

ENEA

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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione del particolato organico e inorganico allo scarico del reattore ISOTHERM PWR

Antonio D'Alessio, Andrea D'Anna



Report RSE/2009/97



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione del particolato organico e inorganico allo scarico
del reattore ISOTHERM PWR

Antonio D'Alessio, Andrea D'Anna

CARATTERIZZAZIONE DEL PARTICOLATO ORGANICO E INORGANICO ALLO SCARICO DEL
REATTORE ISOTHERM PWR

Antonio D'Alessio, Andrea D'Anna (Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Napoli
Federico II)

Settembre 2008

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 CO₂

Responsabile Tema: Stefano Giammartini, ENEA

Contratto di Ricerca tra ENEA ed Università degli Studi di Napoli "Federico II"
Dipartimento di Ingegneria Chimica

**Caratterizzazione del particolato organico ed inorganico
allo scarico del reattore ISOTHERM PWR**

Settembre 2008

Prof. Antonio D'Alessio; Prof. Andrea D'Anna

INTRODUZIONE

ANSALDO-ITEA ed ENEA stanno sviluppando una nuova tecnologia di combustione ad alta temperatura denominata ISOTHERM per la combustione di combustibili solidi e liquidi di varia natura e per lo smaltimento di rifiuti speciali e/o tossico nocivi, con possibilità di recupero energetico del contenuto termico.

Nell'ambito delle attività di ricerca condotte da ENEA, il Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Napoli "Federico II" ha condotto una campagna di misure per la caratterizzazione delle emissioni ambientali, in particolare di polveri sottili sia organiche che inorganiche.

La prima parte delle attività ha riguardato la disamina critica delle tecniche di caratterizzazione del particolato con particolare riguardo alle tecniche in grado di rilevare non solo la concentrazione del particolato ma anche la funzione di distribuzione delle dimensioni ed in particolare di quelle al di sotto di 100 nm che sono le più dannose per la salute.

Successivamente sono state effettuate una serie di misure del particolato prelevato in differenti punti del reattore isoterma ITEA/DISMO installato presso il Centro Ansaldo Caldaie di Gioia del Colle utilizzando combustibili aventi differenti caratteristiche chimico-fisiche.

Il particolato, raccolto in classi dimensionali nell'intervallo 0- 15 micron, è stato caratterizzato con tecniche di microscopia SEM ed analisi chimica con tecnica EDX. La frazione più fine del particolato raccolta su griglie di mica è stata analizzata con microscopia a forza atomica e condensata in acqua per analisi di spettroscopia di assorbimento e di emissione.

I combustibili analizzati nella prima fase del lavoro sono stati gasolio e olio BTZ. La linea di campionamento e le tecniche di caratterizzazione chimico-fisica messe a punto hanno mostrato di essere in grado di seguire l'intera funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato da pochi nanometri (10nm) fino a decine di micron (15 μ m).

La seconda parte delle attività ha riguardato l'analisi delle emissioni di particolato nella combustione di slurry di polverino di carbone e di rifiuto. Successivamente è stata condotta una campagna sperimentale in condizioni di funzionamento non isoterma con gasolio al fine di verificare l'effettivo miglioramento della tecnologia di combustione isoterma ad alta temperatura rispetto a quella tradizionale.

MISURE ALLO SCARICO DEL REATTORE ISOTERMO ITEA/DISMO

Apparato sperimentale

L'attività di consulenza ha previsto la caratterizzazione chimico-fisica del particolato prelevato in due punti dell'impianto installato presso il Centro Ansaldo Caldaie di Gioia del Colle.

I punti di prelievo e le condizioni operative tipiche che si riscontrano nell'impianto sono schematizzate in Fig. 1.

Il primo punto di prelievo (Punto prelievo 1) è posizionato subito a valle del reattore ad alta temperatura. La pressione in tale zona dell'impianto è di circa 4 bar e la temperatura di 700°C.

Il secondo punto di prelievo (Punto prelievo 2) si trova subito a valle della zona di laminazione. La pressione in tale zona dell'impianto è di 1 bar e la temperatura di 300°C.

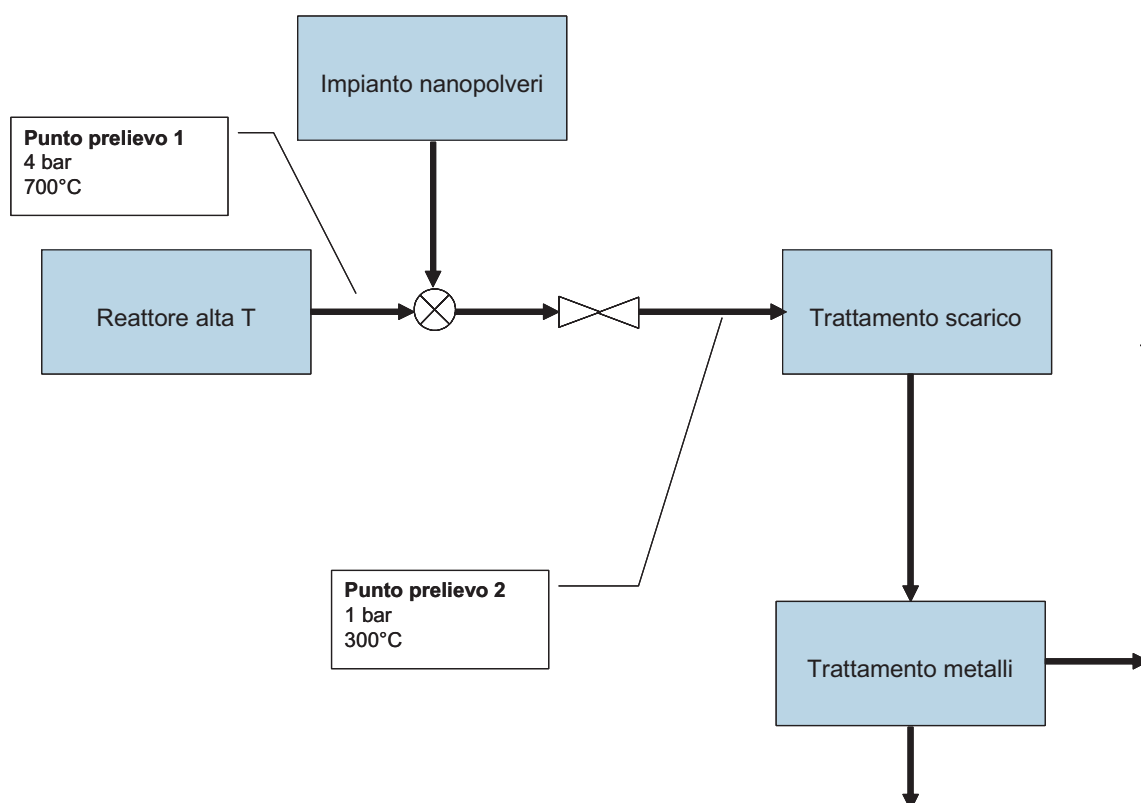


Figura 1: Punti di prelievo e condizioni operative tipiche dell'impianto

Si è deciso di effettuare i campionamenti e le caratterizzazioni chimico-fisiche del particolato utilizzando uno slurry di polverino di carbone ed un rifiuto contenente olio CER.

Il particolato è stato raccolto in differenti classi dimensionali mediante un impattore del tipo Andersen Mark III munito di un pre-separatore in grado di eliminare le particelle con diametro aerodinamico maggiore di 10 μm e di separare il PM10, utilizzando un flusso di campionamento di 14 l/min, nelle frazioni granulometriche con diametro aerodinamico compreso tra 10-9 μm ; 9- 5,8 μm ; 5,8-4,7 μm ; 4,7-3,3 μm ; 3,3-2,1 μm ; 2,1-1,1 μm ; 1,1-0,7 μm ; 0,7-0,4 μm .

Al termine del campionamento, i filtri sono stati pesati in maniera da determinare la concentrazione di particolato in ciascuno stadio, nota la portata di gas campionato. Successivamente i filtri sono stati sottoposti ad analisi chimico-fisica mediante microscopia elettronica a scansione ed analisi ai raggi X.

L'analisi chimica delle singole particelle è stata eseguita con un microscopio SEM Philips XL30, munito di un sistema EDX a finestra sottile per la microanalisi mediante spettrometria a dispersione di energia, utilizzando un sistema automatico in grado di rivelare automaticamente le particelle sulla base del superamento di una soglia prefissata.

Per ciascuna delle particelle individuate sono stati determinati i parametri morfologici e la composizione misurando le intensità delle righe caratteristiche dello spettro a raggi X e convertite nelle corrispondenti concentrazioni atomiche.

Il particolato con dimensioni a 0,4 μm , quello che sfugge all'ultimo stadio dell'impattore Andersen, è stato raccolto su supporti di mica per l'analisi al microscopio a forza atomica mediante un attuatore pneumatico in grado di raccogliere, per effetto termoforetico, un numero sufficiente e statisticamente valido di particelle.

La corrente gassosa in uscita dall'impattore Andersen è stata successivamente convogliata in un sistema di condensazione dell'acqua di combustione. Misure effettuate in sistemi di combustione da laboratorio hanno mostrato che attraverso la condensazione dell'acqua di combustione è possibile raccogliere una frazione significativa, variabile dal 1 al 10%, di particolato nanometrico con dimensioni inferiori a 10nm in sospensione a causa dell'affinità di questa classe di particelle con l'acqua. Il materiale condensato è stato quindi sottoposto ad analisi spettroscopica per la determinazione delle concentrazioni del particolato nanometrico.

La portata di campionamento è stata impostata considerando una velocità media dei fumi del reattore di 35 m/s. La portata nominale teorica è di 850 Nl/h. La temperatura dei gas in ingresso alla sonda è monitorata in modo da effettuare le correzioni necessarie per la valutazione del diametro di cut-off dei vari stadi della sonda.

La sonda è stata caricata con 8 filtri in acciaio inox nel punto di prelievo 1 e 8 filtri fibra di vetro nel punto di prelievo 2, oltre ad un filtro di back-up in fibra di vetro.

Durante i campionamenti sono state riscontrate delle variazioni della portata nell'intervallo 800-850 NI/h nel punto di prelievo 1 in uscita dal reattore. Inoltre, la temperatura dei gas in ingresso della sonda variava di +/- 15°C tra l'inizio e la fine dei campionamenti. Queste variazioni generano un errore sul diametro di cut-off dell'ordine del 10 % sui valori determinati.

Come già accennato, oltre al gasolio e all'olio combustibile BTZ analizzati in precedenza (D'Alessio et al., 2006, I relazione al contratto), sono stati analizzati i campioni prelevati nella combustione di:

- Slurry di polverino di carbone e olio
- Rifiuto (olio minerale + acqua)
- Olio combustibile in condizioni di funzionamento al di fuori delle condizioni flameless

Misure di concentrazione del particolato

Misure di concentrazione del particolato con dimensioni inferiori a 10 µm sono state effettuate in due punti dell'impianto: punto 1 a valle del reattore di alta temperatura e punto 2 a valle dell'impianto di recupero del calore, utilizzando i quattro combustibili. In Fig. 2 sono riportate le concentrazioni del particolato, intervallo dimensionale 0 - 10µm, raccolto nel punto 1.

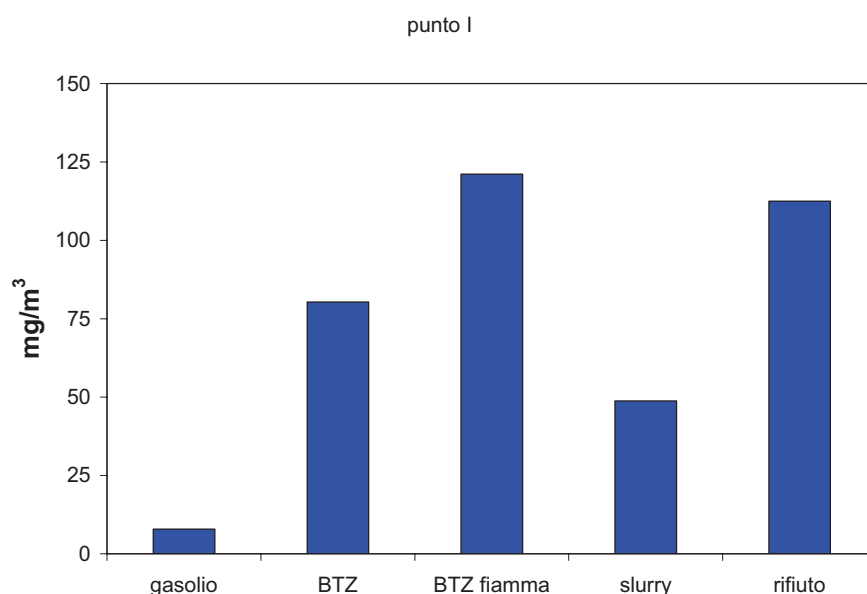


Figura 2: Concentrazione del particolato nell'intervallo 0-10µm allo scarico del reattore di alta temperatura

Le concentrazioni di particolato nell'intervallo 0.4-10 μm sono riportate nella Fig. 3.

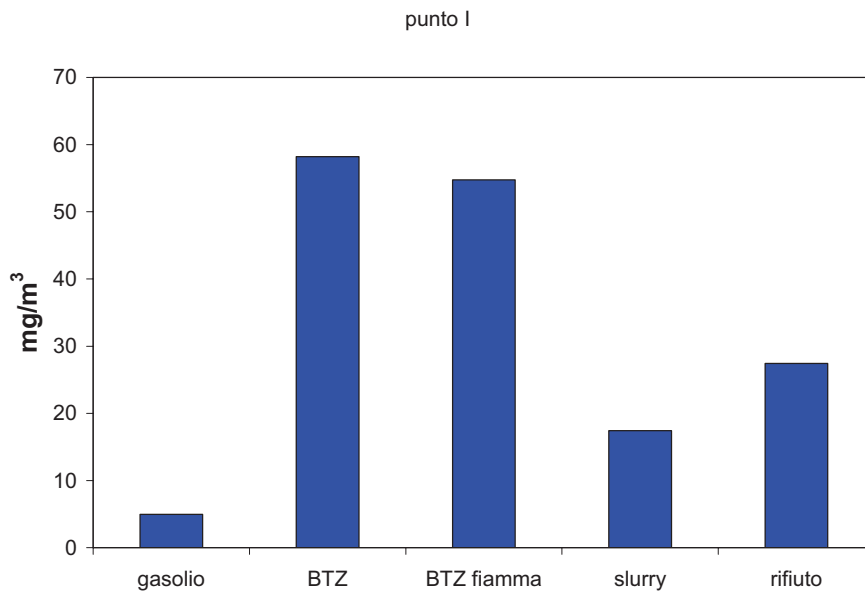


Figura 3: Concentrazione di particolato nell'intervallo 0.4-10 μm allo scarico del reattore di alta temperatura

Per confronto in Figg .2 e 3 sono riportate anche le concentrazioni misurate operando l'impianto al di fuori delle condizioni di combustione isoterma quando è alimentato olio BTZ.

Dei quattro combustibili alimentati in condizioni isoterme il rifiuto forma nel reattore di alta temperatura la maggiore quantità di particolato seguito dall'olio BTZ e dallo slurry di polverino di carbone che forma circa il 50% del particolato formato dal rifiuto mentre la formazione del particolato con alimentazione a gasolio è circa un ordine di grandezza inferiore.

Il funzionamento con olio BTZ in condizioni di fiamma tradizionali produce una formazione di PM10 a valle del reattore di alta temperatura superiore a quella ottenuta in condizioni isoterme e addirittura superiore a quella del rifiuto.

Il confronto tra le concentrazioni di particolato PM10 e quello con dimensioni superiori a 0,4 μm , riportato in Fig. 4, mostra che la differente formazione di particolato riscontrata tra i quattro combustibili è relativa alla frazione fine. Infatti, eliminando dal conteggio della concentrazione del PM10 la frazione inferiore a 0,4 μm , la maggiore formazione di particolato si ritrova con la combustione dell'olio BTZ mentre il rifiuto e lo slurry danno concentrazioni di particolato con dimensioni maggiori di 0,4 μm inferiori del 50% di quelle dell'olio.

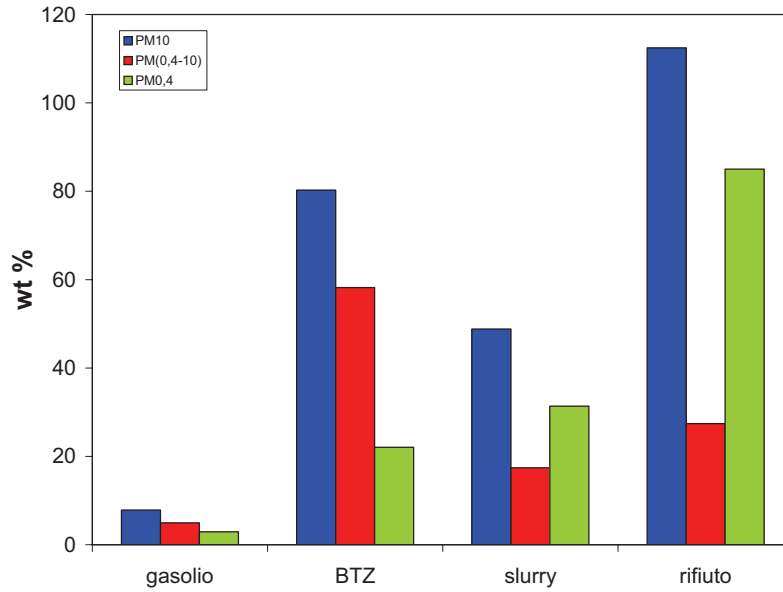


Figura 4: Concentrazioni di PM10, PM(0,4-10) e PM0,4 misurate allo scarico del reattore di alta temperatura

In Fig. 5 sono riportate le concentrazioni del particolato, intervallo dimensionale 0 - 10 μ m, raccolto nel punto 2, cioè a valle dell'impianto di recupero del calore, utilizzando i diversi combustibili mentre in Fig. 6 sono riportate le concentrazioni nell'intervallo 0,4 - 10 μ m..

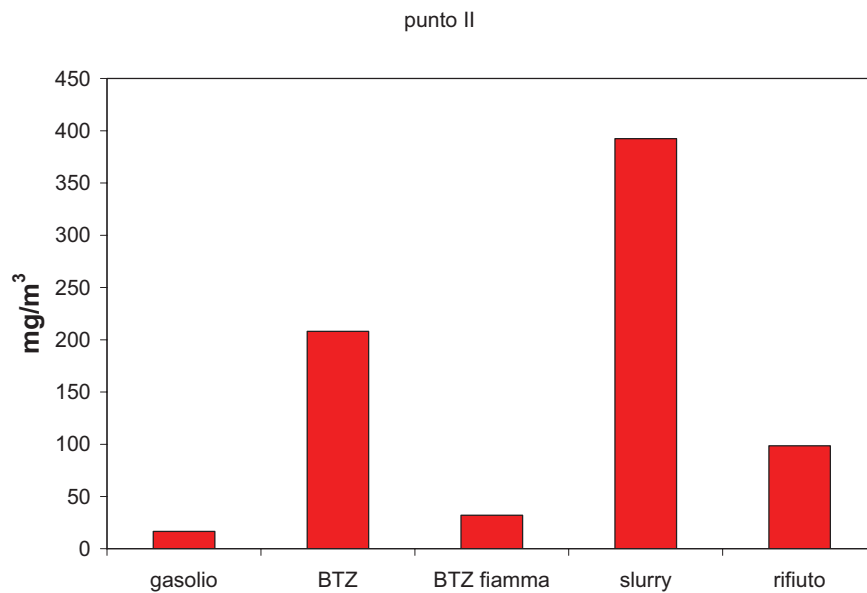


Figura 5: Concentrazione di particolato nell'intervallo 0 - 10 μ m a valle dell'impianto di recupero del calore

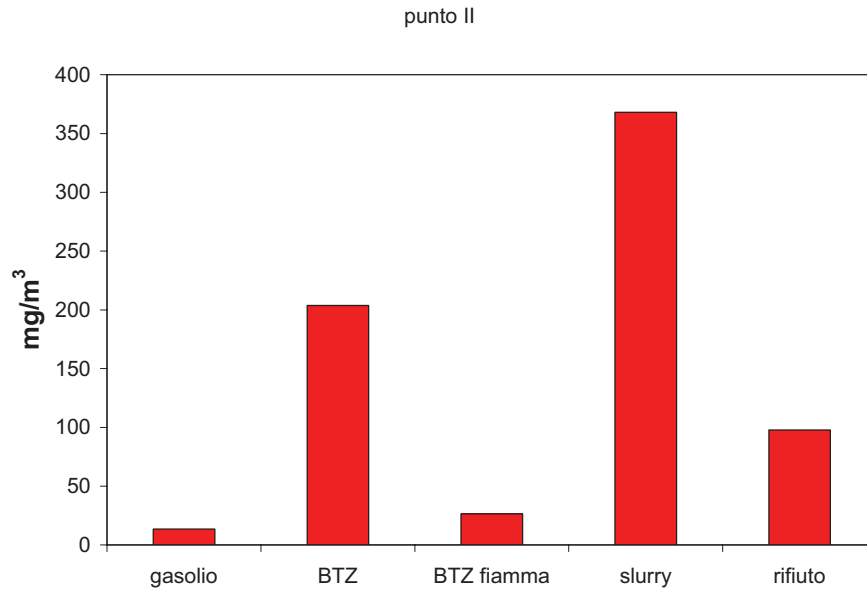


Figura 6: Concentrazione di particolato nell'intervallo 0,4 - 10 μ m a valle dell'impianto di recupero del calore

A valle dell'impianto di recupero del calore la temperatura dei fumi scende a circa 300°C causando la condensazione di composti semi-volatili su particolato esistente e/o la nucleazione di nuove particelle. In questo punto di campionamento non si riscontra un contributo sostanziale di particolato con dimensioni inferiori a 0,4 μ m come si evince dal confronto delle Figg. 5 e 6. La massima formazione di particolato è legata alla combustione dello slurry di polverino di carbone seguita da olio BTZ e rifiuto. Il gasolio anche in questo caso mostra ridotte formazioni di particolato.

Il confronto tra le concentrazioni di particolato misurate ai punti 1 e 2 è riportato in Fig. 7 e 8 per il PM10 e il particolato con dimensioni superiori a 0,4 μ m. E' evidente una maggiore condensazione di vapori nel caso dello slurry e nell'olio BTZ.

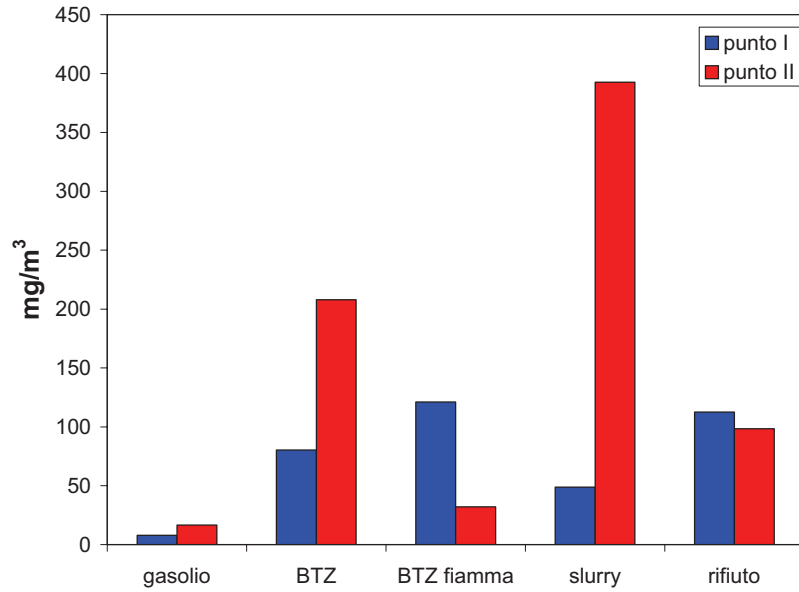


Figura 7: Confronto tra le concentrazioni di particolato nell'intervallo 0 - 10µm misurate a valle del reattore di alta temperatura e dell'impianto di recupero del calore

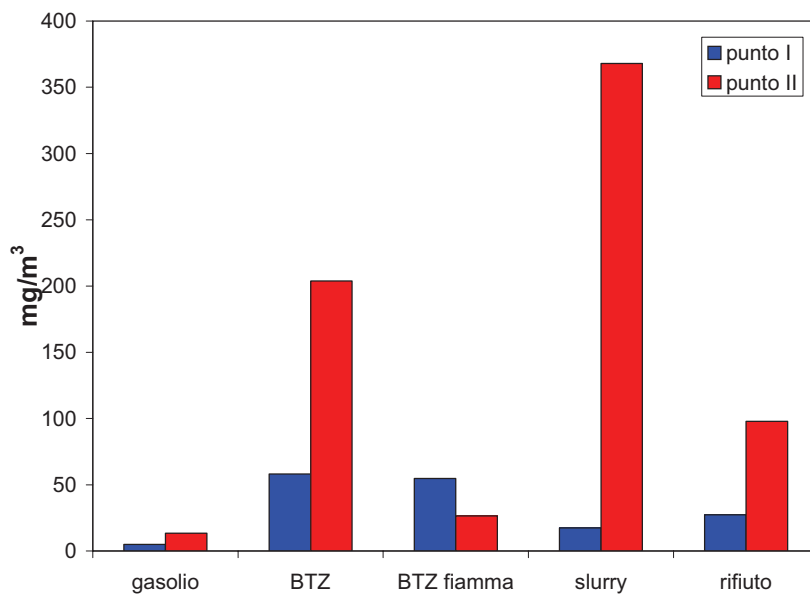


Figura 8: Confronto tra le concentrazioni di particolato nell'intervallo 0,4 - 10µm misurate a valle del reattore di alta temperatura e dell'impianto di recupero del calore

Confronto condizioni isoterme e con fiamma

Il funzionamento del reattore con olio BTZ in condizioni fuori dall'intervallo di funzionamento *flameless* mostra una formazione di particolato a valle del reattore di alta temperatura superiore a quella riscontrata in tutti gli altri casi esaminati.

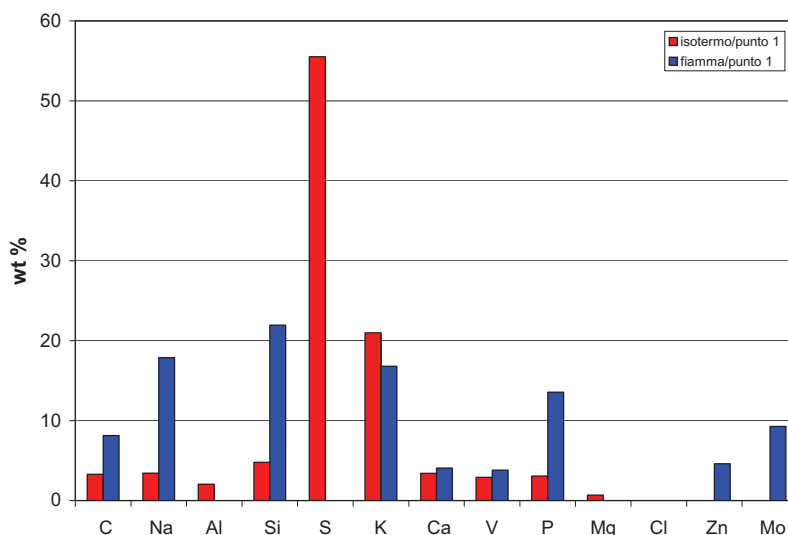


Figura 9 Analisi ai raggi X del materiale raccolto sul filtri 8 (intervallo dimensionale 0,7 - 0,4 μ m) a valle del reattore ad alta temperatura con alimentazione a olio combustibile nel funzionamento isoterma (rosso) e in quello con fiamma (blue).

L'analisi degli elementi costituenti il particolato prelevato a valle del reattore di alta temperatura mostra una prevalenza di S proveniente dal combustibile alimentato nel funzionamento isoterma ed una prevalenza di C, Na, Si e P nella combustione con fiamma come mostrato in Fig. 9 dove è riportata l'analisi ai raggi X del materiale raccolto sul filtro 8 (intervallo dimensionale 0,7 - 0,4 μ m) a valle del reattore ad alta temperatura con alimentazione a olio combustibile in condizioni isoterme (rosso) ed in condizioni di fiamma (blue).

Il particolato prelevato a valle dell'impianto di recupero del calore mostra una netta prevalenza di C nella combustione tradizionale come mostrato in Fig. 10.

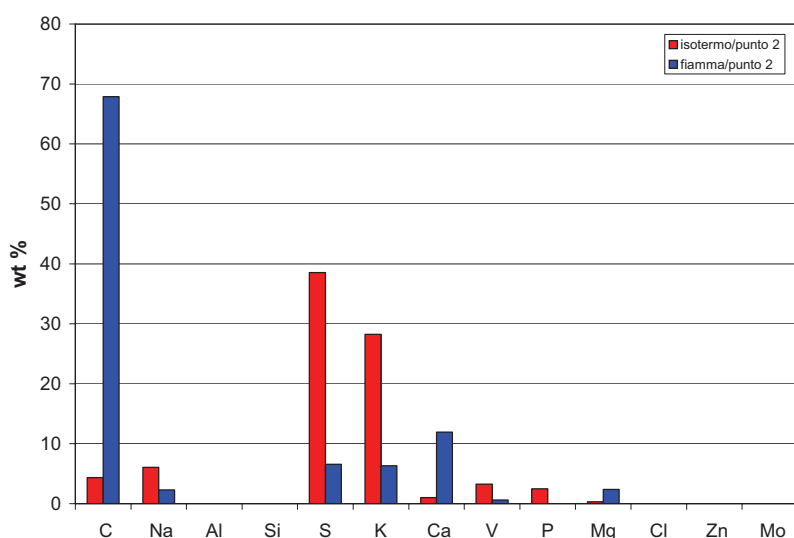


Figura 10 Analisi ai raggi X del materiale raccolto sul filtro 8 (intervallo dimensionale 0,7 - 0,4 μ m) a valle dell'impianto di recupero del calore con alimentazione a olio combustibile nel funzionamento isotermo (rosso) e in quello con fiamma (blue).

Funzioni di distribuzione del particolato

In Fig. 11 sono riportate le funzioni di distribuzione delle dimensioni del particolato misurate a valle del reattore di alta temperatura con i diversi combustibili nell'intervallo 0,4 – 10 μ m. La maggior parte del particolato è concentrata sui filtri a basso diametro di raccolta e sul filtro di backup che non è riportato in figura. Nel caso di combustione con fiamma di olio BTZ si evidenzia una maggiore formazione di particolato nell'intervallo 4 – 6 μ m che richiede una ulteriore caratterizzazione al SEM-EDX per individuare la classe di composti che sono stati preferenzialmente formati in queste condizioni operative

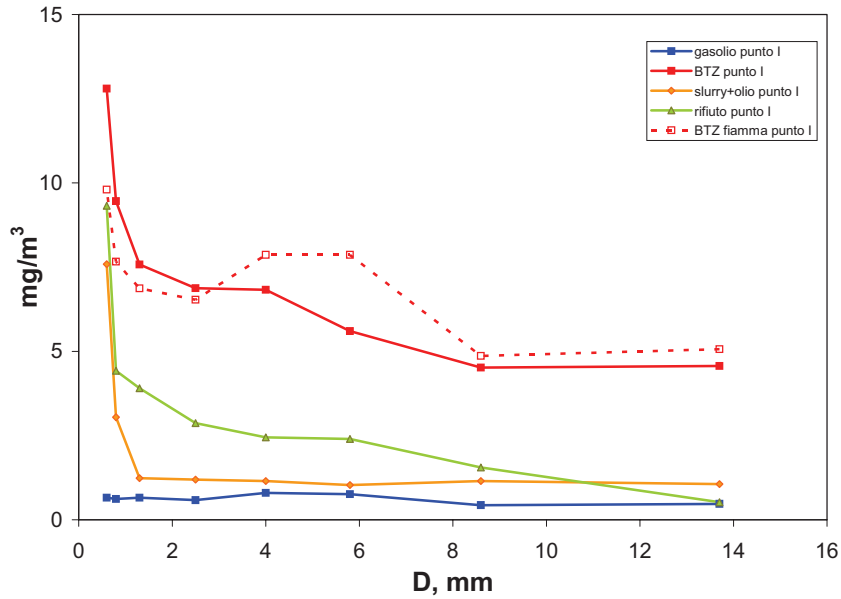


Figura 11: Funzioni di distribuzione delle dimensioni del particolato nell'intervallo 0.4-10 μ m misurate allo scarico del reattore di alta temperatura con i diversi combustibili

L'analisi ai raggi X del materiale raccolto sul filtro 8 (intervallo dimensionale 0,7 - 0,4 μ m) nella combustione dei quattro combustibili in condizioni isoterme è riportata in Figg. 12a e 12b.

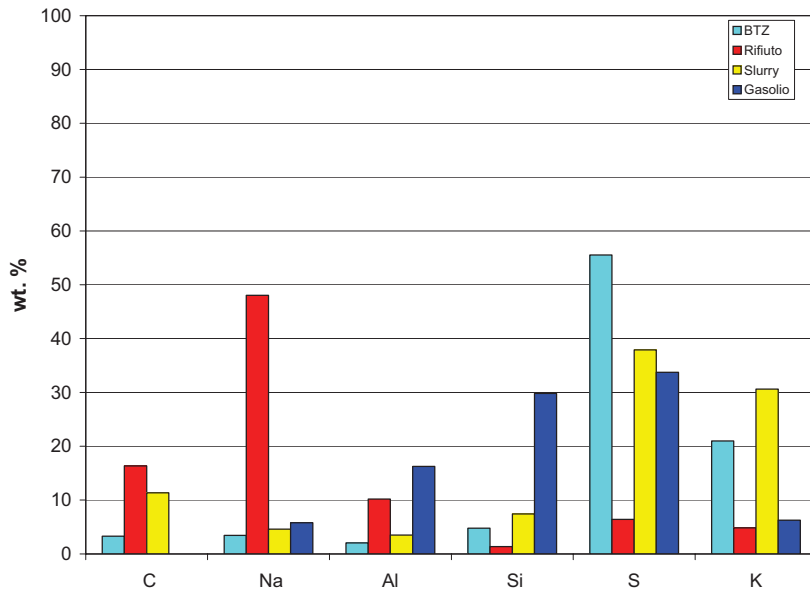


Figura 12a Analisi ai raggi X del materiale raccolto sul filtro 8 (intervallo dimensionale 0,7 - 0,4 μ m) a valle del reattore ad alta temperatura con alimentazione a olio combustibile (azzurro), rifiuto (rosso), slurry (giallo) e gasolio (blue).

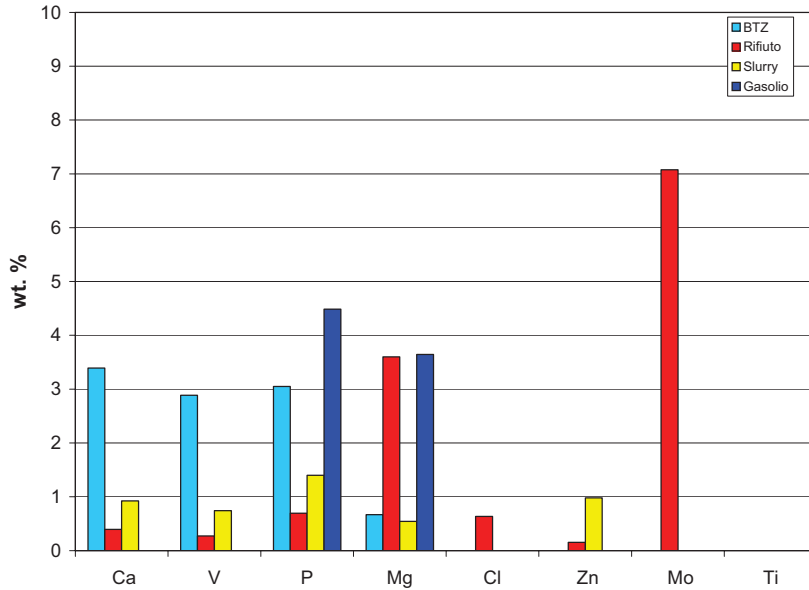


Figura 12b Analisi ai raggi X del materiale raccolto sul filtro 8 (intervallo dimensionale 0,7 - 0,4 μ m) a valle del reattore ad alta temperatura con alimentazione a olio combustibile (azzurro), rifiuto (rosso), slurry (giallo) e gasolio (blue).

L'analisi elementare del particolato raccolto mostra una forte dipendenza dalla composizione chimica del combustibile alimentato oltre alla presenza di elementi tipici del materiale costruttivo dell'impianto. E' da notare la bassa concentrazione di carbonio in tutti i campioni esaminati (Fig. 12a).

Le funzioni di distribuzione delle dimensioni del particolato misurate a valle dell'impianto di recupero di calore sono riportate in Fig. 13 per i diversi combustibili mentre l'analisi ai raggi X del materiale raccolto sul filtro 8 è riportata in Figg. 14a e 14b.

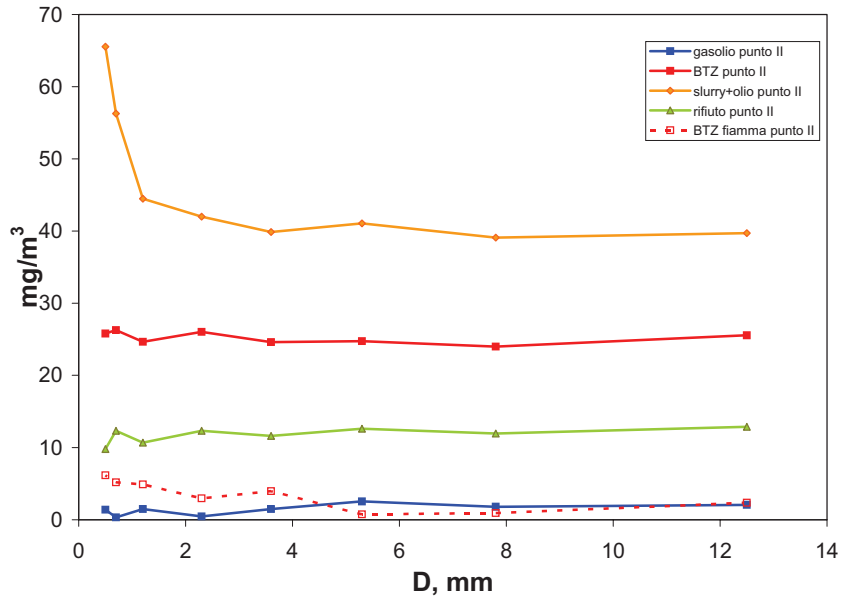


Figura 13: Funzioni di distribuzione delle dimensioni del particolato nell'intervallo 0.4-10 μ m misurate allo scarico della zone di recupero del calore

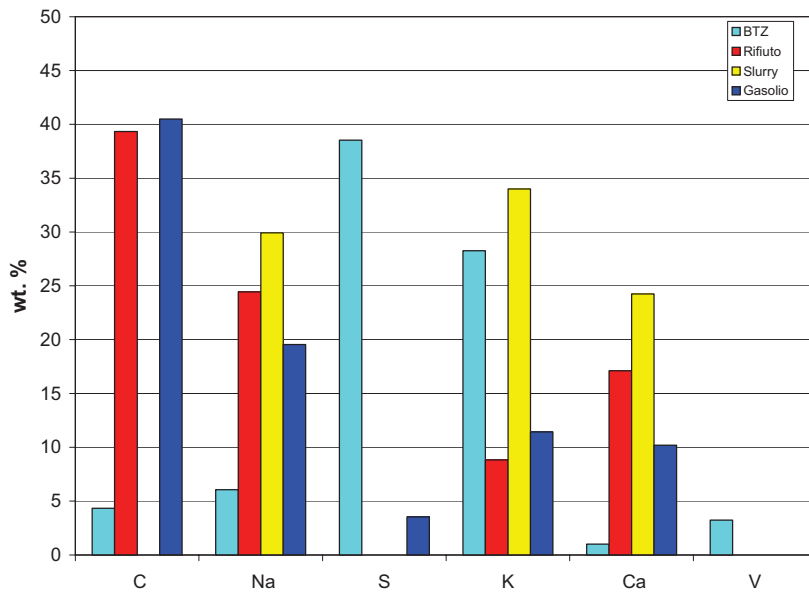


Figura 14a Analisi ai raggi X del materiale raccolto sul filtro 8 (intervallo dimensionale 0,7 - 0,4 μ m) a valle dell'impianto di recupero del calore con alimentazione a olio combustibile (azzurro), rifiuto (rosso), slurry (giallo) e gasolio (blue).

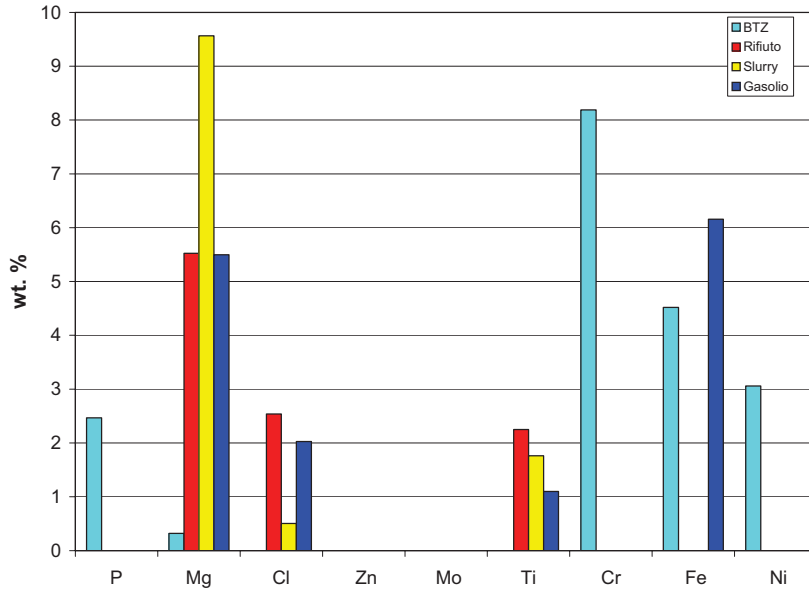
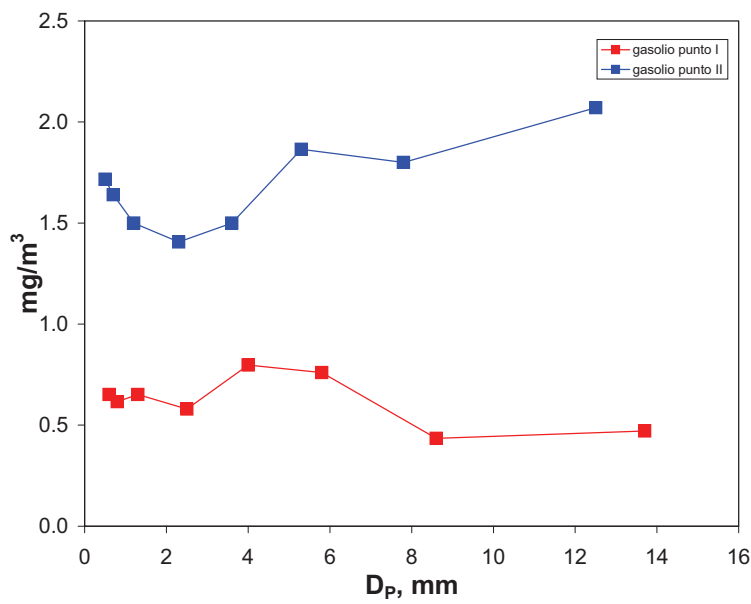


Figura 14b Analisi ai raggi X del materiale raccolto sul filtro 8 (intervallo dimensionale 0,7 - 0,4 μ m) a valle dell'impianto di recupero del calore con alimentazione a olio combustibile (azzurro), rifiuto (rosso), slurry (giallo) e gasolio (blue).

Di seguito nelle Figg. 15-18 sono riportati i confronti delle funzioni di distribuzione delle dimensioni del particolato e dell'analisi elementare del particolato prelevato nei punti 1 e 2 con gasolio (Fig. 15), olio BTZ (Fig. 16), rifiuto (Fig.17) e slurry di polverino di carbone (Fig. 18).



gasolio

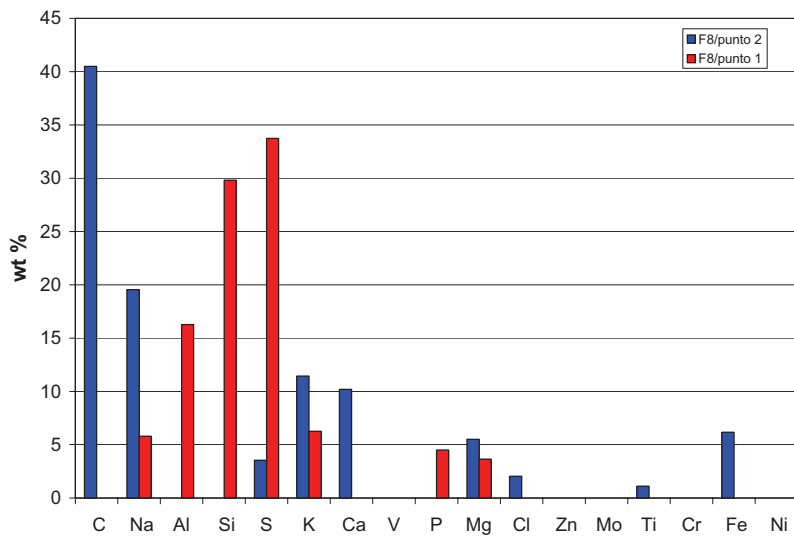


Figura 15 Funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato ed analisi elementare del particolato prelevato nei punti 1 e 2 con alimentazione a gasolio

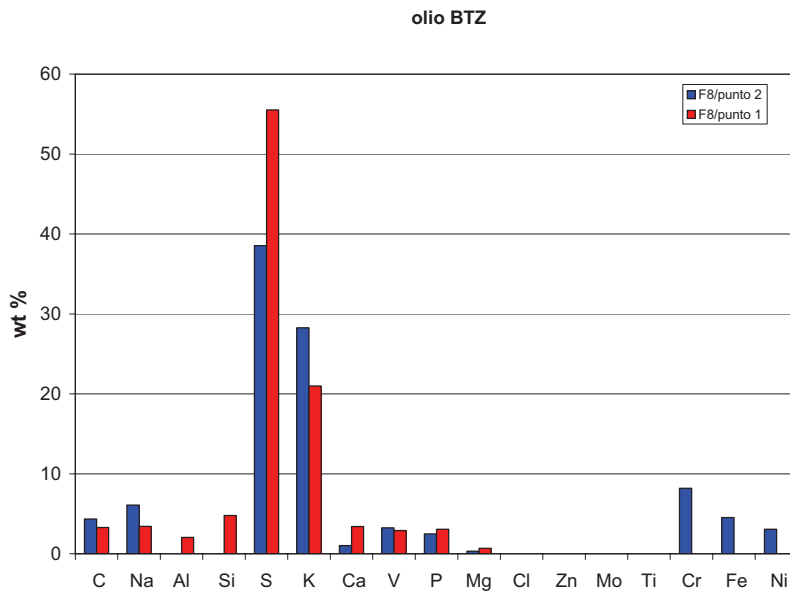
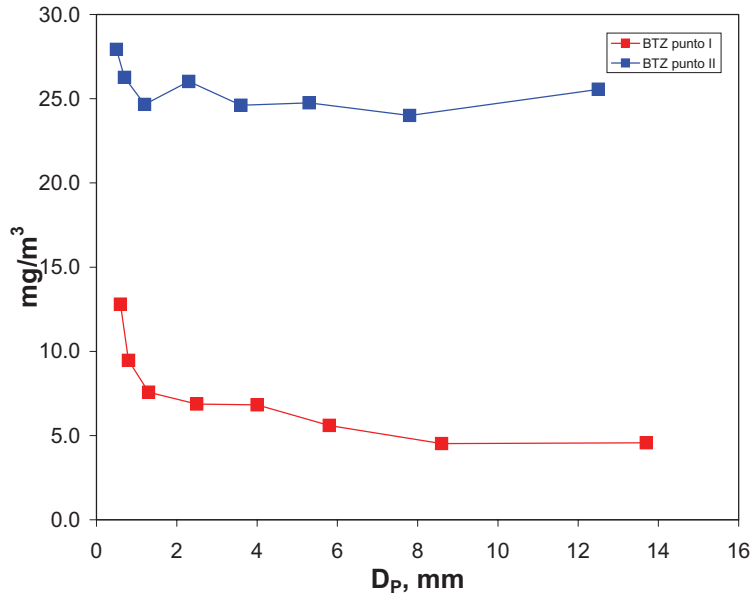


Figura 16 Funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato ed analisi elementare del particolato prelevato nei punti 1 e 2 con alimentazione a olio BTZ

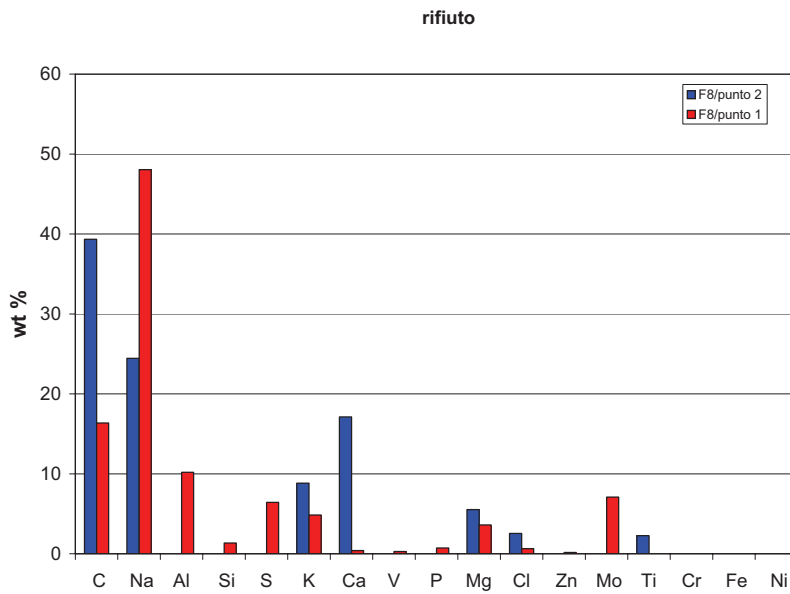
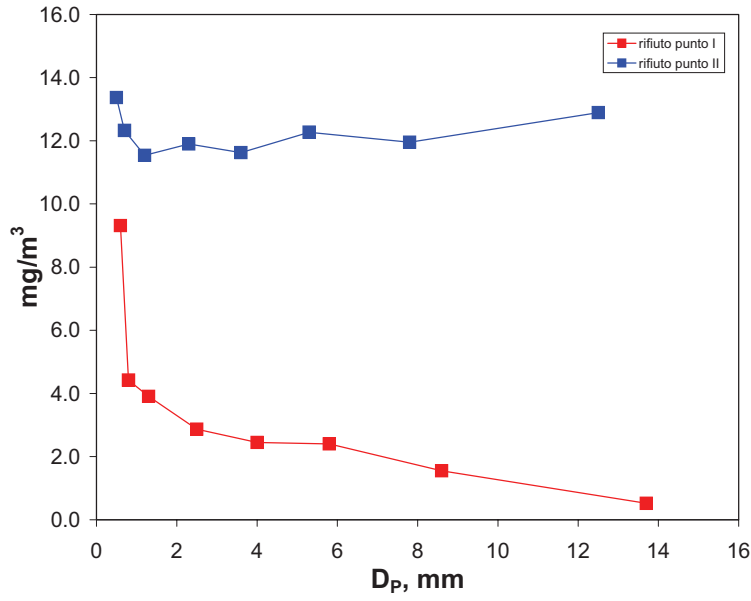


Figura 17 Funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato ed analisi elementare del particolato prelevato nei punti 1 e 2 con alimentazione del rifiuto

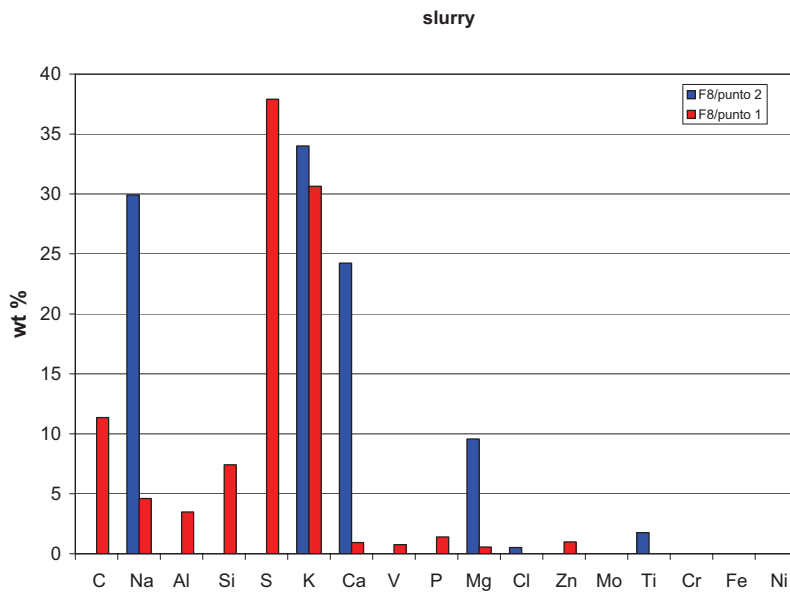
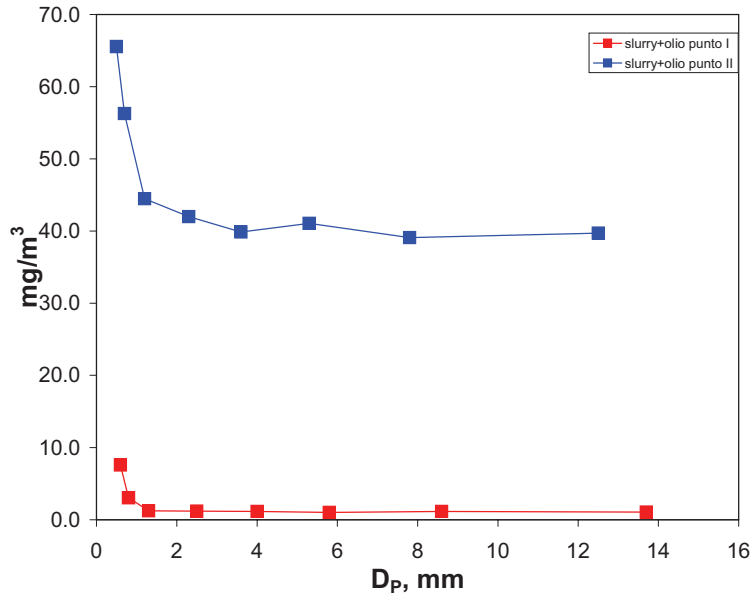


Figura 18 Funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato ed analisi elementare del particolato prelevato nei punti 1 e 2 con alimentazione di slurry di polverino di carbone

Analisi del particolato sub-micrometrico

A valle del filtro di back-up sono state condotte misure di microscopia a forza atomica (AFM) e di spettroscopia di assorbimento sui campioni raccolti in acqua.

In Fig. 19 è riportata l'immagine del campione sottoposto ad analisi AFM prelevato nel punto a valle del reattore ad alta temperatura con alimentazione a slurry. Le particelle si presentano come agglomerati di particelle molto piccole.

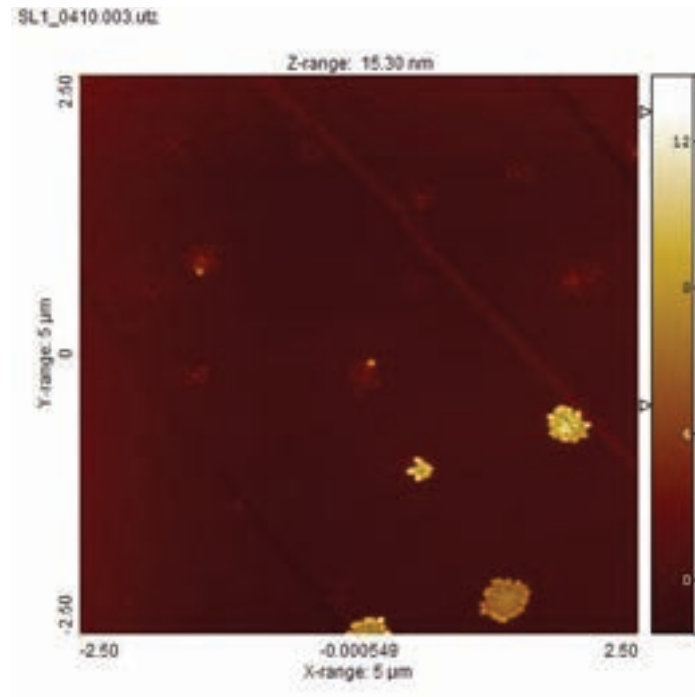


Figura 19: Immagine al microscopio AFM del campione prelevato a valle del reattore nel caso di combustione di slurry.

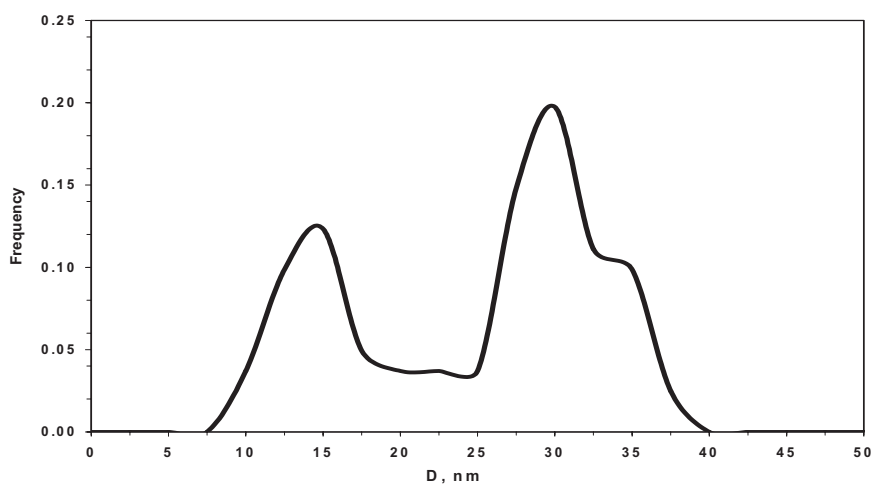


Figura 20: Funzione di distribuzione delle dimensioni ricavata dalle misure al microscopio AFM del campione prelevato a valle del reattore nel caso di combustione di slurry.

Dall'analisi delle immagine al microscopio AFM si ricavano le funzioni di distribuzione riportate in Fig. 20 e 21 per i campioni prelevati al punto 1 e 2, rispettivamente. La distribuzione al punto 1 è effettuata considerando le singole particelle disaggregate.

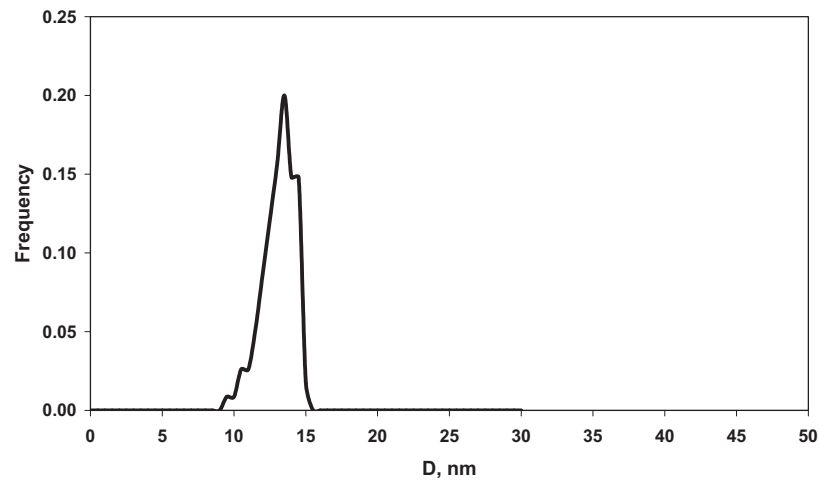


Figura 21: Funzione di distribuzione delle dimensioni ricavata dalle misure al microscopio AFM del campione prelevato a valle della zona di recupero del calore nel caso di combustione di slurry.

In Fig. 22 è riportata la funzioni di distribuzione rilevata al punto 1 nel caso di combustione del rifiuto.

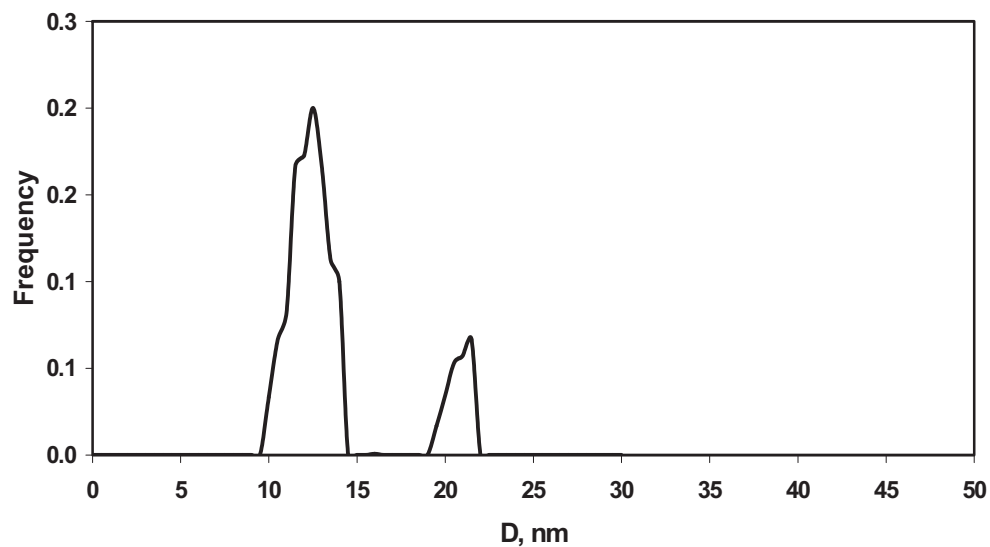


Figura 22: Funzione di distribuzione delle dimensioni ricavata dalle misure al microscopio AFM del campione prelevato a valle del reattore di alta temperatura nel caso della combustione del rifiuto.

CONSIDERAZIONI FINALI

E' stata condotta una campagna sperimentale sull'impianto ITEA/DISMO installato presso il Centro Ansaldo Caldaie di Gioia del Colle con l'obiettivo di caratterizzare il particolato organico ed inorganico con dimensioni inferiori a $10\mu\text{m}$ formato nel reattore di alta temperatura e a valle dell'impianto di recupero di calore bruciando come combustibili un gasolio, un olio BTZ, uno slurry di polverino di carbone ed un rifiuto.

In una prima fase è stata messa a punto la linea di campionamento e le tecniche di caratterizzazione chimico-fisica in grado di seguire l'intera funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato da pochi nanometri (10nm) fino a dieci micron ($10\mu\text{m}$).

Successivamente il sistema è stato caratterizzato con due combustibili tradizionali quali gasolio e olio BTZ ed è stato analizzato il funzionamento in condizioni isoterme rispetto a quello di fiamma tradizionale.

La caratterizzazione del particolato formato nella combustione dello slurry e del rifiuto ha evidenziato che la maggior parte del particolato formato ha dimensioni inferiori a $0,4\mu\text{m}$ e che l'impianto di recupero del calore aumenta la formazione di particolato attraverso la condensazione di vapori di sostanze o presenti nel combustibile o derivanti dall'erosione delle pareti del reattore.

L'analisi del particolato con dimensioni submicroniche effettuata con microscopia a forza atomica e spettroscopia di assorbimento ha permesso di rilevare quantità non trascurabili di particolato con dimensioni nell'intervallo 10 – 50 nm con prevalente carattere carbonioso.