



Ricerca di Sistema elettrico

Simulazione di un combustore per turbogas in condizioni di ossi- combustione per cicli termodinamici a CO₂

Antonio Di Nardo, Giorgio Calchetti

SIMULAZIONE DI UN COMBUSTORE PER TURBOGAS IN CONDIZIONI DI OSSI-COMBUSTIONE PER CICLI TERMODINAMICI A CO₂

Antonio Di Nardo, Giorgio Calchetti (ENEA UTTEI-COMSO)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per l'ottimizzazione dei processi di combustione e di ossi-combustione



Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 MECCANISMI CINETICI.....	9
3 SCELTA DELLE CONDIZIONI OPERATIVE	16
4 SIMULAZIONI CFD.....	17
5 CONCLUSIONI	24
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	24

Sommario

Nelle pagine seguenti verranno espone alcune considerazioni di carattere generale sull'ossi-combustione di gas naturale in atmosfera di anidride carbonica e ossigeno. Verranno poi presentati i risultati di simulazioni CFD su un combustore per turbina, in particolare quello della TURBEC T100 progettato per lavorare ad aria, aventi lo scopo di individuare le condizioni operative più idonee per l'ossi-combustione che utilizzi come comburente miscele di CO_2/O_2 a diversa composizione.

1 Introduzione

La crescente attenzione sulle emissioni di gas serra ha incoraggiato lo sviluppo di tecniche di combustione che permettessero il sequestro e la cattura di CO₂. La combustione in atmosfera di ossigeno e anidride carbonica è tra queste. L'assenza di azoto consente una più semplice separazione nonché riduce fortemente la produzione di NO_x e le temperature sono controllate diluendo l'ossigeno proprio in CO₂. C'è da dire che il problema delle emissioni in questo caso rispetto agli impianti convenzionali, va visto da una differente prospettiva, dato che i gas combustibili vengono sequestrati e così non interagiscono con l'atmosfera terrestre. Le emissioni di CO all'equilibrio in sistemi diluiti in CO₂ risultano molto più alte rispetto ai sistemi tradizionali e in più le specifiche tecniche sul pipeline negli impianti di sequestrazione, impongono di controllare i livelli di CO e O₂, per ragioni di corrosione. Un aspetto chiave per la fattibilità economica e tecnica di un impianto oxy-fuel riguarda sia la produzione di ossigeno che il progetto aerodinamico della turbina che andrebbe modificato a causa delle diverse proprietà del fluido di lavoro.

L'utilizzo della CO₂ come diluente nella combustione di gas naturale influisce sulla fiamma in diversi modi:

- Variazione del calore specifico e della temperatura adiabatica di fiamma.
- Variazione delle proprietà di trasporto (conducibilità, viscosità, diffusività)
- Variazione dei tassi cinetici di reazione.
- Variazione del trasferimento radiativo di calore.

In particolare rispetto all'ultimo punto, l'assorbimento radiativo dovuto alla presenza di maggiori quantità di CO₂ comporta un incremento della velocità laminare di fiamma ed un'estensione dei limiti di infiammabilità.

Come si diceva i livelli di CO all'equilibrio risultano più alti mentre il tasso di reazione dello stesso CO è più lento. Infatti dal punto di vista reattivo la CO₂ compete con l'O₂ per l'idrogeno atomico, portando alla formazione di CO attraverso la reazione CO₂+H-CO+OH. Anche la reazione della CO₂ con i radicali del tipo CH_x gioca un ruolo significativo in questo senso. La competizione della CO₂ per i radicali H con la più importante reazione di chain branching H+O₂-O+OH, riduce significativamente la concentrazione dei radicali O, H ed OH, il che comporta una riduzione complessiva del tasso di reazione. Alti livelli di CO significano in sostanza perdita di efficienza e problemi di corrosione.

Uno dei vantaggi dei sistemi che operano in oxy-combustion consiste nel fatto che stechiometria (in termini di ossigeno necessario alla combustione) e rapporto diluente/combustibile sono disaccoppiati, mentre negli impianti convenzionali ad aria ovviamente ciò non è vero. Chiaramente si tenderà comunque a lavorare in condizioni molto vicine allo stechiometrico per limitare il costo della produzione di ossigeno. Rispetto a questo punto occorre però fare delle precisazioni. Come si vede dal diagramma in fig. 1.1 [1], concentrazioni più basse di ossigeno e temperature più alte portano inevitabilmente a maggiori concentrazioni di CO, mentre a parità di temperatura ma con maggiori concentrazioni di ossigeno le emissioni di CO si riducono, ma l'ossigeno viene in parte sprecato. Se invece si opera a temperature più basse, si riduce la sensibilità delle emissioni a variazione del rapporto di equivalenza, ampliandosi notevolmente l'area di lavoro.

Il calcolo all'equilibrio da informazioni molto interessanti sulle caratteristiche di un sistema chimico, supposto un tempo di residenza sufficientemente lungo. Per esempio in figura 1.2 è riportato l'andamento della temperatura adiabatica al variare della concentrazione di ossigeno.

Nella successiva figura 1.3 si riporta invece l'andamento delle emissioni di CO in funzione della temperatura adiabatica e del rapporto di equivalenza, confrontate con il caso di combustione in aria.

Come si evince, le emissioni di CO sono più alte nel caso di diluizione in CO₂, a parità delle altre condizioni e crescono sia con il rapporto di equivalenza che con la temperatura adiabatica. Alte pressioni e basse temperature riducono le emissioni e la sensibilità rispetto a tali due variabili si riduce per miscele ricche.

La condizione di equilibrio è una situazione ideale e valida per un tempo di residenza al limite infinito. Nella pratica si arriva a valori del tempo di residenza dell'ordine di 40ms. Se si effettuano dei calcoli cinetici, per esempio utilizzando in plug-flow reactor, si può stimare quale sia lo scostamento (fig. 1.4).

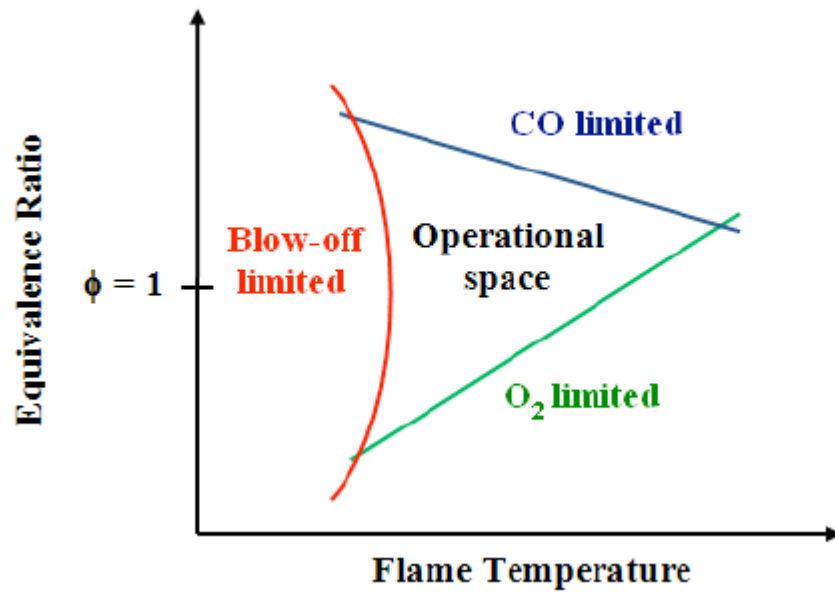


Figura 1.1. Campo di operabilità dia una fiamma premiscelata CH₄/CO₂/O₂ [1].

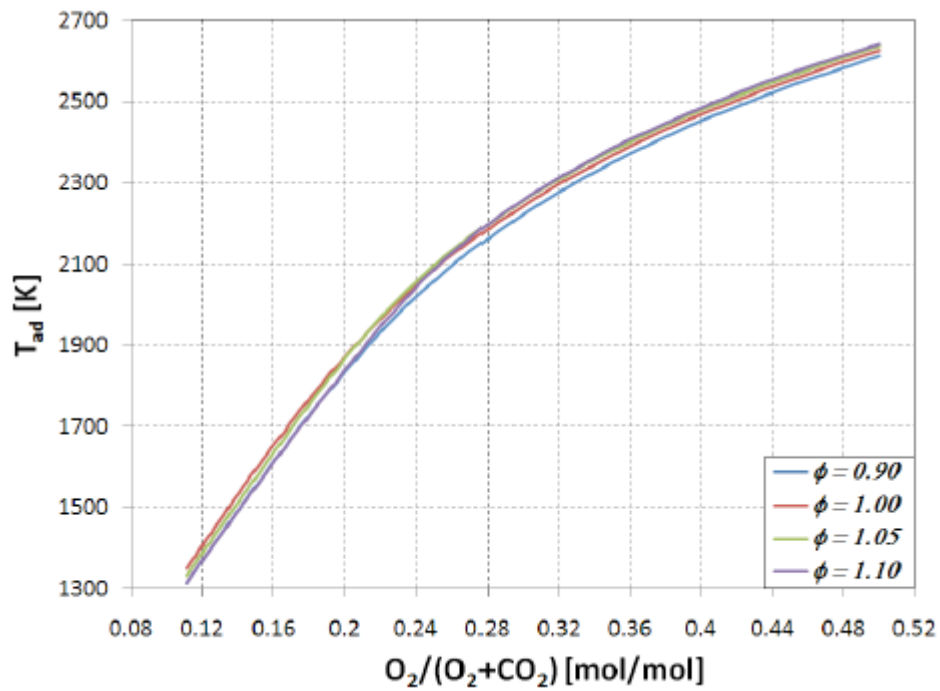


Figura 1.2. Temperatura adiabatica di fiamma ($T_{in}=533K$ $P=1atm$) [1].

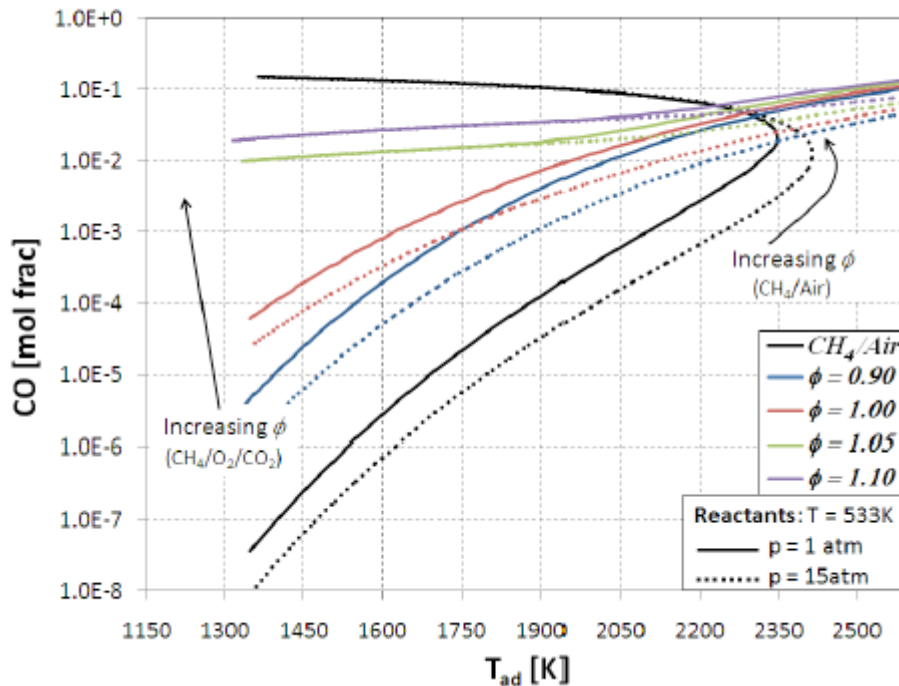


Figura 1.3. Dipendenza della concentrazione di CO all'equilibrio dalla temperatura adiabatica di fiamma ed il rapporto di equivalenza [1].

In effetti in sistemi convenzionali che operano in condizioni premiscelate povere è presente un significativo scostamento, che aumenta con la pressione. Questo fatto rappresenta la sfida maggiore per i costruttori di turbine, per le quali è necessario contenere le emissioni di CO quando si opera a bassa potenza e di NO_x quando si opera a potenze più elevate. Molta cura deve essere dedicata alla progettazione di un sistema che consenta di avere tempi di residenza tali da completare la conversione del CO e di eliminare quenching locali da parte dei flussi di raffreddamento. Per i sistemi che lavorano in ossi-combustione in condizioni leggermente ricche, tale sensibilità non è presente o è molto attenuata. Ciò comporta anche una ridotta sensibilità rispetto ai dettagli costruttivi della macchina. Per quel che riguarda il tempo di residenza, si possono fare altre considerazioni osservando il diagramma in figura 1.5 [1]. Per basse temperature e miscele magre, si registra uno scostamento notevole tra il caso all'equilibrio e quello a tempo di residenza fissato e comunque sia per il secondo si verifica una sensibilità molto più ridotta a variazioni di temperatura. L'aumento di pressione (fig. 1.6) in tale situazione riduce le emissioni, riducendo il valore di equilibrio e incrementando il tasso di conversione del CO.

Riassumendo, le emissioni all'equilibrio di CO sono più alte in oxy-combustion a causa della maggiore concentrazione di CO₂ e per un fissato tempo di residenza sono più alte a causa della loro conversione più lenta una volta formati nella fiamma. Se all'equilibrio l'emissione di CO cresce esponenzialmente con la temperatura, per un tempo di residenza fissato la sensibilità alla temperatura si riduce notevolmente. Pressioni maggiori riducono il CO accelerandone la cinetica chimica e riducendone la concentrazione di equilibrio. Per cui, le emissioni di CO risultano minime operando in condizioni magre, bassa temperatura ed alta pressione. Un discorso simile può essere fatto per l'ossigeno, che viene minimizzato operando in condizioni ricche, bassa temperatura ed alta pressione.

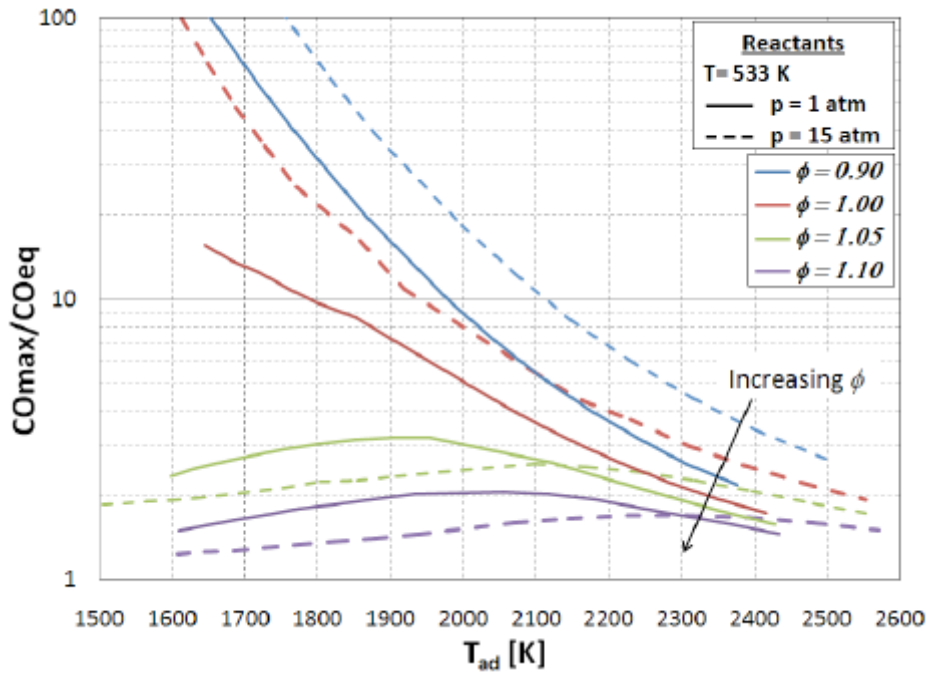


Figura 1.4. Dipendenza della concentrazione di CO rapportata a quella di equilibrio dalla temperatura adiabatica di fiamma ed il rapporto di equivalenza [1].

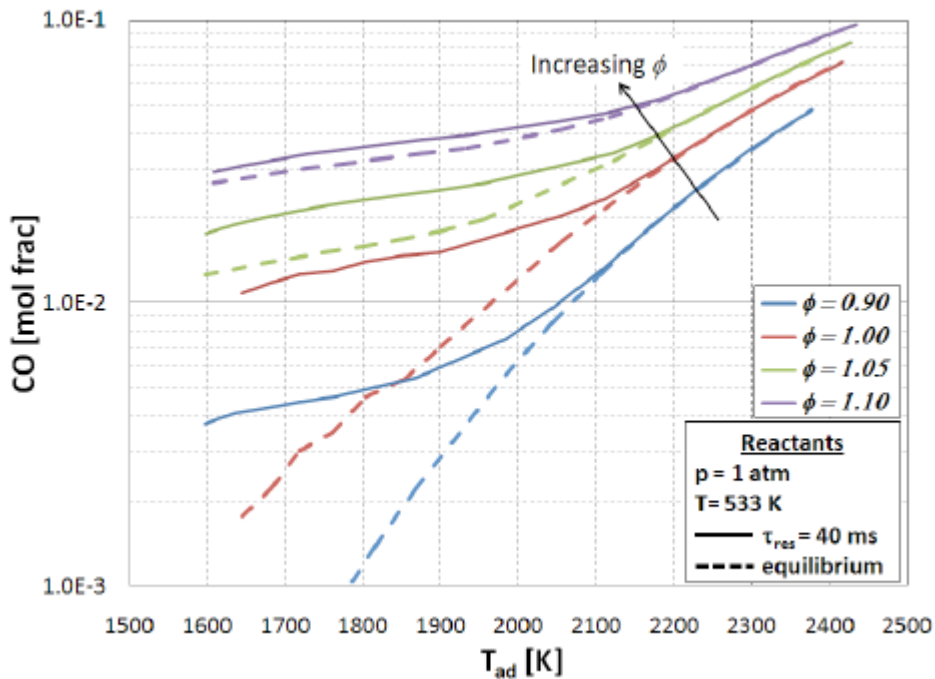


Figura 1.5. Dipendenza della concentrazione di CO dalla temperatura adiabatica di fiamma ed il rapporto di equivalenza a τ=40ms [1].

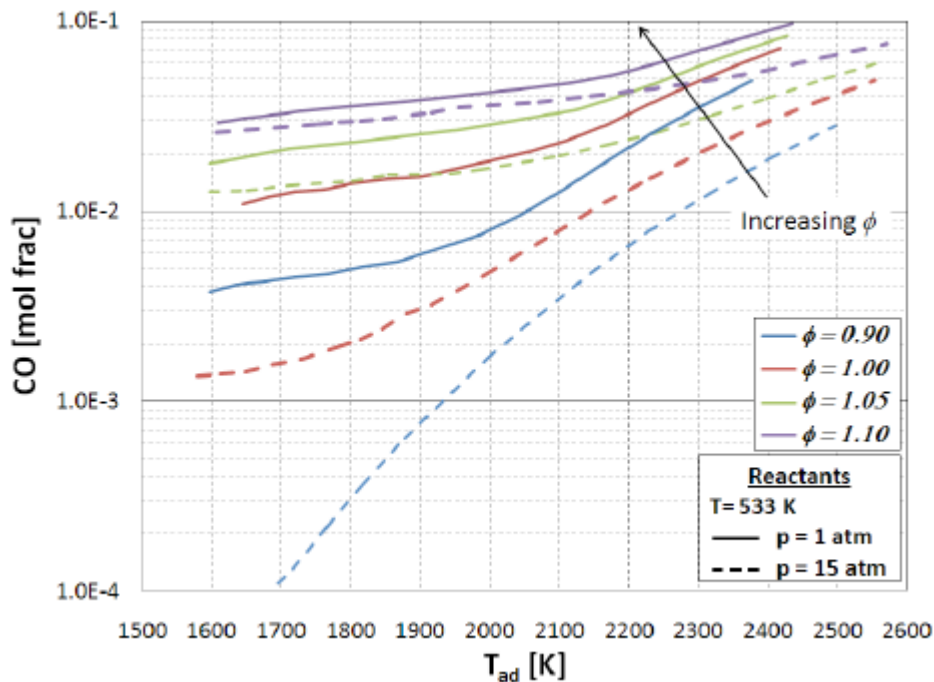


Figura 1.6. Dipendenza della concentrazione di CO dalla temperatura adiabatica di fiamma, dal rapporto di equivalenza e dalla pressione a $\tau=40\text{ms}$ [1].

2 Meccanismi cinetici

Dal punto di vista del calcolo CFD c'è bisogno di meccanismi cinetici di reazione semplificati, che consentano di contenere l'onere computazionale. Nel caso di combustione in aria sono stati sviluppati diversi meccanismi globali a pochi steps di reazione. Tra quelli più utilizzati ci sono il meccanismo a 2 steps di Westbrook e Dryer [2] ed il meccanismo a 4 steps di Jones e Lindstedt [3] (tab. 2.1). Quando all'inerte azoto viene sostituita l'anidride carbonica che è reattiva, almeno alle alte temperature, alcune reazioni elementari diventano importanti. E' necessario pertanto apportare alcune modifiche ai meccanismi cinetici validi per la combustione in aria, per renderli applicabili al caso oxy.

Il primo deriva dal meccanismo di Dryer e Glassman [4] ricavato per condizioni magre, al quale è stata aggiunta la terza reazione per riprodurre correttamente il calore di reazione e la dipendenza dalla pressione dell'equilibrio CO/CO₂. Il secondo è stato validato per fiamme a metano diffusive e premiscelate e funziona abbastanza bene sia in condizioni magre che moderatamente ricche.

Dalle analisi effettuate su reattori ideali tipo plug-flow [5] si evidenzia che entrambi i meccanismi predicono adeguatamente i livelli di CO₂ e O₂ in condizioni povere, oltre che di rilascio termico. Solo però il JL predice correttamente i livelli di CO mentre il WD tende a sovrastimarli. Per quanto riguarda il tempo di ignizione, come era da attendersi, solo un meccanismo dettagliato è in grado di cogliere la lenta formazione del pool radicalico e il conseguente ritardo di ignizione.

Passiamo ad analizzare come si comportano nel caso di oxy-combustion. A basse temperature in condizioni magre (<1300) il consumo di CO₂ è praticamente trascurabile e la CO₂ quindi non ha alcun effetto. Ad alte temperature l'idrogeno atomico comincia a convertire la CO₂ in CO. In generale il livello di accuratezza dei meccanismi è simile a quello osservato nel caso di combustione in aria. Come c'era da aspettarsi il WD non predice correttamente il CO in uscita a tutte le temperature. Ad eccezione del tempo di ignizione, il JL è invece molto più vicino ai risultati ottenuti con un meccanismo dettagliato. In particolare la reazione quattro del meccanismo consente di catturare le variazioni causate dalla presenza di elevate concentrazioni di CO₂. Di conseguenza, sono predetti correttamente i livelli delle specie più abbondanti, anche in condizioni ricche, ma i picchi di CO sono sovrastimati.

Riassumendo, il meccanismo WD ha bisogno di essere migliorato per diventare applicabile alla oxy-combustion a causa della scarsa predittività del CO. Il meccanismo JL invece si comporta già abbastanza

bene ma può essere ulteriormente migliorato. I due nuovi meccanismi ricavati sono riportati in tabella. Le modifiche apportate al WD [5] comportano un miglioramento rispetto ai livelli predetti di CO in uscita, mentre i picchi si abbassano. Anche per il JL modificato [5] si registrano picchi inferiori. Le variazioni apportate migliorano i risultati anche per condizioni ricche, il ché significa che i due meccanismi modificati sono applicabili anche nella situazione di combustione a stadi o sotto-stechiometrica.

Tabella 2.1. Meccanismi cinetici WD e JL per la combustione in aria e in CO2 [5].

mechanism	reactions	A	β	E_a	reaction orders
WD1	$\text{CH}_4 + 1.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.59×10^{13}	0	47.8×10^3	$[\text{CH}_4]^{0.7}[\text{O}_2]^{0.8}$
WD2	$\text{CO} + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	3.98×10^{14}	0	40.7×10^3	$[\text{CO}][\text{O}_2]^{0.25}[\text{H}_2\text{O}]^{0.5}$
WD2r	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 0.5 \text{O}_2$	5.0×10^8	0	40.7×10^3	$[\text{CO}_2]$
no.	reactions	A	β	E_a	reaction orders
JL1	$\text{CH}_4 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$	7.82×10^{13}	0	30.0×10^3	$[\text{CH}_4]^{0.5}[\text{O}_2]^{1.25}$
JL2	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	0.30×10^{12}	0	30.0×10^3	$[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]$
JL3a	$\text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	4.45×10^{18}	-1	40.0×10^3	$[\text{H}_2]^{0.5}[\text{O}_2]^{2.25}[\text{H}_2\text{O}]^{-1}$
JL3b	$\text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	1.21×10^{18}	-1	40.0×10^3	$[\text{H}_2]^{0.25}[\text{O}_2]^{1.5}$
JL4	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	2.75×10^{12}	0	20.0×10^3	$[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]$
reaction number	reactions	A	β	E_a	reaction orders
WD1	$\text{CH}_4 + 1.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.59×10^{13}	0	47.8×10^3	$[\text{CH}_4]^{0.7}[\text{O}_2]^{0.8}$
WD2(modified)	$\text{CO} + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	3.98×10^8	0	10.0×10^3	$[\text{CO}][\text{O}_2]^{0.25}[\text{H}_2\text{O}]^{0.5}$
WD3(modified)	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 0.5 \text{O}_2$	6.16×10^{13}	-0.97	78.4×10^3	$[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]^{0.5}[\text{O}_2]^{-0.25}$
JL1	$\text{CH}_4 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$	7.82×10^{13}	0	30.0×10^3	$[\text{CH}_4]^{0.5}[\text{O}_2]^{1.25}$
JL2	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	3.00×10^{11}	0	30.0×10^3	$[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]$
JL3(modified)	$\text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	5.0×10^{20}	-1	30.0×10^3	$[\text{H}_2]^{0.25}[\text{O}_2]^{1.5}$
JL3 reverse	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2$	2.93×10^{20}	-0.877	97.9×10^3	$[\text{H}_2]^{-0.75}[\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]$
JL4	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	2.75×10^{12}	0	20.0×10^3	$[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]$

Allo scopo di testare questi meccanismi globali nelle condizioni di interesse in questo studio, abbiamo effettuato delle simulazioni utilizzando un PLUG-FLOW reactor, con il meccanismo completo GRI-MECH 3.0 (325 reazioni e 53 specie), il meccanismo ridotto SMOOKE (46 reazioni e 17 specie) [6] ed il meccanismo JL-mod, attraverso il software OpenSMOKE del Politecnico di Milano. Sono stati anche valutati il ritardo di ignizione e la velocità laminare di fiamma. Si riportano nelle figure 2.1-2.8 i confronti tra GRI e SMOOKE.

Tabella 2.2. Meccanismo cinetico SMOOKE [6].

SPECIES			
CH4 CH3 H O2 HO2 H2 O OH H2O CH2O HCO CO CO2 CH3O N2 H2O2 N			
REACTIONS	CAL/MOLE		
!Units are moles, cubic centimeters, seconds, Kelvins, cal/mole.			
CH ₃ +M=CH ₃ +H+M	1.E+17	0.00	86000.0
CH ₃ +O ₂ =CH ₃ +HO ₂	7.9E+13	0.00	56000.0
CH ₃ +H=CH ₃ +H ₂	2.2E+04	3.00	8750.0
CH ₃ +O=CH ₃ +OH	1.6E+06	2.36	7400.0
CH ₃ +OH=CH ₃ +H ₂ O	1.6E+06	2.10	2460.0
CH ₃ O+OH=HCO+H ₂ O	7.53E+12	0.00	167.0
CH ₃ O+H=HCO+H ₂	3.31E+14	0.00	10500.0
CH ₃ O+M=HCO+H+M	3.31E+16	0.00	81000.0
CH ₃ O+O=HCO+OH	1.81E+13	0.00	3082.0
HCO+OH=CO+H ₂ O	5.E+12	0.00	0.0
HCO+M=H+CO+M	1.6E+14	0.00	14700.0
HCO+H=CO+H ₂	4.E+13	0.00	0.0
HCO+O=OH+CO	1.E+13	0.00	0.0
HCO+O ₂ =HO ₂ +CO	3.E+12	0.00	0.0
CO+O+M=CO ₂ +M	3.2E+13	0.00	-4200.0
CO+OH=CO ₂ +H	1.51E+07	1.30	-758.0
CO+O ₂ =CO ₂ +O	1.6E+13	0.00	41000.0
CH ₂ +O ₂ =CH ₂ O+O	7.E+12	0.00	25652.0
CH ₂ O+M=CH ₂ O+H+M	2.4E+13	0.00	28812.0
CH ₂ O+H=CH ₂ O+H ₂	2.E+13	0.00	0.0
CH ₂ O+OH=CH ₂ O+H ₂ O	1.E+13	0.00	0.0
CH ₂ O+O=CH ₂ O+OH	1.E+13	0.00	0.0
CH ₂ O+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	6.3E+10	0.00	2600.0
CH ₂ +O ₂ =CH ₂ O+OH	5.2E+13	0.00	34574.0
CH ₂ +O=CH ₂ O+H	6.8E+13	0.00	0.0
CH ₂ +OH=CH ₂ O+H ₂	7.5E+12	0.00	0.0
HO ₂ +CO=CO ₂ +OH	5.8E+13	0.00	22934.0
H ₂ +O ₂ =2OH	1.7E+13	0.00	47780.0
OH+H ₂ =H ₂ O+H	1.17E+09	1.30	3626.0
H+O ₂ =OH+O	2.2E+14	0.00	16800.0
O+H ₂ =OH+H	1.8E+10	1.00	8826.0
H+O ₂ +M=HO ₂ +M	2.1E+18	-1.00	0.0
H ₂ O/21./ H ₂ /3.3/ N ₂ /0./ O ₂ /0./			
H+O ₂ +O ₂ =HO ₂ +O ₂	6.7E+19	-1.42	0.0
H+O ₂ +N ₂ =HO ₂ +N ₂	6.7E+19	-1.42	0.0
OH+HO ₂ =H ₂ O+O ₂	5.E+13	0.00	1000.0
H+HO ₂ =2OH	2.5E+14	0.00	1900.0
O+HO ₂ =O ₂ +OH	4.8E+13	0.00	1000.0
2OH=O+H ₂ O	6.E+08	1.30	0.0
H ₂ +M=H+H+M	2.23E+12	0.50	92600.0
H ₂ O/6./ H/2./ H ₂ /3./			
O ₂ +M=O+O+M	1.85E+11	0.50	95560.0
H+OH+M=H ₂ O+M	7.5E+23	-2.60	0.0
H ₂ O/20./			
H+HO ₂ =H ₂ +O ₂	2.5E+13	0.00	700.0
HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O+O ₂	2.E+12	0.00	0.0
H ₂ O ₂ +M=OH+OH+M	1.3E+17	0.00	45500.0
H ₂ O ₂ +H=HO ₂ +H ₂	1.6E+12	0.00	3800.0
H ₂ O ₂ +OH=H ₂ O+HO ₂	1.E+13	0.00	1800.0

PLUG-FLOW (m 0.5 g/s-0.02 CH₄-0.11 O₂-0.87 CO₂-T 1500 K-P 4 atm-L 10 cm-D 0.5 cm)

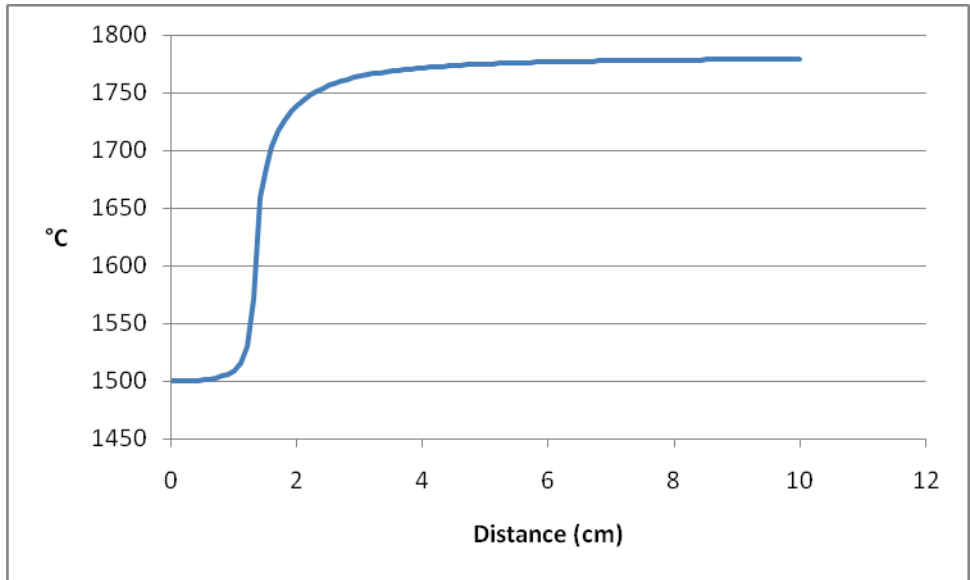


Figura 2.1. Temperatura (°C) GRI.

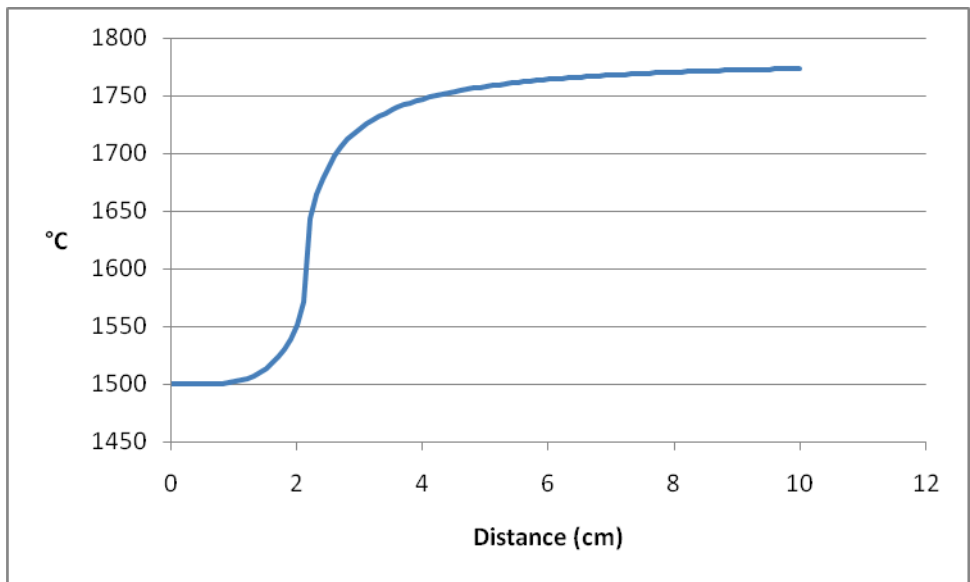


Figura 2.2. Temperatura (°C) SMOOKE.

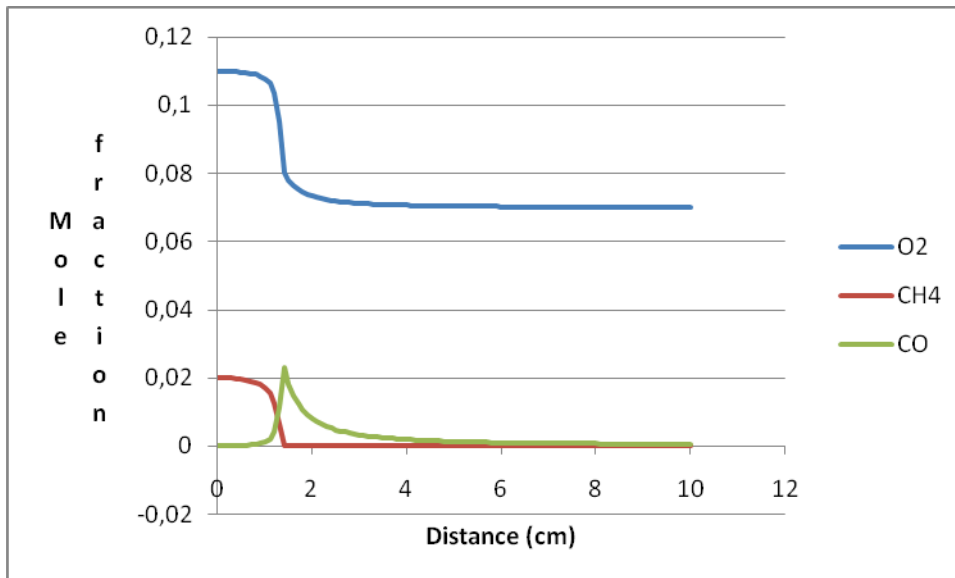


Figura 2.3. Concentrazione specie chimiche GRI.

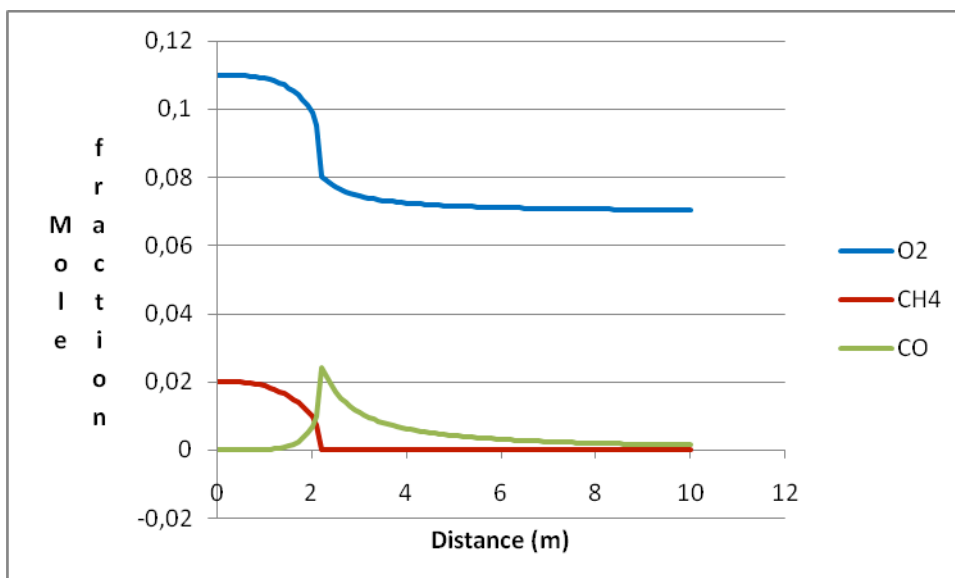


Figura 2.4. Concentrazione specie chimiche SMOOKE.

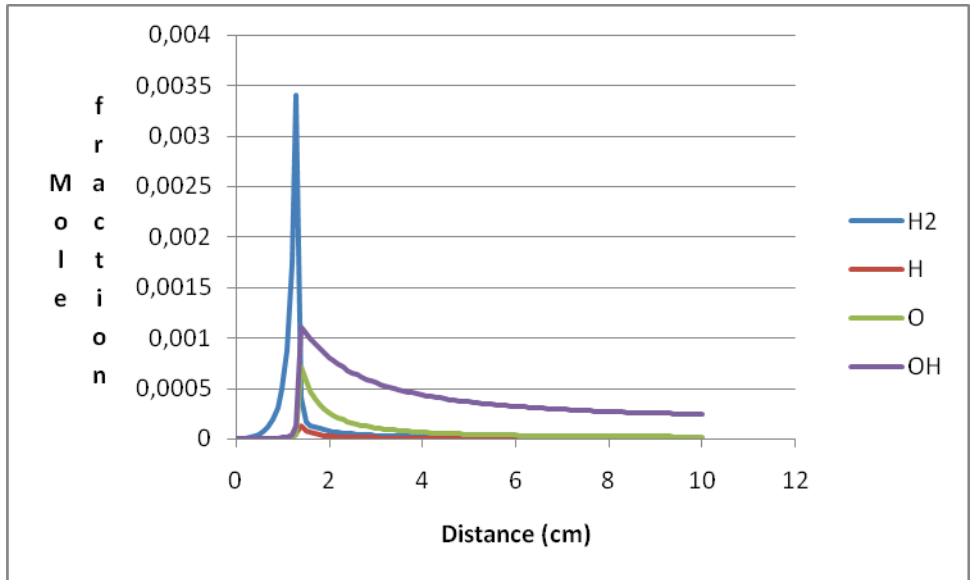


Figura 2.5. Concentrazione specie chimiche GRI.

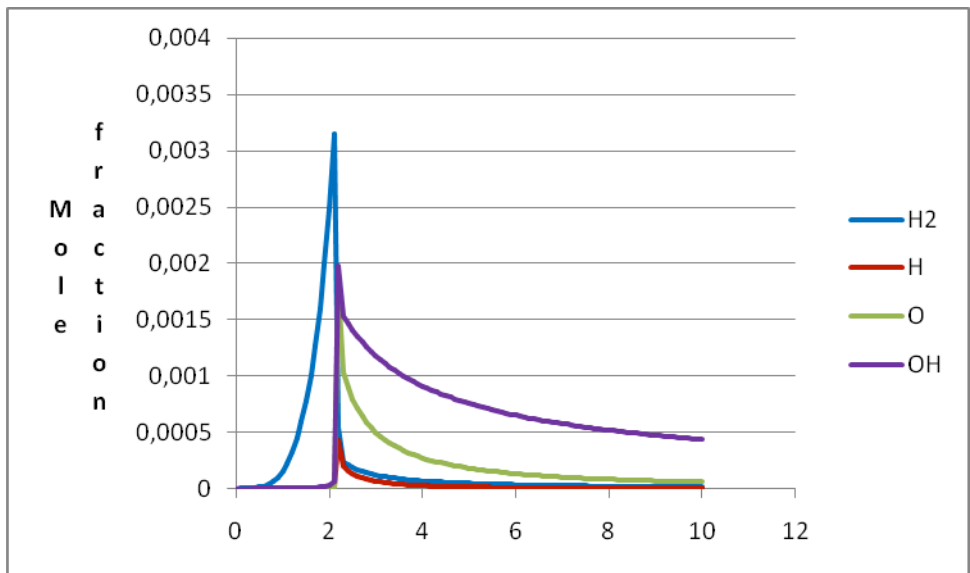


Figura 2.6. Concentrazione specie chimiche SMOOKE.

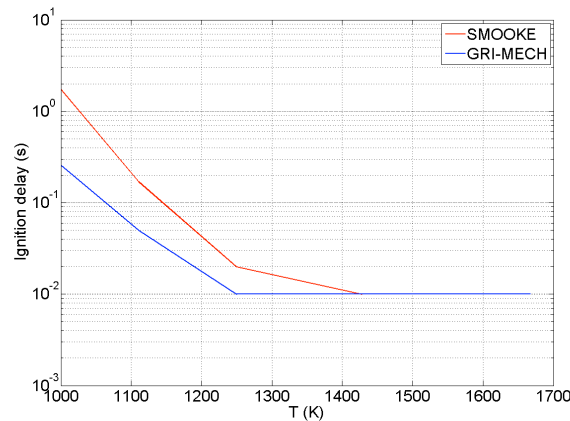


Figura 2.7. IGNITION DELAY (P=4 atm, 0.02 CH₄-0.11 O₂-0.87 CO₂).

Tabella 2.5. Temperatura adiabatca Tin=300 K

Φ	CH ₄ /O ₂ /CO ₂	TaGRI	TaSmooke
0.7	1/5.71/42.65	1647	1647
0.8	1/5/37.35	1746	1747
0.9	1/4.4/32.86	1840	1840
1	1/4/29.88	1906	1907
1.1	1/3.63/27.12	1887	1888
1.2	1/3.33/24.87	1842	1842

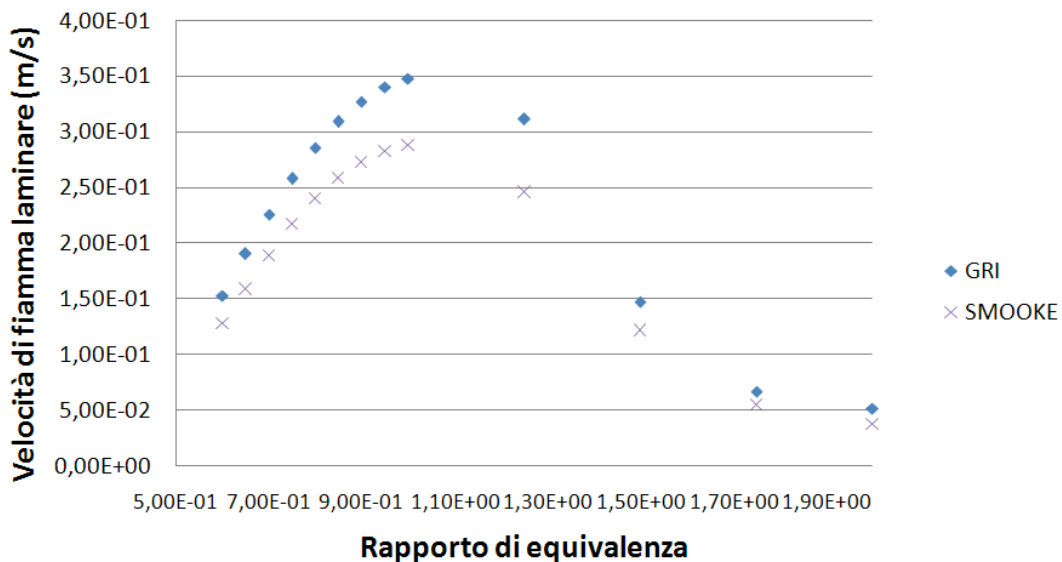


Figura 2.8. Velocità laminare di fiamma.

Risulta evidente dalle figure come il meccanismo SMOOKE sia quello che produce risultati più in linea con quelli ottenuti con il meccanismo dettagliato GRI-MECH. In particolare ritroviamo riscontro su quanto detto sul tempo di ignizione (fig. 2.7). Il meccanismo JL-mod predice un rapidissimo innesco della miscela mentre lo SMOOKE non si discosta di molto dal GRI-MECH. Anche i profili delle specie ottenuti con lo SMOOKE sono molto più precisi. Per questo motivo si è scelto di adottare tale meccanismo cinetico per le simulazioni CFD in atmosfera di CO₂. Per ciò che riguarda la velocità laminare di fiamma (fig. 2.8), mentre lo SMOOKE è molto vicino al GRI, la previsione del JL-mod è completamente inattendibile.

3 Scelta delle condizioni operative

Vediamo ora dal punto di vista operativo quali possono essere le migliori condizioni tali da garantire una fiamma che riesca ad auto sostenersi senza sprecare significative quantità di ossigeno. Per minimizzare lo spreco di ossigeno ed assicurare la completa combustione del gas sarebbe da preferire una miscela quanto meno molto vicina alla composizione stechiometrica. Alimentare ossigeno, gas e anidride carbonica separatamente porta ad avere temperature elevate che facilitano in aggiunta la dissociazione della CO_2 incrementando il contenuto di O_2 allo scarico. Per queste ragioni il premiscelamento rappresenta la tecnica più adatta, ma ci sono differenti possibilità da esplorare come ad esempio in livello di premiscelamento e le diverse dinamiche di miscelamento all'interno del combustore. Sono da ricordare comunque anche le problematiche relative alla turbina che si trova ad operare con un fluido di lavoro avente proprietà molto diverse da quelle relative alla combustione in aria.

Gli studi di carattere termodinamico anche se non tengono conto della reale geometria del combustore possono dare delle prime risposte. Per esempio Lyu et al [7] hanno verificato che per generare una combustione stabile occorre un livello minimo di ossigeno nel comburente. Ciò scaturisce dalla necessità di avere temperature sufficienti per la combustione nella zona di reazione affinché certe reazioni possano avvenire. I loro risultati sono in linea con quelli ottenuti in alcuni studi sperimentali [8], dai quali si è visto che una concentrazione di ossigeno superiore al 27% è necessaria per la completa conversione del combustibile e per una fiamma stabile. Anche Williams et al [9] nel corso di una campagna sperimentale in cui hanno utilizzato sia metano che syngas e miscele di $O_2/CO_2/N_2$ come comburente, hanno potuto constatare la necessità di avere concentrazioni dell'ordine del 20-24 %. Eccessive concentrazioni portano però ai problemi cui si accennava sopra. Una soluzione potrebbe essere quella di utilizzare una miscela comburente con la sufficiente quantità di O_2 per il bruciatore vero e proprio ed al limite CO_2 pura per la parte di diluizione. Di recente è stato condotto uno studio su di un bruciatore sperimentale premiscelato al DLR, provvisto di swirl [10], della potenza di 30 kW. Le prove sono state effettuate per un tenore di ossigeno del 20-40% ed un rapporto di equivalenza di 0.5-1. E' stato dimostrato che la fiamma CH_4 /oxyfuel presenta un comportamento completamente diverso da quello della fiamma CH_4 /aria. In particolare si è visto come per stabilizzare la fiamma sia necessaria un concentrazione di ossigeno superiore al 21% a causa della maggiore capacità termica della CO_2 che porta a temperature più basse e minori velocità laminari di fiamma per lo stesso rapporto di equivalenza. Infatti è necessario arrivare al 30% a parità di stechiometria per avere temperature simili e comunque la fiamma appare meno stabile. Tuttavia per questi livelli di ossigeno ed un rapporto di equivalenza vicino ad uno, in modo da non sprecarne, la temperatura adiabatica risulta di 2160 K, troppo alta per la turbina. Per raggiungere la temperatura limite di 1600 K occorre un tenore di ossigeno del 10 %, ma la velocità di fiamma laminare si riduce drasticamente. Una influenza marginale si è riscontrata invece proprio per il rapporto di equivalenza.

L'obiettivo del presente studio è di valutare il funzionamento del combustore montato sulla microturbina TURBEC T100 in atmosfera di CO_2/O_2 . Il combustore è formato da un outer flame tube che racchiude il volume ricavato per il passaggio dell'aria. All'interno di questo è disposto l'inner flame tube, che contiene effettivamente la fiamma. Nella parte finale dell'inner flame tube si trovano nove fori di diluizione allo scopo di diminuire la temperatura di uscita dei fumi in modo da non arrecare danno alle pale della turbina che vengono investite dal flusso di gas caldi e abbassare il valore delle emissioni di CO e NO_x completando le reazioni di ossidazione. L'alimentazione del combustibile avviene lungo due linee differenti: gli ugelli della linea pilot sono coassiali alla camera di combustione e introducono il combustibile nella primary zone, mentre la linea main introduce il combustibile in una camera toroidale palettata prima dell'ingresso nella secondary zone. Qui si miscelano l'aria e il combustibile proveniente dal condotto main. L'aria entra nel combustore in controcorrente rispetto a flusso dei gas di combustione attraversando l'intercapedine tra outer e inner flame tube. Parte dell'aria in ingresso viene deviata verso i fori di diluizione, mentre la rimanente parte percorre tutta la camera di combustione esternamente all'inner flame tube fino ad alimentare il pilota ed il main.

Per contenere l'onere computazionale evitando di effettuare un numero notevole di simulazioni CFD, si è deciso di condurre un'analisi preliminare utilizzando lo strumento di simulazione basato sulla Reactor Network Analysis, con apposito programma di calcolo, che utilizza ancora una volta OpenSMOKE, per la

risoluzione di ciascun reattore. La camera di combustione viene suddivisa in diverse zone ed ognuna simulata come un reattore ideale perfettamente miscelato (fig. 3.1). I reattori ovviamente comunicano tra di loro. Nel caso specifico è stata utilizzata una rete abbastanza semplice, in cui tre reattori servono a descrivere la fiamma pilota, la fiamma principale e la zona di diluizione rispettivamente. Come meccanismo cinetico si è adottato il GRI-MECH. Date le difficoltà riscontrate per l'accensione con le stesse portate e temperature dei reagenti utilizzate nel caso di combustione in aria, si è pensato di ridurre le portate di un fattore F 1.2 e 1.5 vista la maggiore capacità termica dell'anidride carbonica, a pari temperatura e con tenori di ossigeno via via decrescenti. In tutti e due i casi non si riesce a scendere al di sotto di circa il 15-19 % di O_2 , concentrazioni che comportano l'inevitabile spreco di una certa quantità di ossigeno, pena lo spegnimento. Portate inferiori non sono peraltro compatibili con il funzionamento della macchina. Ricordiamo infatti che la portata volumetrica si riduce di un fattore maggiore di 1.2-1.5 a causa dell'aumento della densità, che per la CO_2 è 1.57 volte maggiore rispetto al N_2 . Anche un aumento della temperatura di ingresso, che tra l'altro compenserebbe la riduzione di velocità causata dalla riduzione di portata e favorirebbe ovviamente l'accensione, è purtroppo incompatibile con il sistema.

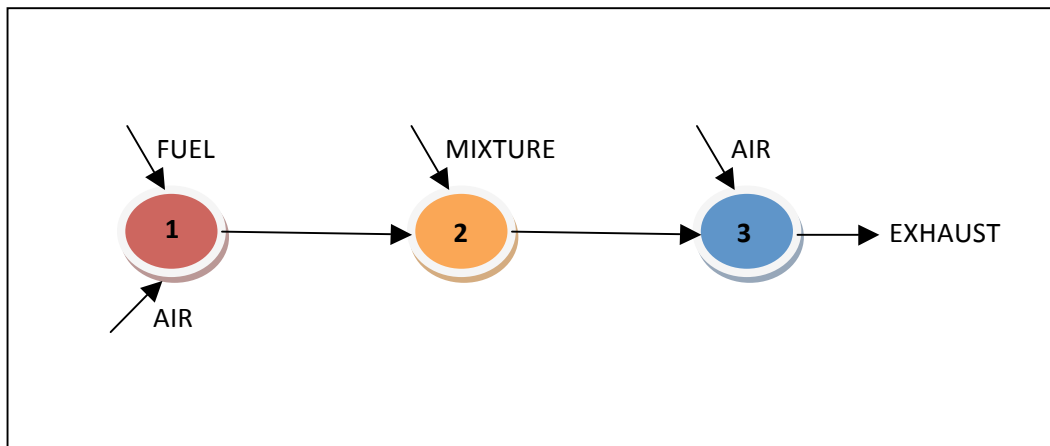


Figura 3.1. Reactor network.

4 Simulazioni CFD

La condizione operativa di riferimento è la stessa della combustione in aria (tabella 3.1). Come si diceva rispetto alla condizione di riferimento è stata fatta variare la portata complessiva di CO_2/O_2 ed il tenore di O_2 . La portata totale è stata ripartita nella misura di 3% al pilot, 40 % al main e 57 % alla diluizione per tutti i casi. La pressione operativa è 409025 Pa e la temperatura dell'inner flame tube è stata mantenuta fissa a 1000 K, così come la portata di combustibile sia per il main che per il pilot.

Tabella 3.1. Condizione operativa di riferimento

CO_2/O_2	
MAIN	0.3050 kg/s 870 K
PILOT	0.0226 kg/s 870 K
DILUIZIONE	0.4379 kg/s 870 K
CH4	
MAIN	0.005942
PILOT	0.001025 kg/s 300 K

Per le simulazioni CFD è stato utilizzato il software ANSYS-FLUENT. La griglia di calcolo è in parte tetraedrica (nella zona del pilot e a contatto con le pareti dell'inner flame tube) ed in parte ad elementi parallelepipedi

(nella parte centrale del volume), per un totale di 1.250 k celle computazionali. Per la turbolenza si è scelto il modello k-ε. Per la parte reattiva si è adottato il modello EDC con il meccanismo SMOOKE.

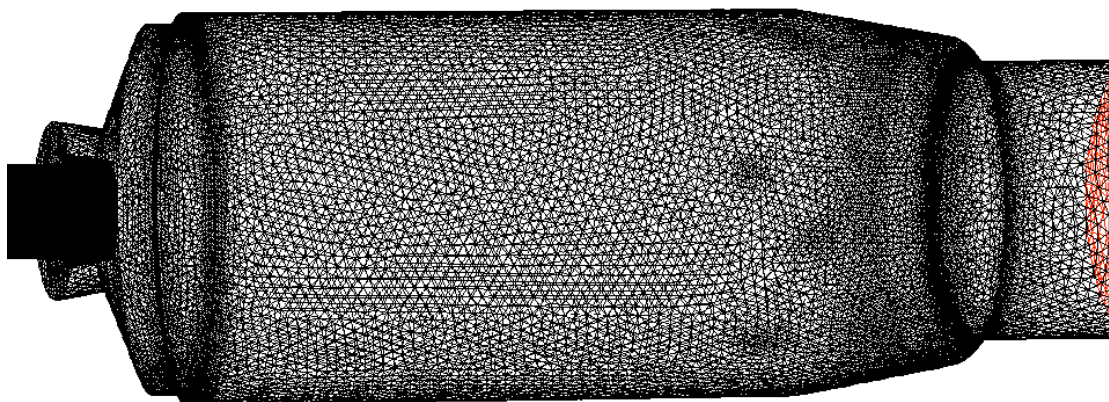


Figura 4.1. Mesh simulazione CFD.

Il quadro riassuntivo delle prove è riportato in tabella 3.2. I casi 5 e 6 si differenziano dagli altri per il fatto che la portata diluente è costituita da sola CO₂. La prima simulazione effettuata è stata eseguita nelle stesse condizioni di portata del caso di riferimento, semplicemente sostituendo all’azoto l’anidride carbonica. Il risultato è stato lo spegnimento della fiamma. Come già detto si è proceduto riducendo la portata di CO₂ per diverse concentrazioni di O₂. Per F=1.2, la concentrazione minima di O₂ è risultata essere intorno al 25 % (fig. 1). Per altro in questo caso le temperature medie in camera di combustione sono risultate alquanto basse, con molti incombusti allo scarico. Anche per F=1.5 non si è riusciti ad andare al di sotto del 25 % (fig. 3), ma comunque con temperature più nella norma rispetto al caso precedente. Per questi motivi si è scelto di effettuare delle prove (casi 5 e 6) in cui nella portata diluente è assente l’ossigeno, in modo da ridurre lo spreco. Infatti la soluzione in cui si utilizzano due portate differenti, una con ossigeno e l’altra senza, per premiscelato+fiamma pilota e diluizione rispettivamente, potrebbe essere quella più semplice e praticabile nell’ottica di una riprogettazione del sistema senza sconvolgerlo del tutto.

Il campo fluidodinamico è caratterizzato dalla presenza di un grosso vortice toroidale molto stretto immediatamente all’uscita del bruciatore, tipico di tutti i sistemi swirlati, e da un altro vortice toroidale più largo, ma meno significativo per le dinamiche della fiamma, limitato alla base della camera di combustione e aderente alle pareti. È anche visibile una zona di ristagno a metà strada tra la sommità del primo vortice toroidale e la zona in cui sfociano i getti di diluizione. Il tempo di residenza medio è dell’ordine di 2x10⁻² s. Come si evince dalle figure, al ridursi della concentrazione di ossigeno, la fiamma pilota diventa sempre più flebile e si sposta sempre più lontano dal bruciatore. Questo fatto può essere sicuramente individuato come concausa del mancato sostentamento della fiamma, che si registra per il quarto caso in tabella 3.2.

Tabella 3.2. Elenco dei casi studiati

	F	CO ₂ /O ₂ %
CASO 1	1.2	75/25
CASO 2	1.5	65/35
CASO 3	1.5	75/25
CASO 4	1.5	81/19
CASO 5	1.5	75/25*
CASO 6	2	75/25*

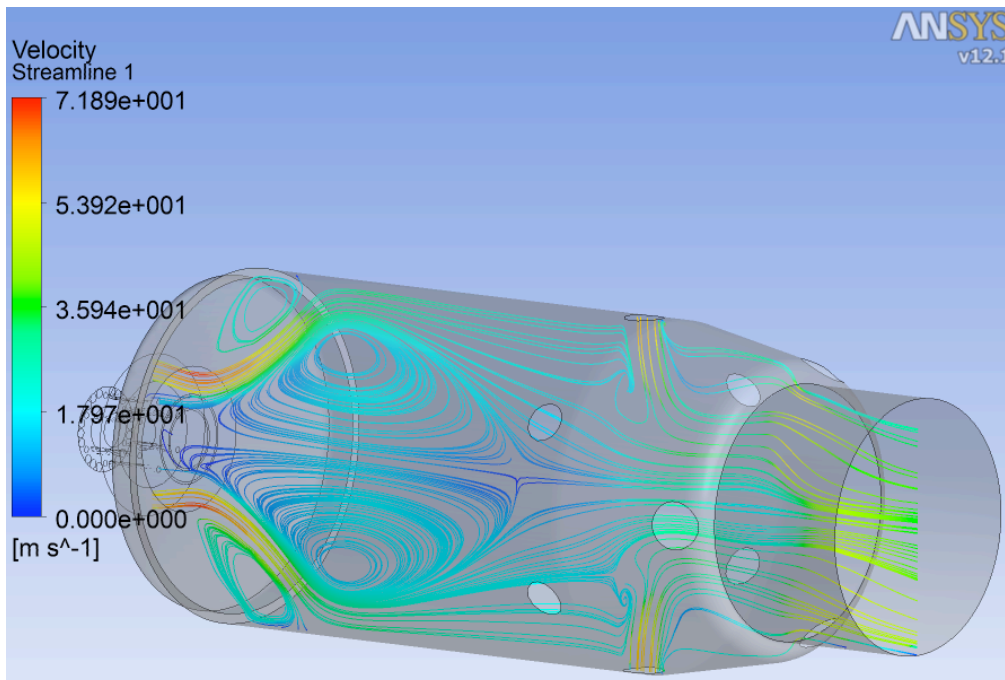


Figura 4.2. Linee di flusso.

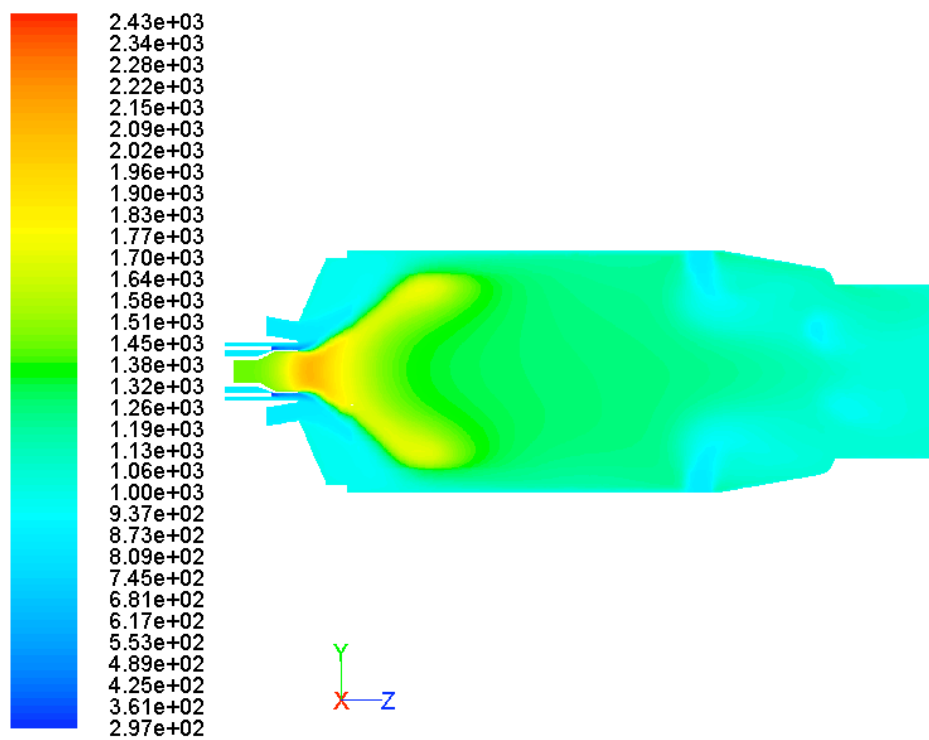


Figura 4.3. Temperatura (K) caso 1.

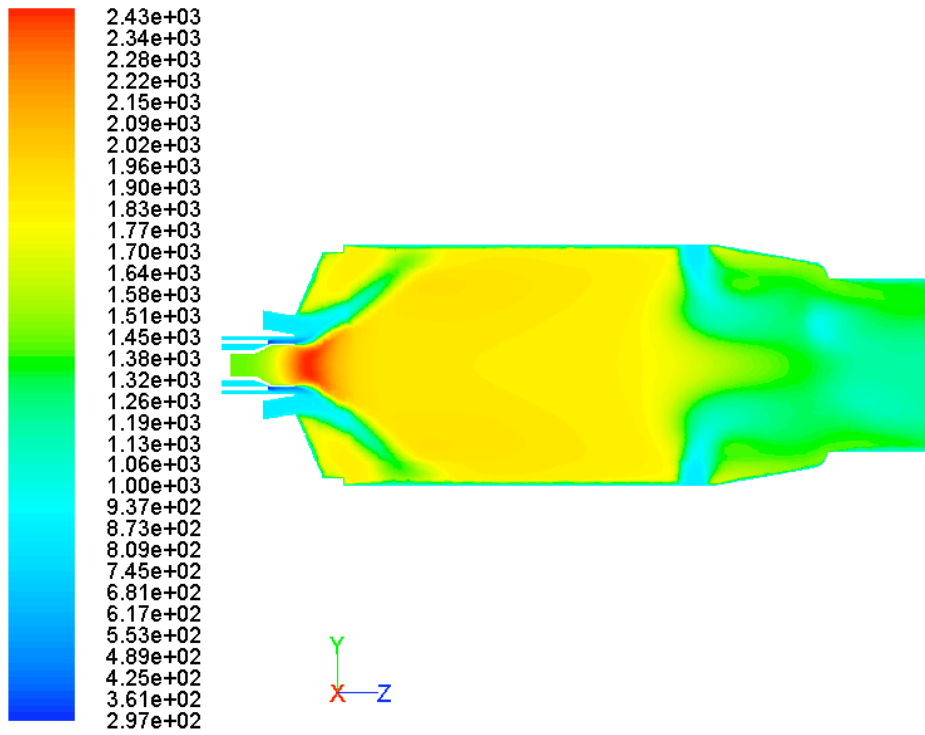


Figura 4.4. Temperatura (K) caso 2.

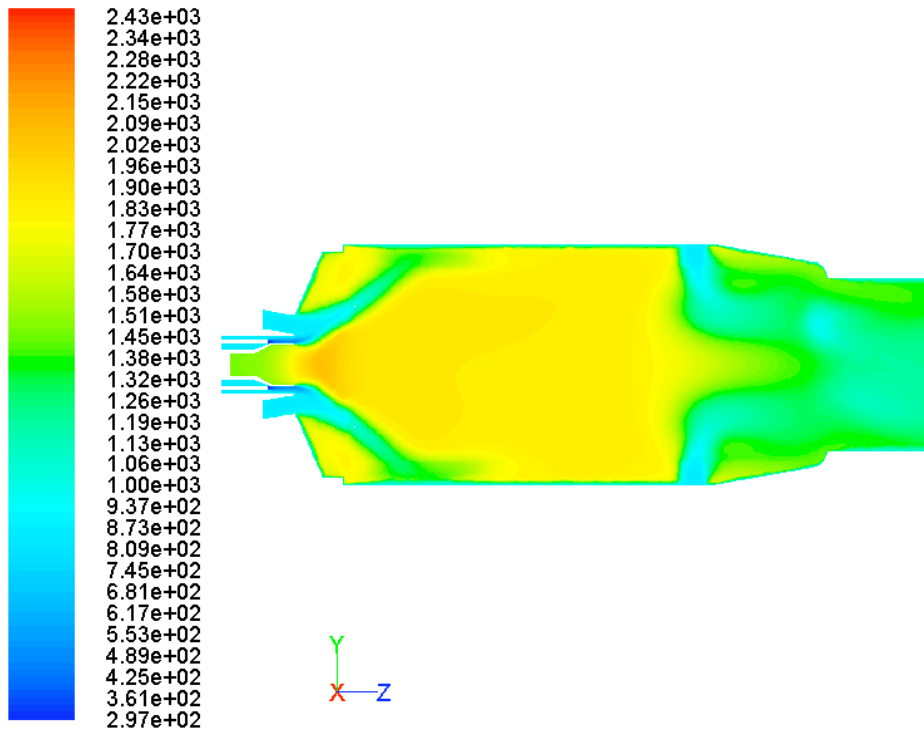


Figura 4.5. Temperatura (K) caso 3.

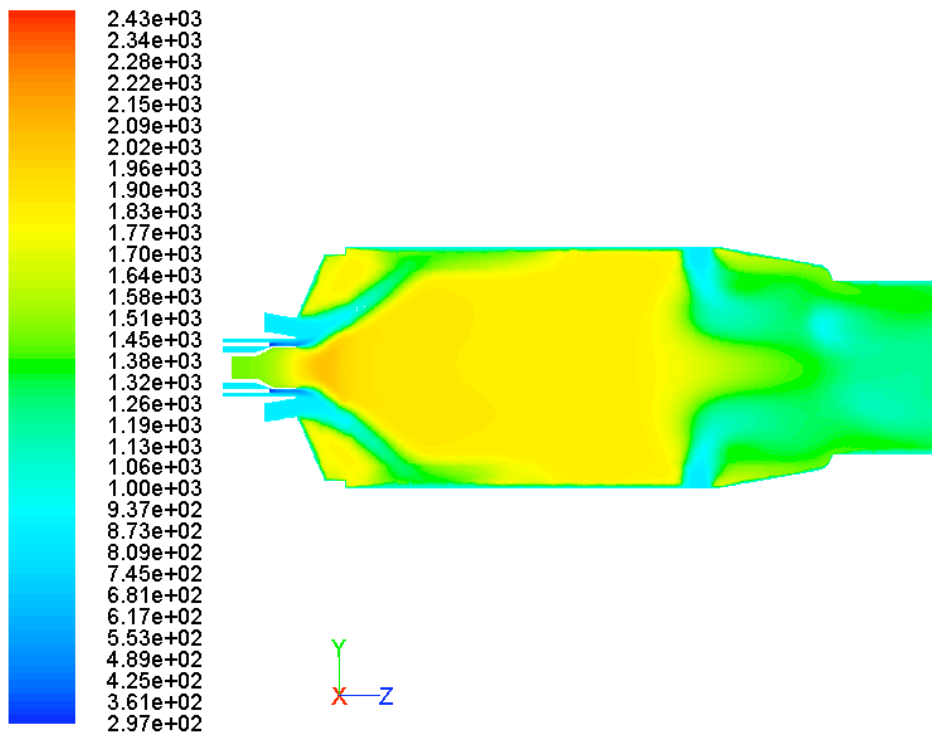


Figura 4.6. Temperatura (K) caso 5.

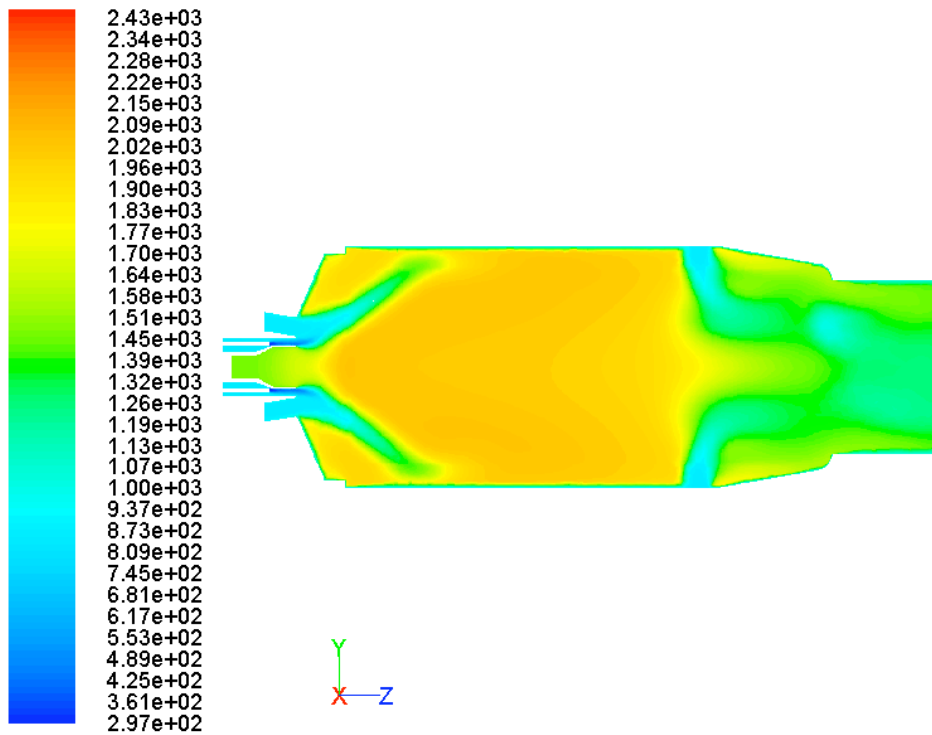


Figura 4.7. Temperatura (K) caso 6.

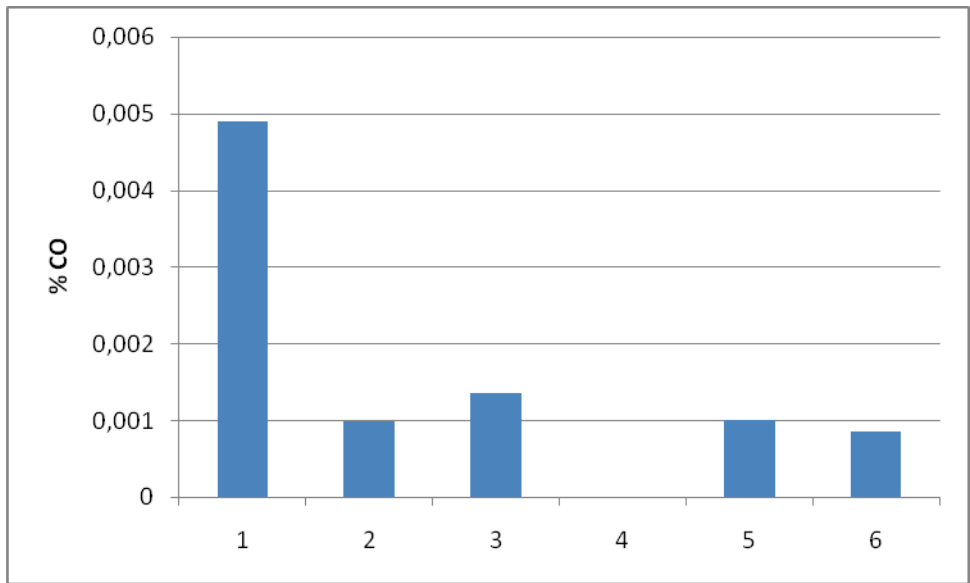


Figura 4.8. Percentuale di CO nei gas esausti per i diversi casi.

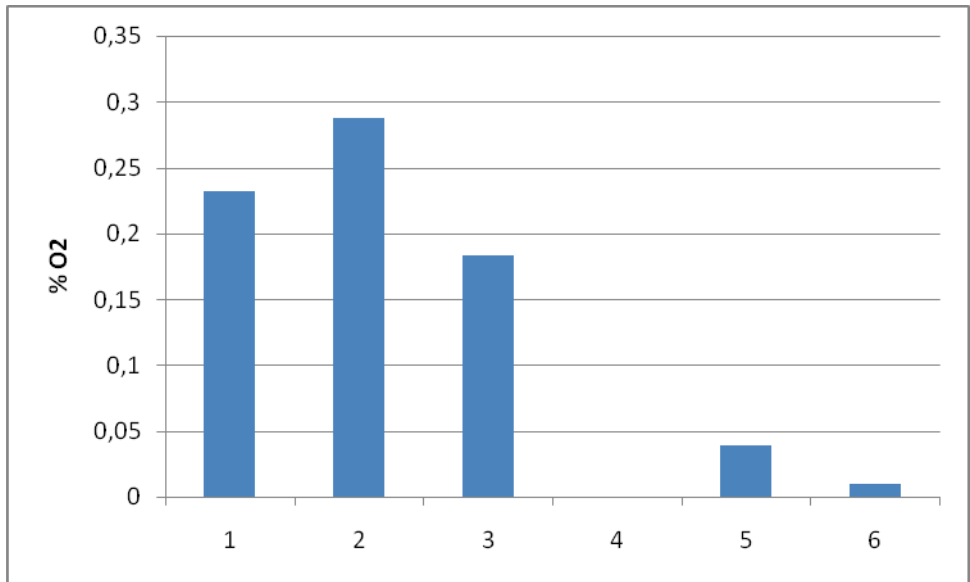


Figura 4.9. Percentuale di O₂ nei gas esausti per i diversi casi.

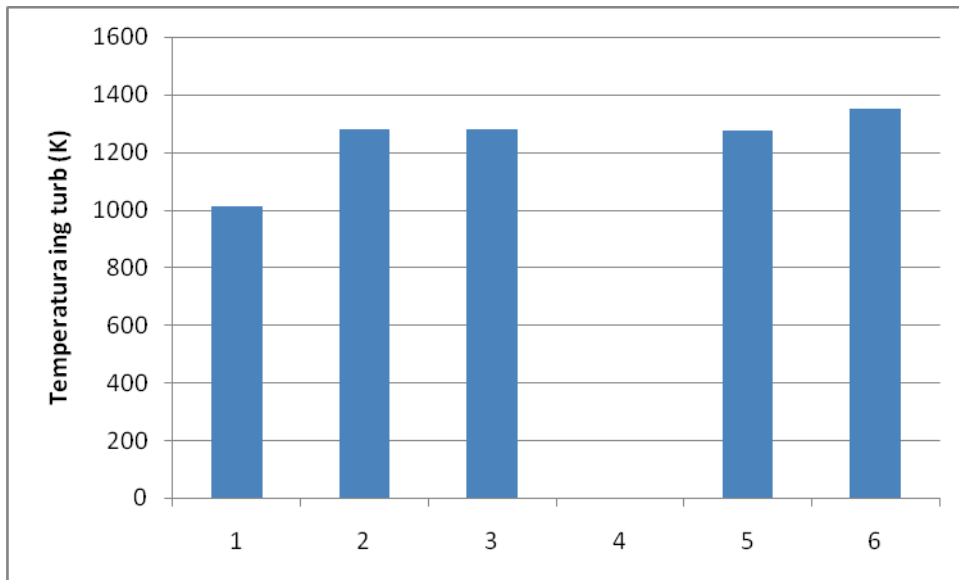


Figura 4.10. Temperatura gas esausti per i diversi casi.

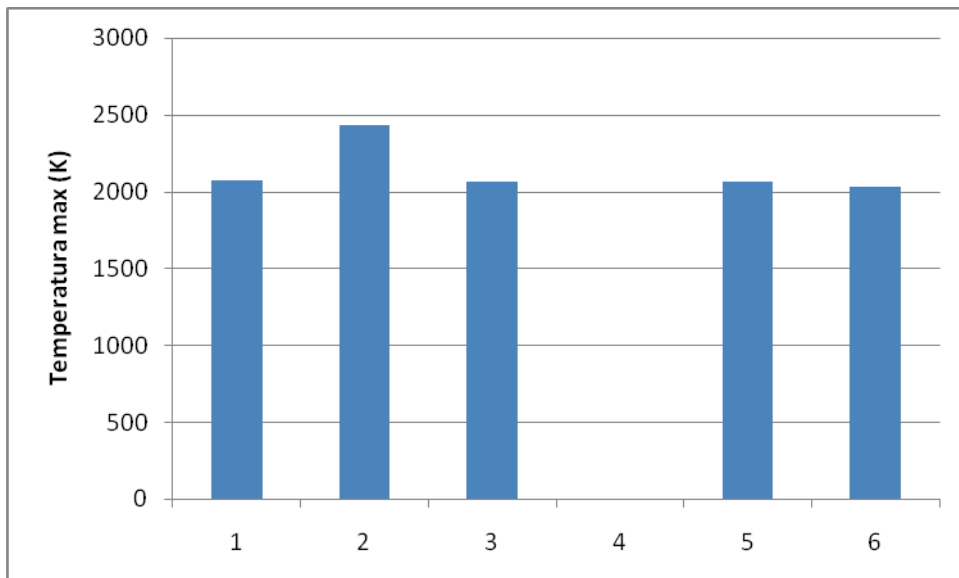


Figura 4.11. Temperatura massima in camera di combustione per i diversi casi.

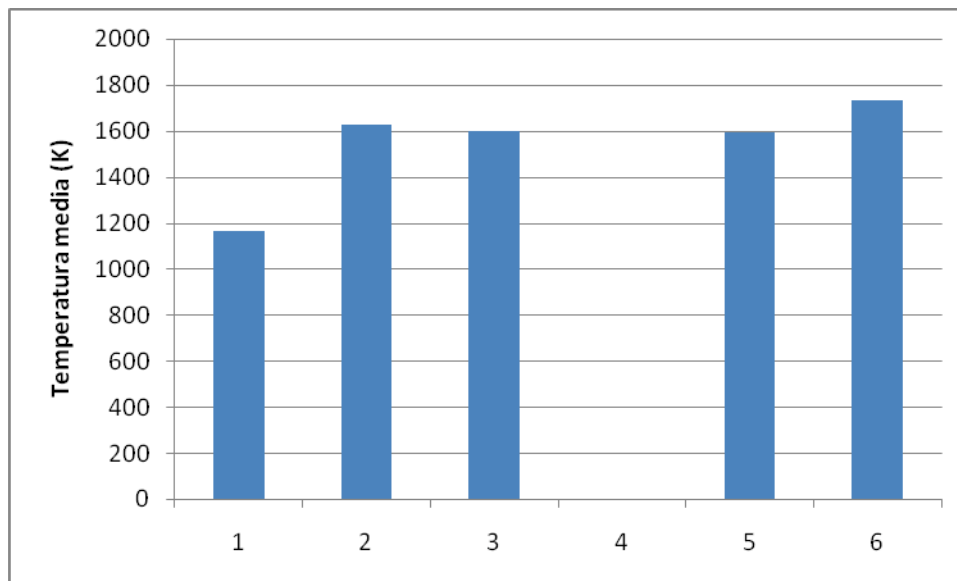


Figura 4.12. Temperatura media in camera di combustione per i diversi casi.

5 Conclusioni

Se si osservano anche gli istogrammi nelle figure 4.8-4.12 si può notare che, considerando le emissioni di CO, la percentuale di ossigeno nei gas combusti e le temperature medie e massime, le condizioni operative del caso 5 risultano essere quelle più idonee. Il caso 5 comporta una riduzione di portata massica di un fattore 1.5, che significa dire una riduzione del 67 %. Tenuto conto della maggiore densità dell'anidride carbonica, si arriverebbe ad una riduzione della portata volumetrica di circa il 50 %. É chiaro però che se tutto ciò può rappresentare un problema per una apparecchiatura esistente dal punto di vista del compressore, della potenza etc., non lo è per una progettata ad hoc. In definitiva si può concludere che per l'ossi-combustione in atmosfera di CO₂ e O₂, occorre una minore portata massica per compensare l'aumento di capacità termica ed una maggiore concentrazione di O₂ rispetto al caso in aria.

6 Riferimenti bibliografici

1. Amato A. et all. Proceedings of ASME Turbo Expo 2010: Power for Land, Sea and Air GT2010 June 14-18, 2010, Glasgow, UK.
2. Westbrook, C. K.; Dryer, F. L. Combust. Sci. Technol. 1981, 27, 31–44.
3. Jones, W. P.; Lindstedt, R. P. Combust. Flame 1988, 73, 233–249.
4. Dryer, F. L.; Glassman, I. Proc. Combust. Inst. 1972, 14, 987–1003.
5. Glarborg, P.; Bentzen, L. L. B. Energy & Fuels 2008, 22, 291–296.
6. Smooke, M.D.; Puri, I.K.; Seshadri, K. Proc. Combust. Inst., 21, (1986) 1783-1792.
7. Liu, C.Y.; Chen, G.; Sipöcz, N.; Assadi, M.; Bai, X.S. Applied Energy 89 (2012) 387–394.
8. Heil, P.; Torporov, D.; Stadler, H.; Tschunko, S.; Forster, M.; Kneer, R. Fuel 2009;88:1269–74.
9. Williams, T.C.; Shaddix, C.R.; Schefer, R.W. Combust. Sci. Technol. 180 (2008) 64–88.
10. Kutne, P.; Kapadia, B. K.; Meier, W.; Aigner, M. Proceedings of the Combustion Institute 33 (2011) 3383–3390.
11. Andersson, K; Johnsson, F. Fuel 86 (2007) 656–668.