

**ENEA**

Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## **RICERCA SISTEMA ELETTRICO**

# **Modelli avanzati di combustione del carbone e della produzione di inquinanti Simulazioni CFD del reattore ISOTHERM-ITEA alimentato con carbone Sulcis**

**A. Di Nardo, G. Calchetti, S. Giammartini, C. Mongiello, M. Rufoloni**





Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Modelli avanzati di combustione del carbone e della produzione di  
inquinanti

Simulazioni CFD del reattore ISOTHERM-ITEA alimentato con  
carbone Sulcis

*A. Di Nardo, G. Calchetti, S. Giannardini, C. Mongiello, M. Rufoloni*

MODELLI AVANZATI DI COMBUSTIONE DEL CARBONE E DELLA PRODUZIONE DI INQUINANTI  
SIMULAZIONI CFD DEL REATTORE ISOTHERM-ITEA ALIMENTATO CON CARBONE SULCIS

A. Di Nardo, G. Calchetti, S. Giammartini, C. Mongiello, M. Rufoloni (ENEA)

Aprile 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative per migliorare i rendimenti di conversione delle centrali a polverino di carbone - Sviluppo di un sistema di combustione di tipo "flameless" per impianti di produzione di elettricità con ridottissimi livelli di emissione di inquinanti e CO<sub>2</sub>

Responsabile Tema: Stefano Giammartini, ENEA

## Sommario

Nel presente rapporto tecnico vengono descritti modelli per la combustione di carbone e della produzione di Ossidi di Azoto ed Ossidi di Zolfo prodotti durante il processo di combustione stesso. Ci siamo focalizzati sul carbone Sulcis che, come è noto, è caratterizzato da un elevato tenore di zolfo e ceneri. Le simulazioni CFD, effettuate mediante il codice Fluent, hanno permesso di individuare alcune caratteristiche importanti del processo di combustione, con particolare riguardo proprio alla produzione di inquinanti.

# INDICE

<b>1. Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>2. Il carbone del Sulcis</b>	<b>6</b>
<b>3. Mild Combustion</b>	<b>8</b>
<b>4. Modellazione numerica</b>	<b>15</b>
<b>5. Calcolo degli ossidi di zolfo</b>	<b>22</b>
<b>6. Calcolo degli ossidi di azoto</b>	<b>26</b>
<b>7. Simulazioni</b>	<b>37</b>
<b>8. Bibliografia</b>	<b>47</b>

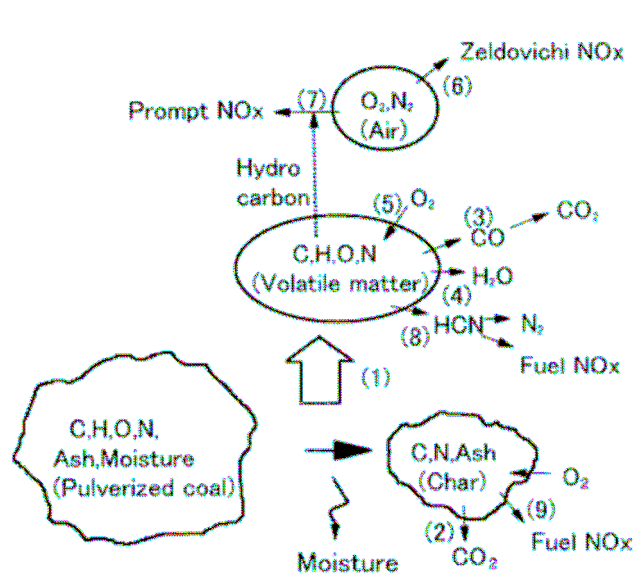
# 1. INTRODUZIONE

Il carbone costituisce il 27% dell'energia primaria utilizzata ed è responsabile del 34% dell'elettricità prodotta, molta della quale deriva dalla combustione di polverino di carbone. È chiaro quindi che il carbone costituisce una risorsa energetica vitale da utilizzare in maniera giudiziosa per rispondere alle esigenze future. Nello stesso tempo le normative ambientali stanno diventando sempre più stringenti, spingendo verso soluzioni ingegneristiche efficienti che riescano ad utilizzare combustibili di pregio modesto ma economici.

L'utilizzo della simulazione numerica CFD per studiare la combustione del carbone è diventato uno strumento importante nell'ambito della progettazione, ma diventa sempre più necessario disporre di modelli che diano risultati realistici, piuttosto che previsioni qualitative. L'uso di codici CFD che inglobino modelli avanzati e dettagliati per la devolatilizzazione, la combustione dei volatili e del char può rispondere a tale esigenza. Fino a pochi anni fa si è fatto largo uso di modelli semplificati a causa delle ridotte risorse computazionali e per la mancanza di una completa comprensione del processo di combustione. La disponibilità di computer sempre più potenti e le ampie conoscenze sviluppate relativamente ai processi chimico-fisico coinvolti, consentono notevoli sofisticazioni dei modelli adottati.

La combustione del carbone avviene in quattro ben definiti step:

1. riscaldamento
2. devolatilizzazione
3. combustione dei volatili
4. combustione del char



**Figura 1.** La combustione del carbone.

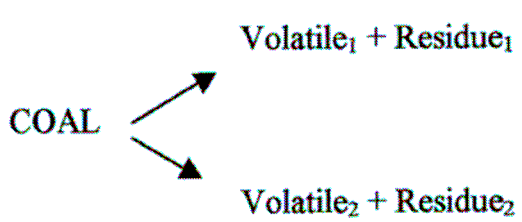
Il riscaldamento della particella di carbone man mano che attraversa la fiamma è un aspetto abbastanza semplice del processo di combustione. Sfortunatamente esistono difficoltà nel definire quantitativamente la trasmissione del calore sia per convezione che per irraggiamento ed in aggiunta nel determinare il calore specifico della particella. D'altra parte il tasso di riscaldamento determina la natura e la quantità dei prodotti volatili e del char stesso. È chiaro che occorre conoscere poi la traiettoria delle particelle e la distribuzione di temperatura del dominio da esse attraversato. Solitamente si assume che le particelle siano sferiche, che non subiscano frammentazione e che non ci sia interazione tra di esse dal punto di vista del moto. Il processo di

devolatilizzazione ed il conseguente trasferimento di massa interferisce certamente con la trasmissione del calore particella-gas. Il rapido efflusso di volatili comporta un decremento della temperatura nelle sue immediate vicinanze, creando un campo di velocità radiale uscente dalla particella. Tutto ciò rallenta ed ostacola il riscaldamento della particella. La devolatilizzazione è poi certamente un processo non completamente omogeneo, dato che il materiale volatile viene emesso in maniera disuniforme dalla superficie a velocità dell'ordine di 1m/s.

Allo scopo di ottenere risultati realistici è imperativo che i parametri di devolatilizzazione siano fissati accuratamente in funzione del tipo di carbone. I modelli di devolatilizzazione esistenti sono essenzialmente di due tipi [1]. In un caso il tasso di rilascio dei componenti volatili è espresso secondo una legge tipo Arrhenius, caratterizzata dall'energia di attivazione E e dal fattore di frequenza A, che lega la perdita di peso della particella con la temperatura. Ne esistono due varianti: single step e multiple step. Mentre il primo possiede un solo set di parametri che descrivono la reazione:



Il secondo considera due reazioni competitive e due set di parametri:



allo scopo di inglobare l'effetto della velocità di riscaldamento. Un terzo approccio, noto come distributed-activation energy, consiste nel considerare il fenomeno come un insieme infinito di reazioni elementari, introducendo un terzo parametro che è la deviazione standard dell'energia di attivazione.

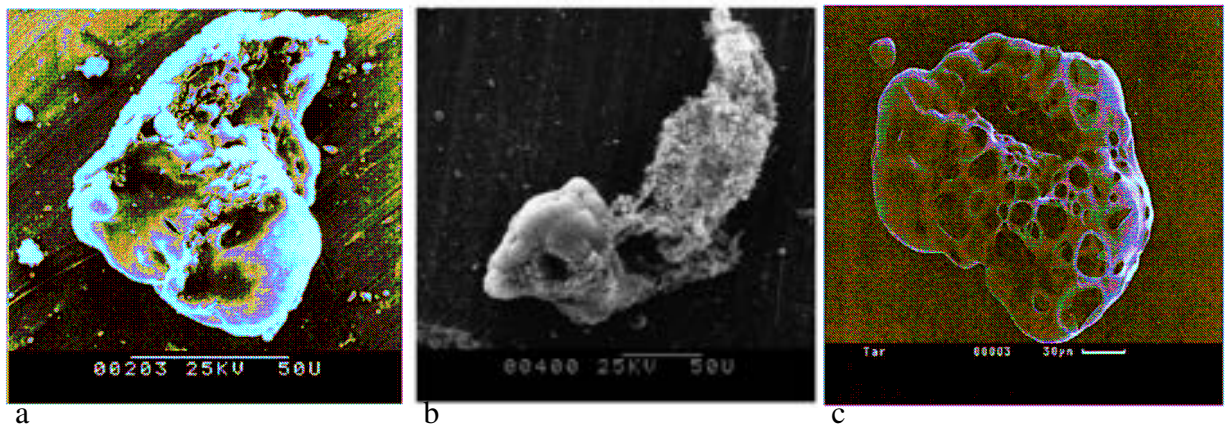
Una seconda classe di modelli si basa sulla descrizione fisico-chimica della struttura del carbone e del processo che esso subisce durante il riscaldamento e la pirolisi. In tal caso generalmente tali modelli sono implementati in software specifici che possono essere utilizzati come pre-processor e rappresentano certamente il modo migliore di trattare il fenomeno. Per questo motivo esiste una crescente attenzione verso il loro utilizzo.

Tra questi i più diffusi sono FG-DVC, FLASHCHAIN e CPD [2]. Essenzialmente predicono il tasso di devolatilizzazione e la composizione delle specie per ogni tipo di carbone. Tali modelli hanno diversi elementi in comune anche se i risultati possono essere anche abbastanza differenti per lo stesso tipo di carbone.

La combustione del char è controllata da un complesso accoppiamento tra fenomeni di trasporto intorno ed all'interno della particella con fenomeni chimici. Anche i modelli di combustione del char possono essere classificati come modelli globali o intrinseci. I primi sono largamente utilizzati nei problemi ingegneristici e nell'ambito della simulazione per la loro semplicità, anche se ciò limita l'accuratezza dei risultati. Una maggiore affidabilità si può ottenere dai modelli che considerano dettagliatamente gli effetti di cinetica intrinseca e diffusione nella particella.

Ci sono due modelli utilizzati in pratica: il modello di Baum e Street [3], basato su di una energia di attivazione apparente ed il modello di Smith e Field [4, 5], basato sulla reattività intrinseca. Il primo

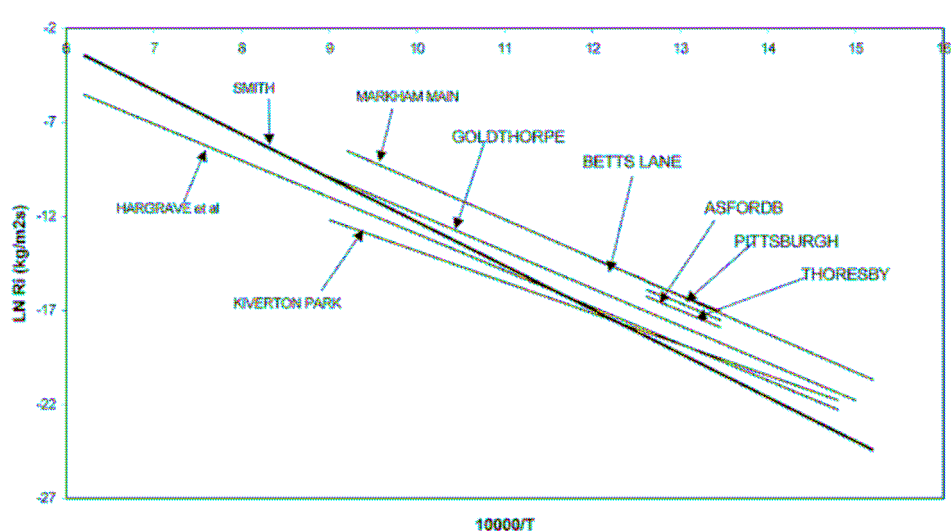
assume che il tasso di reazione superficiale sia determinato dalla cinetica chimica e dal tasso di diffusione.



**Figura 2.** a) Devolatilizzazione. b) Eiezione dei componenti volatili. c) Primi stadi della combustione del char [6].

Pure il secondo assume che il tasso di reazione superficiale sia governato dal tasso di diffusione e dal tasso di reazione chimica, ma quest'ultimo è calcolato esplicitamente in termini della diffusione nei pori e della chimica intrinseca, cioè quella relativa al tasso di reazione sulle pareti dei pori stessi. Il modello di Baum e Street richiede la conoscenza del fattore pre-esponenziale e dell'energia di attivazione che sono differenti per ciascun tipo di carbone, mentre nel modello di Smith e Field tali valori si possono considerare universali, come è evidente dalla figura 3 [1].

Altri problemi restano però e sono legati all'incertezza sulla morfologia della particella, la sua composizione esatta e l'effetto delle ceneri. Tali difficoltà risiedono nella predizione della superficie iniziale, della porosità, della dimensione media dei pori e nella quantità e distribuzione delle ceneri nel char, e che rappresentano importanti fattori nel processo di ossidazione.



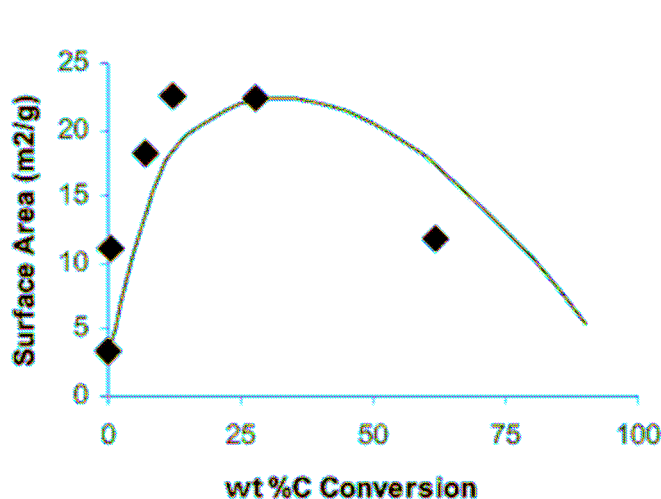
**Figura 3.** Reattività intrinseca del char [1].

Dal punto di vista sperimentale la combustione del carbone può essere studiata con sistemi tipo DTF (drop tube fornace) o HTWM (heated wire mesh). Per determinare la reattività invece si possono condurre misure in TGA misurando direttamente la perdita di massa del carbone. La struttura superficiale, la dimensione dei pori e la densità del carbone possono essere misurate

sostanzialmente con i metodi, N<sub>2</sub> Brunauer-Emmett-Teller (BET) e CO<sub>2</sub> DP adsorption isotherms [4, 7], che si basano sull'assorbimento di questi gas nelle particelle.

Siccome la combustione del char è legata all'area esterna della particella ed alla sua evoluzione, è necessario poter valutare l'area iniziale. In figura è riportato l'andamento della superficie iniziale in funzione del contenuto di carbonio. È possibile correlare tali dati e disporre quindi di relazioni che restituiscano direttamente il valore dell'area iniziale.

Sebbene sia solito considerare costante la dimensione dei pori, in realtà ciò non è vero. Si vede infatti che durante il burnout tale dimensione all'inizio cresce rapidamente per poi diminuire gradualmente (fig. 4 [1]). Per valutare correttamente il tasso di combustione del char è necessario disporre di modelli che descrivano gli effetti di variazione della sua struttura [8].



**Figura 4.** Area superficiale in funzione della percentuale di carbonio convertito [1].

Solitamente i componenti volatili sono rappresentati da una specie singola, tipicamente propano, per il quale si assume che il tasso di combustione sia controllato dal miscelamento con la specie ossidante. In termini di stechiometria, ignizione e temperatura di fiamma ciò può portare a delle inaccuratezze. Sarebbe necessario pertanto rappresentare i volatili in modo più realistico, includendo il tar, paraffine ed olefine. Un'altra tecnica consiste nel rappresentare le specie volatili come una specie singola del tipo C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, dove il rapporto x:y:z è quello derivante dall'analisi elementare dei volatili [7]. Noto il potere calorifico dei volatili, ottenuto per differenza tra quello del carbone e del char, e scritta la reazione di combustione complessiva, è possibile risalire all'entalpia di formazione della specie così definita.

## 2. IL CARBONE DEL SULCIS

Il carbone, un combustibile solido naturale, è costituito oltre che da carbonio puro, da una vasta quantità di idrocarburi, composti minerali ed acqua. A causa di questa sua natura eterogenea, la sua combustione, risulta essere un processo molto complesso, che comprende diversi cambiamenti chimico-fisici. Questi, comprendono il riscaldamento del carbone stesso, il quale porta alla evaporazione del contenuto di acqua presente sulla particella di carbone ed al rilascio dei volatili, che successivamente verranno bruciati in fase gassosa; cambiamenti dei componenti minerali ed infine, combustione della parte solida residua, detta char. Il char è costituito da materiale minerale e da strutture aromatiche polinucleari con un contenuto elevato di carbonio.

I vari processi che avvengono durante la combustione del carbone, dipendono fortemente dalle condizioni di temperatura, pressione ed in generale di esercizio a cui il processo stesso avviene.

Il carbone può essere descritto come una roccia eterogenea sedimentaria, caratterizzata da un vasto range di durezza e costituita da una varietà di elementi. L'analisi chimica, detta ultimate analysis, dei costituenti organici dei diversi tipi di carbone, mostra che la composizione DMMF (dry mineral matter-free) del carbone, è costituita, rispetto al suo peso, da:

- 65-95 % carbonio
- 2-6 % idrogeno
- 2-25 % ossigeno
- 10 % zolfo
- 1-2 % azoto

La composizione frazionale del carbone, è usualmente trovata attraverso la proximate analysis, la quale comprende:

1. Metodi di essiccamento per determinare il contenuto di umidità;
2. Pirolisi per determinare il contenuto di materia volatile (VM);
3. Ossidazione a bassa temperatura per determinare il contenuto di materiale minerale, ovvero il peso della quantità solida residua.

Il contenuto di umidità, per alcuni tipi di carbone, può raggiungere valori dell'ordine del 70 %, anche se in realtà, un contenuto di umidità del 30 %, in generale è considerato un valore già molto elevato, mentre il contenuto di VM è di circa 40-50 %.

Il contenuto di materiale minerale varia tra il 10 % ed il 30 % per la maggior parte dei tipi carbone, ma in alcuni casi, può essere più elevato del 50 %. I suoi principali costituenti sono: silicati di alluminio (circa il 50 % del peso), ossidi, come per esempio  $\text{SiO}_2$ , ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), carbonati ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ), ecc.

Sulla base della ultimate e della proximate analysis, viene determinato il rango del carbone, definito come la quantità di carbonio puro presente nell'intera struttura del carbone.

Per quanto riguarda la struttura chimica, un tipico carbone, è costituito da diverse catene aromatiche ed anelli idro-aromatici, con, da due a cinque anelli per catena, connessi fra di loro attraverso dei corti legami di metilene.

Il carbone Sulcis è perfettamente caratterizzato da un punto di vista fisicochimico ed è classificabile in modo univoco nell'ambito delle classificazioni più ricorrenti (Classificazione Internazionale, ASTM, DIN). Secondo la classificazione Internazionale, che privilegia il potere calorifico, tenore di carbonio e umidità inerente, esso si colloca fra le Classi 7 ed 8, dal Gruppo 0 al Gruppo 1 e dal Sottogruppo 0 al Sottogruppo 1. Secondo le classificazioni ASTM e DIN, che privilegiano il potere riflettente della Vitrinite e il tenore di materia volatile, ceneri e umidità, il carbone Sulcis è classificato rispettivamente come Subbituminous A-B (ASTM) e Glanzbraunkohle (DIN), al limite delle ligniti. Le sue caratteristiche costitutive variano da strato a strato e da zona a zona, specie per quanto attiene al contenuto di zolfo e ceneri. Lo zolfo organico, distribuito pressoché uniformemente nel carbone, risulta pari a circa il 65÷75% del totale, mentre il restante 25÷35% è costituito essenzialmente da zolfo piritico, anch'esso finemente disperso, nonché da zolfo solfatico in tracce (<1%).

Il carbone Sulcis, come è noto, è caratterizzato da un elevato tenore di zolfo e ceneri, caratteristiche che hanno contribuito a limitarne lo sfruttamento. Per quanto attiene al contenuto zolfo esso è tuttavia paragonabile ad altri carboni di età mesozoica-terziaria dell'area del Mediterraneo, come quelli presenti in Francia, Spagna, Germania e Grecia. Il suo utilizzo energetico richiede pertanto il ricorso a tecnologie non convenzionali che minimizzino l'impatto ambientale determinato dagli elevati tenori di zolfo e ceneri.

Le analisi effettuate presso i laboratori dell'ENEA mediante TGA hanno restituito la seguente composizione:

#### Analisi Immediata

quantità iniziale	mg	27,7175		
flusso	valori di delta T			
azoto	0-105	7,59	umidità	%
azoto	105-950	40,37	volatili	%
aria	600-950	38,15	C fisso	%
aria	950	13,89	ceneri	%

#### Analisi elementare

		Dry basis	Dry basis	Dry ash basis daf
	%	g	%	%
Umidità	11,51	-	-	-
Ceneri	17,31	0,1731	19,56	-
Carbonio totale	53,17	0,5317	60,09	77,14
Idrogeno	3,89	0,0389	4,40	5,64
Azoto	1,29	0,0129	1,46	1,87
Zolfo	5,98	0,0598	6,76	8,68
Ossigeno	6,75	0,0675	7,63	9,79
Cloro (1000 ppm)	0,1	0,001	0,11	0,15
TOTALE	100		100	103,27

PCI = 23 MJ/kg sul tal quale

In questa relazione si è analizzata la combustione del carbone Sulcis all'interno del reattore DISMO<sup>®</sup> attraverso simulazioni CFD effettuate con il codice commerciale FLUENT 6.3.26. DISMO<sup>®</sup> è un reattore per la combustione di carbone ed in generale di materiale organico derivante da scarti industriali o agricoli. Le condizioni operative in cui avviene la combustione rendono possibile il raggiungimento di temperature elevate, permettendo di raggiungere elevate efficienze e consentendo la distruzione di diossine ed altri prodotti nocivi, mentre la pressione esistente nel reattore assicura il rifornimento di ossigeno in ogni zona del reattore. La particolare uniformità della reazione di combustione è garantita dal ricircolo di parte dei prodotti della combustione arricchiti in ossigeno. Le condizioni di lavoro adottate sono tali da consentire l'instaurarsi di un regime di combustione definito "flameless", cioè combustione senza fiamma. Ulteriori dettagli sulla flameless sono riportati nel successivo capitolo.

Il materiale combustibile è macinato e mescolato con acqua, dando luogo ad una pasta omogenea definita "slurry", ed è introdotto ad alta velocità per facilitarne la frantumazione in particelle molto piccole e più facili da bruciare. Il comburente costituito da gas riciclati e ossigeno è addotto attraverso un condotto palettato, che conferisce alla corrente un moto swirlato.

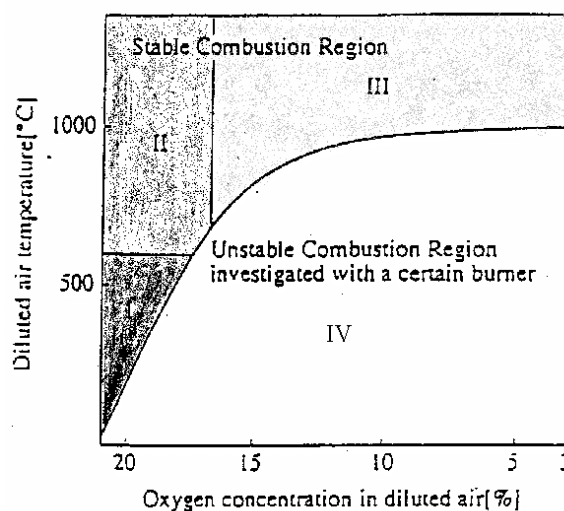
### 3. MILD COMBUSTION

La ricircolazione dei gas combusti è un metodo molto efficace per ridurre i picchi di temperatura e diminuire la concentrazione di ossigeno nell'aria comburente, con l'effetto combinato di limitare la formazione di  $\text{NO}_x$  termici: i prodotti di combustione che si fanno ricircolare vengono mescolati al combustibile ed all'aria comburente a monte della fiamma.

E' necessario altresì distinguere tra ricircolazione esterna e ricircolazione interna. Nella prima i gas vengono prelevati dal camino (circa il 10 – 20 %) ed aggiunti all'aria di combustione dopo essere stati pressurizzati ai livelli di esercizio. La ricircolazione interna invece è ottenuta aerodinamicamente mediante un appropriato progetto della camera di combustione. Un vantaggio della ricircolazione interna è che non è necessario alcun componente aggiuntivo e non si hanno influenze negative sull'efficienza del processo. Quest'ultima tecnica è particolarmente importante per le applicazioni ad alta temperatura. L'effetto benefico in termini di emissioni di  $\text{NO}_x$  di una tale tecnologia è evidente.

Per contenere queste emissioni è necessario smussare i picchi di temperatura e limitare le zone di combustione ad eccesso d'aria in camera di combustione, visto che in fiamme diffuse moderatamente magre ( $\Phi = 0.7 \div 1$ ), gran parte di  $\text{NO}$  si forma per il meccanismo termico. La temperatura massima (adiabatica) di fiamma è funzione della concentrazione di ossigeno al momento della reazione, dunque, piuttosto che raffreddare la fiamma a posteriori mediante tecniche di flame cooling o iniezione di inerti (p. e.  $\text{H}_2\text{O}$ ) o a priori, abbassare il grado di preriscaldamento e / o il rapporto di equivalenza, è possibile ridurre i picchi di temperatura attraverso la "diluizione", ovvero riducendo la concentrazione locale di ossigeno al momento della reazione con l'introduzione di una più o meno grande quantità di componenti gassose inerti: la diluizione della combustione può essere ottenuta mediante l'uso di aria "viziata", cioè con tenore di ossigeno inferiore al 21 % in volume o tramite la già vista ricircolazione (interna o esterna) dei prodotti di combustione nella miscela prima della reazione.

I primi studi sull'influenza della bassa concentrazione di ossigeno sulle caratteristiche di fiamma furono effettuati in Giappone nell'ambito del progetto nazionale N. I. T. E. (New Industrial furnaces of higher Thermal Efficiency) e risalgono al 1994 [9], approfonditi da lavori successivi [10] e da altri ricercatori [11, 12]. La fig. seguente [10] riassume, dal punto di vista delle modalità di combustione, i risultati ottenuti dai gruppi di lavoro giapponesi.



**Figura 5.** Regimi di combustione al variare della concentrazione effettiva di ossigeno [10].

La zona I rappresenta la combustione di tipo convenzionale, con bassi tenori di diluizione e basse temperature di preriscaldamento dell'aria ossidante; la zona II rappresenta l'H. T. A. C. senza tecniche di abbassamento degli  $\text{NO}_x$  (utilizzata per esempio nei forni per la fusione del vetro), in cui, per via del forte preriscaldamento, le temperature di fiamma sono elevatissime così come le emissioni. All'aumentare della diluizione, per basse temperature di preriscaldamento risulta impossibile mantenere la combustione stabile per tenori di  $\text{O}_2$  inferiori al 15 % (zona IV), a meno di utilizzare aria diluita a temperature superiori a  $800^\circ\text{C}$  (zona III). Allo scopo di comprendere le caratteristiche chimiche e fisiche di questo interessante regime di combustione, studi specifici [11] sono stati effettuati sugli effetti indotti dal preriscaldamento dell'aria e dalla concentrazione di ossigeno dell'aria stessa su fiamme di diffusione a metano e propano. I risultati più significativi, numerici e sperimentali, hanno mostrato che all'aumentare della temperatura di preriscaldamento e al diminuire del tenore di ossigeno, si verifica un aumento graduale della lunghezza di fiamma e una riduzione della stand – off distance e del ritardo di ignizione, comportamento che è stato attribuito [11] ad una doppia causa competitiva: da una parte la minore penetrazione dell'ossigeno nel combustibile per via della minore densità dell'aria e della diluizione; dall'altra la maggiore dissociazione del gas nell'aria per via delle alte temperature circostanti. Questo trend è stato inoltre accompagnato, nell'analisi sperimentale, da aumento della luminosità della fiamma, dovuta ad un aumento dell'intensità di combustione per via dell'alta temperatura, con passaggio da un colore giallo al blu e infine al verde (ascritto all'emissione di  $\text{C}_2$ , specie nel propano). Sempre sperimentalmente poi, per tenori di ossigeno sotto il 5 % è stato osservato un drastico cambiamento della morfologia della zona di fiamma, caratterizzato da un forte incremento volumetrico della zona di reazione e dalla scomparsa di emissioni ottiche nel visibile (fiamma “trasparente” [11]).

Uno studio numerico più recente [12] ha investigato più a fondo sull'influenza dei vari parametri fisici sulle prestazioni della combustione diluita: la conclusione è stata che la combinazione ottimale tra alto preriscaldamento e diluizione può realizzare i seguenti risultati:

- una diminuzione della temperatura massima in camera ed un andamento pressochè costante della temperatura media: la conseguenza è un campo termico sempre più uniforme (vedi fig. 6 [12]) e quindi un aumento dell'intensità media di scambio termico;
- un abbattimento drastico (2 ordini di grandezza) delle emissioni di  $\text{NO}_x$  (fig. 7 [12]), come diretta conseguenza dello smussamento dei picchi di temperatura, fino a valori circa nulli per temperature in camera minori di 1800 K e tenori di  $\text{O}_2$  minori del 5 %;
- una riduzione significativa delle emissioni di  $\text{CO}_2$  ;
- una presenza trascurabile di CO e di soot<sup>0</sup> nei fumi di combustione, anche per combustibili più critici come gli oli pesanti.

L'analisi parametrica di Yuan e al. [12] ha anche rilevato anche una dipendenza non trascurabile delle suddette emissioni dal tipo di diluente utilizzato: dal punto di vista tecnologico la soluzione più pratica e conveniente per realizzare la diluizione, piuttosto che utilizzare aria viziata o iniettare specie chimiche inerti in camera di combustione ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , He [12]), è rappresentata dalla ricircolazione, interna o esterna, degli stessi prodotti della combustione. Questa soluzione è stata sfruttata, in ambito europeo, per la prima vera applicazione industriale su larga scala dei principi di combustione diluita, da J. A. e J. G. Wüning [13, 14], i quali, per conto della ditta tedesca W – S (Warmeprozessechnik, Renningen), hanno studiato e perfezionato i meccanismi della modalità di combustione più avanzata e promettente, nell'ambito della combustione diluita, brevettando e diffondendo a livello industriale l'acronimo FLOX<sup>TM</sup>, col quale hanno contrassegnato il regime di “FLameless OXidation”, ovvero di ossidazione senza fiamma. Il loro studio si è concretizzato a livello teorico in un diagramma (fig. 8 [13, 14]) simile a quello già esaminato, con la differenza di legare la stabilità di fiamma, oltre alle temperature di preriscaldamento, al rapporto di ricircolo, in maniera analoga alla concentrazione di ossigeno. Anche in questo diagramma si distinguono 4 zone, corrispondenti a 3 regimi di combustione più la zona di estinzione della fiamma: per i tre regimi è rappresentata a sinistra schematicamente la morfologia della fiamma a valle di un bruciatore opportuno.

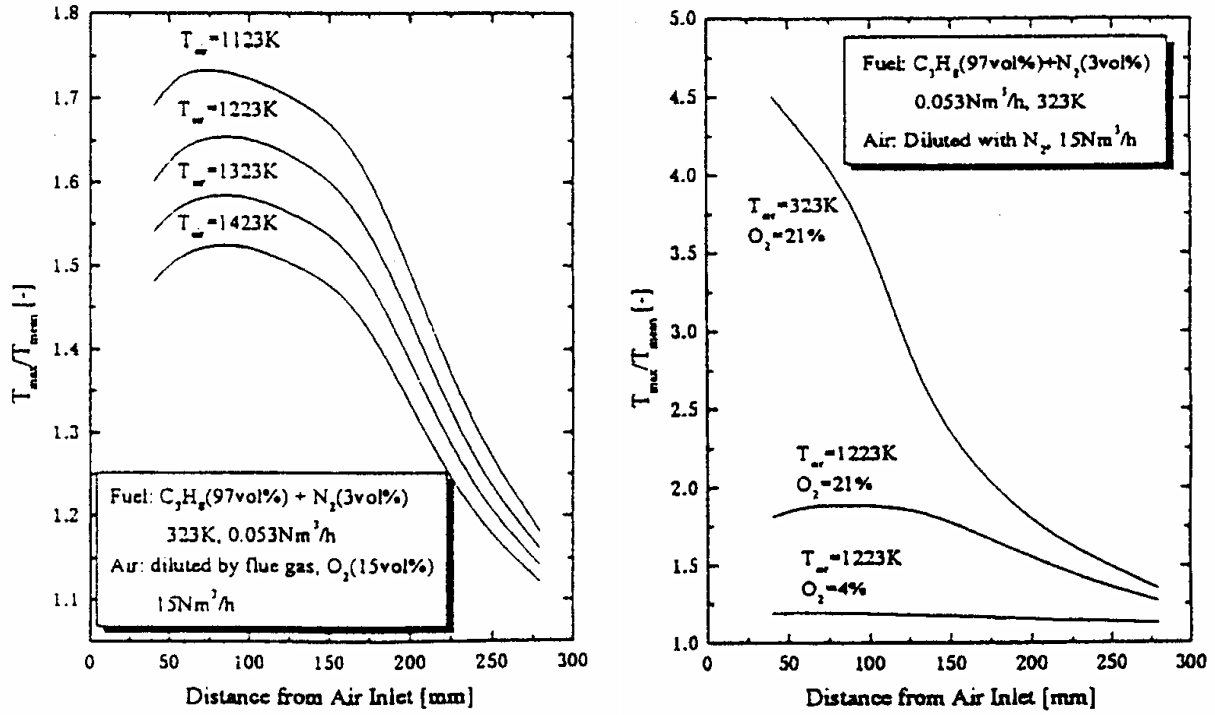


Figura 6. Andamento della temperatura al variare della temperatura di preriscaldamento dell'aria e della concentrazione di ossigeno [12].

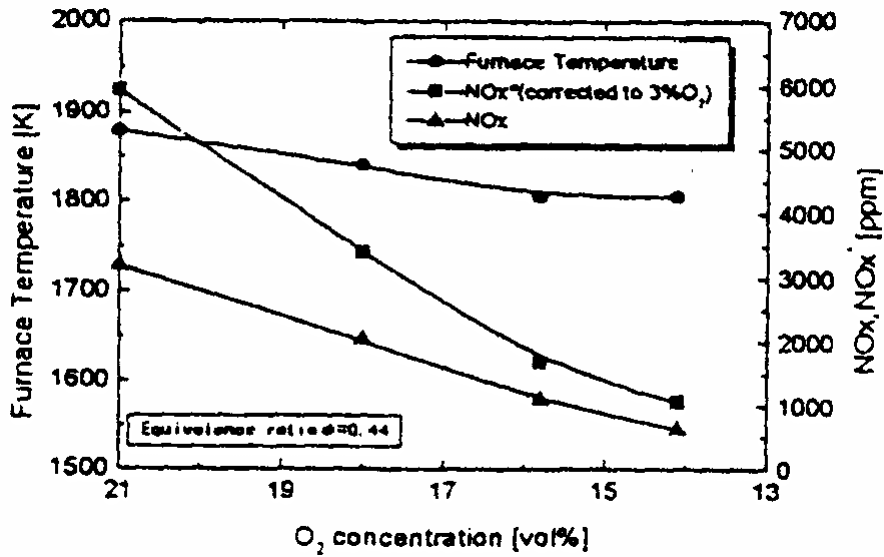
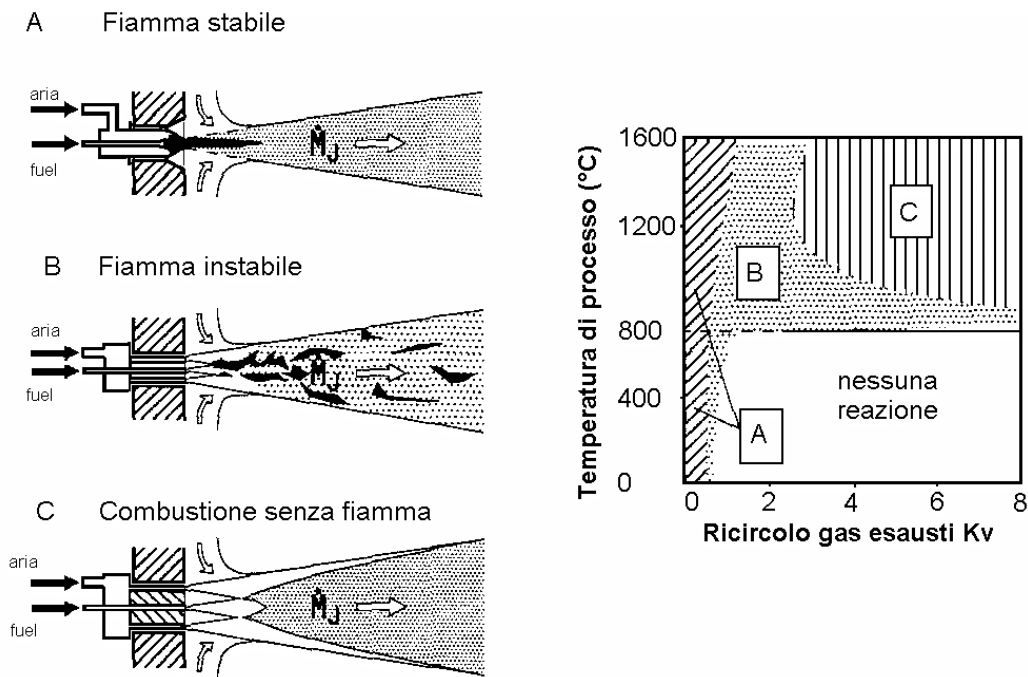


Figura 7. Andamento degli  $NO_x$  al variare della temperatura di processo e della concentrazione di ossigeno [12].



**Figura 8.** Regimi di combustione in funzione del rapporto di ricircolo.

La regione A è caratteristica dei bruciatori convenzionali, per i quali la fiamma è stabilmente ancorata al bruciatore stesso. In tali bruciatori il requisito fondamentale per ottenere la stabilità è l'equilibrio tra la velocità della fiamma e del flusso: a tal fine si realizza, nel campo interessato alla combustione, un accurato progetto aerodinamico e spesso si ricorre a generatori di vorticità (swirlers) o corpi tozzi (bluff – bodies) per creare punti di ristagno o zone a bassa velocità per ancorare la fiamma e stabilizzarla. I valori del rapporto di ricircolo per tale condizione sono inferiori a 0.3 (o a valori leggermente più alti all'aumentare della temperatura) poiché da una parte la fiamma ad alta velocità trascina una parte dei fumi, dall'altra la diluizione tende a destabilizzare il fronte di fiamma: per questo la fiamma può esistere a tutte le temperature.

All'aumentare del  $K_V$  (e quindi al diminuire della concentrazione di ossigeno), la fiamma perde stabilità e tende a “strapparsi” dall'ugello del bruciatore, con una conformazione fortemente irregolare e fluttuante lift –off flame [13]), poco adatta all'impiego tecnologico. Peraltro in questa fase l'instabilità di combustione potrebbe dar luogo all'estinzione della fiamma stessa: in camera di combustione ristagnerebbe una miscela con buone probabilità di rientrare nei limiti di esplosione.

La terza zona infine rappresenta un particolare modo di combustione stabile definito dalle seguenti condizioni operative:

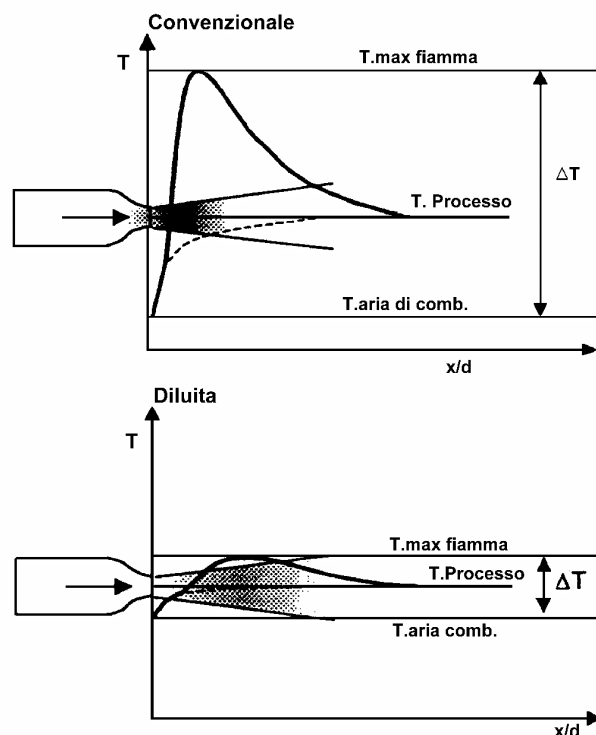
- 1) Temperatura di processo superiore alla temperatura di auto-ignizione ( $800^\circ\text{C}$ ) del combustibile;
- 2) Rapporto di ricircolo dei gas combusti superiore a 2.

In questo regime la fiamma non è più ancorata al bruciatore ma risulta ‘delocalizzata’ in tutto il volume: non si ha più quindi una combustione ‘superficiale’ con formazione del fronte di fiamma classico (stretchato dalla turbolenza), ma si parla di combustione “volumetrica”. Confermando gli studi giapponesi, oltre questi valori di rapporti di ricircolo, diminuendo la concentrazione locale di ossigeno nella zona di reazione a valori prossimi al 5%, le reazioni di ossidazione del combustibile avvengono senza alcuna fiamma visibile o udibile, da cui la denominazione “*flameless oxidation*”. La diluizione dell'aria con una così grande quantità di inerti permette una notevole diminuzione della temperatura adiabatica di fiamma ed un'estensione notevole (volumetrica appunto) della zona di reazione, col risultato di un livellamento delle temperature in tutto il volume della camera di combustione. Quanto detto appare chiaro qualitativamente dai disegni in fig. 9 [15].

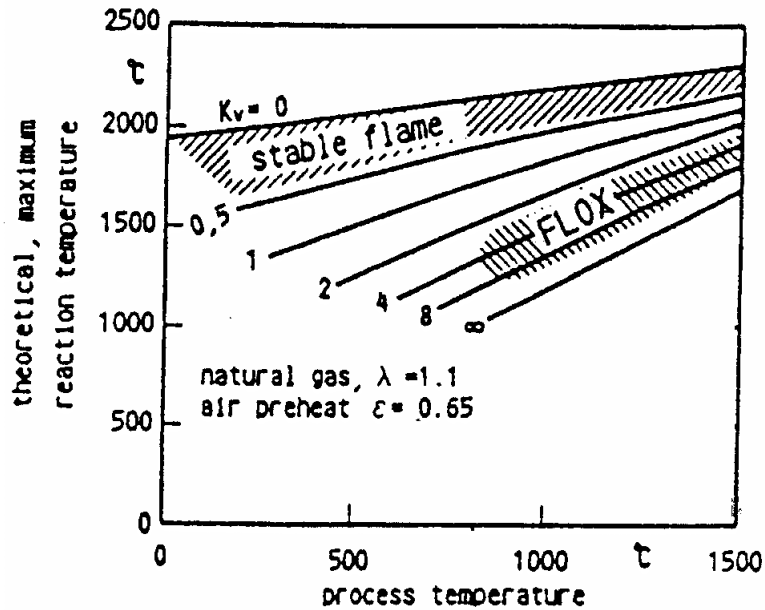
Nella fiamma convenzionale è necessario un gradiente di temperatura elevato vicino al bruciatore per assicurare l'ancoraggio della fiamma, cioè fisicamente, per far sì che le reazioni a catena del meccanismo di ossidazione innalzino la temperatura ben oltre una soglia in cui la cinetica chimica possa essere considerata infinitamente rapida e le reazioni di quenching non abbiano più effetto (*autosostentamento* della fiamma) [15]. In *FLOX*<sup>TM</sup> invece non c'è più alcuna esigenza di stabilizzazione della fiamma, essendo l'autosostentamento assicurato dal regime di temperature sopra la soglia di auto – ignizione. La ricircolazione interna [14], contribuisce poi a smussare i gradienti (che altrimenti sarebbero della stessa entità del caso convenzionale) e a 'spalmare' la zona di reazione per il suddetto effetto di diluizione. Tale ricircolo è realizzato mediante un accurato progetto aerodinamico del bruciatore: il getto d'aria ad alta velocità richiama un grosso quantitativo di gas esausti, che si miscelano con l'aria comburente prima che la reazione possa avvenire. Per una prima stima della temperatura adiabatica dei combustibili comuni in presenza di alti rapporti di ricircolo si può utilizzare la formula [13]:

$$T_{adiab} = T_{process} + \frac{2000}{K_V - 1}$$

dove  $T_{process}$  è la temperatura di processo, che può essere approssimata con quella della miscela globale (aria, combustibile e prodotti) prima della reazione. La relazione precedente è plottata in fig. 10 [14], dove, al variare del  $K_V$ , si distinguono i due casi limite [13]:  $K_V = 0$  (assenza di ricircolo) e  $K_V = \infty$  (reattore perfettamente miscelato). Considerando condizioni standard di *flameless oxidation*, per  $T_{process} = 1300$  K e  $K_V = 5$ , si ottiene una temperatura massima di circa 1700 K: da ciò si ha la conferma di come il salto di temperatura durante la reazione sia solo di poche centinaia di gradi, mentre l'influenza del preriscaldamento vada via via riducendosi all'aumentare del  $K_V$ .



**Figura 9.** Profili di temperatura assiale in bruciatori di tipo convenzionale e di tipo *flameless*.



**Figura 10.** Temperatura massima di reazione in funzione della temperatura di processo e del rapporto di ricircolo [14].

Questo è uno dei più importanti aspetti di questa tecnologia: l'assenza di picchi di temperatura è fondamentale per due motivi [13, 15, 16, 17, 18]:

- una maggiore omogeneità di scambio termico verso l'eventuale carico trattato nel forno;
- l'abbattimento radicale delle emissioni di ossidi di azoto (quasi 2 ordini di grandezza rispetto alla combustione convenzionale).

In particolare il secondo aspetto rende questa tecnologia molto attraente, anche al di fuori del campo del trattamento termico ad alta temperatura dei materiali.

L'assenza del fronte di fiamma inoltre riduce drasticamente anche la formazione di prompt NO, che hanno origine da reazioni con specie radicaliche ( $\text{CH}_x$ ) tipiche del fronte di fiamma [17]. La fig. 11 [18] esemplifica il comportamento della flameless oxidation nei riguardi delle emissioni di  $\text{NO}_x$  al variare della temperatura di processo: è evidente il sostanzioso miglioramento rispetto non solo ai bruciatori convenzionali, ma anche rispetto alle migliori tecniche di staging.

Infine il grafico di fig. 12 [13, 17] riassume le differenze più significative del regime "flameless" rispetto ad una fiamma convenzionale e ad una fiamma di tipo lift - off (staccata), insieme ad un'ulteriore caratteristica che la rende attraente anche dal punto di vista dell'inquinamento acustico: l'assenza di rumorosità. Esso rappresenta l'andamento temporale delle fluttuazioni di temperatura (sperimentale) per i tre tipi di combustione a parità di condizioni operative ( $T$  di processo:  $1000^\circ\text{C}$ ;  $T$  di preriscaldamento dell'aria:  $600^\circ\text{C}$ ). È evidente l'intrinseca stabilità di reazione della flameless oxidation (le fluttuazioni sono dello stesso ordine di quelle della fiamma ancorata), così come l'abbassamento della temperatura medi, la notevole riduzione delle emissioni di  $\text{NO}_x$  (6 ppm piuttosto che 160 ppm) e la bassa emissione acustica (82 dBA), praticamente paragonabile a quella del solo getto d'aria preriscaldata (78 dBA).

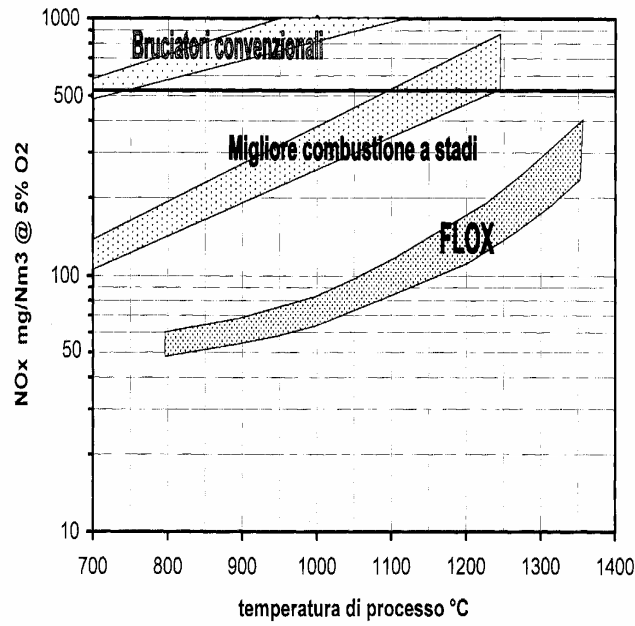


Figura 11. Emissioni di  $NO_x$  in  $FLOX^{TM}$  e confronto con altri tipi di combustione.

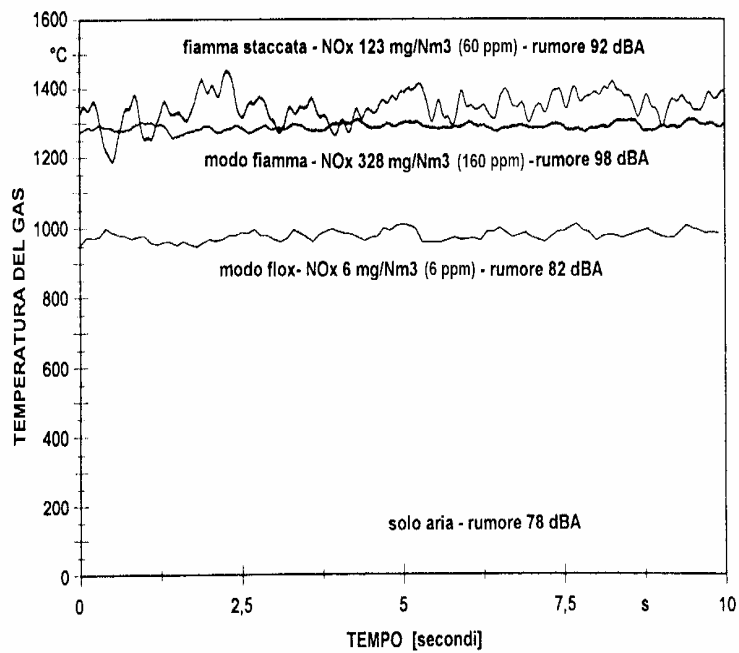


Figura 12. Rumore acustico dei vari regimi di combustione.

## 4. MODELLAZIONE NUMERICA

Dal punto di vista numerico sorge la necessità di simulare l'evoluzione e l'interazione di due fasi distinte: le particelle di slurry e la fase gassosa.

La prima è stata simulata secondo un approccio lagrangiano, mentre la seconda ovviamente con un approccio euleriano. Chiaramente il forte interscambio di energia, quantità di moto e materia è stato preso in considerazione. Per esempio la turbolenza della fase gassosa comporta fluttuazioni nella traiettoria delle particelle. L'influenza della turbolenza sulla dispersione delle particelle è stata valutata utilizzando un metodo stocastico nel tracciamento della traiettoria delle particelle, che consiste nel ricalcolare la traiettoria delle stesse un certo numero di volte e considerarne poi la media.

Se consideriamo la singola particella di slurry durante tutta la sua evoluzione, possiamo distinguere diverse fasi. La prima fase consiste nel semplice riscaldamento della particella man mano che attraversa zone ad alta temperatura. La seconda fase consiste nella evaporazione dell'acqua contenuta all'interno. Nella terza fase avviene il rilascio dei componenti volatili e nella quarta e quinta la combustione superficiale del carbone e il processo di scambio termico delle ceneri residue. Non è stata simulata la frantumazione dello slurry immediatamente all'uscita sia a causa delle non ben chiare caratteristiche fisiche dello stesso, che della mancanza di dati in letteratura a riguardo.

### Modellazione della fase discreta

#### *Calcolo della traiettoria*

FLUENT predice la traiettoria di una particella integrando il bilancio di forze che agiscono su di essa, scritto in forma Lagrangiana. Lungo la direzione  $x$  di un sistema di coordinate cartesiane il bilancio si scrive:

$$\frac{du_p}{dt} = F_D(u - u_p) + g_x(\rho_p - \rho) / \rho_p + F_x$$

dove  $F_D(u - u_p)$  è la forza di trascinamento per unità di massa della particella e

$$F_D = \frac{18\mu}{\rho_p D_p^2} \frac{C_D Re}{24}$$

Nelle precedenti  $u$  è la velocità della fase fluida,  $u_p$  la velocità della particella,  $\mu$  la viscosità molecolare del fluido,  $\rho$  la densità del fluido,  $\rho_p$  la densità della particella,  $D_p$  il diametro,  $Re$  il numero di Reynolds relativo:

$$Re = \rho D_p |u_p - u| / \mu$$

$C_D$  il coefficiente di trascinamento funzione del numero di Reynolds relativo nella forma seguente [19, 20]]:

$$C_D = a_1 + a_2 / Re + a_3 / Re^2$$

$F_x$  il termine che tiene conto di forze aggiuntive come quella richiesta per accelerare il fluido:

$$F_x = \frac{\rho}{2\rho_p} \frac{d}{dt} (u - u_p)$$

o quella dovuta al gradiente di pressione nel fluido:

$$F_x = \left(\frac{\rho}{\rho_p}\right) u_p \frac{\partial u}{\partial x}$$

o altre aggiuntive a seconda dei modelli usati.

L'equazione della traiettoria, così come quelle per lo scambio termico e di massa, è risolta su intervalli discreti di tempo. Assumendo costante il termine  $F_x$  nell'intervallo di tempo e linearizzando le altre forze agenti sulla particella, l'equazione della traiettoria può essere scritta come:

$$\frac{du_p}{dt} = (u - u_p)\alpha$$

che integrata fornisce:

$$u(t + \Delta t) = u_p(t) + (u - u_p(t))(1 - e^{-\alpha(t+\Delta t)})$$

L'intervallo di tempo usato nell'integrazione deve essere piccolo per incrementare l'accuratezza del calcolo.

La combustione delle particelle è descritta attraverso una sequenza di "leggi" ognuna delle quali descrive una fase di combustione. Relazioni ulteriori per meglio descrivere la combustione possono essere introdotte mediante le "user-defined-subroutines".

### ***Trasferimento di calore***

La temperatura  $T_p(t)$  si ottiene dal seguente bilancio di calore che tiene conto sia di convezione che irraggiamento:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_\infty - T_p) + \varepsilon_p A_p \sigma (\vartheta_R^4 - T_p^4)$$

dove :

$m_p$  = massa della particella (kg)

$c_p$  = calore specifico della particella (J/kg K)

$A_p$  = superficie della particella (m<sup>2</sup>)

$T_\infty$  = temperatura locale della fase continua (K)

$h$  = coefficiente di scambio termico convettivo (W/m<sup>2</sup> K)

$\varepsilon_p$  = emissività della particella

$\sigma$  = costante di Boltzmann (5.67x10<sup>-8</sup> W/m<sup>2</sup> K<sup>4</sup>)

$\vartheta_R$  = temperatura di irraggiamento (K)

L'equazione precedente assume trascurabile la resistenza al trasferimento interno di calore nella particella per cui essa si trova a temperatura costante.

Viene integrata nel tempo usando una forma approssimata linearizzata che assume lente variazioni di temperatura tra un intervallo ed il successivo:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = A_p \left\{ - \left[ h + \varepsilon_p \sigma_p^3 \right] T_p + \left[ h T_\infty + \varepsilon_p \sigma_R^4 \right] \right\}$$

Così come viene calcolata la traiettoria della particella FLUENT integra la relazione precedente per ottenerne la temperatura all'istante successivo:

$$T_p(t + \Delta t) = \alpha_p + (T_p(t) - \alpha_p) \exp(-\beta_p \Delta t)$$

dove  $\Delta t$  è l'intervallo di integrazione e

$$\alpha_p = \frac{h T_\infty + \varepsilon_p \sigma_R^4}{h + \varepsilon_p \sigma_p^3(t)}$$

$$\beta_p = A_p (h + \varepsilon_p \sigma_p^3(t)) / m_p c_p$$

Il coefficiente di trasferimento termico  $h$  si ricava dalla relazione di Ranz e Marshall [21, 22]:

$$Nu = h D_p / k_\infty = 2 + 0.6 Re_D^{0.5} Pr^{1/3}$$

dove:

$D_p$  = diametro della particella (m)

$k_\infty$  = conduttività termica della fase continua (W/m K)

$Re_D$  = numero di Reynolds da diametro della particella e velocità relativa

$Pr$  = numero di Prandtl della fase continua

Infine, il calore perso o guadagnato dalla particella quando questa attraversa ogni cella computazionale appare come sorgente o prelievo di calore nel calcolo successivo dell'equazione dell'energia per la fase continua.

Tale bilancio è applicato finché la temperatura della particella è inferiore a quella di vaporizzazione  $T_{vap}$  e dopo che la frazione volatile è stata consumata.

### ***Evaporazione dell'acqua***

Nel caso in cui sia presente acqua nella particella, prima che cominci la devolatilizzazione è necessario che evapori tutta l'acqua. Il tasso di evaporazione è calcolato come:

$$N_i = k_c (C_{i,s} - C_{i,\infty})$$

dove:

$N_i$  = flusso molare di vapore (kgmol/m<sup>2</sup> s)

$k_c$  = coefficiente di trasferimento di massa (m/s)

$C_{i,s}$  = concentrazione del vapore alla superficie della particella (kgmol/m<sup>3</sup>)

$C_{i,\infty}$  = concentrazione del vapore nel gas (kgmol/m<sup>3</sup>)

La concentrazione del vapore all'interfaccia è valutata assumendo che la pressione parziale sia uguale a quella di saturazione:

$$C_{i,s} = p_{sat}(T_p) / RT_p$$

Il coefficiente di trasferimento di massa è valutato secondo [21, 22]:

$$Sh = k_c D_p / D = 2 + 0.6 Re_d^{1/2} Sc^{1/3}$$

Dove:

$D$  = coefficiente di diffusione del vapore nel gas (m<sup>2</sup>/s)

$Sc$  = numero di Schmidt

Pertanto la massa della particella si riduce secondo:

$$m_p(t + \Delta t) = m_p(t) - N_i A_p M_w \Delta t$$

In cui:

$A_p$  = superficie della particella (m<sup>2</sup>)

$M_w$  = peso molecolare

In questo caso l'equazione di trasferimento di calore contiene un termine aggiuntivo, relativo al calore latente di evaporazione.

### ***Devolatilizzazione***

La devolatilizzazione avviene quando la temperatura della particella raggiunge la  $T_{vap}$  e rimane tale finché la sua massa  $m_p$  eccede la massa dei non volatili. Il modello adottato è il CPD [23, 24]. Si tratta di un modello che determina il tasso di rilascio dei volatili basandosi sull'analisi delle trasformazioni chimiche e della struttura fisica del carbone.

L'equazione di trasferimento di calore contiene un termine aggiuntivo nel caso in cui il rilascio di volatili richieda calore.

Durante la devolatilizzazione il diametro della particella cambia: ciò è descritto introducendo un coefficiente di "swelling" (rigonfiamento) dato da input ed applicato nella seguente:

$$\frac{D_p}{D_{p0}} = 1 + (C_{sw} - 1) \frac{m_{p0} - m_p}{f_{v0} m_{p0}}$$

dove i diametri sono rispettivamente quello corrente e quello iniziale e  $f_{v0}$  e  $m_{p0}$  sono la frazione volatile iniziale e la massa iniziale. E' evidente che se la particella si rimpicciolisce si ha  $C_{sw} < 1$ .

### **Combustione superficiale**

Dopo che i componenti volatili sono stati rilasciati, inizia la combustione superficiale che consuma la frazione combustibile della particella.

La componente inerte residua viene poi interessata continua il suo moto e trasferimento di calore secondo le equazioni precedenti. Nel modello adottato si assume che la reazione superficiale proceda ad una velocità determinata dalla velocità di diffusione di comburente verso la particella.

$$\frac{dm_p}{dt} = -4\pi D_p D^2 \frac{Y_{ox} T_\infty \rho}{S_b (T_p + T_\infty)}$$

dove  $D$  è il coefficiente di diffusione,  $Y_{ox}$  la frazione di massa della specie comburente e  $S_b$  il rapporto stechiometrico di combustione.

La reazione superficiale consuma la specie ossidante in fase gassosa e contemporaneamente è una sorgente delle specie prodotto della reazione; inoltre assorbe o cede una quantità di calore che va considerato nell'equazione di trasferimento di calore.

### **Accoppiamento fase continua - fase dispersa**

- Scambio di quantità di moto

La variazione di quantità di moto di una particella risulta pari a :

$$F = \sum \frac{18\mu C_D \text{Re}}{\rho_p D_p^2 24} (u_p - u) m_p' \Delta t$$

dove  $m_p'$  è la portata in massa di particelle e gli altri simboli hanno il significato solito. Questo termine appare come una sorgente nel bilancio della quantità di moto relativo alla fase continua.

- Scambio di calore

Lo scambio di calore dalla fase continua a quella dispersa si basa sulla variazione di energia di una particella che passa attraverso ogni volume di controllo. In assenza di reazioni chimiche lo scambio termico si scrive :

$$Q = \left[ \frac{\overline{m_p}}{m_{p0}} c_p \Delta T_p + \frac{\Delta m_p}{m_{p0}} (-h_{fg} + h_{pyrol} + \int_{T_{ref}}^{T_p} c_{p,i} dT) \right] m_{p0}'$$

dove :

$\overline{m_p}$  = massa media della particella nel volume di controllo

$m_{p0}$  = massa iniziale della particella ( kg )

$c_p$  = calore specifico della particella ( J/kg K )

$\Delta T_p$  = variazione della temp. della particella nel volume di controllo ( K )

$\Delta m_p$  = variazione di massa della particella nel volume di controllo ( kg )

$h_{fg}$  = calore di devolatilizzazione ( J/kg )

$h_{pyrol}$  = calore di pirolisi ( J/kg )

$c_{p,i}$  = calore specifico dei volatili ( J/kg )

$T_p$  = temperatura della particella all'uscita del volume di controllo ( K )

$T_{ref}$  = temperatura di riferimento per l'entalpia ( K )

$\dot{m}_{p0}$  = portata iniziale di particelle ( kg/s )

Questo scambio appare come fonte o prelievo di entalpia nel bilancio energetico relativo alla fase continua.

- Scambio di massa

Lo scambio di massa tra le due fasi è analizzato considerando la variazione di massa di una particella attraverso ogni volume di controllo e risulta :

$$M = \frac{\Delta m_p}{m_{p0}} \dot{m}_{p0}$$

Questo scambio di massa appare come sorgente di massa nell'equazione di continuità della fase continua e come sorgente di specie chimiche.

### **Modellazione della fase continua**

Le simulazioni effettuate sono di tipo RANS su griglie tridimensionali. La turbolenza della fase gassosa è stata trattata con il modello a due equazioni  $k-\varepsilon$  [25, 26], mentre l'interazione chimica-turbolenza eddy-dissipation-concept [28, 29], capace di catturare fenomeni di non equilibrio quali ignizione, spegnimento locale etc..

Si è adottato lo schema cinetico ridotto sotto riportato, contenente 46 reazioni e 17 specie chimiche, considerando come specie volatili  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$ , in proporzioni tali da rispettarne il potere calorifico.

Lo scambio termico per irraggiamento è stato valutato con il modello  $DO$  [30, 31], adatto per qualsiasi spessore ottico, utilizzando il modello WSGGM per la valutazione delle proprietà radiative del mezzo gassoso [32, 33].

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 <sub>3</sub> +M=CH <sub>3</sub> +H+M								1.E+17		0.00						86000.0
CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub>								7.9E+13		0.00						56000.0
CH <sub>3</sub> +H=CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>								2.2E+04		3.00						8750.0
CH <sub>3</sub> +O=CH <sub>3</sub> +OH								1.6E+06		2.36						7400.0
CH <sub>3</sub> +OH=CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O								1.6E+06		2.10						2460.0
CH <sub>3</sub> O+OH=HCO+H <sub>2</sub> O								7.53E+12		0.00						167.0
CH <sub>3</sub> O+H=HCO+H <sub>2</sub>								3.31E+14		0.00						10500.0
CH <sub>3</sub> O+M=HCO+H+M								3.31E+16		0.00						81000.0
CH <sub>3</sub> O+O=HCO+OH								1.81E+13		0.00						3082.0
HCO+OH=CO+H <sub>2</sub> O								5.E+12		0.00						0.0
HCO+M=H+CO+M								1.6E+14		0.00						14700.0
HCO+H=CO+H <sub>2</sub>								4.E+13		0.00						0.0
HCO+O=OH+CO								1.E+13		0.00						0.0
HCO+O <sub>2</sub> =HO <sub>2</sub> +CO								3.E+12		0.00						0.0
CO+O+M=CO <sub>2</sub> +M								3.2E+13		0.00						-4200.0
CO+OH=CO <sub>2</sub> +H								1.51E+07		1.30						-758.0
CO+O <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub> +O								1.6E+13		0.00						41000.0
CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> O+O								7.E+12		0.00						25652.0
CH <sub>3</sub> O+M=CH <sub>3</sub> O+H+M								2.4E+13		0.00						28812.0
CH <sub>3</sub> O+H=CH <sub>3</sub> O+H <sub>2</sub>								2.E+13		0.00						0.0
CH <sub>3</sub> O+OH=CH <sub>3</sub> O+H <sub>2</sub> O								1.E+13		0.00						0.0
CH <sub>3</sub> O+O=CH <sub>3</sub> O+OH								1.E+13		0.00						0.0
CH <sub>3</sub> O+O <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> O+HO <sub>2</sub>								6.3E+10		0.00						2600.0
CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> O+OH								5.2E+13		0.00						34574.0
CH <sub>3</sub> +O=CH <sub>3</sub> O+H								6.8E+13		0.00						0.0
CH <sub>3</sub> +OH=CH <sub>3</sub> O+H <sub>2</sub>								7.5E+12		0.00						0.0
HO <sub>2</sub> +CO=CO <sub>2</sub> +OH								5.8E+13		0.00						22934.0
H <sub>2</sub> +O=2OH								1.7E+13		0.00						47780.0
OH+H <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> O+H								1.17E+09		1.30						3626.0
H+O <sub>2</sub> =OH+O								2.2E+14		0.00						16800.0
O+H <sub>2</sub> =OH+H								1.8E+10		1.00						8826.0
H+O <sub>2</sub> +M=HO <sub>2</sub> +M								2.1E+18		-1.00						0.0
H <sub>2</sub> O/21./ H <sub>2</sub> 3./ N <sub>2</sub> /0./ O <sub>2</sub> /0./																
H+O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> =HO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>								6.7E+19		-1.42						0.0
H+O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> =HO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>								6.7E+19		-1.42						0.0
OH+HO <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>								5.E+13		0.00						1000.0
H+HO <sub>2</sub> =2OH								2.5E+14		0.00						1900.0
O+HO <sub>2</sub> =O+OH								4.8E+13		0.00						1000.0
2OH=O+H <sub>2</sub> O								6.E+08		1.30						0.0
H <sub>2</sub> +M=H+H+M								2.23E+12		0.50						92600.0
H <sub>2</sub> O/6./ H/2./ H <sub>2</sub> 3./																
O <sub>2</sub> +M=O+O+M								1.85E+11		0.50						95560.0
H+OH+M=H <sub>2</sub> O+M								7.5E+23		-2.60						0.0
H <sub>2</sub> O/20./																
H+HO <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>								2.5E+13		0.00						700.0
HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>								2.E+12		0.00						0.0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +M=OH+OH+M								1.3E+17		0.00						45500.0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H=HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>								1.6E+12		0.00						3800.0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub>								1.E+13		0.00						1800.0

## 5. CALCOLO DEGLI OSSIDI DI ZOLFO

### Introduzione

Il biossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ) è un gas incolore, dall'odore pungente e irritante. In atmosfera la presenza di biossido di zolfo è accompagnata da quella del triossido di zolfo ( $\text{SO}_3$ ); infatti il biossido ( $\text{SO}_2$ ) può essere trasformato in triossido ( $\text{SO}_3$ ) mediante processi indotti dall'irraggiamento solare. In atmosfera la presenza di  $\text{SO}_3$  come tale è a sua volta condizionata dalla concentrazione di vapore acqueo; in combinazione con questo essa forma infatti facilmente acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Le principali emissioni di biossido di zolfo derivano dai processi di combustione che utilizzano combustibili di tipo fossile (gasolio, olio combustibile, carbone), in cui lo zolfo è presente come impurità.

Le fonti di emissione principali sono dunque gli impianti fissi di combustione (produzione di energia, riscaldamento, ...) ed alcuni particolari processi industriali (settore metallurgico). A conferma di ciò, si riscontra che la concentrazione in atmosfera di biossido di zolfo presenta una variazione stagionale molto evidente, con i valori massimi nella stagione invernale, laddove sono in funzione gli impianti di riscaldamento domestici.

Una percentuale minore di biossido di zolfo nell'aria (6 – 7%) proviene dal traffico veicolare, in particolare dai veicoli con motore diesel.

Infine non è indifferente la quota prodotta dalle fonti naturali (vulcani), anche se la distribuzione uniforme e l'alta quota cui ha luogo l'emissione fanno sì che questo contributo non abbia effetti rilevanti. Il biossido di zolfo è inoltre presente in natura come prodotto dell'ossidazione dello zolfo.

Il tempo di persistenza del biossido di zolfo nell'ambiente è di circa 4 giorni. In particolari condizioni meteorologiche e in presenza di concentrazioni elevate, tale sostanza può diffondersi nell'atmosfera ed interessare territori situati anche a grande distanza dalla sorgente inquinante.

Per quanto riguarda gli effetti sul metabolismo umano, il biossido di zolfo è considerato nella letteratura internazionale il più pericoloso degli inquinanti atmosferici, a causa dell'ipersensibilità ad esso mostrata da alcune fasce di popolazione, come gli anziani o le persone soggette a malattie croniche dell'apparato respiratorio - cardiovascolare.

Il biossido di zolfo già a basse concentrazioni è una sostanza irritante per gli occhi, per la gola e per il tratto superiore delle vie respiratorie; a concentrazioni elevate può dar luogo a irritazioni delle mucose nasali, bronchiti e malattie polmonari; l'esposizione prolungata a concentrazioni di alcuni  $\text{mg}/\text{m}^3$  di  $\text{SO}_2$  possono comportare incremento di faringiti, affaticamento e disturbi a carico dell'apparato sensorio. Dall'apparato respiratorio entra quindi nel sangue per venire poi eliminato attraverso l'urina.

I suoi effetti risultano amplificati in presenza di nebbia, in quanto esso è facilmente solubile nelle piccole gocce d'acqua. Le gocce più piccole possono arrivare fino in profondità nell'apparato polmonare causando bronco-costrizione, irritazione bronchiale e bronchite acuta.

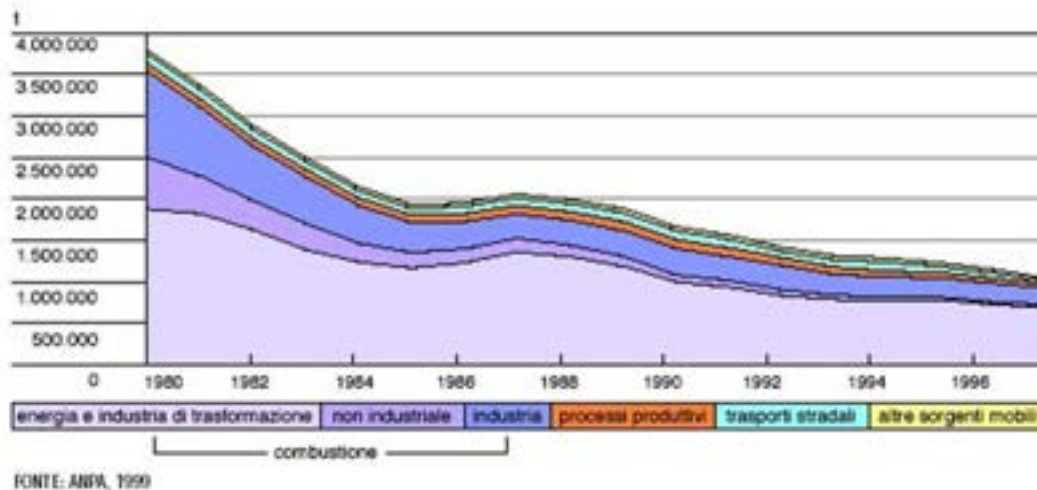
E' inoltre accertato un effetto irritante sinergico in caso di esposizione combinata con il particolato, dovuto probabilmente alla capacità di quest'ultimo di veicolare il biossido di zolfo nelle zone respiratorie del polmone profondo.

Inoltre il biossido di zolfo presente in atmosfera è il principale responsabile delle cosiddette "piogge acide", in quanto, attraverso reazioni con l'ossigeno e le molecole d'acqua, tende a trasformarsi in anidride solforica e, in presenza di umidità, in acido solforico. Le precipitazioni piovose con una componente acida significativa sono responsabili di danni alla vegetazione, con la presenza di zone necrotiche sulla foglie che, successivamente, scoloriscono e seccano; tali precipitazioni provocano anche l'acidificazione dei corpi idrici, in particolare quelli a debole ricambio, con conseguente compromissione della vita acquatica.

Un'ultima conseguenza negativa dell'inquinamento da ossidi di zolfo è data dall'effetto corrosivo dell'acido solforico su alcuni materiali, come i metalli (su cui agisce anche a basse concentrazioni) e le sostanze contenenti carbonati che vengono convertiti a solfati, creando danni anche al patrimonio monumentale delle città.

L'emissione di biossido di zolfo in Italia è approssimativamente dovuta per il 5% al riscaldamento domestico, per il 40% ai processi industriali comprese le combustioni e per il 50% alla produzione di energia elettrica ad opera delle centrali termoelettriche; assieme le altre sorgenti contribuiscono per un valore pari al 5%.

Da notare che i combustibili a basso tenore di zolfo non sono facilmente disponibili e i processi di desolfurazione sono costosi. Solo una maggiore sensibilizzazione dell'opinione pubblica sul problema delle piogge acide negli ultimi anni, sembra stia spingendo verso interventi nel settore.



**Figura 13.** Emissioni di biossido di zolfo in Italia per macrosettore (tonnellate), 1980-1997.

### Modellistica

Lo zolfo esiste nel carbone in forma organica, piretica e di solfati e le emissioni di  $SO_x$  sono prodotte dall'ossidazione dello stesso [34]. Durante il processo di combustione lo zolfo presente viene ossidato a  $SO_2$  e  $SO_3$ . Esiste d'altra parte un crescente interesse nell'interazione tra i processi chimici che portano alla formazione di  $SO_x$  e  $NO_x$ , in quanto sembra che la produzione di  $NO_x$  sia influenzata dalla presenza di specie sulfuree [34]. In particolare il livello di  $NO_x$  termici risulta ridotto in presenza di  $SO_2$ . Comunque tale interazione non è ancora stata ben chiarita.

I meccanismi che portano alla formazione di  $SO_x$  sono certamente più complessi nel caso del carbone, rispetto a combustibili liquidi o gassosi. Infatti parte dello zolfo viene rilasciato durante il rilascio dei componenti volatili come  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $SO_2$  e  $CS_2$ , mentre la parte restante rimane insieme al carbonio fisso, in funzione del tipo di carbone, ed ossidato successivamente.

Dal punto di vista numerico, FLUENT risolve le equazioni di trasporto per le specie  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO$ ,  $SH$ , e  $SO_3$  considerandone la convezione, la diffusione, la produzione ed il consumo in un approccio completamente generale. L'effetto del tempo di residenza nel meccanismo di produzione è incluso attraverso il termine convettivo. Le equazioni risolte sono pertanto:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{SO_2}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{SO_2}) &= \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{SO_2}) + S_{SO_2} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{H_2S}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{H_2S}) &= \nabla \cdot (\rho D Y_{H_2S}) + S_{H_2S} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{SO_3}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{SO_3}) &= \nabla \cdot (\rho D Y_{SO_3}) + S_{SO_3} \end{aligned} \right|$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{SO}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{SO}) = \nabla \cdot (\rho D Y_{SO}) + S_{SO}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{SH}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{SH}) = \nabla \cdot (\rho D Y_{SH}) + S_{SH}$$

In cui H<sub>2</sub>S, SO, SH rappresentano degli intermedi di reazione. Di fatti il meccanismo adottato si basa su quello di Kramlich [35], che consiste in 20 reazioni reversibili e 12 specie (S, S<sub>2</sub>, SH, SO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H, H<sub>2</sub>, OH, H<sub>2</sub>O, O e O<sub>2</sub>), propriamente ridotto per ridurre il costo computazionale:

Reaction	A	b	E
<i>H<sub>2</sub>S + H → SH + H<sub>2</sub></i>	1.819702E+07	0.0E+00	7.484300E+03
<i>SH + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>S + H</i>	9.375623E+06	0.0E+00	6.253660E+04
<i>OH + H<sub>2</sub>S → H<sub>2</sub>O + SH</i>	1.380385E+02	0.0E+00	3.742150E+03
<i>H<sub>2</sub>O + SH → OH + H<sub>2</sub>S</i>	3.104557E+07	0.0E+00	1.218543E+05
<i>SO + OH → H + SO<sub>2</sub></i>	1.621810E+08	0.0E+00	2.565926E+03
<i>H + SO<sub>2</sub> → SO + OH</i>	7.691299E+09	0.0E+00	1.187023E+05
<i>SH + O → SO + H</i>	3.548135E+08	0.0E+00	2.687316E+03
<i>SO + H → SH + O</i>	2.985385E+09	0.0E+00	1.694600E+05
<i>O + H<sub>2</sub>S → SH + OH</i>	4.365162E+03	0.0E+00	1.380493E+04
<i>SH + OH → O + H<sub>2</sub>S</i>	9.885528E+08	0.0E+00	6.035996E+04
<i>SO + O<sub>2</sub> → SO<sub>2</sub> + O</i>	4.466832E+05	0.0E+00	2.703222E+04
<i>SO<sub>2</sub> + O → SO + O<sub>2</sub></i>	1.663412E+06	0.0E+00	7.613643E+04
<i>H + SH + M → H<sub>2</sub>S + M</i>	1.096478E+03	0.0E+00	0.000000E+00
<i>H<sub>2</sub>S + M → H + SH + M</i>	8.669613E+14	0.0E+00	3.819463E+05
<i>SO + O + M → SO<sub>2</sub> + M</i>	8.709647E+09 k	-1.8E+00	0.000000E+00
<i>SO<sub>2</sub> + M → SO + O + M</i>	1.905464E+14	0.0E+00	5.207365E+05

A è in m<sup>3</sup>/gmol-s, E è in J/gmol, A per la reazione 13 e 15 è in m<sup>6</sup>/gmol<sup>2</sup>-s.

Il meccanismo riportato in tabella, per temperature inferiori a 1500 K, predice le emissioni di SO<sub>2</sub> in buon accordo con il meccanismo dettagliato, sovrastimando leggermente le emissioni di H<sub>2</sub>S. Due ulteriori equazioni completano il meccanismo, seguendo il lavoro di Hunter [36]:



$$kf1 = 3.63 \times 10^2 \exp(+4185.85/RT) \text{ m}^6/\text{gmol}^2/\text{sec}$$

$$kr1 = 7.41 \times 10^{14} \exp(-346123.75/RT) \text{ m}^3/\text{gmol}/\text{sec}$$



$$kf2 = 1.2 \times 10^6 \exp(-39765.575/RT) \text{ m}^3/\text{gmol}/\text{sec}$$

Si assume che lo zolfo venga rilasciato come SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S sia nella fase di rilascio volatili che di ossidazione del char. In letteratura non esistono indicazioni sulla ripartizione delle specie tra SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Siccome inoltre lo zolfo è distribuito tra volatili e char, è necessario specificare le relative aliquote. Successivamente le reazioni in fase gassosa seguono il meccanismo riportato in tabella.

Il tasso di rilascio di SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S dal char è legato al tasso di combustione dello stesso:

$$S_{char,i} = \frac{S_c Y_{S,char} M_{w,i}}{M_{w,S} V}$$

$S_c$  = char burnout rate (kg/s)

$S_{char,i}$  = sorgente della specie i-esima (kg/m<sup>3</sup>-s), dove i = SO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S

$Y_{S,char}$  = frazione di zolfo nel char

$V$  = volume della cella (m<sup>3</sup>)

Il tasso di rilascio di SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S dai volatili è legato al tasso di rilascio degli stessi:

$$S_{vol,i} = \frac{S_{vol} Y_{S,vol} M_{w,i}}{M_{w,S} V}$$

$S_{vol,i}$  = sorgente nella fase gassosa (kg/s), dove i = SO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S

$Y_{S,vol}$  = frazione di zolfo nei volatili

I meccanismi cinetici di solito sono ottenuti da esperimenti di laboratorio. Nei sistemi di combustione però il flusso è altamente turbolento. Il miscelamento turbolento produce fluttuazioni di temperatura e di specie che influenzano le caratteristiche della fiamma. La relazione esistente tra il tasso di formazione degli SO<sub>x</sub> e temperatura e concentrazione delle specie è decisamente non lineare. Pertanto se si utilizzano i rispettivi valori mediati nel tempo per predire il tasso di formazione degli SO<sub>x</sub>, si commettono errori significativi. Tali fluttuazioni vanno quindi prese in considerazione attraverso una funzione di densità di probabilità, che ne descrive la variazione temporale, che nel caso in esame è una β-function.

## 6. CALCOLO DEGLI OSSIDI DI AZOTO

### Emissione degli NO<sub>x</sub>

I principali ossidi di azoto presenti nell'atmosfera sono: il monossido di azoto (NO), il diossido di azoto (NO<sub>2</sub>), la combinazione dei quali viene indicata come NO<sub>x</sub>, ed il protossido di azoto (N<sub>2</sub>O). I processi mediante i quali si formano gli ossidi di azoto nei processi di combustione possono suddividersi in quattro meccanismi fondamentali:

1) thermal NO formation mechanism, noto anche sotto il nome di meccanismo di Zeldovich: è il meccanismo che porta alla formazione di NO attraverso la reazione dell'azoto molecolare con i radicali presenti nella zona di combustione (è detto di origine termica perché questo processo diventa sempre più significativo all'aumentare della temperatura);

2) prompt NO mechanism: è il meccanismo che porta alla formazione di NO immediatamente durante le reazioni ad alta velocità all'inizio del processo di ossidazione del combustibile;

3) nitrous oxide mechanism: è un meccanismo, di scoperta recente, la cui cinetica dipende fortemente dal processo di formazione e rimozione dell'N<sub>2</sub>O, e diventa dominante quando si bruciano miscele magre;

4) fuel NO mechanism: è un meccanismo importante quando si bruciano combustibili che già contengono composti azotati.

L'importanza relativa di questi meccanismi di formazione degli ossidi di azoto è legata al tipo di combustore che si utilizza, al combustibile impiegato e alle condizioni di esercizio.

Vengono ora analizzati più in dettaglio questi meccanismi, facendo sempre riferimento al metano come combustibile impiegato.

Il meccanismo di reburning riduce la formazione totale di NO<sub>x</sub> considerando delle ulteriori reazioni fra NO e gli idrocarburi.

Per stimare le emissioni di NO<sub>x</sub>, FLUENT risolve equazioni di trasporto aggiuntive basandosi su un campo di cui sia già data la soluzione. In altre parole, la stima degli NO<sub>x</sub>, avviene in fase di postprocessing di una simulazione di combustione, infatti, essendo la cinetica degli NO<sub>x</sub> molto più lenta rispetto ai generici processi di combustione, una risoluzione contemporanea, allungherebbe di molto i tempi necessari per giungere ad una soluzione convergente.

FLUENT risolve l'equazione di trasporto della massa per la specie coinvolte, considerando la convezione, la diffusione, la produzione ed il consumo di NO. Tale approccio è completamente generale, essendo derivato dal principio fondamentale della conservazione della massa.

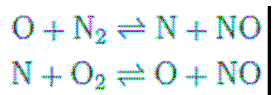
Le equazioni di trasporto che vengono risolte, sono:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{\text{NO}}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{\text{NO}}) &= \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{\text{NO}}) + S_{\text{NO}} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{\text{HCN}}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{\text{HCN}}) &= \nabla \cdot (\rho D Y_{\text{HCN}}) + S_{\text{HCN}} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{\text{NH}_3}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{\text{NH}_3}) &= \nabla \cdot (\rho D Y_{\text{NH}_3}) + S_{\text{NH}_3} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{\text{N}_2\text{O}}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_{\text{N}_2\text{O}}) &= \nabla \cdot (\rho D Y_{\text{N}_2\text{O}}) + S_{\text{N}_2\text{O}} \end{aligned}$$

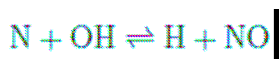
dove  $Y_{\text{HCN}}$ ,  $Y_{\text{NH}_3}$  e  $Y_{\text{NO}}$  sono le frazioni massiche di HCN,  $\text{NH}_3$  e NO nella fase gassosa,  $S_{\text{HCN}}$ ,  $S_{\text{NH}_3}$  e  $S_{\text{NO}}$  sono dei termini sorgente.

### Thermal $\text{NO}_x$

La formazione di  $\text{NO}_x$  termici coinvolge un insieme di reazioni fortemente dipendenti dalla temperatura note come meccanismo di Zeldovich.



Viene considerata inoltre una terza reazione, importante soprattutto in condizioni stechiometriche o in miscele ricche.



Le costanti delle reazioni sopra sono fornite da Hanson and Salimian [37]:

$$\left. \begin{array}{ll} k_{f,1} = 1.8 \times 10^8 e^{-38370/T} & k_{r,1} = 3.8 \times 10^7 e^{-425/T} \\ k_{f,2} = 1.8 \times 10^4 T e^{-4680/T} & k_{r,2} = 3.81 \times 10^3 T e^{-20820/T} \\ k_{f,3} = 7.1 \times 10^7 e^{-450/T} & k_{r,3} = 1.7 \times 10^8 e^{-24560/T} \end{array} \right|$$

Il tasso netto di formazione di NO risulta pertanto:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_{f,1}[\text{O}][\text{N}_2] + k_{f,2}[\text{N}][\text{O}_2] + k_{f,3}[\text{N}][\text{OH}] - k_{r,1}[\text{NO}][\text{N}] - k_{r,2}[\text{NO}][\text{O}] - k_{r,3}[\text{NO}][\text{H}] \quad |$$

Dove le concentrazioni sono espresse in  $\text{gmol/m}^3$ . È necessario allora valutare le concentrazioni dei radicali O, H, OH. Il tasso di formazione di NO è significativo solo a temperature superiori a 1800 K, in quanto la rottura del legame triplo dell' $\text{N}_2$  richiede una energia consistente, infatti l'energia di attivazione della prima reazione del meccanismo di Zeldovich è abbastanza alta. Viceversa l'ossidazione dell'azoto atomico N richiede meno energia. In presenza di una quantità sufficiente di ossigeno il tasso di consumo di N è uguale al tasso di produzione e pertanto si può fare l'ipotesi di regime quasi stazionario. Tale ipotesi risulta non valida solo nel caso di condizioni di miscela estremamente ricca. Per i motivi esposti, il tasso di formazione dell'NO diventa:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_{f,1}[\text{O}][\text{N}_2] \frac{\left(1 - \frac{k_{r,1}k_{r,2}[\text{NO}]^2}{k_{f,1}[\text{N}_2]k_{f,2}[\text{O}_2]}\right)}{\left(1 + \frac{k_{r,1}[\text{NO}]}{k_{f,2}[\text{O}_2] + k_{f,3}[\text{OH}]}\right)} \quad (\text{gmol/m}^3\text{-s})$$

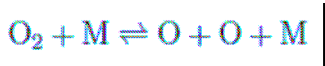
È chiaro quindi che la formazione di NO termici aumenta con l'aumentare della concentrazione di ossigeno e con la temperatura. In particolare, il tasso di produzione raddoppia per ogni 90 K di aumento di temperatura al di sopra di 2200 K.

Si diceva che, come suggerito da Zeldovich, la valutazione degli  $\text{NO}_x$  può essere disaccoppiata dal processo di combustione, assumendo per la temperatura e la concentrazione dei radicali, valori di equilibrio. È stato mostrato come questo porti ad una sottostima degli  $\text{NO}_x$  anche del 28% nella zona della fiamma, a causa della sottostima della concentrazione del radicale O.

Nell'ipotesi di equilibrio la concentrazione di O viene valutata secondo quanto proposto da Westenberg [38]:

$$[O] = 3.97 \times 10^5 T^{-1/2} [O_2]^{1/2} e^{-31090/T} \quad \text{gmol/m}^3 \quad |$$

Una migliore accuratezza può essere ottenuta se si considera un equilibrio parziale attraverso la reazione [39]:



Con

$$[O] = 36.64 T^{1/2} [O_2]^{1/2} e^{-27123/T} \quad \text{gmol/m}^3 \quad |$$

Per quel che riguarda la concentrazione di OH, è possibile escluderla considerando trascurabile la terza reazione del meccanismo di Zeldovich, soprattutto in presenza di miscele povere. In un differente approccio, nell'ipotesi di equilibrio parziale, tale concentrazione può essere espressa come [40, 41]:

$$[OH] = 2.129 \times 10^2 T^{-0.57} e^{-4595/T} [O]^{1/2} [H_2O]^{1/2} \quad \text{gmol/m}^3 \quad |$$

Infine, se si utilizza un meccanismo dettagliato per la modellazione del processo di combustione, le concentrazioni di O e OH possono desumersi dal campo già calcolato.

Il termine sorgente nell'equazione di trasporto di NO, dovuto al meccanismo termico risulta pertanto:

$$S_{\text{thermal,NO}} = M_{w,\text{NO}} \frac{d[\text{NO}]}{dt} \quad |$$

Dove  $M_{w,\text{NO}}$  è il peso molecolare di NO.

### Prompt NO<sub>x</sub>

E' noto che nella combustione di idrocarburi, il grado di formazione degli NO<sub>x</sub> può superare quello prodotto dall'ossidazione diretta delle molecole di azoto (thermal NO). La presenza di un secondo meccanismo concorrente alla produzione di NO<sub>x</sub> fu identificato per la prima volta da Fenimore [42] e fu denominato prompt NO. Misure sperimentali infatti evidenziarono una certa quantità di NO che si formava immediatamente (da cui il nome "prompt") nella zona di fiamma, cioè non nella zona di post – combustione (calda e con eccesso d'aria).

L'NO prodotto tramite questa via può variare da poche parti per milione a più di 100 ppm ed è particolarmente significativo in condizioni di combustione a basse temperature e pressioni, con eccesso di combustibile e con brevi tempi di residenza.

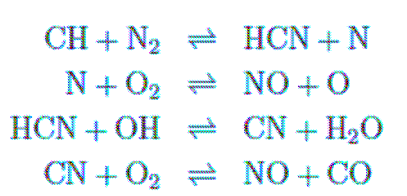
Sulla spiegazione fisica e chimica di questo fenomeno nacque un'accesa controversia (durata quasi venti anni), che solo di recente è stata risolta avvalorando entrambe le interpretazioni proposte.

La prima, sostenuta da Bowman e Seery, è legata ai cosiddetti effetti di super – equilibrio dei radicali: in prossimità della fiamma (quindi nella fase di ignizione), la concentrazione delle specie radicaliche, come H, O, OH, sopravanza di gran lunga (anche due ordini di grandezza) le corrispondenti quantità che si raggiungono all'equilibrio. Tale spiccata concentrazione di radicali (pool radicalico) accelera la velocità di formazione di NO in prossimità della fiamma mediante il meccanismo termico.

Per una valutazione accurata della velocità di formazione di NO nella zona di fiamma occorrerebbe dunque conoscere in dettaglio la cinetica di ossidazione del combustibile, in particolare i meccanismi di formazione dei radicali alchilici, che sono causa di questo picco di concentrazione. Un approccio semplificato, utile in particolar modo nella trattazione di idrocarburi complessi (di cui spesso non è nota la cinetica dettagliata di reazione), consiste nel ricavare la concentrazione dei radicali più importanti assumendo l'ipotesi di equilibrio parziale per le reazioni bimolecolari più rapide. In virtù di questa ipotesi si può calcolare la concentrazione di O, OH, H tramite la conoscenza di specie più facili da misurare quali O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>.

La seconda interpretazione, che è poi quella suggerita dallo stesso Fenimore, è legata alla presenza dei radicali alchilici CX (in particolare CH) nella zona di ossidazione.

Questi radicali sono in grado di spezzare il triplo legame della molecola N<sub>2</sub> attraverso reazioni che sono molto meno endotermiche della reazione d'innescio del meccanismo termico e sono caratterizzate da un'energia di attivazione più bassa, dunque più veloci a bassa temperatura. Le reazioni di questo tipo più significative sono:



Dalle reazioni sopra si produce HCN e il radicale CN, che successivamente vengono attaccati dai radicali e si ossidano formando NO. Peraltro, confrontando le energie di attivazione delle reazioni è evidente come la prima sia la reazione più importante, la reazione d'innescio (perché più facilmente attivabile).

La formazione del prompt NO è dunque fortemente condizionata dalla presenza del radicale CH. Studi recenti hanno infatti mostrato una stretta corrispondenza tra i picchi della distribuzione di densità di probabilità relativa alla concentrazione del prompt NO e di quella relativa al CH.

Per fiamme relativamente magre ( $\Phi < 0.9$  o  $\lambda = 1/\Phi > 1.1$ ), il prompt NO è quasi trascurabile. Esso aumenta all'aumentare della temperatura ma soprattutto, per una data temperatura, varia fortemente col rapporto di equivalenza. All'aumentare di  $\Phi$ , inizialmente cresce (aumenta la concentrazione di CH), raggiunge un massimo, e per  $\Phi > 1.3 \div 1.4$  diminuisce.

Dalla controversia scientifica su quale delle due cause fosse preponderante nella formazione del prompt NO appare unanimemente riconosciuto come la interpretazione di Bowman e Seery sia più verosimile alle alte temperature, mentre il meccanismo di Fenimore sia più efficace nelle regioni di bassa temperatura.

Da tutte queste considerazioni si evince peraltro come la predizione del prompt NO sia relativamente difficile, a meno di effettuare una serie di assunzioni semplificative (disaccoppiamento cinetico, equilibrio parziale) che introducono un grado di approssimazione più o meno accettabile a seconda del caso specifico.

Fortunatamente, al livello attuale dei combustori industriali, il contributo di prompt NO agli NO<sub>x</sub> totali è moderato. Tuttavia, nei più avanzati sistemi di tipo Low - NO<sub>x</sub>, in cui gli NO<sub>x</sub> di origine termica sono sensibilmente ridotti, esso sta assumendo una importanza relativa via via crescente, ed è lecito prevedere che in futuro possa diventare la sorgente principale di NO<sub>x</sub>.

Secondo il modello di De Soete modificato [43, 44]:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = f k'_{\text{pr}} [\text{O}_2]^a [\text{N}_2] [\text{FUEL}] e^{-E'_a/RT}$$

$$f = 4.75 + 0.0819 n - 23.2\phi + 32\phi^2 - 12.2\phi^3$$

$$k'_{pr} = 6.4 \times 10^6 (RT/p)^{a+1}; \quad E'_a = 303474.125 \text{ J/gmol}$$

$$S_{\text{prompt,NO}} = M_{w,\text{NO}} \frac{d[\text{NO}]}{dt}$$

$$a = \begin{cases} 1.0, & X_{\text{O}_2} \leq 4.1 \times 10^{-3} \\ -3.95 - 0.9 \ln X_{\text{O}_2}, & 4.1 \times 10^{-3} \leq X_{\text{O}_2} \leq 1.11 \times 10^{-2} \\ -0.35 - 0.1 \ln X_{\text{O}_2}, & 1.11 \times 10^{-2} < X_{\text{O}_2} < 0.03 \\ 0, & X_{\text{O}_2} \geq 0.03 \end{cases}$$

Dove  $n$  è il numero di atomi di carbonio e  $\Phi$  è il rapporto di equivalenza.

### Fuel NO<sub>x</sub>

Il fuel NO è la componente principale delle emissioni di ossido d' azoto quando si bruciano combustibili di origine fossile come gli oli combustibili ed i carboni che tipicamente contengono azoto in quantità che vanno dallo 0.5 al 2 % in peso. In questo caso infatti il meccanismo di formazione prende avvio dall' ossidazione dei composti azotati contenuti nel combustibile. Il processo di conversione delle specie azotate in ossidi di azoto è quasi del tutto indipendente dal tipo di composto che contiene l'azoto stesso, mentre invece dipende fortemente dall'ambiente in cui avviene la combustione, in particolare dalla temperatura, dalla stechiometria locale e dalla concentrazione dei composti azotati nei reagenti.

I dati sperimentali raccolti dai numerosi studi effettuati in questo campo indicano che la sequenza di reazioni per la formazione del fuel NO ha inizio dalla decomposizione termica, prima che abbia inizio il meccanismo di combustione principale, dei composti azotati (oltre che in radicali come N, CN, NH, NH<sub>2</sub>). Essi danno luogo alla formazione di acido cianidrico (HCN), quando l'azoto è chimicamente legato in un anello aromatico o in forma ciclica o in ammoniaca (NH<sub>3</sub>), quando questo è presente sotto forma di gruppi amminici (NH<sub>x</sub>). Questi composti intermedi sono poi soggetti a due sentieri di reazione tra loro competitivi, del tutto simili a quelli già analizzati per il prompt NO ma su più larga scala:

- 1) subiscono ossidazione da parte dei radicali O e OH, dando luogo a NO;
- 2) vengono riconvertiti, tramite NO stesso, in azoto molecolare.

La frazione di ciano – composti NX che viene convertita in NO è denominata efficienza di conversione di NO ( $\eta_{\text{NO}} < 1$ ). Qualitativamente è possibile dimostrare che  $\eta_{\text{NO}}$  aumenta debolmente con la temperatura e più sensibilmente con la concentrazione di O<sub>2</sub> mentre diminuisce con la quantità di composti azotati presenti nella miscela iniziale.

E' interessante notare che, se l'NO è aggiunto artificialmente alla miscela entrante, esso deve essere considerato come un elemento del pool di ciano – composti HCN – NH<sub>3</sub> (esso rapidamente sarà attaccato dai radicali CH<sub>x</sub> per originare HCN secondo il processo di reburning di NO, vedi più avanti): dunque anch'esso sarà sottoposto al doppio sentiero di reazione competitivo con un'efficienza di conversione minore di 1, dipendente dalla stechiometria. Questo significa che vi sarà una riduzione del tenore iniziale di NO (aggiunto), riferita ad una fiamma premiscelata etilene – aria con aggiunta di NO.

Questo aspetto è particolarmente importante in due tipi di tecniche industriali di abbattimento degli NO<sub>x</sub>:

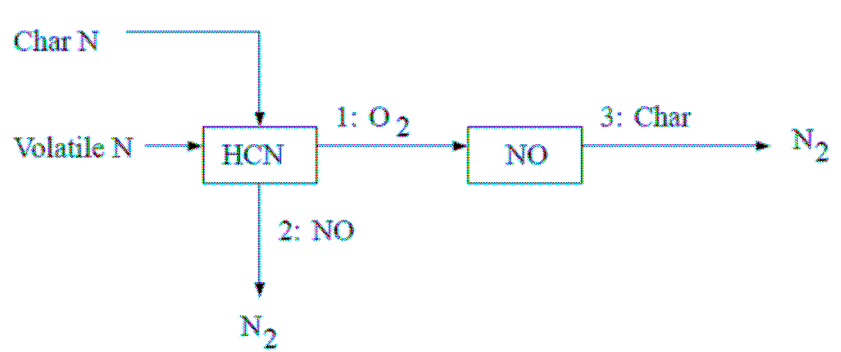
- Nei sistemi di combustione caratterizzati dal ricircolo dei gas combusti nella zona di reazione, in cui l'NO prodotto viene reinserito tra i reagenti, con conseguente abbassamento di  $\eta_{\text{NO}}$  e quindi del livello di emissione finale.

- Nelle tecniche di staging o reburning; viene effettuata prima una combustione ricca, in cui gran parte dell'azoto presente inizialmente nel combustibile viene riconvertito in azoto molecolare o compare sotto forma di ciano – composti in forma stabile; a questa segue poi una nuova combustione con maggiore eccesso d'aria, in cui i ciano – composti vengono ossidati in NO: l'  $\eta_{NO}$  risulta però sensibilmente ridotta (rispetto ad un' unica combustione magra), perché la frazione di N trasformata in  $N_2$  nel primo stadio non viene più riconvertita .

Lo sviluppo di modelli cinetici dettagliati per la descrizione di questo meccanismo è resa proibitiva dal fatto che l' identità delle diverse specie contenenti l'azoto presenti nei combustibili non è ancora ben nota ed ovviamente varia al variare del tipo di combustibile. Inoltre il sentiero di reazione che porta all'ossidazione dei ciano – composti in NO ha una velocità comparabile a quella delle reazioni principali di rilascio di energia, il che rende improponibile qualsiasi modellizzazione basata sul disaccoppiamento cinetico. Infine la mancanza di dati sui principali sentieri di reazione attraverso i quali ha luogo la pirolisi e l'ossidazione dei composti azotati più complessi, porta all'introduzione di un modello cinetico che si limiti a considerare in modo dettagliato solo le reazioni di ossidazione dell'acido cianidrico e dell'ammoniaca.

Per quel che riguarda il contenuto di azoto nel carbone, in generale esso è distribuito tra volatili e char. Nel caso in cui l'HCN o l' $NH_3$  siano scelti come intermedi, vengono utilizzate due varianti del meccanismo di produzione degli  $NO_x$

Il primo meccanismo che include l'HCN assume che tutto l'azoto del char si converta in HCN che poi si trasforma in NO [45]:



$$S_{char,HCN} = \frac{S_c Y_{N,char} M_{w,HCN}}{M_{w,N} V}$$

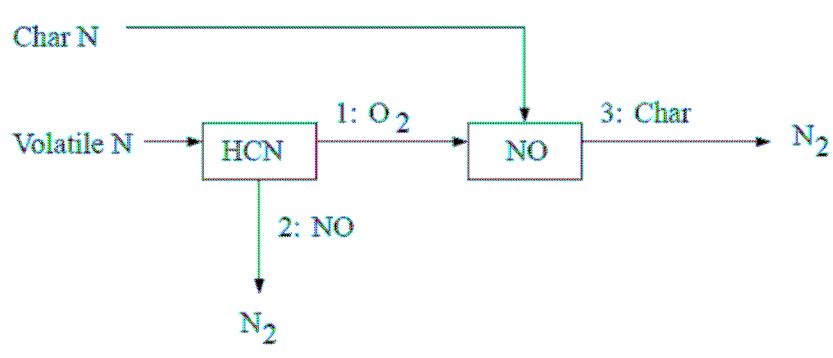
$$S_{char,NO} = 0$$

$S_c$  = tasso di burnout del char (kg/s)

$Y_{N,char}$  = frazione di massa dell'azoto nel char

$V$  = volume della cella ( $m^3$ )

Nel secondo meccanismo [46] si assume che l'HCN si converta direttamente in NO:



$$S_{\text{char,HCN}} = 0$$

$$S_{\text{char,NO}} = \frac{S_c Y_{\text{N,char}} M_{w,\text{NO}}}{M_{w,\text{N}} V}$$

Il secondo meccanismo produce più NO del primo, anche se è difficile dire quale sia migliore. La reazione eterogenea di riduzione dell'NO sulla superficie del char può essere modellata come [47]:

$$R_3 = A_3 e^{-E_3/RT} \bar{p}_{\text{NO}}$$

$R_3$  = tasso di riduzione di NO ( $\text{gmol/m}^2_{\text{BET-s}}$ )

$p_{\text{NO}}$  = pressione parziale di NO (atm)

$E_3 = 142737.485 \text{ J/gmol}$

$A_3 = 230 \text{ gmol/m}^2_{\text{BET-s-atm}}$

$T$  = temperature media (K)

$$\bar{p}_{\text{NO}} = \bar{p} X_{\text{NO}}$$

Il tasso di distruzione di NO pertanto risulta pari a:

$$S_{\text{NO-3}} = c_s A_{\text{BET}} M_{w,\text{NO}} R_3$$

$A_{\text{BET}}$  = BET area ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )

$c_s$  = concentrazione delle particelle ( $\text{kg/m}^3$ )

$S_{\text{NO-3}}$  = consumo di NO ( $\text{kg/m}^3\text{-s}$ )

Tale reazione eterogenea è un processo direttamente proporzionale all'area complessiva dei pori. Tale superficie varia tra 100000 e 2 milioni di  $\text{m}^2/\text{kg}$  ed è indicata come BET. Il termine sorgente complessivo di HCN ( $S_{\text{pvc,HCN}}$ ) è la combinazione del contributo volatile ( $S_{\text{vol,HCN}}$ ) e del char ( $S_{\text{char,HCN}}$ ).

$$S_{\text{pvc,HCN}} = S_{\text{vol,HCN}} + S_{\text{char,HCN}}$$

Il contributo volatile è legato al tasso di rilascio dei volatili come:

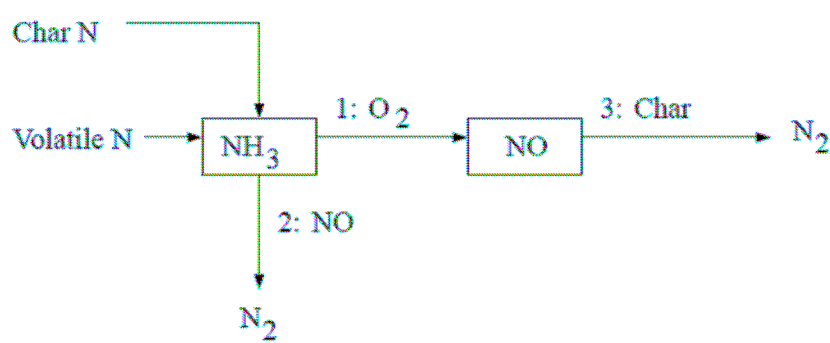
$$S_{\text{vol,HCN}} = \frac{S_{\text{vol}} Y_{\text{N,vol}} M_{w,\text{HCN}}}{M_{w,\text{N}} V}$$

$S_{\text{vol}}$  = sorgente di volatili nella fase gassosa (kg/s)

$Y_{\text{N,vol}}$  = frazione di massa dell'azoto nei volatili

$V$  = volume della cella ( $\text{m}^3$ )

Anche per l' $\text{NH}_3$  sono contemplati due meccanismi. Nel primo tutto l'azoto del char si converte in  $\text{NH}_3$  e successivamente in  $\text{NO}$  [45]:



$$S_{\text{char,NH}_3} = \frac{S_c Y_{\text{N,char}} M_{w,\text{NH}_3}}{M_{w,\text{N}} V}$$

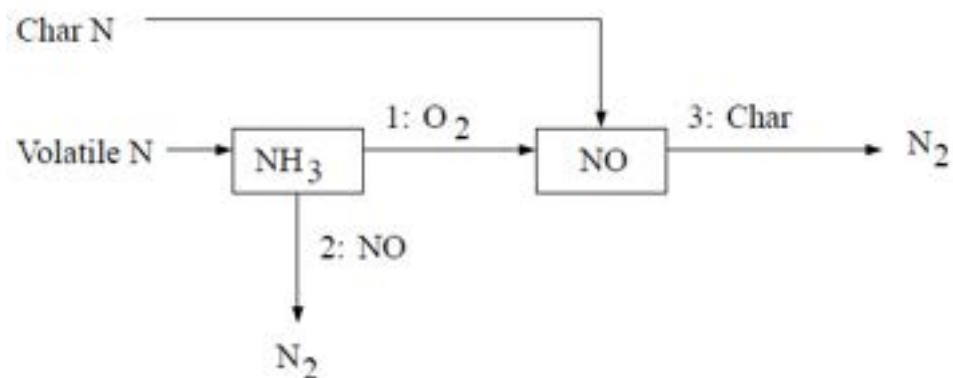
$$S_{\text{char,NO}} = 0$$

$S_c$  = tasso di burnout del char (kg/s)

$Y_{\text{N,char}}$  = frazione di massa dell'azoto nel char

$V$  = volume della cella ( $\text{m}^3$ )

Nel secondo meccanismo tale conversione è diretta [46]:



$$S_{\text{char,NH}_3} = 0$$

$$S_{\text{char,NO}} = \frac{S_c Y_{\text{N,char}} M_{w,\text{NO}}}{M_{w,\text{N}} V}$$

Il secondo meccanismo produce più NO del primo, anche se è difficile dire quale sia migliore.  
 Il termine sorgente complessivo di NH<sub>3</sub> (S<sub>pvc,NH3</sub>) è la combinazione del contributo volatile (S<sub>vol,NH3</sub>) e del char (S<sub>char,NH3</sub>):

$$S_{pvc,NH_3} = S_{vol,NH_3} + S_{char,NH_3}$$

Il termine sorgente di NH<sub>3</sub> dai volatili è legato al tasso di rilascio dei volatili:

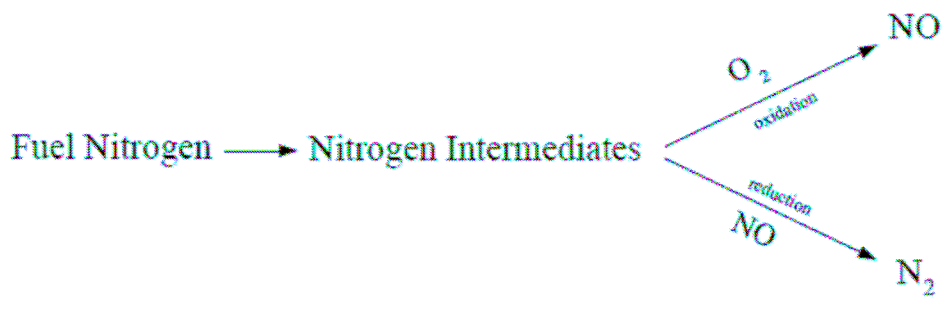
$$S_{vol,NH_3} = \frac{S_{vol} Y_{N,vol} M_{w,NH_3}}{M_{w,N} V}$$

S<sub>vol</sub> = tasso di rilascio volatili (kg/s)

Y<sub>N,vol</sub> = frazione di massa dell'azoto nei volatili

V = volume della cella (m<sup>3</sup>)

Adesso occorre considerare le reazioni degli intermedi in fase gassosa. Quando l'HCN è considerato come intermedio di reazione, considerando le due reazioni in figura e utilizzando le costanti fornite da De Soete [43], si hanno le seguenti espressioni per il tasso di conversione:



$$R_1 = A_1 X_{HCN} X_{O_2}^a e^{-E_1/RT}$$

$$R_2 = A_2 X_{HCN} X_{NO} e^{-E_2/RT}$$

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = tasso di conversione HCN (s<sup>-1</sup>)

T = temperatura istantanea (K)

X = frazione molare

A<sub>1</sub> = 1.0 x 10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup>

A<sub>2</sub> = 3.0 x 10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup>

E<sub>1</sub> = 280451.95 J/gmol

E<sub>2</sub> = 251151 J/gmol

In cui:

$$X_i = Y_i \frac{M_{w,m}}{M_{w,i}} = \frac{Y_i}{M_{w,i}} \left( \frac{\rho RT}{p} \right)$$

Dove a è calcolato secondo lo schema precedente. Il contributo al termine sorgente per HCN risulta:

$$S_{\text{HCN-1}} = -\mathcal{R}_1 \frac{M_{w,\text{HCN}} p}{RT}$$

$$S_{\text{HCN-2}} = -\mathcal{R}_2 \frac{M_{w,\text{HCN}} p}{RT}$$

$S_{\text{HCN-1}}$   $S_{\text{HCN-2}}$  = tasso di consumo HCN nelle reazioni 1 e 2 (kg/m<sup>3</sup>-s)  
 p = pressione (Pa)  
 T = temperatura media (K)  
 R = costante universale dei gas

L'NO invece è prodotto dalla reazione 1 e distrutto dalla 2:

$$S_{\text{NO-1}} = -S_{\text{HCN-1}} \frac{M_{w,\text{NO}}}{M_{w,\text{HCN}}} = \mathcal{R}_1 \frac{M_{w,\text{NO}} p}{RT}$$

$$S_{\text{NO-2}} = S_{\text{HCN-2}} \frac{M_{w,\text{NO}}}{M_{w,\text{HCN}}} = -\mathcal{R}_2 \frac{M_{w,\text{NO}} p}{RT}$$

Anche quando l'NH<sub>3</sub> è considerato come intermedio di reazione, sono possibili due reazioni. Utilizzando ancora le costanti fornite da De Soete [43] si ha in maniera analoga al caso precedente:

$$\mathcal{R}_1 = A_1 X_{\text{NH}_3} X_{\text{O}_2}^a e^{-E_1/RT}$$

$$\mathcal{R}_2 = A_2 X_{\text{NH}_3} X_{\text{NO}} e^{-E_2/RT}$$

$\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2$  = conversion rates of NH<sub>3</sub> (s<sup>-1</sup>)  
 T = instantaneous temperature (K)  
 X = mole fractions  
 A<sub>1</sub> = 4.0 x 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>  
 A<sub>2</sub> = 1.8 x 10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>  
 E<sub>1</sub> = 133947.2 J/gmol  
 E<sub>2</sub> = 113017.95 J/gmol

$$S_{\text{NH}_3-1} = -\mathcal{R}_1 \frac{M_{w,\text{NH}_3} p}{RT}$$

$$S_{\text{NH}_3-2} = -\mathcal{R}_2 \frac{M_{w,\text{NH}_3} p}{RT}$$

$$S_{\text{NO-1}} = -S_{\text{NH}_3-1} \frac{M_{w,\text{NO}}}{M_{w,\text{NH}_3}} = \mathcal{R}_1 \frac{M_{w,\text{NO}} p}{RT}$$

$$S_{\text{NO-2}} = S_{\text{NH}_3-2} \frac{M_{w,\text{NO}}}{M_{w,\text{NH}_3}} = -\mathcal{R}_2 \frac{M_{w,\text{NO}} p}{RT}$$

I termini sorgente complessivi per l'HCN, l'NH<sub>3</sub> e l'NO saranno pari alla somma algebrica dei valori calcolati:

$$S_{\text{HCN}} = S_{\text{pvc,HCN}} + S_{\text{HCN-1}} + S_{\text{HCN-2}} \quad |$$

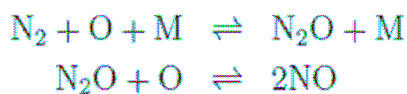
$$S_{\text{NH}_3} = S_{\text{pvc,NH}_3} + S_{\text{NH}_3-1} + S_{\text{NH}_3-2}$$

$$S_{\text{NO}} = S_{\text{char,NO}} + S_{\text{NO-1}} + S_{\text{NO-2}} + S_{\text{NO-3}} \quad |$$

In alcuni casi, soprattutto se il combustibile è solido, sia HCN che NH<sub>3</sub> possono essere generati a temperature sufficienti. Le proporzioni relative dipendono dal tipo di carbone.

### Formazione degli NO<sub>x</sub> attraverso l'N<sub>2</sub>O

Melte e Pratt [48] hanno proposto il primo meccanismo di formazione degli NO<sub>x</sub> a partire da N<sub>2</sub> attraverso l'intermedio N<sub>2</sub>O. L'azoto entra nei sistemi di combustione attraverso l'aria e in condizioni favorevoli, cioè elevate pressioni e alto contenuto in ossigeno, tale meccanismo può contribuire per più del 90% alla quantità complessiva di NO<sub>x</sub> prodotti. D'altra parte la riduzione degli NO<sub>x</sub> termici, a seguito delle ridotte temperature di funzionamento delle moderne apparecchiature, rende relativamente rilevante il contributo dato da questo meccanismo. Questo è proprio il caso dei sistemi flameless. Il meccanismo qui considerato coinvolge le due reazioni seguenti:



Siccome il meccanismo coinvolge il terzo corpo, è favorito alle elevate pressioni. Inoltre essendo coinvolto il radicale O, entrambe le reazioni sono favorite in condizioni di abbondanza di ossigeno. Quindi il tasso di formazione di N<sub>2</sub>O si può scrivere come:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2 \left( k_{f,2}[\text{N}_2\text{O}][\text{O}] - k_{r,2}[\text{NO}]^2 \right) \quad \text{gmol/m}^3\text{-s} \quad |$$

Spesso si assume che N<sub>2</sub>O sia in condizioni quasi stazionarie, il che implica:

$$[\text{N}_2\text{O}] = \frac{k_{f,1}[\text{N}_2][\text{O}][\text{M}] + k_{r,2}[\text{NO}]^2}{k_{r,1}[\text{M}] + k_{f,2}[\text{O}]} \quad |$$

Le due relazioni precedenti costituiscono un sistema di equazioni e la presenza di NO comporta l'accoppiamento di questo meccanismo con gli altri (thermal, etc.). Le costanti delle reazioni scritte in precedenza risultano:

$$\begin{aligned} k_{f,1} &= 4.44 \times 10^{32} T^{-8.358} e^{-28234/T} & k_{r,1} &= 4.00 \times 10^8 e^{-28234/T} \\ k_{f,2} &= 2.90 \times 10^7 e^{-11651/T} & k_{r,2} &= 1.45 \times 10^{-29} T^{9.259} e^{-11651/T} \end{aligned} \quad |$$

## 7. SIMULAZIONI

Nel reattore DISMO i prodotti della combustione riciclati sono introdotti attraverso un condotto anulare all'interno del quale sono sistemate delle pale swirlanti, che non si estendono per tutta la sezione. Al centro del condotto è disposta la lancia di iniezione del combustibile assieme a vapore propellente, avente lo scopo di facilitare l'atomizzazione del getto.

Le condizioni al contorno adottate sono le seguenti:

Portata ricircolata: 1870 kg/h a 510 K (parzialmente swirlata).

Composizione:

	Frazione di volume (%)
O <sub>2</sub>	40
CO <sub>2</sub>	23
H <sub>2</sub> O	35
N <sub>2</sub>	2

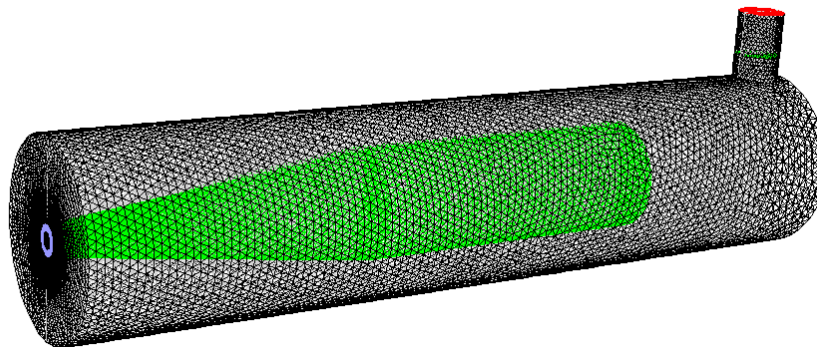
Portata carbone: 254 kg/h (1.6 MW) Rosin-Rammler ( $d_{min}=1 \times 10^{-2} \text{mm}$   $d_{max}=1.18 \text{mm}$ ).

Contenuto d'acqua dello slurry: 47 % in massa.

Portata vapore propellente: 110 kg/h a 474 K

Pressione operativa: 400 Kpa.

Parete: T=1600 K uniforme.



**Figura 14.** Griglia di calcolo.

Un requisito necessario all'ottenimento di risultati realistici nelle simulazioni è quello di realizzare una accurata e dettagliata rappresentazione geometrica del dominio di calcolo. D'altro canto la realizzazione di una griglia di calcolo di buona qualità è alla base della convergenza del calcolo. La qualità della griglia di calcolo ha certamente un impatto significativo sull'analisi computazionale in termini di accuratezza dei risultati e del tempo necessario ad ottenerli. Solitamente, al fine di risparmiare risorse computazionali, le griglie non sono uniformi: più fitte dove ci si aspetta forti gradienti delle grandezze in gioco e viceversa.

In figura 14 è riportata la visione d'insieme della griglia di calcolo utilizzata in questa analisi. Si tratta di una griglia a struttura tetraedrica, particolarmente infittita nella zona centrale (in verde) in special modo alla bocca del bruciatore.

Dal punto di vista fisico-matematico, i modelli utilizzati sono stati descritti nei capitoli precedenti. In generale i modelli utilizzati qui sono tra quelli più largamente adottati nella letteratura scientifica per questo tipo di analisi.

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

Nel descrivere i risultati delle simulazioni cominciamo ad analizzare il campo di moto attraverso le linee di flusso. In figura 15 le linee di flusso sono colorate con il tempo di residenza. Dall'osservazione della figura si nota come l'effetto prodotto dalla corrente anulare parzialmente swirlata sia abbastanza modesto. In particolare l'effetto della componente tangenziale è presente solo per un breve tratto iniziale, dopodiché scompare completamente. Infatti la componente assiale del moto, dovuta alla elevata velocità di uscita del vapore di atomizzazione dello slurry, è tale da prevalere su quella swirlata, che pertanto nel caso studiato risulta del tutto inutile. Quindi in definitiva il flusso in uscita dal bruciatore si dirige in modo rettilineo verso il camino. Esiste comunque un certo effetto di richiamo causato dalla depressione indotta dall'alta velocità del getto di combustibile, soprattutto nella parte alta del reattore. Se tale ricircolo interno contribuisce sicuramente alla uniformità delle temperature nel reattore, non sembra essere il principale responsabile dell'ottenimento di un regime di combustione *mild*.

Prima che il carbone cominci a bruciare è ovviamente necessario che tutta l'acqua di preparazione dello slurry evapori completamente. Se si osserva la figura 16 si nota come la maggior parte dell'evaporazione avvenga quasi immediatamente, ultimandosi all'incirca nel primo terzo del reattore.

Una volta evaporata l'acqua assorbita nelle particelle può iniziare il rilascio dei componenti volatili. Per la distribuzione granulometrica adottata, le particelle di carbone possiedono dimensioni che vanno da 0.01mm a 1.18mm. Questo chiaramente comporta una differente crescita della temperatura per particelle con diametri diversi: più lenta per quelle grandi e più veloce per quelle piccole. Tutto ciò è evidente nelle figure 17 e 18, in cui si vede chiaramente che il rilascio dei volatili avviene in modo disuniforme ed che il rilascio più intenso è localizzato nella prima metà della camera di combustione.

Quando la singola particella ha terminato il rilascio dei volatili, può cominciare la combustione superficiale. Si nota (fig. 19) una ristretta zona situata poco dopo l'uscita, in cui si registra il massimo tasso di combustione, anche perché le particelle sono ancora addensate l'una accanto all'altra. Il grosso della combustione eterogenea avviene comunque nella seconda metà del reattore. Si osserva inoltre come parte del carbone stia ancora bruciando nel momento in cui le particelle si vanno a depositare sul fondo della camera di combustione. Ciò significa che le condizioni di prova adottate, in particolare rispetto alla granulometria utilizzata, sono tali da non garantire la completa conversione del carbonio contenuto, attestandosi intorno al 70%.

Passiamo ora ad analizzare la traiettoria delle particelle (fig. 22-24). Nella prima parte del reattore, la quantità di moto e quindi l'inerzia del getto, è tale da non risentire dell'effetto del flusso gassoso. Nella seconda parte invece le particelle leggere seguono lo stesso andamento delle linee di flusso, dirigendosi verso il camino o subiscono l'effetto del ricircolo interno, mentre quelle più pesanti proseguono indisturbate per la loro traiettoria, andando ad impattare sulla parete frontale o sul fondo. Nel primo caso i tempi di residenza sono dell'ordine di quattro secondi, per quelle che escono direttamente dal camino, e di dieci secondi per quelle riciclate, divenute oramai ceneri. Nel secondo caso i tempi di residenza prima dell'impatto non superano il secondo.

Per ciò che riguarda le temperature (fig. 25), effettivamente si registra una distribuzione termica abbastanza uniforme, con un leggero picco di 1740 K nella seconda parte della camera di combustione. Anche la distribuzione del radicale OH (fig. 26) risulta estremamente uniforme.

Queste considerazioni dimostrano chiaramente l'esistenza di un regime di combustione dislocato quasi ovunque nel reattore con assenza di fronte di fiamma, cioè un regime *mild*.

Riportiamo infine qualche considerazione relativa agli inquinanti. Per quel che riguarda il monossido di carbonio (CO) le emissioni risultano molto limitate, infatti si registra una concentrazione di 31 ppm (dry). Essendo i fumi molto diluiti dai gas riciclati, è opportuno esprimere le emissioni in rapporto al combustibile bruciato. In tal caso si ricava  $E_{CO}=0.115$  gCO/kgFuel.

Il calcolo degli ossidi di zolfo e degli ossidi di azoto viene effettuato in maniera disaccoppiata rispetto al calcolo delle altre grandezze (velocità, temperature, etc.). Questo perché si tratta di concentrazioni molto modeste, che non influenzano il fenomeno nel suo complesso.

La formazione degli ossidi di zolfo è legata al rilascio di  $SO_2$  e  $H_2S$  nella fase di devolatilizzazione e combustione del carbonio fisso. Infatti le maggiori concentrazioni di  $SO_x$  (fig. 27) si rilevano proprio nelle zone in cui questi due eventi sono più intensi. Le concentrazioni all'uscita risultano pari a 2410 ppm (dry) e  $E_{SO_x}=20.12$  g $SO_x$ /kgFuel.

I livelli termici modesti e la scarsa presenza di azoto nel comburente sono tali da ridurre al minimo la formazione degli ossidi di azoto proprio di origine termica (fig. 28). Pertanto il contributo più consistente viene dall'ossidazione dell'azoto presente nel carbone. I valori calcolati in uscita sono pari a 984 ppm (dry) e  $E_{NO_x}=3.83$  g $NO_x$ /kgFuel.

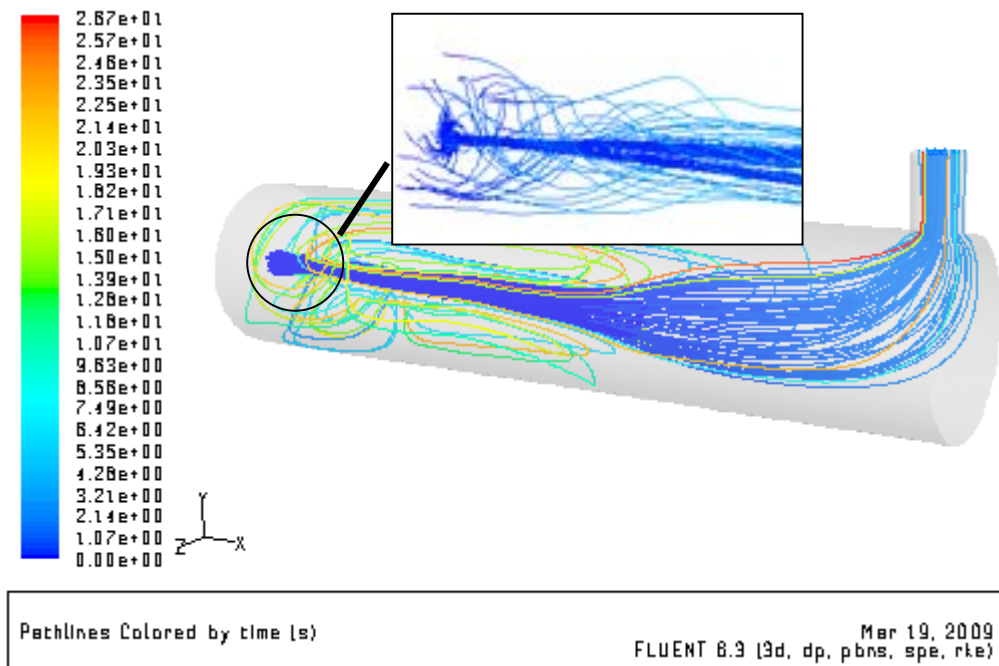
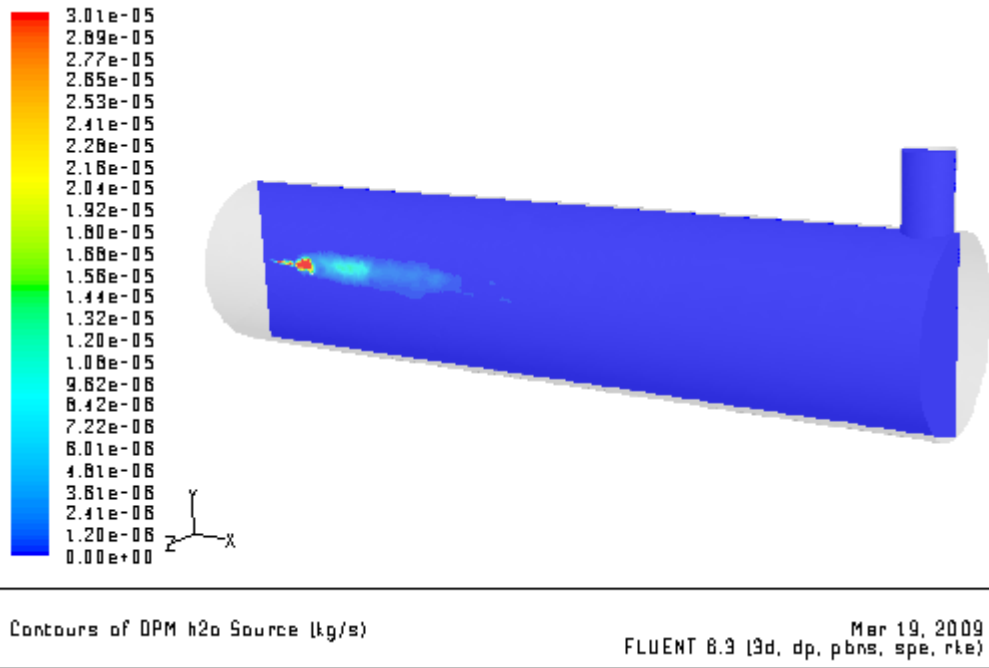
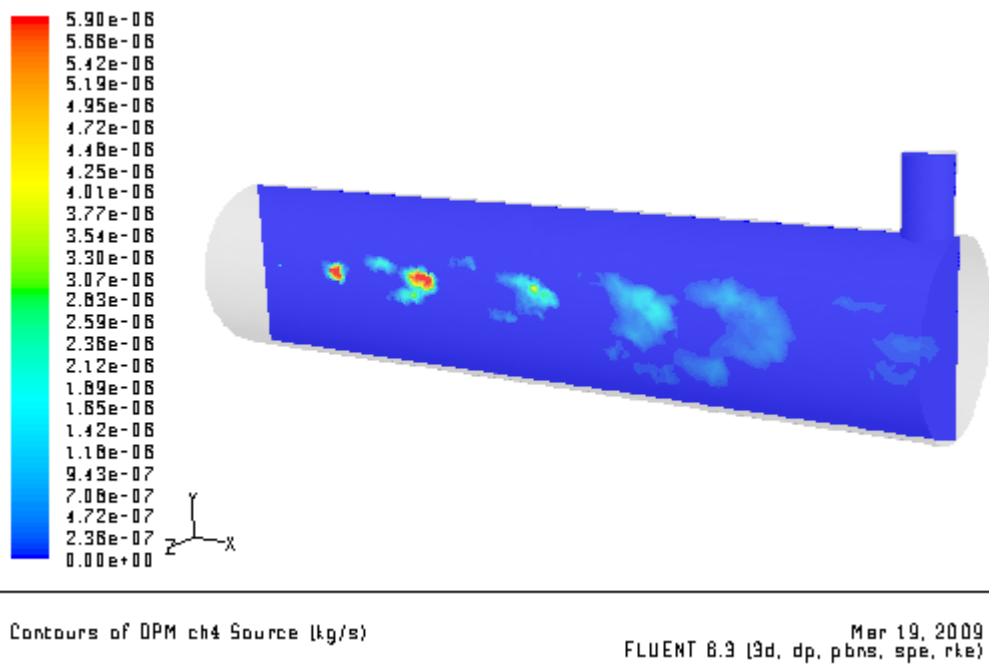


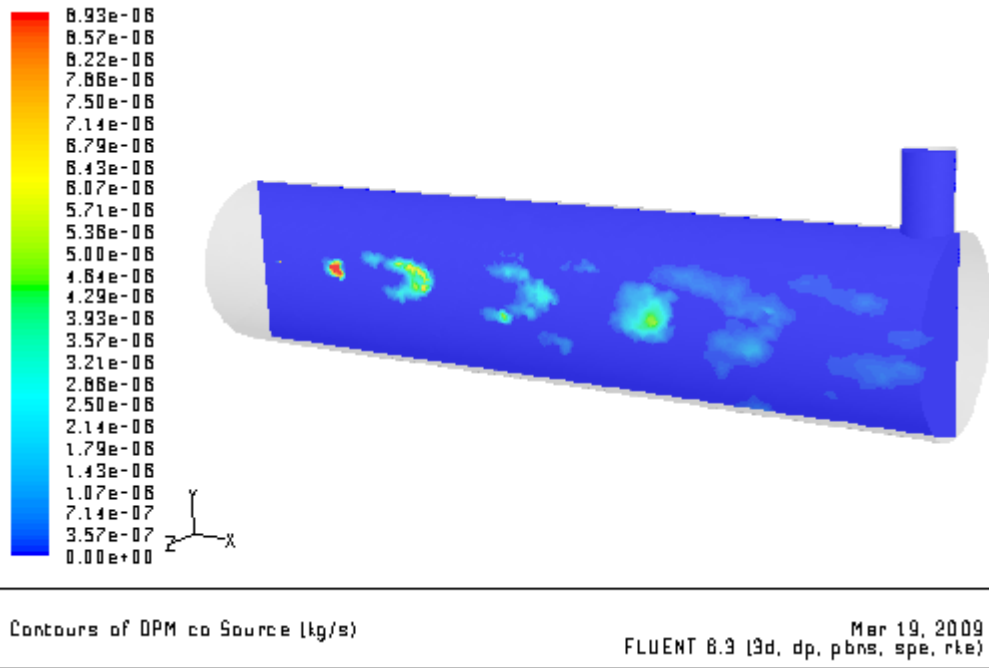
Figura 15. Linee di flusso.



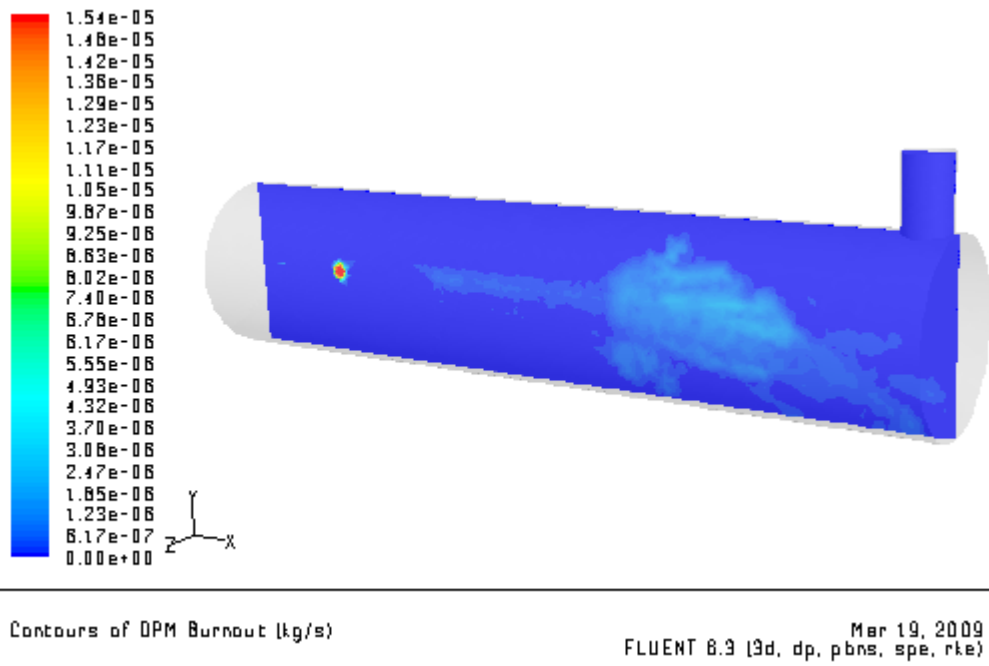
**Figura 16.** Evaporazione dell'acqua.



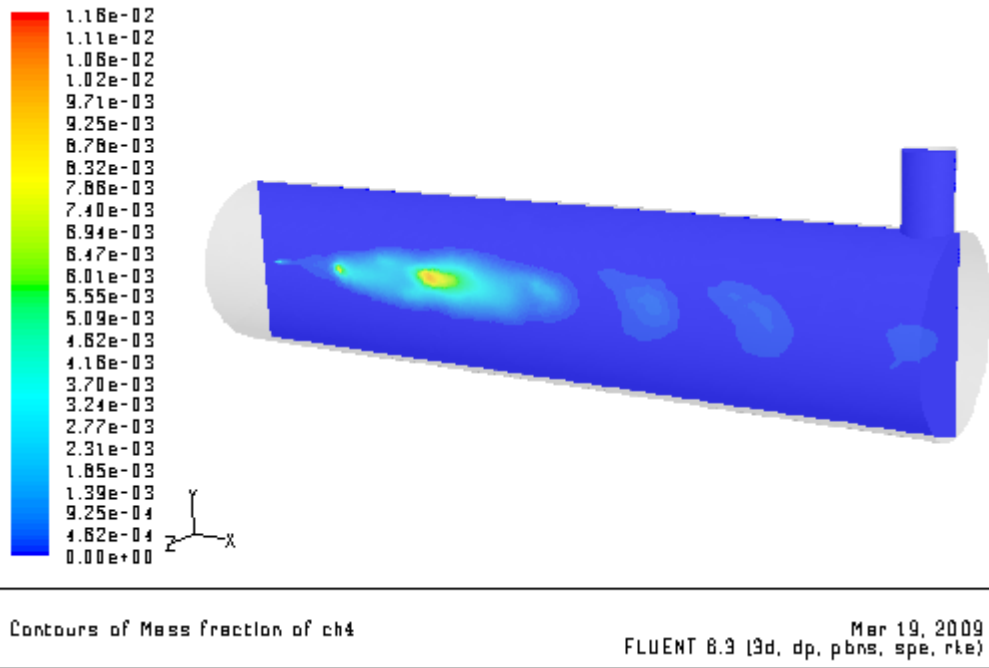
**Figura 17.** Rilascio dei volatili (CH<sub>4</sub>).



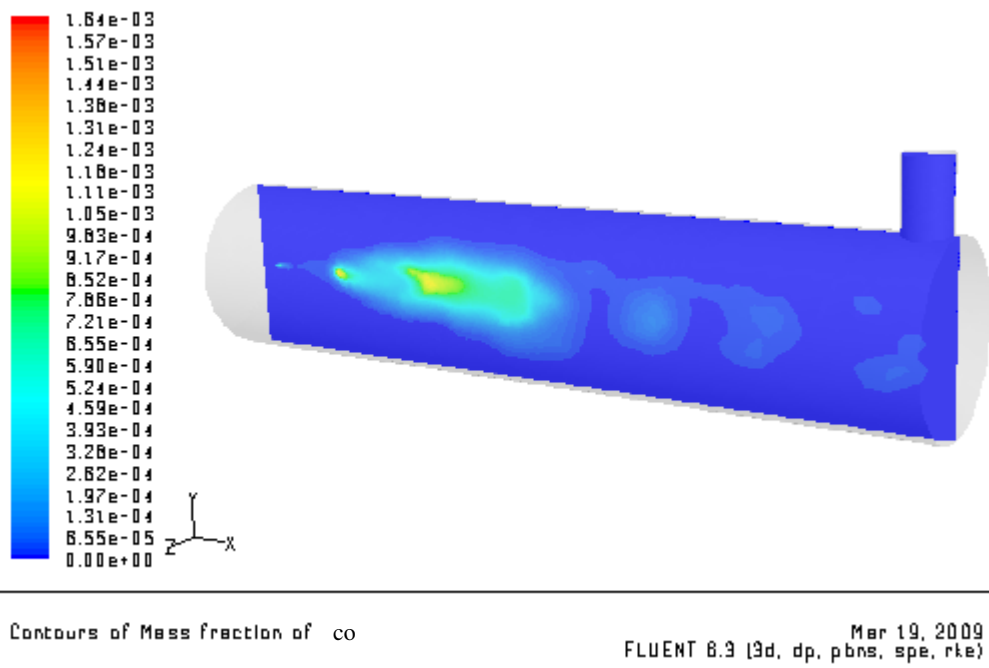
**Figura 18.** Rilascio dei volatili (CO).



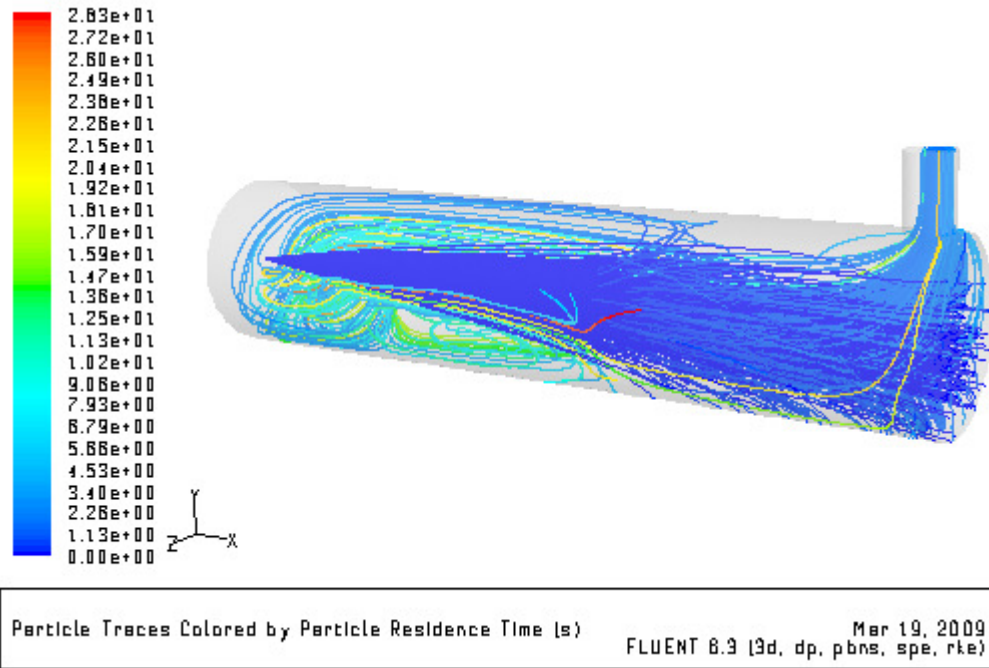
**Figura 19.** Combustione superficiale del carbone.



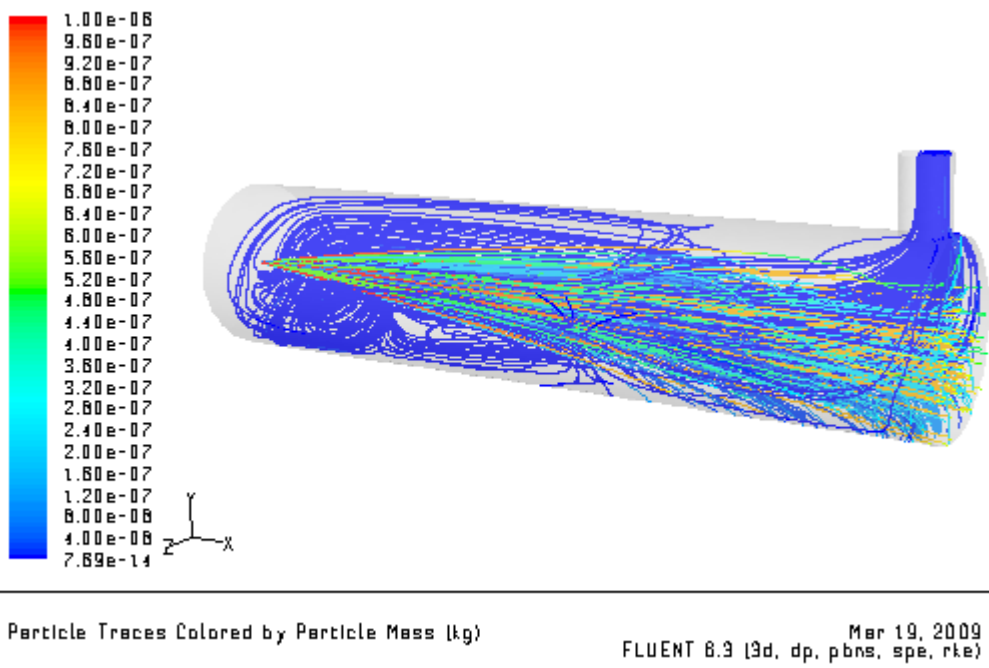
**Figura 20.** Concentrazione di CH<sub>4</sub>.



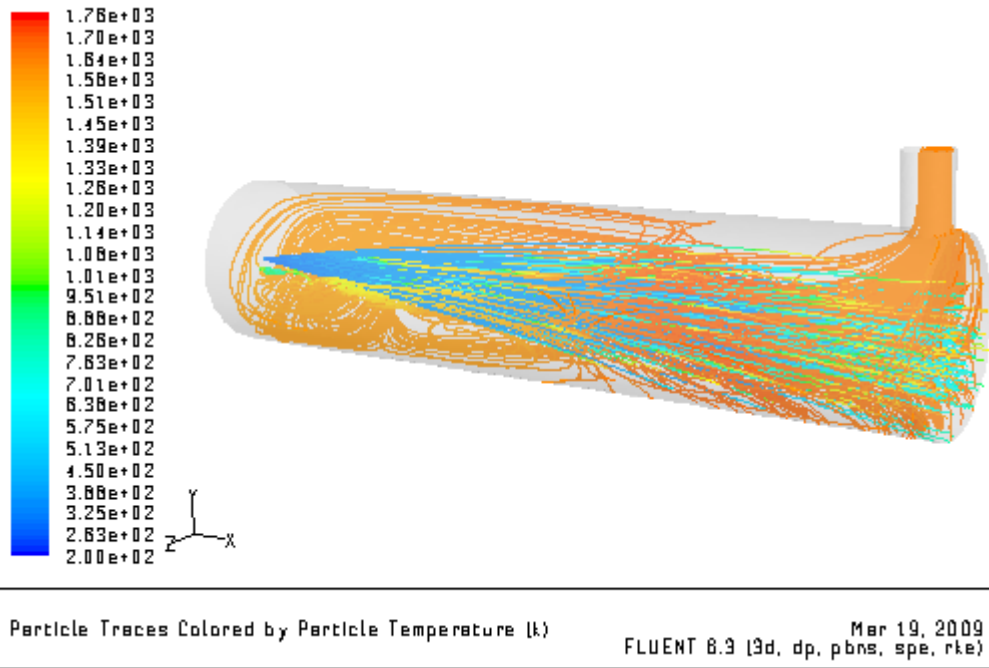
**Figura 21.** Concentrazione di CO.



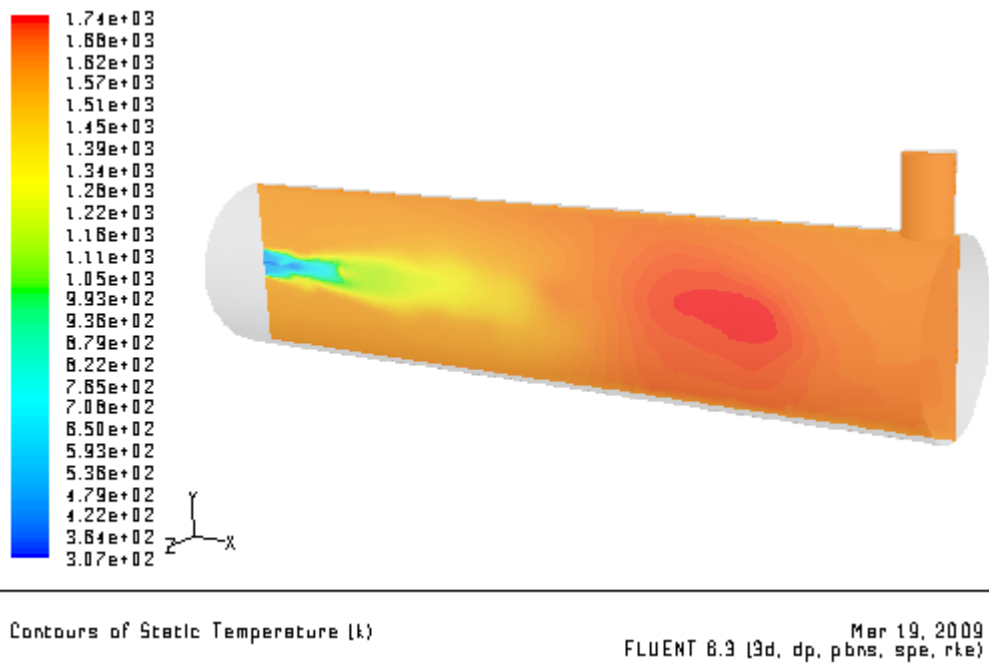
**Figura 22.** Traiettoria delle particelle di carbone.



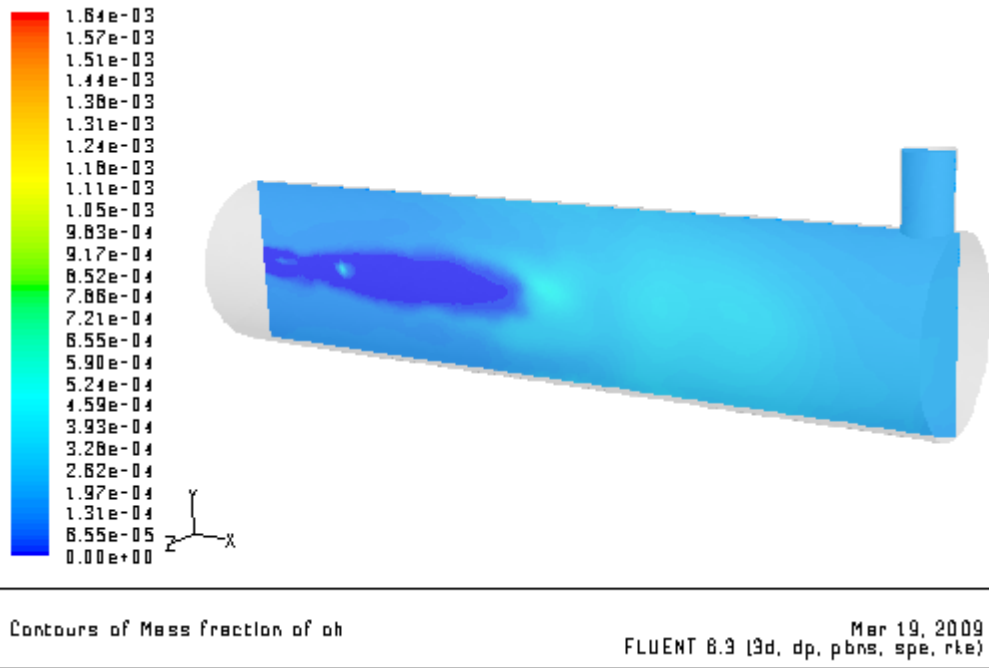
**Figura 23.** Traiettoria delle particelle di carbone.



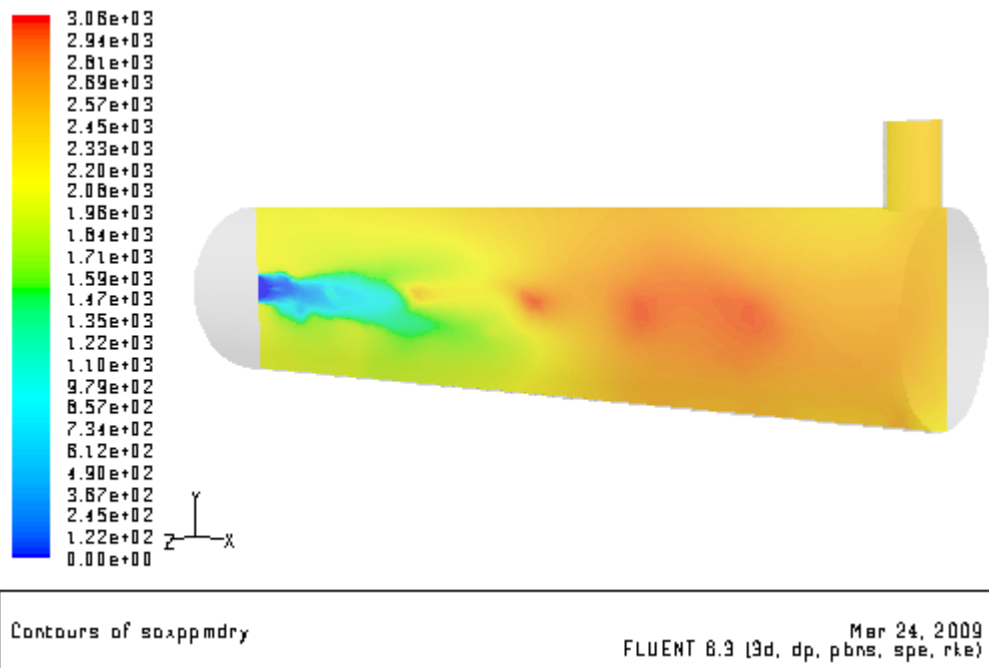
**Figura 24.** Traiettorie delle particelle di carbone.



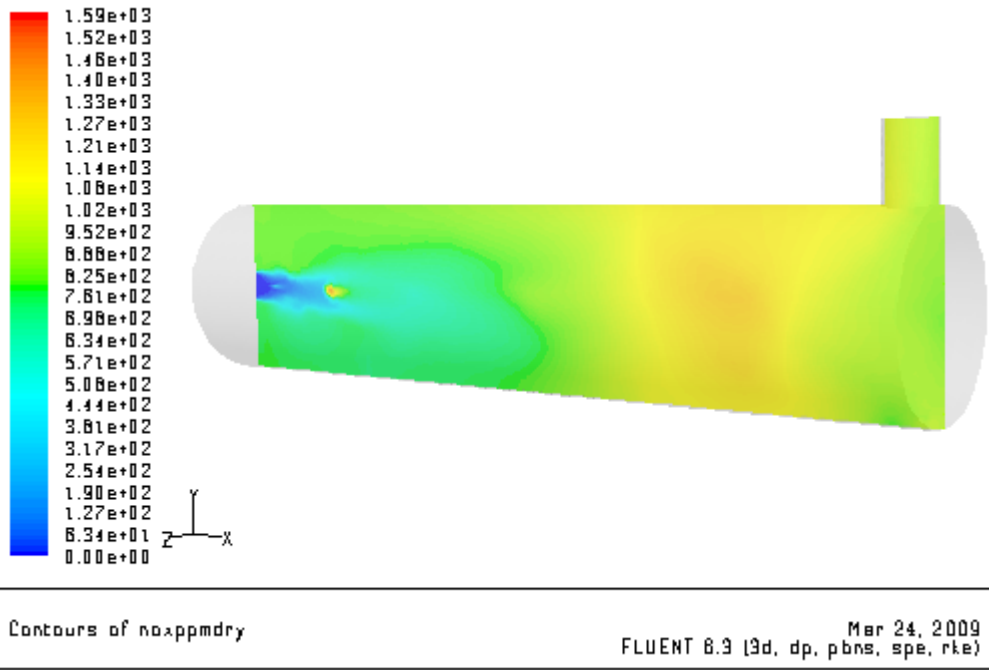
**Figura 25.** Temperatura.



**Figura 26.** Concentrazione di OH.



**Figura 27.** Concentrazione SO<sub>x</sub>.



**Figura 28.** Concentrazione NO<sub>x</sub>.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. Williams A, Backreedy R, Habib R, Jones JM, Pourkashanian M. Modelling coal combustion: the current position.. Fuel 81 605-618, 2002.
2. Solomon PR, Fletcher TH. Proc Combust Inst 25:463, 1994.
3. Baum MM, Street PJ. Combust Sci Technol 3:231, 1971.
4. Smith IW. Proc Combust Inst 19:1045, 1982.
5. Field MA, Gill DW, Morgan BB, Hawksley PGW. The combustion of pulverised coal. Leatherhead: BCURA, 1969.
6. Williams A, Pourkashanian M, Jones JM. Combustion of pulverised coal and biomass. Progress in Energy and Combustion Science 17 587-610, 2001.
7. Backreedy RI, Habib R, Jones JM, Pourkashanian M, Williams A. Fuel 78:1745, 1999.
8. Simons GA. Proc Combust Inst 19:1067, 1982.
9. Tanaka R, Hasegawa T. High efficiency heat transfer method with use of high temperature preheated air and gas recirculation. Combustion Science and Technology of Japan, 1, 4:265, 1994.
10. Tanaka R, Hasegawa T. Innovative technology to change flame characteristics with highly preheated air combustion. Japanese Flame Days, Osaka, 1997.
11. Gupta AK, Hasegawa T. Air preheat and oxygen concentration effects on the thermal behavior of propane and methane diffusion flames. 2nd International Symposium on High Temperature Air Combustion Taiwan, 1999.
12. Yuan J, Kobayashi Y, Naruse I. Combustion and NO<sub>x</sub> emission behaviors in regenerative combustors. 2nd International Symposium on High Temperature Air Combustion, Taiwan, 1999 .
13. Wüning JA, Wüning JG. Flameless oxidation to reduce thermal NO formation. Progress in Energy and Combustion Science, 23:81-94,1995.
14. Wüning JA, Wüning JG. Burners for flameless oxidation with low-NO<sub>x</sub> formation even at maximum air preheat. Journal of the Institute of energy, 1992, 65, 35-40.
15. Milani A. New Regenerative Firing Technologies for Continuous Furnaces. Combustion Meeting, Firenze, 1999 .
16. Sattelmayer T. Second generation low emissions combustors for ABB gas turbines. ASME Paper 90-GT-162 , 1990 .
17. Milani A, Wüning JG. Nuova tecnica di combustione rigenerativa in forni ad alta temperatura, 1997.
18. Milani A, Salamone GV, Wüning JG. Nuove Tecnologie di combustione a bassissimo impatto ambientale per forni di ricottura continua di acciai inossidabili. La metallurgia Italiana, febbraio 1999.
19. Morsi SA, Alexander AJ. An Investigation of Particle Trajectories in Two-Phase Flow Systems. J. Fluid Mech., 55(2):193-208, September 26 1972.
20. Haider A, Levenspiel O. Drag Coefficient and Terminal Velocity of Spherical and Nonspherical Particles. Powder Technology, 58:63-70, 1989.
21. Ranz WE, Marshall WR Jr. Evaporation from Drops, Part I. Chem. Eng. Prog., 48(3):141-146, March 1952.
22. Ranz WE, Marshall WR Jr, Evaporation from Drops, Part II. Chem. Eng. Prog., 48(4):173-180, April 1952.
23. Fletcher TH, Kerstein AR. Chemical percolation model for devolatilization. Direct use of <sup>13</sup>C NMR data to predict effects of coal type. Energy and Fuels, 6:414, 1992.
24. Fletcher TH, Kerstein AR, Pugmire RJ, Grant. DM. Chemical percolation model for devolatilization 2. Temperature and heating rate effects on product yields. Energy and Fuels, 4:54, 1990.

25. Launder BE, Spalding DB. Lectures in Mathematical Models of Turbulence, Academic Press, London, England, 1972.
26. Shih TH, Liou WW, Shabbir A, Yang Z, Zhu J. A New  $k-\varepsilon$  Eddy-Viscosity Model for High Reynolds Number Turbulent Flows—Model Development and Validation, *Computers Fluids*, 24(3):227-238, 1995.
27. Magnussen BF, Hjertager BH. On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. In 16th Symp. (Int'l.) on Combustion, The Combustion Institute, 1976.
28. Magnussen BF. On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow. Nineteenth AIAA Meeting, St. Louis, 1981.
29. Gran IR, Magnussen BF. A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. part 2. influence of combustion modeling and finite-rate chemistry. *Combustion Science and Technology*, 119:191, 1996.
30. Cheng P.: Two-Dimensional Radiating Gas Flow by a Moment Method, *AIAA Journal*, 2:1662-1664, 1964.
31. Siegel R, Howell JR. Thermal Radiation Heat Transfer. Hemisphere Publishing Corporation, Washington DC, 1992.
32. Coppalle A, Vervisch P. The Total Emissivities of High-Temperature Flames. *Combust. Flame*, 49:101-108, 1983.
33. Smith TF, Shen ZF, Friedman JN. Evaluation of Coefficients for the Weighted Sum of Gray Gases Model. *J. Heat Transfer*, 104:602-608, 1982.
34. Molero de Blas LJ. Pollutant Formation and Interaction in the Combustion of Heavy Liquid Fuels. PhD thesis, University of London, London, England, 1998.
35. Kramlich JC. The Fate and Behavior of Fuel-Sulfur in Combustion Systems. PhD thesis, Washington State University, Washington, USA, 1980.
36. Hunter SC. Formation of so<sub>3</sub> in gas turbines. *Transactions of the ASME*, 104:44-51, 1982.
37. Hanson RK, Salimian S. Survey of Rate Constants in H/N/O Systems. In W. C. Gardiner, editor, *Combustion Chemistry*, page 361, 1984.
38. Westenberg AA. *Comb. Sci. Tech.*, 4:59, 1971.
39. Warnatz J. NO<sub>x</sub> Formation in High Temperature Processes. University of Stuttgart, Germany.
40. Baulch DL et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling. *J. Physical and Chemical Reference Data*, 21(3), 1992.
41. Westbrook C, Dryer F. Chemical Kinetic Modelling of Hydrocarbon Combustion. *Prog. Energy Comb. Sci.*, page 1, 1984.
42. Fenimore CP. Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames. In 13th Symp. (Int'l.) on Combustion, page 373. The Combustion Institute, 1971.
43. De Soete GG. Overall Reaction Rates of NO and N<sub>2</sub> Formation from Fuel Nitrogen. In 15th Symp. (Int'l.) on Combustion, pages 1093-1102. The Combustion Institute, 1975.
44. Backmier F, Eberius KH, Just T. *Comb. Sci. Tech.*, 7:77, 1973.
45. Smoot LD, Smith PJ. NO<sub>x</sub> Pollutant Formation in a Turbulent Coal System. In *Coal Combustion and Gasification*, page 373, Plenum, Plenum, NY, 1985.
46. Lockwood FC, Romo-Millanes CA. Mathematical Modelling of Fuel – NO Emissions From PF Burners. *J. Int. Energy*, 65:144-152, September 1992.
47. Levy JM, Chen LK, Sarofim AF, Beer JM. NO/Char Reactions at Pulverized Coal Flame Conditions. In 18th Symp. (Int'l.) on Combustion. The Combustion Institute, 1981.
48. Melte PC, Pratt DT. Measurement of Atomic Oxygen and Nitrogen Oxides in Jet Stirred Combustion. In 15th Symposium (Int'l) on Combustion, The Combustion Institute, pages 1061-1070, 1974.
49. FLUENT 6.3. Users' Guide.