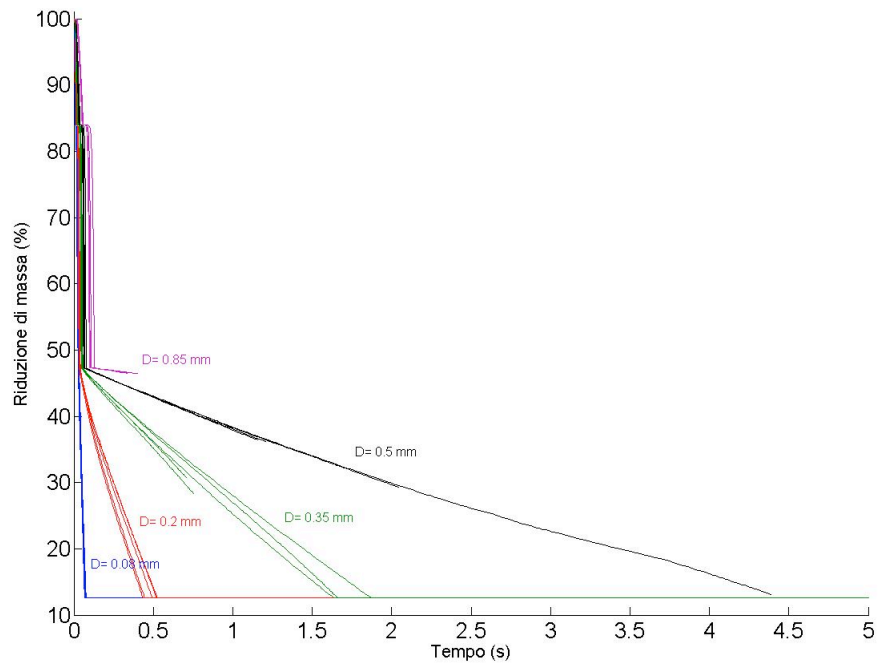
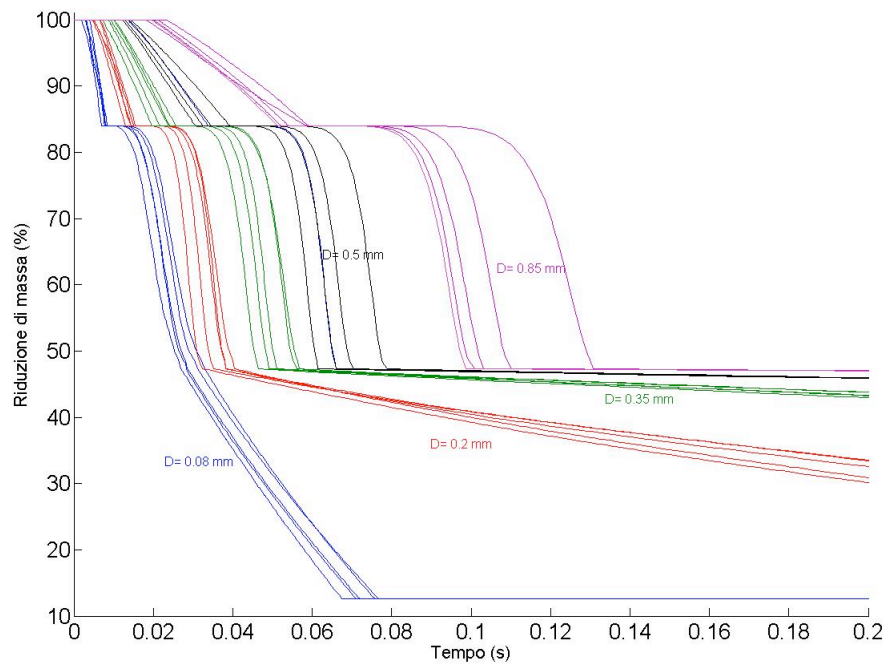


Fig. 24 Riduzione di massa delle particelle durante la fase di rilascio dell'acqua, del rilascio dei volatili e della combustione superficiale. Modello FGDVC. Granulometria grossa.

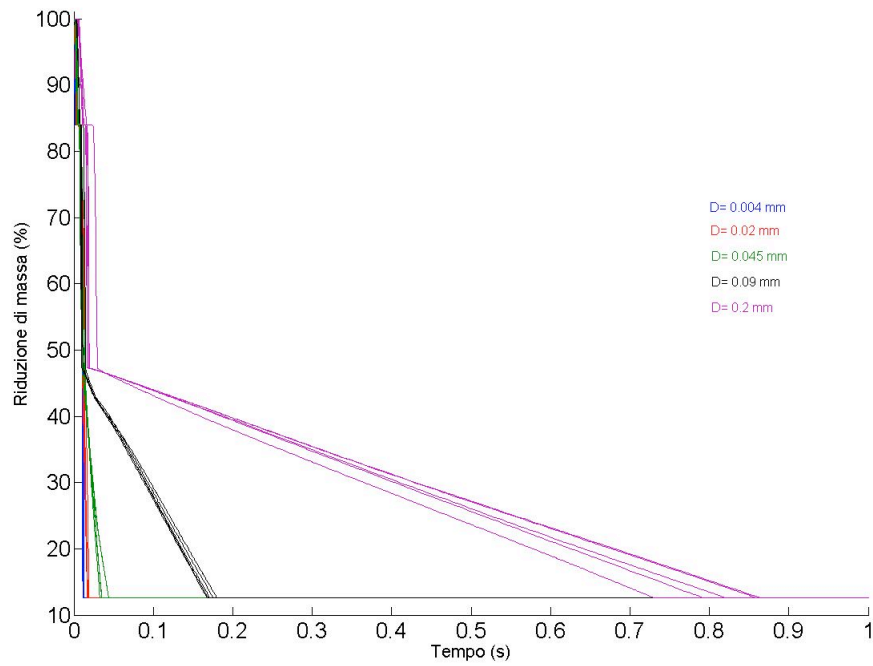
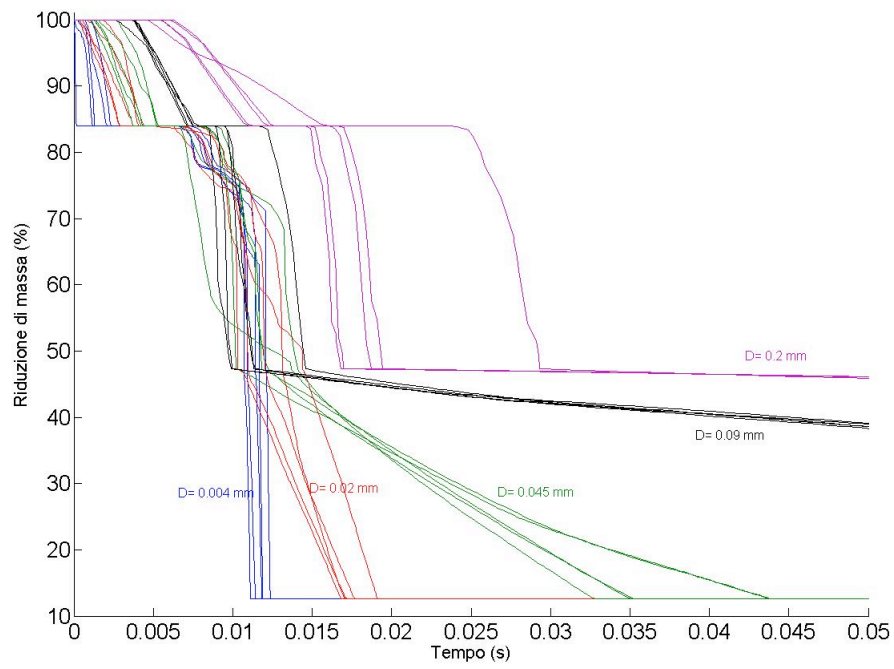


Fig. 25 Riduzione di massa delle particelle durante la fase di rilascio dell'acqua, del rilascio dei volatili e della combustione superficiale. Modello CPD. Granulometria fine.

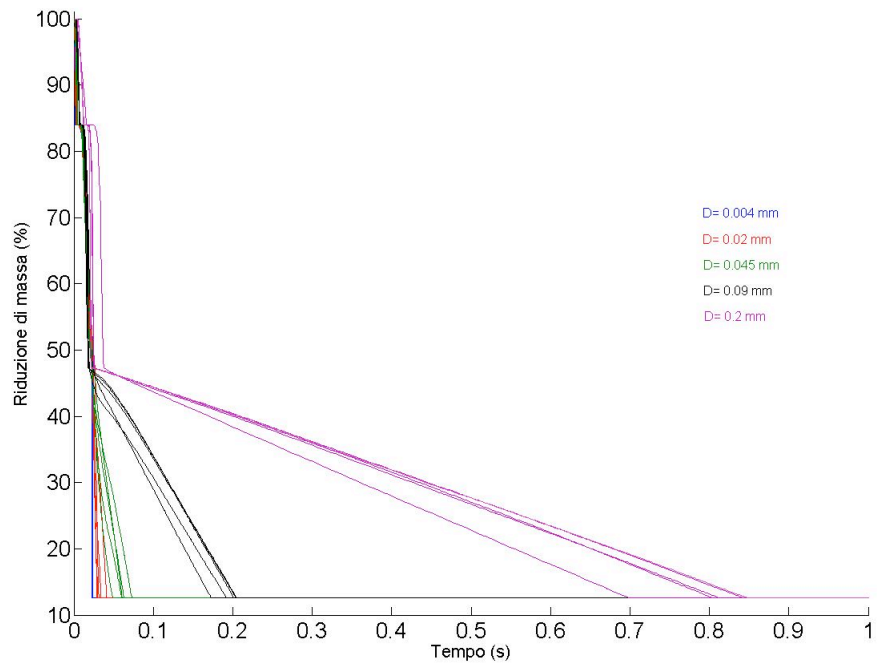
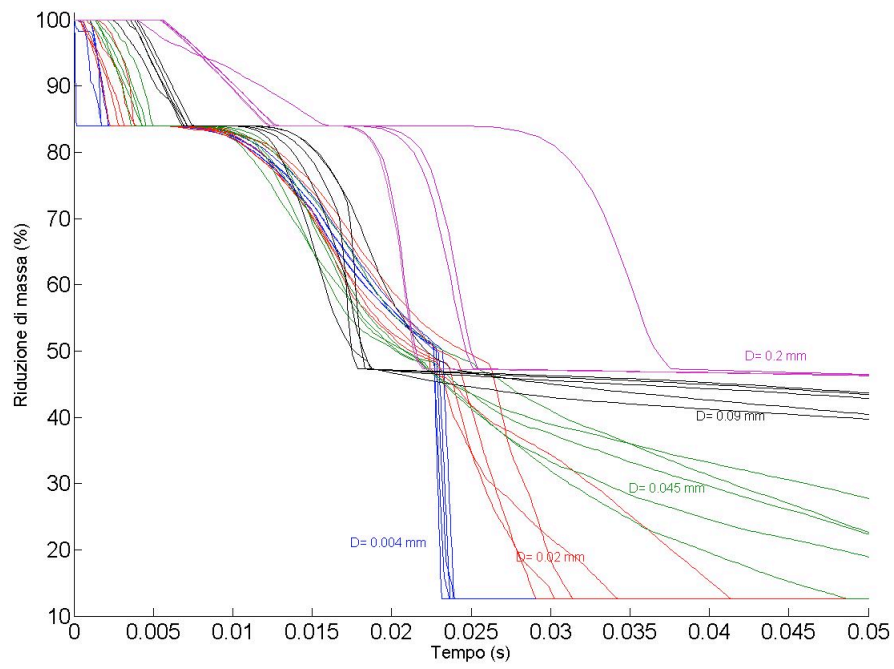


Fig. 26 Riduzione di massa delle particelle durante la fase di rilascio dell'acqua, del rilascio dei volatili e della combustione superficiale. Modello FGDVC. Granulometria fine.

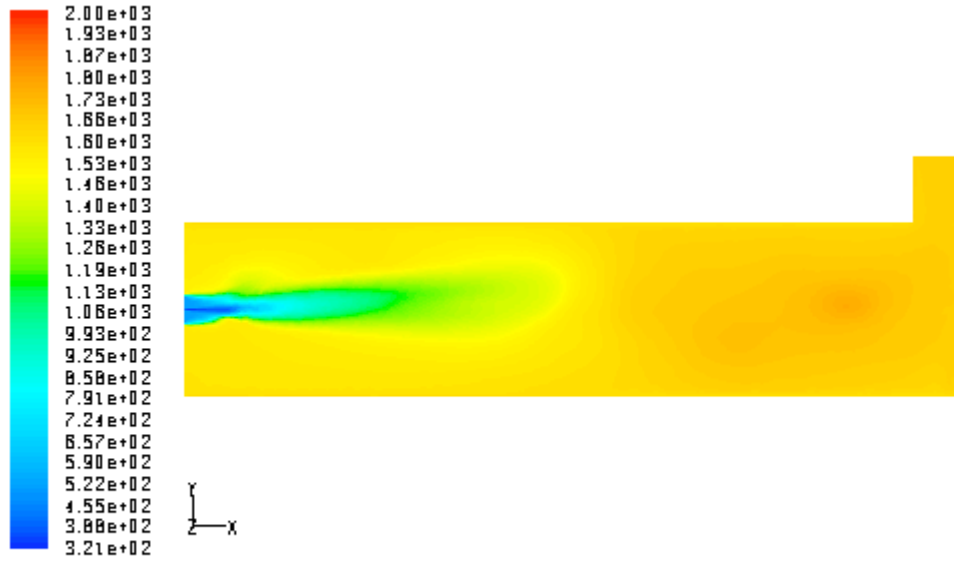


Fig. 27 Temperature (K). Modello FGDVC. Granulometria grossa.

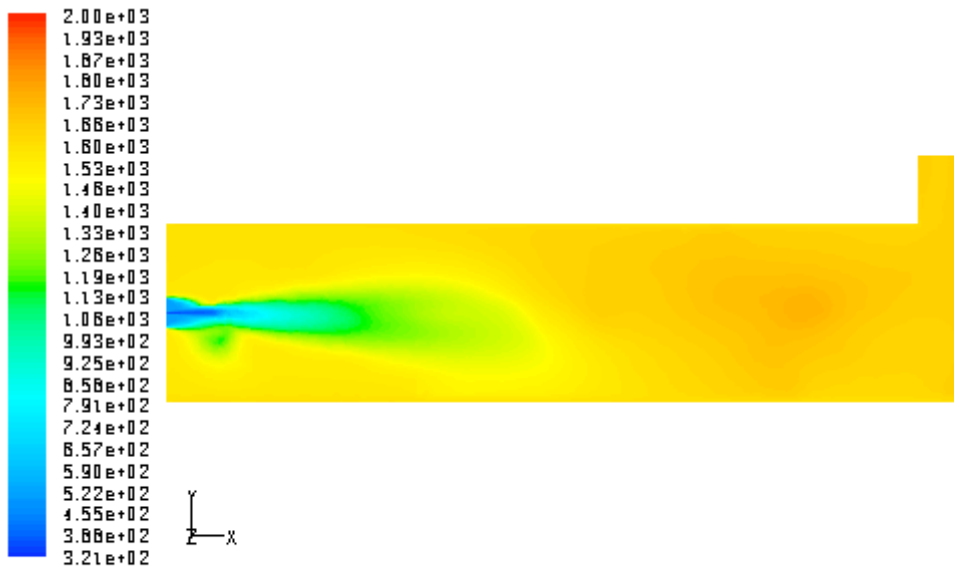


Fig. 28 Temperature (K). Modello CPD. Granulometria grossa.

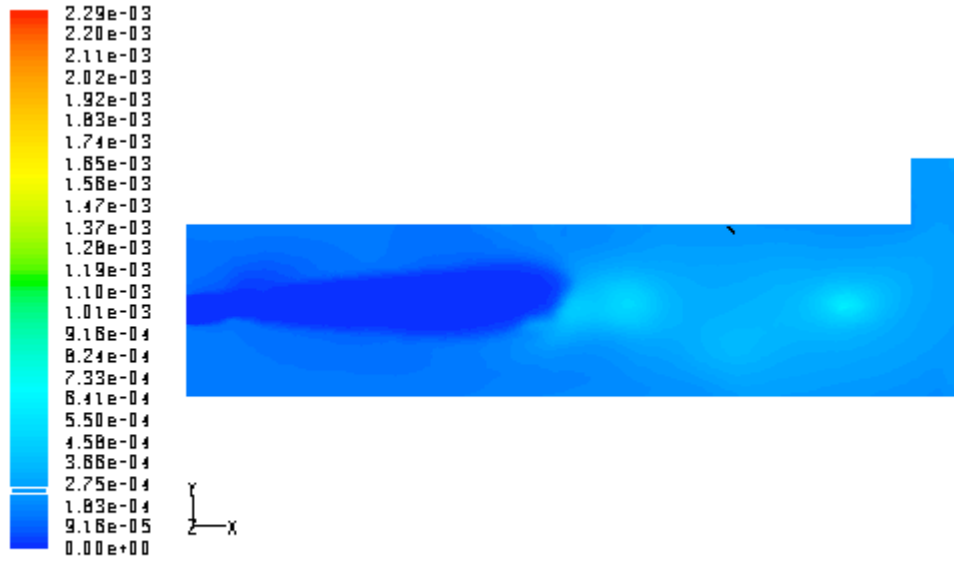


Fig. 29 Frazione di massa di OH. Modello FGDVC. Granulometria grossa.

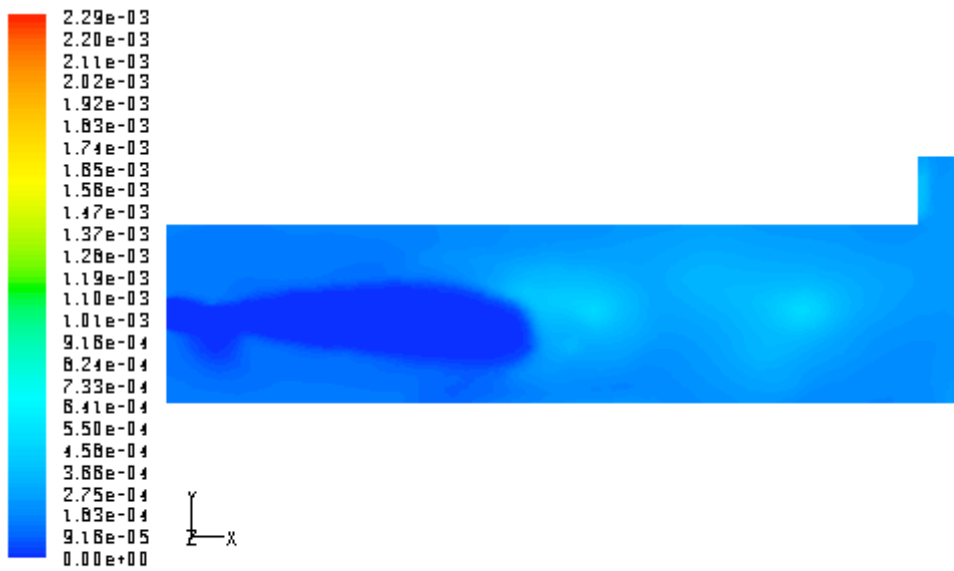


Fig. 30 Frazione di massa di OH. Modello CPD. Granulometria grossa.

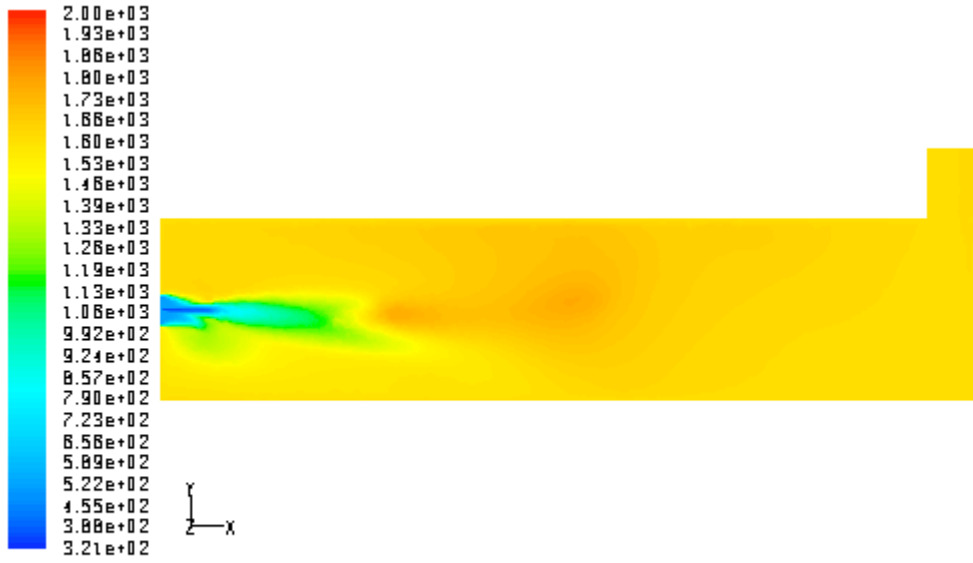


Fig. 31 Temperature (K). Modello FGDVC. Granulometria fine.

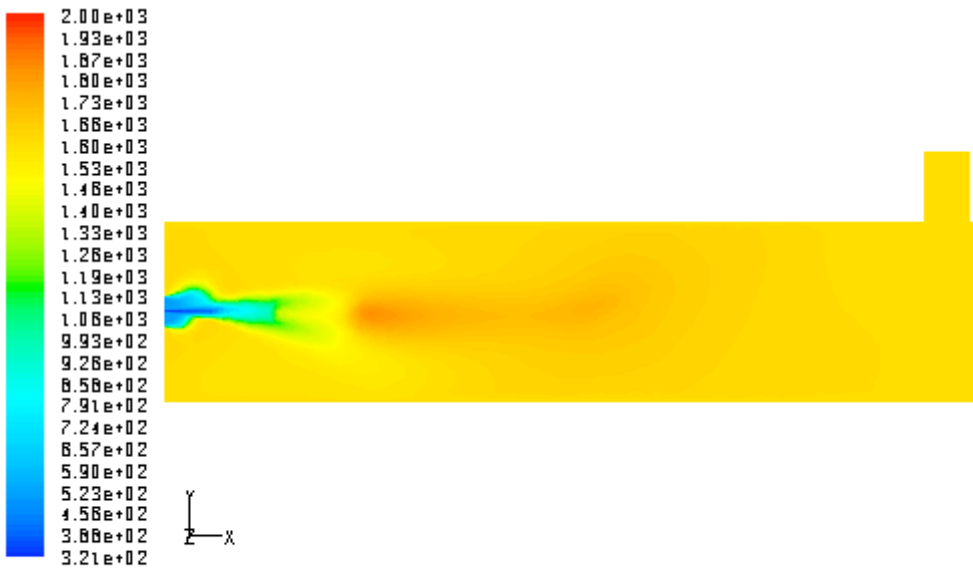


Fig. 31 Temperature (K). Modello CPD. Granulometria fine.

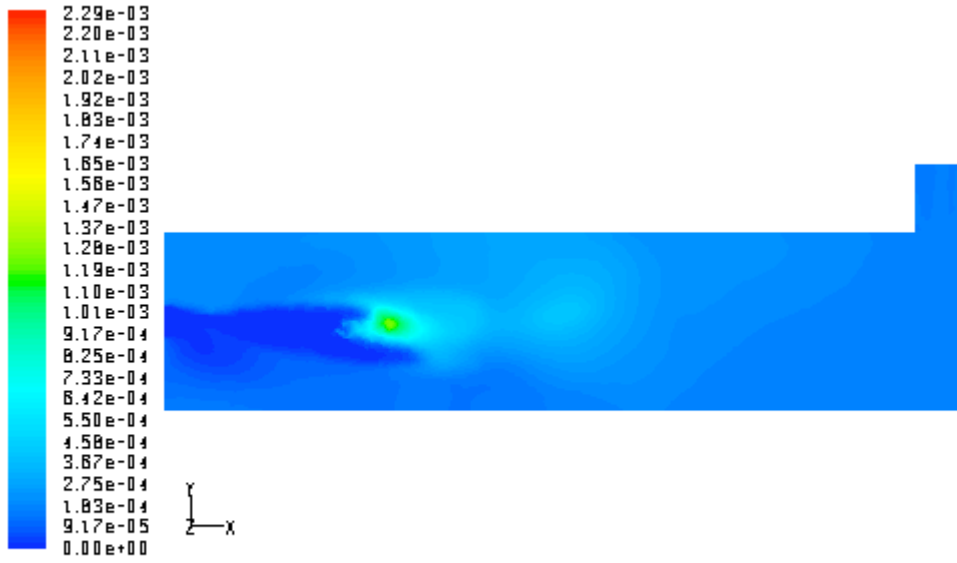


Fig. 32 Frazione di massa di OH. Modello FGDVC. Granulometria fine.

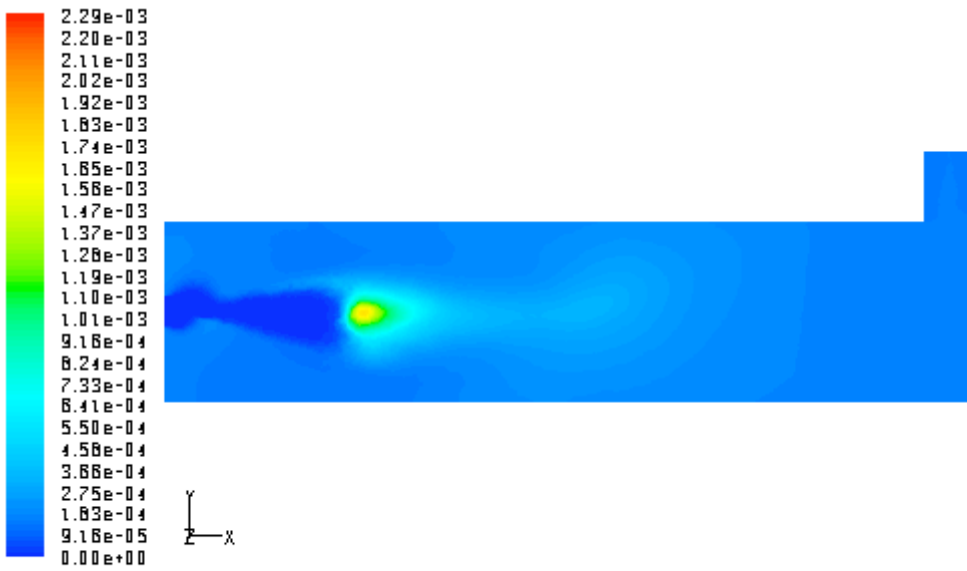


Fig. 33 Frazione di massa di OH. Modello CPD. Granulometria fine.

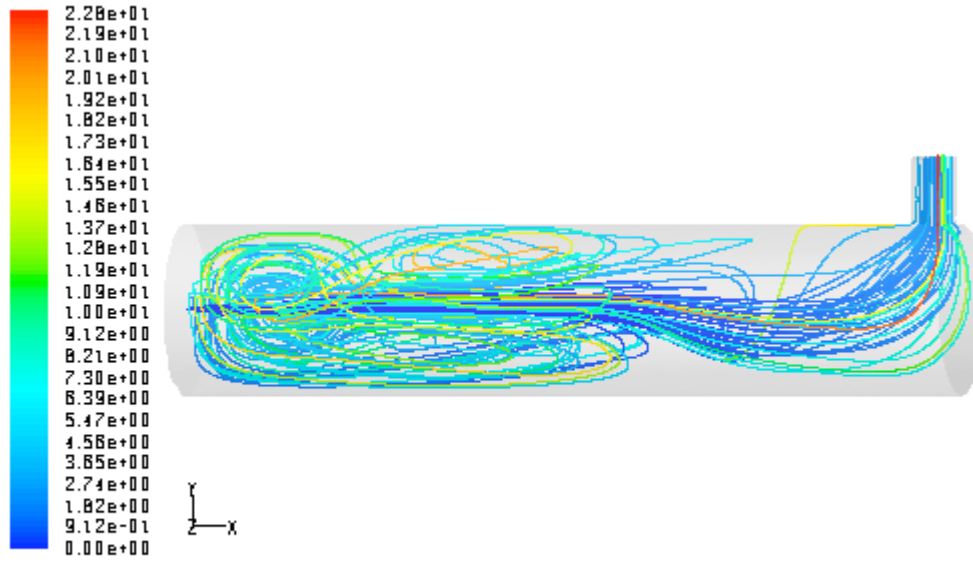


Fig. 34 Traiettorie delle particelle colorate con il tempo di residenza (s). Diametro iniziale 0.08mm. Granulometria grossa.

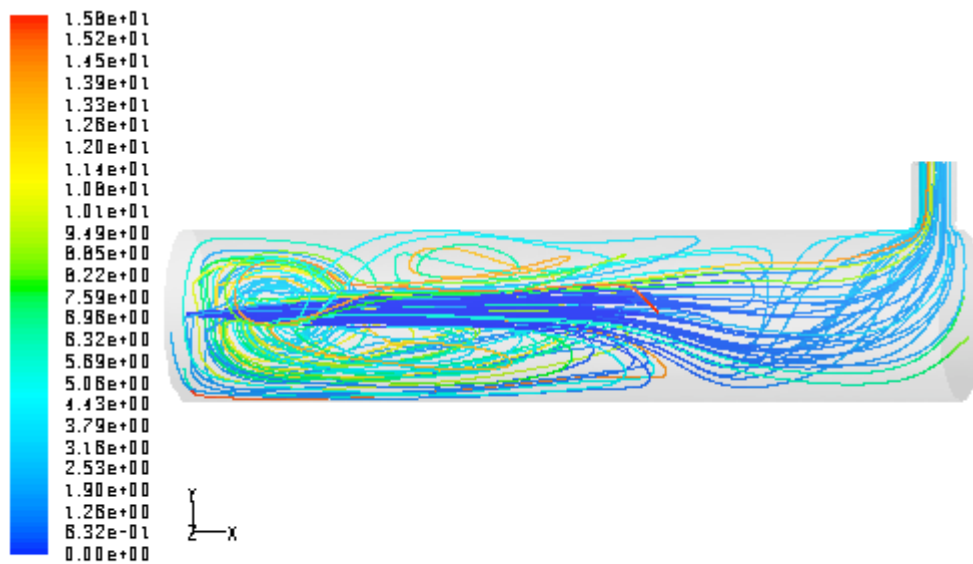


Fig. 35 Traiettorie delle particelle colorate con il tempo di residenza (s). Diametro iniziale 0.2mm. Granulometria grossa.

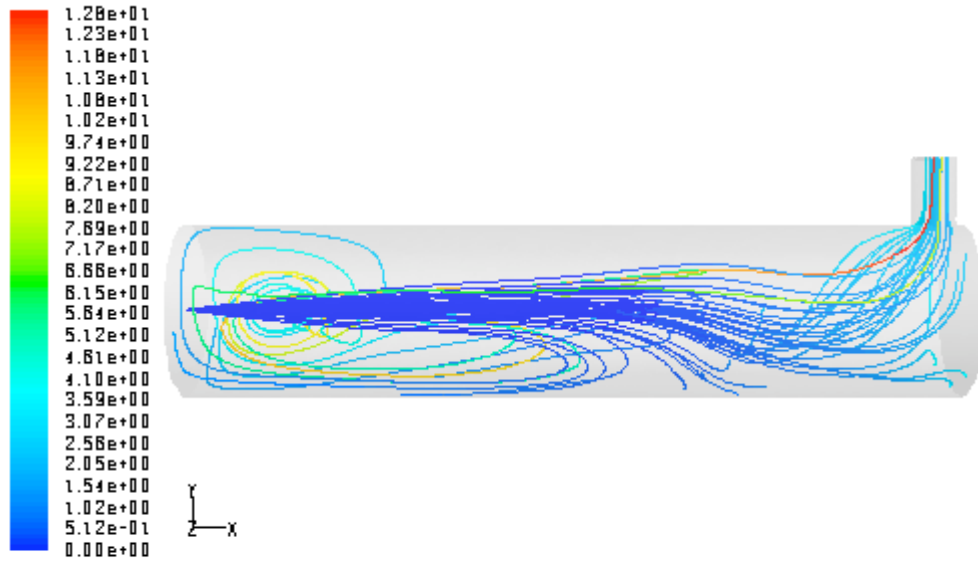


Fig. 36 Traiettorie delle particelle colorate con il tempo di residenza (s). Diametro iniziale 0.35mm. Granulometria grossa.

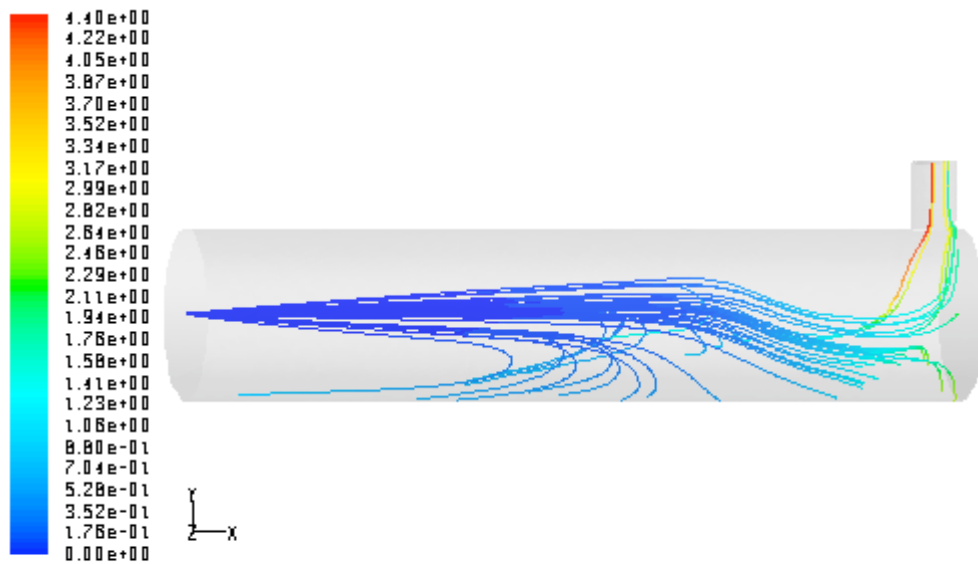


Fig. 37 Traiettorie delle particelle colorate con il tempo di residenza (s). Diametro iniziale 0.5mm. Granulometria grossa.

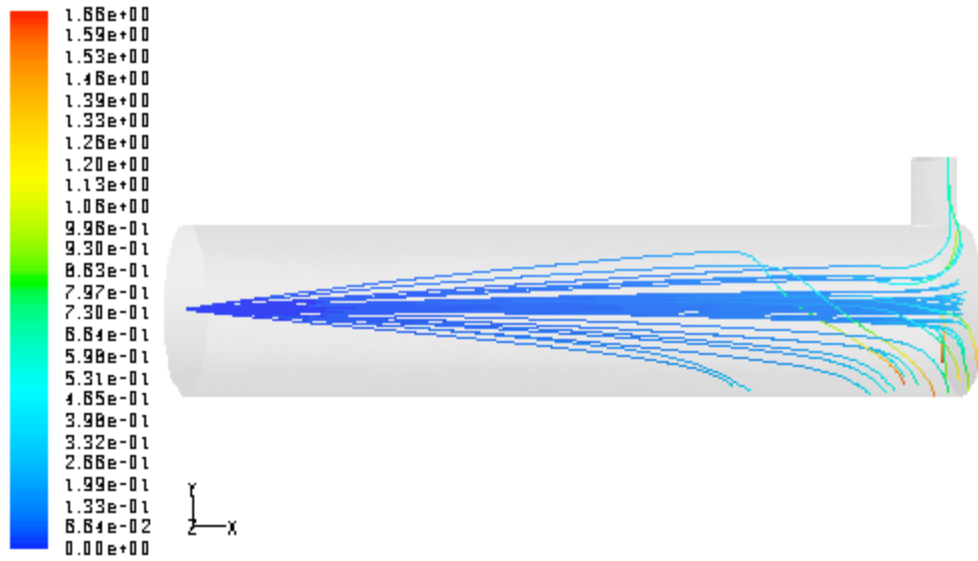


Fig. 38 Traiettorie delle particelle colorate con il tempo di residenza (s). Diametro iniziale 0.85mm. Granulometria grossa.

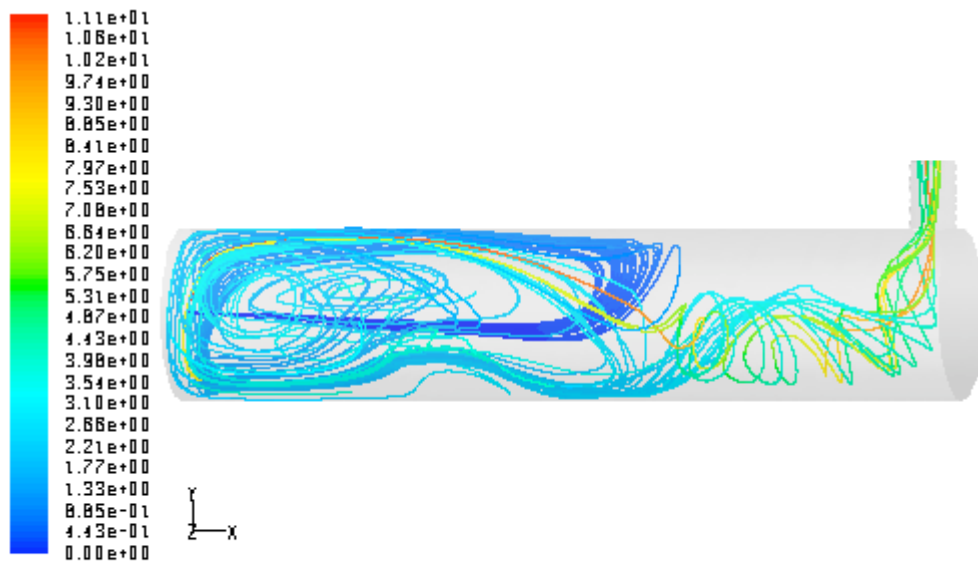


Fig. 39 Traiettorie delle particelle colorate con il tempo di residenza (s). Diametro iniziale 0.004mm. Granulometria fine.

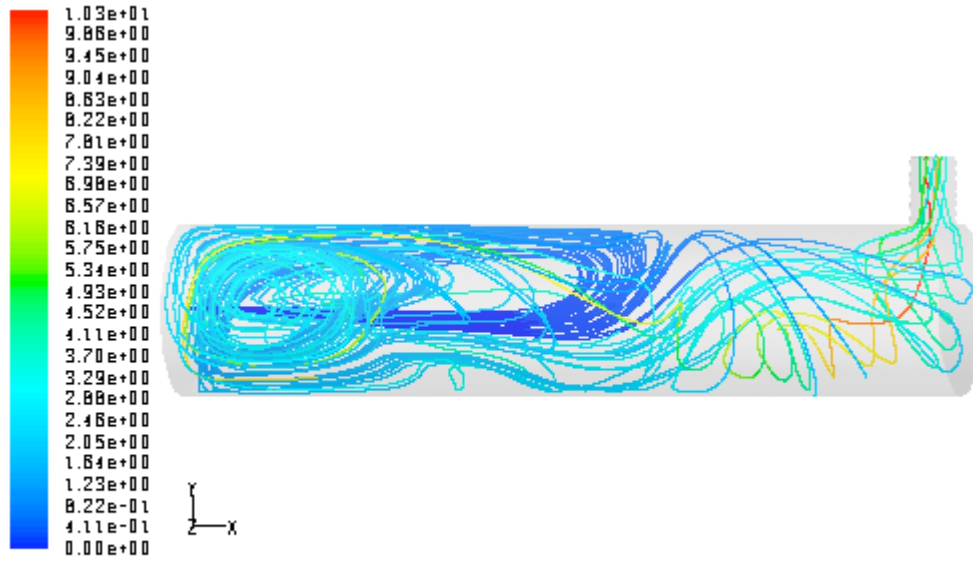


Fig. 40 Traiettorie delle particelle colorate con il tempo di residenza (s). Diametro iniziale 0.02mm. Granulometria fine.

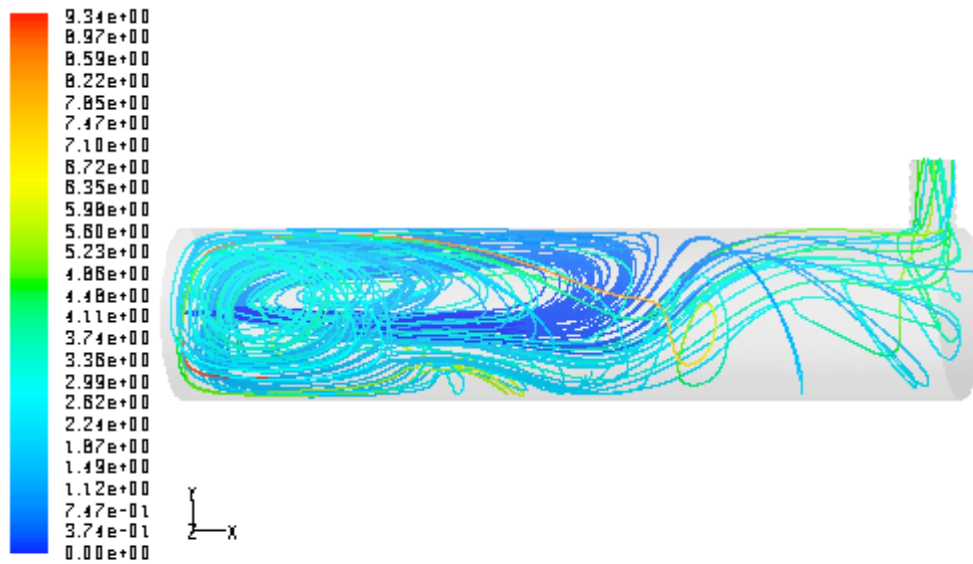


Fig. 41 Traiettorie delle particelle colorate con il tempo di residenza (s). Diametro iniziale 0.045mm. Granulometria fine.

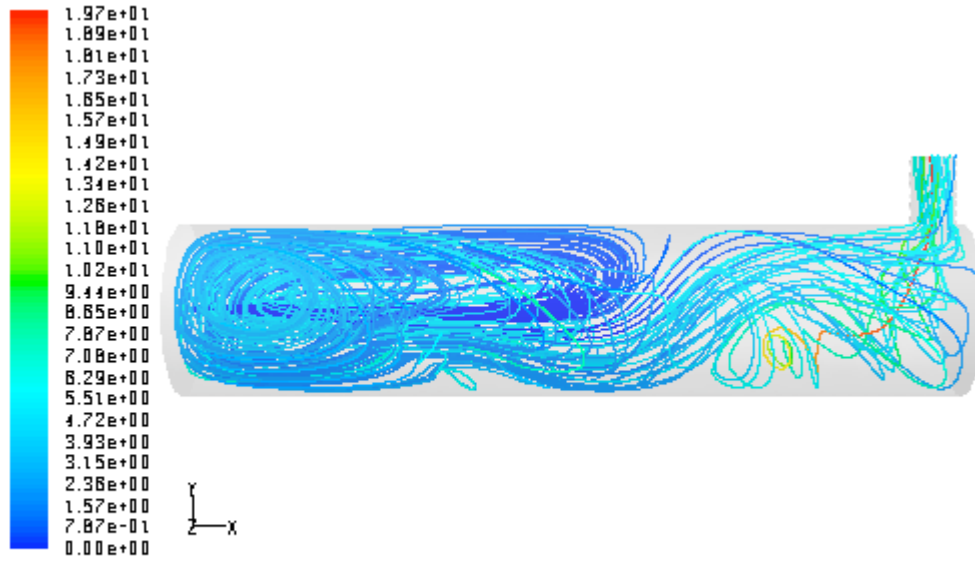


Fig. 42 Traiettorie delle particelle colorate con il tempo di residenza (s). Diametro iniziale 0.09mm. Granulometria fine.

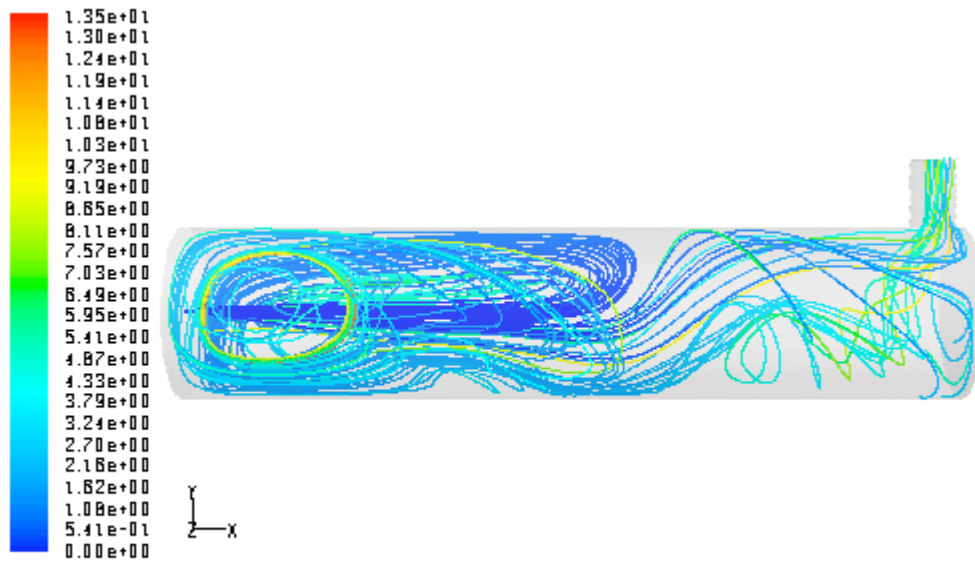


Fig. 43 Traiettorie delle particelle colorate con il tempo di residenza (s). Diametro iniziale 0.2mm. Granulometria fine.

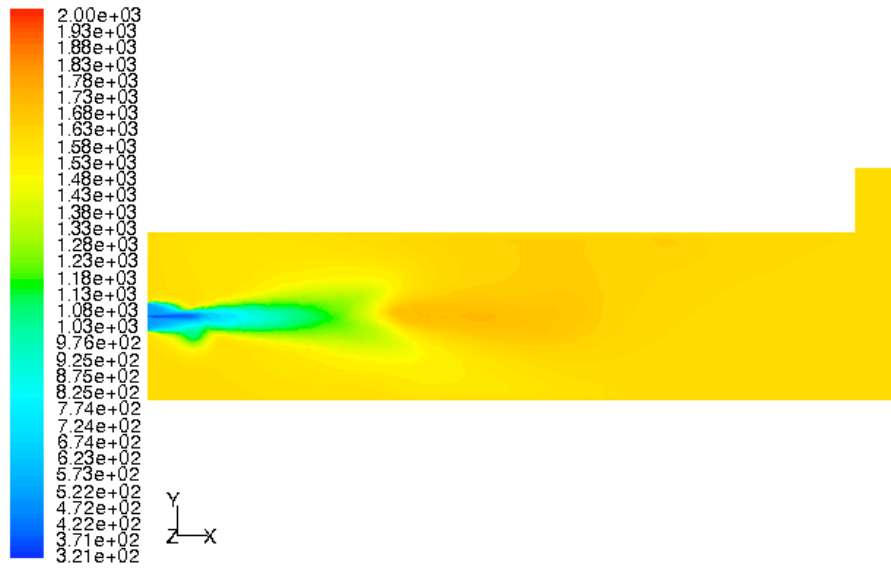


Fig. 44 Temperature (K). Incremento della portata dei gas riciccolati del 30%. Granulometria fine. Modello FGDCV.

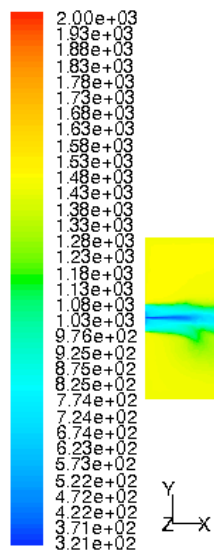


Fig. 45 Temperature (K). Incremento della portata dei gas riciccolati del 100% e della temperatura a 800K. Granulometria fine. Modello FGDCV.

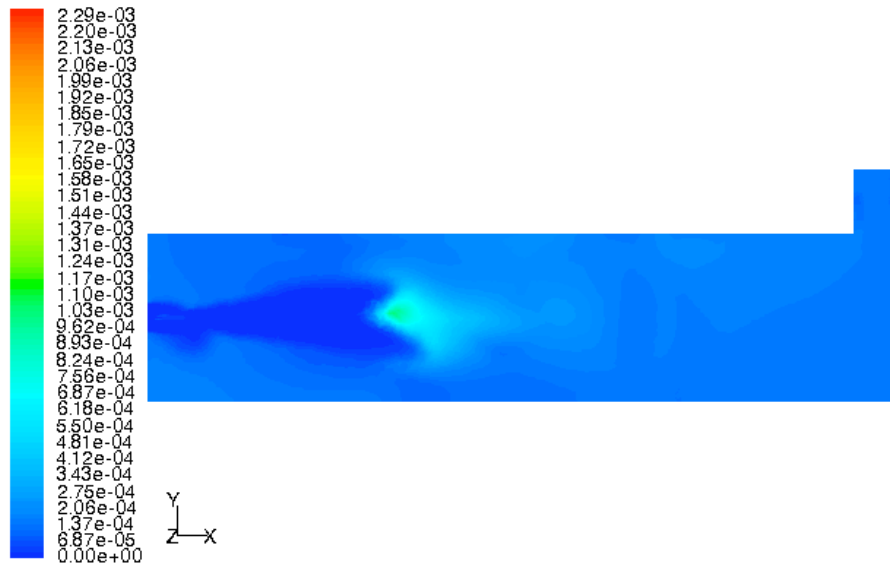


Fig. 46 Frazione di massa di OH. Incremento della portata dei gas riciccolati del 30%. Granulometria fine. Modello FGDCV.

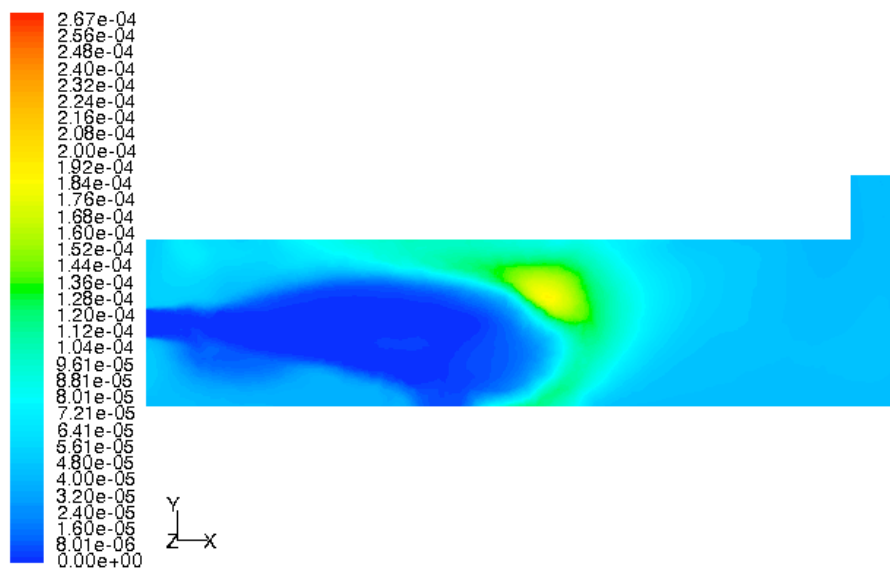


Fig. 46 Frazione di massa di OH. Incremento della portata dei gas riciccolati del 100% e della temperatura a 800K. Granulometria fine. Modello FGDCV.

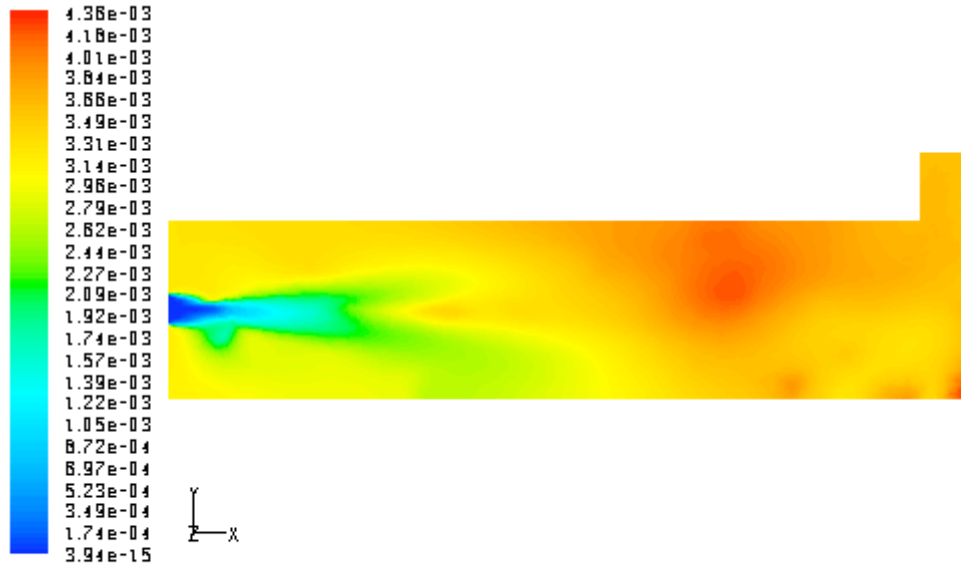


Fig. 47 Frazione di massa di SO_x . Granulometria grossa. Modello CPD.

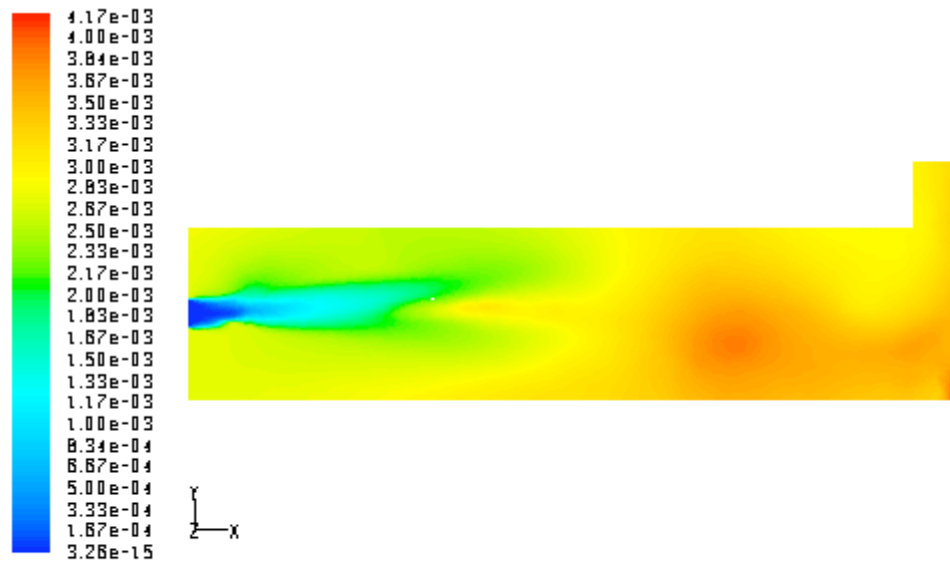


Fig. 48 Frazione di massa di SO_x . Granulometria grossa. Modello FGDVC.

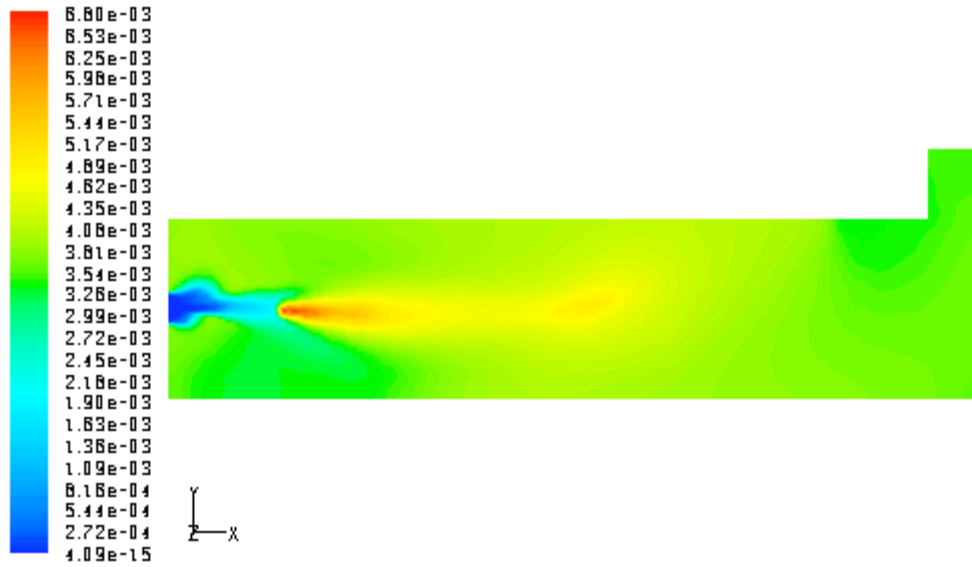


Fig. 49 Frazione di massa di SO_x . Granulometria fine. Modello CPD.

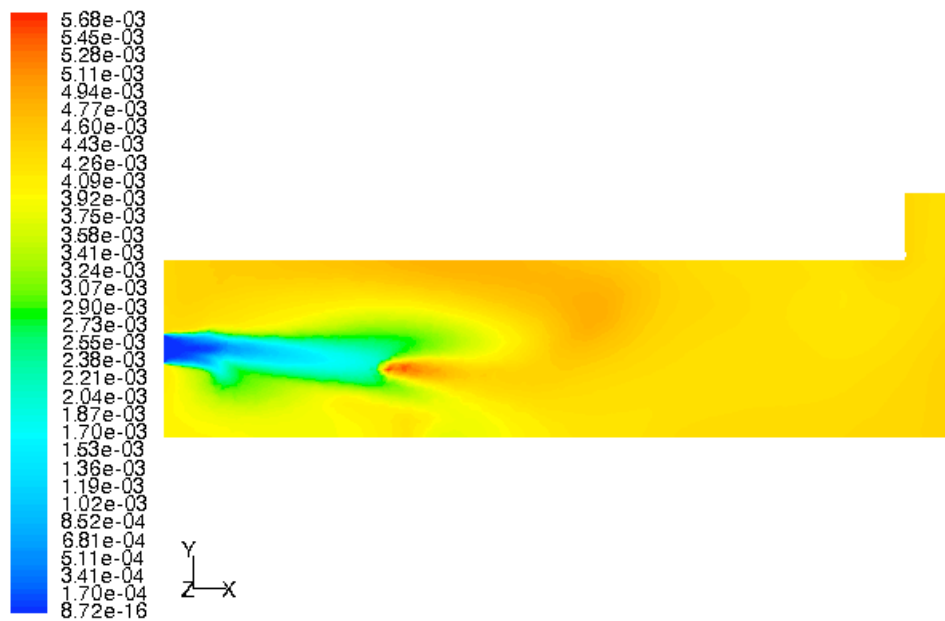


Fig. 50 Frazione di massa di SO_x . Incremento della portata dei gas riciclati del 100% e della temperatura a 800K. Granulometria fine. Modello FGDVC.