



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio teorico-sperimentale relativo alla combustione Flameless di  
polverino di carbone

*Andrea D'Anna*

STUDIO TEORICO-SPERIMENTALE RELATIVO ALLA COMBUSTIONE FLAMELESS DI POLVERINO  
DI CARBONE

Andrea D'Anna (Univ. di Napoli Federico II)

Settembre 2010

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Sviluppo di un sistema innovativo di combustione oxicomustion – di tipo “flameless” – di carbone per impianti di produzione di elettricità con ridottissimi livelli di emissione, predisposti per la cattura della CO<sub>2</sub>

Responsabile Tema: Stefano Giammartini, ENEA

## **Premessa**

Con riferimento al tema di ricerca 5.2.2.2 "Tecnologie innovative per migliorare i rendimenti di conversione delle centrali a polverino di carbone" dell'Accordo di Programma MSE-ENEA, ed alla attività oggetto del contratto tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Napoli relativa allo "Sviluppo di un sistema innovativo di combustione – di tipo "flameless" – di polverino di carbone per impianti di produzione di elettricità con ridottissimi livelli di emissione di inquinanti e CO<sub>2</sub>", due aspetti fondamentali rivestono un particolare rilievo ed interesse tecnico-scientifico:

- lo studio delle peculiari condizioni di combustione determinate dal forte ricircolo di gas esausti, ad alto tenore di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e dei regimi che si instaurano in queste particolari condizioni di funzionamento;
- l'analisi sperimentale del processo di combustione di uno slurry di carbone in reattori in scala pilota attraverso la correlazione delle emissioni di particolato alle condizioni di funzionamento del reattore ad alle caratteristiche chimiche del carbone.

In questa relazione vengono riportati i risultati relativi alla seconda attività di ricerca dal titolo: Caratterizzazione del particolato prodotto in diverse condizioni operative in reattori in scala pilota operanti in condizioni di oxy-combustione.

Scopo dell'attività è la caratterizzazione in termini di composizione chimica e dimensionale del particolato prodotto in impianti in scala pilota alimentati con slurry di polverino di carbone al variare delle condizioni operative (pressione e composizione della miscela comburente) e delle caratteristiche dello slurry (tipo di carbone, diametro del polverino).

L'attività ha riguardato una serie di misure in campo che sono state effettuate in due diversi impianti: il reattore ISOTHERM-PWR di ITEA installato nell'impianto di Gioia del Colle ed il reattore FORSPER dell'ENEL installato nell'area sperimentale di Livorno.

Sono state condotte tre campagne di misura. Le prime due a Gioia del Colle nei mesi di luglio e dicembre 2009. La terza campagna di misura è stata effettuata nel mese di settembre 2010.

## **Sistema diagnostico**

Per la misura della concentrazione e della funzione di distribuzione del particolato è stato utilizzato un impattore ELPI, un misuratore di mobilità differenziale delle particelle (DMA) ed un sistema di condensazione dell'acqua di combustione. Per la caratterizzazione chimico-fisica del particolato fine ed ultrafine, quello con diametro inferiore a 100nm, raccolto sia sui vari stadi dell'impattore ELPI che nell'acqua di combustione, sono state effettuate misure di microscopia a forza atomica accoppiate con misure di Raman su singola particella (Surface Enhanced Raman Spectroscopy-SERS). Tali misure sono state affiancate da misure spettroscopiche sui campioni raccolti in acqua. Misure di mobilità differenziale delle particelle e di scattering dinamico (DLS) nei campioni di acqua condensata sono state effettuate per ottenere informazioni sulle dimensioni e la morfologia delle particelle. Infine misure di microscopia SEM-EDX sono state effettuate per la determinazione della composizione elementare delle polveri. In Figura 1 è riportato uno schema di campionamento delle polveri.

I gas prelevati dal reattore di alta temperatura sono stati convogliati lungo una linea di campionamento lunga circa 15 m e inviati al sistema di misura della concentrazione e delle dimensioni.

Una frazione dei gas ad alta temperatura è stata inviata ad un condensatore per la raccolta dell'acqua di condensa e del materiale in essa disciolto o sospeso. Il materiale condensato in acqua è stato analizzato con spettroscopia di assorbimento e di fluorescenza per la caratterizzazione chimica delle polveri raccolta in acqua e misure di Dynamic Light Scattering (DLS) per la determinazione della funzione di distribuzione delle dimensioni delle polveri.

La rimanente frazione dei gas prelevati ad alta temperatura è stata diluita con aria in rapporto 1/100 o 1/50. L'alto rapporto di diluizione è stato utilizzato per evitare la coagulazione delle particelle di piccole dimensioni e la condensazione del vapor d'acqua sulle particelle stesse. Il

rapporto di diluizione più basso è stato utilizzato per rilevare particelle presenti in bassa concentrazione.

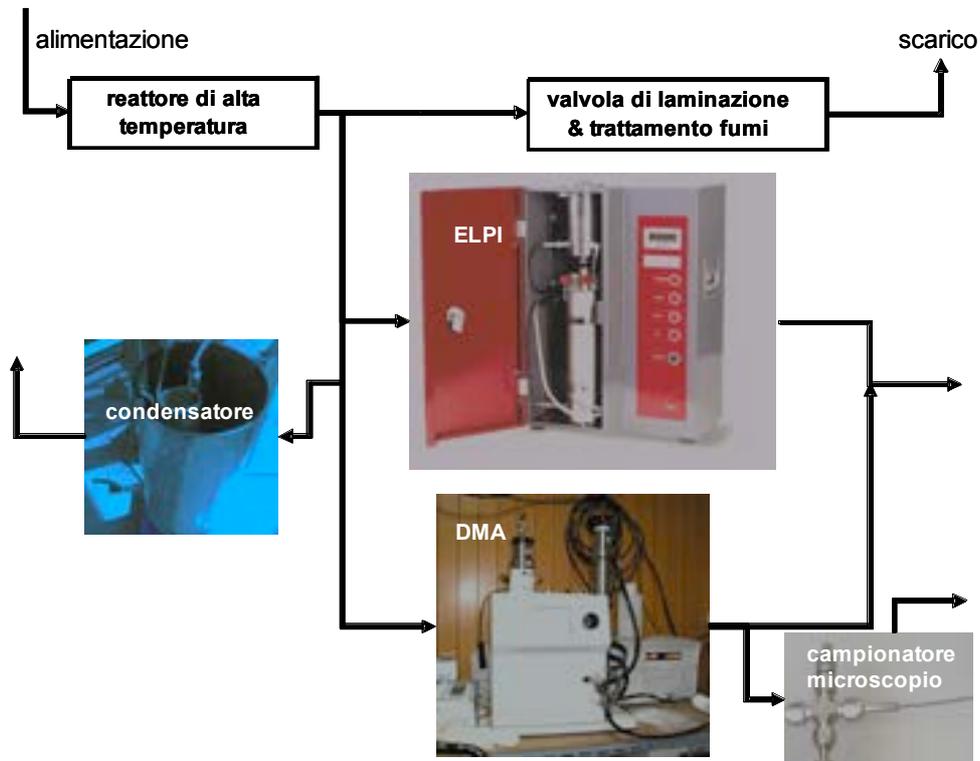


Figura 1: Schema della linea di campionamento

Una parte dei gas diluiti è stata inviata ad un misuratore di dimensioni in grado di rilevare particelle nell'intervallo dimensionale da 7 nm fino a 10 micron. Il misuratore è un Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) in dotazione all'ENEA.

Il sistema di misura della funzione di distribuzione delle dimensioni delle particelle è costituito da un impattore a bassa pressione montato a valle di un sistema di diluizione dell'aerosol campionato. Il campionamento avviene tramite una sonda inserita nel punto di interesse e collegata ad un sistema di diluizione e condizionamento della corrente.

Il sistema di diluizione ha la capacità di cambiare il rapporto e la temperatura di diluizione combinato con la possibilità di campionare ad alte o basse temperature e pressioni. Questo permette di prelevare campioni sia prima sia dopo i sistemi di trattamento dei fumi o dei sistemi di abbattimento, con la certezza di avere un campione di alta qualità da inviare al sistema di misura. Il suo principio di funzionamento è basato sulla combinazione della diluizione a tubo forato con la diluizione tramite iniezione, dove la diluizione del tubo forato può operare a caldo o a freddo. Entrambi gli stadi di diluizione hanno un rapporto di diluizione impostabile e il rapporto di diluizione dell'intero sistema è calcolato in tempo reale e corretto automaticamente per temperatura e pressione. Inoltre tutte le temperature, le pressioni, i rapporti di diluizione calcolati e le portate del campione sono salvate dal software di acquisizione per un facile accesso dopo la misura.

I gas diluiti sono inviati all'impattore ELPI. Poiché l'ELPI è un dispositivo di raccolta, esso consente una successiva analisi chimica e gravimetrica delle particelle raccolte e selezionate in funzione della dimensione. Lo strumento ELPI è controllato dal software di misura che consente il monitoraggio della concentrazione totale e della distribuzione dimensionale in diverse modalità. Queste modalità includono il monitoraggio in tempo reale della distribuzione e della concentrazione totale simultaneamente da più unità.

Un'altra aliquota dei gas diluiti è stata inviata ad un Differential Mobility Analyzes (DMA) in dotazione al DIC dell'Università di Napoli. Il sistema è stato sviluppato per misurare particelle con dimensioni tra 2 nm e 100 nm e quindi estendere il campo di misurabilità della funzione di distribuzione delle dimensioni delle polveri.

A valle del DMA sono stati effettuati prelievi termoforetici su griglie per microscopia a forza atomica (AFM) mentre una ulteriore aliquota dei gas prelevati viene inviata ad un condensatore dell'acqua di combustione che contiene una aliquota non trascurabile del particolato nanometrico utilizzata per successive analisi chimico-fisiche.

Sui supporti dell'ELPI è stata raccolta una aliquota di polveri sottoposte ad analisi per microscopia SEM. L'analisi chimica delle singole particelle è eseguita con un sistema EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) a finestra sottile per la microanalisi mediante spettrometria a dispersione di energia, utilizzando un sistema automatico in grado di rivelare automaticamente le particelle sulla base del superamento di una soglia prefissata. Per ciascuna delle particelle individuate vengono determinati i parametri morfologici e la composizione misurando le intensità delle righe caratteristiche dello spettro a raggi X e convertite nelle corrispondenti concentrazioni atomiche.

Tecniche avanzate di caratterizzazione "off-line" della funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato iperfine sono state messe a punto per la caratterizzazione del particolato raccolto nell'acqua di condensa o sui supporti per microscopia. Le tecniche sviluppate comprendono l'analisi della mobilità di particelle cariche alimentate con elettrospray (E-DMA), la microscopia a forza atomica (AFM) e la diffusione quasi-elastica della luce (DLS).

L'Electrospray-Differential Mobility Analysis (E-DMA) è una tecnica sviluppata per misurare la dimensione di polimeri e di biomolecole in soluzione acquosa con dimensioni nanometriche e sub-nanometriche. La determinazione delle dimensioni dell'aerosol è effettuata misurando la mobilità di particelle cariche. Questo sistema è costituito da una apparecchiatura che fornisce uno stato di carica elettrica ben definito alle particelle dell'aerosol da misurare, una apparecchiatura che classifica le particelle in funzione della loro mobilità elettrica e una apparecchiatura che determina direttamente o indirettamente la concentrazione dell'aerosol.

Durante la fase di misura l'aerosol viene convogliato in un classificatore elettrostatico dove viene fornito un livello di carica alle particelle dell'aerosol. Successivamente le particelle passano in un differential mobility analyzer (DMA) e sono separate in funzione della loro mobilità elettrica. La mobilità elettrica è inversamente correlata alla dimensione delle particelle e quindi la dimensione delle particelle è semplicemente ottenuta variando il voltaggio e le velocità di flusso al DMA. Alla fine le particelle sono convogliate in un condensation particle counter (CPC) per la misura della loro concentrazione. Attualmente sono stati messi a punto sistemi in grado di misurare particelle con diametro di circa 3nm.

Una interessante tecnica per la caratterizzazione di particelle nanometriche è la Microscopia a Forza Atomica (AFM). Tale tecnica è basata sull'interazione meccanica tra una punta, che idealmente termina con un singolo atomo, collocata sulla terminazione di un cantilever elastico, e la superficie del campione. La punta è costituita da materiale non conduttivo di alta durezza, ed effettua scansioni della superficie in analisi rilevando le interazioni di natura attrattiva o repulsiva. Questa tecnica offre la possibilità di realizzare mappe topologiche tridimensionali delle particelle depositate sul substrato, con una risoluzione paragonabile a quella del TEM ma senza richiedere le complesse procedure di ricopertura come, ad esempio, la metallizzazione richiesta dalle misure SEM (Scanning Electron Microscopy). Inoltre, le misure sono eseguite a pressione atmosferica, in quanto non è necessario lavorare sotto vuoto. Queste caratteristiche rendono la tecnica AFM un sistema ottimale per la determinazione della forma e dell'area delle particelle depositatesi sulla superficie dei filtri, eliminando la possibilità di formazione di artefatti (volatilizzazioni sotto vuoto, variazioni delle condizioni superficiali per metallizzazione).

I campioni sono ottenuti depositando, su appositi substrati, il materiale carbonioso. Sono utilizzati substrati di mica, i quali sono caratterizzati da bassissima rugosità (per distinguere strutture anche molto piccole dal rumore di fondo), elevata resistenza meccanica e chimica alle alte temperature di fiamma (2000K circa) e superfici facilmente sfaldabili. Generalmente viene utilizzata una tecnica di tipo tapping-mode. Tale tecnica consiste nel fare oscillare il cantilever

in prossimità del campione, con una frequenza prossima a quella sua caratteristica di risonanza, fino a toccare la superficie di questo. I vantaggi della tecnica tapping-mode risiedono nell'assenza di forti interazioni punta-campione che permette di osservare campioni facilmente asportabili dalla superficie del substrato, come nel nostro caso, ed inoltre attenua indesiderati effetti di convoluzione.

Una ulteriore tecnica usata per la caratterizzazione di nanoparticelle in acqua come solvente è il Dynamic Light Scattering (DLS). In contrasto con il light scattering classico e i metodi di estinzione che utilizzano l'intensità media della luce diffusa in funzione della lunghezza d'onda, dell'angolo di scattering e di polarizzazione, la tecnica del DLS ha il distinto vantaggio nella determinazione delle dimensioni delle particelle che non richiede la conoscenza a priori dell'indice di rifrazione. La tecnica è basata sul fatto che particelle in un fluido esibiscono un moto Browniano. Questo moto è random e dipende dalle dimensioni delle particelle: più sono piccole, più intensamente si muovono. La tecnica convenzionale è limitata da un massimo e da un minimo concentrazione delle particelle. Quando la concentrazione è troppo alta, le interazioni tra le particelle e scattering multiplo alterano la misura delle dimensioni. All'opposto, quando la concentrazione è troppo bassa, le fluttuazioni dell'intensità derivano non solo dal moto Browniano delle particelle ma anche dal cambiamento del numero di particelle nel volume di scattering. La luce diffusa è rivelata da un polarizzatore connesso ad una fibra ottica con indice di rifrazione variabile lungo il raggio della fibra. Il segnale è mandato ad un detector che usa due fotomoltiplicatori ed un beamsplitter per determinare una funzione di correlazione per decorrelare il comportamento non ideale di ogni singolo fotomoltiplicatore.

## **Misure sperimentali**

### Campagna di misure a Gioia del Colle

La prima serie di misure è stata effettuata nella settimana dal 20 al 24 Luglio 2009. I campionamenti sono stati effettuati a valle del reattore di alta temperatura dell'impianto ITEA di Gioia del Colle. L'impianto è stato esercito in condizioni di oxy-combustione ad alta pressione.

Le misure con l'ELPI sono state effettuate nei giorni 20, 22 e 23 Luglio nelle condizioni di impianto a regime con alimentazione di polverino di carbone. Le misure con DMA, AFM e condensa di acqua sono state realizzate nel pomeriggio del giorno 23 luglio quando l'impianto ha avuto un funzionamento stabile per un periodo sufficientemente lungo.

In Figura 2 sono riportate le funzioni di distribuzione delle dimensioni delle polveri determinate con l'ELPI mentre in Figura 3 quelle determinate con il DMA. La determinazione delle funzioni di distribuzione si riferisce a diversi momenti nella settimana 20-24 luglio.

Le misure con l'ELPI mostrano una funzione di distribuzione in numero delle dimensioni delle particelle che si estende da 35 nm fino a 10 micron con un picco a circa 70 nm. Il sistema non rileva particelle con diametro inferiore a 35 nm a causa di limitazioni dello strumento stesso. Il DMA invece estende il suo intervallo di misura fino a circa 2 nm e mostra un primo picco a 3 nm ed un secondo a 65 nm. Le due funzioni di distribuzione in numero ben si raccordano e coprono l'intervallo dimensionale da 2 nm fino a 10 micron come mostrato in Figura 4. La linea in Figura 4 mostra il valore medio della funzione di distribuzione delle particelle ottenuto interpolando le due misure.

Le condense prelevate a valle del reattore sono state analizzate mediante misure di assorbimento spettrale nell'intervallo 200 nm - 800 nm. Lo spettro riportato in Figura 5a mostra un segnale continuo che decade da 200 nm fino a circa 300 nm ed un segnale di fondo con andamento  $\lambda^{-1}$ . Il segnale di fondo può essere attribuito alla luce diffusa da particelle sospese o disciolte nelle condense mentre l'assorbimento decrescente dall'ultravioletto fino a 300 nm può essere attribuito a particolato carbonioso nanometrico sulla base di confronti con analoghe misure effettuate su polveri carboniose nanometriche effettuate in laboratorio.

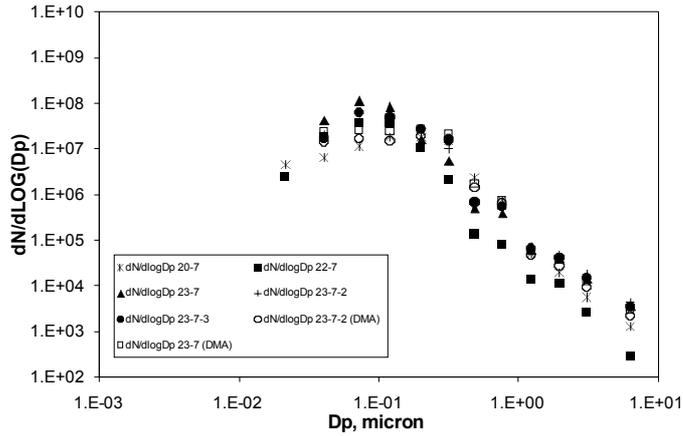


Figura 2: Distribuzione in numero delle dimensioni delle polveri misurate con l'ELPI.

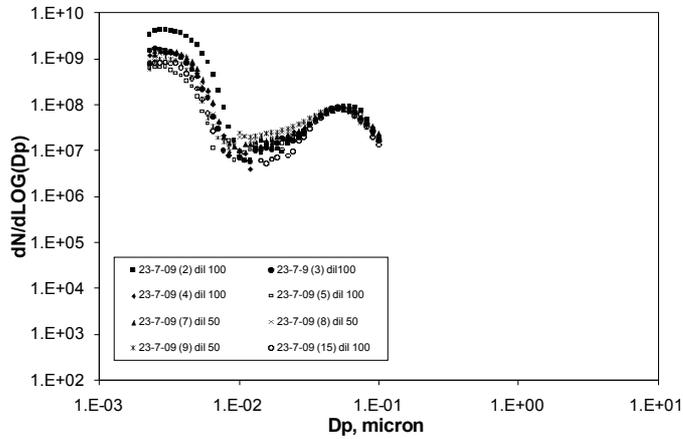


Figura 3: Distribuzione in numero delle dimensioni delle polveri misurate con il DMA.

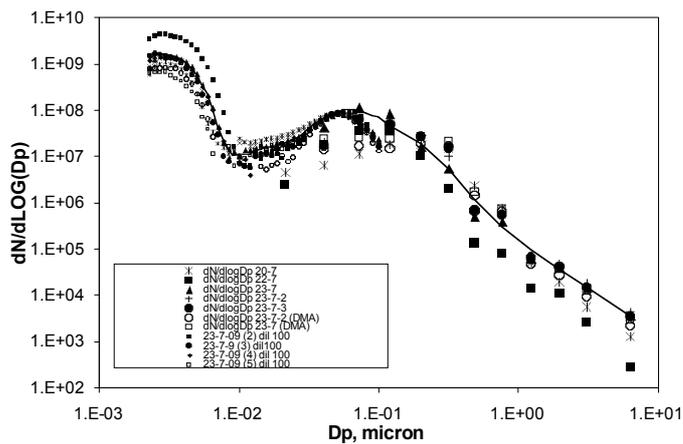


Figura 4: Distribuzione in numero delle dimensioni delle polveri misurate a valle del reattore di alta temperatura nell'intervallo 2 nm – 10 micron.

Per lunghezze d'onda nell'intervallo 300 - 800 nm si osservano bande di assorbimento tipiche di composti del Ba e della Si come evidenziato in Figura 5b dove è riportato lo spettro di assorbimento da 380 nm a 780 nm.

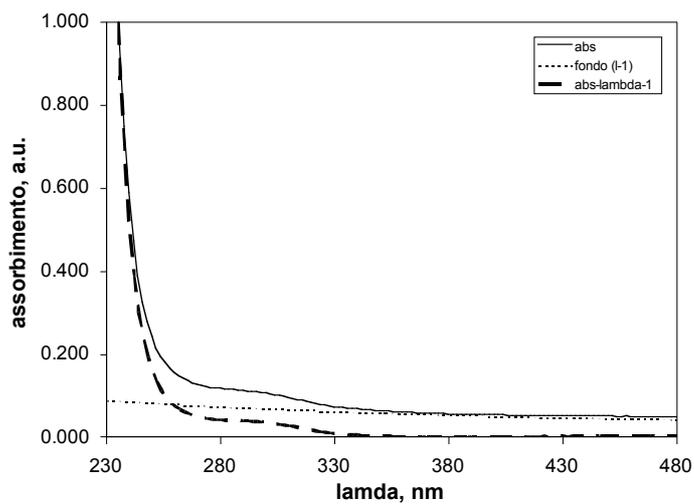


Figura 5a: Spettro di assorbimento UV-visibile del campione raccolto in acqua.

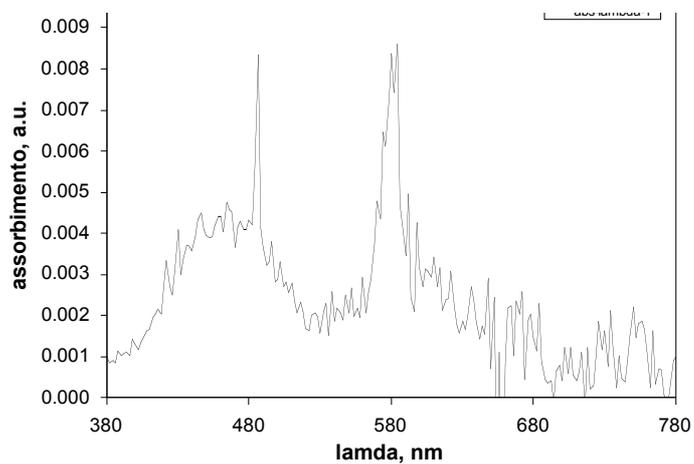


Figura 5b: Spettro di assorbimento attribuibile a composti della Si e del B.

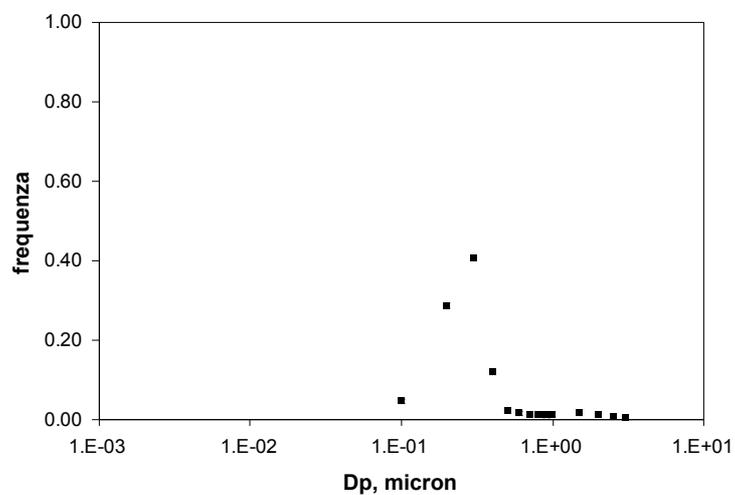


Figura 6: Funzione di distribuzione delle particelle misurata con il DLS.

L'analisi al DLS delle polveri sospese in acqua di condensa ha mostrato una funzione di distribuzione con dimensioni superiori a 100 nm e un picco a 300 nm. Tale materiale potrebbe essere responsabile delle bande di assorbimento di Figura 5a e provenire dall'additivo fluidificante delle scorie o dal materiale di cui è costituito il reattore più che dai processi di combustione del polverino di carbone.

Una seconda campagna di misure è stata effettuata, sempre sull'impianto di Gioia del Colle, nel dicembre 2009 (20-22 dicembre) in condizioni di oxy-combustione ad alta pressione.

La funzione di distribuzione delle particelle misurata con il DMA ha mostrato un andamento bimodale simile a quello misurato nella precedente campagna di misura: un gran numero di particelle con diametro di circa 3nm ed una seconda moda di particelle con diametro di circa 20 nm. Il diametro della seconda moda risulta notevolmente più piccolo di quello misurato nella precedente campagna di misura ed il numero di particelle notevolmente più basso (un ordine di grandezza più basso). In Figura 7 è riportato una funzione di distribuzione tipica misurata durante le prove.

Il materiale raccolto per impatto su supporti di alluminio dell'impattore ELPI è stato sottoposto ad analisi mediante un microscopio elettronico a scansione modello Inspect F50 (FEI Company) equipaggiato con un sensore per l'analisi elementare (EDX). In tal modo si è proceduto all'ispezione visiva del materiale raccolto e al rilevamento della sua composizione elementare.

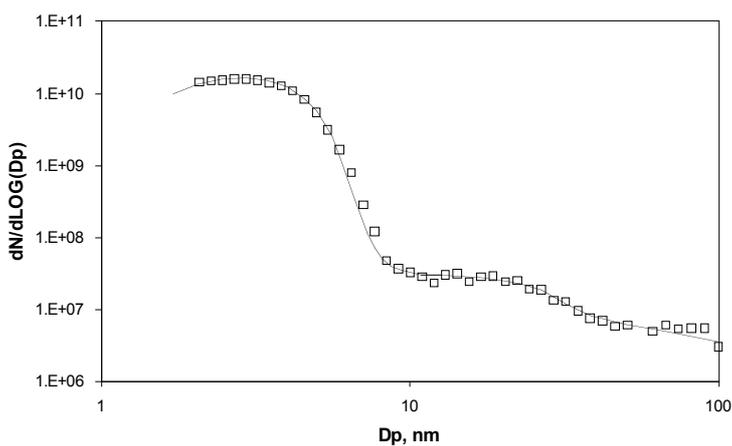
I risultati sulla composizione sono raccolti in Tabella 1 in termini delle percentuali in peso di ognuno degli elementi rilevati. Tali percentuali sono normalizzate a cento sebbene non sia stato possibile rilevare la concentrazione di alcuni elementi sicuramente presenti. In particolare, tra gli elementi di interesse nelle ceneri di carbone, non è possibile distinguere con questa procedura l'alluminio contenuto nel materiale raccolto da quello che compone il supporto. Altri elementi non sono rilevabili a causa delle loro basse concentrazioni. Tali dati insieme alle immagini dei campioni ci permettono di ottenere informazioni sull'origine delle particelle di differenti dimensioni.

I supporti posizionati negli stadi dal 13 all'11 dell'impattore a bassa pressione, contengono piccole quantità di materiale come evidente in Figura 8. Tali particelle, con dimensioni comprese tra 2 e 10 micron, sono probabilmente attribuibili a incombusti parziali a causa del prevalente contenuto in carbonio.

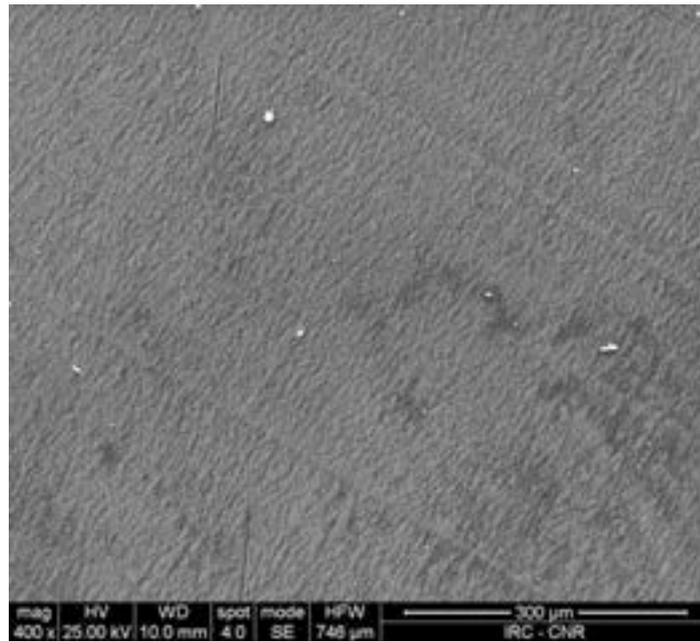
La particelle raccolte negli stadi dal decimo all'ottavo, dimensioni comprese tra 0.8 e 2 micron, hanno la struttura di aggregati frattali come mostrato in Figura 9 e pertanto sembrano scaturire dalla crescita di oggetti di dimensioni inferiori. L'elemento prevalente in questo intervallo dimensionale è l'ossigeno indicando la prevalente presenza di ossidi. I più abbondanti sembrano essere quelli di sodio, magnesio, zolfo e ferro. Il contributo del materiale carbonio non è trascurabile anche per queste dimensioni sebbene sia molto inferiore al caso precedente.

**Tabella 1 Composizione del materiale raccolto in termini di percentuale in peso.**

Stadio 13	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
μm	10	4.4	2.5	1.6	1	0.65	0.4	0.26	0.17	0.108	0.06	0.03
C	64.7	47.72	9.61	8.96	42.07	6.33	6.77	6.73	9.16	7.51	13.84	22.73
O	10.86	7.26	28.34	42.88	32.13	42.61	40.73	44.22	44.27	40.35	46.16	41.36
Na		6.02	21.94	8.82	0.94	7.41	7.91	8.68	6.45	7.29	7.54	7.06
Mg	17.83	27.86	15.62	11.12	12.83	8.9	10.83	3.74	4.86	0.22	0.59	6.44
Si	0.37	0.24	1.47	1.88	0.33	2.77	3.07	3.02	2.9	3.7	2.81	1.34
P				0.74	0.13	1.33	1.42	1.55	1.48	1.78	1.33	0.67
S			4.16	6.01	0.5	8.17	7.57	9.38	9.51	13.57	9.33	4.33
Cl				2.04	2.35	0.5	0.92	0.36	0.67	0.19	0.19	0.38
K				0.89	0.28	2.98	3.35	5.65	6.58	9.88	4.79	2.35
Ca	0.47	0.98	1.64	0.86	0.18	1.58	1.8	1.61	1.52	2.05	0.93	0.77
Cr			2.16	2.06	0.71	5.01	4.45	5.19	4.61	6.32	4.82	1.95
Mn	1.19	2.52	3.06	0.8	1.22	0.41	0.67	0.32	0.45	0.2	0.61	1.68
Fe	4.59	7.39	12.01	8.43	5.72	8.58	7.74	7.13	5.45	4.97	5.05	7.56
Ni				1.77	0.61	1.82	1.47	1.51	1.28	1.35	1.44	1.16
Zn				2.76		1.61	1.3	0.92	0.83	0.62	0.56	0.22

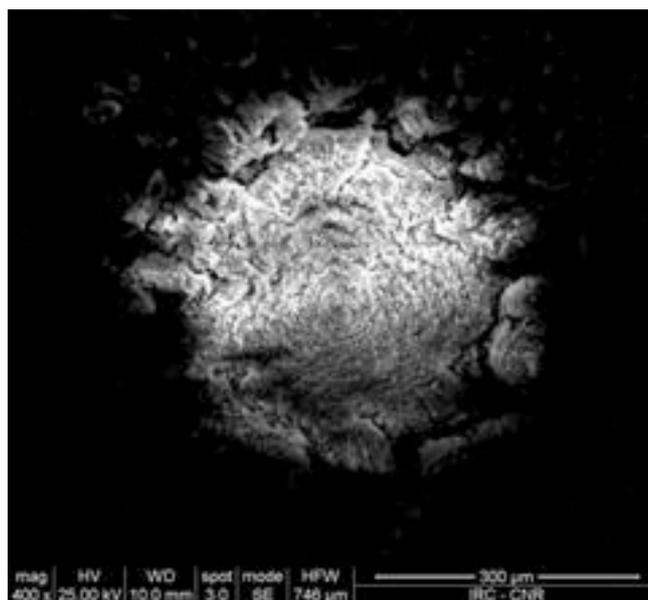


*Figura 7: Distribuzione in numero delle dimensioni delle polveri misurate a valle del reattore di alta temperatura nell'intervallo 1 - 100nm.*

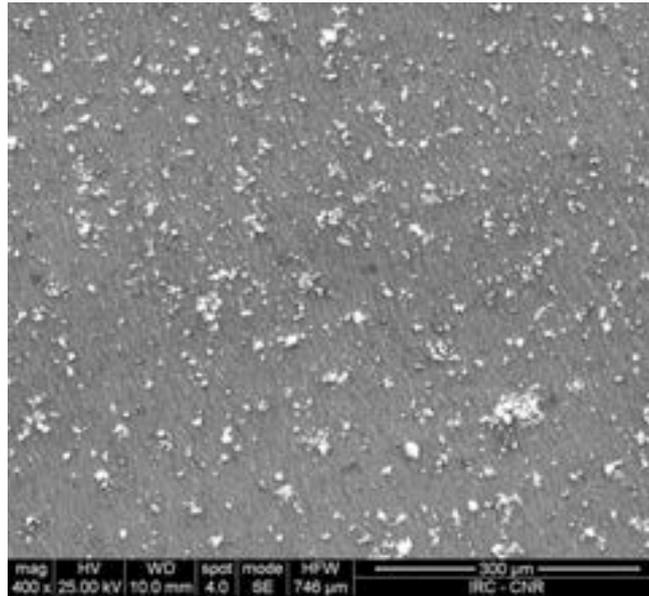


*Figura 8 Immagine del materiale raccolto sul supporto posizionato all'undicesimo stadio (2.5 $\mu$ m) dell'impattore a bassa pressione.*

Il materiale raccolto negli stadi dal settimo al terzo, dimensioni comprese tra 800 e 80 nanometri, sembra formare uno slurry denso come mostrato in Figura 10. In questa immagine le particelle non sono distinguibili le una dalle altre in quanto compattate in strutture piramidali. L'ossigeno è l'elemento prevalente anche in questo intervallo dimensionale a causa della presenza di ossidi anche se non è possibile escludere la presenza di umidità. Oltre a sodio, magnesio, zolfo e ferro, un contributo significativo è dato anche dal silicio, dal fosforo e dal potassio. Il contributo di quest'ultimo è più rilevante nelle particelle di dimensioni inferiori. Il carbonio continua a rappresentare una percentuale non trascurabile anche in questo intervallo dimensionale.

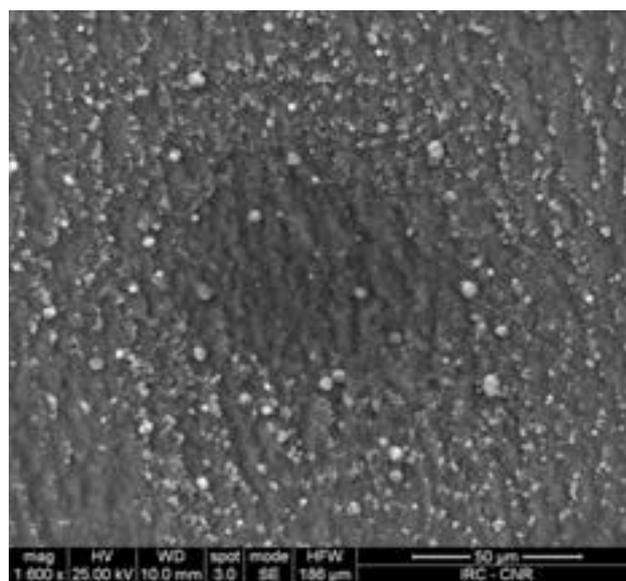


*Figura 9 Immagine del materiale raccolto sul supporto posizionato al decimo stadio (1.6 $\mu$ m) dell'impattore a bassa pressione.*



*Figura 10 Immagine del materiale raccolto sulla lamina posizionata al quinto stadio (300nm) dell'impattore a bassa pressione.*

La Figura 11 mostra l'aspetto caratteristico del materiale raccolto nel primo e secondo stadio dell'impattore. Le particelle con dimensioni inferiori agli 80nm, non sono ben distinguibili e formano un layer abbastanza omogeneo sul supporto. Alcune di esse sembrano avere struttura cristallina. In questo intervallo dimensionale la percentuale di carbonio cresce al diminuire delle dimensioni stesse, probabilmente a causa della presenza di fuliggine. L'ossigeno è ancora l'elemento dominante mentre tra gli inorganici prevalgono ancora zolfo, sodio, ferro e potassio. Non è possibile distinguere delle dimensioni caratteristiche preferenziali per i vari elementi. Questo è dovuto alla bassa risoluzione dimensionale della tecnica. Inoltre la nucleazione avviene a dimensioni inferiori ai 30nm cosicché le particelle osservate risultano dalla crescita di oggetti di dimensioni inferiori.



*Figura 12 Immagine del materiale raccolto sulla lamina posizionata al primo stadio (30nm) dell'impattore a bassa pressione.*

### Campagna di misure a Livorno

Una terza campagna di misure è stata effettuata a Livorno presso il centro ricerche ENEL sull'impianto denominato FORSPER. Sono state effettuate prove preliminari sul particolato presente nei fumi a valle del sistema di combustione alimentato uno slurry di polverino di carbone in diverse condizioni di miscela comburente: ossigeno, aria arricchita con ossigeno e aria.

Alcune misure sono state anche effettuate all'interno della camera di combustione mediante condensazione dell'acqua di combustione su cui saranno effettuate analisi chimiche e spettroscopiche.

Le misure con tecnica DMA sono state ripetute più volte per ogni modalità di campionamento date le considerevoli oscillazioni del sistema. I dati forniscono un quadro generale delle emissioni di particolato dell'impianto.

Dalle misure con DMA nei casi in cui non è stata effettuata la condensa delle acqua presente nei fumi sono emerse funzioni di distribuzione in numero dei diametri bimodali con una moda a diametri dell'ordine di 2-4nm e una moda in corrispondenza di 80-100nm. Nel caso in cui è stata effettuata la condensa dei fumi si è rilevata la presenza di una funzione di distribuzione unimodale con un massimo intorno a 80-100nm. Ciò mostra chiaramente la capacità dell'acqua di catturare le particelle nanometriche.

Le indagini effettuate con tecnica AFM hanno rivelato l'assenza di particelle isolate con diametri di pochi nanometri nei fumi campionati quando è stata effettuata la condensazione dell'acqua dei fumi. Sono stati individuati agglomerati di particelle di dimensione di pochi nanometri e cristalli di non ben specificata natura chimica. In Figura 13 e 14 si riportano delle immagine AFM ottenute sui campioni prelevati a Livorno rappresentative dei campioni. In Appendice sono riportate una serie di immagini raccolte in differenti condizioni operative.

Data l'assenza di flussi termoforetici, l'adesione delle particelle sui substrati di mica è da attribuire al solo flusso convettivo il che non ha permesso un'efficace campionamento del particolato disperso all'interno dei fumi. Le analisi tramite tecnica AFM sono quindi da correggere con l'efficienza di adesione in tali condizioni.

Le misure di funzione di distribuzione effettuate in diverse condizioni di alimentazione hanno confermato la bimodalità della funzione di distribuzione già rilevata con le misure di Gioia del Colle e hanno mostrato che la combustione in ossigeno riduce la moda di particelle con diametro di 50-100 nm ed aumenta quella con dimensioni 2-5nm. In Figura 15 è riportato il confronto delle funzioni di distribuzione in aria e ossigeno. Tale risultato è in accordo con i risultati ottenuti in laboratorio e fornisce importanti indicazioni sulla progettazione di sistemi di filtrazione per la rimozione di particelle ultrafini al variare delle condizioni di esercizio dell'impianto.

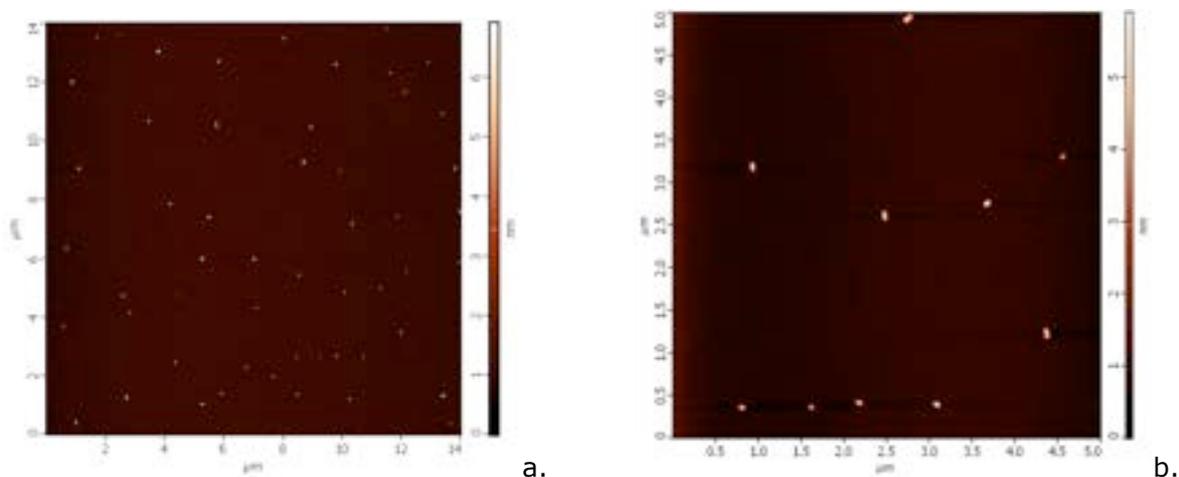


Figura 13: Particolato campionato in presenza del diluente (diluizione 1-100) (a. campione di 15  $\mu\text{m}$ ; b. campione di 5  $\mu\text{m}$ ).

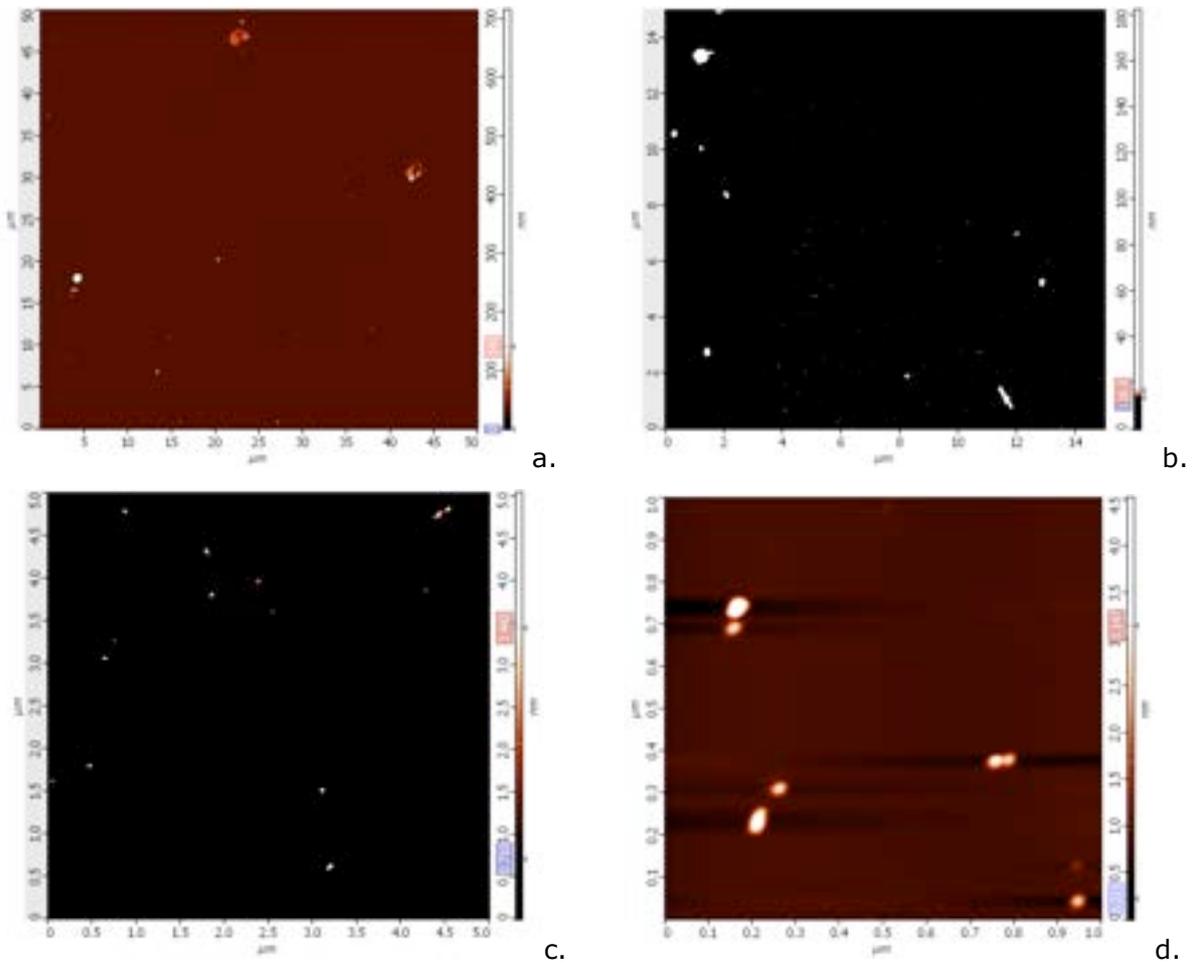


Figura 14: Particolato campionato in assenza del diluente (a. campione di 50  $\mu\text{m}$ ; b. campione di 15  $\mu\text{m}$ ; c. campione di 5  $\mu\text{m}$ ; d. campione di 1  $\mu\text{m}$ ).

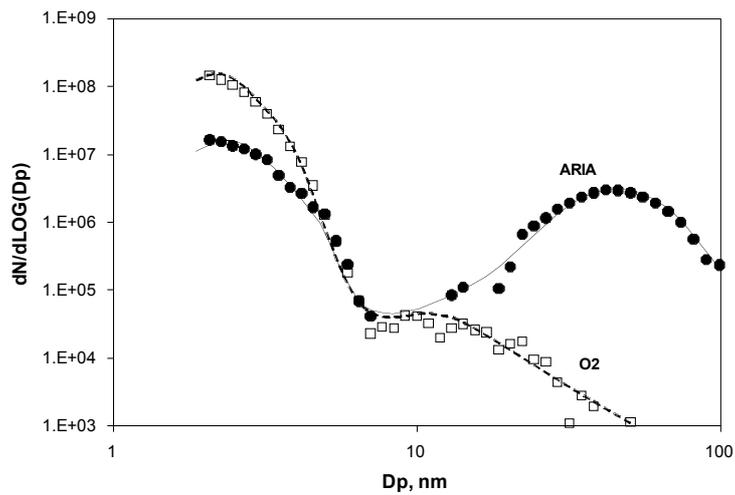


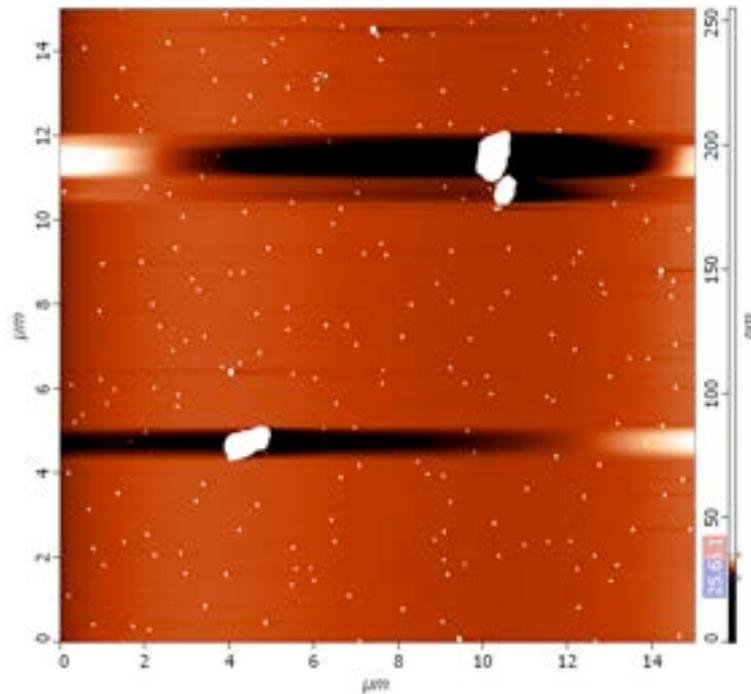
Figura 15: Distribuzione in numero delle dimensioni delle polveri misurate a valle del reattore di alta temperatura nell'intervallo 1 - 100nm.

## **Considerazioni finali**

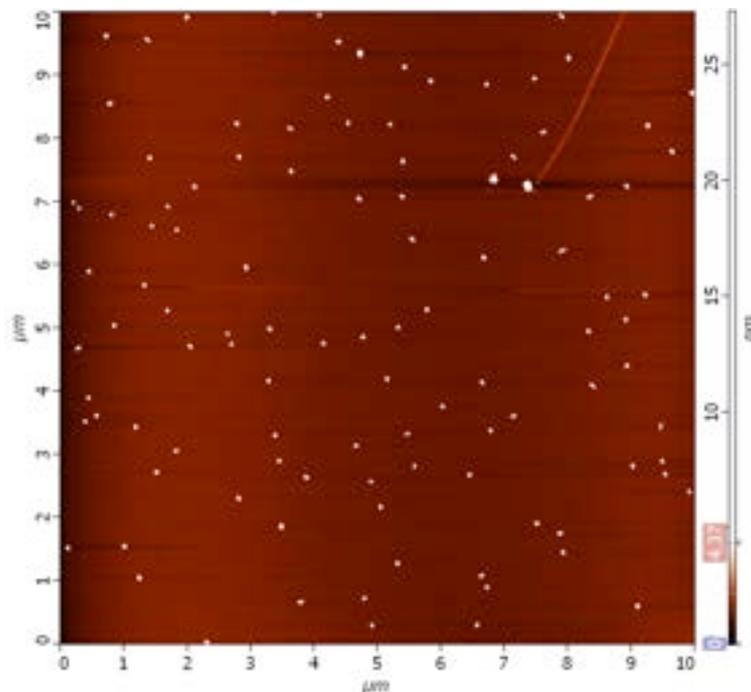
Dalle misure effettuate sul campo è possibile trarre le seguenti considerazioni:

- la combustione del polverino di carbone in impianti in scala pilota produce particolato con dimensioni che vanno da pochi nanometri a qualche micron
- la funzione di distribuzione in numero delle dimensioni delle polveri è multimodale con mode evidenti a 3nm, 20nm e 70nm
- l'abbondanza relativa delle mode della funzione di distribuzione dipende dalle condizioni di esercizio dell'impianto: la combustione in ossigeno riduce la formazione di particelle con diametro di 70nm ed aumenta quella di particelle con diametro di 3nm
- le polveri con dimensioni microniche hanno un elevato contenuto di incombusti e derivano da polverino parzialmente bruciato
- le polveri con dimensioni nanometriche hanno uno spettro di assorbimento simile a quello del carbonio organico nanometrico prodotto nella combustione ricca degli idrocarburi
- particelle di ossidi metallici sono presenti in tutto l'intervallo dimensionale
- le polveri nanometriche hanno una grossa affinità in acqua e sono parzialmente rimosse dalla condensazione dell'acqua di combustione.

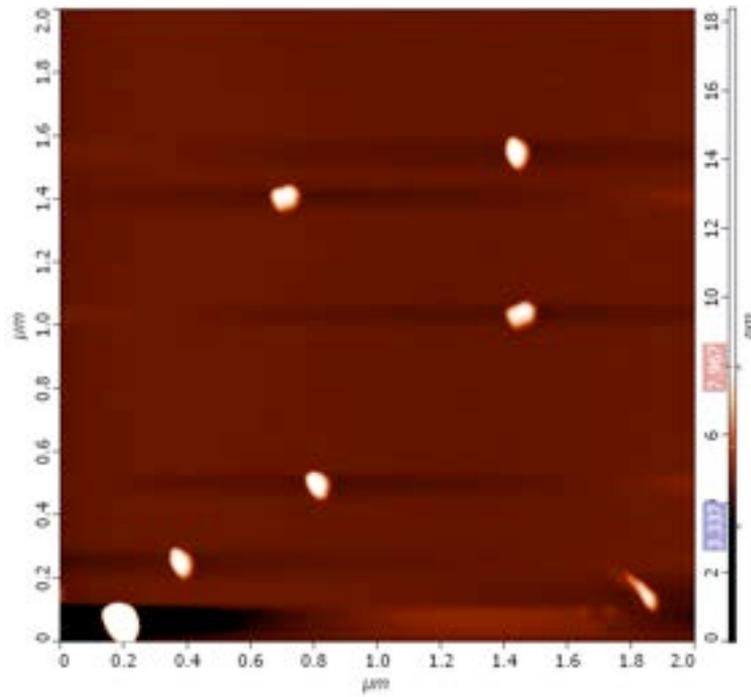
**Appendice: Immagini AFM dei campioni ottenuti sull'impianto di Livorno**



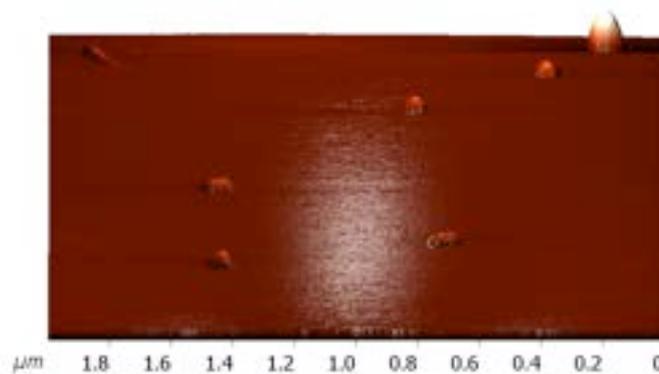
Combustione aria-polverino di carbone diluizione 50: particelle dell'ordine di 10 nm di altezza e decine di nm di diametro di base, moda funzione di distribuzione dei diametri a 50 nm con presenza di cristalli



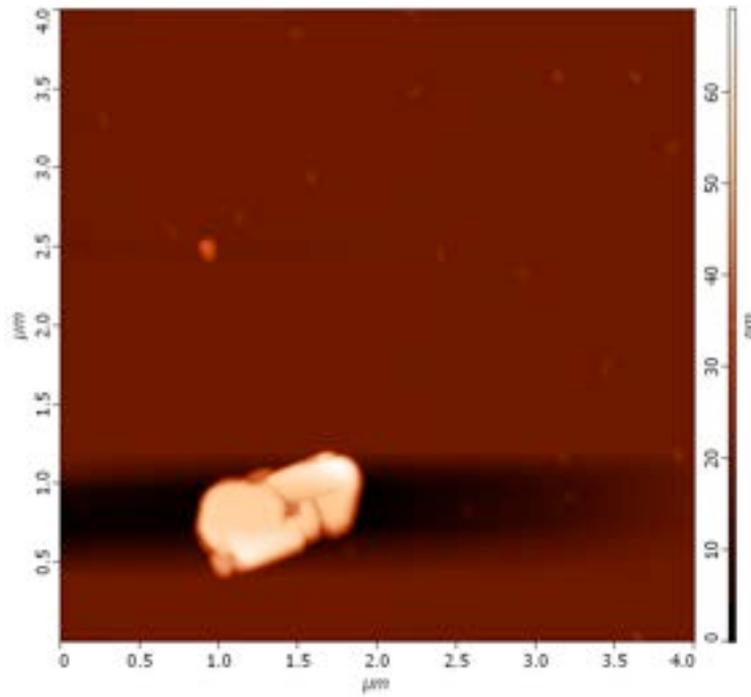
Combustione aria-polverino di carbone, diluizione 50: particelle dell'ordine di 10 nm di altezza e decine di nm di diametro di base, moda funzione di distribuzione dei diametri a 50 nm



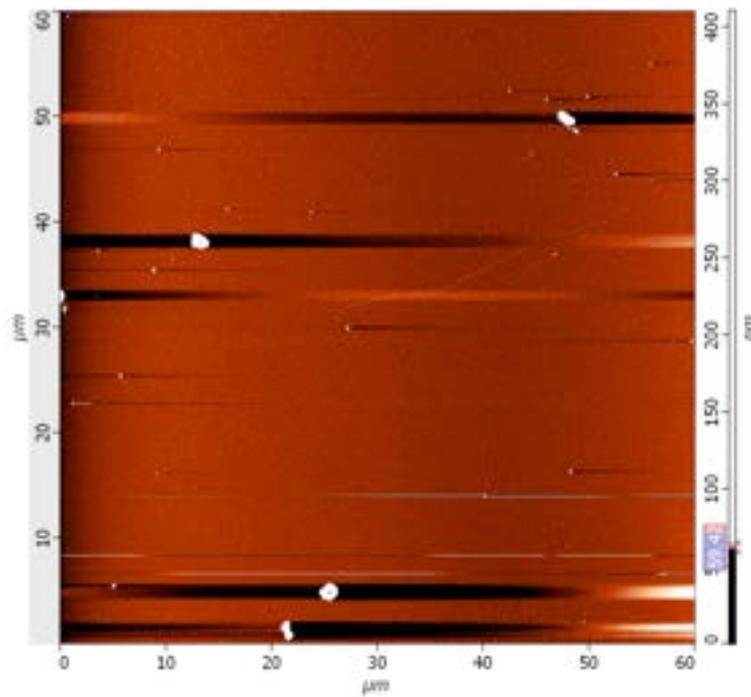
Combustione aria-polverino di carbone diluizione 50: particolare della figura precedente



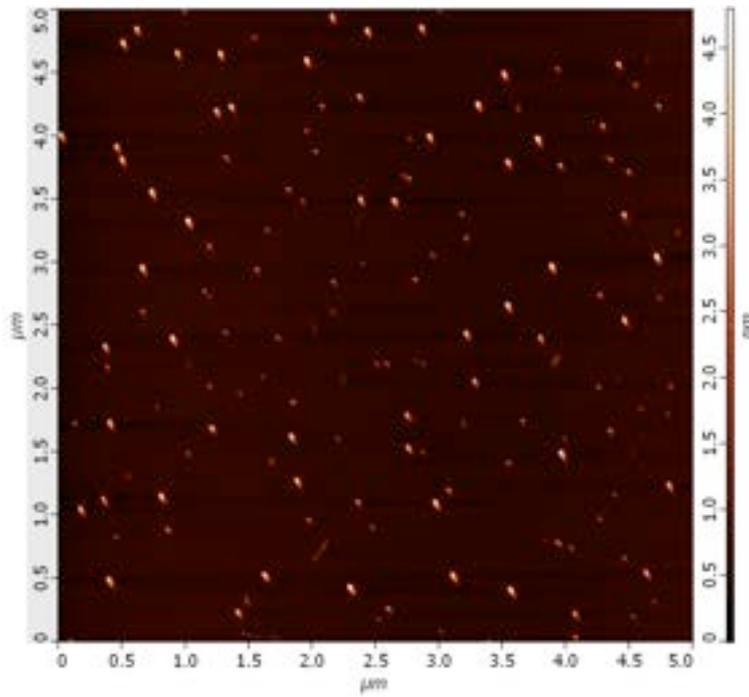
Combustione aria-polverino di carbone: immagine 3d della precedente



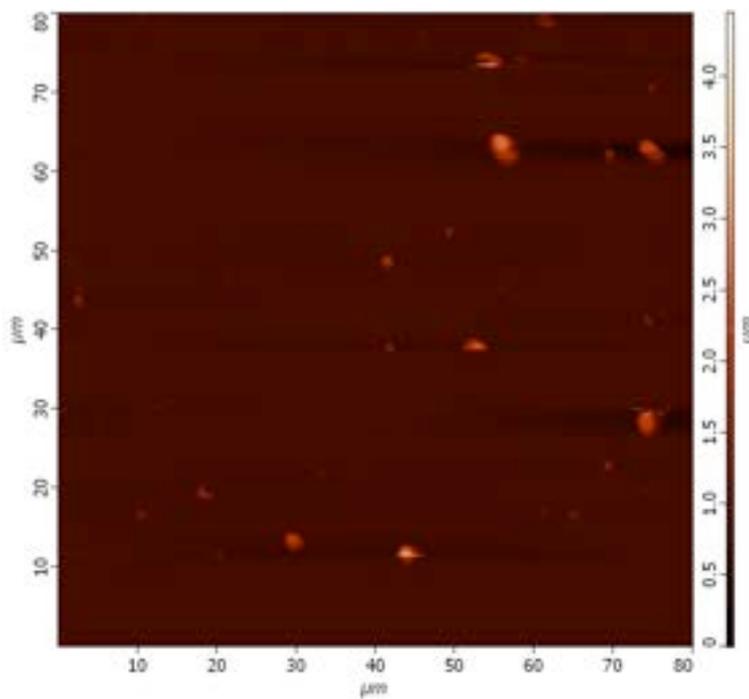
Combustione aria-polverino di carbone diluizione 50: particolare di 4 micron



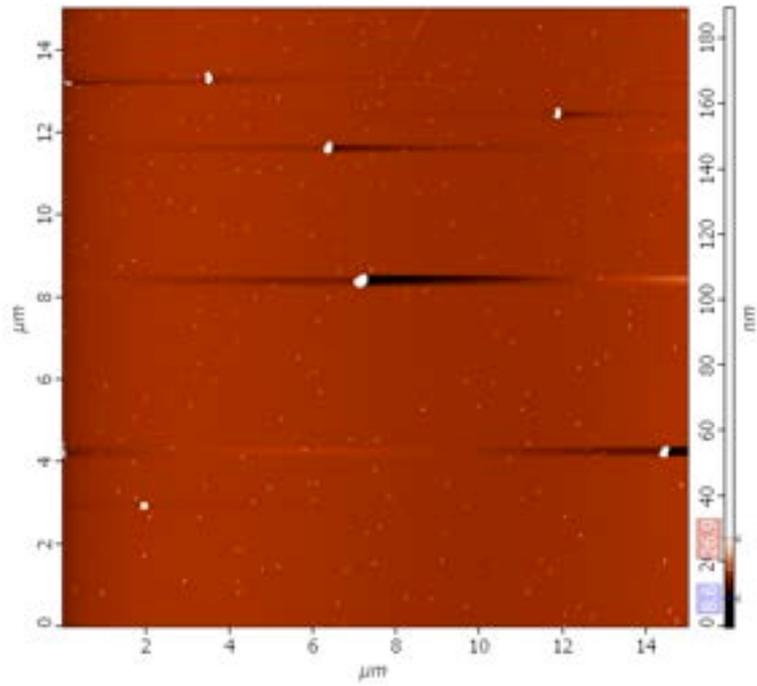
Combustione aria-polverino di carbone non diluito presente sulla linea a monte: particelle dell'ordine di 2-3 nm di altezza e decine di nm di diametro di base, presenza di cristalli



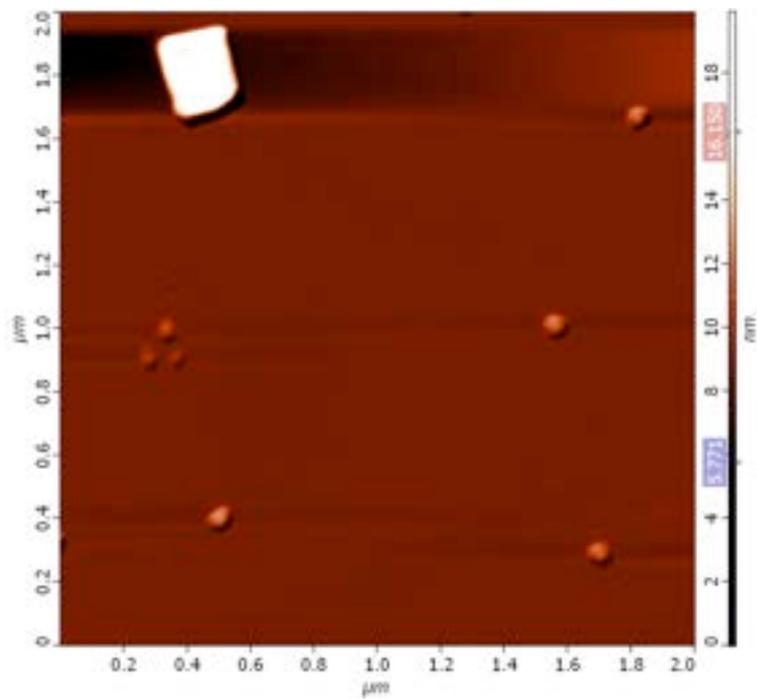
Combustione aria-polverino di carbone non diluito presente sulla linea a monte: particelle dell'ordine di 2-3 nm di altezza e decine di nm di diametro di base, forma allungata



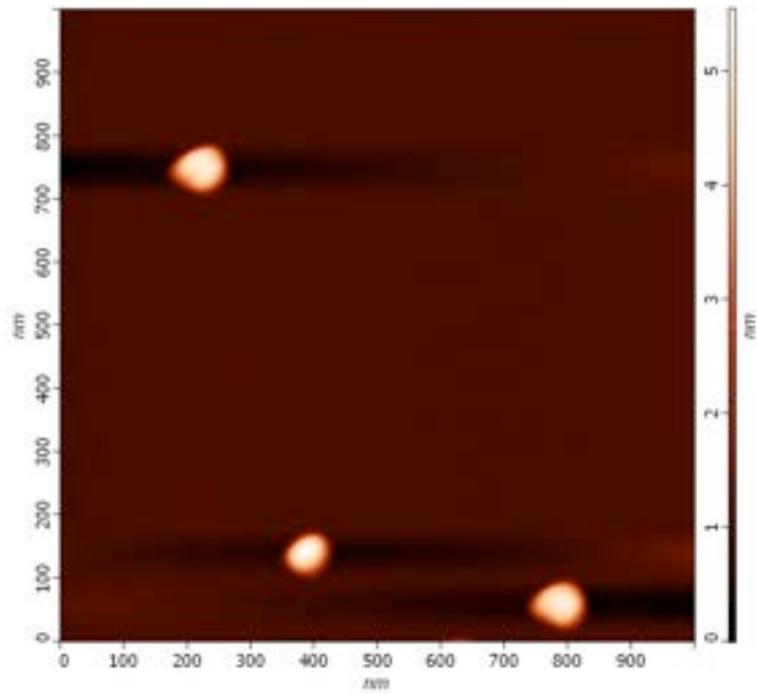
Oxy-combustion non diluito presente sulla linea a monte: migliore immagine che c'è. Diverse particelle della dimensione di micron



Oxy-combustion non diluito presente sulla linea a monte: particelle di una decina di nm di altezza con sporadiche particelle di centinaia di nm di altezza



Oxy-combustion non diluito presente sulla linea a monte: cristallo di una ventina di nm con particelle di qualche nm



Oxy-combustion non diluito presente sulla linea a monte: particolare delle particelle piccole