



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Produzione dei prodotti di devolatilizzazione del carbone e individuazione del modello cinetico ottimale in oxy-combustione flameless

*Benedetta de Caprariis, Giuseppe Liuzzo, Nicola Verdone*



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

PRODUZIONE DEI PRODOTTI DI DEVOLATILIZZAZIONE DEL CARBONE E INDIVIDUAZIONE  
DEL MODELLO CINETICO OTTIMALE IN OXY-COMBUSTIONE FLAMELESS

Benedetta de Caprariis, Giuseppe Liuzzo, Nicola Verdone (Università degli Studi di Roma "La Sapienza" – Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente)

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

DIPARTIMENTO



**SAPIENZA** DI AMBIENTE  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**ACCORDO DI PROGRAMMA**

**MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - ENEA**

**ATTIVITÀ DI RICERCA E SVILUPPO DI INTERESSE GENERALE  
PER IL SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE**

**PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE SECONDA ANNUALITÀ**

*Tema di ricerca 5.2.5.2 : Tecnologie innovative che consentono la riduzione dei costi di  
investimento nelle centrali a polverino di carbone*

**RAPPORTO TECNICO**

**Produzione dei prodotti di devolatilizzazione del carbone e  
individuazione del modello cinetico ottimale in oxy-combustione  
flameless**

**Benedetta de Caprariis, Giuseppe Liuzzo, Nicola Verdone**

**Roma, 22/09/2010**

## INDICE

1. INTRODUZIONE.....	<b>Errore. Il segnalibro non è definito.</b>
2. IL CARBONE: LA COMBUSTIONE E LE NUOVE TECNOLOGIE.....	<u>4</u>
3. STUDIO DEL PROCESSO DI DEVOLATILIZZAZIONE DEL CARBONE.....	<u>19</u>
4. MODELLAZIONE CFD DEL PROCESSO DI COMBUSTIONE.....	<u>49</u>
5. CONCLUSIONI.....	<u>74</u>
6. <u>APPENDICE A.....</u>	<u>77</u>
7. <u>BIBLIOGRAFIA.....</u>	<u>81</u>

## 1. INTRODUZIONE

L'argomento di questo rapporto tecnico vuole essere un contributo alla ricerca di configurazioni e condizioni operative ottimali di combustori destinati alla produzione di energia pulita da carbone.

Nel lavoro è stato studiato il processo di ossi-combustione di uno slurry di carbone in un combustore funzionante in pressione e in condizioni flameless. Nel processo di ossi-combustione si utilizza come miscela comburente aria arricchita con ossigeno e parte dei fumi riciccolati. Questa soluzione permette di ottenere in uscita anidride carbonica concentrata che, quindi, risulterà essere più semplice da separare e smaltire. Inoltre, essendo nella miscela comburente estremamente limitato il tenore di azoto, si prevede una drastica riduzione degli  $\text{NO}_x$  in uscita, rispetto ai processi di combustione convenzionali. Oggetto di questo studio è stato lo sviluppo di un modello CFD che descrivesse in maniera accurata il funzionamento del combustore del processo Isotherm PWR, finalizzandolo in particolare alla definizione dei parametri operativi ottimali, in vista di possibili scale-up a taglie più elevate.

Lo studio ha riguardato essenzialmente lo sviluppo e l'utilizzo di modelli di predizione quantitativa dei composti che si sviluppano in questa prima fase della combustione e che ne condizionano gli stadi successivi in fase gassosa in modalità di combustione flameless con ossigeno, in un'atmosfera ricca di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  assicurata dal ricircolo di parte dei prodotti del processo di combustione.

Il lavoro è suddiviso in due parti. Nella prima viene descritto il fenomeno della combustione del carbone, con particolare attenzione al processo di devolatilizzazione. Questa è una fase molto importante della combustione, durante la quale vengono rilasciate le sostanze volatili che, ossidandosi, sviluppano calore e permettono la successiva combustione del solido. Si tratta di una fase complessa e di difficile modellazione. Per la sua descrizione sono stati sviluppati diversi modelli cinetici successivamente inseriti nel modello dell'intero processo, sviluppato in ambiente Ansys Fluent<sup>TM</sup>. La devolatilizzazione è stata simulata mediante software (FG-DVC) poiché non si avevano a disposizione dati sperimentali riguardanti questo fenomeno con riferimento al particolare carbone utilizzato (Sulcis). Dai dati di devolatilizzazione simulati, è stato possibile ricavare i parametri cinetici relativamente ai tre meccanismi ipotizzati per la descrizione di questo fenomeno.

Nella seconda parte sono descritti i risultati ottenuti dalla simulazione CFD del processo di ossi-combustione con riferimento alle caratteristiche geometriche e operative del combustore selezionato. Poiché non è stato possibile validare i modelli cinetici della devolatilizzazione messi a punto sulla base di dati sperimentali ottenuti dal monitoraggio del funzionamento di questo combustore, è stato assunto come riferimento e simulato un processo di combustione descritto in letteratura, per il quale si aveva a disposizione una serie di dati sperimentali. È stato così possibile ottenere un primo confronto sull'affidabilità dei modelli sviluppati.

## 2. IL CARBONE: LA COMBUSTIONE E LE NUOVE TECNOLOGIE

Il carbone fa parte della famiglia dei combustibili fossili, termine con cui si intende qualsiasi sostanza costituita da resti vegetali più o meno fossilizzati attraverso un processo detto di carbonizzazione. Essa avviene per trasformazione di sostanze organiche originali (legno o altri vegetali) attraverso un processo inizialmente biochimico, che prosegue nel corso di millenni attraverso complesse trasformazioni provocate dall'intervento di fattori fisici, quali la pressione e la temperatura. Il carbone nasce attraverso una progressiva eliminazione, dai resti vegetali, di componenti come idrogeno e ossigeno, con un conseguente arricchimento indiretto di carbonio. Esistono diverse tipologie di carbone a seconda del loro contenuto in carbonio. Aumentando la percentuale di carbonio si passa dalle torbe alle ligniti, ai litantraci fino alle antraciti, nelle quali il contenuto di carbonio raggiunge il 95%. Queste ultime, avendo il più alto potere calorifico, costituiscono il tipo di carbone più pregiato. Le zone più favorevoli per la formazione di depositi organici vegetali sono le pianure costiere, le lagune, gli acquitrini delle alte latitudini, come in Russia, Canada, Nord Europa dove il clima freddo rallenta la decomposizione, ma anche regioni calde umide che favoriscono la crescita di vegetali. In Italia, l'unica risorsa carbonifera è concentrata in Sardegna, nel bacino del Sulcis. Si tratta però di combustibile di scarsa qualità, motivo per il quale, oltre che per ragioni economiche, il giacimento non viene sfruttato.

Il carbone contiene, oltre a carbonio, idrogeno e ossigeno, anche altri elementi, principalmente zolfo e azoto (Tabella 2.1). Al suo interno si trovano tracce di metalli che, non partecipando alla combustione, si ritrovano alla fine nelle ceneri insieme al materiale incombusto.

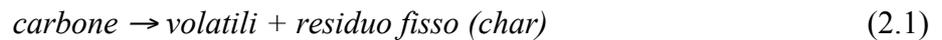
Tabella 2.1 – Composizione dei principali carboni fossili.

	% Carbonio	% Idrogeno	% Ossigeno	% Azoto	% Zolfo	PCI (kcal/kg)
Torba	55 – 60	5.5 – 6.5	30 – 40	1 – 1,5	0.2	3000 – 4500
Lignite	60 – 70	5 – 6	20 – 30	0.5 – 1.5	1 – 4	4000 – 6200
Litantrace	75 – 90	4.5 – 5.5	5 – 15	0.5 – 1.5	0.5 – 3.5	6800 – 9000
Antracite	90 – 95	2 – 3	2 – 3	0.1 – 0.5	0.5 – 2	8000 – 8500

Il processo di combustione del carbone consiste, come per gli altri combustibili fossili, nell'ossidazione del carbonio e dell'idrogeno da parte dell'ossigeno con produzione di anidride carbonica e vapore d'acqua. In realtà, la combustione del carbone avviene in maniera più complessa. Ciò è dovuto al fatto che il carbone contiene, al suo interno, sostanze volatili. Quando il combustibile viene immesso nella camera di combustione, dove si scalda fino a raggiungere alte temperature, subisce un processo di trasformazione, detto devolatilizzazione, durante il quale si liberano le sostanze volatili contenute. Dall'analisi immediata di questo combustibile si può valutare il contenuto del carbonio fisso, delle sostanze volatili, delle ceneri e dell'acqua presenti.

La combustione del carbone può essere schematizzata come un processo che si articola in tre fasi:

1. devolatilizzazione:



2. combustione in fase omogenea dei composti volatili:



3. combustione in fase eterogenea del char:



## 2.1 Le fasi principali della combustione del carbone

### 2.1.1 Il processo di devolatilizzazione

Obiettivo principale di questo studio è l'analisi della cinetica di devolatilizzazione del carbone, in modo tale da poter modellizzare in maniera quanto più accurata possibile l'intero processo di ossi-combustione. Nel prossimo capitolo sarà spiegato in dettaglio come è stato condotto lo studio sul carbone e verranno descritti gli strumenti utilizzati.

La devolatilizzazione del carbone consiste sostanzialmente nella pirolisi di questo combustibile, nel corso della quale si formano tre classi di prodotti: i gas leggeri, il tar e il char. I gas leggeri sono i primi a liberarsi e trascinano con sé anche il tar, definito come una frazione dei prodotti di pirolisi che si separa dalla rimanente frazione solida. Alla temperatura ambiente si presenterebbe in fase liquida ma, per via delle elevate temperature che si instaurano nella camera di combustione, si trova in fase vapore. Rimane il char, costituito da particelle sferoidali solide porose con un elevato contenuto di carbonio, quasi totalmente in forma aromatica o grafitica. Questo è l'ultimo prodotto a reagire.

La struttura chimica del carbone nella sua forma iniziale è descritta in Figura 2.1.

Come si può notare il carbone è una macromolecola reticolare, con rete formata da anelli aromatici fusi tra di loro in diversi gruppi, uniti da legami di vario tipo, alcuni dei quali deboli. Possono esistere inoltre 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 che può essere distinta in pirolisi primaria e secondaria.

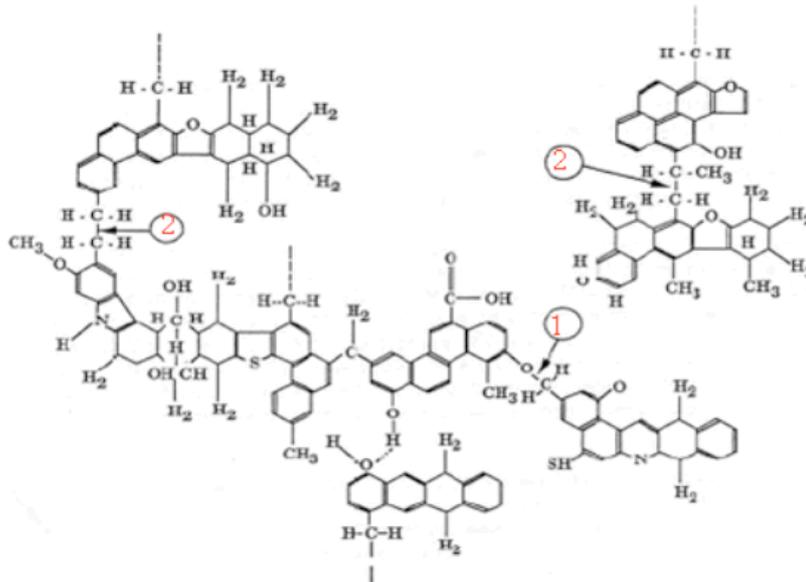


Figura 2.1 – Struttura chimica del carbone [1].

La pirolisi primaria avviene in un intervallo di temperatura compreso tra i 200 e gli 800 °C. La situazione che si viene a creare rispetto all'assetto iniziale del carbone è descritta nella Figura 2.2.

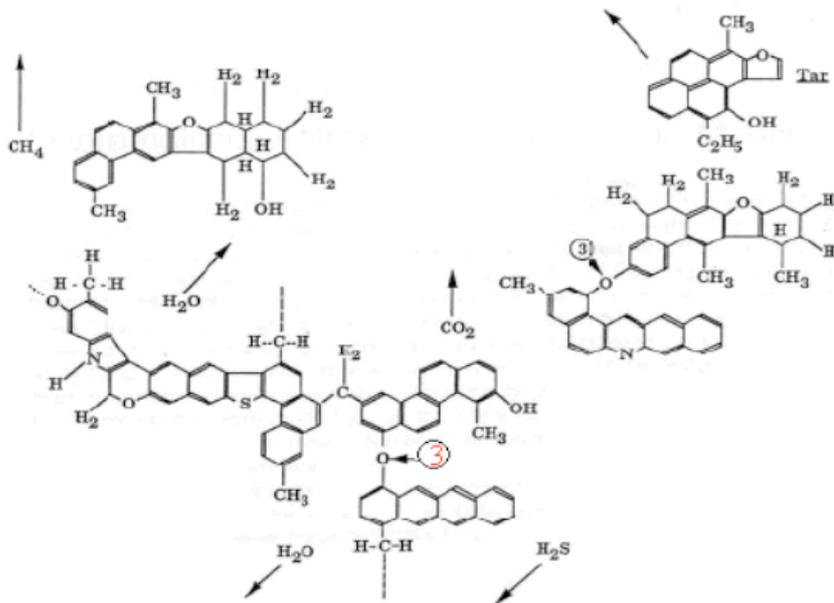


Figura 2.2 – Struttura del carbone durante la pirolisi primaria [1].

Nel corso di 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 della molecola di carbone, con produzione di frammenti dal peso molecolare inferiore che, se abbastanza leggeri, si liberano come tar. Essi sono in forma radicalica e, 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 (punto 2 in Figura 2.1) con formazione di due gruppi metile che estraggono gli atomi di idrogeno dalla catena aromatica vicina. Si ottiene così la formazione di metano;
- la decomposizione dei gruppi funzionali con formazione di gas leggeri. Si formano prevalentemente metano, 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 e uno carbossilico, con successiva formazione di un legame estere come evidenziato in Figura 2.2 con il numero 3. Nella Figura 2.3 si può notare il rilascio dei gas dalla particella; si tratta di un'immagine di una particella di carbone ottenuta con il microscopio a scansione elettronica (SEM) durante la fase devolatizzazione.

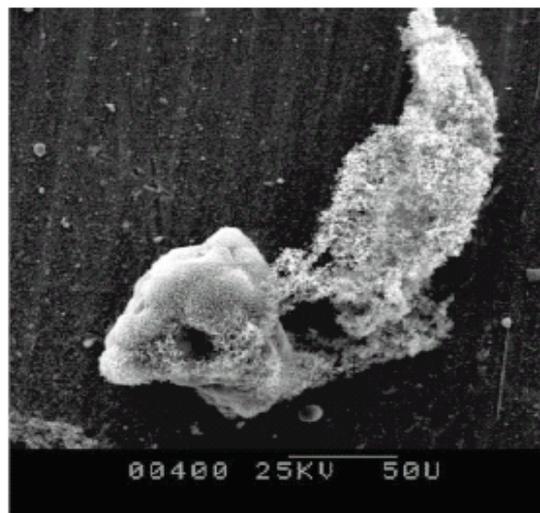


Figura 2.3 – Immagine SEM di una particella di carbone durante la fase di devolatizzazione [2].

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 elevate, 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 e infine idrogeno ( $\text{H}_2$ ) dalla condensazione degli anelli aromatici. Questo processo è descritto nella Figura 2.4.

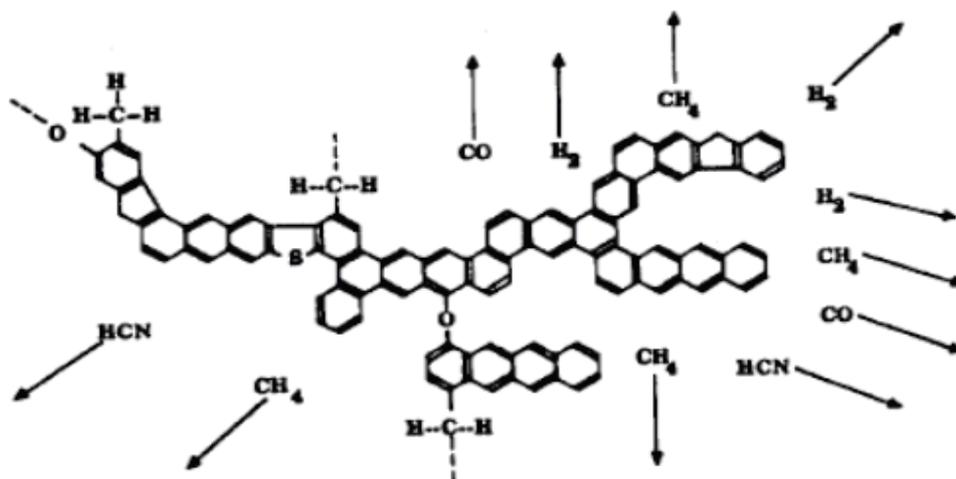


Figura 2.4 – Struttura del carbone durante la pirolisi secondaria [1].

I prodotti gassosi che si formano durante la devolatilizzazione vengono definiti come quelle molecole che hanno peso molecolare inferiore al butano. Sono presenti, quindi, metano e, in quantità molto minore, anche alcune paraffine con numero di atomi di carbonio compresi tra  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ , 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. La separazione del tar dal carbone residuo è controllata da fenomeni di trasporto di materia. Questo prodotto della pirolisi deve prima riuscire trasferirsi attraverso i pori della particella, poi diffondere dalla superficie del solido fino alla massa gassosa e, infine, transitare in fase vapore. Questo processo è in concorrenza 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 influenza soprattutto il trasporto di materia. Il tar è un componente importante nella formazione delle ceneri. Queste, infatti, si possono formare dalla cokizzazione del tar in fase vapore.

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

- tre reazioni eterogenee:



- una reazione omogenea in fase gassosa:



### 2.1.2 La combustione del char

La combustione del residuo solido carbonioso, che avviene dopo il rilascio dei componenti volatili, è un meccanismo che coinvolge reazioni eterogenee ed omogenee in cui i fenomeni di trasporto svolgono un ruolo molto importante. Sono due i fattori che complicano il problema della determinazione della velocità di reazione: la disomogeneità della superficie della particella di char (Figura 2.5), che rende difficile la determinazione della superficie effettivamente accessibile ai gas.

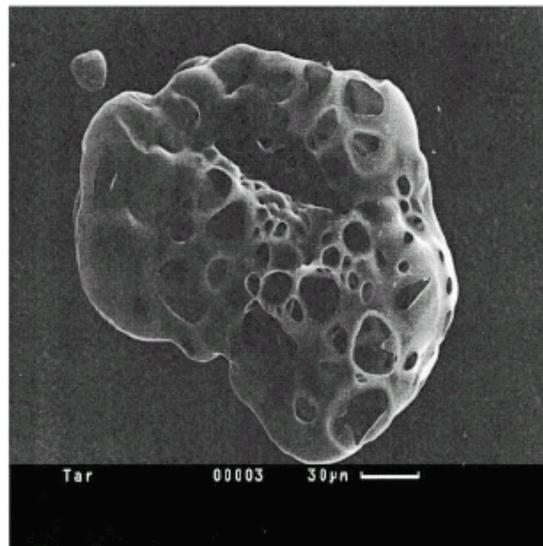


Figura 2.5 – Immagine SEM di una particella di char [2].

La presenza sulla superficie di uno strato di gas adsorbito che influenza i fenomeni di trasporto, soprattutto quelli della diffusione dell'ossigeno. Bisogna, infatti, tener conto del trasporto dell'aria comburente sino alla superficie della particella e all'interno dei pori.

Il meccanismo di reazione tra char e ossigeno è ulteriormente complicato dall'influenza che hanno le dimensioni della particella, dalla quantità di ceneri presente e dal fenomeno di frammentazione della particella che ha luogo durante la combustione.

A seconda delle condizioni che si instaurano nella camera di combustione si possono individuare diversi stadi controllanti: la reazione chimica, la diffusione del gas fino alla superficie della

particella oppure una combinazione di questi due fattori. Nel grafico in Figura 2.6 si distinguono tre diverse zone corrispondenti ai tre diversi regimi:

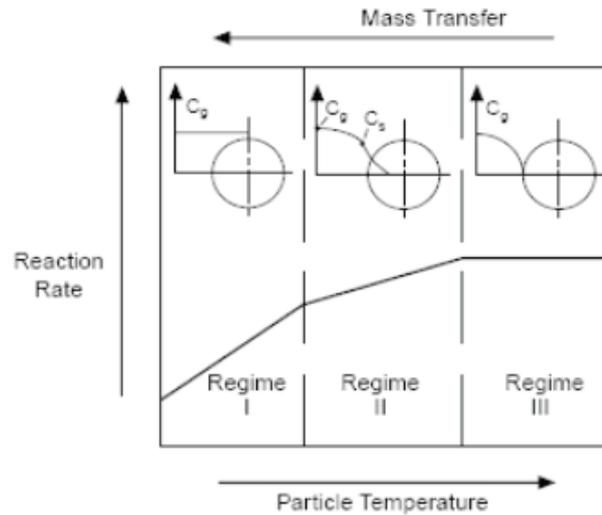


Figura 2.6 – I diversi stadi controllanti per la reazione di combustione del char [3].

1. la reazione chimica è controllante quando le temperature sono moderate o le particelle sono piccole;
2. la reazione chimica e la diffusione nei pori della particella sono entrambe controllanti;
3. il trasporto di materia è controllante quando le temperature sono elevate o le particelle hanno grandi dimensioni.

Quando la reazione avviene nelle condizioni che corrispondono alla prima zona, la velocità di reazione nei pori della particella è lenta, quindi l'ossigeno che reagisce viene subito sostituito con un altro atomo, sempre di ossigeno, situato nello strato gassoso che circonda la particella. Si assume, quindi, che la concentrazione di ossigeno nei pori sia la stessa di quella della massa di gas:

$$-\frac{dO_2}{dt} = RC_g^m \quad (2.9)$$

dove  $C_g^m$  è la concentrazione di ossigeno nel gas e  $m$  è l'ordine della reazione. Determinatesi queste condizioni, si ha che i parametri cinetici reali, cioè quelli che effettivamente corrispondono alla reazione di combustione del char, sono calcolabili. Nelle altre zone questi parametri saranno influenzati dagli altri fenomeni controllanti. Quando la temperatura comincia ad aumentare si ricade nella seconda zona, la cinetica risulta favorita dalle alte temperature e quindi la reazione diventa più veloce. La concentrazione di ossigeno nei pori è inferiore a quella nella massa di gas e tende a diminuire fino a ridursi a zero al centro della particella. La velocità di consumo dell'ossigeno è:

$$-\frac{dO_2}{dt} = RC_g^n \quad (2.10)$$

Sperimentalmente si è osservato che in questo caso l'energia di attivazione è circa la metà del valore reale. La relazione che lega l'ordine di reazione di questa zona con quello reale è:

$$n = \frac{m+1}{2}$$

Nella terza zona le temperature sono elevate e la reazione chimica è talmente veloce che l'ossigeno raggiunge una concentrazione nulla già sulla superficie esterna della particella. Il trasferimento di ossigeno dalla massa di gas alla superficie del solido controlla la velocità di reazione e quindi la velocità di consumo dell'ossigeno può essere espressa in termini di flusso di massa:

$$-\frac{dO_2}{dt} = \frac{ShD_{O_2}}{D_p\gamma_s} C_i \lambda n (1 - \gamma_s \chi_0) \quad (2.11)$$

In generale la modellizzazione della combustione del char viene effettuata considerando solamente la reazione sulla superficie della particella tenendo conto anche della presenza dei pori.

## 2.2 Un nuovo approccio alla combustione del carbone: il processo Isotherm

La ricerca in campo energetico si sta indirizzando sempre di più verso la sperimentazione di nuove tecnologie in grado di contenere le emissioni di anidride carbonica, in particolare per quanto riguarda la combustione del carbone.

La scelta di far ricorso al carbone è dettata da una serie di fattori, tra i quali in particolare l'esigenza di ridurre la dipendenza dal gas e dal petrolio, per via della sua maggiore disponibilità e per il costo decisamente più basso rispetto agli altri combustibili fossili. A fronte di questi vantaggi si presentano però una serie di inconvenienti che vanno dalla difficoltà di gestire un combustibile allo stato solido, ai problemi legati alla grande quantità di emissioni prodotte durante la combustione.

Per quanto riguarda il problema delle emissioni, sono state sviluppate una serie di tecniche per contenere il rilascio di anidride carbonica, come la cattura della CO<sub>2</sub> in fase di post combustione, la gassificazione del carbone con decarbonatazione prima della combustione e il processo di ossi-combustione con cattura della CO<sub>2</sub> in fase di post combustione (Figura 2.7).

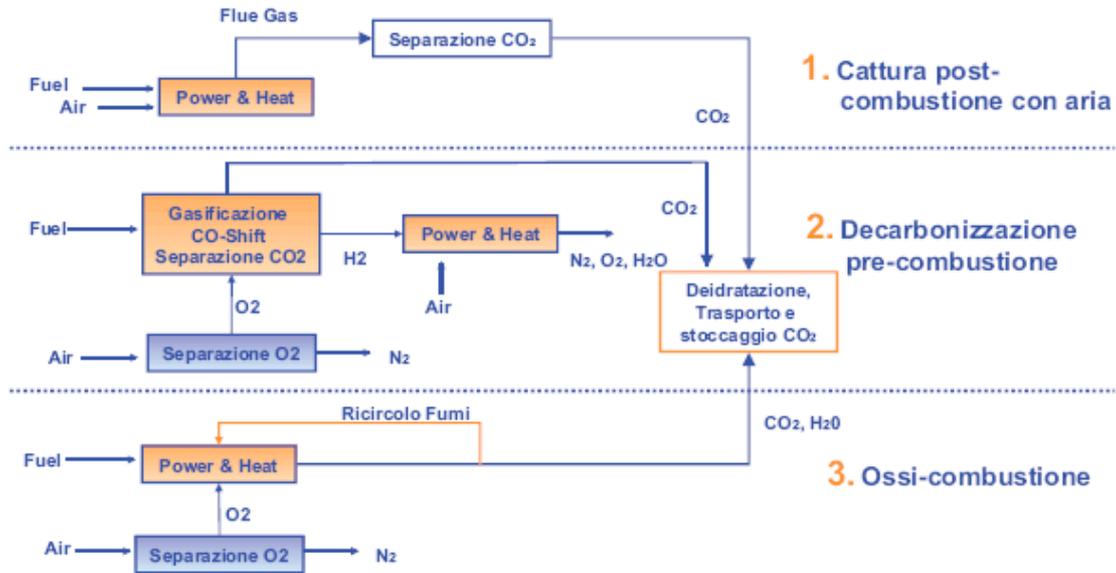


Figura 2.7 – Possibili strategie di cattura della CO<sub>2</sub>.

In particolare, dalla collaborazione tra ENEL, ITEA e ENEA, è nato un progetto di ricerca che punta alla realizzazione di un impianto per un processo di ossi-combustione di uno slurry di carbone e acqua, con successiva cattura dell'anidride carbonica in fase di post combustione. Viene utilizzato carbone sotto forma di slurry per renderlo più facilmente movimentabile e ovviare così ad alcuni dei problemi che presenta la combustione di un combustibile solido.

### 2.2.1 L'impianto

L'oggetto della ricerca è un processo innovativo, poiché unisce alla tecnologia dell'ossi-combustione quella della combustione flameless. La prima è una combustione che richiede una miscela comburente arricchita con ossigeno, mentre la seconda è una combustione in assenza di fiamma, che si realizza grazie ad una miscela comburente fortemente diluita. La fusione di queste due tecnologie è possibile grazie al ricircolo di una frazione dei fumi di combustione e al funzionamento del combustore in pressione, caratteristica che contribuisce ad aumentare la densità dei fumi che, assorbendo gran parte del calore, evitano la formazione della fiamma.

Questo processo prende il nome di Isotherm PWR<sup>®</sup>. Per realizzarlo, è stato progettato e costruito un piccolo impianto, di cui verranno assunte le caratteristiche principali, in modo tale da sviluppare e validare un modello matematico idoneo a valutare la scalabilità del processo per la produzione di elettricità da carbone su scala industriale.

In Figura 2.8 è riportato lo schema dell'impianto pilota Isotherm<sup>®</sup> situato a Gioia del Colle (BA).

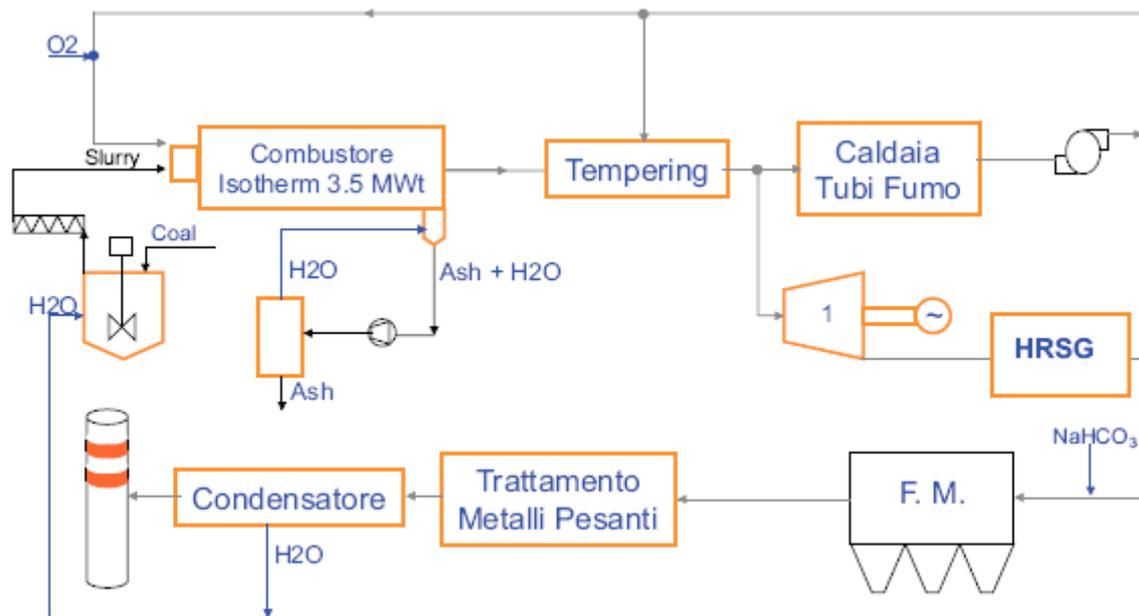


Figura 2.8 – Schema dell'impianto pilota Isotherm<sup>®</sup> [4].

Il combustore in esame ha una potenzialità termica di 3MWt, lavora ad una pressione di circa 3 atm ed al suo interno si raggiunge una temperatura uniforme di circa 1800 K. L'alimentazione è uno slurry di carbone e acqua ed è composto da una sospensione di piccole particelle solide di carbone in gocce sferiche di acqua. L'acqua contenuta nello slurry può formare con il carbone diversi tipi di legame: legami deboli di tipo elettrostatico (Van der Waals) e veri e propri legami chimici di tipo covalente.

Durante la combustione, a pressione atmosferica, si ha inizialmente l'evaporazione dell'acqua non legata al carbone (già a 98-100°C), successivamente si ha la separazione di quella che forma i legami deboli (a temperatura leggermente superiore) e infine la frazione restante di acqua riesce a liberarsi dalle particelle di carbone a temperature comprese in un intervallo di 200-400°C.

La percentuale di acqua da adottare nello slurry è un parametro molto importante che deve essere ottimizzato durante la fase sperimentale. Un contenuto di acqua troppo basso renderebbe lo slurry troppo viscoso e quindi difficile da pompare, mentre una percentuale troppo elevata influenzerebbe negativamente la combustione diminuendone la sua potenzialità termica, in quanto parte del calore servirebbe per l'evaporazione dell'acqua.

L'impianto di cui si assume come riferimento il combustore prevede una sezione in cui si ha il miscelamento dell'acqua con il carbone per produrre lo slurry, il combustore Isotherm<sup>®</sup>, un quencher che effettua un attemperamento dei fumi per miscelazione con un ricircolo a bassa temperatura, una sezione di produzione di vapore con conseguente produzione di energia elettrica e

una sezione di trattamento fumi costituita da un reattore a bicarbonato di sodio, un filtro a maniche e una sezione di trattamento dei metalli pesanti. L'impianto prevede una sezione di produzione di ossigeno che viene miscelato con i fumi di ricircolo prima del suo ingresso nel combustore.

In Figura 2.9 è riportata una foto dell'impianto Isotherm<sup>®</sup> situato a Gioia del Colle.

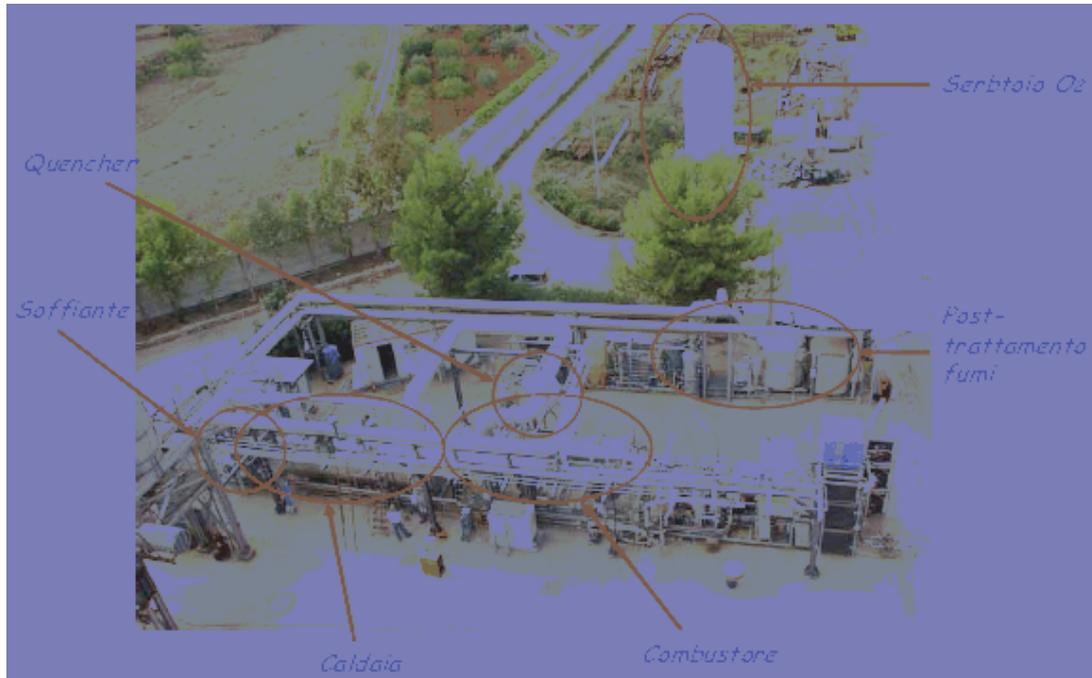


Figura 2.9 – Impianto Isotherm<sup>®</sup> [4].

### 2.3 La combustione flameless

La combustione flameless, detta anche combustione mild, è un processo che avviene in assenza di fiamma. La differenza con una normale combustione si può notare in Figura 2.10, dove è evidenziato il particolare della fiamma.

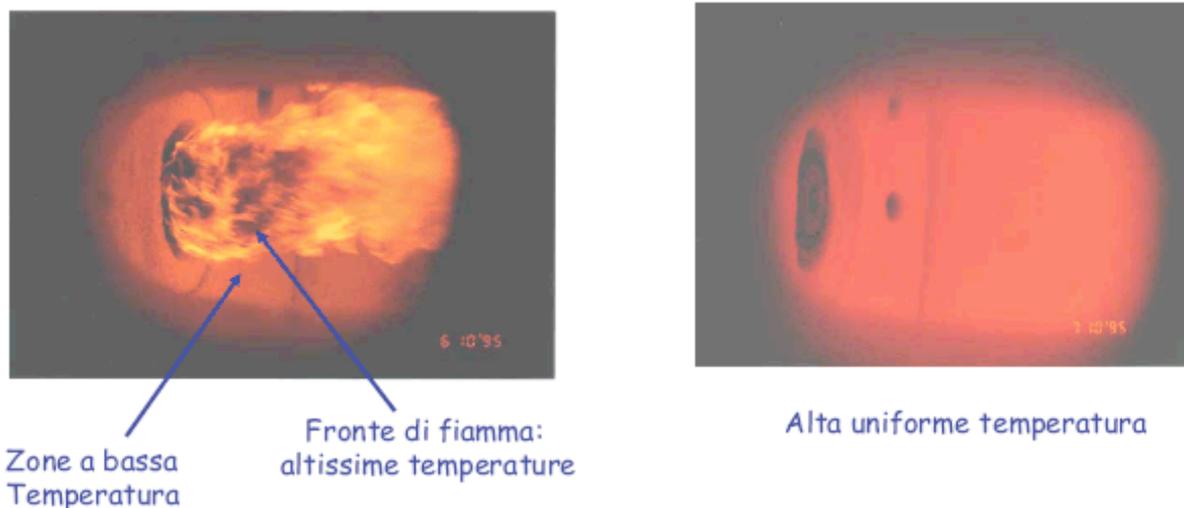


Figura 2.10 – Confronto tra combustione classica con fronte di fiamma e combustione flameless [5].

Lo scopo di questa modalità di combustione è quello di garantire una maggiore omogeneità del profilo di temperatura e di concentrazione all'interno del combustore così da limitare la formazione di alcuni inquinanti come gli ossidi di azoto e i composti di incompleta combustione. La formazione di molti composti inquinanti è, per l'appunto, legata a condizioni locali quali temperature troppo alte o troppo basse e composizioni troppo ricche o troppo povere.

L'impiego di tecniche che prevedono la diluizione della fiamma associata ad un elevato preriscaldamento dei flussi entranti è alla base della tecnologia flameless, la quale consente di alterare profondamente la struttura tipica di un sistema di combustione, raggiungendo uno stato di reattività diffusa ed estesa a tutto il volume del combustore. I vantaggi di questa tecnologia sono notevoli sia in termini di riduzione delle emissioni inquinanti sia in relazione al rendimento termico dell'impianto

La diluizione è generalmente ottenuta grazie all'impiego di miscele magre, di correnti ossidanti viziate o per mezzo del ricircolo dei fumi di combustione.

Nei bruciatori convenzionali la presenza di un marcato gradiente termico è necessaria per consentire l'innescarsi di quella catena di reazioni radicaliche che sono alla base del fenomeno della combustione. Questa condizione è abitualmente raggiunta nella regione del fronte di fiamma. La stabilità di questo fronte è un requisito essenziale per la funzionalità dei sistemi tradizionali di combustione e viene mantenuta grazie ad un equilibrio stabile fra velocità di fiamma e velocità di flusso. D'altro canto, nel caso in cui i reagenti siano preriscaldati al di sopra della loro temperatura di autoignizione, la presenza di un fronte di fiamma non risulta più necessaria, in quanto l'intero volume di reazione viene a trovarsi in condizioni idonee all'innescarsi ed al sostentarsi delle reazioni di combustione. In tal modo non si ha la presenza di quei picchi di temperature e di quelle zone di combustione non stechiometrica che sono alla base della formazione degli ossidi di azoto e

del particolato carbonioso. Inoltre lo scambio termico ed il controllo di molti processi all'interno del combustore possono risultare favoriti dalla maggior omogeneità della temperatura all'interno della camera di combustione.

La Figura 2.11 riporta un diagramma di stabilità per differenti regimi di combustione, in funzione della temperatura operativa e del rapporto di ricircolo. Si osserva che è possibile operare con fiamme convenzionali stabilizzate al bruciatore (A) per qualsiasi temperatura, ma con rapporti di ricircolo inferiori al 30%. L'incremento del grado di ricircolazione dei gas esausti determina una destabilizzazione della fiamma (B) che si distacca dal bruciatore e si estingue (blow-out), nel caso di temperature operative inferiori alla temperatura di autoignizione del combustibile. Se la temperatura all'interno del bruciatore è sufficientemente elevata, l'ossidazione del combustibile avviene in regime flameless (C). La Figura 2.11 evidenzia inoltre che non è possibile operare in modalità flameless in una camera di combustione fredda. Il bruciatore deve essere avviato, pertanto, in regime di combustione convenzionale per consentire il raggiungimento di temperature superiori a quella di autoignizione del combustibile.

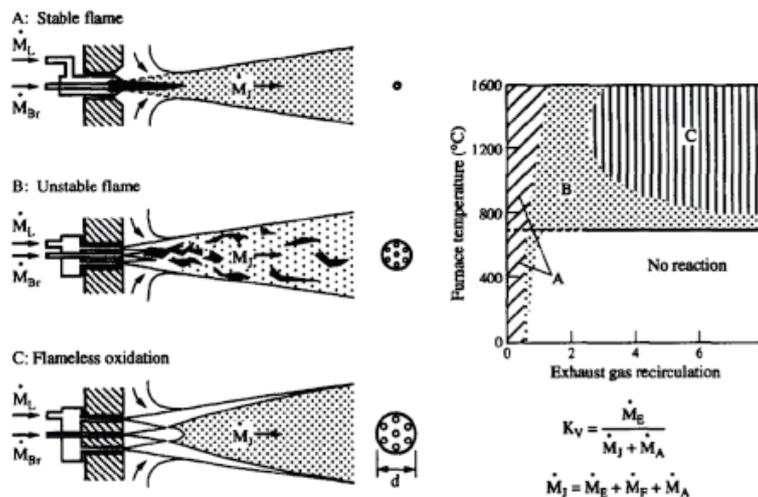


Figura 2.11 – Regimi di combustione per differenti tipologie di miscelazione combustibile-comburente [6].

Una rappresentazione ideale del processo di combustione senza fiamma è riportato in Figura 2.12. L'aria comburente viene inizialmente miscelata con i gas esausti (regione I). Quando il miscelamento può ritenersi completo viene alimentato il combustibile (regione II) e ha luogo la combustione. Se la quantità di fumi ricircolata è sufficientemente elevata, l'innalzamento di temperatura conseguente alle reazioni di ossidazione risulta limitato a poche centinaia di Kelvin. Nella regione III si realizza un raffreddamento parziale dei fumi di combustione assicurando, comunque, che la temperatura dei gas sia tale da garantire la reazione nella regione II. L'aliquota di fumi che lascia il sistema può essere impiegata per il preriscaldamento dell'aria comburente, al fine di incrementare l'efficienza del processo.

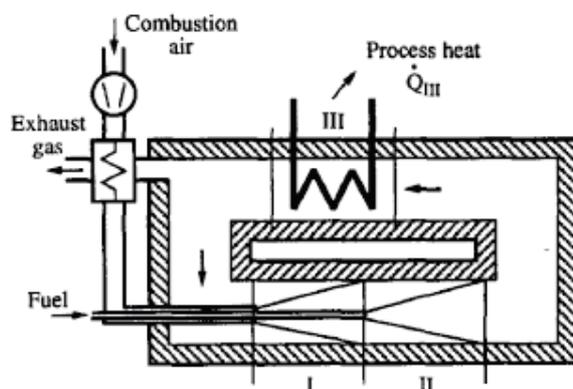


Figura 2.12 – Schema di un processo di combustione flameless ideale [6].

La diluizione dell'aria con una così grande quantità di inerti permette una notevole diminuzione della temperatura adiabatica di fiamma e un'estensione notevole della zona di reazione, col risultato di ottenere un livellamento delle temperature in tutto il volume della camera di combustione, come è evidenziato in Figura 2.13.

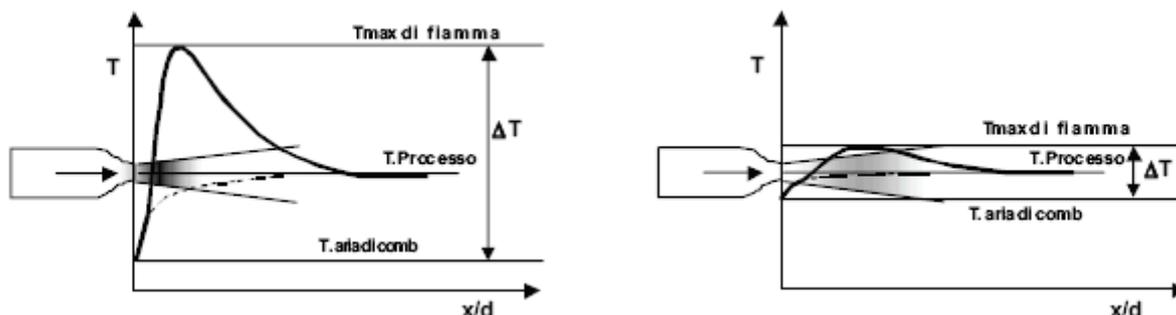


Figura 2.13 – Combustione con fronte di fiamma (sx) e volumetrica (dx) [7].

La ricircolazione interna, oltre a quella esterna, contribuisce poi a smussare i gradienti e a estendere la zona di reazione ancora di più per l'effetto di diluizione. Il ricircolo è realizzato mediante un accurato progetto aerodinamico del bruciatore. Il getto d'aria ad alta velocità richiama un grosso quantitativo di gas esausti, che si miscelano con l'aria comburente prima che la reazione possa avvenire.

L'assenza dei picchi di temperatura è, quindi, uno degli aspetti più importanti di questa tecnologia. Si limita così, infatti, la formazione degli ossidi di azoto. In queste condizioni è sfavorita sia la formazione dei thermal NO per effetto delle temperature non abbastanza elevate, sia quella dei prompt NO per l'assenza dei radicali alchilici [8]. In Figura 2.14 si evidenzia il vantaggio di questa tecnologia in termini di emissioni di  $\text{NO}_x$  sia rispetto ad una combustione tradizionale sia rispetto ad

una combustione a stadi.

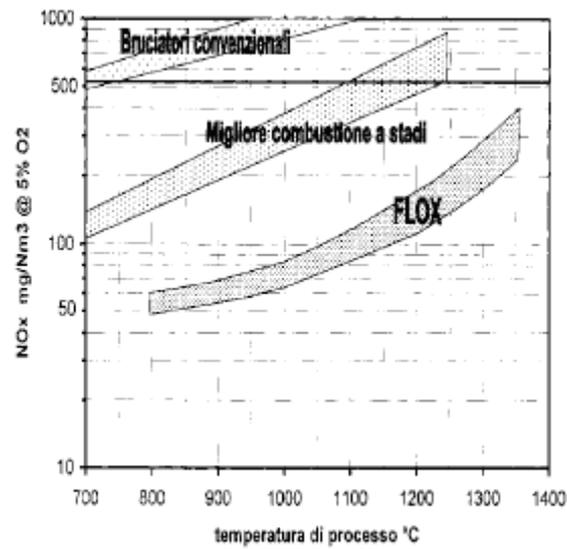


Figura 2.14 – Confronto delle emissioni di NO<sub>x</sub> per diverse tipologie di combustione [7].

Per concludere si può affermare che i vantaggi dell'utilizzo di una tecnologia flameless risiedono nel maggior rendimento termico e nella diminuzione delle emissioni di inquinanti [9].

### 3. STUDIO DEL PROCESSO DI DEVOLATILIZZAZIONE DEL CARBONE

Come accennato nel precedente capitolo, è stato sviluppato uno studio approfondito del processo di devolatilizzazione al fine di ottenere il maggior numero di informazioni possibili da utilizzare, nella fase successiva del lavoro, come dati di input per le simulazioni termofluidodinamiche del processo, effettuate in ambiente Fluent.

Per effettuare questo studio si sono individuati alcuni programmi per il calcolo dei diversi parametri della devolatilizzazione, sia in termini di percentuali di specie prodotte sia in termini di costanti cinetiche. Esistono diversi codici commerciali che hanno come obiettivo lo studio della devolatilizzazione del carbone. Tra questi i più utilizzati sono il *Functional Group-Depolymerisation Vaporisation Cross-linking* [10], *Flashchain* [11] e la *Chemical Percolation Devolatilisation* [12]. Questi codici richiedono, come input di base, 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 devolatilizzazione 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 di output, questi codici forniscono le percentuali e le composizioni delle varie specie che si formano. Ogni singolo codice ha le sue peculiarità e presenta degli output specifici. In questo studio si è utilizzato il software FG-DVC [10].

#### 3.1 Il codice FG-DVC

Il codice FG-DVC si compone di due modelli. Il primo è il *Functional Group model* (FG) che descrive l'evoluzione nel tempo dello sviluppo di gas e calcola la composizione elementare e quella dei gruppi funzionali del tar e del char. Il secondo è il *Depolymerisation-Vaporisation-Cross-linking model* (DVC) che determina la percentuale di tar formatasi e la distribuzione del peso molecolare tra tar e char [13].

##### 3.1.1 Il modello DVC

Questo programma modella il carbone creando una rappresentazione della sua macromolecola. Per questo 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 considerato. Nella Figura 3.1 si riporta un esempio di questa rappresentazione [14].

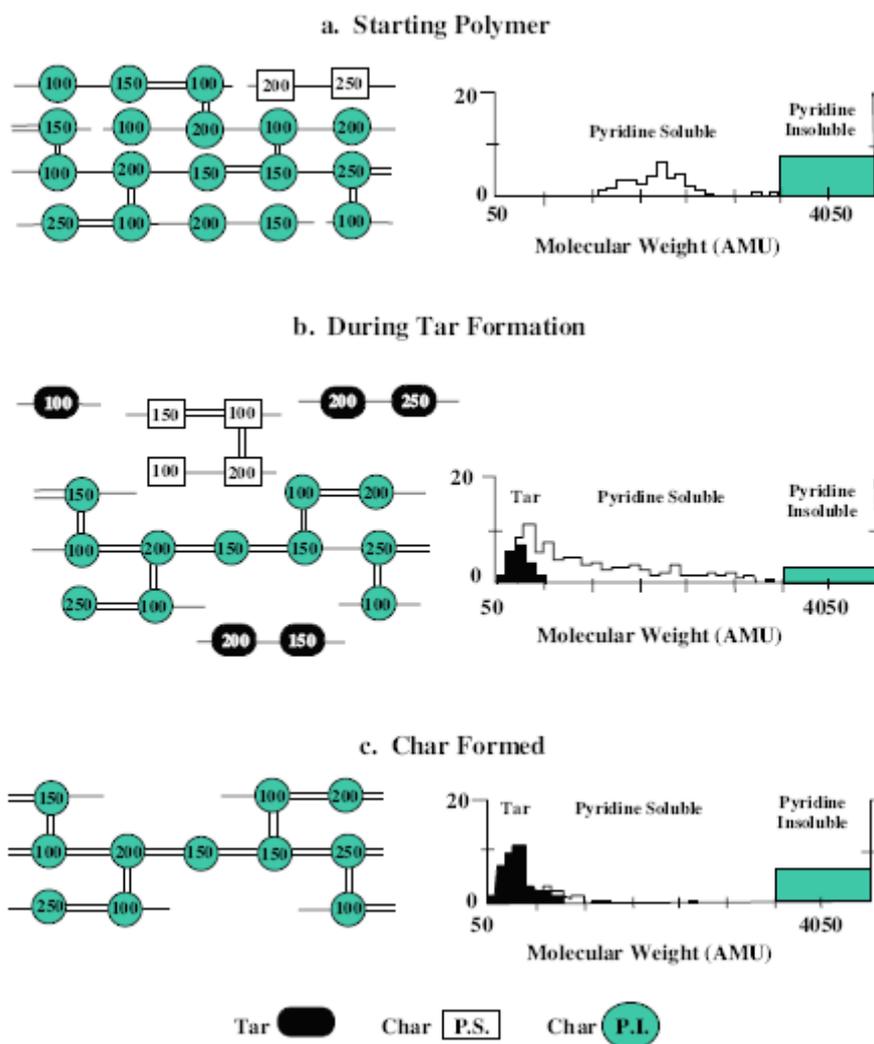


Figura 3.1 – Rappresentazione di una molecola di carbone nella simulazione DVC [14].

Nella rappresentazione in Figura 3.1, i cerchi rappresentano le unità di base della molecola, definite monomeri, costituite 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 gaussiana ed è, quindi, descritta da due parametri, il valore medio  $M_{av}$  e la deviazione standard  $\sigma$ . 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.

Possono essere presenti anche molecole più piccole, indicate in figura come solubili nelle piridine, con peso molecolare inferiore a 3000 Dalton. I grafici a destra nella figura mostrano la distribuzione del peso molecolare totale della molecola di partenza tra le macromolecole più piccole e quelle più

grandi.

Nella Figura 3.1b 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 DVC inserisce, per ogni molecola di metano e anidride carbonica prodotta, un legame forte posto in modo casuale all'interno della macromolecola. La devolatilizzazione viene simulata secondo le fasi descritte di seguito.

**Depolimerizzazione e consumo di idrogeno.** La rottura dei legami deboli è un processo complesso che comprende 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 evidenziato che l'energia di attivazione della formazione di tar, 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 assume, come legame rappresentativo, quello della molecola di etilene. Si è notato, 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, quello etilenico. Per quel che riguarda gli idrogeni che vengono rilasciati e utilizzati per la stabilizzazione dei radicali, il modello ricorre ad 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 [1].

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

$$\frac{dW_B}{dt} = -2k_B W_B \quad (3.1)$$

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 proporzionale 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 pensati come 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 illustrato, 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:

$$\frac{dm}{dt} = N_0 \left[ \frac{dW_{CO_2(gas)}/dt}{44} + \frac{dW_{CH_4(gas)}/dt}{16} \right] \quad (3.2)$$

dove  $dW_i/dt$  sono le velocità di produzione delle specie gassose per grammo di carbone, calcolate dal sottomodulo FG e  $N_0$  è il numero di Avogadro [1].

**Trasporto del tar verso l'esterno della particella.** Nel modello DVC il trasporto delle molecole di tar dalla superficie della particella al bulk di gas, in cui si trasferisce per vaporizzazione e attraverso il film gassoso per diffusione, è descritto dal modello di Unger e Suuberg [15]. La velocità di liberazione di oligomeri con peso molecolare  $M_j$  per grammo di carbone ( $dn_j/dt$ )<sub>ET</sub> è data dalla:

$$\left( \frac{dn_j}{dt} \right)_{ET} = \frac{3}{r_0^3 \rho} r D_j X_j^8 \frac{P_j}{RT} \quad (3.3)$$

dove  $r$  e  $r_0$  sono rispettivamente il raggio iniziale e quello finale della particella,  $\rho$  è la densità della particella di carbone,  $X_j$  è la frazione molare della specie di peso molecolare  $M_j$ , 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  $M_j$ ,  $D$  è la diffusività dell'oligomero nella fase gassosa,  $R$  è la costante dei gas e  $T$  è la temperatura della particella [16].

**Trasporto del tar all'interno della particella.** Nel modello per il trasporto 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 devolatilizzazione avviene a basse temperature rispetto ai valori che si ottengono sperimentalmente. Questa circostanza si verifica 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 le equazioni che descrivono il trasporto delle molecole di tar.

Per i carboni con un tenore di carbonio più basso, il trasporto interno può essere valutato sulla base di alcune tipologie di trasferimento di materia:

1. il trasporto delle molecole di tar all'interno della fase liquida intermedia sino alla superficie;
2. il trasferimento delle bolle contenenti le molecole di tar dall'interno della particella verso la superficie;

3. il trasporto delle molecole di tar dalla massa liquida alle bolle di gas;
4. il passaggio nella fase gassosa insieme alle bolle di gas.

Per i carboni con tenori di carbonio più elevati si ha un ulteriore trasferimento di materia da considerare, caratterizzato da:

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

Questi meccanismi [16] sono piuttosto complicati da modellizzare e, quindi, nel software sono state introdotte opportune semplificazioni. Per i meccanismi 3 e 5 si considera che il tar venga trasportato fuori dalla particella solida con i prodotti gassosi leggeri della devolatilizzazione.

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

$$\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{IT} = P_j X^b \frac{dV}{dt} \frac{1}{RT} \quad (3.4)$$

La variazione di volume si può anche esprimere come:

$$\frac{dV}{dt} = \sum_i \left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{gas} \left(\frac{RT}{P_0 + \Delta P}\right) \quad (3.5)$$

dove  $(dn_i/dt)_{gas}$  è la velocità di produzione per grammo di carbone della  $i$ -esima molecola di gas (nell'equazione si considera la sommatoria di tutte le molecole di gas e di tar con dimensione inferiore a 300 amu),  $P_0$  è la pressione ambiente e  $\Delta P$  è la differenza di pressione media tra l'interno della particella e la sua superficie. Questa 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 si ottiene:

$$\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{IT} = P_j X^b \sum_{i < 300} \left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{gas} \left(\frac{RT}{P_0 + \Delta P}\right) \quad (3.6)$$

Poiché non è stato possibile sviluppare una modalità adeguata 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:

$$\left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{Tot} = \left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{IT} \quad (3.7)$$

Questa semplificazione dà risultati eccellenti se confrontati con i dati sperimentali per particelle intorno ai 50  $\mu\text{m}$  di diametro. Il termine relativo al trasporto esterno acquista importanza con il diminuire del diametro delle particelle.

### 3.1.2 Il modello FG

La produzione di tar e di gas leggeri avviene attraverso due meccanismi competitivi. Il primo è il distacco, causato dalla rottura dei legami deboli, di parti della molecola di carbone di partenza da cui si forma il tar. Il secondo consiste nella liberazione di specie gassose dalla molecola. In Figura 3.2 è riportato lo schema del metodo con cui FG modella questo fenomeno. I due meccanismi vengono accorpati in un unico schema che ha come scopo quello di ottenere una fase volatile con composizione simile a quella della molecola iniziale. Nella figura 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 cui somma è  $\sum_{i=1}^n Y_i^0 = 1$ . La dimensione  $X$  è divisa in char in quantità pari a  $X$  e tar in quantità pari a  $(1 - X)$ . Inizialmente si ha  $X = 1$ . La trasformazione di ciascun gruppo funzionale nelle rispettive molecole gassose viene rappresentato da una diminuzione della dimensione  $Y$  tramite un'equazione del primo ordine:

$$\frac{dY}{dt} = - \sum_j \left(\frac{dn_j}{dt}\right)_{tot} M_j \quad (3.8)$$

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

$$W_{i(char)} = XY_i \quad (3.9)$$

Nella Figura 3.2a è rappresentato lo stato iniziale del carbone. La dimensione  $X$  indica che il carbone è tutto in fase solida. La Figura 3.2b mostra lo stato iniziale della devolatilizzazione, durante il quale si liberano i componenti più volatili e quelli debolmente legati al carbone. Comincia, inoltre, ad apparire a questo punto la dimensione  $(1 - X)$ , che indica che il solido si sta consumando e si sta formando la fase gassosa. Nella Figura 3.2c è rappresentata la pirolisi ad un stadio successivo, cioè quando iniziano a rompersi anche i legami più forti. In questa fase si libera CO dai gruppi etere, HCN dagli anelli azotati e  $\text{H}_2$  dagli idrogeni inseriti nei gruppi di anelli aromatici. La Figura 3.2d descrive il carbone nel suo stadio finale, riportando la composizione delle fasi prodotte cioè il char (composto quasi unicamente da carbonio in forma aromatica), il tar e la fase gassosa.

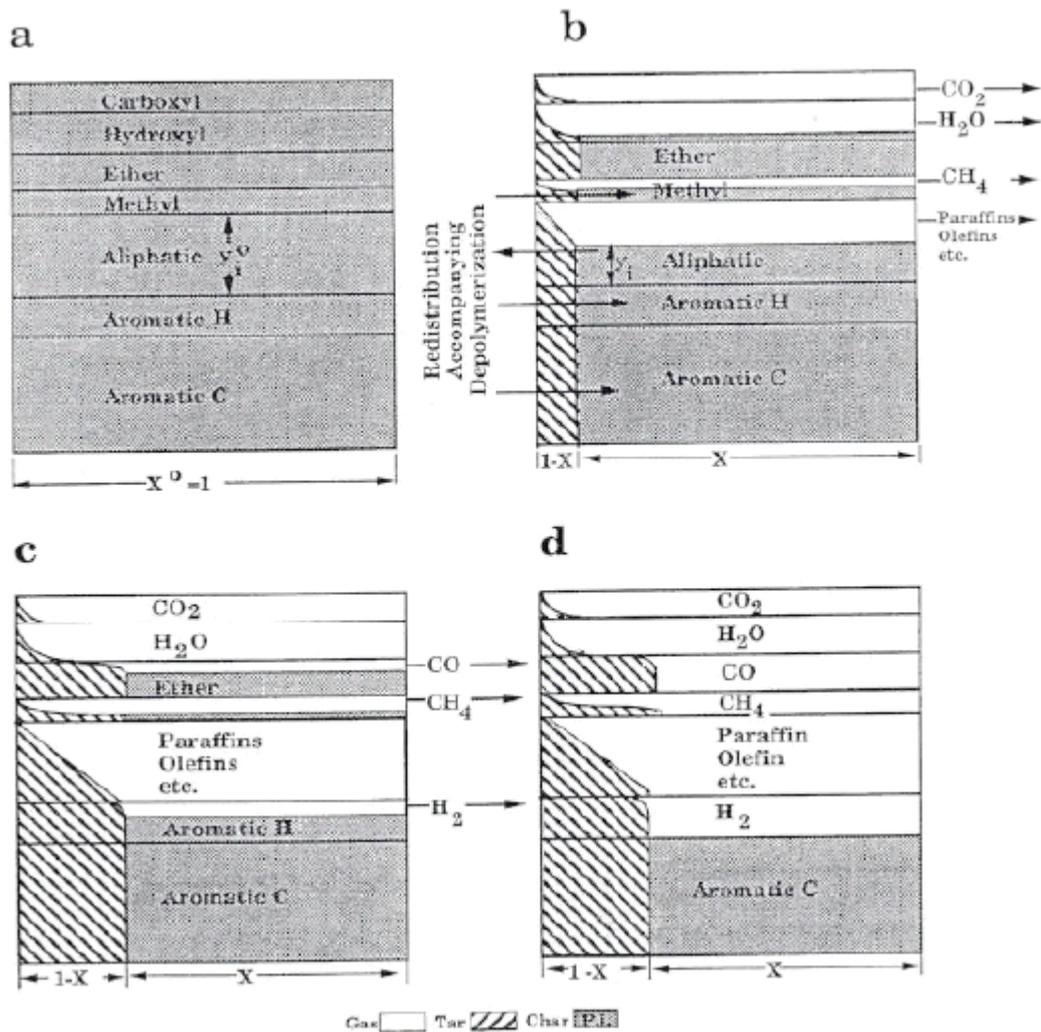


Figura 3.2 – Rappresentazione schematica del modello FG [1].

Il modello FG calcola la formazione delle varie fasi con le modalità descritte di seguito.

**Formazione di gas.** Il modello assume che la formazione di ciascuna specie gassosa segua una cinetica del primo ordine:

$$\frac{dW_{i(gas)}}{dt} = k_i W_{i(char)} = k_i X Y_i \quad (3.10)$$

In questa equazione  $dW_{i(gas)}/dt$  rappresenta la velocità di formazione delle specie  $i$  che si liberano nella fase gassosa,  $W_{i(char)}$  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  $i$ . Questa costante viene calcolata con l'equazione di Arrhenius nella forma:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i \pm \sigma_i}{RT}\right) \quad (3.11)$$

dove  $E_i$  è il valore medio dell'energia di attivazione per la reazione della specie  $i$ , valore che si riferisce ad una distribuzione gaussiana dell'energia con deviazione standard  $\sigma_i$ .

**Formazione del tar.** La composizione del tar viene valutata sommando i contributi di tutti i gruppi funzionali che si trasferiscono nel tar:

$$\frac{dW_{i(tar)}}{dt} = -\frac{dX}{dt} Y_i \quad (3.12)$$

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

$$\frac{dW_{i(char)}}{dt} = -\frac{dW_{i(gas)}}{dt} - \frac{dW_{i(tar)}}{dt} + \frac{dW_{i(DVC)}}{dt} \quad (3.13)$$

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

### 3.2 Simulazione del processo di devolatilizzazione

Il codice FG-DVC è stato utilizzato per studiare la devolatilizzazione del carbone così da ottenere dei dati sufficientemente precisi circa i prodotti che si formano e i parametri cinetici relativi alla pirolisi da inserire nelle simulazioni numeriche eseguite con il codice Fluent.

Il carbone preso in esame in questo studio è il carbone del Sulcis, che è stato oggetto di una serie di determinazioni sperimentali, tra cui l'analisi immediata (Tabella 3.1) e l'analisi elementare (Tabella 3.2), indispensabili per l'applicazione del codice FG-DVC [13].

Il potere calorifico inferiore su base secca risulta pari a  $24.45 \text{ MJ kg}^{-1}$ .

Tabella 3.1 – Analisi immediata del carbone Sulcis.

	% tal quale	% dry
Umidità	5.93	–
Ceneri	13.19	14.02
Volatili	42.01	45.11
Carbonio fisso	38.87	40.87

Tabella 3.2 – Analisi elementare del carbone Sulcis.

	% dry	% daf	%daf (no Cl)
Ceneri	19.56	–	–
Carbonio	60.09	74.70	74.80
Idrogeno	4.40	5.47	5.47
Ossigeno	7.63	9.48	9.51
Azoto	1.46	1.82	1.81
Zolfo	6.75	8.39	8.41
Cloro	0.11	0.14	–

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 (nella fattispecie è richiesto di inserire le sole percentuali di carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto e zolfo su base daf), vengono generati tre file in cui sono contenuti i set di dati che serviranno poi da input al corpo principale del programma che simula la devolatilizzazione:

1. il file denominato *coalfile* contiene un primo insieme di dati relativi al carbone, alla sua composizione elementare e alla distribuzione dei gruppi funzionali;
2. il file denominato *kinfile* contiene i dati relativi alle costanti cinetiche e alle energie di attivazione. Queste fanno riferimento a reazioni del primo ordine relative alla formazione e dissociazione dei gruppi funzionali precursori dei composti che si andranno a formare;
3. il file denominato *polyfile* contiene l'insieme di dati relativo alla modellizzazione della macromolecola del carbone.

Il programma per generare questi tre file si riferisce a valori sperimentali contenuti nella sua libreria. Questi valori sono relativi a nove diversi tipi di carbone che sono stati studiati in modo approfondito effettuando analisi sperimentali specifiche.

Per ricavare i valori che corrispondono al carbone in esame, FG-DVC effettua un'interpolazione partendo dai dati sperimentali, contenuti nella libreria, corrispondenti a tipologie di carbone con

composizione simile a quello che si vuole studiare. A questo scopo il programma utilizza il diagramma di van Krevelen, mostrato in Figura 3.3, che riporta in ascissa il rapporto ossigeno-idrogeno ed in ordinata quello idrogeno-carbonio. Con i punti in nero vengono rappresentate le tipologie di carbone presenti nella libreria del programma, il punto in bianco rappresenta il carbone in esame che viene collocato sul diagramma in base ai rapporti H/C e O/C, calcolati a partire dai dati dell'analisi elementare forniti al programma. A questo punto si può scegliere se interpolare i dati con quelli delle tipologie di carbone con composizione prossima a quella del carbone in esame, oppure utilizzare i dati del tipo di carbone con composizione vicina a quello in esame, senza effettuare alcuna interpolazione.

Nel caso qui studiato è stato necessario prendere come riferimento un carbone simile in quanto il rapporto H/C è fuori dal campo che il digramma prende in considerazione, infatti si ha un rapporto  $H/C = 0.8790$  e  $O/C=0.0951$ .

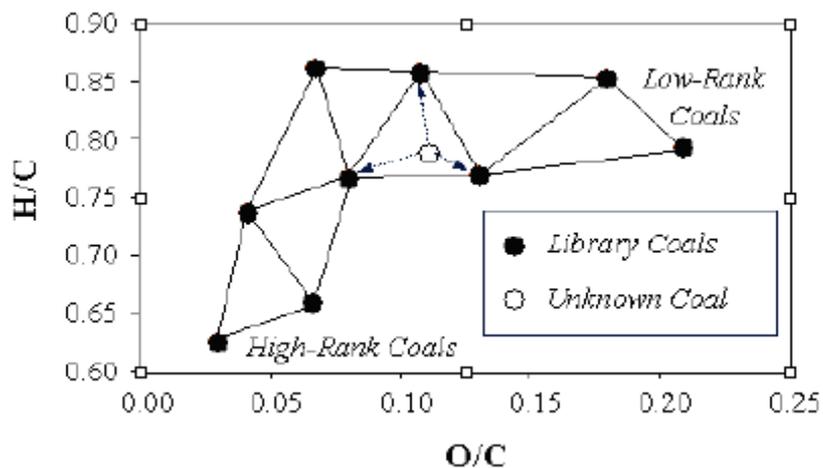


Figura 3.3 – Diagramma di van Krevelen [14].

Una volta che questi dati di input sono stati creati, è possibile eseguire il corpo principale del programma che legge in ingresso le informazioni contenute in un file denominato *instruct* rappresentato nella Tabella 3.3, in cui sono riportati i tre set di dati generati precedentemente come *coalfile*, *kinfile* e *polyfile*, la tipologia di meccanismo che si vuole modellizzare mediante l'istruzione *runid*, la pressione di esercizio [atm], le informazioni relative alla temperatura e al suo andamento nel tempo mediante l'istruzione *tthistory*, il tipo di materiale di cui si vuole simulare la pirolisi (in questo caso il carbone poiché il programma effettua simulazioni della devolatilizzazione anche per biomasse e rifiuti) mediante l'istruzione *theory* e infine la percentuale in peso di acqua e di ceneri presenti nel carbone mediante l'istruzione *rawfactor* [14].

Tabella 3.3 – File *instruct* di input al codice FG-DVC.

COALFILE	sulcis-coal.kpm
KINFILE	sulcis-kin.kpm
POLYFILE	sulcis-poly.kpm
RUNID	pyrolysis
PRESSURE	4.0
THEORY	13
TTHISTORY 3	0.5 0.001 5 2000 2000 1 298 10000
RAWFACTOR	1.404
START	
STOP	

Mediante l'istruzione *tthistory* (Time-Temperature history) si possono controllare diversi parametri:

- il tempo totale necessario alla pirolisi [s]
- l'intervallo di tempo in corrispondenza del quale vengono effettuati i calcoli [s]
- l'incremento di temperatura imposto dal programma per ogni intervallo di tempo [K]
- la temperatura finale [K]
- la temperatura finale della parete del combustore che deve essere uguale a quella finale [K]
- la temperatura iniziale delle particelle di carbone [K]
- il tasso di riscaldamento [K s<sup>-1</sup>]

Il *rawfactor* è il fattore che tiene conto della quantità di acqua e di ceneri presente nel carbone di partenza. Nel caso in esame si ha:

$$rawfactor = \frac{100}{100 - (\%ash + H_2O)} = 1.404 \quad (3.14)$$

L'output generale del programma viene riportato in Appendice A mentre di seguito si mostrano i risultati più significativi. Nella Tabella 3.4 è riportata la distribuzione percentuale dei composti che si formano durante la devolatizzazione e la loro composizione elementare. Questi risultati sono molto importanti e sono quelli che vengono inseriti nel programma di simulazione numerica del combustore.

Tabella 3.4 – Composizione calcolata dei prodotti della devolatilizzazione (carbone Sulcis).

Prodotti	Distribuzione	%C	%H	%O	%N	%S <sub>organico</sub>	%S <sub>minerale</sub>	%S <sub>totale</sub>
Carbone	100.0	74.80	5.47	9.51	1.81	8.41	–	8.41
Char	54.3	91.28	0.71	–	2.14	5.86	–	5.86
Tar	23.3	76.79	5.24	8.72	1.89	7.37	–	7.37
Gas	18.8	32.84	17.23	33.35	0.93	15.65	–	15.65
P+O	3.7	84.61	15.39	–	–	–	–	–
Missing	–	–	–	–	–	–	–	–

Nella seconda colonna della tabella è riportata la ridistribuzione del carbone tra i suoi vari elementi durante la devolatilizzazione; nelle colonne successive viene indicata la percentuale di ciascun elemento nei relativi prodotti. La penultima riga fa riferimento alle paraffine e olefine formatesi, che si possono contabilizzare come se facessero parte del tar.

Nella Tabella 3.5 è riportata la ridistribuzione dell'azoto tra le tre specie che si formano e le specie gassose azotate ammoniacca e acido cianidrico.

Esistono 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. Sono questi i dati che sono stati utilizzati per effettuare le analisi sulle rese dei singoli componenti che si riportano di seguito.

Tabella 3.5 – Distribuzione dell'azoto.

	% di azoto
Coal N	1.81000
Char N	64.29291
Tar N	24.23992
Gas N	11.46718
HCN	7.52432
NH <sub>3</sub>	3.94286

### 3.3 Analisi dei risultati

Tra i vari file di output che si ottengono dal codice FG-DVC, due sono stati largamente utilizzati per lo studio della cinetica di devolatilizzazione.

Il primo (gasrat.ot1) è un file di testo contenente 21 colonne, dove vengono indicati, istante per istante, i valori delle rese in volatili (%) e le velocità di formazione (%/min) per le diverse specie. Il

secondo (gasrat.ot2 ) è costituito da 15 colonne dove sono contenuti i dati relativi alla formazione dei composti dello zolfo e dell'azoto. In Tabella 3.6 è indicato il significato di ciascuna colonna per il file gasrat.ot1 e per il file gasrat.ot2. Per entrambi i file, le prime due colonne rappresentano il tempo e la temperatura.

Tabella 3.6 – Dettaglio delle colonne dei file di output (*rate*: velocità di formazione [% min<sup>-1</sup>], *yield*: resa [%]).

Colonna	gasrat.ot1	gasrat.ot2
1	Time (min)	Time (min)
2	Temp (°C)	Temp (°C)
3	Tar rate	H <sub>2</sub> S rate
4	CH <sub>4</sub> rate	SO <sub>2</sub> rate
5	CO <sub>2</sub> rate	COS rate
6	Tar yield	CS <sub>2</sub> rate
7	CH <sub>4</sub> yield	NH <sub>3</sub> rate
8	CO <sub>2</sub> yield	HCN rate
9	Char+ASH yld	NO <sub>2</sub> rate
10	CO rate	H <sub>2</sub> S yield
11	H <sub>2</sub> O rate	SO <sub>2</sub> yield
12	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> rate	COS yield
13	Inactive	CS <sub>2</sub> yield
14	CO yield	NH <sub>3</sub> yield
15	H <sub>2</sub> O yield	HCN yield
16	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> yld	–
17	Ole+Par yld	–
18	Total rate	–
19	Gas yield	–
20	H <sub>2</sub> Yield	–
21	H <sub>2</sub> Rate	–

I dati ottenuti sono stati analizzati in ambiente Matlab, dove è stato possibile ricavare tutte le informazioni relative alla cinetica al fine di poterle inserire nelle simulazioni eseguite con Fluent.

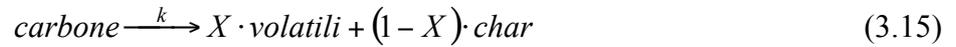
Con i dati ottenuti da FG-DVC sono stati sviluppati tre diversi modelli utilizzando due approcci. Un approccio d'insieme, in cui è stato preso in considerazione il fenomeno della devolatilizzazione in maniera globale. Un approccio specie per specie, in cui è stata analizzata la cinetica di devolatilizzazione delle singole specie gassose che vengono prodotte.

### 3.3.1 L'approccio d'insieme

Per ricavare i parametri cinetici si è fatto ricorso ad un metodo descritto in letteratura [17] dove si effettua un confronto tra i risultati sperimentali e quelli ottenuti con FG-DVC. Si assume che il fenomeno di pirolisi sia rappresentabile da una reazione a singolo stadio. Per questa si ipotizzano diversi ordini di reazione ( $n = 1, 2, 3$ ) e viene poi valutato quello più corretto, verificando quale è quello con cui si riesce ad approssimare meglio la curva sperimentale. I parametri cinetici, quali energia di attivazione e fattore pre-esponenziale, vengono infine ricavati con la legge di Arrhenius. Nel caso in esame, non avendo a disposizione valori sperimentali, si è partiti dalle curve ricavate

con FG-DVC. Si è ipotizzata una reazione del primo ordine, poiché dalla letteratura[18] si evince che la cinetica di devolatilizzazione può essere ben approssimata da reazioni del primo ordine.

La reazione di devolatilizzazione è del tipo:



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:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.16)$$

dove *A* è il fattore pre-esponenziale [ $s^{-1}$ ], *E* è l'energia di attivazione [ $J \text{ mol}^{-1}$ ], *R* è la costante universale dei gas [ $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ] e *T* è la temperatura [K].

L'equazione cinetica che rappresenta la reazione (3.15) è:

$$\frac{dX}{dt} = k(X^* - X) \quad (3.17)$$

dove  $X^*$  è la frazione totale di volatili una volta che si sia conclusa la devolatilizzazione e *n* è l'ordine di reazione (assunto in questo caso come unitario).  $dX/dt$  è la somma delle velocità di formazione di tutte le specie volatili al variare della temperatura (Figura 3.4) e per *X* si è assunto:

$$X = 100 - \%char$$

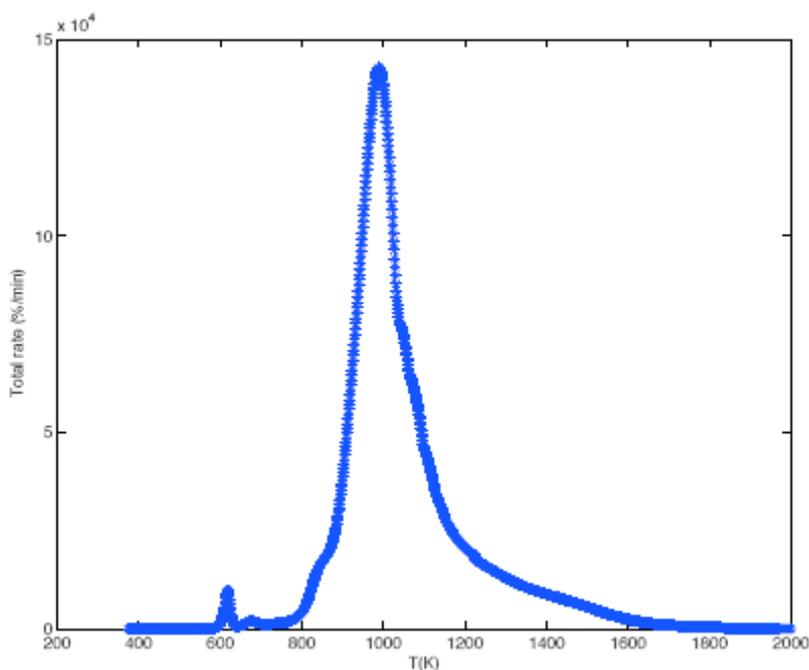


Figura 3.4 – Tasso di produzione delle specie volatili (tar + gas).

Mediante un programma appositamente sviluppato in ambiente Matlab è stato possibile ricavare la costante  $k$  per ogni istante di tempo e i parametri cinetici dell'equazione di Arrhenius linearizzata:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (3.18)$$

La curva che si ottiene non è una retta, ma è stata interpolata linearmente per ottenere i valori dell'energia di attivazione e del fattore preesponenziale. L'interpolazione viene eseguita prendendo in considerazione solo i dati che si trovano nell'intervallo di temperatura in cui ha luogo la devolatilizzazione (dalla Figura 3.4 si evince che l'intervallo di temperatura di interesse è 800–1600 K).

La Figura 3.5 rappresenta l'andamento del logaritmo di  $k$  in funzione dell'inverso della temperatura. la curva presenta notevoli irregolarità, dovute al fatto che i valori della costante cinetica, calcolati istante per istante, tengono conto della formazione di tutte le specie volatili presenti nel carbone, che hanno in realtà velocità di formazione molto diverse tra loro.

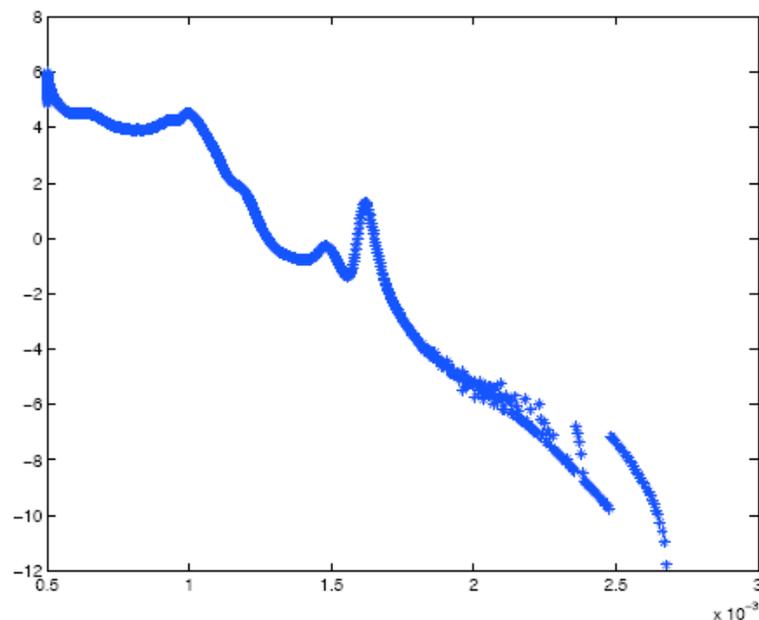


Figura 3.5 –  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  calcolato mediante programma matlab dai dati di FG-DVC.

In una prima soluzione, la curva è stata interpolata con una retta e sono stati calcolati i corrispondenti parametri cinetici di interesse (Figura 3.6).

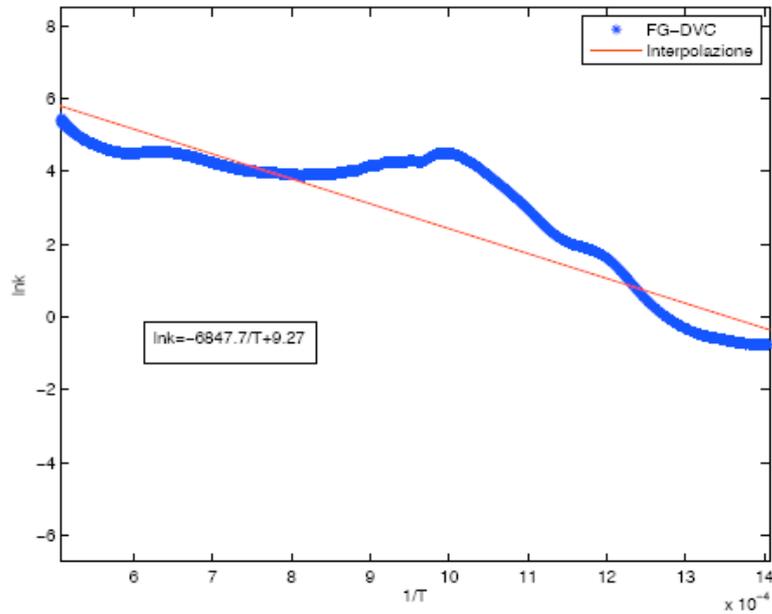


Figura 3.6 -  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  nell'intervallo di temperatura dove avviene la devolatilizzazione e relativa interpolazione lineare.

L'interpolazione con una sola retta non è stata tuttavia ritenuta soddisfacente poiché, dal grafico in Figura 3.6, si nota che la curva presenta due pendenze diverse. Si è ritenuto opportuno interpolare i due tratti di curva separatamente (Figura 3.7) e, per i due intervalli di temperatura, sono stati ricavati i rispettivi parametri cinetici.

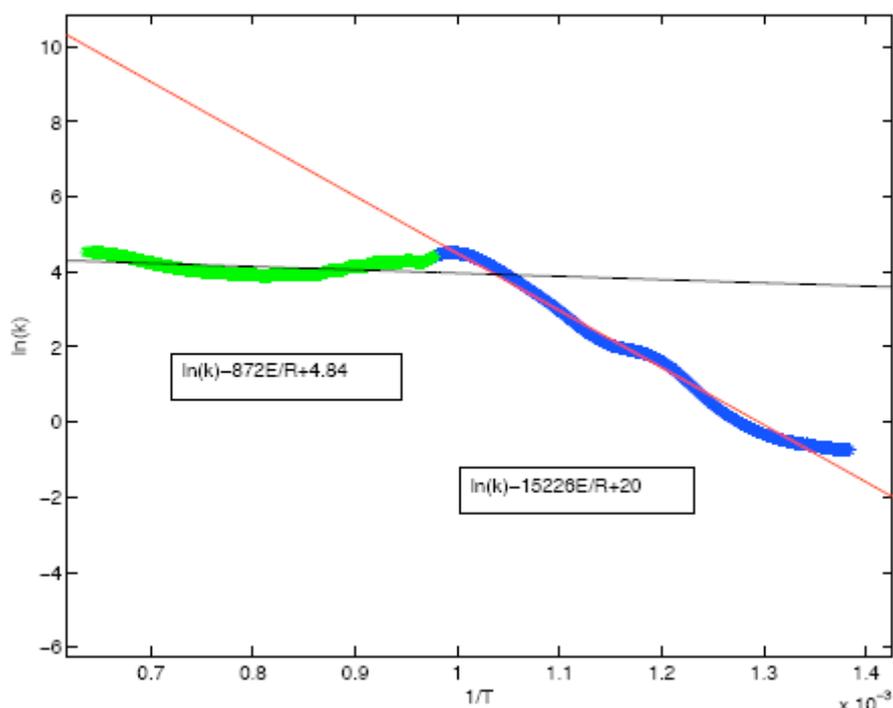


Figura 3.7 -  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  nell'intervallo di temperatura dove avviene la devolatilizzazione e interpolazione dei due tratti rettilinei.

Il lavoro utilizzato come riferimento mostra come in generale la curva  $\ln(k)$  vs  $1/T$  per la devolatilizzazione presenti diverse pendenze (Figura 3.8): la variazione di pendenza della retta indica il tipo di meccanismo seguito dalla devolatilizzazione (Figura 3.9).

Nel caso in esame, dove è evidente una più bassa energia di attivazione ad alte temperature, si ha un meccanismo di pirolisi in serie.

L'energia di attivazione e il fattore preesponenziale per i due modelli sono riportati in Tabella 3.7. Questi parametri cinetici saranno poi indispensabili per l'implementazione del modello nel codice CFD.

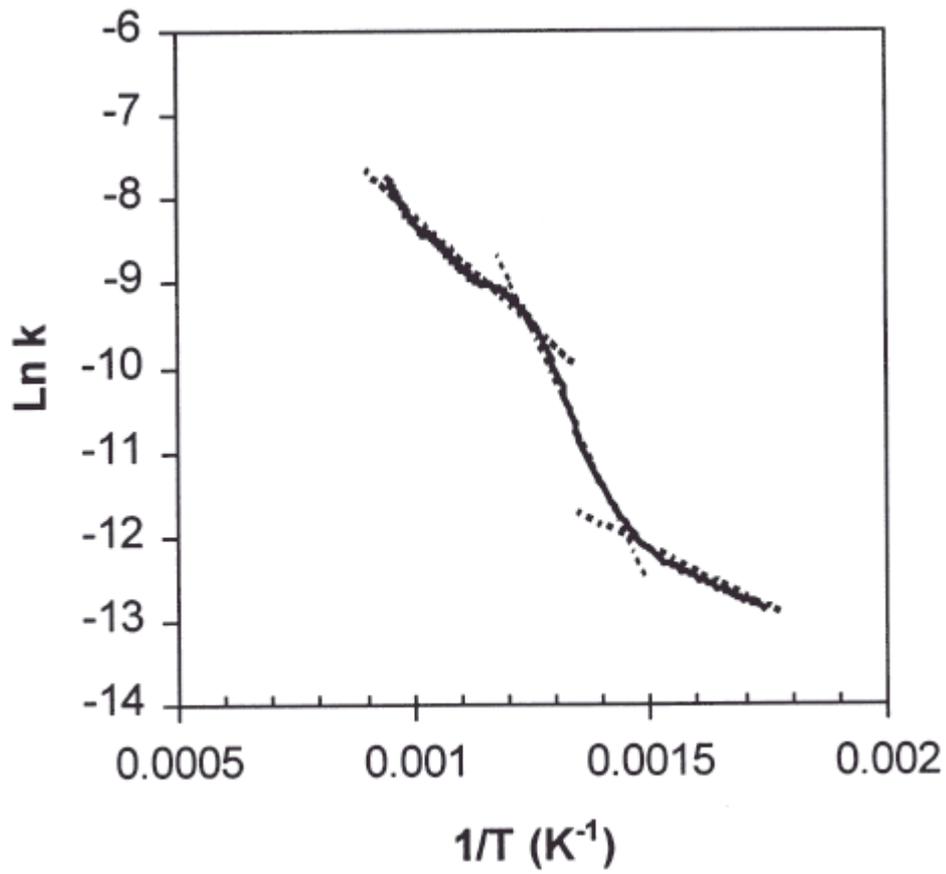


Figura 3.8 -  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  descritto in letteratura [17].

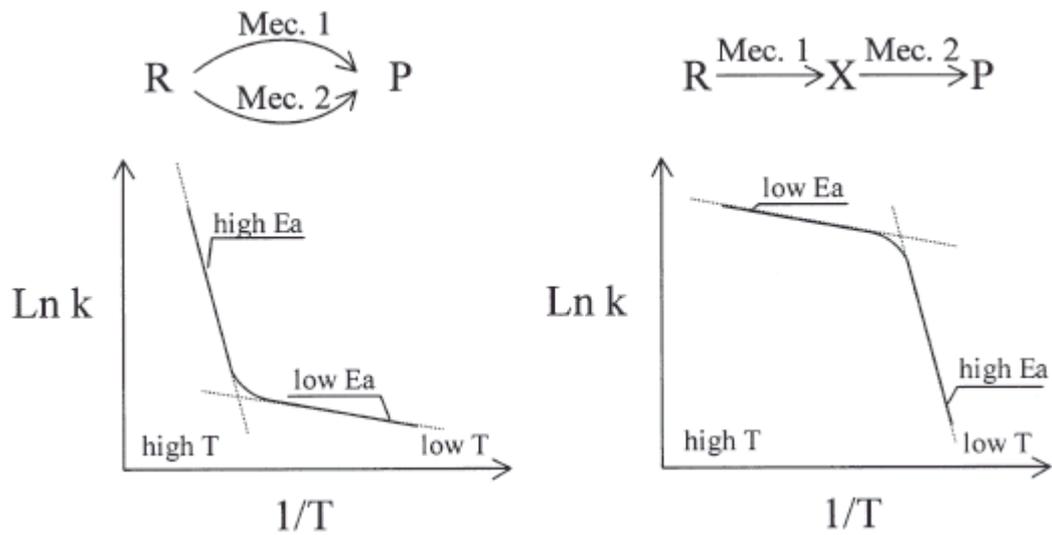


Figura 3.9 – Possibili meccanismi di pirolisi [17].

Tabella 3.7 – Valori del fattore pre-esponenziale ( $A$ ) e dell'energia di attivazione ( $E_A$ ) ricavati dai

dati ottenuti con FG-DVC per i diversi modelli cinetici.

Modello	$A(\text{s}^{-1})$	$E_A(\text{J/kmol})$
Singolo step	$2.033 \times 10^4$	$5.775 \times 10^7$
Doppio step	$4.852 \times 10^8$	$1.265 \times 10^8$
	$1.264 \times 10^2$	$7.246 \times 10^6$

Per avere un primo riscontro sulla validità dei dati ricavati dalle leggi cinetiche, prima di inserire i relativi modelli in Fluent, è stata calcolata la quantità di specie gassose (e la relativa velocità di formazione nel tempo) a partire dai dati cinetici calcolati. I valori così ricavati sono stati confrontati con i dati di FG-DVC.

Per conoscere la quantità di volatili che si forma nel tempo, è sufficiente integrare l'equazione 3.17, nella quale si è posto  $n$  pari a 1.

$$\int_0^X \frac{dX}{X^* - X} = \int_0^t k dt \quad (3.19)$$

Dal momento che il parametro  $k$  varia con la temperatura secondo l'equazione di Arrhenius, per risolvere l'integrale è necessario eliminare la dipendenza dal tempo, ricavando la legge lineare che lega la temperatura al tempo che coincide con il tasso di riscaldamento moltiplicato per l'unità di tempo. L'integrale ottenuto è:

$$\int_0^t k dt = \int_0^t A \exp\left(-\frac{E}{R(10^5 t + 373)}\right) dt = I \quad (3.20)$$

da cui:

$$X = X^* [1 - \exp(-I)] \quad (3.21)$$

Per eseguire il calcolo è stato implementato in ambiente Matlab un programma ad hoc, in grado di calcolare i valori di  $X$  per i diversi parametri cinetici. Si sono poi confrontate le curve di  $X(t)$  con quelle ottenute da FG-DVC.

In Figura 3.10 è rappresentato il confronto tra la curva ottenuta con i dati ricavati, ipotizzando un meccanismo ad un solo step e la curva corrispondente generata da FGDVC, mentre in Figura 3.11 è rappresentato il confronto tra la curva ottenuta con i dati ricavati ipotizzando un meccanismo a due step e la curva corrispondente generata da FG-DVC.

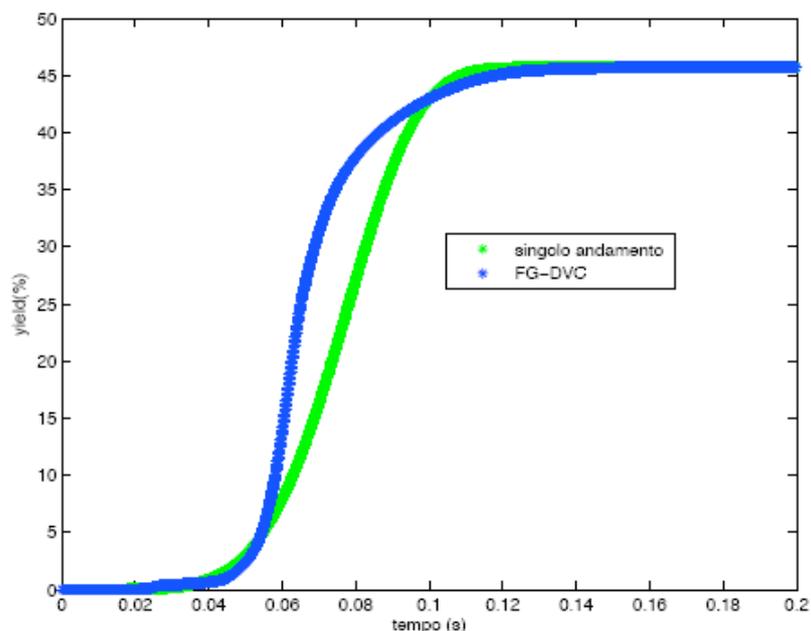


Figura 3.10 – Confronto tra i dati relativi alla formazione dei volatili calcolati con cinetica a singolo step e quelli ottenuti con FG-DVC.

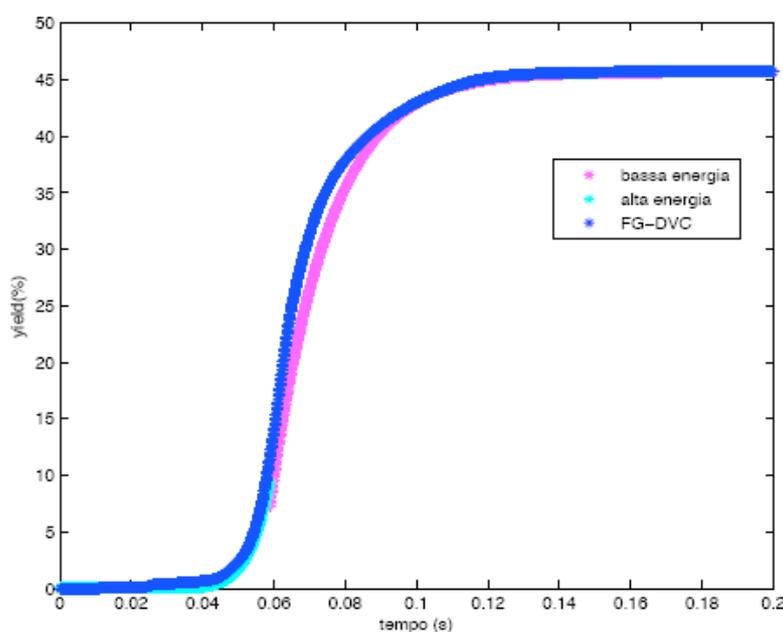


Figura 3.11 – Confronto tra i dati relativi alla formazione dei volatili calcolati con cinetica a doppio step e quelli ottenuti con FG-DVC.

Il primo tratto della curva corrisponde alla cinetica a bassa temperatura, caratterizzata da una più alta energia di attivazione; il secondo tratto corrisponde alla cinetica ad alta temperatura, caratterizzata da un'energia di attivazione più bassa.

Dai grafici si nota che la legge cinetica ricavata dal meccanismo a singolo step presenta un ritardo rispetto alla velocità di formazione teorica prevista, mentre il meccanismo a due stadi fornisce una

buona approssimazione della curva teorica.

Risulta dunque evidente che la cinetica che meglio approssima la curva ottenuta dai dati di FG-DVC è quella che prevede due andamenti per diversi intervalli di temperatura. Era d'altronde un risultato facilmente prevedibile, poiché la cinetica a singolo step è ovviamente caratterizzata da una maggiore approssimativà rispetto a quella a doppio step, visto anche l'andamento a doppio stadio della devolatilizzazione evidenziato in letteratura.

Tuttavia per verificare se effettivamente i due modelli sono in grado di rappresentare in maniera opportuna il processo di devolatilizzazione sono stati entrambi implementati in Fluent, dove sono state eseguite diverse simulazioni sia per evidenziare meglio le differenze tra i due modelli, sia per indagare quanto lo schema cinetico di devolatilizzazione vada a influire sull'intero processo di ossi-combustione.

### 3.3.2 L'approccio specie per specie

I file di output del software FG-DVC denominati gasrat.ot1 e gasrat.ot2 contengono tutti i dati relativi alla quantità di gas liberati e alla velocità di devolatilizzazione delle diverse specie. Grazie a questi dati è stato possibile indagare la cinetica di ciascuna specie volatile nel dettaglio, in particolare ci si è concentrati sui principali prodotti della devolatilizzazione ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , Tar,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$ ) procedendo in maniera analoga a quanto è stato fatto per l'approccio d'insieme.

I risultati sono stati molto incoraggianti, poiché analizzando le diverse specie gassose separatamente, scompaiono tutte le irregolarità nelle curve cinetiche che si erano riscontrate nell'approccio d'insieme. In Figura 3.12 e seguenti sono riportate le curve  $\ln(k)$  vs  $1/T$  delle specie volatili analizzate.

Come si può notare dai grafici delle curve del  $\ln(k)$ , per tutte le specie si hanno due o più tratti rettilinei, che sono stati interpolati per ottenere le diverse leggi cinetiche che descrivono il fenomeno di devolatilizzazione relativo a ciascuna specie volatile presa in considerazione.

Nella Tabella 3.8 sono riportati i valori del fattore pre-esponenziale e dell'energia di attivazione di ciascuna specie. Le specie per le quali sono mostrati più dati sono quelle che presentano diversi andamenti nella curva  $\ln(k)$  vs  $1/T$ .

Tabella 3.8 - Valori del fattore preesponenziale ( $A$ ) e dell'energia di attivazione ( $E_A$ ) ricavati dall'analisi dei dati ottenuti con FG-DVC per le diverse specie gassose liberate nel processo di devolatilizzazione.

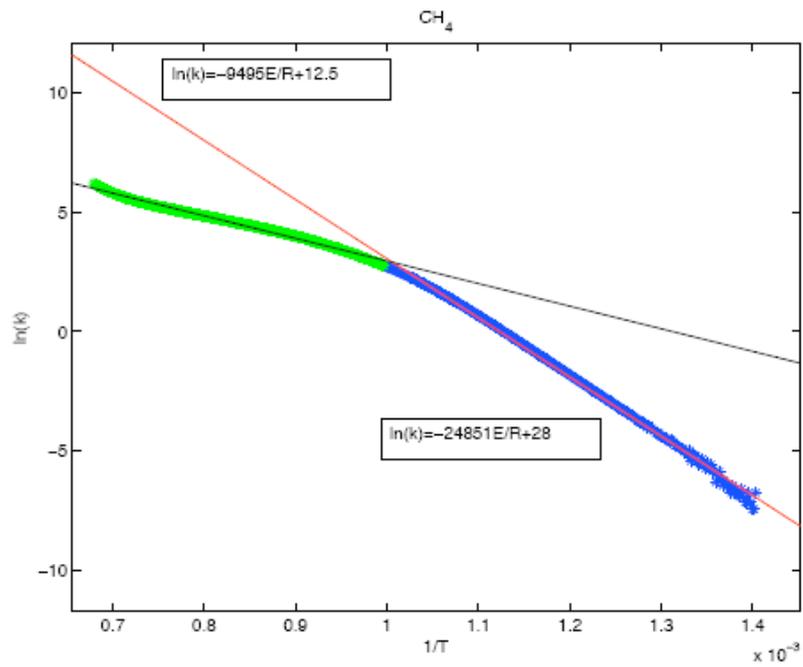
Specie	$A(\text{s}^{-1})$	$E_A(\text{J/kmol})$
CH <sub>4</sub>	$1.44 \times 10^{12}$	$2.066 \times 10^8$
	$2.68 \times 10^5$	$7.894 \times 10^7$
CO	$2.65 \times 10^{10}$	$1.802 \times 10^8$
	$4.42 \times 10^5$	$9.443 \times 10^7$
Tar	$1.31 \times 10^9$	$1.338 \times 10^8$
	$2.68 \times 10^5$	$5.990 \times 10^7$
CO <sub>2</sub>	$1.81 \times 10^2$	$2.965 \times 10^7$
	$9.30 \times 10^4$	$7.095 \times 10^7$
H <sub>2</sub> O	$1.95 \times 10^{11}$	$1.864 \times 10^8$
	$2.68 \times 10^5$	$7.525 \times 10^7$
CO	$1.95 \times 10^{11}$	$2.176 \times 10^8$
	$1.80 \times 10^4$	$7.402 \times 10^7$

Tra tutti i grafici, quello con andamento più irregolare è quello del Tar (Figura 3.13b). Questo risultato può essere spiegato dal fatto che il Tar non è una molecola con composizione costante e nota, ma è formata da parti della macromolecola di carbone che, durante la devolatilizzazione, si staccano e, se abbastanza leggere, passano allo stato di vapore.

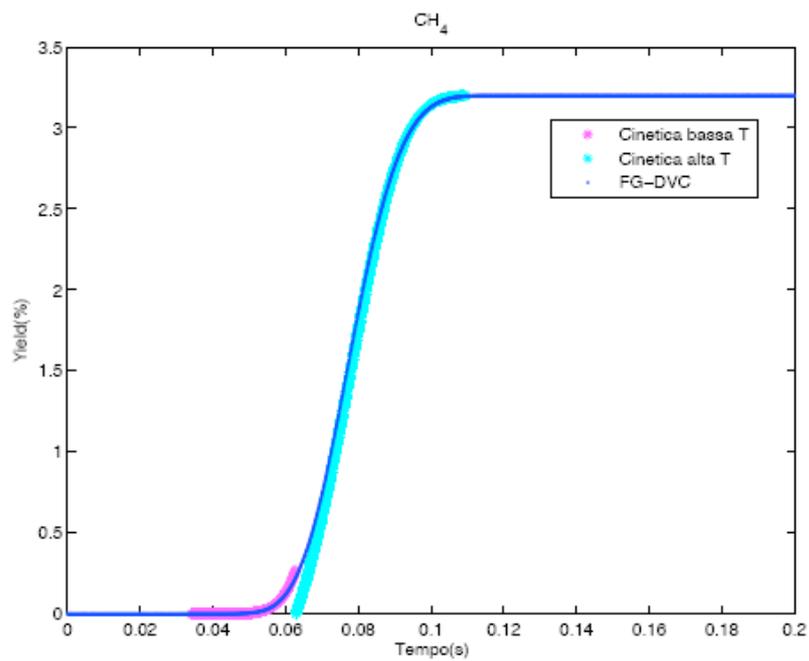
La sua composizione è quindi fortemente dipendente dal tipo di carbone e, dal momento che la sua struttura può essere anche molto complessa, devolatilizza in maniera più irregolare rispetto agli altri gas.

A titolo di esempio è stata riportata la curva della resa in volatili in funzione del tempo del CH<sub>4</sub>, per mostrare come effettivamente le leggi cinetiche ricavate rappresentino bene i dati della simulazione. Si hanno risultati analoghi anche per le altre specie.

La fase successiva di questo studio è incentrata sull'introduzione dei dati fin qui ricavati in un modello di ossi-combustione completo. Nel Capitolo 4 sarà descritto più dettagliatamente come i dati ricavati dalle simulazioni eseguite con FG-DVC sono stati inseriti nelle simulazioni CFD eseguite mediante il codice Fluent.



(a) Curva  $\ln(k)$  vs  $1/T$  e relative interpolazioni lineari



(b) Confronto tra dati di FG-DVC e i valori calcolati con le leggi cinetiche

Figura 3.12 – Grafici relativi al  $\text{CH}_4$ .

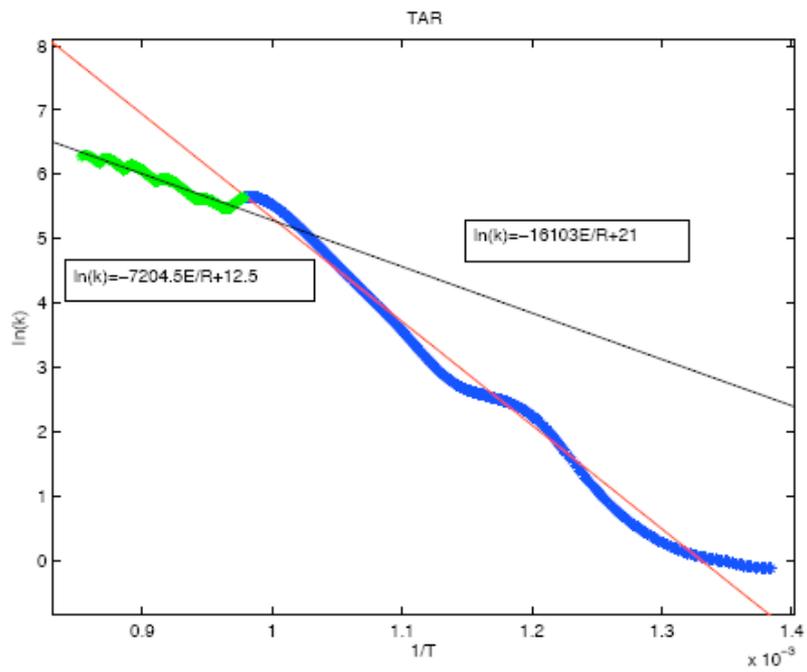
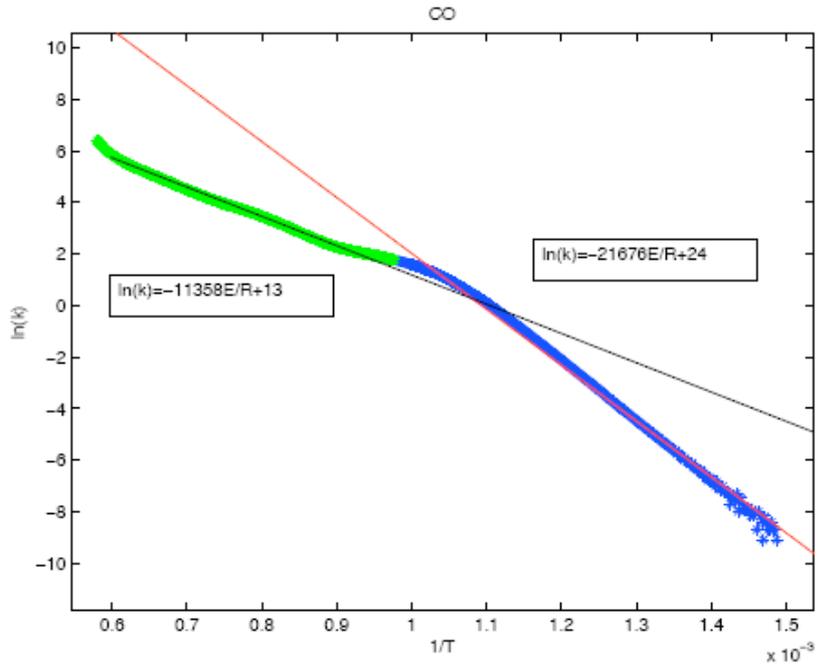


Figura 3.13 –  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  per il CO (a) e per il Tar (b).

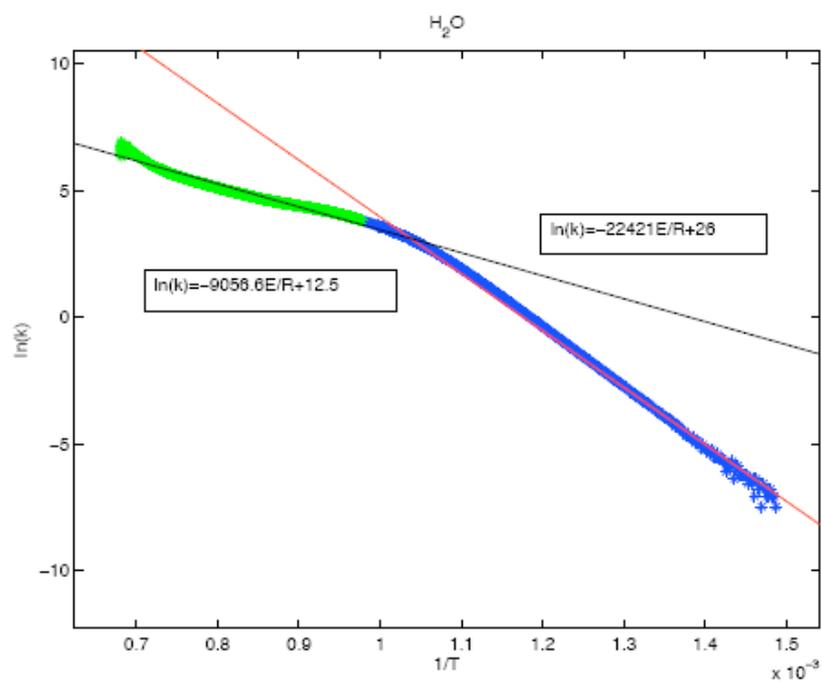
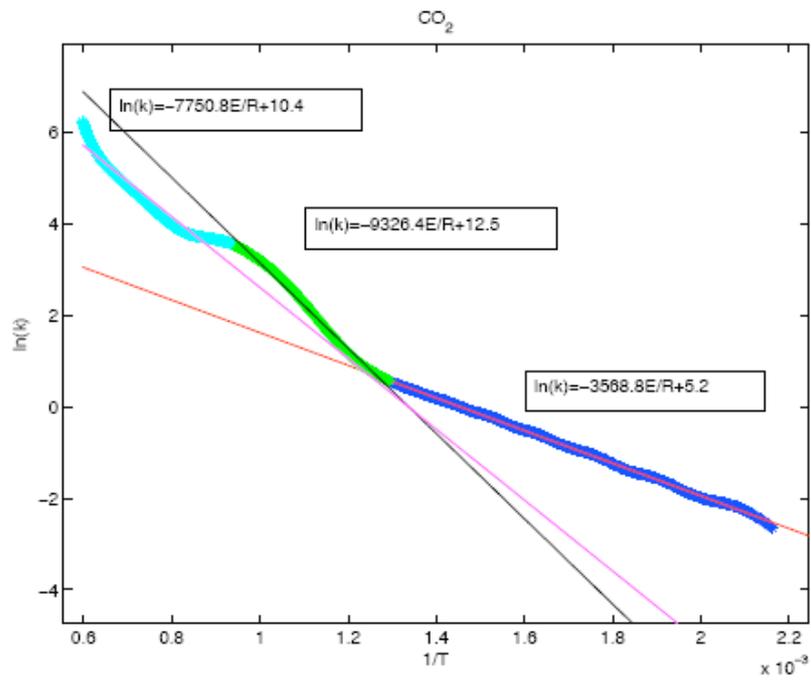


Figura 3.14 –  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  per la  $\text{CO}_2$  (a) e per l' $\text{H}_2\text{O}$  (b).

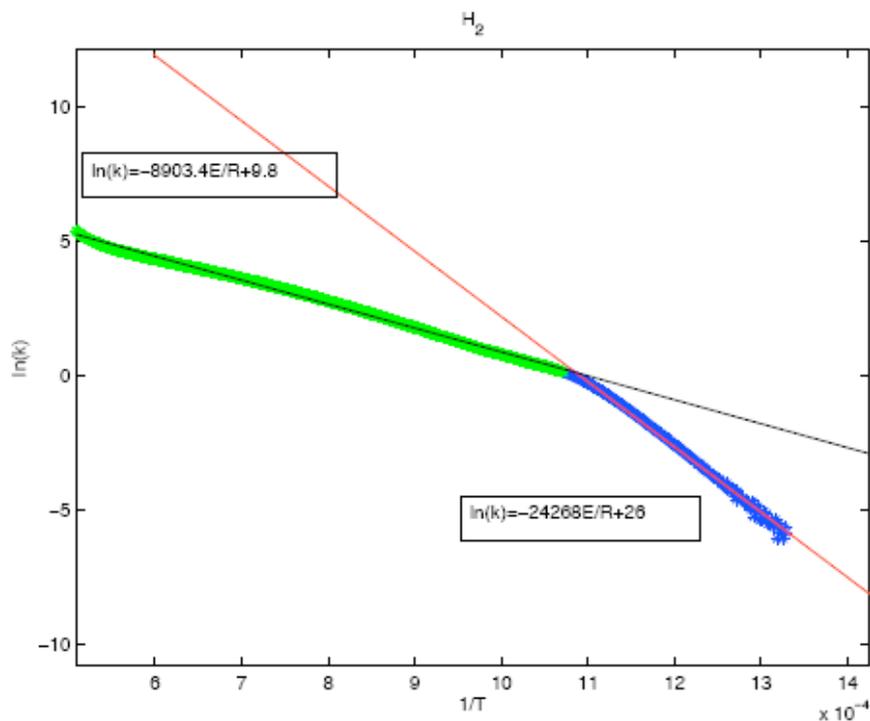


Figura 3.15 –  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  per l' $H_2$ .

### 3.3.3 La verifica sperimentale

Per valutare se il software FG-DVC possa essere effettivamente utilizzato per la simulazione della devolatilizzazione del carbone del Sulcis, sono state eseguite delle prove sperimentali. Queste prove sono state condotte mediante la TGA, con la quale è possibile ottenere bassi tassi di riscaldamento ( $20-40 \text{ K min}^{-1}$ ) e con un reattore, riscaldato da una resistenza esterna, con il quale si ottengono velocità di riscaldamento maggiori e sino a  $60 \text{ K s}^{-1}$ . I valori raggiunti sono molto lontani dai valori reali che si instaurano nelle camere di combustione ( $100000 \text{ K s}^{-1}$ ). Il codice di calcolo assicura però una buona approssimazione tra i dati simulati e quelli sperimentali per valori che vanno dai  $0.1 \text{ K/s}$  ai  $300000 \text{ K s}^{-1}$ . Non potendo raggiungere nella sperimentazione valori così elevati il confronto, in questo caso, è stato eseguito con riferimento al valore più elevato del tasso di riscaldamento permesso dalla TGA ( $40 \text{ K min}^{-1}$ ).

I dati ottenuti dalla TGA riportati nel grafico in Figura 3.16 hanno dimostrato un buon accordo con i dati simulati (curva rossa), l'errore percentuale risultando essere inferiore al 5%.

Per raggiungere tassi di riscaldamento maggiori si è utilizzato come reattore un tubo di quarzo all'interno del quale è posto un crogiolo con il carbone. Il tubo viene riscaldato da una resistenza elettrica esterna e durante questa fase il crogiolo viene mantenuto fuori dalla zona in fase di riscaldamento. Viene fatto passare un flusso di azoto in continuo e quando la resistenza ha raggiunto la sua temperatura massima, il crogiolo con il carbone viene inserito al centro del reattore dove trova temperature già elevate. Con questo metodo è possibile raggiungere velocità di incremento della temperatura sino a  $60 \text{ K s}^{-1}$ .

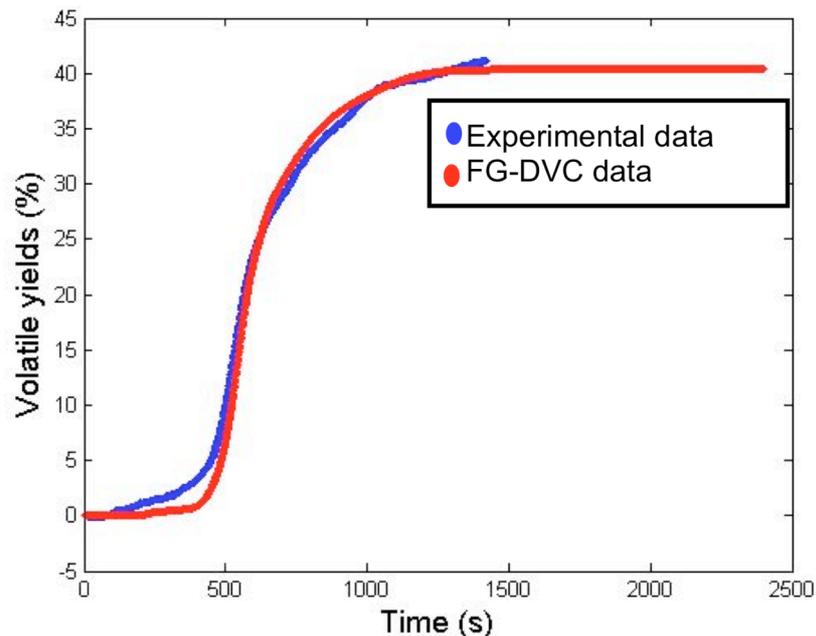


Figura 3.16 - Aumento della percentuale di volatili durante la devolatilizzazione del carbone del Sulcis. Confronto tra i dati simulati e i dati ottenuti mediante la tecnica TGA.

Nel grafico di Figura 3.17 sono riportati i risultati ottenuti con questo metodo per diversi tassi di riscaldamento. In particolare sono riportate le percentuali di char residue che sono state confrontate con i valori ottenuti con le simulazioni. Si può notare che l'errore commesso è basso, sempre inferiore al 5%.

Dal confronto con i dati sperimentali si può concludere che il codice FG-DVC è in grado di descrivere con accuratezza il processo di devolatilizzazione del carbone Sulcis. I modelli di devolatilizzazione messi a punto affidandosi esclusivamente alla previsione del fenomeno ottenuta mediante il codice prescelto possono dunque essere giudicati sufficientemente accurati e pertanto utilizzabili con confidenza nella simulazione CFD del processo di combustione completo nel bruciatore selezionato per lo studio

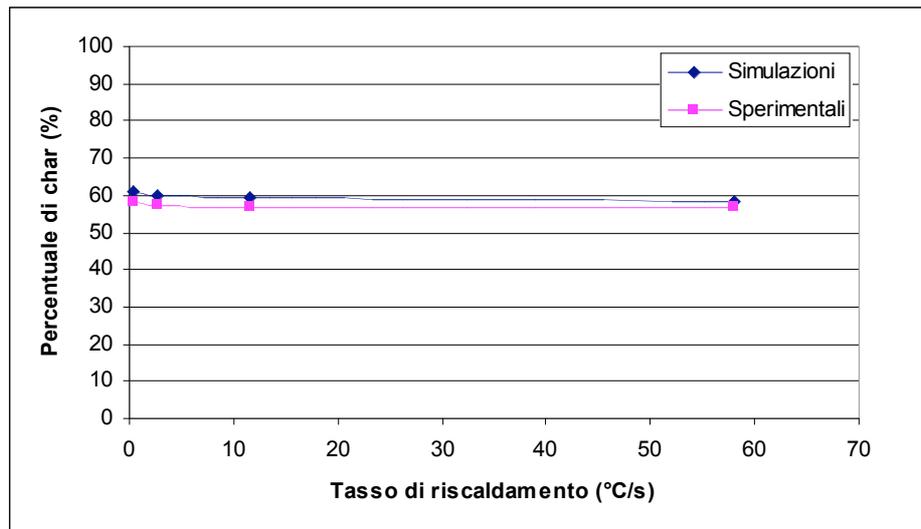


Figura 3.17 - Percentuale di char residuo in funzione del tasso di riscaldamento. Confronto tra i dati simulati e i dati ottenuti mediante la tecnica di sperimentazione messa a punto.

Il combustore oggetto dello studio opera in fase sperimentale a una pressione di 3 bar. Nella fase di scale up si prevede un aumento della pressione operativa, sono state perciò eseguite delle prove di devolatilizzazione a pressioni maggiori, comprese tra 4 e 10 bar.

Nella Tabella 3.9 viene riportata la percentuale delle specie che si formano in funzione della pressione di funzionamento. All'aumentare della pressione si ha un leggero incremento della percentuale delle specie gassose mentre si riscontra una riduzione nella produzione del tar.

Tabella 3.9 – Prodotti della devolatilizzazione del carbone Sulcis (%daf) in funzione della pressione operativa.

Prodotti	P=4atm	P=7atm	P=10atm
Char	52.1	53.2	54.0
Tar	26.4	24.8	23.7
Gas	18.0	18.4	18.7
P+O	3.5	3.6	3.6

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 come si può notare dall'andamento dei grafici riportati in Figura 3.18.

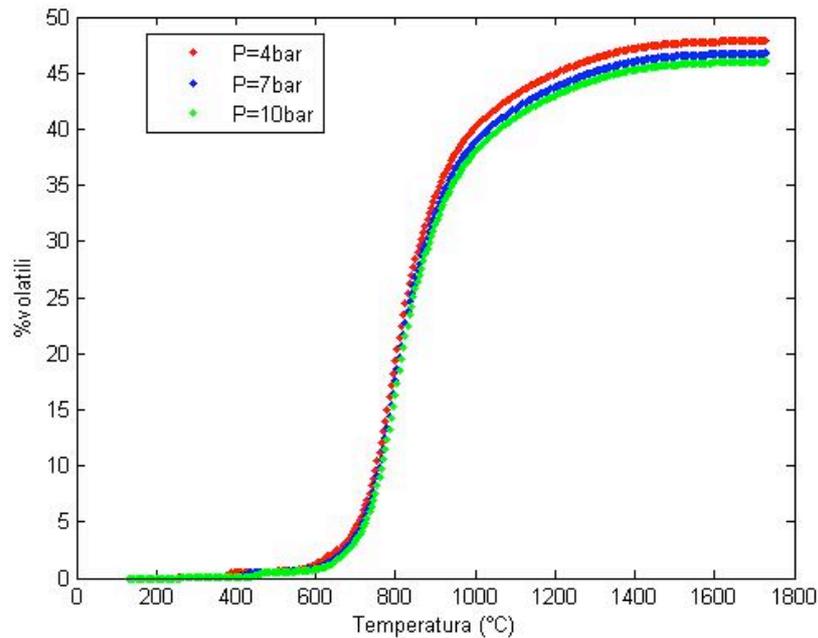


Figura 3.18 - Resa di volatili in funzione della pressione operativa.

La diminuzione della quantità di tar all'aumentare della pressione (Figura 3.19) è prevedibile in linea teorica anche considerando l'equazione che modella il trasporto di questo componente [eq. (3.6)] dall'interno verso l'esterno della particella solida di carbone. In essa la pressione appare al denominatore e quindi un suo aumento fa diminuire la velocità di trasporto e di conseguenza anche la percentuale di tar.

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

Il software FG-DVC è perciò in grado di modellizzare il fenomeno della devolatilizzazione di un generico carbone anche considerando come parametro la pressione operativa del sistema.

Ovviamente, i risultati di questi calcoli previsionali dovranno essere verificati sulla base di opportuni riscontri sperimentali.

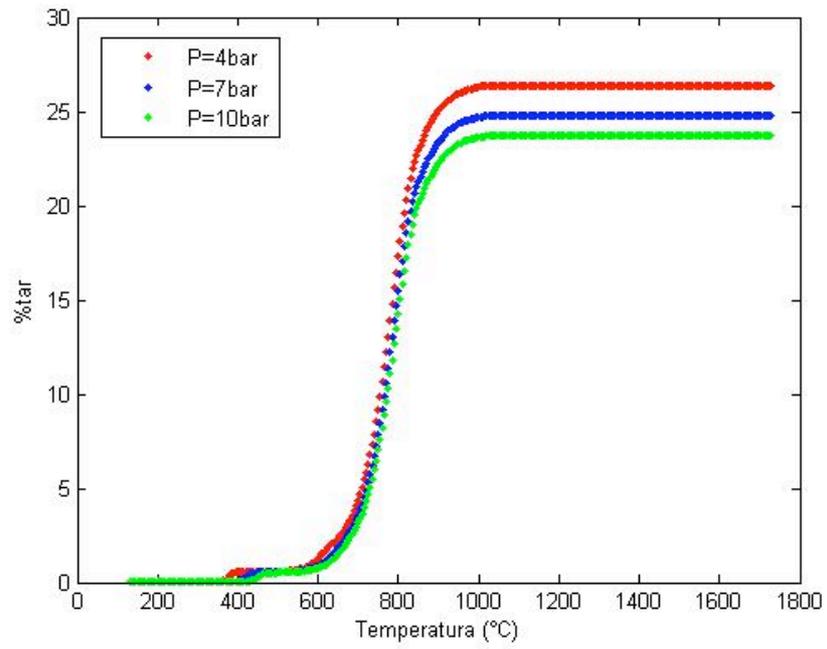


Figura 3.19 - Resa di tar in funzione della pressione operativa.

## 4. MODELLIZZAZIONE CFD DEL PROCESSO DI COMBUSTIONE

Il funzionamento del combustore considerato in questo studio è stato analizzando considerando due fasi: una continua, costituita dalla fase gassosa, e una dispersa, costituita dalle particelle di carbone e dalle gocce di acqua. I dettagli dell'impostazione teorica delle simulazioni condotte in ambiente Fluent [19] sono descritti in [20] e [21]. In questa sede si dà indicazione soltanto dei modelli utilizzati per la descrizione dei fenomeni chimico-fisici. La turbolenza è stata descritta mediante il modello  $\kappa$ - $\varepsilon$  Realizable e le standard Wall Functions, la trasmissione del calore per radiazione mediante il modello Discrete Ordinates, l'interazione chimica-turbolenza mediante il modello Eddy Dissipation e la combustione del tar mediante il modello Diffusion-limited.

### 4.1 La griglia di calcolo

Il combustore preso in esame è un reattore cilindrico di lunghezza pari a 6 m e diametro pari a 1 m. La griglia di calcolo corrispondente costruita in ambiente Gambit (Figura 4.1) è di tipo ibrido, costituita da 400000 celle piramidali e tetraedriche. Nella figura sono evidenziate in nero le pareti del reattore; in blu l'area di ingresso del combustibile e della miscela comburente; in rosso l'uscita dei fumi. La zona in verde è una zona interna al reattore che si è ritenuto opportuno inserire nella griglia in quanto è la zona in cui avvengono le reazioni di devolatilizzazione e di combustione, dove i gradienti di temperatura sono molto elevati, e dove, al fine di ottenere una buona precisione della soluzione, è necessario infittire la mesh, in modo tale da ridurre l'approssimazione numerica durante la simulazione. Anche nella regione dove si ha l'iniezione del combustibile la griglia è stata infittita ulteriormente, in modo tale da avere una soluzione più precisa possibile.

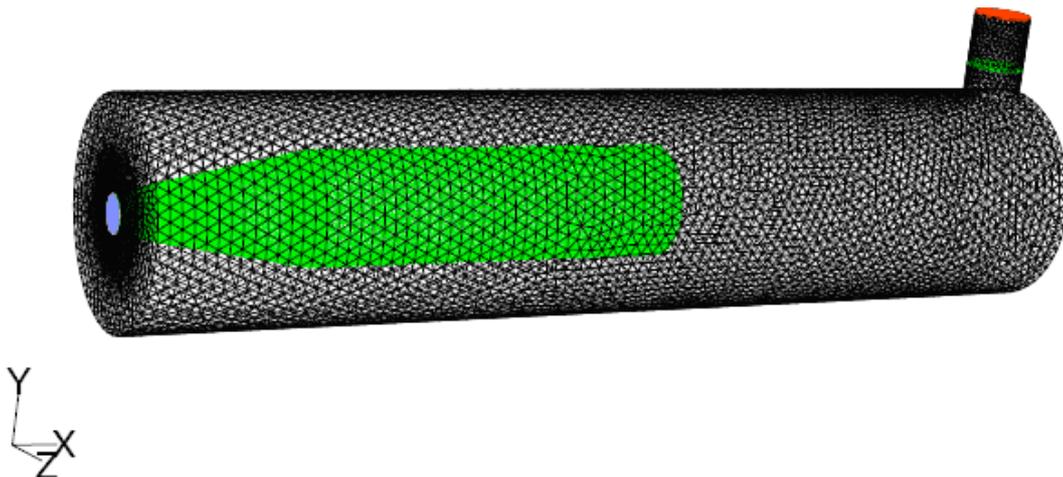


Figura 4.1 – Griglia di calcolo del combustore.

Nella Figura 4.2 si può notare come la mesh sia più fitta nella zona centrale e, nel particolare, come sia stata ulteriormente infittita la zona di ingresso del combustibile.

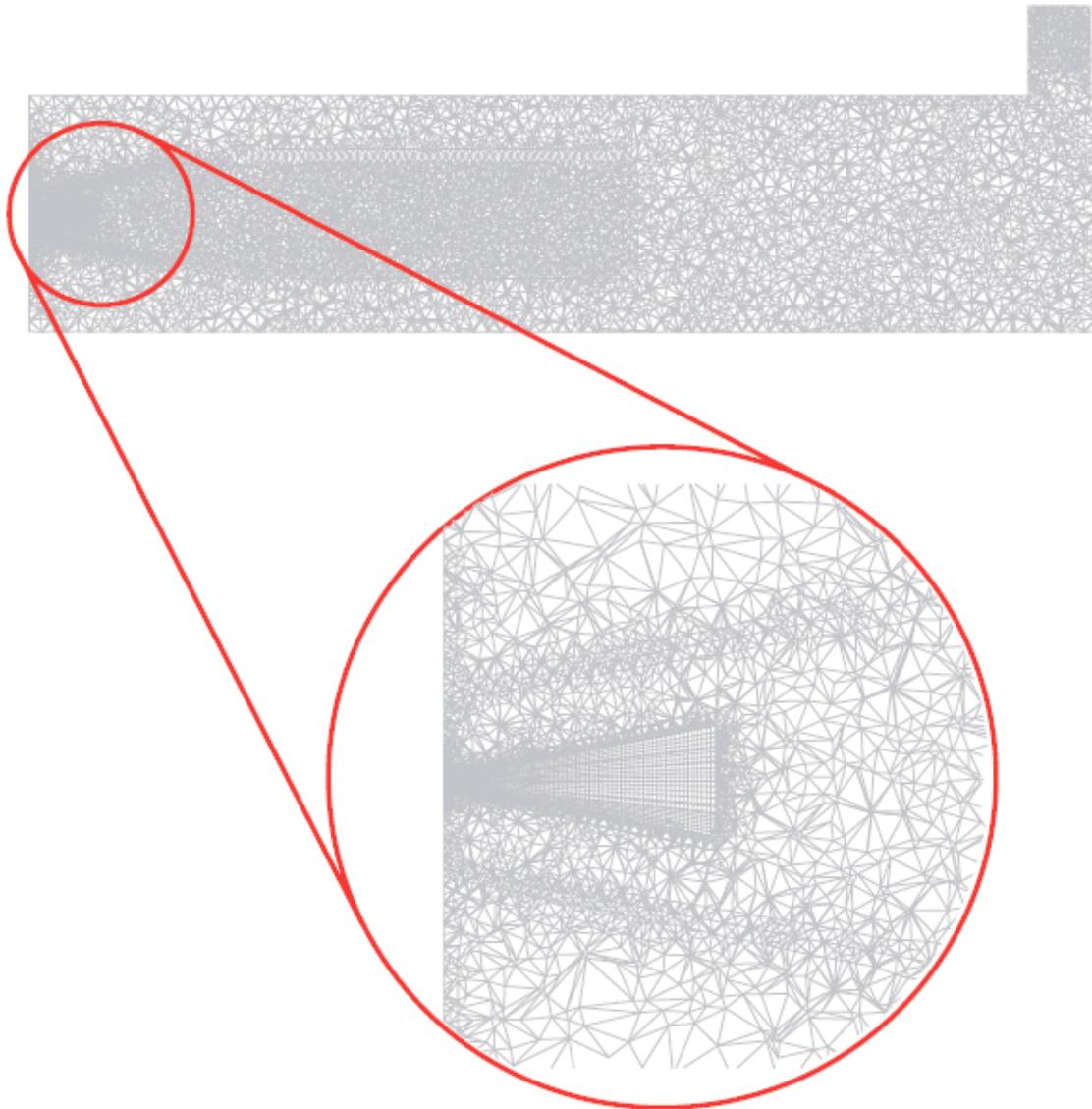
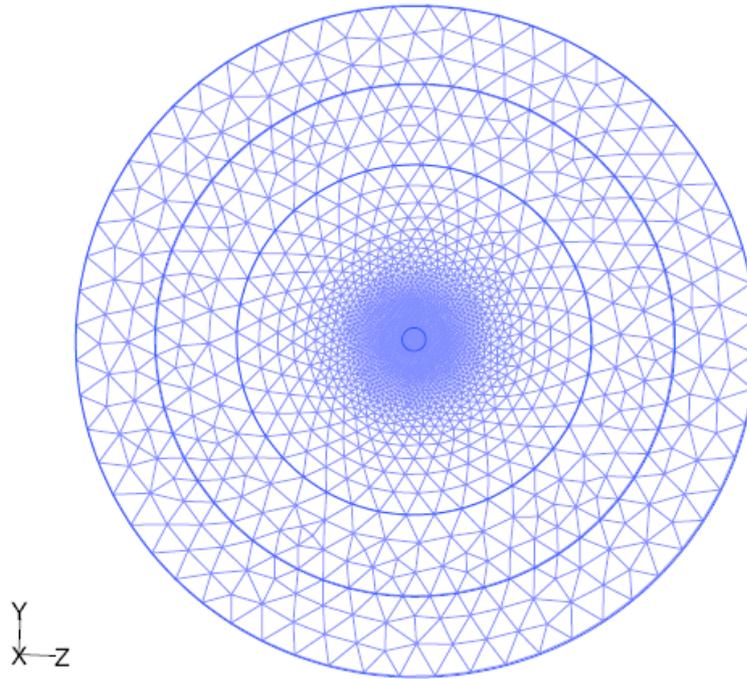
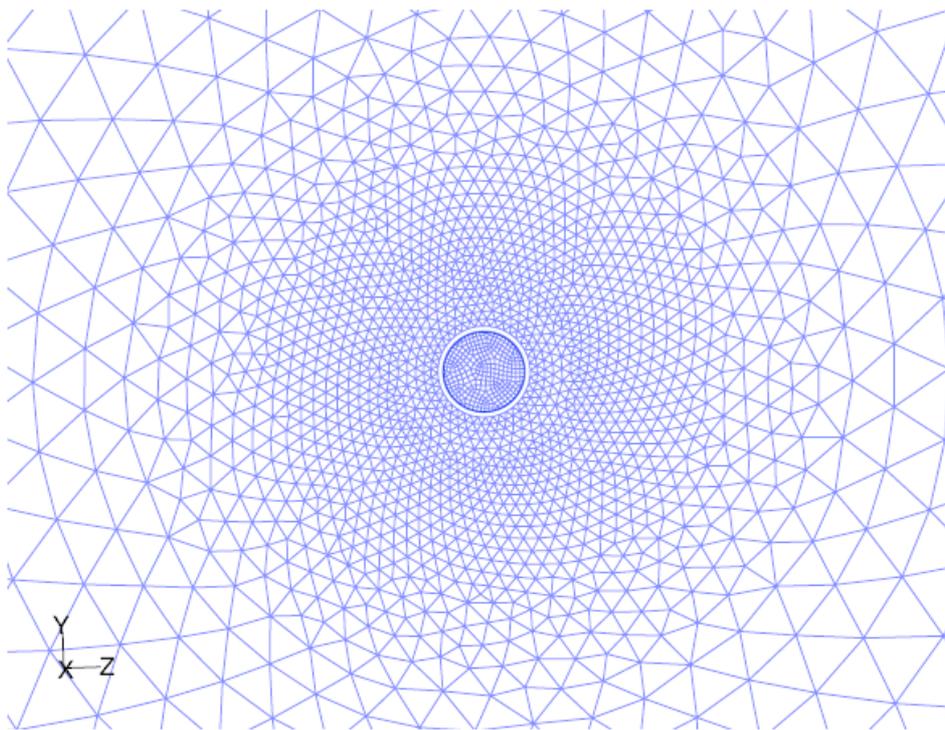


Figura 4.2 – Sezione della griglia di calcolo e particolare della zona di iniezione del combustibile.

L'area dove avviene l'iniezione del combustibile (in blu nella Figura 4.1) è suddivisa in 4 sezioni, visibili in Figura 4.3: al centro del condotto è disposta la lancia di iniezione del combustibile, spostandosi verso l'esterno si trovano la sezione di ingresso del vapore (che ha lo scopo di facilitare l'atomizzazione), e infine le sezioni di ingresso della miscela comburente swirlata e non swirlata.



(a) Area di iniezione suddivisa nelle diverse regioni



(b) Ingrandimento in corrispondenza della zona centrale

Figura 4.3 – Vista frontale della sezione di iniezione.

## 4.2 I parametri operativi

Il combustore lavora ad una pressione di 4 bar con una potenza di 3 MW. L'alimentazione è costituita da uno slurry di carbone e acqua che, una volta iniettato, entra in contatto con la miscela comburente costituita da una parte dei fumi riciccolati e ossigeno.

Dei vari fenomeni fisici coinvolti all'interno del reattore, quello relativo alla frantumazione dello slurry è senz'altro quello affetto dalle maggiori incertezze. Infatti, se da un lato non esistono studi di carattere sperimentale atti a chiarire completamente il fenomeno, dall'altro non si dispone di modelli teorici che consentano di prevederne il comportamento. Probabilmente una soluzione a questo problema potrebbe essere un approccio multifase, in cui l'interazione delle tre fasi coinvolte, solida-liquida-gassosa, può essere trattata in maniera rigorosa. Nel caso in esame si è modellizzato il fenomeno in maniera semplificata, immaginando che all'ingresso del reattore lo slurry si suddivida in due parti, di cui una costituita esclusivamente da acqua e l'altra da carbone comprendente una percentuale d'acqua.

Le alimentazioni di combustibile e miscela comburente hanno le seguenti caratteristiche:

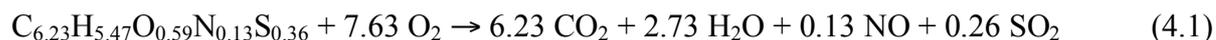
- portata di carbone:  $274 \text{ kg h}^{-1}$
- portata di miscela comburente:  $1870 \text{ kg h}^{-1}$  @ 510 K (parzialmente swirlata)
- contenuto di acqua nello slurry: 47 %wt
- portata di vapore propellente:  $110 \text{ kg h}^{-1}$  @ 474 K.

La portata di miscela comburente è composta dai fumi in parte riciccolati e arricchiti con ossigeno puro fino a raggiungere il 43% in massa di quest'ultimo. La composizione risultante è riportata nella Tabella 4.1.

Tabella 4.1 – Composizione del ricircolo di fumi.

Composizione in volume (%)	
O <sub>2</sub>	43
CO <sub>2</sub>	34
H <sub>2</sub> O	21
N <sub>2</sub>	2

La portata di ossigeno puro è stata calcolata a partire dalla reazione di combustione della molecola di carbone:



da cui si ricava che la portata dell'ossigeno richiesta è  $668 \text{ kg h}^{-1}$ ; la portata di miscela comburente, calcolando un eccesso d'aria del 20%, è pari a  $1870 \text{ kg h}^{-1}$ . L'eccesso d'aria risulta inferiore a quello che si usa normalmente per la combustione convenzionale del carbone dal momento che la miscela comburente contiene il 43% di ossigeno.

Le particelle di carbone hanno una distribuzione granulometrica compresa tra 80 e 850  $\mu\text{m}$ . In base alla distribuzione granulometrica, nelle simulazioni la portata di carbone è stata suddivisa in cinque frazioni, le cui frazioni in massa sono riportate nella Tabella 4.2.

Tabella 4.2 – Distribuzione granulometrica del carbone in alimentazione.

Diametro ( $\mu\text{m}$ )	Frazione in massa (%)
80	19.5
200	22.5
350	19
500	21
850	18

In Figura 4.4 sono raffigurate le linee di flusso dell'aria all'imbocco del combustore. Si può notare l'effetto dello swirl nel tratto iniziale. È evidente che la componente assiale della velocità predomina su quella tangenziale, che tende a scomparire via via che ci si allontana dal punto di iniezione. Questo accade a causa dell'iniezione del vapore di atomizzazione, che entra nel reattore con una velocità molto elevata e con componente solo assiale.

Per far partire le simulazioni numeriche della camera di combustione sono richiesti i seguenti dati:

- la percentuale di specie volatili che si formano (tar + gas)
- la percentuale di char
- la struttura della ipotetica molecola che rappresenta le specie volatili (senza tener conto del contenuto di zolfo e azoto)
- l'entalpia di formazione dell'ipotetica specie volatile
- la reazione di combustione della specie volatile
- i parametri cinetici relativi alla devolatilizzazione (fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione)

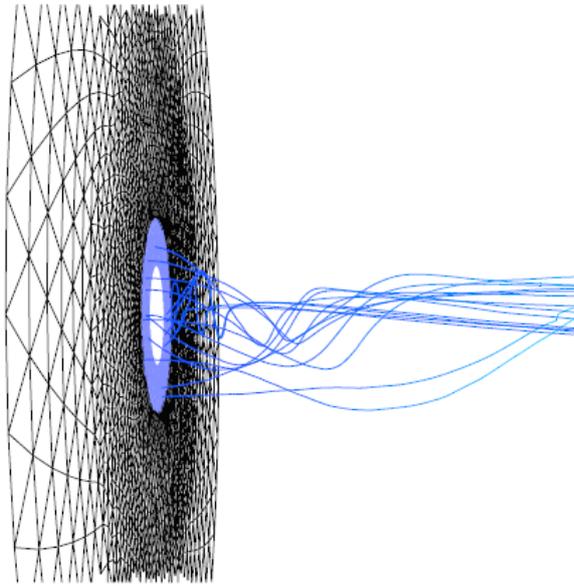


Figura 4.4 – Effetto dello swirl nella sezione di iniezione.

Il software FG-DVC, descritto nel Capitolo 3, fornisce le percentuali di tar e di specie gassose che si formano nella devolatilizzazione, con le relative percentuali in massa dei composti costituenti. Per ottenere l'ipotetica molecola di specie volatili è necessario sommare le percentuali di ciascun elemento presente nel tar e nelle specie gassose, moltiplicate per la quantità di tar o gas prodotto, riscaldare le percentuali in modo tale da tener conto dei soli carbonio, idrogeno e ossigeno, e dividere le percentuali ottenute per i relativi pesi molecolari.

Nella Tabella 4.3 sono riportate le percentuali dei diversi elementi presenti nell'ipotetica specie volatile per la quale risulta la formula bruta:



L'unico dato che non viene calcolato dal programma FG-DVC è l'entalpia di formazione della specie volatile. Questa grandezza può essere calcolata scrivendo la reazione di combustione completa della molecola gassosa e supponendo che il potere calorifico del combustibile si possa assumere come il calore che viene rilasciato durante la combustione dei volatili. Per la pressione di 4 bar la reazione di combustione della specie volatile è:



Tabella 4.3 – Percentuali in massa degli elementi costituenti l'ipotetica specie volatile (tar e gas) al netto di zolfo e azoto.

Elemento	Farazione in massa (%)
C	67.10
H	11.52
O	21.38

Una volta determinati i coefficienti stechiometrici è possibile calcolare l'entalpia di formazione della ipotetica specie volatile mediante i seguenti passi.

- Si calcola il potere calorifico inferiore del combustibile su base priva di ceneri:

$$PCI_{\%DAF} = \frac{PCI_{dry}}{1 - \%ash} = 29.29 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \quad (4.4)$$

Per calcolare il potere calorifico dei soli volatili, nota la percentuale di char e di volatili nel carbone e ipotizzando che il char sia interamente costituito da carbonio, basta risolvere l'equazione:

$$PCI_{carbone} = xPCI_{char} + yPCI_{volatile} \quad (4.5)$$

dove  $x$  e  $y$  sono le frazioni di char (0.4774) e di volatili (0.5226) e il  $PCI_{char}$  è ipotizzato pari a quello del carbonio ( $32.38 \text{ MJ kg}^{-1}$ ). Risolvendo l'equazione si ottiene per il potere calorifico dei volatili il valore di  $26.1 \text{ MJ kg}^{-1}$  pari a  $2569.3 \text{ MJ kmole}^{-1}$ , avendo considerato il peso molecolare della ipotetica molecola di volatili di 98.44.

- Si calcola l'entalpia di formazione delle specie volatili dalla relazione:

$$\Delta H_c = \sum_{prodotti} \alpha_i H_{f,i}^0 - \sum_{reagenti} \alpha_j H_{f,j}^0 \quad (4.6)$$

Nel caso in esame si ha:

$$-2569.3 = (5.59H_{f,CO_2}^0 + 5.76H_{f,H_2O}^0) - H_{f,volatile}^0 \quad (4.7)$$

dove  $H_{f,CO_2}^0 = 393.1 \text{ MJ kmole}^{-1}$  e  $H_{f,H_2O}^0 = -241.59 \text{ MJ kmole}^{-1}$ . Dalla relazione precedente si ricava:

$$H_{f,volatile}^0 = -1019.7 \frac{\text{MJ}}{\text{kmole}} = -10.36 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \quad (4.8)$$

### 4.3 I risultati del calcolo

Per studiare il comportamento del combustore considerato in maniera dettagliata sono state condotte diverse simulazioni con i tre modelli messi a punto di descrizione della cinetica di devolatilizzazione.

#### 4.3.1 La temperatura

La temperatura è un parametro molto importante, poiché fornisce un'indicazione della qualità della combustione.

Dal confronto tra i grafici riportati nelle Figure 4.5, 4.6 e 4.7 si può notare come la temperatura sia più uniforme nei modelli a doppio step e specie per specie, mentre nel caso di modello a singolo step si nota una forte disomogeneità al centro del combustore, dovuta alla presenza di una fiamma ben marcata, che non dovrebbe essere presente trattandosi di combustione flameless.

Si può quindi affermare che il modello a singolo step non rappresenta bene la combustione flameless, poiché non tiene conto della diversa cinetica nel campo delle basse e delle alte temperature. Questo comportamento è ancor più evidente nel grafico in Figura 4.8, dove si nota che la temperatura calcolata con il modello a singolo step è più bassa nel primo tratto del combustore. Il diverso andamento della temperatura è dovuto al fatto che i volatili si formano più lentamente, dal momento che non viene considerata correttamente la cinetica di devolatilizzazione alle alte temperature. La combustione di queste specie avviene quindi più tardi, determinando la disomogeneità che si nota in Figura 4.5.

Il consumo dell'ossigeno, evidenziato in Figura 4.9, segue l'andamento della temperatura. Si può ancora notare che il modello a singolo step presenta un consumo di ossigeno inferiore agli altri modelli nella prima parte del combustore. È evidente, al contrario, un brusco consumo di ossigeno in corrispondenza delle sezioni estreme, dovuto ai volatili si liberano per la maggior parte in quel punto, caratteristica messa in evidenza anche dal grafico riportato in Figura 4.13.

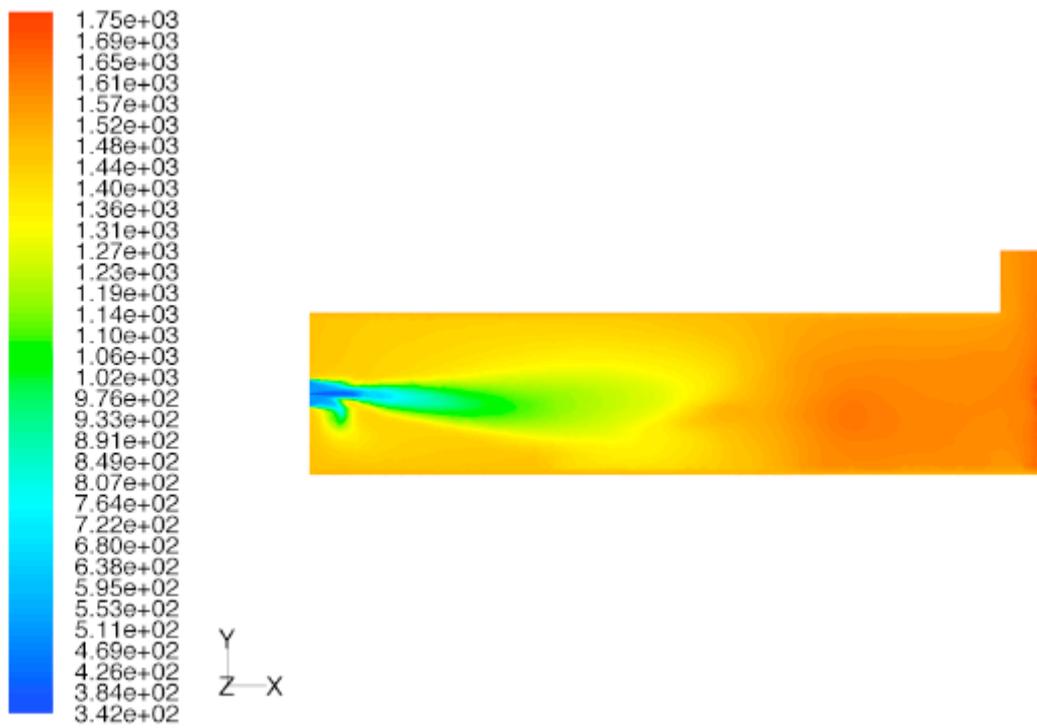


Figura 4.5 - Campo di temperatura nel combustore per il modello a singolo step.

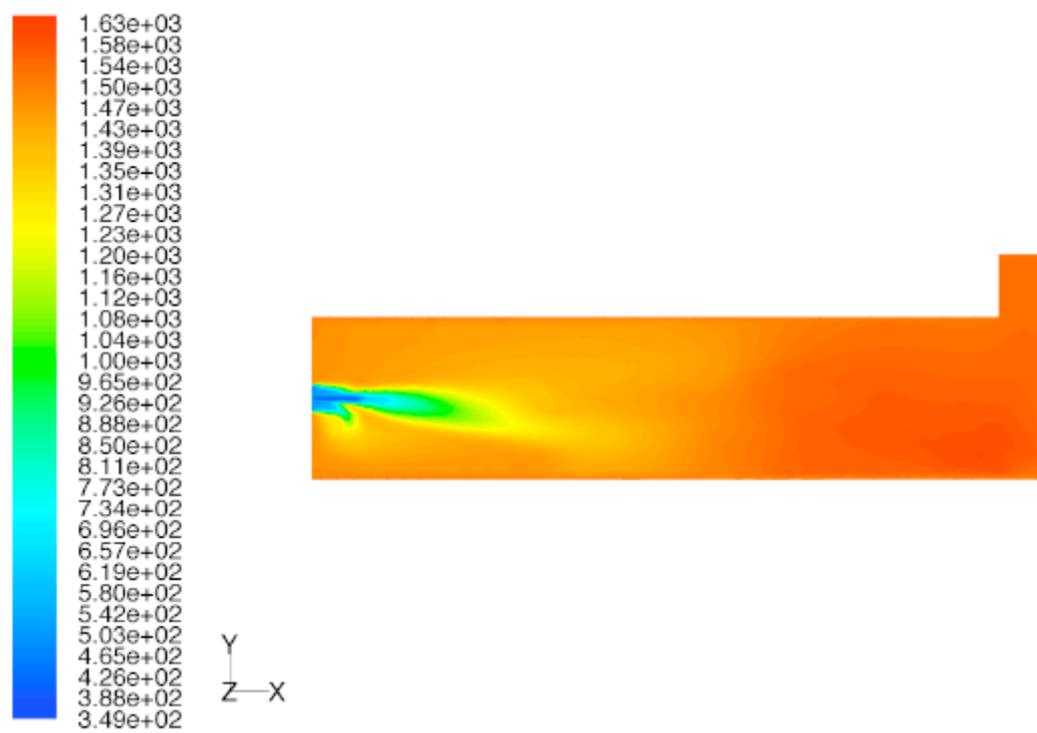


Figura 4.6 - Campo di temperatura nel combustore per il modello a doppio step.

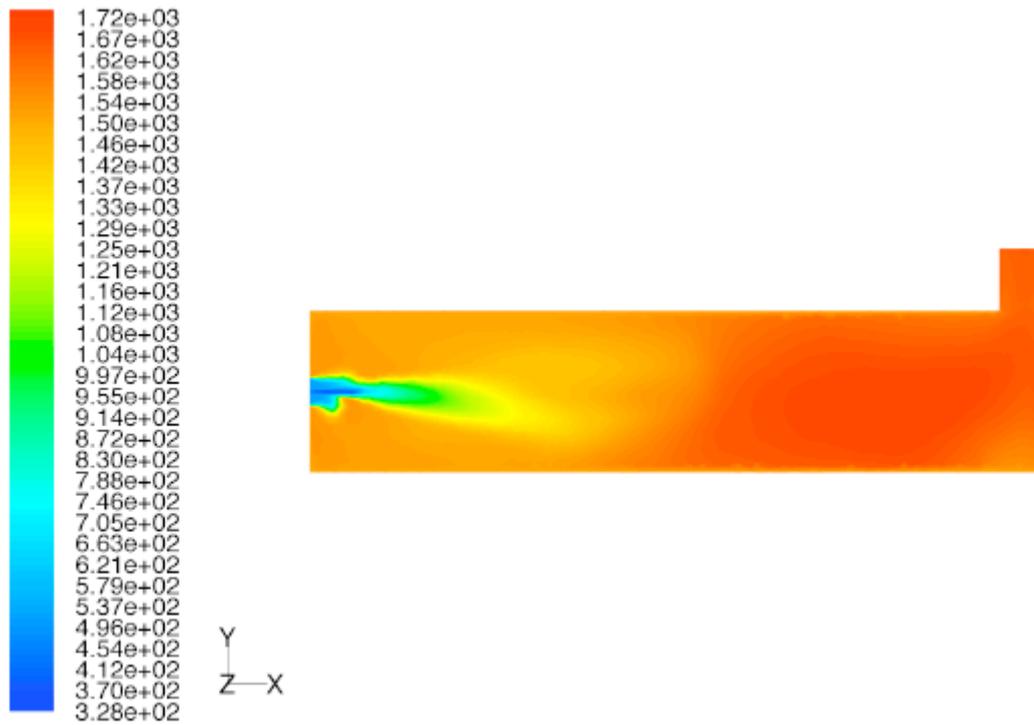


Figura 4.7 - Campo di temperatura nel combustore per il modello specie per specie.

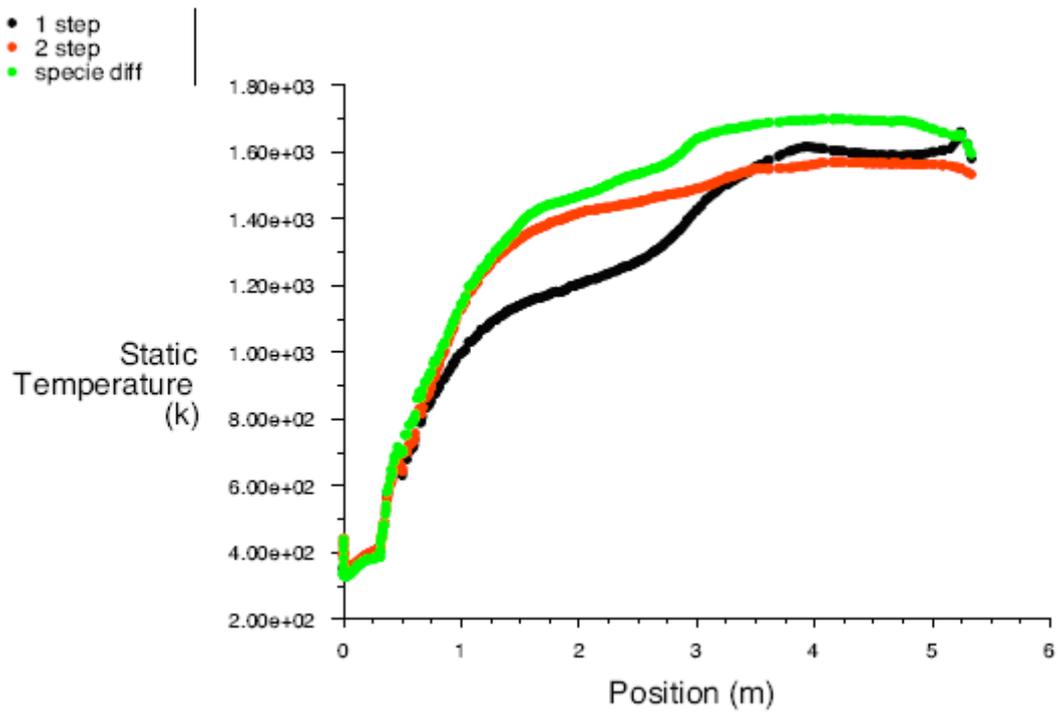


Figura 4.8 – Confronto tra i profili di temperatura sull'asse del combustore calcolati dai tre modelli.

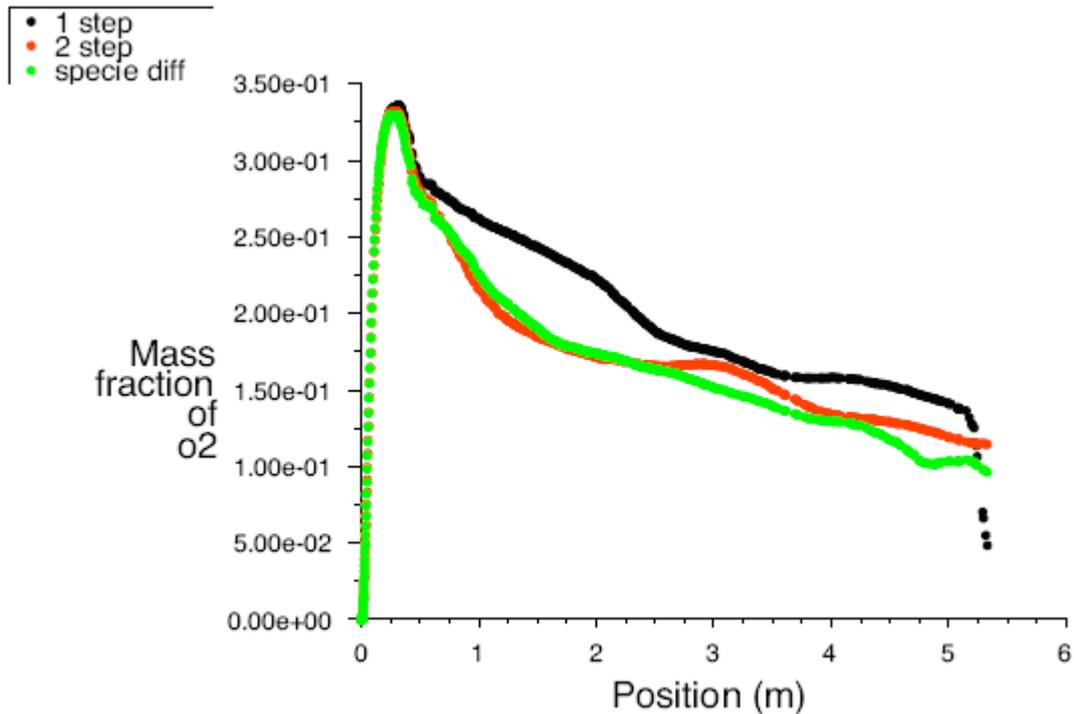


Figura 4.9 – Confronto tra i profili di concentrazione dell'ossigeno sull'asse del combustore calcolati dai tre modelli.

#### 4.3.2 I volatili

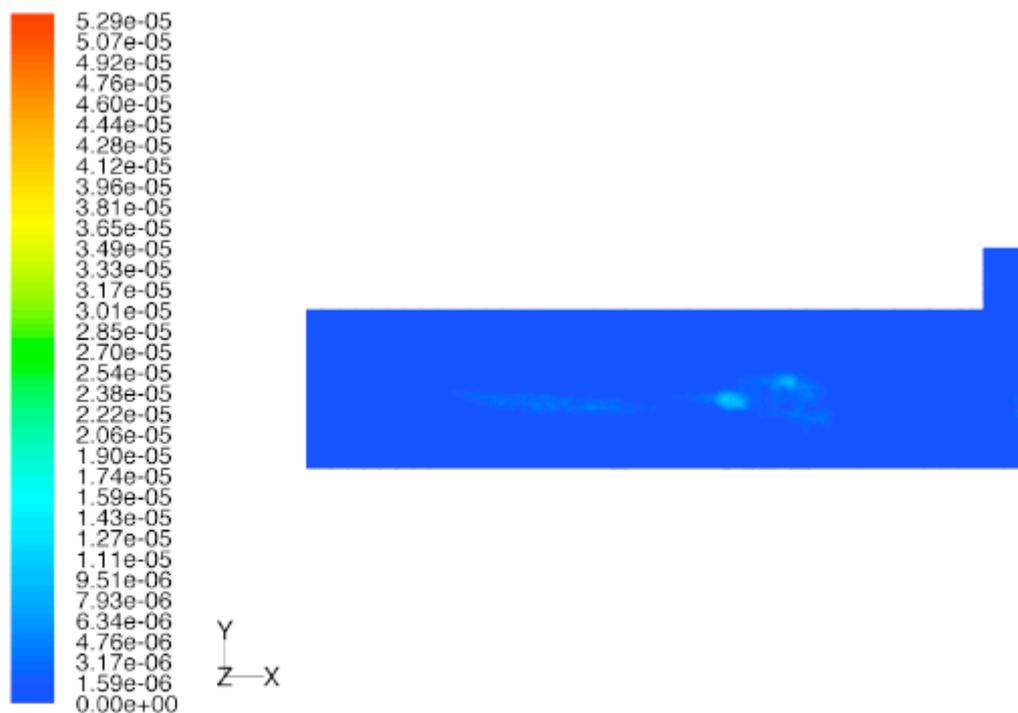
Per la modellizzazione dei volatili, si è deciso di procedere nel modo descritto di seguito. Nel caso dei due modelli con approccio globale, sono stati forniti al software di simulazione come dati di input quelli relativi ad un'unica molecola volatile rappresentativa di tutte le specie prodotte, che poi brucia con un'unica reazione.

Nel caso del modello specie per specie, invece, sono state inserite tutte le specie volatili che si formano, con le relative reazioni di combustione. In Fluent è possibile impostare quali specie devolatilizzano da un dato carbone, ed è possibile impostare che da una singola particella devolatilizzino più specie diverse. Non è però possibile associare una cinetica diversa ad ogni specie volatile che si forma da una stessa particella di carbone. Per ovviare a questo problema si è suddivisa la portata di combustibile in diverse frazioni, una per ogni specie volatile (Tar, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>). Sono stati perciò impostati sei carboni, con le stesse identiche proprietà, in modo tale che ognuno si differenziasse dall'altro per la sola cinetica di devolatilizzazione e per la specie volatile prodotta. Le frazioni in cui è stata divisa la portata sono pari alle frazioni di volatili prodotte da FG-DVC.

Si tratta ovviamente di un approccio approssimato poiché nella realtà le specie volatili

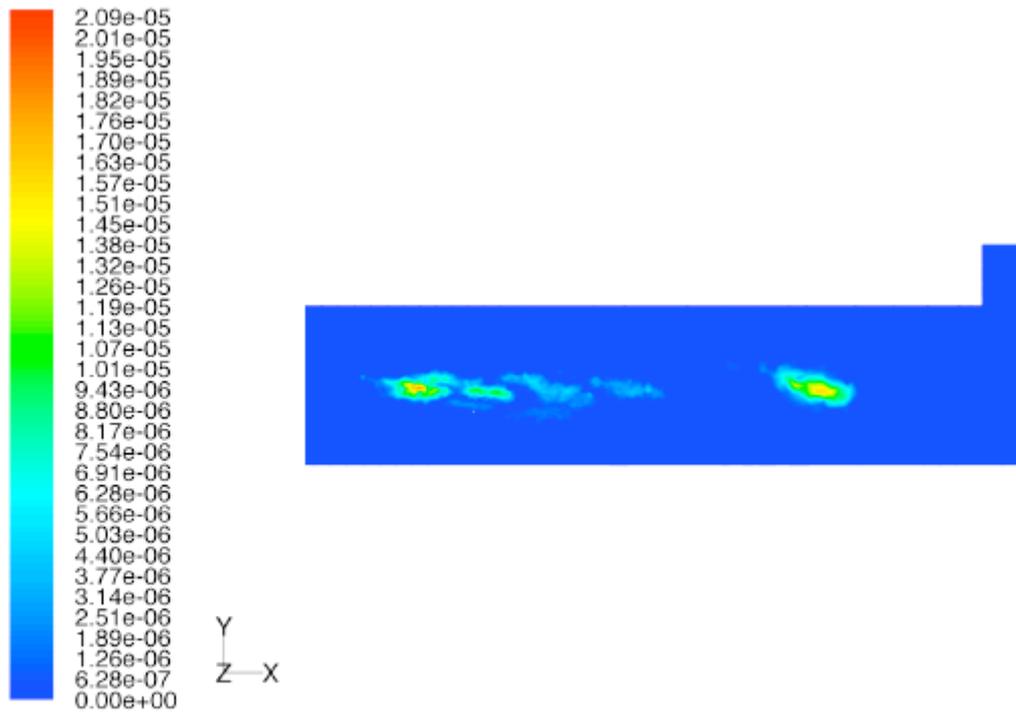
devolatilizzano tutte da una stessa particella di carbone, con reazioni competitive. Si è ritenuto opportuno testare questo modello comunque, per vedere come effettivamente rappresentasse il funzionamento del sistema. Negli sviluppi futuri del progetto si prevede di sviluppare un modello più accurato, in cui la devolatilizzazione di tutte le specie avvenga effettivamente da un'unica particella, mediante ad esempio il ricorso ad una routine di calcolo esterna.

Nelle figure che seguono sono riportati i grafici relativi alla devolatilizzazione delle specie gassose. Le Figure 4.10 e 4.11 si riferiscono ai modelli con approccio globale. In esse si può notare che la devolatilizzazione non avviene tutta in un solo punto, ma lungo tutto lo sviluppo del combustore. Questo fenomeno avviene perché le particelle che vengono iniettate nel combustore hanno dimensioni differenti: le particelle più piccole, con diametro pari a 80  $\mu\text{m}$ , devolatilizzano poco dopo essere entrate nel combustore; quelle più grandi, con diametro pari a 850  $\mu\text{m}$ , devolatilizzano in corrispondenza delle sezioni più estreme. Nelle figure sono visibili cinque zone di addensamento di specie volatili, corrispondenti alle cinque dimensioni di particelle utilizzate.



Contours of DPM volatili Source (kg/s)

Figura 4.10 – Produzione dei volatili calcolata con il modello a singolo step.



Contours of DPM volatili Source (kg/s)

Figura 4.11 – Produzione dei volatili calcolata con il modello a doppio step.

In Figura 4.12 è rappresentata la devolatilizzazione delle principali specie volatili per il modello specie per specie. Non sono riportati i grafici della devolatilizzazione dell'acqua e dell'anidride carbonica perché non visibili, dal momento che all'interno del combustore si ha l'interferenza con il vapore d'acqua iniettato per l'atomizzazione e dell'anidride carbonica che si forma nel corso del processo di combustione.

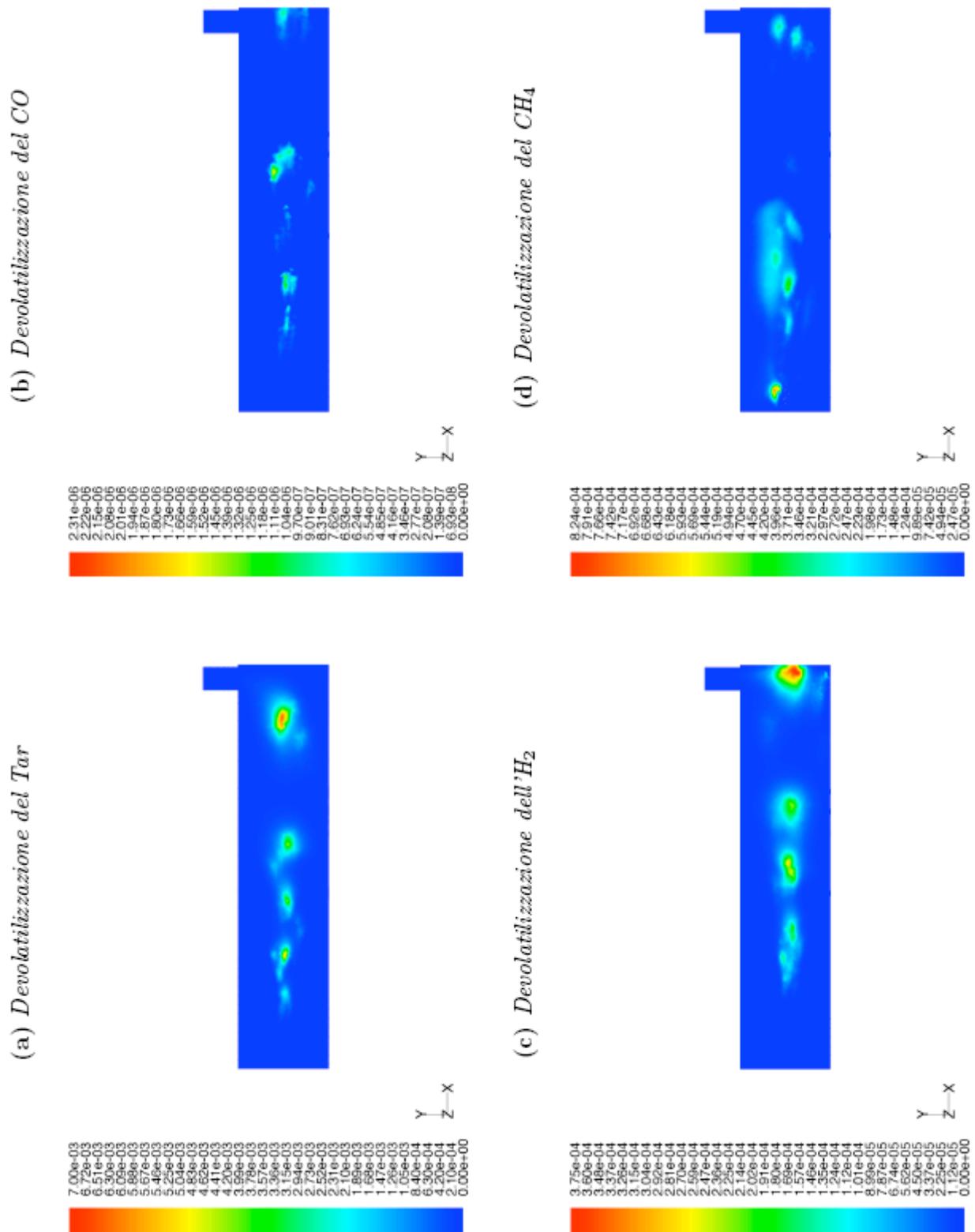


Figura 4.12 – Produzione delle principali specie volatili calcolata con il modello specie per specie.

In Figura 4.13 è riportato il confronto tra la formazione dei volatili prevista dai tre modelli in funzione della coordinata assiale del combustore.

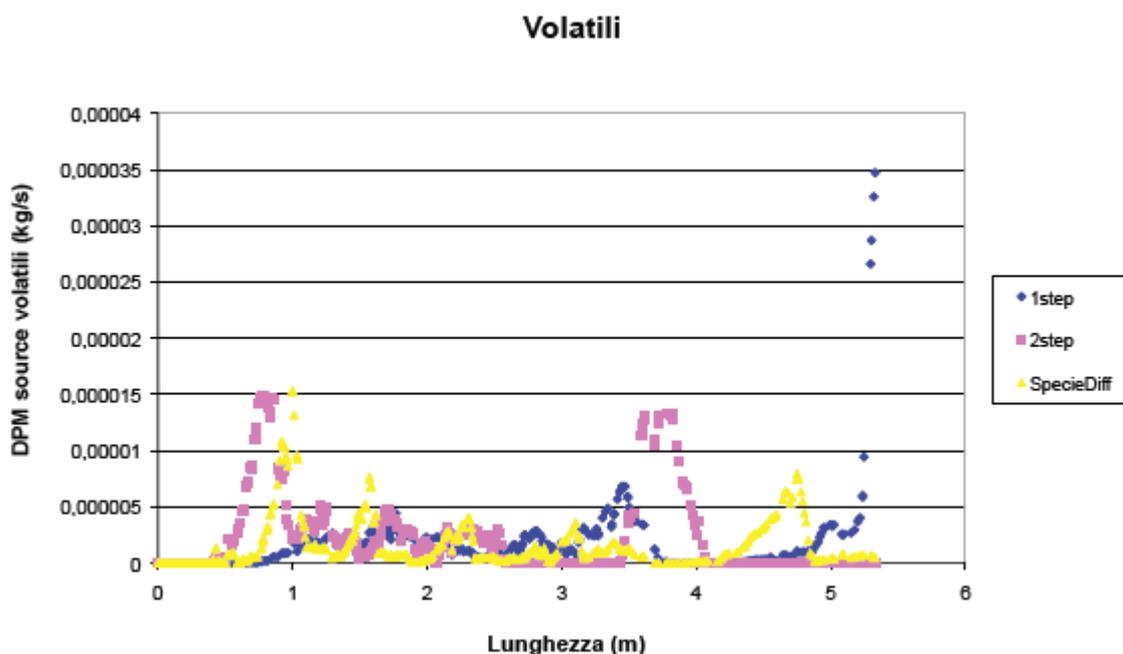


Figura 4.13 – Formazione dei volatili lungo l’asse del combustore prevista dai tre modelli.

Per verificare che effettivamente la devolatilizzazione di una parte delle particelle avviene in corrispondenza della sezione di uscita dal combustore per via della distribuzione granulometrica, sono state eseguite due simulazioni utilizzando come dato di input una portata di carbone con tutte particelle della stessa dimensione. Sono state selezionate le dimensioni estreme della distribuzione granulometrica utilizzata per il caso in esame, cioè 80  $\mu\text{m}$  e 850  $\mu\text{m}$ .

Nella Figura 4.14 è riportato il confronto tra la devolatilizzazione delle particelle con dimensione pari a 80 $\mu\text{m}$  e quelle con dimensione pari a 850 $\mu\text{m}$ . Sono rappresentate in particolare la fase di devolatilizzazione del Tar e dell’idrogeno. Dai grafici si può notare che le particelle più piccole devolatilizzano effettivamente immediatamente, mentre quelle più grandi solo in corrispondenza della sezione estrema del combustore. Dai grafici risulta evidente, inoltre, come il Tar devolatilizzi prima rispetto all’idrogeno, perché viene rilasciato durante la pirolisi primaria, mentre l’idrogeno nel corso di quella secondaria.

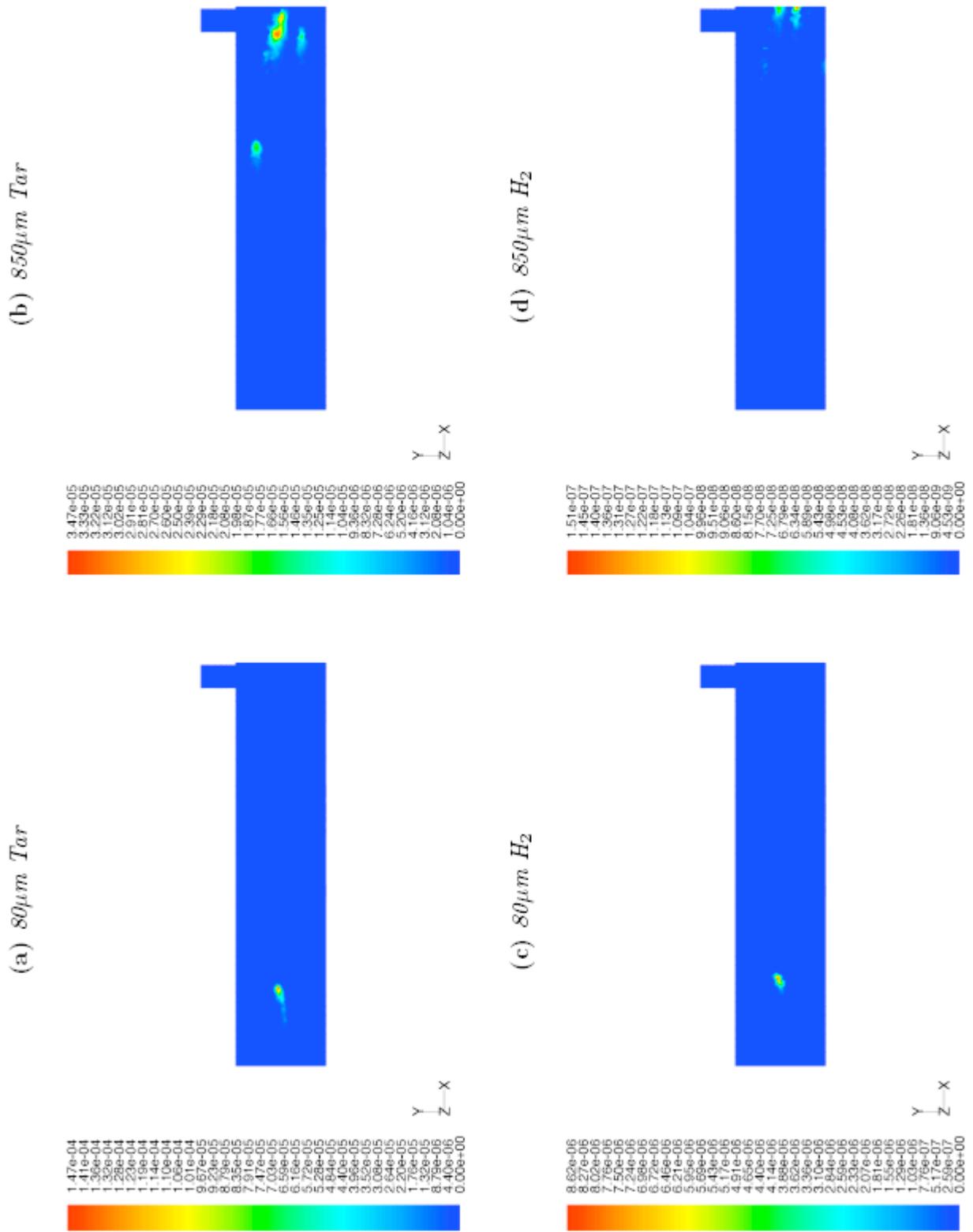


Figura 4.14 – Confronto tra la devolatilizzazione delle particelle con dimensione 80 e 850  $\mu\text{m}$ .

Un'altra considerazione importante che può spiegare l'addensamento di volatili in corrispondenza della sezione estrema del combustore risiede nella circostanza che nelle simulazioni è stata impostata un'opzione sulle condizioni al contorno secondo la quale il simulatore porta a termine i

soli calcoli relativi alla fase gassosa per tutte quelle particelle che impattano sulla parete, trascurando i calcoli relativi alla fase solida. Le particelle appaiono quindi come intrappolate in corrispondenza del punto di impatto. Il grafico relativo alla devolatilizzazione (in particolare per il caso a singolo step) presenta valori molto elevati della concentrazione di volatili nella sezione estrema del combustore perché le particelle intrappolate rilasciano il quantitativo di volatili residuo in quel punto.

Studiando la traiettoria delle particelle si nota che quelle più grandi (Figura 4.15) arrivano fino in fondo al reattore senza bruciare.

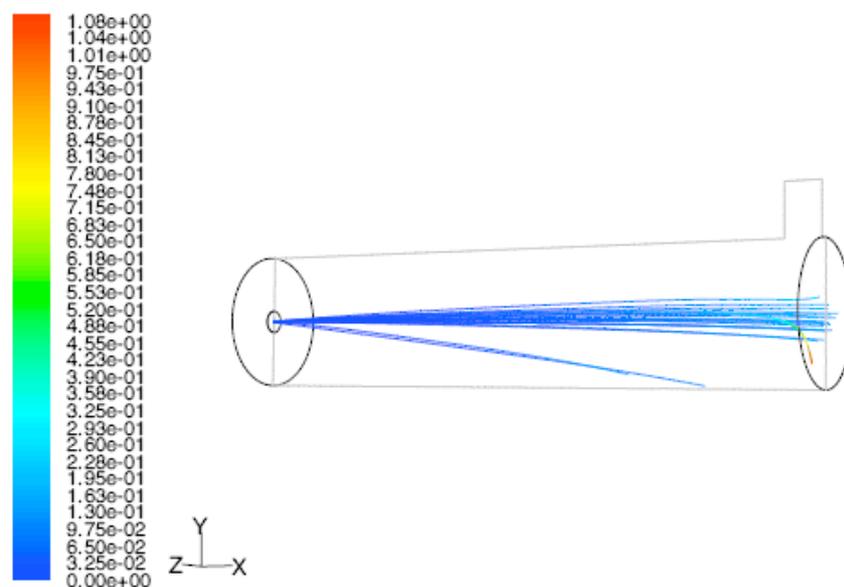


Figura 4.15 – Traiettorie delle particelle di dimensione  $850 \mu\text{m}$ , colorate in funzione del tempo di permanenza all'interno del combustore.

Le particelle più piccole, invece, non presentano questo problema. Le particelle con dimensioni comprese tra  $80$  e  $350 \mu\text{m}$  seguono le linee di flusso dei gas ed infine escono dal camino trascinate dai fumi (Figura 4.16). Le particelle con dimensioni di  $500 \mu\text{m}$  permangono nel combustore molto più a lungo, anche se una buona parte, dopo aver bruciato, si deposita sul fondo (Figura 4.17). Il combustore prevede comunque un sistema di rimozione delle ceneri che tiene conto del problema della deposizione.

Si può concludere che il reattore sembrerebbe non idoneo a funzionare con una distribuzione granulometrica così ampia, in particolare con particelle di dimensioni grandi, che non riescono a bruciare completamente in tempi ragionevoli.

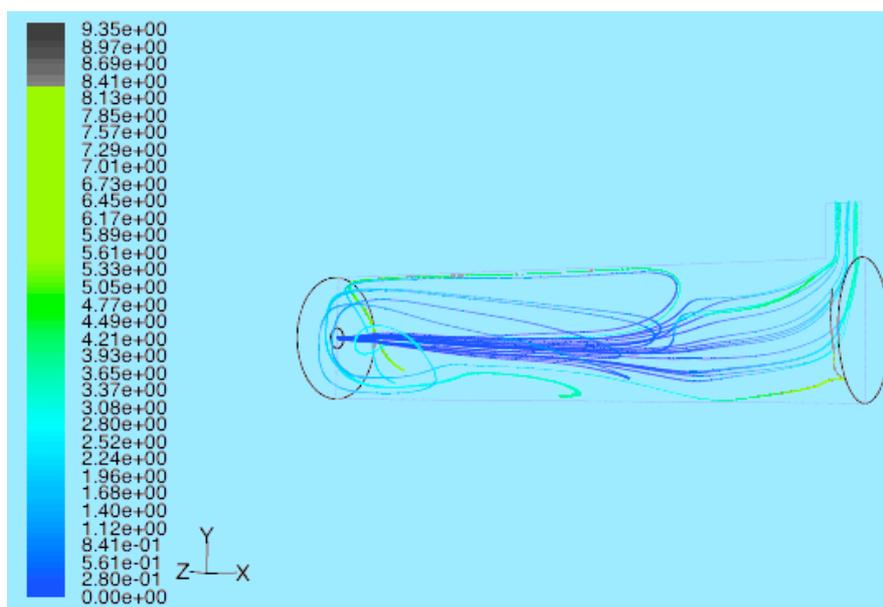


Figura 4.16 - Traiettorie delle particelle di dimensione 80  $\mu\text{m}$ , colorate in funzione del tempo di permanenza all'interno del combustore.

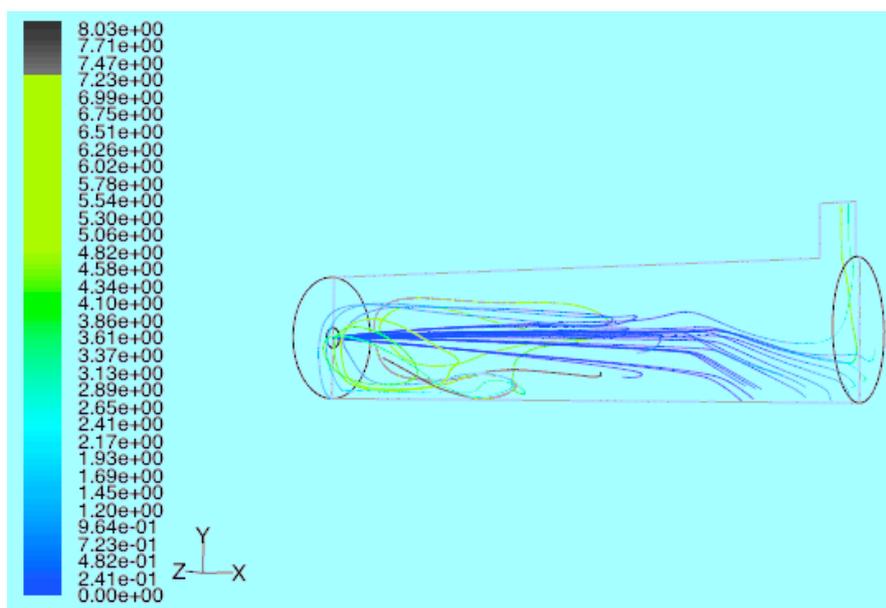


Figura 4.17 - Traiettorie delle particelle di dimensione 500  $\mu\text{m}$ , colorate in funzione del tempo di permanenza all'interno del combustore.

### 4.3.3 Burnout

Per i tre modelli è stata analizzata la conversione del char, per valutare l'efficacia di combustione con i parametri selezionati.

In tutti e tre i casi non si ha completa conversione, ma si ha una percentuale di fase solida che non brucia, nella fattispecie le particelle di più grandi dimensioni.

Nella Tabella 4.4 sono riportati i dati relativi alla conversione del carbonio per i tre modelli:

Tabella 4.4 – Percentuale di carbone convertita calcolata dai tre modelli.

Modello	Burnout (%)
Singolo step	80.0
Andamento doppio	77.8
Specie per specie	79.2

In Figura 4.18 sono riportati i grafici del burnout. Si può notare che il tasso di combustione massimo si situa sempre in prossimità della zona dove inizia la devolatilizzazione, dove le particelle sono ancora all'interno del getto di vapore che contribuisce all'atomizzazione. La combustione procede interessando anche le zone periferiche del combustore, per via dei ricircoli interni che trascinano le particelle.

Si può notare dai risultati delle simulazioni riportati in questa figura che si verifica un fenomeno di deposizione che interessa le pareti e il fondo del reattore.

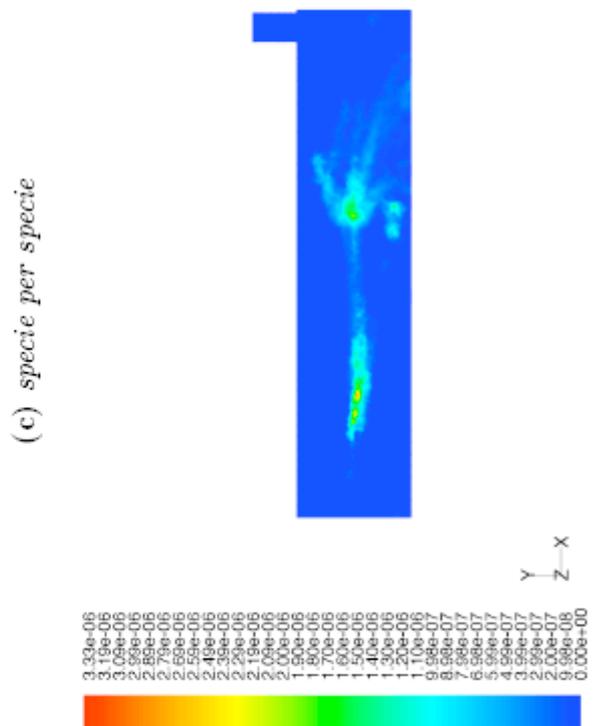
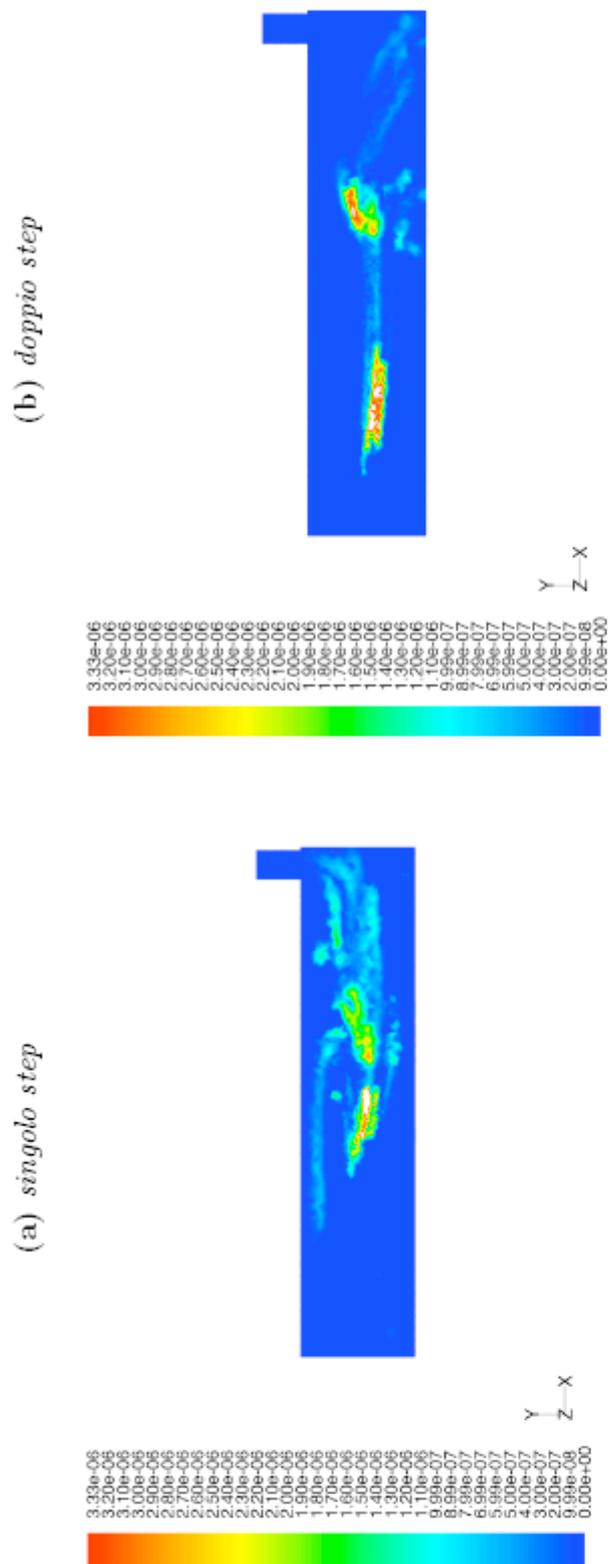


Figura 4.18 – Confronto tra il burnout delle particelle di dimensioni 80 e 850  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4 Analisi comparativa con i risultati sperimentali di letteratura

Dal momento che non si è in possesso di dati sperimentali relativi alla macchina oggetto delle

simulazioni riportate nei paragrafi precedenti, non è stato possibile effettuare un confronto per verificare quale fosse effettivamente il modello migliore tra quelli messi a punto per descrivere il fenomeno della devolatilizzazione. Per ottenere un confronto perlomeno preliminare si è fatto ricorso alla sperimentazione relativa ad un caso simile reperito in letteratura [22]. In particolare si tratta di un combustore in cui brucia polverino di carbone e per il quale si possedevano una serie di relazioni sperimentali. Per il suddetto caso sono state eseguite diverse simulazioni i cui risultati sono stati confrontati con i dati sperimentali.

Il combustore preso in esame per testare i tre modelli sviluppati (cinetica a uno step, cinetica a due step, cinetica differenziata specie per specie) è rappresentato in Figura 4.19.

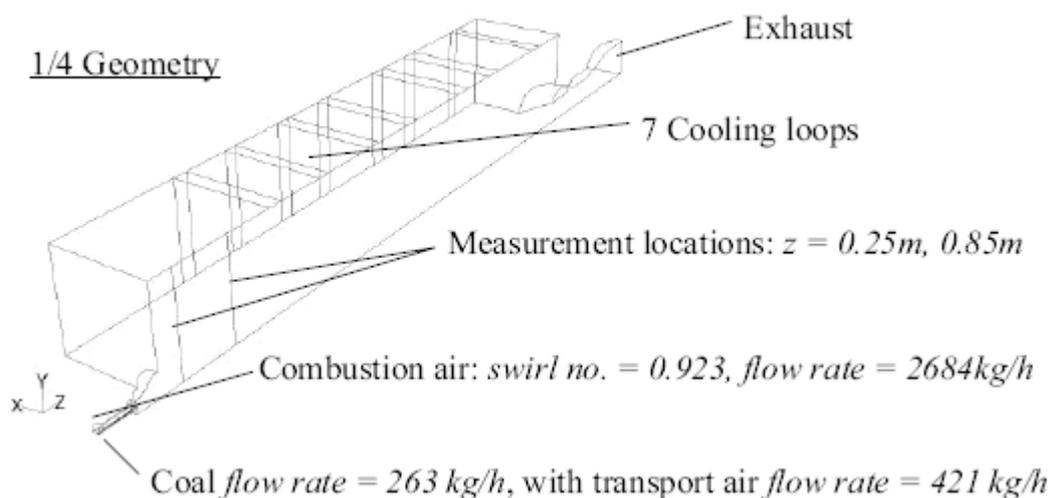


Figura 4.19 – Assonometria del combustore assunto come riferimento per la verifica sperimentale dei modelli di devolatilizzazione [22].

I grafici riportati nelle figure seguenti si riferiscono a due sezioni del fronte di fiamma situate rispettivamente a 0.25 e 0.85 m dall'ingresso.

Di seguito vengono riportati i grafici che mettono a confronto i dati ottenuti dalle simulazioni eseguite con i tre diversi modelli cinetici con le rilevazioni sperimentali. Tutte le grandezze sono state prese in esame lungo le sezioni del fronte di fiamma denominate  $z = 0.25m$  e  $z = 0.85m$ , visibili in Figura 4.19. Si può notare come le simulazioni rappresentano bene i risultati sperimentali.

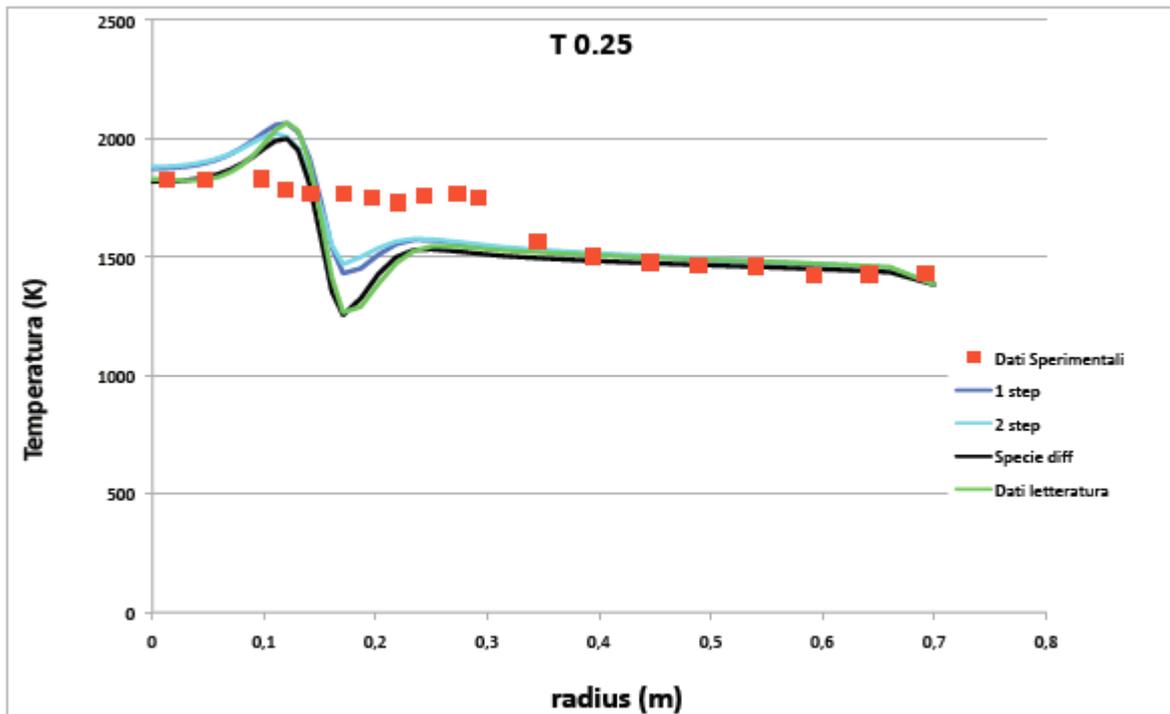


Figura 4.20 – Temperatura in corrispondenza della sezione @  $z = 0.25$  m.

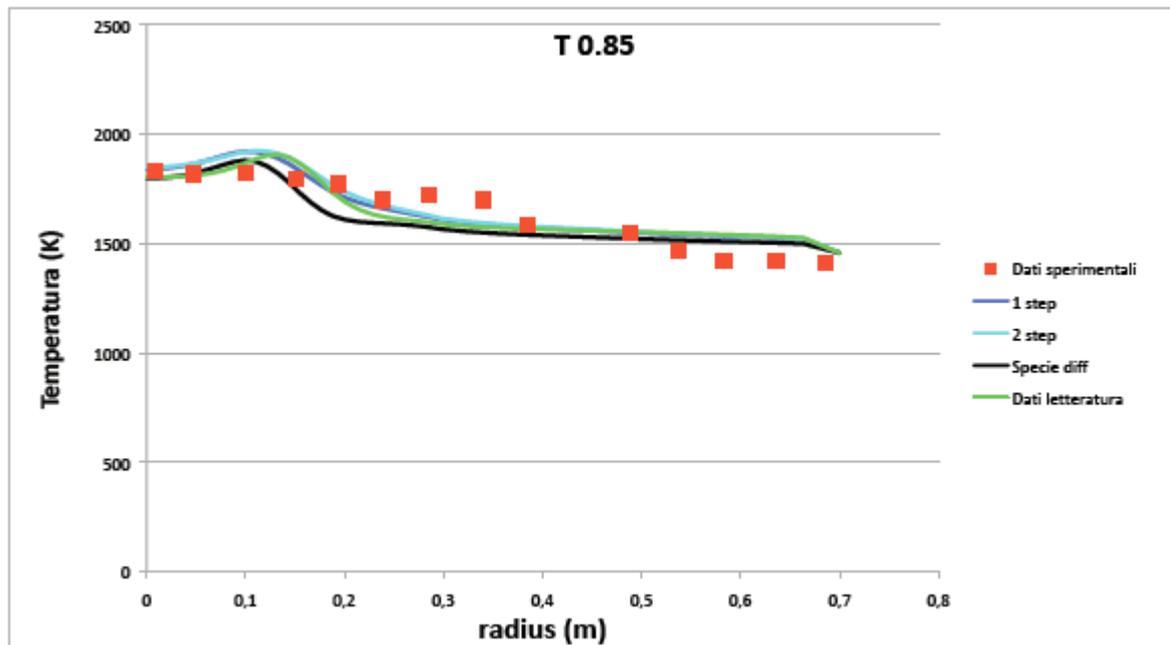


Figura 4.21 – Temperatura in corrispondenza della sezione @  $z = 0.85$  m.

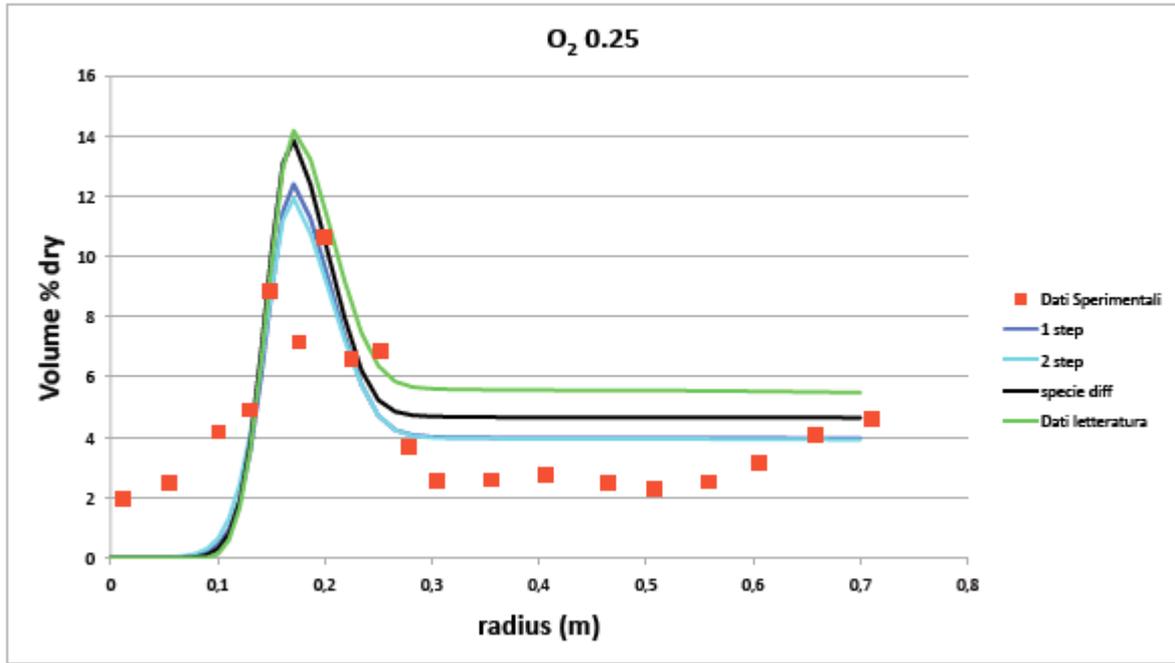


Figura 4.22 – Percentuale volumetrica di ossigeno in corrispondenza della sezione @ z = 0.25 m.

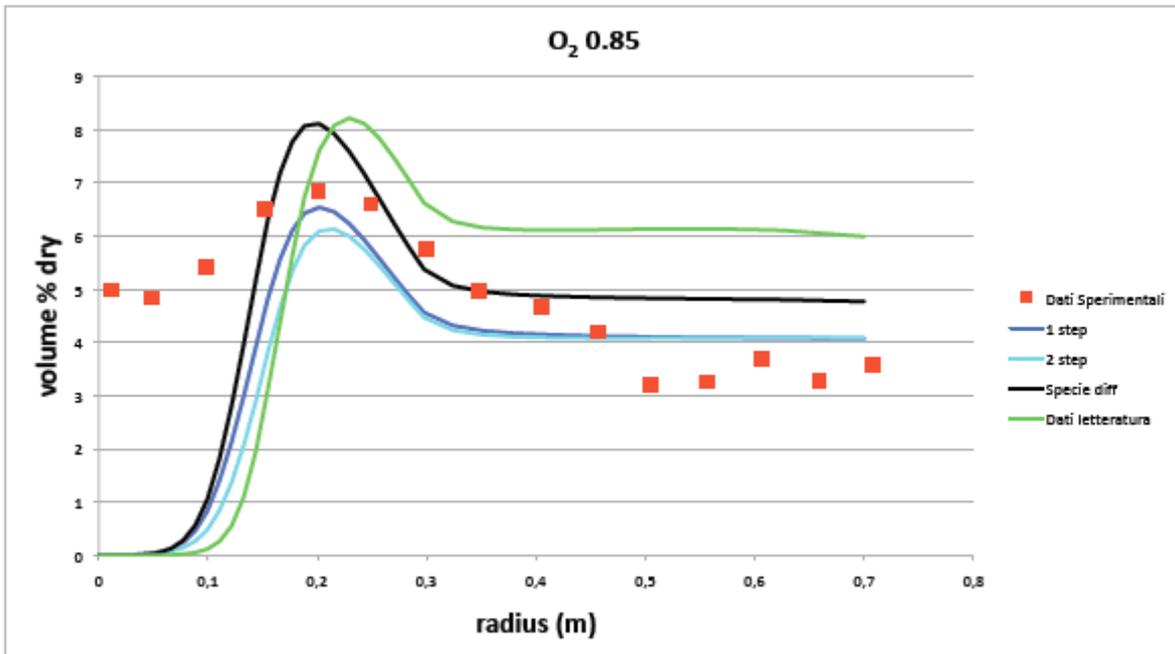


Figura 4.23 – Percentuale volumetrica di ossigeno in corrispondenza della sezione @ z = 0.85 m.

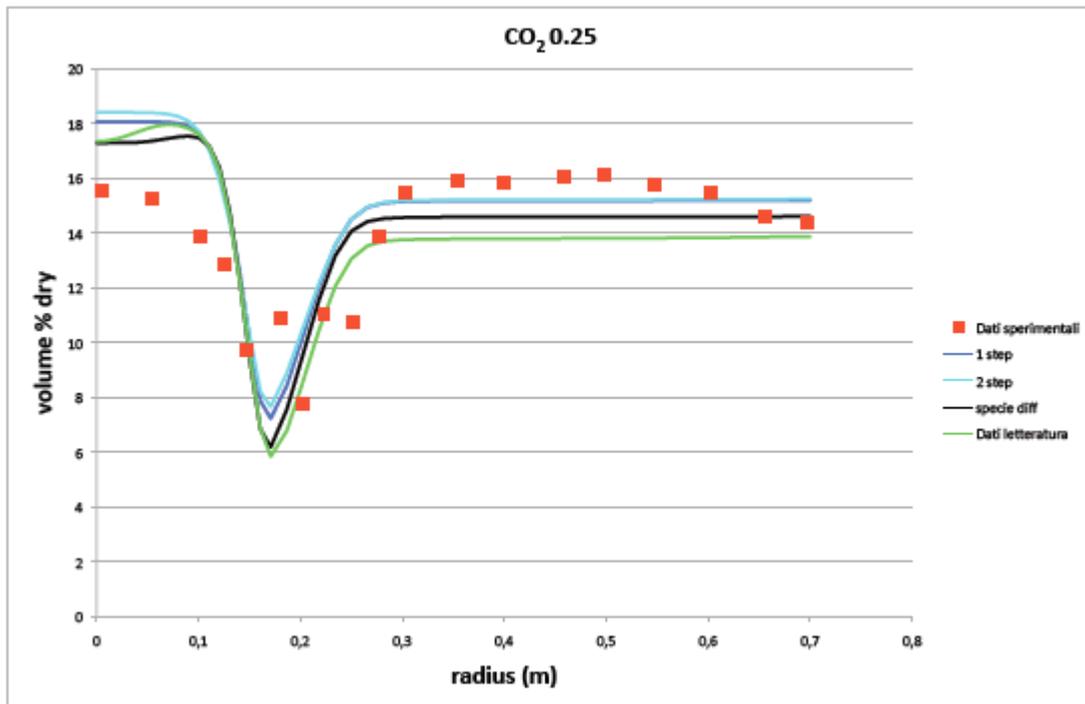


Figura 4.24 – Percentuale volumetrica di anidride carbonica in corrispondenza della sezione @ z = 0.25 m.

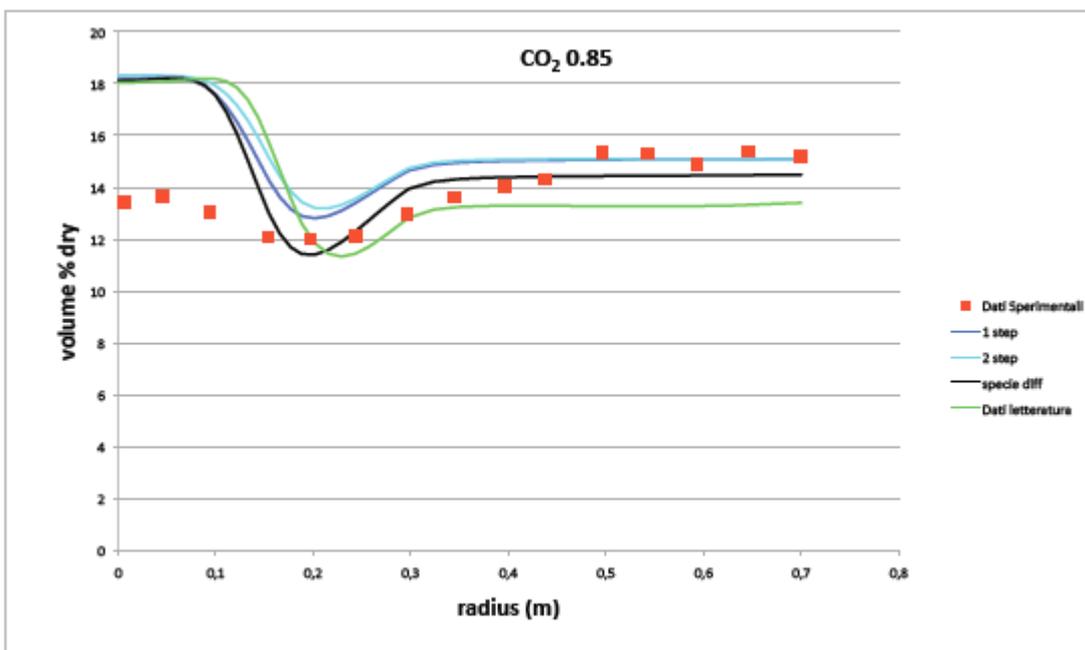


Figura 4.24 – Percentuale volumetrica di anidride carbonica in corrispondenza della sezione @ z = 0.85 m.

Un ulteriore confronto può essere effettuato analizzando le concentrazioni di ossigeno e anidride carbonica e il valore della temperatura dei gas esausti in uscita dal combustore, riportati in Tabella

Tabella 4.5 – Confronto tra i dati sperimentali e quelli ottenuti dalle simulazioni in corrispondenza della sezione di uscita del combustore.

	Temperatura (K)	CO <sub>2</sub> (% dry)	O <sub>2</sub> (% dry)
Dati Sperimentali	1353	15.60	3.00
Dati Previsti dalla letteratura	1310	15.38	3.82
1 Step	1320	15.62	3.49
2 Step	1312	15.63	3.49
Specie per specie	1335	15.24	3.95

Osservando i grafici e i dati riportati in tabella, si può notare che i valori ottenuti dalle simulazioni approssimano piuttosto bene i dati sperimentali, in particolare il modello specie per specie che, nonostante sia ancora da raffinare, fornisce valori molto prossimi a quelli sperimentali. Dalla tabella si nota infatti che questo è il modello prevede una temperatura che si avvicina di più alla temperatura misurata in corrispondenza della sezione di uscita del combustore.

## 5. CONCLUSIONI

L'attività oggetto di questo rapporto ha riguardato lo studio accurato della oxy-combustione di carbone alimentato in forma di slurry, in condizioni flameless, comprendendo in particolare il fenomeno di devolatizzazione che avviene immediatamente a valle dell'iniezione del combustibile nel combustore. Lo studio ha perciò riguardato essenzialmente lo sviluppo e l'utilizzo di modelli di

predizione quantitativa dei composti che si sviluppano in questa prima fase della combustione e che ne condizionano gli stadi successivi in fase gassosa in modalità di combustione flameless con ossigeno, in un'atmosfera ricca di anidride carbonica e vapor d'acqua, assicurata dal ricircolo di parte dei prodotti del processo di combustione.

L'attività si è articolata in due distinte e consequenziali fasi lavorative di seguito sintetizzate.

La prima fase ha riguardato la stima a carattere predittivo, condotta facendo ricorso al codice FG-DVC (*Functional Group Depolymerization Vaporization Cross-Linking Model*), del comportamento del carbone, dopo l'immissione in camera di combustione, e della sua devolatilizzazione con formazione di specie combustibili e non. Nella pratica vengono effettuate indagini chimiche volte a determinare le specie prodotte a seguito del fenomeno di devolatilizzazione, susseguente al processo di rottura dello slurry di carbone per effetti termo-fluidodinamici e di pressione, analizzando l'influenza dei parametri di governo (temperatura, pressione, composizione del carbone di partenza) sulla loro formazione e le loro interdipendenze funzionali. Tale procedura richiede la disponibilità di informazioni di carattere chimico-fisico discendenti da competenze specifiche di settore e derivanti dall'utilizzo esperto di codici ad hoc con possibile sviluppo di software dedicato. L'assenza di dati sperimentali sul processo ha reso necessario l'utilizzo del software FG-DVC in grado di simulare il processo di pirolisi del carbone. I soli dati di input richiesti sono l'analisi immediata ed elementare del carbone e la pressione operativa. Il software consente la previsione delle concentrazioni dei prodotti formati durante la devolatilizzazione, cioè delle specie volatili (gas e tar) e della rimanente fase solida (char). Il programma calcola, inoltre, per tutte le diverse specie gassose che si formano, le velocità di produzione. In questo lavoro sono state presi in considerazione, per lo sviluppo dello schema cinetico di devolatilizzazione, i composti gassosi principali  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e il tar, la specie che si forma in quantità maggiore. È stata effettuata una serie prove sperimentali con una bilancia termogravimetrica relativamente al processo di pirolisi per validare il software di simulazione FG-DVC. Il problema dell'utilizzo dei dati sperimentali è legato al fatto che in laboratorio è difficile raggiungere i tassi di riscaldamento tipici delle camere di combustione (10000K/s); il confronto è stato fatto per valori del tasso di riscaldamento di 0.7 K/s per valutare se il software fosse in grado di simulare il processo di pirolisi del carbone utilizzato (Sulcis). Il confronto ha dato dei buoni risultati, con un errore commesso dalle simulazioni rispetto ai dati sperimentali inferiore al 5%.

I dati ottenuti sono stati processati in ambiente matlab per il calcolo dei parametri cinetici di formazione delle specie. Sono stati sviluppati tre differenti modelli. Nei primi due si è considerata

la formazione di un'unica specie volatile del tipo  $C_xH_yO_z$ : il primo (a uno step) con parametri cinetici costanti in tutto il campo di temperatura, il secondo (a doppio step) con differenti parametri cinetici per diversi intervalli di temperatura. Il terzo modello (specie per specie) considera la formazione di tutti i composti volatili con i loro relativi parametri cinetici dei quali viene valutata anche la variazione con la temperatura.

La seconda fase ha previsto l'implementazione degli schemi cinetici in ambiente Fluent, al fine di pervenire ad una caratterizzazione dei parametri fondamentali rappresentativi del combustore, nell'ipotesi di una eventuale scalabilità in potenza. Sono state eseguite tre simulazioni nelle quali sono state implementate le tre cinetiche di devolatilizzazione messe a punto. Per quanto riguarda la cinetica di combustione della fase gassosa è stata considerata una reazione a doppio step in cui si forma prima CO che poi si ossida a  $CO_2$ . Per quanto riguarda la combustione del char, non avendo a disposizione alcun dato sperimentale, si è utilizzato un semplice modello previsto nelle librerie di Fluent.

In mancanza di dati sperimentali relativi al combustore considerato, non si è potuto ottenere un confronto tra i tre modelli cinetici sviluppati e testare quale sia quello che meglio ne rappresenta le prestazioni. Un confronto si può tuttavia tentare considerato che il combustore dovrebbe lavorare in condizioni flameless. Dai risultati delle simulazioni si può affermare che i modelli a doppio step e specie per specie rappresentano bene le condizioni flameless, in quanto presentano un profilo di temperatura uniforme, con un valore medio nel reattore che si attesta attorno ai 1650 K. Il modello a singolo step, non tenendo conto della cinetica di devolatilizzazione ad alta temperatura, cioè quella con velocità di reazione maggiore, presenta una zona iniziale più fredda e fornisce quindi un profilo di temperatura non uniforme.

Per quanto riguarda la devolatilizzazione si ha una buona rappresentazione del fenomeno, ad eccezione dell'addensamento di volatili a fondo reattore, un problema che può essere attribuito alla presenza di particelle di grandi dimensioni (850 micron). Si è riscontrata infatti l'evidenza di un'incompleta combustione delle particelle di questa dimensione. Il tasso di combustione globale nei tre casi si attesta intorno all'80%.

Si è pensato, infine, di effettuare un confronto con dati sperimentali di letteratura relativi ad un combustore che operasse in condizioni simili. I valori ottenuti dalle simulazioni approssimano piuttosto bene i dati sperimentali. In particolare il modello specie per specie, quello che rappresenta in modo più accurato il reale processo di devolatilizzazione, nonostante sia ancora da affinare fornisce valori molto prossimi a quelli sperimentali.

Il testing di verifica potrà essere completato avendo a disposizione un'analisi delle emissioni solide

e gassose sperimentalmente determinate da ENEA.

Questo lavoro costituisce il punto di partenza da cui effettuare poi un'ottimizzazione dei parametri operativi del combustore in vista di una sua applicazione su scala industriale.

## 6. APPENDICE A

### Output completo del software FG-DVC

coal data file: c:\fgdvc8.1a\input\sulciscoal.kpm  
kinetic file: c:\fgdvc8.1a\input\sulciskin.kpm  
polymer file: c:\fgdvc8.1a\input\sulcispol.kpm

\*\*\*\*\* INPUT OF DVC MODEL \*\*\*\*\*

Starting extractables, experimental: .255

Crosslink coefficients of functional groups:

1.000	.000	1.000	.000	.000	.000	.000
.000	.000	.000	.000	1.000	.000	1.000
.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
.000	.000	.000	1.000	1.000	.000	.000

Density of coal particle: (gram/cm\*\*3) 1.300E+00  
External pressure: (atmosphere) 4.000E+00  
Molar volume of pyridine: 8.047E+01  
Starting crosslink density: 2.602E+03  
Swelling ratio of raw coal: 2.000E+00  
Minimum swelling ratio of char 1.400E+00

Number of char bins for vaporization: 13

Masses of char bins:

106.0	210.0	314.0	418.0	522.0
626.0	730.0	834.0	938.0	1042.0
1146.0	1250.0	1354.0		

2-sigma percolation parameters:

S1 = 1.0 S2 = 4.0

Initial occupancy probability:

p0 = .773 q0 = .060 ph0 = .220

Logical parameter for viscosity calculation:

LVISC = T

-----						
Theory	: 13					
	WT	WG	WC	WM	YO	K
1-CO2-LOOSE	.00413	.01921	.00000	.00000	.00527	0.15E+08
2-NH3_LOOSE	.00044	.00160	.00000	.00000	.00046	0.53E+07
3-CO2-TIGHT	.00616	.02031	.00000	.00000	.00599	0.84E+08
4-ETHER-CO-TIG	.01900	.06242	.00000	.00000	.01843	0.12E+07
5-AROMATIC HYD	.01842	.07550	0.00000	.00000	.01693	0.40E+08
6-HCN-TIGHT	.00455	.01171	0.00000	.00000	.00436	0.21E+08
7-HCN-LOOSE	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.11E+08
8-H20-TIGHT	.03959	.14154	.00000	.00000	.04096	0.23E+08
9-H20-EXTRA-LS	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.00E+08
10-CO-EXTRA TI	.02334	.07549	.00000	.00000	.02237	0.41E+08
11-WATER	.01913	.09208	.00000	.00000	.02511	0.19E+08
12-CO2-EXTRA-L	.00022	.00298	.00000	.00000	.00072	0.14E+08
13-CO-LOOSE	.00244	.01173	.00000	.00000	.00320	0.19E+08
14-METHANE-XL	.02305	.10589	.00000	.00000	.01416	0.87E+07
15-CO-XX-TIGHT	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.00E+08
16-SO2	.00235	.01256	.00000	.00000	.00336	0.24E+08
17-CO5	.00220	.01178	.00000	.00000	.00315	0.24E+08
18-CS2	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.00E+08
19-H2S-LOOSE	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.93E+08
20-H2S-TIGHT	.02914	.15295	.00000	.00000	.04110	0.24E+08
21-CHAR S	.04389	.00000	.05863	.00000	.04205	0.00E+08
22-NO2	.00021	.00000	.00017	.00000	.00020	0.00E+08
23-CHAR N	.03094	.00000	.04133	.00000	.02964	0.00E+08
24-NH3-TIGHT	.00000	.00226	.00000	.00000	.00000	0.34E+08
25-EMPTY	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.75E+11
26-C2H4	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.19E+08
27-C3H6	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.19E+08
28-OLEFINS	.01596	.07259	.00000	.00000	.02000	0.16E+08
29-C2H6	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.19E+08
30-C3H8	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.19E+08
31-PARAFFINS	.01995	.09074	.00000	.00000	.02500	0.16E+08
32-CH4-LOOSE	.00931	.03667	.00000	.00000	.01039	0.21E+08
33-CH4-TIGHT	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.87E+07
34-C-ALIPHATIC	.08840	.00000	.06401	.00000	.10358	0.00E+00
35-H-ALIPHATIC	.01066	.00000	.00545	.00000	.01357	0.00E+00
36-C2H2	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.22E+05
37-CARBON	.58652	.00000	.83041	.00000	.55000	0.00E+00
TOTAL(TAR RATE	.23272	.22434	.54297	0.00000	1.00000	0.14E+09
38-(OLE RATE)	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.00E+00
39-	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.24E+08
40-(MISSING RA	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	0.00E+00
TOTAL(ABS RATE	.23272	.22434	.54297	0.00000	1.00000	0.00E+00
H/C RATIO =	1.0214					

		COMPOSITION OF DEVOLATILIZATION PRODUCTS (MMF)						
PRODUCT	DISTRIB.	CARBON	HYDROGEN	OXYGEN	NITROGEN	S(O)	S(M)	S(T)
COAL	100.0	74.80	5.47	9.51	1.81	8.41	.00	8.41
CHAR	54.3	91.28	.71	.00	2.14	5.86	.00	5.86
TAR	23.3	76.79	5.24	8.72	1.89	7.37	.00	7.37
GAS	18.8	32.84	17.23	33.35	.93	15.65	.00	15.65
P+O	3.7	84.61	15.39	.00	.00	.00	.00	.00
MISSING	0.0	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00

IPYRITE DECOMPOSITION PRODUCTS

	WT	WG	WP	Y0
1-SO2	.00000	.00000	.00000	.00000
2-COS	.00000	.00000	.00000	.00000
3-CS2	.00000	.00000	.00000	.00000
4-H2S-TIGHT	.00000	.00000	.00000	.00000
5-H2S-LOOSE	.00000	.00000	.00000	.00000
6-CHAR-S	.00000	.00000	.00000	.00000
7-PYRITE-FES2	.00000	.00000	.00000	.00000
8-PYRITE-FES	.00000	.00000	.00000	.00000
9-H2S-Low Temp	.00000	.00000	.00000	.00000

PYRITE DECOMPOSITION PRODUCTS DISTRIBUTION

High TEMPERATURE DECOMPOSITION						
SO2	COS	CS2	H2S(TIGHT)	H2S(LOOSE)	CHAR S	H2S(GAS)
.00	.00	.00	.00	.00	.00	1.00

LOW TEMPERATURE DECOMPOSITION

H2S  
.00

CONDITIONS	COMPONENT	WC	WT	WM	WG
TEMP 1727.C	HYDROGEN	0.00	.43	.00	1.69
AMBIENT	METHANE	.00	.75	.00	3.20
INIT PRESS	CO	.00	1.04	.00	3.36
MESH SIZE	SUBTOTAL	0.00	2.22	.00	8.25
AMOUNT	CO2	.00	.24	.00	.95
HEAT RATE	C2H2	.00	.00	.00	.00
	C2H4	.00	.00	.00	.00
COAL	C2H6	.00	.00	.00	.00
COAL TYPE	C3H6	.00	.00	.00	.00
SEAM	C3H8	.00	.00	.00	.00
ASTM RANK	METHANOL	.00	.00	.00	.00
COALF1	NO2	.01	0.00	.00	.00
COALF2	CGHX	.00	.00	.00	.00
ASH (DRY)	PARAFINS	.00	.46	.00	2.04
VOLATILES	OLEFINS	.00	.37	.00	1.63
FIXED CARBON	HCN	2.24	.83	.00	.263
	NH3	.00	.01	.00	.087
	H2S	.00	.68	.00	3.43
	COS	.00	.05	.00	.26
	CS2	.00	.00	.00	.00
	SO2	.00	.05	.00	.28
INIT	AL. H&C	3.77	2.31	.00	.00
SUST	SUBTOTAL	6.02	5.01	.00	8.94
AV MOLECULAR WT	H2O	.00	1.37	.00	5.24
COMPUTED MOL WT	TOTAL	6.02	8.60	.00	22.43
TAR AV. MOL. WT.			350.1543		
TOTAL VOLATILE AV. MOL. WT.			204.3900		

-----  
RESULTS OF PERC-VAP MODEL  
-----

TIME = 0.200E+00 sec      TEMP. = 2000. K  
p0 = .773      q0 = .060      ph0 = .220  
ptotal = .497      qtotal = .410      psoft = .000  
Xlink density = 249.9  
Vol. Swel. Ratio (vsr) = 2.000      Normalized vsr = .000  
-----

-----  
Summary of nitrogen evolution  
-----

Coal N:      1.81000  
Char N:      64.29291  
Tar N :      24.23992  
Gas N :      11.46718  
HCN :      7.52432  
NH3 :      3.94286  
-----

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A., Deshpande G.V. General model of coal devolatilization. *Energy & Fuel*, 2, 405–422, 1988.
- [2] Williams A., Pourkashanian M., Jones J.M. Combustion of pulverized coal and biomass. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, 587–610, 2001.
- [3] Basu P. *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, USA, 2006.
- [4] G. Benelli, M. Malavasi, G. Girardi. Innovative oxy-coal combustion process suitable for future and more efficient zero emission power plants. *Proceedings of Coal-Gen Europe 2007*, Madrid, Spain, June 26-28, 2007.
- [5] A. Milani, A. Saponaro. Diluted combustion technologies, *IFRF Combustion Journal*, Article Number 200101, 2001.
- [6] Wunning J.A., Wunning J.G. Flameless oxidation to reduce thermal-NO formation. *Progress in Energy and combustion science*, 23, 81–94, 1993.
- [7] Milani A. *New Regenerative Firing Technologies for Continuous Furnaces*, Combustion Meeting, Firenze, Italia, 1999.
- [8] Perry S., Fletcher T.H. Modelling Nitrogen evolution during coal pyrolysis based on a global free-radical mechanism, *Energy and Fuel*, 14, 1094-1102, 2000.
- [9] Cavaliere A., de Joannon M. Mild Combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 329–366, 2004.
- [10] Solomon, P.R. *New Approaches in Coal Chemistry*. ACS Symp. Series 169, ACS, Washington, DC, 61–71, 1981.
- [11] Niksa S. *FLASHCHAIN Theory for Rapid Coal Devolatilization Kinetics*. 1. Formulation.

Energy & Fuel, 5, 647–665, 1991.

[12] Grant D.M., Pugmire R.J., Fletcher T.H., Kerstein A.R. Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics. Energy & Fuel, 3 175–186, 1989.

[13] Advanced Fuel Research, Users guide for FG-DVC model, 1992.

[14] Advanced Fuel Research. FG-DVC – The FG-DVC Model: Description and Validation. <http://www.afrinc.com/products/fgdvc/fgdvc-description.htm>, 2009.

[15] Suuberg E. M., Unger P.E., Lilly. W.D. Fuel, 64, 956, 1985.

[16] Solomon P.R., Serio M.A., Suuberg E.M. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms. Progress in Energy and Combustion Science, 18, 133–220, 1992.

[17] Arenillas A., Rubiera F., Pevida C., J.J. Pis J.J. A comparison of different methods for predicting coal devolatilisation kinetics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58–59, 685–701, 2001.

[18] Backreedy R.I., Habib R., Jones J.M., M. Pourkashanian M., Williams A. An extended coal combustion model, Fuel, 78, 685–701, 1745–1754, 1999.

[19] FLUENT 6.3. Users' Guide, Ansys-Inc, 2006.

[20] De Caprariis B. Analisi di un processo di ossi-combustione di carbone in condizioni flameless. Tesi di laurea in Ingegneria chimica dei Processi, della sicurezza e dell'Ambiente, Università di Roma "La Sapienza", AA 2008-09.

[21] Levi Della Vida G. Studio comparato della cinetica di devolatilizzazione del carbone nel processo di ossicombustione. Tesi di laurea in Ingegneria chimica dei Processi, della Sicurezza e dell'Ambiente, Università di Roma "La Sapienza", AA 2009-10.

[22] A. Andre, Peters F., Weber R. Mathematical Modeling of a 2.4 MW Swirling Pulverized Coal Flame. *Combustion Science and Technology*, 122, 131-182, 1997.