



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Strutture reattive locali relative a prodotti di
devolatilizzazione/gasificazione del polverino di carbone in un
bruciatore operante in condizione "flameless"

de Joannon M., Sabia P., Cavaliere A.

STRUTTURE REATTIVE LOCALI RELATIVE A PRODOTTI DI
DEVOLATILIZZAZIONE/GASIFICAZIONE DEL POLVERINO DI CARBONE IN UN
BRUCIATORE OPERANTE IN CONDIZIONE "FLAMELESS"

de Joannon M. (IRC-CNR), Sabia P. (IRC-CNR), Cavaliere A. (DIC-Università di Napoli)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: 2.2 – Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, cattura e sequestro della
CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

Strutture reattive locali relative a prodotti di devolatizzazione/gasificazione del polverino di carbone in un bruciatore operante in condizione "flameless"

de Joannon M.*, Sabia P.*, Cavaliere A*

**Istituto di Ricerche sulla Combustione-CNR-Napoli*

*** Dipartimento di Ingegneria Chimica-Università di Napoli*

Introduzione

La composizione della miscela combustibile reagente, derivante dalla gasificazione del polverino di carbone nella camera di combustione, dipende fortemente dalle condizioni operative. E' ben noto, infatti, che la temperatura e la composizione della corrente ossidante influenzano la percentuale relativa dei prodotti di gasificazione che, a loro volta, rappresentano il combustibile del processo ossidativo che avviene in fase omogenea.

Le particolari condizioni di funzionamento del sistema fanno in modo che l'ignizione dei gas è assicurata dalla elevata temperatura del flusso di gas riciclati contenente ossigeno ed un alto tenore di anidride carbonica ed acqua. Per l'esemplificazione delle strutture locali che si creano nelle zone di interesse il processo è stato schematizzato considerando una configurazione a getti contrapposti, messa in evidenza in figura 1, in cui i due getti sono alimentati in condizioni opportune. In particolare, i due flussi gassosi, l'uno contenente il combustibile e l'altro contenente il comburente, sono preriscaldati e/o diluiti in modo tale da ottenere differenti condizioni di alimentazione.

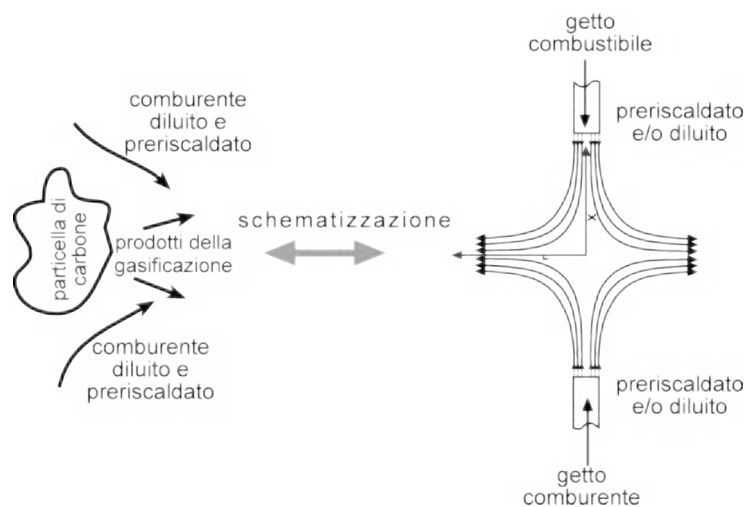


Fig.1: Schematizzazione delle zone reattive nel processo considerato

Facendo riferimento alla temperatura di preriscaldamento e alla diluizione di uno o entrambi i flussi, l'ignizione e la struttura reattiva che ne deriva è identificata in letteratura come Hot Diluted Diffusion Ignition (HDDI) (de Joannon et al., 2008).

In passato sono state caratterizzate le strutture reattive ottenute dalla ossidazione del metano, combustibile utilizzato come riferimento, in presenza di elevati livelli di diluizione (Cavaliere, de Joannon, 2008 e 2010). Lo studio di seguito presentato è stato quindi rivolto alla identificazione delle strutture derivanti dalla ossidazione di miscele combustibili che rappresentano tipicamente i prodotti della gasificazione, e quindi presenti in un bruciatore a polverino di carbone "flameless".

Come rappresentato in Fig. 1, è stato utilizzato un modello fisico del sistema che ne semplifica lo studio. In particolare, esso è stato schematizzato per mezzo di una configurazione costituita da due getti contrapposti, uno contenente il combustibile e l'altro il comburente alimentati ad una temperatura pari a T_{in} e T_o rispettivamente. Il sistema è rappresentato nella Fig. 2a nel caso standard in cui il comburente è costituito da aria ed il getto combustibile da una miscela CO/H₂ alimentati alla temperatura $T_{in}=T_o=300K$ ed una velocità v_o di 20 cm/s. In questo caso è stato scelto un rapporto CO/H₂ pari a circa 6.

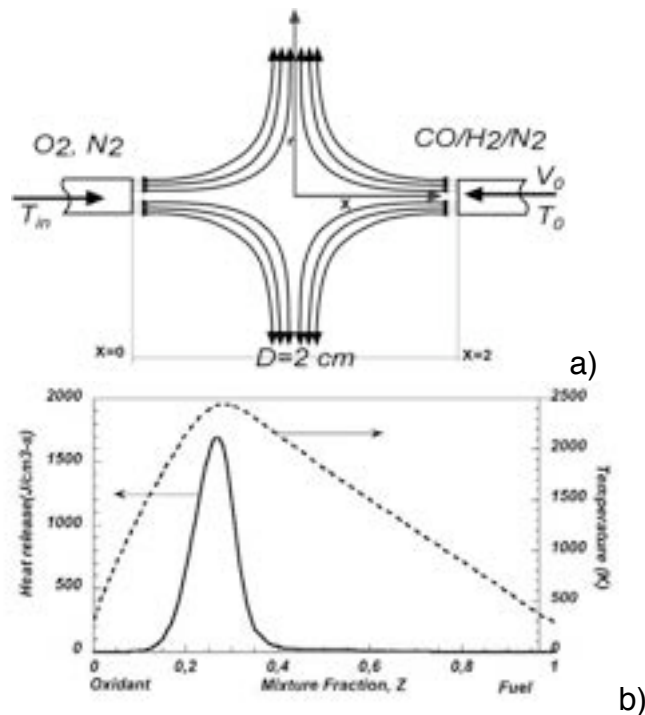


Fig. 2: (a) Schematizzazione di getti contrapposti profili relativi ottenuti in condizioni standard; (b) Profili di velocità di rilascio di calore e di calore in funzione della frazione di miscelamento Z .

Così come fatto per le configurazioni analizzate in passato, relative a condizioni di diluizione e/o preriscaldamento del combustibile e del comburente differenti, lo studio è stato affrontato utilizzando un approccio di tipo numerico. Utilizzando un codice di calcolo commerciale e modelli cinetici presenti in letteratura, è stata condotta una analisi dettagliata della dipendenza dell'ignizione e della relativa struttura reattiva che si stabilizza in funzione dei parametri operativi. In particolare sono stati valutati gli effetti della composizione dei flussi, della temperatura di preriscaldamento e della velocità sull'evoluzione del processo ossidativo. In particolare, il modello cinetico utilizzato è quello relativo alla

ossidazione di miscele CO/H₂, costituito da 37 reazioni e 14 specie, sviluppato al Politecnico di Milano (<http://creckmodeling.chem.polimi.it/kinetic.html>).

L'analisi delle strutture ossidative è stata effettuata valutando la velocità di rilascio di calore (H) e il profilo di temperatura che si ottengono in tale sistema in funzione della coordinata assiale. Una valutazione più significativa è ottenuta considerando i profili di tali grandezze nello strato di miscelamento, in funzione della frazione di miscelamento Z. In Fig. 2b sono quindi stati riportati tali profili ottenuti in condizioni standard in funzione della frazione di miscelamento Z. A partire da Z=0 e T_{in}=300K, la temperatura aumenta al crescere di Z fino a raggiungere un massimo di circa 2400K in corrispondenza di Z=Z_{st}=0,26. Per valori di Z maggiori del valore stechiometrico la temperatura decresce fino a raggiungere il valore della temperatura di alimentazione del combustibile per Z=1. La velocità di rilascio di calore H è nulla fino a Z circa uguale a 0,12, aumenta fino a raggiungere il valore massimo in corrispondenza di Z=Z_{st} per poi decrescere fino ad annullarsi per Z circa uguale a 0,45.

Condizioni di lavoro

E' stata effettuata una approfondita ricerca bibliografica per identificare le condizioni operative che possano rappresentare le condizioni locali in cui interagiscono la corrente ricircolata contenente il comburente ed gas combustibili formati durante la fase di devolatilizzazione/gasificazione del polverino di carbone. I principali parametri che sono stati valutati in questo studio sono rappresentati dalle possibili temperature presenti nella zona reattiva, le velocità relative tra combustibile e gas ricircolati che rappresentano il comburente e le composizioni delle due correnti considerate (Kurose et al., 2004). Sulla base delle indicazioni presenti in letteratura l'analisi numerica è stata condotta nelle condizioni riportate in Tab.1.

Rapporto molare CO/H ₂	85/15
Temperatura getto ossidante	300K a 1600K
Temperatura getto combustibile	300K e 700K
Pressione	10 bar
Velocità di alimentazione combustibile	da 20 a 70 m/s
Frazione volumetrica CO ₂ nel comburente	0- 0,65-0,9
Frazione volumetrica H ₂ O nel comburente	0-0,35
Diluizione combustibile	da 0 a 0,95
Diluizione comburente	da 0,79 a 0,98

Tab1.: Condizioni operative considerate nell'analisi numerica delle strutture reattive locali.

Dipendenza dalla temperatura di preriscaldamento del comburente.

In Fig. 3a e 3b sono stati riportati i profili di temperatura e di rilascio di calore in funzione di Z ottenuti in corrispondenza di $T_o=300K$, $v_o=20m/s$ in assenza di diluizione al variare della temperatura di preriscaldamento della corrente ossidante da T_{in} da 700 a 1600K. Dai profili riportati in Fig. 3a è possibile notare che da un incremento della temperatura iniziale del comburente di 900K corrisponde un aumento della massima temperatura raggiunta inferiore ai 500K. Tale limitato incremento di temperatura massima corrisponde anche ad una variazione della struttura reattiva che si stabilizza.

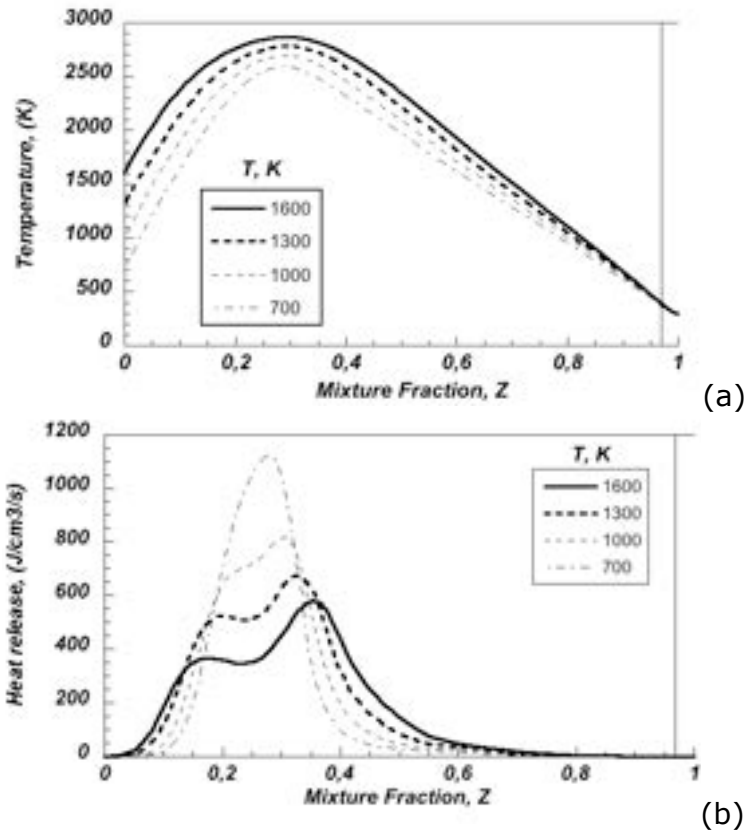


Fig. 3: Profili di temperatura (a) e di velocità di rilascio di calore (b) per $T_o=300K$ al variare della T_{in} .

In corrispondenza di $T_{in}=700K$ la velocità di rilascio di calore presenta un massimo assoluto in corrispondenza della frazione di miscelamento stechiometrica $Z_{st}=0,26$. All'aumentare della temperatura iniziale del comburente il profilo di velocità di rilascio di calore raggiunge un valore massimo inferiore rispetto al valore raggiunto a 700K che si verifica a Z di poco superiori allo Z_{st} . Inoltre esso presenta un secondo massimo relativo che diviene sempre più pronunciato all'aumentare di T_{in} , in corrispondenza una frazione di miscelamento inferiore a Z_{st} . Inoltre, nel suo complesso la zona di reazione interessa un intervallo di frazioni di miscelamento che aumenta all'aumentare di T_{in} . La struttura reattiva che presenta due massimi relativi è la tipica struttura che si stabilizza nel regime identificato con High Temperature Combustion nel caso della ossidazione del metano (de Joannon et al., 2009).

Dipendenza dalla velocità dei flussi.

In Fig.4 sono riportati i profili di rilascio di calore per una fissata temperatura al variare delle velocità dei flussi. E' possibile vedere che la zona di reazione mantiene la stessa struttura al variare della v_o , quindi la struttura di fiamma non dipende significativamente dalla velocità relativa dei due flussi. L'effetto dell'incremento della v_o nel campo delle velocità analizzate determina invece un aumento del valore massimo della velocità di rilascio di calore. Per $T_{in}=700K$ la velocità di rilascio di calore aumenta da $1100 J/cm^3/s$ a $3600 J/cm^3/s$ circa aumentando la velocità v_o da $20m/s$ a $70m/s$, a causa dell'incremento della potenza termica del sistema considerato. Come conseguenza anche il valore massimo della temperatura raggiunta aumenta all'aumentare della velocità di stiramento. Lo stesso comportamento si verifica per temperature iniziali maggiori. In corrispondenza di $T_{in}=1600K$, la struttura reattiva mantiene la sua forma con due massimi che si verificano a $Z < Z_{st}$ e $Z > Z_{st}$. aumentando la v_o da 20 a $70m/s$.

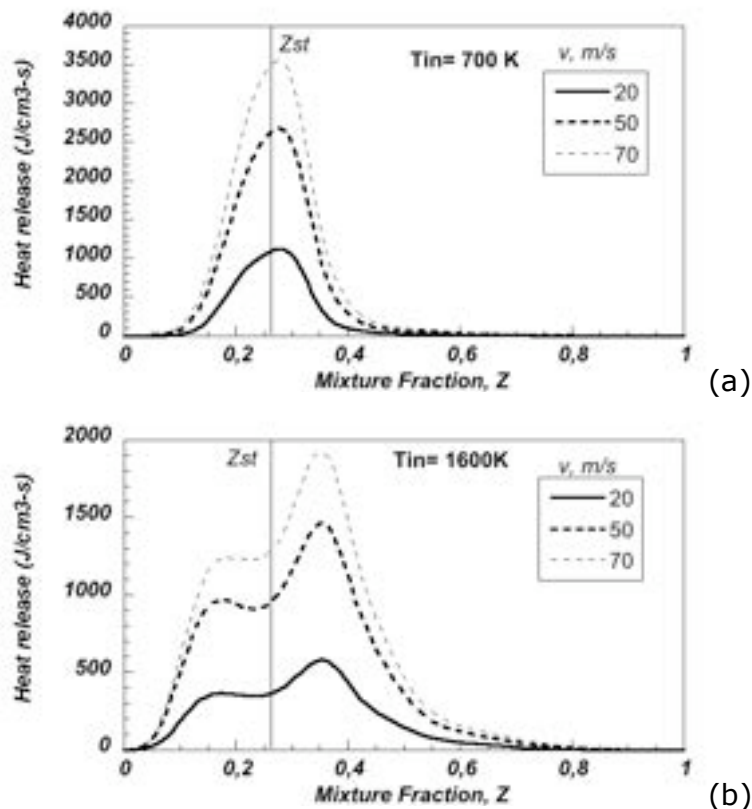


Fig.4: Profili di rilascio di calore ottenuti a $700K$ (a) ed a $1600K$ (b) al variare della velocità dei flussi.

Dipendenza dalla diluizione della miscela comburente.

Di particolare importanza è valutare l'effetto del livello di diluizione dei gas riciccolati sulle strutture reattive dei gas si formano localmente nel bruciatore a polverino di carbone. Nell'ambito dei sistemi rappresentativi della Hot Diluted Diffusion Ignition (HDDI) (de Joannon et al., 2009), in questo caso si fa riferimento ad una configurazione che in letteratura è identificata come Hot Oxidant Diluted Oxidant (HODO). In Fig 5 sono stati riportati i profili di velocità di rilascio di calore ottenuti a $v_o=20m/s$ per un valore di $T_{in}=1600K$ ed un valore di $T_o=300K$ al variare della diluizione della corrente comburente. In particolare il

livello di diluizione è stato variato dal 79%, corrispondente alla diluizione dell'aria fino al 98%. In tali computazioni il diluente considerato è l'azoto. Come è ben noto (Cavaliere e de Joannon 2010), all'aumentare del livello di diluizione del comburente la Z_{st} si sposta verso valori inferiori. In particolare, in queste condizioni il valore di Z_{st} passa da 0,26 a 0,033 facendo variare la diluizione da 79% al 98%. Il profilo riportato per un livello di diluizione del 79% coincide con quello descritto in Fig.3. Esso presenta due massimi a cavallo della frazione di miscelamento stechiometrica e si estende su un ampio campo di frazione di miscelamento che va da 0,05 a 0,7. In corrispondenza dell'85% di diluizione, il profilo di rilascio di calore presenta nuovamente un solo massimo, sebbene esso mostra una spalla che ricorda la presenza del secondo massimo rilevata nei profili ottenuti in condizioni non diluite. Inoltre, il massimo si sposta verso frazioni di miscelamento più basse e si verifica, ancora una volta, in corrispondenza di valori di poco superiori della frazione di miscelamento stechiometrica che in questo caso è pari a 0,2. Per una diluizione del comburente pari al 90% il profilo mostra un massimo assoluto in corrispondenza di $Z=Z_{st}=0,15$ maggiore di quello ottenuto per valori della diluizione inferiori, sebbene l'estensione dell'intervallo della frazione di miscelamento interessata al processo ossidativo si riduce. Ulteriori aumenti della diluizione della corrente ossidante determinano una riduzione del valore massimo raggiunto dalla velocità di rilascio di calore. A tale riduzione si accompagna anche un restringimento dell'intervallo di Z in corrispondenza del quale avviene il processo reattivo. Gli stessi comportamenti sono stati rilevati per valori della T_{in} differenti.

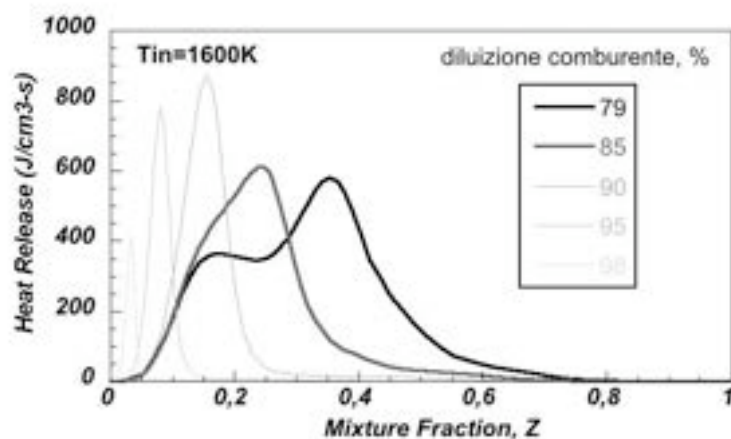


Fig. 5: Profili di rilascio di calore ottenuti a $T_{in}=1600K$ al variare della diluizione del sistema

Dipendenza dalla diluizione della miscela combustibile.

Per valutare l'effetto della diluizione del combustibile, per semplicità è stata scelta una condizione studiata per le condizioni HODO. A partire da tale condizione è stato variato il livello di diluizione del combustibile dallo 0% fino ad un valore dell'95%. In particolare è stata scelta la condizione HODO relativa a $T_{in}=1600K$ ed una diluizione del comburente pari al 90%. La diluizione del combustibile nell'intervallo considerato determina una variazione della frazione di miscelamento da 0,15 a 0,79. In Fig. 6 sono stati riportati i profili di rilascio di calore ottenuti per diluizioni del combustibile da 0 all'80%. E' possibile vedere che la struttura reattiva non cambia sostanzialmente nella forma ma all'aumentare della diluizione si sposta verso frazioni di miscelamento più alte,

così come accade per il valore di Z_{st} . Anche in questo caso, Z_{st} coincide con il valore di Z in corrispondenza del quale si rileva la massima velocità di rilascio di calore.

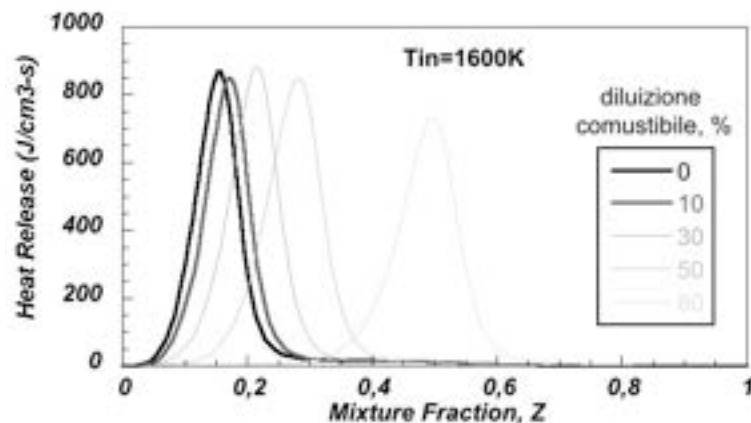


Fig. 6: Profili di rilascio di calore ottenuti a $T_{in}=1600K$ al variare della diluizione del combustibile da 0% a 80%.

I profili di temperatura relativi ai profili di velocità di rilascio di calore di Fig. 6 sono stati riportati in Fig.7. Anche in questo caso è possibile vedere che il massimo della temperatura coincide con il massimo della velocità di rilascio di calore e quindi si sposta a Z maggiori all'aumentare della diluizione.

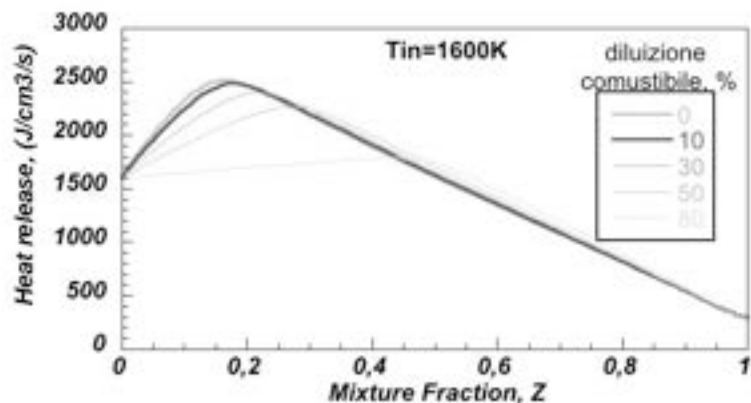


Fig. 7: Profili di temperatura ottenuti a $T_{in}=1600K$ al variare della diluizione del combustibile da 0% a 80%.

In Fig. 8 sono stati riportati i profili di rilascio di calore ottenuti per una diluizione del combustibile maggiore, pari al 90 e 95%. Ancora una volta il profilo ottenuto per una diluizione pari al 90% mostra il tipico andamento dei profili riportati in Fig. 6, presentando un massimo in corrispondenza di $Z=Z_{st}=0,66$. Un ulteriore incremento di diluizione al 95% determina un comportamento sostanzialmente differente del sistema reattivo. Infatti, sebbene il valore di Z_{st} continui ad aumentare fino a 0,8, il massimo del profilo di velocità di rilascio presenta un massimo a $Z=0,35$. Così come dimostrato in studi effettuati in passato sul metano (Cavaliere e de Joannon, 2010), nelle condizioni rappresentative di una configurazione Hot Oxidant Diluted Fuel si verifica la non correlazione dei massimi della velocità di rilascio e la frazione di miscelamento stechiometrica. La non correlazione tra occorrenza del valore massimo e Z_{st} è accompagnata da una estensione dell'intervallo di Z interessato al processo reattivo.

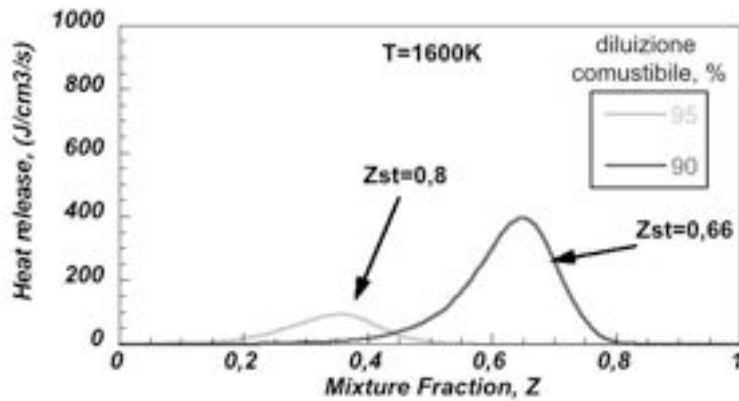


Fig. 8: Profili di rilascio di calore ottenuti a $T_{in}=1600K$ per una diluizione del combustibile pari al 90% e 95%.

In Fig. 9 sono riportati i due profili di temperatura corrispondenti ai profili di rilascio di calore di Fig.8. Come è facile rilevare, all'aumentare della diluizione, anche il massimo del profilo di temperatura si sposta seguendo il profilo di rilascio di calore, e quindi a Z più bassi. Esso risulta molto prossimo al profilo iniziale di temperatura.

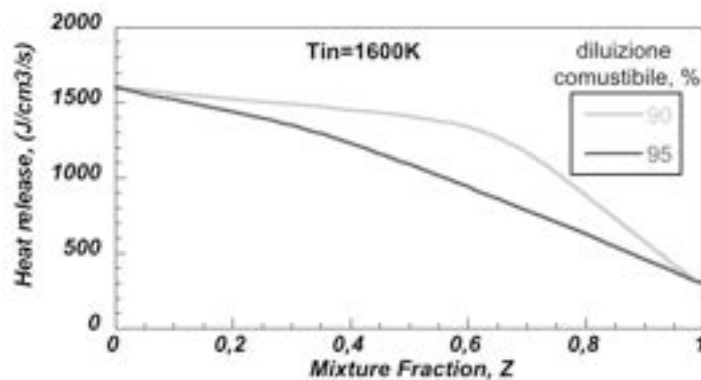


Fig. 9: Profili di temperatura ottenuti a $T_{in}=1600K$ per una diluizione del combustibile pari al 90% e 95%.

Effetto del preriscaldamento della miscela combustibile

Nella zona di reazione di un bruciatore a polverino di carbone, il combustibile gassoso formatosi dai processi di devolatilizzazione e gasificazione si trova a una temperatura maggiore di 300K. Esso si troverà infatti ad una temperatura almeno prossima alle temperature in corrispondenza delle quali avvengono i processi durante i quali esso stesso è formato. Per questo motivo è importante andare ad analizzare anche l'effetto della temperatura di preriscaldamento del combustibile sull'intera struttura di fiamma.

In Fig. 10 sono stati riportati i profili di rilascio di calore ottenuti variando la temperatura di alimentazione del combustibile da 300K a 700K per una diluizione pari al 90% ed al 95%. Come è possibile aspettarsi, l'incremento della temperatura del combustibile, incrementando l'entalpia sensibile del sistema, determina una riduzione della entità dello spostamento tra il massimo del profilo di rilascio di calore e il valore dello Z_{st} . Infatti, il profilo relativo ad una condizione in cui il combustibile è preriscaldato a 700K e diluito al 95% presenta un massimo in corrispondenza di una frazione di miscelamento pari a circa $Z=0,6$,

inferiore al valore di $Z_{st}=0,8$ ma maggiore del valore in corrispondenza del quale si verifica il massimo per $T_0=300K$.

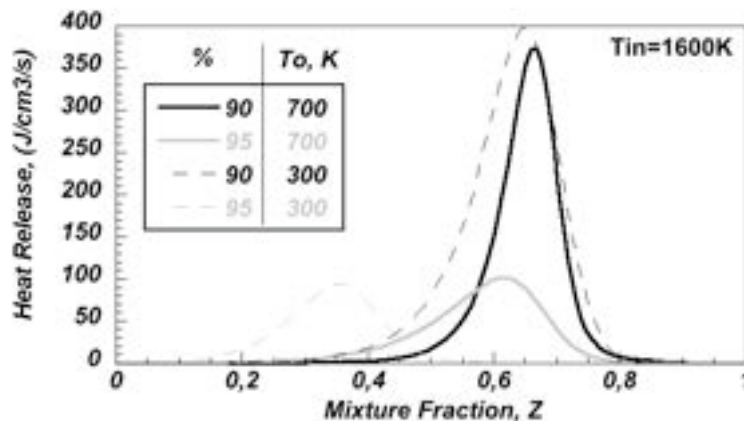


Fig. 10: Profili di rilascio di calore ottenuti a $T_{in}=1600K$ per una diluizione del combustibile pari al 90% e 95% per $T_0=300K$ e $T_0=700K$.

Effetto della presenza di acqua e anidride carbonica nei gas riciccolati.

In un bruciatore che lavora in condizioni di ossicombustione, la miscela di gas riciccolati è costituita principalmente da anidride carbonica ed acqua. Tali composti possono influenzare in modo non trascurabile la cinetica del processo perché intervengono in modo attivo nelle reazioni sia come terzo corpo sia come reagenti. E' quindi significativo studiare l'effetto della CO_2 e dell' H_2O sulle strutture reattive che si stabilizzano nelle condizioni di interesse, per rilevare eventuali comportamenti notevoli derivanti dalla presenza di tali diluenti.

A partire dalle condizioni di preriscaldamento di entrambe le correnti ($T_{in}=1600K$, $T_0=700K$) e di elevata diluizione, sono stati confrontati i profili di velocità di rilascio di calore ottenuti utilizzando come diluente della corrente ossidante l'anidride carbonica con quelli ottenuti utilizzando come diluente N_2 . In particolare in Fig. 11 sono confrontati i profili calcolati per una diluizione del combustibile pari a 90% e 95%.

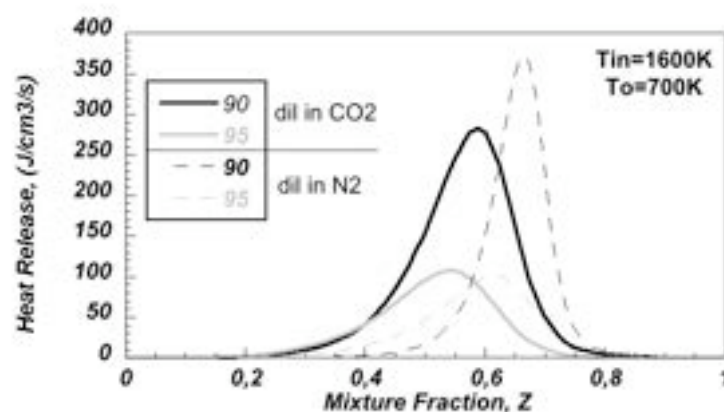


Fig. 11: Profili di rilascio di calore ottenuti a $T_{in}=1600K$ e $T_0=700K$ per una diluizione del combustibile pari al 90% e 95% realizzata con N_2 e CO_2 .

La presenza di CO_2 non modifica in modo sostanziale la posizione dei massimi relativamente al valore della frazione di miscelamento stechiometrica. Infatti, sebbene i profili ottenuti utilizzando CO_2 risultano spostati verso frazioni di miscelamento inferiori, la Z_{st} ottenuta in tali condizioni risulta inferiore per lo stesso livello di diluizione. Per una diluizione del combustibile pari al 90%, essa passa, infatti, da 0,66 a 0,56 cambiando il diluente da N_2 a CO_2 . Analogamente, per una diluizione del 95% Z_{st} varia da 0,8 a 0,72. Inoltre, l'utilizzo della CO_2 come diluente determina un'estensione dell'intervallo della frazione di miscelamento in corrispondenza del quale si verifica il processo reattivo.

Nella Fig. 12 sono stati confrontati i profili di rilascio di calore ottenuti utilizzando come diluente la CO_2 ovvero una miscela costituita dal 65% di CO_2 e 35% di H_2O . Anche in questo caso la Z_{st} varia da 0,56 a 0,61 cambiando il diluente da CO_2 alla miscela $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ per una diluizione pari al 90%. Per una diluizione pari al 95% invece la Z_{st} varia da 0,72 a 0,76. Questo significa che con l'utilizzo dell'acqua come diluente lo spostamento della occorrenza del massimo del profilo di rilascio di calore rispetto alla Z_{st} è maggiore rispetto al caso in cui si utilizza la sola anidride carbonica. E' interessante sottolineare che le variazioni dei profili di rilascio di calore sono verosimilmente da attribuire sia a effetti termici sia ad effetti cinetici. Infatti, sebbene ci sia una variazione dei profili stessi, il valore massimo della temperatura raggiunto è all'incirca lo stesso.

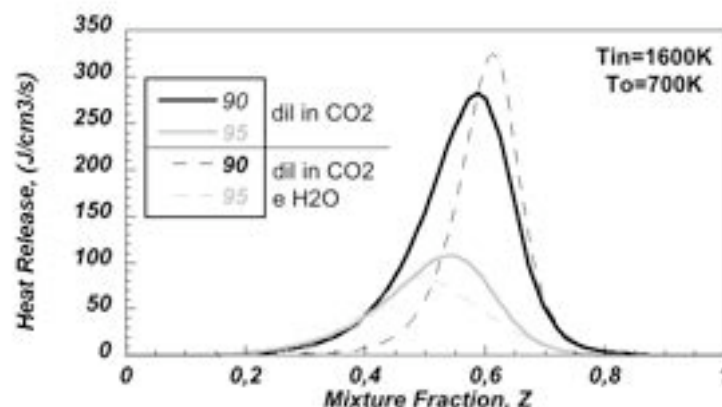


Fig. 12: Profili di rilascio di calore ottenuti a $T_{in}=1600\text{K}$ e $T_o=700\text{K}$ per una diluizione del combustibile pari al 90% e 95% realizzata con CO_2 e $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (65/35)

Conclusioni

Le strutture reattive che si stabilizzano utilizzando come combustibile miscele di CO/H_2 nelle condizioni analizzate in questo lavoro sono relativamente semplici rispetto alle strutture che tipicamente si rilevano nelle condizioni in cui il combustibile è costituito da un idrocarburo. Tale semplicità è legata a sua volta, dalla relativa semplicità dei percorsi cinetici che interessano l'ossidazione del syngas rispetto a quelli relativi agli idrocarburi (de Joannon et al. 2009). In tutte le condizioni analizzate le strutture ottenute sono piuttosto uniformi, con qualche eccezione riscontrata per condizioni di lavoro tipiche della High Temperature Combustion. Tali disuniformità sono determinate dall'incremento delle velocità di reazione relative al sistema H_2/O_2 con la temperatura.

Sono state individuate, inoltre, le dipendenze delle strutture reattive dai parametri considerati quali temperatura, velocità, diluizione e composizione del diluente. E' stato visto che la velocità dei flussi non determina un drastico cambiamento della struttura reattiva, ma solo una variazione del valore massimo

della velocità di rilascio di calore. Quest'ultimo si trova in corrispondenza del valore della frazione di miscelamento stechiometrica in tutte le condizioni tipiche della configurazione HODO. Nella configurazione in cui anche il combustibile è diluito, si rileva uno spostamento tra la Z corrispondente al massimo della velocità di rilascio di calore e la Z_{st} , tipico delle strutture HDDI. Tale spostamento si verifica per valori della diluizione del combustibile maggiori del 90% ed è influenzato dalla temperatura di preriscaldamento del combustibile. Anche la composizione della miscela comburente influenza tale spostamento. In particolare, la presenza di H_2O e CO_2 ritarda ovvero riduce l'entità dello spostamento.

Bibliografia

A. Cavaliere, M. de Joannon, Report Ricerca di Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Report RdS/2010/33, 2010.

A. Cavaliere, M. de Joannon, Report Ricerca di Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Report RSE/2009/106, 2008.

M. de Joannon, Sabia, P , Sorrentino , G , Cavaliere, A, Proceedings of the Combustion Institute 2 (2008) 3147-3154

R. Kurose, H. Maniko, A., Suzuki, Fuel (2004) 83, 693-703.