



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Interpretazione dei dati sperimentali sulla pirolisi del carbone del
Sulcis con l'ausilio di codici di calcolo per la modellazione della de
volatilizzazione

C. Herce Fuente, R. Mecozzi

INTERPRETAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI SULLA PIROLISI DEL CARBONE DEL SULCIS CON
L'AUSILIO DI CODICI DI CALCOLO PER LA MODELLAZIONE DELLA DE VOLATILIZZAZIONE

C. Herce Fuente, R. Mecozzi

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA

Unità UTTEI-COMSO	Classificazione COMSO/2010/003/I R	Distribuzione: Riservata
Progetto	Parole chiave Devolatilizzazione carbone. TGA. FG-DVC. Cinetica reazione. Modellazione processi chimici.	
Attività		

Titolo

INTERPRETAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI SULLA PIROLISI DEL CARBONE DEL SULCIS CON L'AUSILIO DI CODICI DI CALCOLO PER LA MODELLAZIONE DELLA DEVOLATILIZZAZIONE

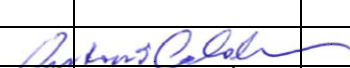
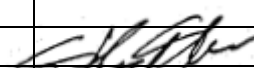
Autori:


C. HERCE FUENTE, R. MECOZZI

Sommario

La fase di devolatilizzazione è fondamentale per descrivere i processi di combustione e di gassificazione del carbone e sono state realizzate delle prove sperimentali con lo scopo di caratterizzarla. Poiché certe condizioni operative non sono però riproducibili in laboratorio, i dati sperimentali possono non essere sufficienti per uno studio completo del processo in tutti gli intervalli operativi. La messa a punto e l'utilizzo di un codice di calcolo per la simulazione della fenomenologia della devolatilizzazione ha permesso di avere informazioni complete del processo in un ampio intervallo sia di condizioni che di composizione dei carboni.

Questa relazione presenta il confronto per il carbone Sulcis, tra i risultati sperimentali ottenuti mediante termogravimetria ed i risultati forniti dal codice nelle stesse condizioni. Lo studio ha riscontrato un buon accordo tra dati sperimentali e dati simulati.

4							
3							
2							
1							
0		HERCE-FUENTE	19/7/10	CALABRÒ	19/7/10	GIAMMARTINI	19/7/10
Rev	Descrizione	Redazione	Data	Convalida	Data	Approvazione	Data

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

1. INTRODUZIONE


Il rilascio dei volatili presenti nei combustibili fossili solidi è una delle fasi più importanti nei processi di valorizzazione energetica come la combustione e la gassificazione.

La fase di devolatilizzazione è molto sensibile sia alla natura del combustibile che alle condizioni operative in cui avviene, pertanto i parametri di studio necessari per una corretta caratterizzazione del processo sono moltissimi e influiscono di modo importante sulla generazione e composizione dei volatili.

Il carbone del Sulcis possiede un elevato contenuto di zolfo e di volatili. La sua composizione fa sì che sia un carbone molto reattivo pur presentando una combustione di “bassa qualità” (basso potere calorifico, alta produzione di sostanze inquinanti). Questa sua particolarità lo rende difficilmente caratterizzabile per semplice confronto con i dati di letteratura che riguardano carboni più commerciali.

Tra i principali parametri che governano il processo di devolatilizzazione, la rampa di riscaldamento del combustibile è sicuramente uno dei principali. Negli impianti industriali la velocità di riscaldamento è di vari ordini di grandezza superiore a quella riproducibile in laboratorio durante le analisi termogravimetriche, mentre l’atmosfera in cui avviene il processo è facilmente controllabile.

Lo scopo di questo lavoro è cercare di interpretare i dati sperimentali, attraverso il confronto con dati numerici ottenuti con un modello di devolatilizzazione applicandolo su un carbone, come quello del Sulcis, di composizione al di fuori degli intervalli consigliati per l’utilizzo dello stesso. L’attività permetterà in tal modo di ricavare, attraverso l’utilizzo del codice, informazioni sui volatili formati e si potrà prevedere il comportamento di devolatilizzazione in più ampi intervalli operativi.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

2. METODI E PROVE SPERIMENTALI

La caratterizzazione del carbone e le successive prove sperimentali di pirolisi sono state effettuate, utilizzando crogiuoli di allumina da 70 μ l, in una Termobilancia Mettler Toledo modello TG/DSC 1 Star System raffreddata con un criostato PolyScience modello 107A00647 tenuto ad una temperatura di 22°C, fornace di 20mm, Gas Controller GC200 Star System e sensore DSC HSS2. La composizione elementare è stata determinata con un analizzatore elementare EA 1110 CHNS-O della ThermoQuest.

Per realizzare l'analisi immediata del carbone sono stati usati i metodi: ASTM D5142 e ASTM E1131. Questo tipo di analisi prevede in atmosfera inerte la determinazione del contenuto umidità del campione, in condizioni isoterme a 105°C, il rilascio di tutti i composti volatili con una rampa di riscaldamento costante fino a 950°C, e la combustione del char prodotto lasciando soltanto le cenere. La differenza tra questi metodi riguarda la modalità di conduzione della fase di pirolisi (più lenta nell' ASTM D5142) e di ossidazione (in più passi nel caso del metodo ASTM D5142). I risultati sono descritti in tabella 1.

PROXIMATE ANALYSIS (%)	ASTM D5142	ASTM E1131
Moisture	5,25	4,24
Volatile	40,73	42,87
C Fixed	40,23	41,27
Ash	13,79	11,62
ULTIMATE ANALYSIS (%) DAF		
Carbon C	71,12	69,38
Hydrogen H	5,09	4,97
Nitrogen N	1,94	1,89
Suphur S	7,34	7,16
Oxygen (by difference)	14,51	16,60

Tabella 1.- Composizione del carbone del Sulcis in funzione del metodo di analisi

In figura 1 si può vedere il dettaglio dell'output del metodo ASTM D5142: nella parte superiore la perdita di peso del campione di carbone (in %) in funzione del tempo. Nella parte inferiore l'andamento della temperatura e la composizione dell' atmosfera reattiva.

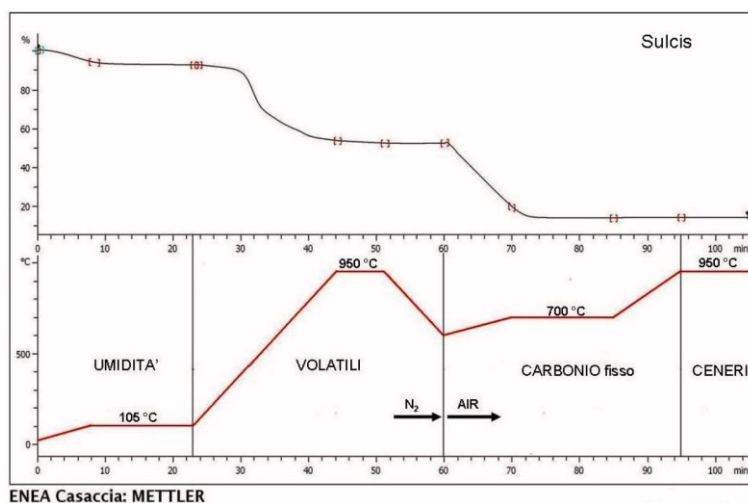


Fig 1.- Esempio di grafico di uscita della TGA nel caso del metodo ASTM D5142

Poiché i due metodi ASTM presentavano risultati diversi, sono stati entrambi oggetto di valutazione al fine di scegliere quello che forniva risultati che meglio concordassero con i dati sperimentali della prove di pirolisi.

In tabella 2 sono evidenziate le condizioni sperimentali delle prove di devolatilizzazione. Sono state variate le velocità di riscaldamento mentre le altre fasi sono state lasciate immutate. Le velocità indagate sono state cinque. In figura 2 sono riportate le temperature misurate ed in figura 3 è presentato il confronto tra i risultati sperimentali della perdita di peso percentuale in funzione del tempo.

	T min (°C)	T max (°C)	Heating Rate (°C/min)	Atmosphere	Time (min)
MOISTURE	50	100	10	N ₂	5
Isothermal	100	100	0	N ₂	5
DEVOLATILIZATION	100	950	5 - 20 - 50 - 75 - 100	N ₂	170 - 42,5 - 17 - 11,3 - 8,5
Isothermal	950	950	0	N ₂	2
CHAR COMBUSTION	950	950	0	Air	15

Tabella 2.- Procedimento operativo TGA

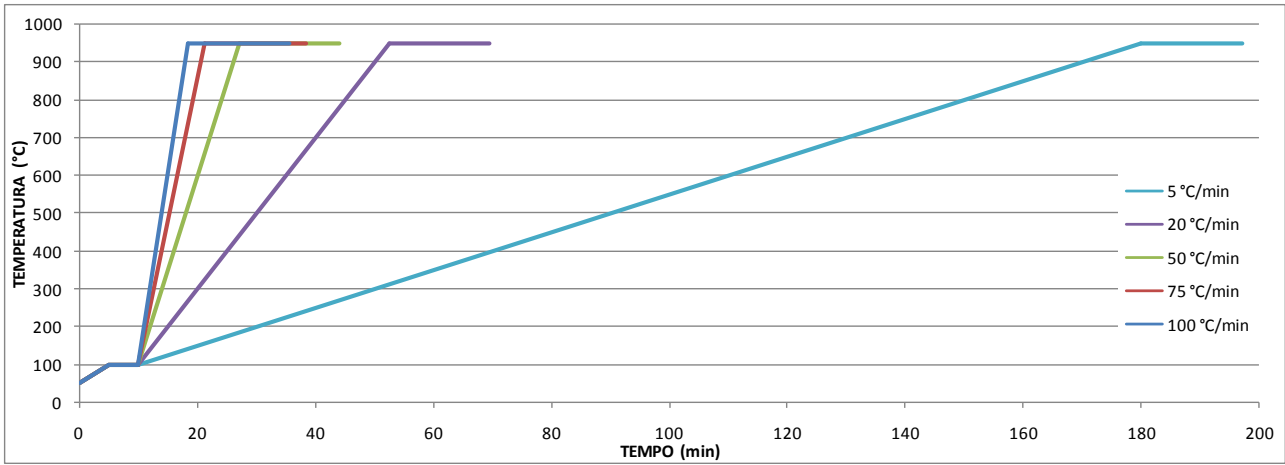


Fig. 2.- Variazione della temperatura misurata (°C) in funzione del tempo al variare della velocità di riscaldamento

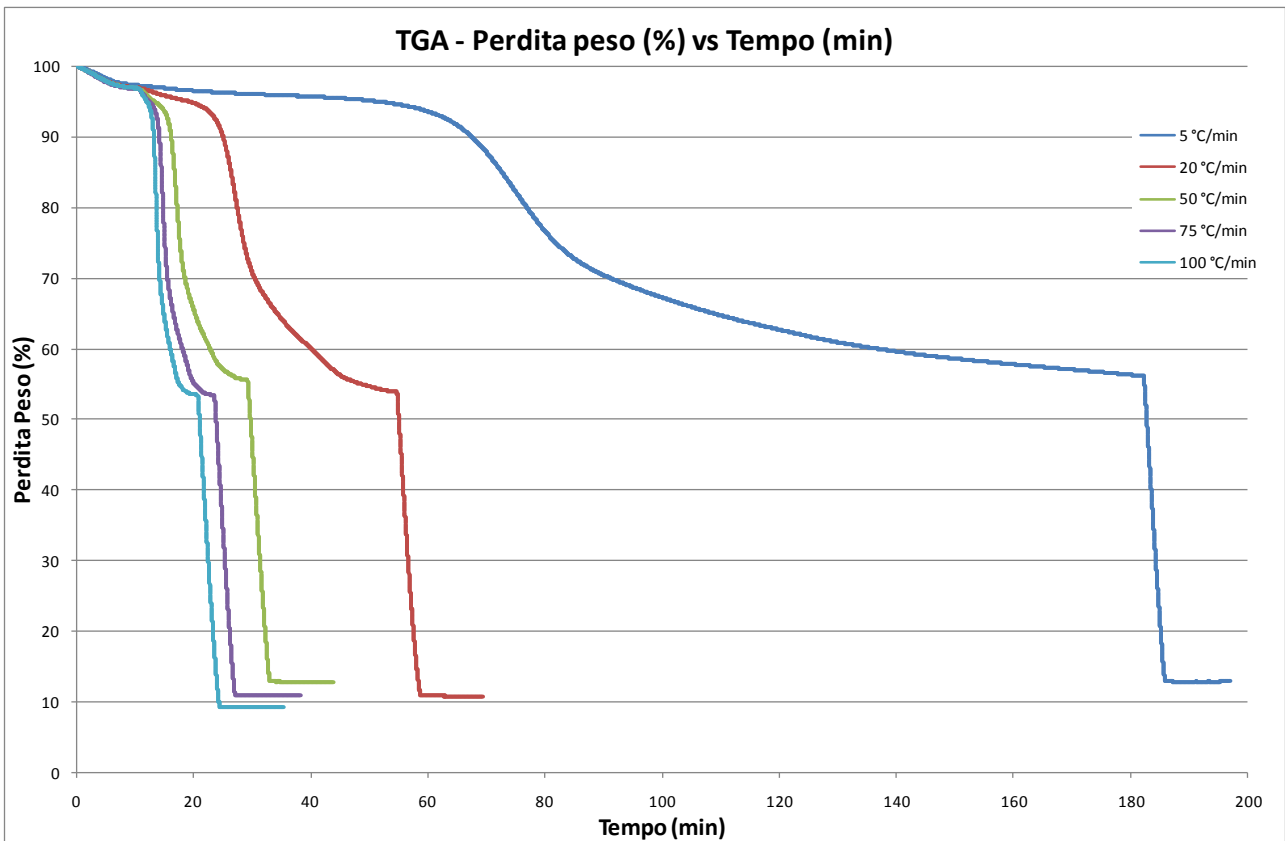


Fig. 3.- Variazione del peso del campione (%) in funzione del tempo a diversi tassi di riscaldamento

Le curve di Fig. 3 mostrano un andamento coerente con quanto aspettato dal punto di vista teorico.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

Si osserva una prima leggera perdita di peso dovuta alla perdita dell'umidità seguita da una ulteriore perdita più accentuata dovuta al rilascio dei volatili. Una volta finita la fase di devolatilizzazione, il passaggio ad una atmosfera ossidante comporta la combustione del char e dunque una ulteriore perdita di peso fino al consumo di tutto il materiale combustibile e alla formazione della cenere.

In figura 4 sono invece presentati i valori della derivata prima della perdita di peso nel tempo. Si osserva come la velocità di devolatilizzazione aumenti con l'aumento della rampa di riscaldamento imposta al campione e come vi sia un leggero spostamento del massimo su temperature maggiori al crescere della velocità di riscaldamento.

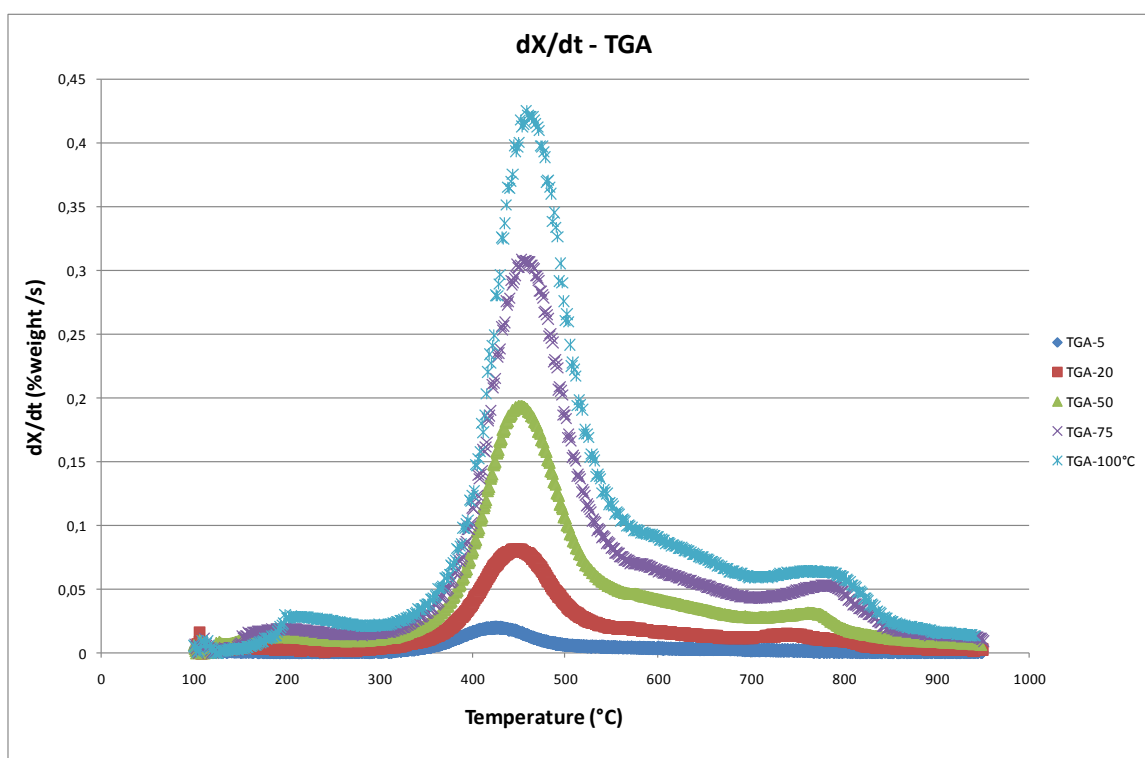



Fig. 4.- Velocità de devolatilizzazione (% peso/s) in funzione della temperatura (°C) per diversi tassi di riscaldamento.

3. SIMULAZIONI NUMERICHE

Il codice FG-DVC (Solomon et al. 1988, Solomon et al. 1992) permette di ottenere le curve teoriche di perdita di peso durante la devolatilizzazione del carbone. Inoltre permette di simulare il comportamento di diversi tipi di carbone in condizioni operative che in laboratorio non si possono ottenere (elevate velocità di riscaldamento, alta pressione), fornendo anche informazioni quantitative sulla composizione dei volatili e sulla velocità di rilascio di singoli composti.

Il carbone del Sulcis presenta una elevata eterogeneità nella sua composizione. Per l'analisi immediata sono stati utilizzati due metodi diversi: ASTM D5142 (D) e ASTM E1131 (E). Sono state fatte delle simulazioni con FG-DVC utilizzando i dati forniti dai due metodi per valutare quale permetteva di ottenere simulazioni più prossime alla realtà sperimentale.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

I dati di input del codice FG-DVC sono:

- Composizione elementare del carbone (C,H,N,O,S), in base secca e libera di cenere (DAF).
- Analisi immediata del carbone.
- Pressione di lavoro (1 atm).
- Temperatura iniziale (100°C) e finale (950°C) della scelta per la devolatilizzazione.
- Velocità di riscaldamento (5 – 20 – 50 – 75 – 100 °C/min)

Sono state fatte delle simulazioni numeriche utilizzando i dati dei due metodi (D ed E) in prove condotte con le stesse modalità delle prove sperimentali fatte in TGA. In figura 5 è mostrato il confronto, per una devolatilizzazione ottenuta a 50°C/min, tra le perdite di peso sperimentali (verde) e delle simulazioni FG-DVC del carbone secondo metodo D (azzurro – D50) ed E (rosso – E50), e in figura 6 come varia l'errore relativo tra i dati simulati e i dati ottenuti in TGA:

$$\text{Error} = | \text{Peso}_{\text{FG-DVC}} - \text{Peso}_{\text{TGA}} | * 100 / \text{Peso}_{\text{TGA}}$$

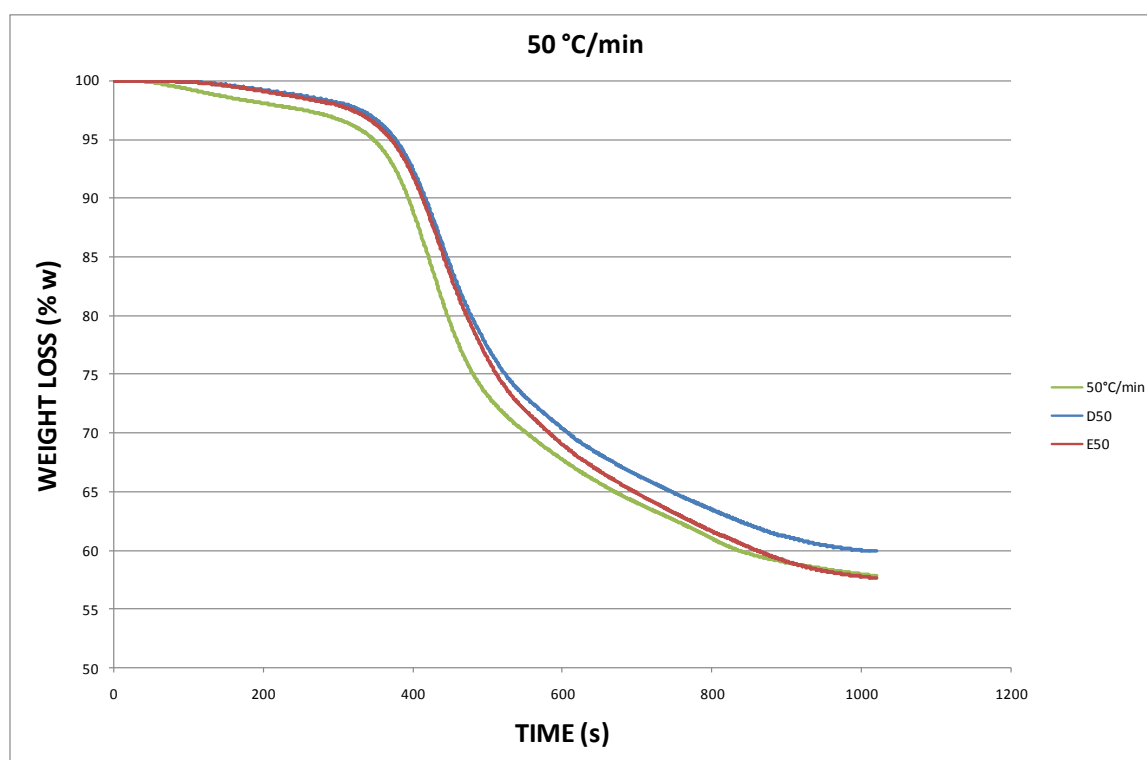


Fig. 5.- Confronto tra le variazioni di peso (%) in funzione del tempo ottenute a 50°C/min, sperimentalmente (verde) e simulate con FG-DVG con i due metodi D (D50 – blu) ed E (E50 – rosso).

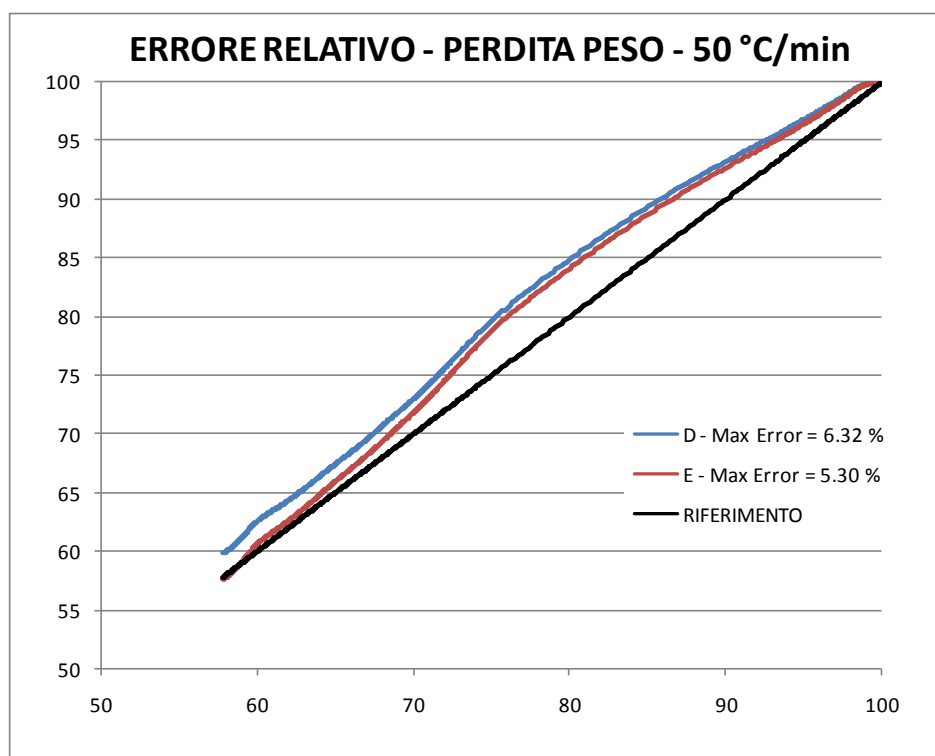


Fig. 6.- Errore relativo tra dati sperimentali (nero), e simulati con metodo D (D50 – blu) ed E (E50 – rosso) a 50°C/min

Analogamente a quanto fatto sui dati sperimentali, è stato condotto uno studio di cinetica di devolatilizzazione sui dati delle simulazioni numeriche e si è proceduto ad un confronto.

Le figure 7-11 riportano i confronti delle velocità di devolatilizzazione per le varie velocità di riscaldamento analizzate.

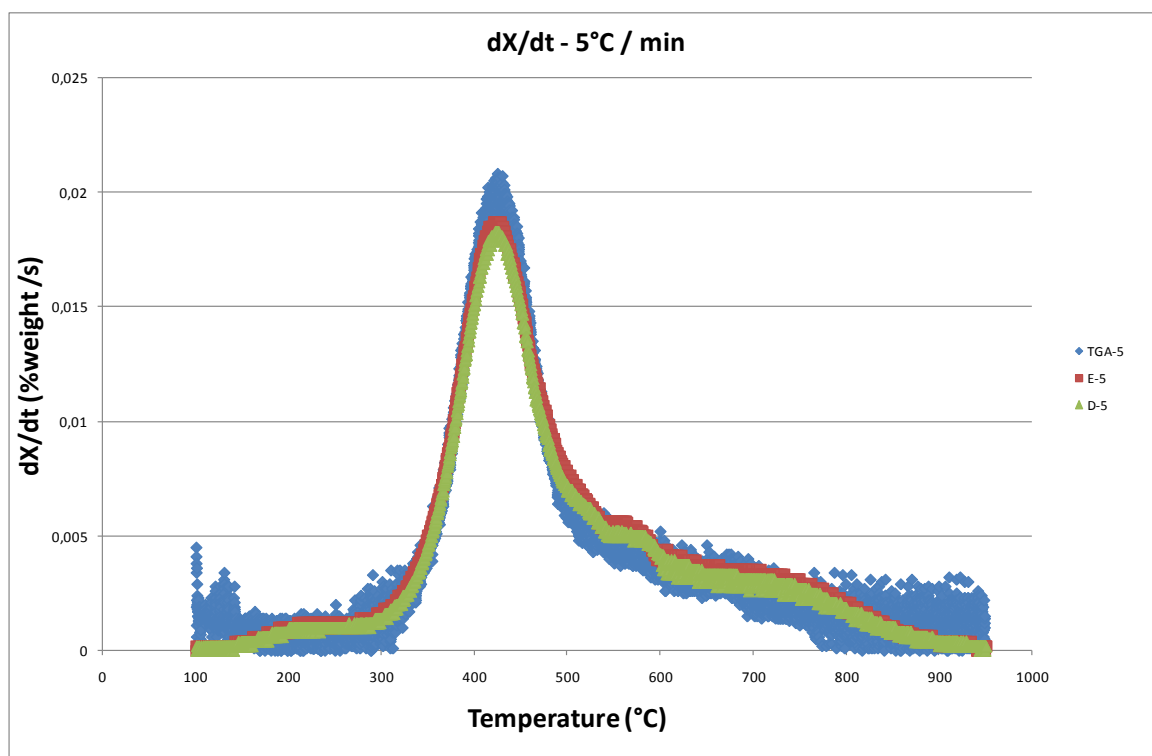


Fig. 7.- Confronto tra le velocità di devolatilizzazione (% peso/s) in funzione della temperatura (°C): dati sperimentali (blu), e simulati con metodo D (rosso) ed E (verde) a 5°C/min

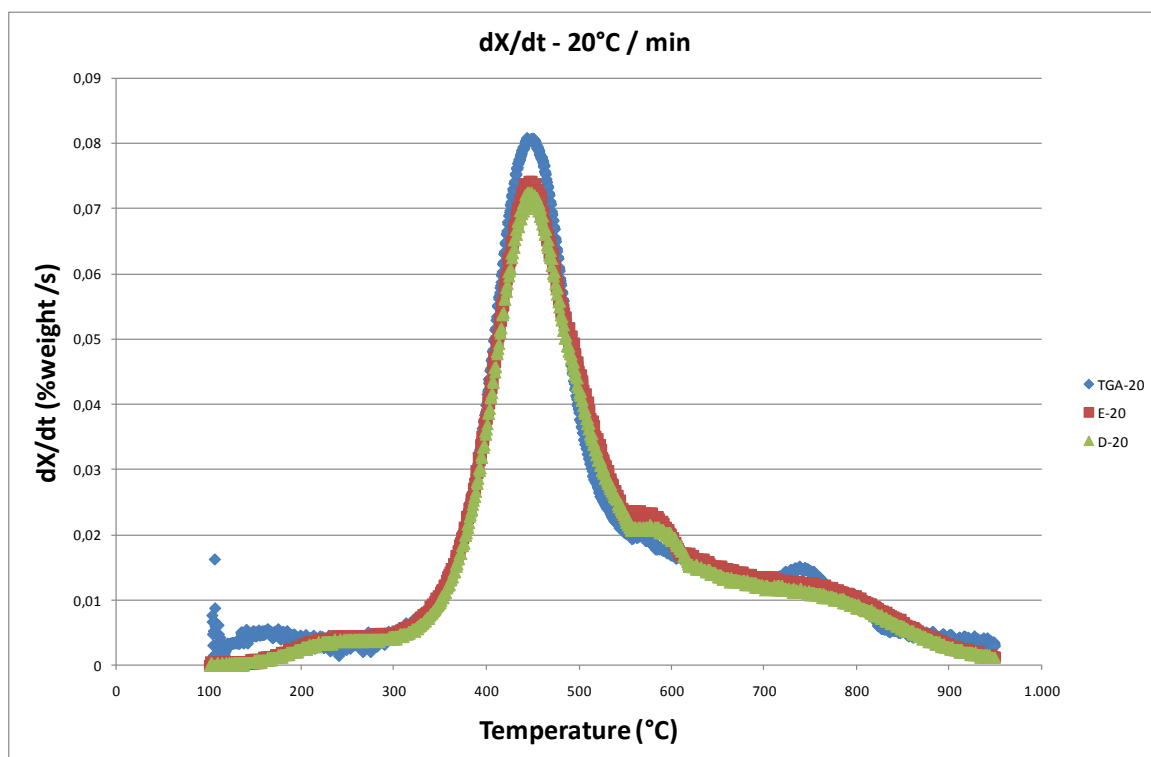


Fig. 8.-

Confronto tra le velocità di devolatilizzazione (% peso/s) in funzione della temperatura (°C): dati sperimentali (blu), e simulati con metodo D (rosso) ed E (verde) a 20°C/min

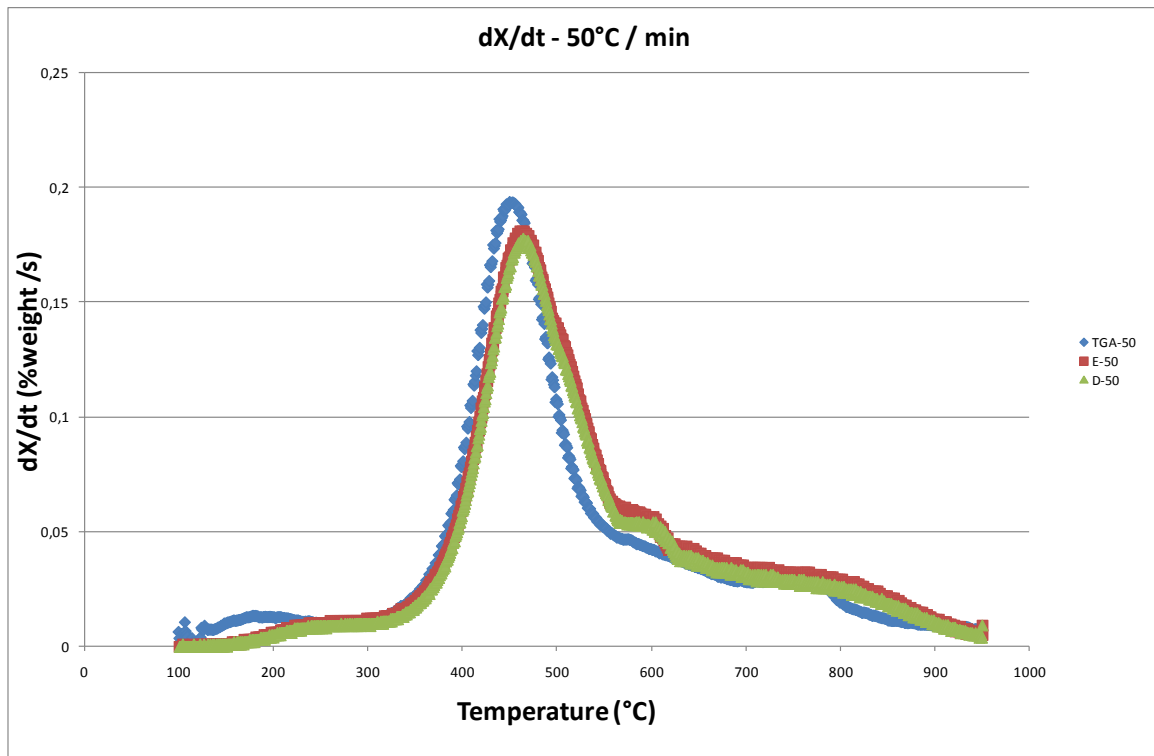


Fig. 9.- Confronto tra le velocità di devolatilizzazione (% peso/s) in funzione della temperatura (°C): dati sperimentali (blu), e simulati con metodo D (rosso) ed E (verde) a 50°C/min

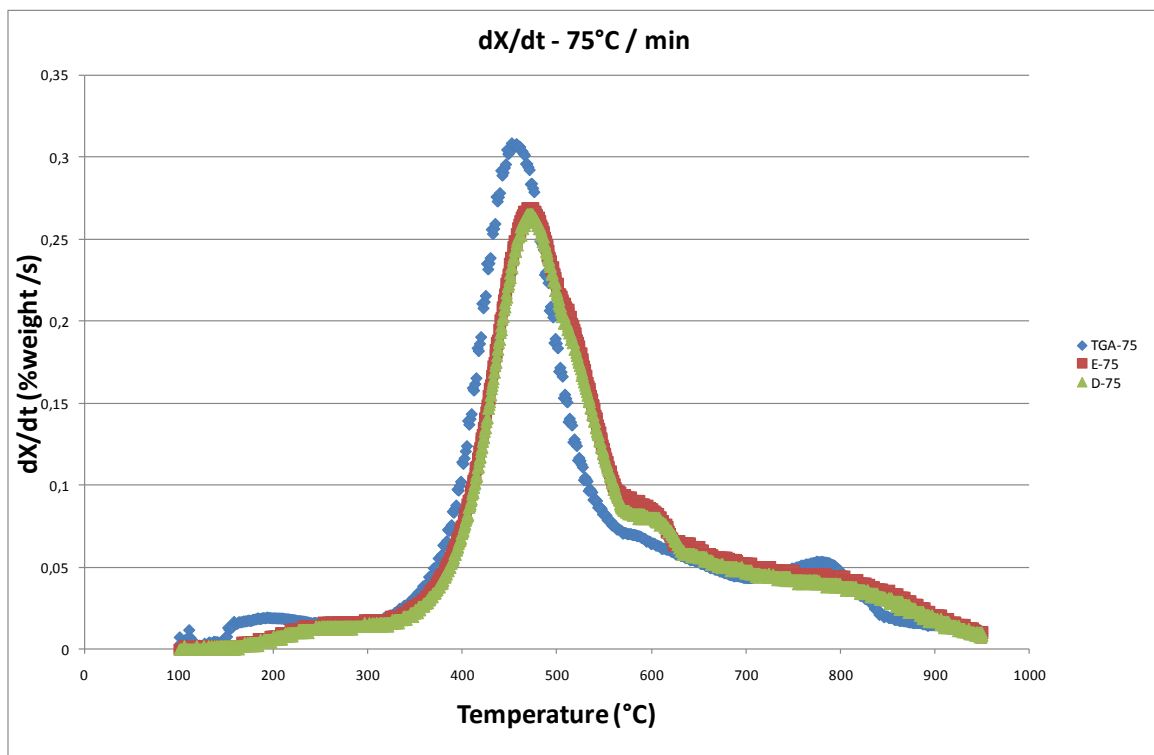


Fig. 10.- Confronto tra le velocità di devolatilizzazione (% peso/s) in funzione della temperatura (°C): dati sperimentali (blu), e simulati con metodo D (rosso) ed E (verde) a 75°C/min

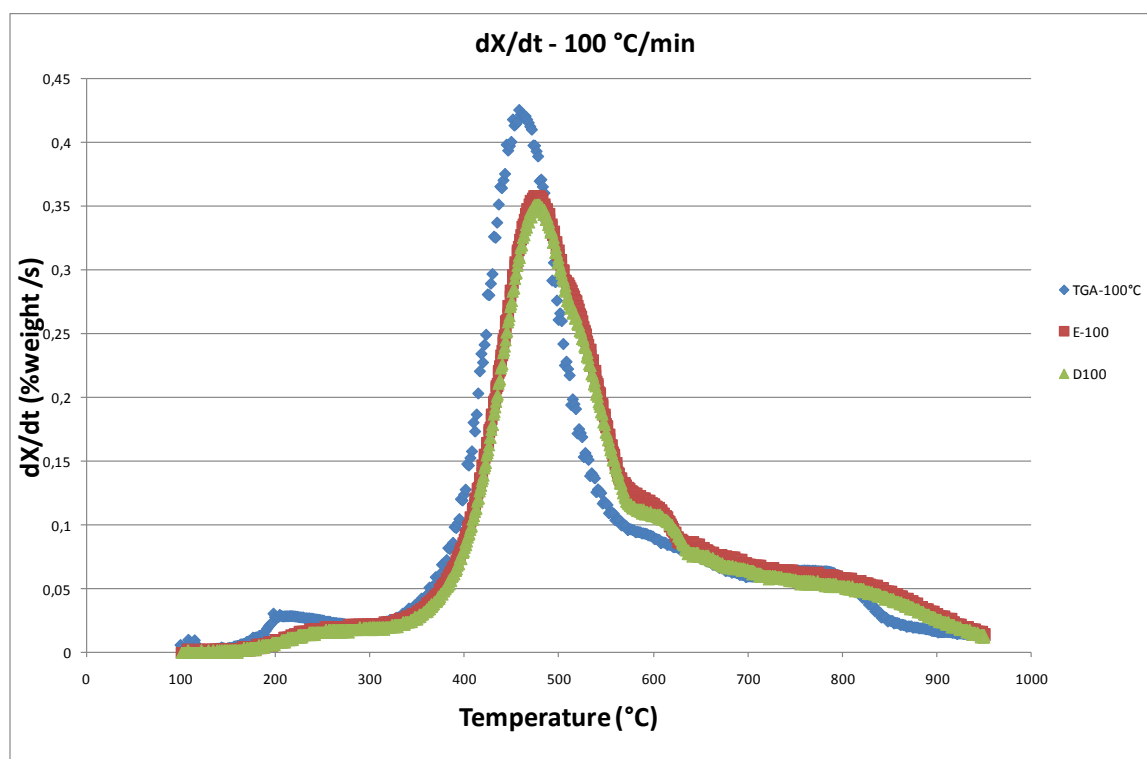


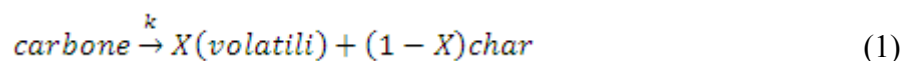
Fig. 11.- Confronto tra le velocità di devolatilizzazione (% peso/s) in funzione della temperatura (°C): dati sperimentali (blu), e simulati con metodo D (rosso) ed E (verde) a 100°C/min

Si è osservata una buona corrispondenza tra i dati simulati con i due metodi e tra i dati simulati ed i dati sperimentali. Le simulazioni fatte usando i dati forniti dal metodo ASTM E1131 sembrano corrispondere meglio sia ai dati sperimentali di perdita di peso che a quelli riguardanti la velocità di devolatilizzazione.

4. CINETICA SEMPLIFICATA


È stato effettuato un studio cinetico del processo di devolatilizzazione con i dati sperimentali e simulati a disposizione. Per ricavare le costanti cinetiche si è applicato un modello descritto in letteratura (Pis J.J., 2001).

Il modello ipotizza che il fenomeno di devolatilizzazione avvenga in un'unica reazione:



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:

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

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

L'equazione cinetica che rappresenta la reazione è:

$$\frac{dX}{dt} = k(X^* - X)^n \quad (3)$$

dove $\frac{dX}{dt}$ è considerata la velocità di formazione totale delle specie volatili durante la devolatilizzazione al variare della temperatura, X^* è la frazione totale di volatili a fine devolatilizzazione, X è la frazione di volatili al tempo t assunta pari a $100 - \%char$ ed n è l'ordine di reazione che per ipotesi è stato posto uguale a uno.

Da questa equazione si è ricavato il parametro k al variare della temperatura. In figura 12 è presentato l'andamento sperimentale della velocità di formazione dei volatili in funzione della temperatura, per il caso della devolatilizzazione con rampa di riscaldamento pari a $50^\circ C/min$.

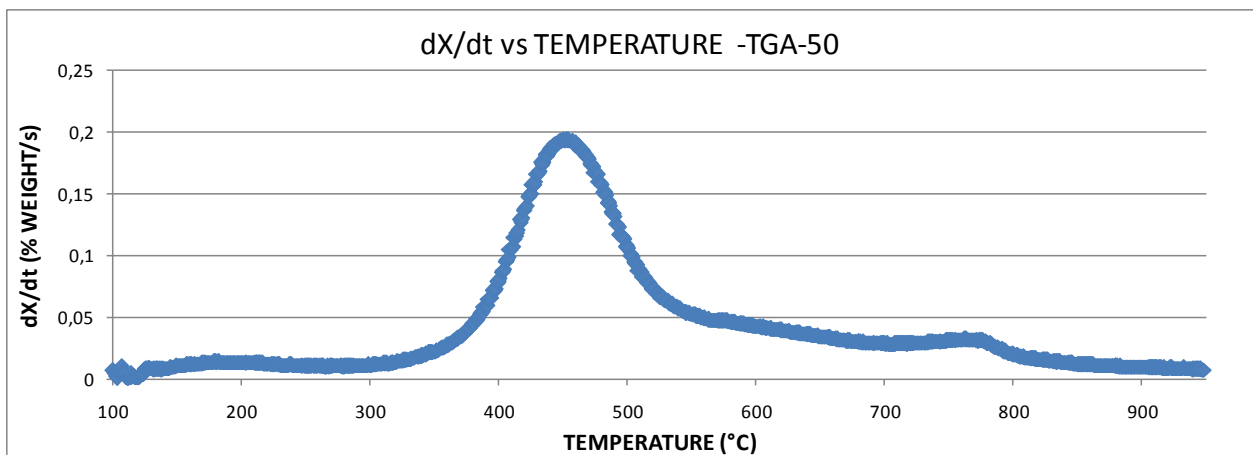


Fig. 12.- Velocità di devolatilizzazione (% peso/s) in funzione della temperatura ($^\circ C$) per un tasso di riscaldamento di $50^\circ C/min$

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

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

La curva risultante nel caso dei dati sperimentali (Figura 13) non essendo una retta, si sono ricavati i valori di interesse attraverso una interpolazione lineare. In questo modo si è ottenuto come intercetta il valore di $\ln(A)$ e come coefficiente angolare il valore del rapporto E/R da cui si può ricavare l'energia di attivazione.

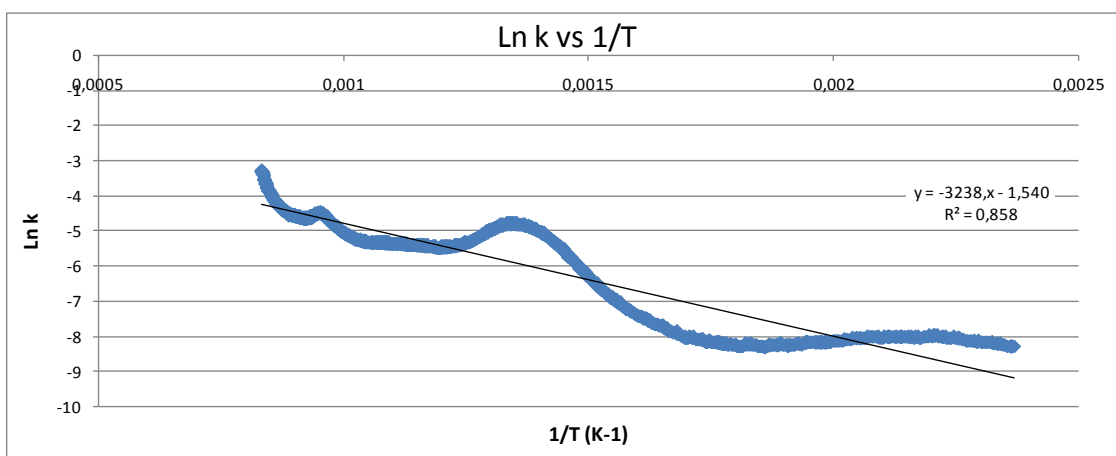


Fig. 13.- Ln k (-) in funzione dell'inversa della temperatura (K^{-1}) per un tasso di riscaldamento di $50^{\circ}C /min$

La curva non presenta un comportamento lineare in tutto il campo di temperature in cui si produce la devolatilizzazione, pertanto il coefficiente di correlazione R^2 è basso. Dividendo l'intervallo di temperatura in un campo più ristretto ($300 - 450^{\circ}C$) dove si può assicurare che l'ordine di reazione sia pari a uno, zona questa corrispondente alla devolatilizzazione primaria, si osserva invece un coefficiente di correlazione molto più elevato e pertanto la correlazione lineare può essere accettata (figura 14).

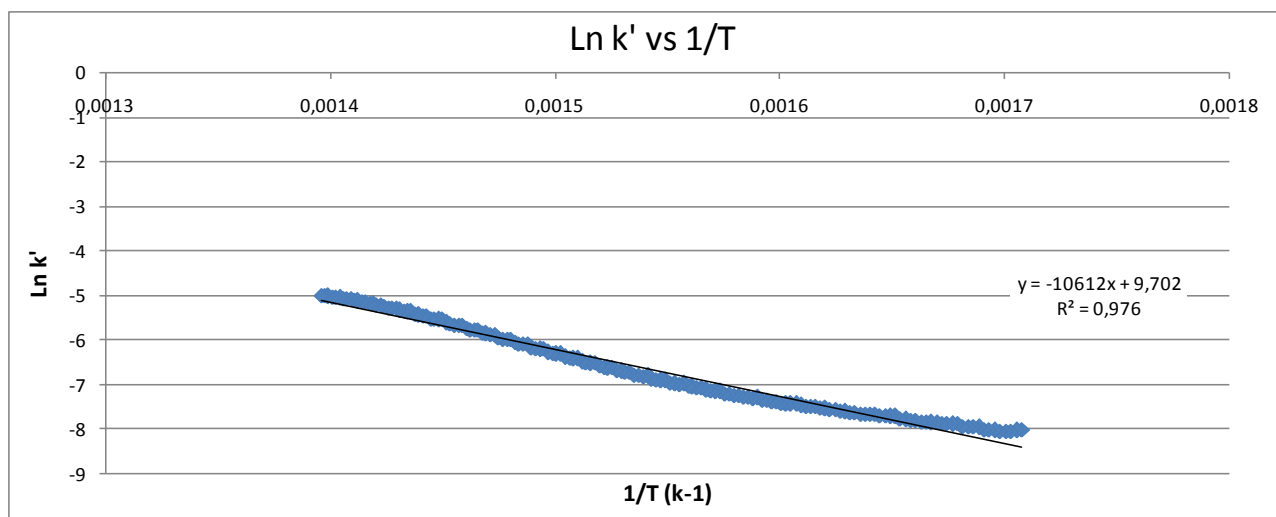


Fig. 14.- Ln k (-) in funzione dell'inverso della temperatura (K^{-1}) per una velocità di riscaldamento di $50^{\circ}C /min$ nell'intervallo di temperature tra 300 e $450^{\circ}C$.

Analogamente a quanto fatto con i dati sperimentali, i dati forniti dalle simulazioni sono stati correlati, ipotizzando una cinetica del primo ordine, negli intervalli di temperatura $100-950^{\circ}C$ e $300-450^{\circ}C$, ed i risultati sono stati confrontati tra loro.

- $T = 100 \div 950 \text{ } ^\circ\text{C}$

La tabella 3 e la figura 15 mostrano il confronto tra i valori calcolati per gli esperimenti in TGA e quelli calcolati dai dati simulati per le diverse velocità di riscaldamento considerate. Il coefficiente di correlazione medio è stato pari a $R^2 = 0.8245$.

Ao (s^{-1})	TGA	D	E
5 $^\circ\text{C}/\text{min}$	0,023	0,047	0,041
20 $^\circ\text{C}/\text{min}$	0,096	0,201	0,185
50 $^\circ\text{C}/\text{min}$	0,214	0,522	0,471
75 $^\circ\text{C}/\text{min}$	1,761	1,297	1,068
100 $^\circ\text{C}/\text{min}$	0,657	1,083	0,968

Ea (kJ/mol)	TGA	D	E
5 $^\circ\text{C}/\text{min}$	26,70457	30,944708	30,088366
20 $^\circ\text{C}/\text{min}$	27,8519	32,599194	32,025528
50 $^\circ\text{C}/\text{min}$	26,92073	33,663386	32,956696
75 $^\circ\text{C}/\text{min}$	31,41861	36,45689	35,276302
100 $^\circ\text{C}/\text{min}$	30,27127	34,519728	33,75484

Tabella 3.- Valori del fattore pre-esponenziale (A_0 (s^{-1})) e dell'energia di attivazione E_a (J/mol) ottenuti con i dati sperimentali (TGA) e simulati (D-E) nell'intervallo di temperatura tra 100 e 950 $^\circ\text{C}$

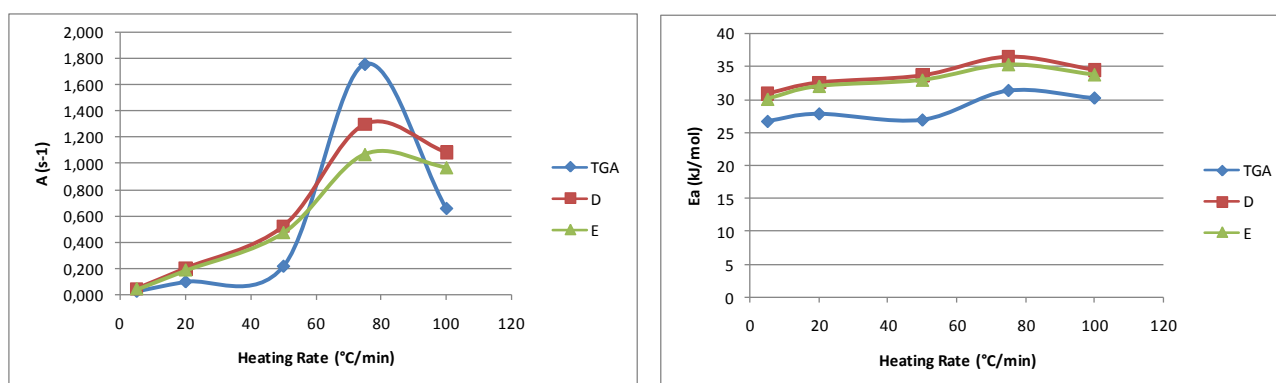


Fig 15.- Fattore pre-esponenziale (A_0 (s^{-1})) ed energia di attivazione E_a (J/mol) ottenuti con i dati sperimentali (TGA) e simulati (D-E) nell'intervallo di temperatura tra 100 e 950 $^\circ\text{C}$

I risultati cinetici mostrano un buon accordo tra dati sperimentali e simulati. Si osserva un andamento crescente del fattore pre-esponenziale con l'aumento della velocità di riscaldamento. Si osserva inoltre, come l'energia di attivazione ottenuta dai dati sperimentali sia più bassa di quella ottenuta dai dati simulati. L'energia di attivazione sembra essere indipendente dalla velocità di riscaldamento, rimanendo praticamente costante nell'intervallo esaminato. Pertanto, nonostante il coefficiente di correlazione lineare sia relativamente basso, considerando che i dati ricavati dai risultati sperimentali e simulati sono dello stesso ordine di grandezza, i valori medi ricavati sono: A (s^{-1}) = 0.576; E (kJ / mol) = 32 .

- $T = 300 \div 450 \text{ } ^\circ\text{C}$

La tabella 4 e la figura 16 mostrano i valori calcolati dei parametri cinetici, nell'intervallo considerato, sia per gli esperimenti in TGA che per quelli simulati alle diverse velocità di riscaldamento. Il valore medio del coefficiente di correlazione lineare con è stato $R^2 = 0.9754$.

Ao' (s ⁻¹)	TGA	D	E
5 °C/min	2924,854	1474,391	861,780
20 °C/min	9575,854	9633,482	5340,102
50 °C/min	16350,275	5895,826	3371,119
75 °C/min	24834,771	3415,230	2016,261
100 °C/min	21568,733	1891,263	1134,560

Ea' (kJ/mol)	TGA	D	E
5 °C/min	87,78753	84,17925	81,244408
20 °C/min	89,4337	89,857712	86,573682
50 °C/min	88,22817	84,362158	81,169582
75 °C/min	88,94317	80,10539	77,062466
100 °C/min	87,1806	76,006588	73,030176

Tabella 4.- Fattore pre-esponenziale (Ao' (s⁻¹)) ed energia di attivazione Ea (J/mol) ottenuti con i dati sperimentali (TGA) e simulati (D-E) nell'intervallo di temperatura tra 300 – 450 °C

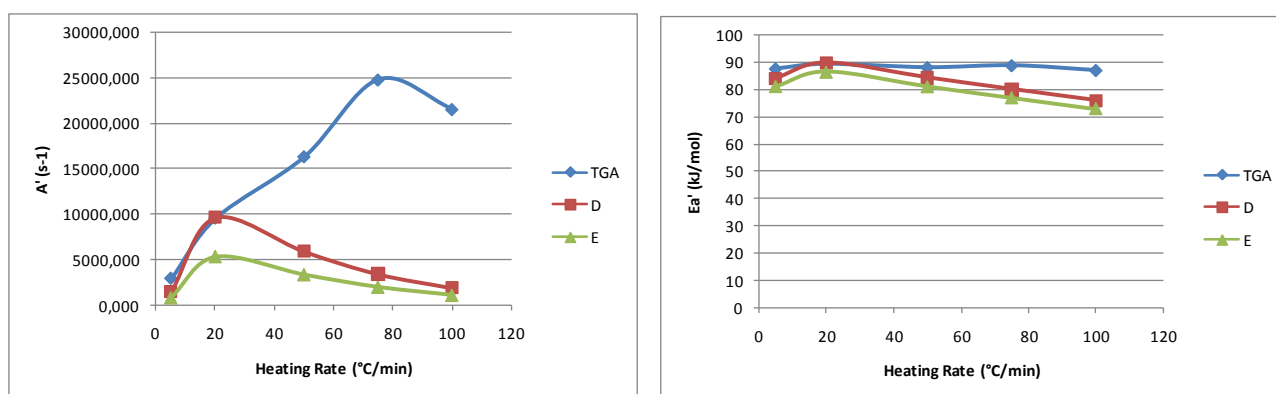


Fig 16.- Fattore pre-esponenziale (Ao' (s⁻¹)) ed energia di attivazione Ea (J/mol) ottenuti con i dati sperimentali (TGA) e simulati (D-E) nell'intervallo di temperatura tra 300 – 450 °C

I valori ricavati dei parametri cinetici mostrano differenze, nel caso delle simulazioni applicate alla prima fase della pirolisi primaria, nei confronti dei dati sperimentali. Queste differenze sono più marcate rispetto ai dati ottenuti in tutto l'intervallo di temperature.

Il fattore pre-esponenziale presenta valori molto più elevati ed una grande dispersione dei dati al variare della velocità di riscaldamento (da 861 a 24834 s⁻¹). Questo effetto è probabilmente dovuto alla sensibilità della scala logaritmica, in cui le differenze vengono amplificate all'aumentare della precisione della regressione. Pertanto per ottenere una valutazione corretta del valore del fattore pre-esponenziale occorre uno studio più dettagliato della cinetica.

L'andamento dell'energia di attivazione presenta una buona corrispondenza tra dati sperimentali e simulati, e rimane praticamente costante indipendentemente dalla velocità di riscaldamento. Il valore medio ricavato è stato $E \text{ (J / mol)} = 84$.

Se consideriamo tutto l'intervallo di devolatilizzazione, i risultati cinetici tra il codice FG-DVC e gli esperimenti fatti in TGA sono molto simili e possiamo considerare che il codice prevede di un modo abbastanza accurato il comportamento reale del nostro carbone.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

Il carbone del Sulcis presenta una composizione così particolare che si trova al di fuori degli intervalli di composizione standard in cui il codice è molto più accurato, esso comunque presenta una stima abbastanza precisa del processo di devolatilizzazione. Questo porterebbe a supporre che i dati forniti dal codice in condizioni operative lontane di quelle riproducibili in laboratorio, siano anche essi corretti.

5. SIMULAZIONE DEI PRODOTTI DI DEVOLATILIZZAZIONE

Uno dei punti di forza del codice FG-DVC, è che non riproduce soltanto il comportamento del carbone durante la devolatilizzazione in termini di perdita di peso percentuale, ma fornisce anche informazioni quantitative e qualitative sui volatili rilasciati (Tar, CH₄, CO₂, CO, H₂O, C₂H₄, Olefine e Paraffine, H₂, H₂S, SO₂, COS, CS₂, NH₃ e HCN) e sulla velocità a cui vengono prodotti, come evidenziato nelle figure 17 e 18 ed in tabella 5.

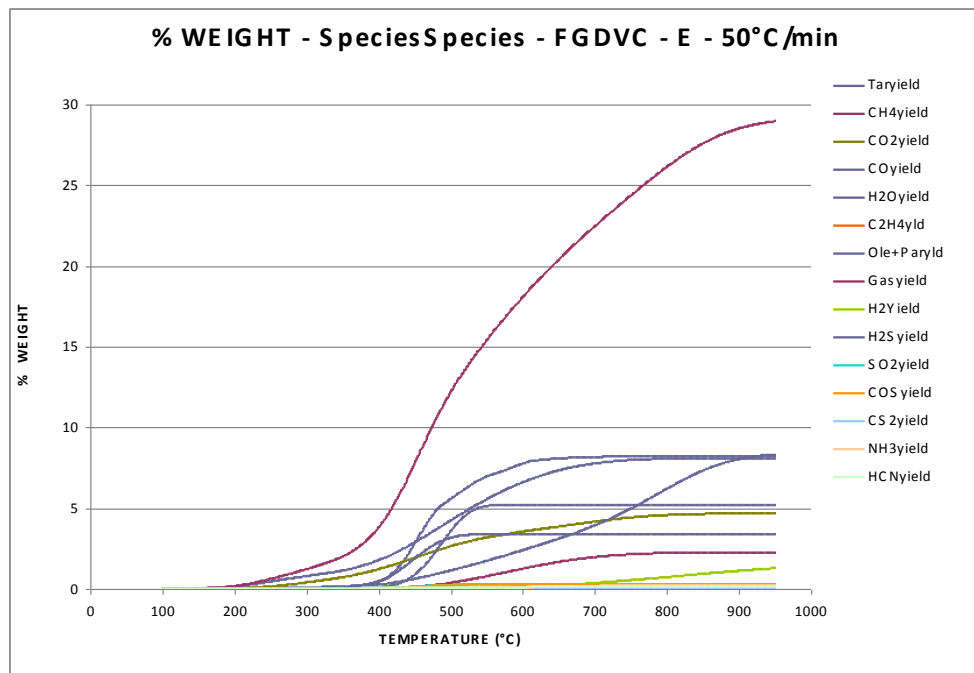


Fig 17.-Rilascio di alcune specie volatili (%peso) in funzione della temperatura (°C), per il caso E a 50°C/min

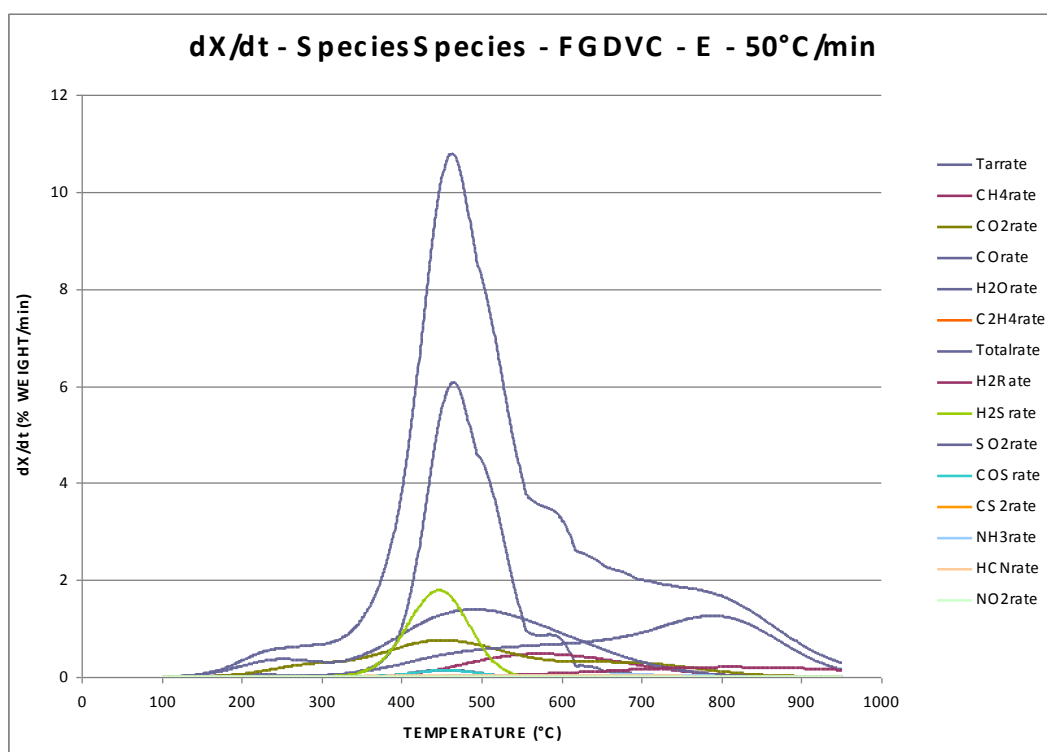


Fig 18.-Velocità di rilascio di volatili (%peso), in funzione della temperatura (°C), per il caso E a 50°C/min

Prodotti	Distribuzione	%C	%H	%O	%N	%S _{organico}	%S _{minerale}	%S _{totale}
Carbone	100.0	69.38	4.98	16.60	1.89	7.16	.00	7.16
Char	57.6	90.37	1.44	.08	2.49	5.62	.00	5.62
Tar	8.2	75.82	4.43	12.22	2.11	5.42	.00	5.42
Gas	29.0	32.43	11.08	45.50	.83	10.16	.00	10.16
P+O	5.2	84.72	15.28	.00	.00	.00	.00	.00
Missing	0.0	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00

Tabella 5.- Composizione dei prodotti della volatilizzazione.

6. CONCLUSIONI

È stato realizzato un studio sulla devolatilizzazione del carbone del Sulcis confrontando dati sperimentali, ottenuti per termogravimetria, con dati forniti da un codice di calcolo commerciale (FG-DVC). Tutti gli esperimenti mostrano una buona corrispondenza tra le simulazioni e la realtà sperimentale.

1.- Il metodo di analisi immediata del carbone che porta ad una migliore corrispondenza tra dati sperimentali e simulati è il metodo ASTM-E1131.

2.- Il codice riproduce abbastanza bene la realtà sperimentale. Si può quindi supporre che simulazioni al di fuori degli intervalli operativi da noi investigati in questo lavoro, siano corrette.

 UTTEI-COMSO	Documento	Data	Pag.	di
	Sigla	Rev.		

3.- Lo studio cinetico della devolatilizzazione, fatto ipotizzando una cinetica del primo ordine, presenta una minore dispersione dei dati se si considera tutto l'intervallo di temperature (da 100 a 950°C) ma un coefficiente di correlazione lineare basso. Restringendo l'intervallo da 300 a 450°C si ottiene invece un coefficiente di correlazione lineare ben più alto ma una dispersione di dati maggiore.

4.- I valori cinetici ottenuti sono congruenti con dati trovati in letteratura (Beck e Hayhurst, 1990). Quindi possiamo considerare come valido il metodo di calcolo dei parametri cinetici proposto per Pis et al.

Futuri sviluppi prevedranno il confronto tra le composizioni di alcune specie volatili simulate dal software e quelle misurate con spettrometria FT-IR on-line al fine di valutarne la velocità di formazione.

Per quanto concerne la valutazione della perdita di peso del carbone nel tempo e la velocità di devolatilizzazione, il codice FG-DVC può ritenersi validato su un carbone di composizione elementare al di fuori dei limiti consigliati, e potrà essere usato per ottenere informazioni sulla devolatilizzazione in intervalli operativi non riproducibili sperimentalmente.

7. BIBLIOGRAFIA

Beck N.C., Hayhurst A.N., 1990, *The early stages of the combustion of pulverized coal at high temperatures I: The kinetics of devolatilization* *Combustion and Flame*, Vol. 79, 1, pp. 47-74 .

Di Nardo A., De Caprariis B., Calchetti G., Verdone N., Mongiello C. *Modelli avanzati di combustione del carbone e della produzione di inquinanti. Simulazioni CFD del reattore ISOTHERM-ITEA alimentato con carbone Sulcis. II Parte*, Rapporto ENEA, EHE-09049, 2010.

Pis J.J., Arenillas A., Rubiera F., Pevida G., 2001, *A comparison of different methods for predicting coal devolatilization kinetics*, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, Vol. 58-59, pp. 685-701.

Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A., Deshpande G.V., 1988, *General model of coal devolatilization*, *Energy and Fuel*, Vol. 2, pp.405-422.

Solomon P.R., Serio M.A., Suuberg E.M., 1992, *Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms*, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 18, pp. 133-220.