



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo e validazione di modellistica di processi di gassificazione e combustione con ricircolo dei prodotti in diverse tipologie di reattori

Michele Vascellari, Giorgio Cau





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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo e validazione di modellistica di processi di gassificazione e combustione con ricircolo dei prodotti in diverse tipologie di reattori

Michele Vascellari, Giorgio Cau

SVILUPPO E VALIDAZIONE DI MODELLISTICA DI PROCESSI DI GASSIFICAZIONE E
COMBUSTIONE CON RICIRCOLO DEI PRODOTTI IN DIVERSE TIPOLOGIE DI REATTORI

Michele Vascellari, Giorgio Cau (Dipartimento di Ingegneria meccanica dell'Università di Cagliari)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle centrali a polverino di carbone. Sviluppo di tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA

**SVILUPPO E VALIDAZIONE DI
MODELLISTICA DI PROCESSI DI
GASSIFICAZIONE E COMBUSTIONE CON
RICIRCOLO DEI PRODOTTI IN DIVERSE
TIPOLOGIE DI REATTORI**

Michele Vascellari, Giorgio Cau

Progetto di ricerca MSE-ENEA
Tecnologie di impiego del polverino di carbone a differenti
granulometrie con cattura/sequestro della CO₂

Cagliari, Marzo 2009

Indice

Indice	i
Elenco delle figure	iii
Elenco delle tabelle	v
1 Introduzione	1
2 Modellazione della conversione termochimica del carbone	5
1 Modellazione della fase gassosa	6
1.1 Equazioni del moto per la fase gassosa	6
1.2 Cinetica chimica	8
1.3 Modellazione della turbolenza	10
1.4 Interazione turbolenza-chimica	13
2 Modellazione della fase solida discreta	15
2.1 Approccio Lagrangiano	15
3 Interazioni tra la fase solida e la fase gassosa	17
3.1 Volatilizzazione	17
3.2 Reazioni eterogenee	19
4 Modellazione della formazione di inquinanti	20
4.1 Thermal-NO	20
4.2 Fuel-NO	21
4.3 Prompt-NO	23
4.4 Interazione tra le reazioni chimiche degli NO e la turbolenza	24
5 Scambio termico per radiazione	24
5.1 Equazioni di trasporto dell'energia termica radiante	25
5.2 Proprietà radianti dei gas	25
5.3 Proprietà radianti delle particelle solide	26
6 Soluzione numerica delle equazioni di Navier Stokes	26
3 Validazione dei modelli per la conversione termochimica del carbone	27
1 Geometria e caratteristiche del test case	27
2 Modelli per la combustione del carbone	28

2.1	Modello semplificato EDM-single rate	29
2.2	Modello avanzato EDC-CPD	31
2.3	Griglie di calcolo	36
3	Risultati	36
3.1	Confronto tra le simulazioni 2D e 3D	37
3.2	Confronto tra i risultati sperimentali e quelli numerici	38
4	Conclusioni	46
4	Ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico	51
1	Geometria e condizioni operative delle simulazioni	51
2	Risultati	52
3	Conclusioni	55
5	Analisi DOE dell'ossicombustione del carbone	65
1	Introduzione alla metodologia DOE	65
2	Piani fattoriali	67
2.1	Scelta dei fattori	67
3	Risultati dell'analisi fattoriale	69
3.1	Analisi fattoriale delle emissioni specifiche di NO	69
3.2	Analisi fattoriale della temperatura all'uscita dalla fornace	71
3.3	Analisi fattoriale della frazione di char bruciata	71
4	Conclusioni	72
6	Conclusioni e sviluppi futuri del lavoro	79
	Bibliografia	81

Elenco delle figure

1.1	Schema della ossicombustione del carbone con ricircolo dei gas di scarico	2
2.1	Principali meccanismi chimico-fisici in un processo di combustione del polverino del carbone [1]	6
2.2	Meccanismo generale di formazione dei fuel-NO	22
2.3	Meccanismo di formazione dei fuel-NO nei combustibili solidi che considera che tutto il char-N si converta direttamente in NO	23
3.1	Geometria della Fornace IFRF no. 1 [2]	28
3.2	Particolare del bruciatore della Fornace IFRF no. 1 [2]	32
3.3	Schema delle trasformazioni che avvengono durante la combustione del carbone	33
3.4	Composizione dei volatili in funzione della temperatura	34
3.5	Composizione dei gas volatili in funzione della temperatura	35
3.6	Ripartizione dell'azoto tra ceneri e volatili	36
3.7	Mesh 2D della fornace IFRF no.1	37
3.8	Mesh 3D della fornace IFRF NO.1	38
3.9	Confronto tra i profili radiali della velocità assiale per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]	39
3.10	Confronto tra i profili radiali della velocità tangenziale per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]	40
3.11	Confronto tra i profili radiali della temperatura per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]	41
3.12	Confronto tra i profili radiali della concentrazione di CO per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]	42
3.13	Confronto tra i profili radiali della concentrazione di CO ₂ per il mo- dello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]	43
3.14	Confronto tra i profili radiali della concentrazione di NO per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]	44
3.15	Risultati numerici del modello EDM con la griglia 3D	48
3.16	Risultati numerici del modello EDM con la griglia 2D	49
3.17	Risultati numerici del modello EDC con la griglia 2D	50
4.1	Risultati globali	54

4.2	Contour plot per la sezione assiale della ossicombustione 21%O ₂ -79%CO ₂ vol.	57
4.3	Contour plot per la sezione assiale della ossicombustione 30%O ₂ -70%CO ₂ vol.	58
4.4	Profili radiali della velocità assiale per la combustione con aria (21%O ₂ -79%N ₂) e dell'ossicombustione (21%O ₂ -79%CO ₂) e (30%O ₂ -70%CO ₂)	59
4.5	Profili radiali della velocità tangenziale per la combustione con aria (21%O ₂ -79%N ₂) e dell'ossicombustione (21%O ₂ -79%CO ₂) e (30%O ₂ -70%CO ₂)	60
4.6	Profili radiali della temperatura per la combustione con aria (21%O ₂ -79%N ₂) e dell'ossicombustione (21%O ₂ -79%CO ₂) e (30%O ₂ -70%CO ₂)	61
4.7	Profili radiali della concentrazione di CO (ppm per volume secco) per la combustione con aria (21%O ₂ -79%N ₂) e dell'ossicombustione (21%O ₂ -79%CO ₂) e (30%O ₂ -70%CO ₂)	62
4.8	Profili radiali della concentrazione di CO ₂ (% volume secco) per la combustione con aria (21%O ₂ -79%N ₂) e dell'ossicombustione (21%O ₂ -79%CO ₂) e (30%O ₂ -70%CO ₂)	63
4.9	Profili radiali della concentrazione di NO (ppm volume secco) per la combustione con aria (21%O ₂ -79%N ₂) e dell'ossicombustione (21%O ₂ -79%CO ₂) e (30%O ₂ -70%CO ₂)	64
5.1	Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per le emissioni specifiche di NO	73
5.2	Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per le emissioni specifiche di NO	74
5.3	Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per la temperatura di uscita dalla fornace	75
5.4	Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per la temperatura di uscita dalla fornace	76
5.5	Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per le emissioni specifiche di charburnout	77
5.6	Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per le emissioni specifiche di charburnout	78

Elenco delle tabelle

2.1	Parametri standard per il modello di turbolenza k - ε	12
2.2	Costanti cinetiche del meccanismo di Zeldovich secondo la formulazione di Hanson and Salimian [3]	21
3.1	Analisi elementare ed immediata del carbone Göttelborn hvBp [2] . .	29
3.2	Proprietà chimico-fisiche del carbone Göttelborn hvBp [2]	30
3.3	Condizione all'ingresso della fornace [2]	31
3.4	Parametri di input per il modello CPD calcolati con la correlazione di Genetti et al. [4]	32
3.5	Parametri per la costante della velocità di reazione	35
5.1	Campo di variazione dei fattori utilizzati per l'analisi DOE	68
5.2	Prove svolte per la determinazione del piano fattoriale frazionario . .	68

Capitolo 1

Introduzione

La separazione della CO_2 dagli impianti di generazione elettrica a combustibili fossili può essere effettuata attraverso tre differenti tecniche:

- *Rimozione della CO_2 a monte del processo di combustione.* Il combustibile è opportunamente trattato a monte del processo di combustione, in modo da separare il contenuto in carbonio del combustibile fossile, generalmente sotto forma di CO_2 . Dal trattamento del combustibile si ottiene un syngas costituito principalmente da H_2 . In questa categoria rientrano gli impianti IGCC con rimozione della CO_2 , gli impianti con reforming del gas naturale, etc.. Per questa tipologia di impianti sono necessari significativi interventi di riprogettazione, in quanto caratterizzati dalla presenza di complesse sezioni di trattamento del syngas, con penalizzazioni del rendimento non troppo elevate.
- *Rimozione della CO_2 a valle del processo di combustione.* La CO_2 è rimossa dai gas a valle del processo di combustione, attraverso processi di separazione per assorbimento, generalmente basati sull'impiego di solventi chimici, come le ammine, date le basse concentrazioni di CO_2 presenti nei gas di scarico. Questo sistema richiede solo modeste modifiche degli impianti esistenti anche se l'assorbimento energetico e i costi per la rimozione della CO_2 dai gas di scarico è molto elevato.
- *Sistemi basati sulla combustione con O_2 (ossicombustione).* La combustione si svolge con l' O_2 puro (o quasi) miscelato con i gas di scarico riciclati (costituiti prevalentemente da CO_2), che sostituisce l'aria atmosferica. I prodotti della combustione sono costituiti prevalentemente da CO_2 e H_2O , che può essere separata semplicemente per condensazione durante il raffreddamento. Questo sistema appare particolarmente adatto per la rimozione della CO_2 da impianti a vapore, poiché richiede solo la riprogettazione dei bruciatori e delle superfici di scambio del generatore di vapore, che deve lavorare con gas diversi, ad elevata concentrazione di CO_2 . L'efficienza globale del sistema è penalizzata dalla produzione dell' O_2 puro, attraverso Unità di Separazione dell'Aria

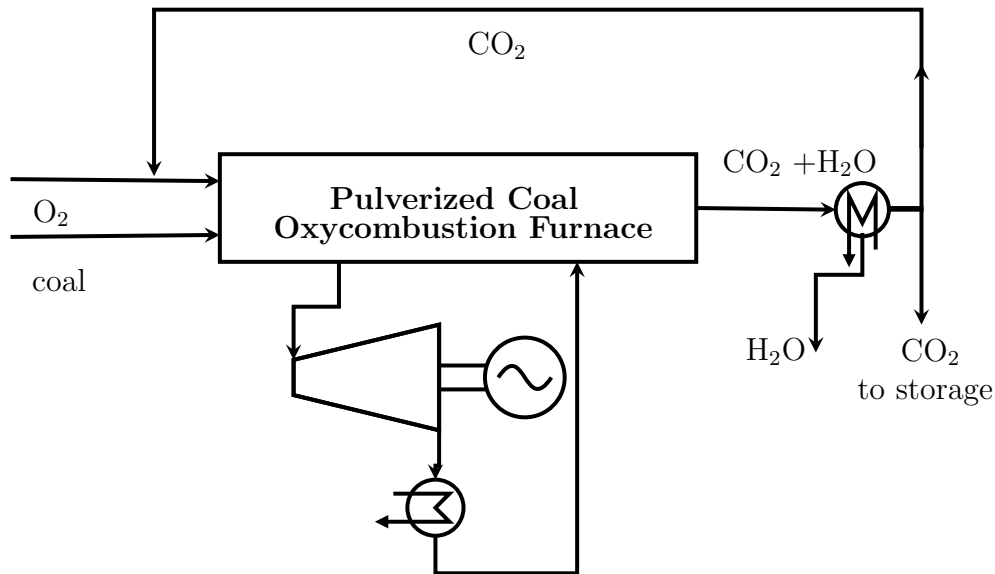


Figura 1.1: Schema della ossicombustione del carbone con ricircolo dei gas di scarico

(ASU), anche se in misura minore della separazione attraverso solventi dai gas di scarico per mezzo di solventi.

La tecnologia della ossicombustione con ricircolo dei gas di scarico risulta quindi particolarmente attraente per la conversione di impianti a vapore già esistenti, semplificando notevolmente la separazione della CO₂ dai gas di scarico.

L'ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico rappresenta un innovativo concetto per l'utilizzo di un combustibile "poco pulito" come il carbone, senza emissioni di CO₂, con penalizzazioni del rendimento non eccessivamente elevate, e con la possibilità di riconvertire impianti già esistenti, senza stravolgere la natura di questi impianti. La Fig. 1.1 mostra uno schema concettuale della ossicombustione del carbone. Il carbone finemente polverizzato è bruciato in camera di combustione con una miscela di ossigeno puro (generalmente con purezza del 95%) e di gas di scarico riciccolati, producendo vapore per il ciclo di potenza. I gas di scarico sono composti principalmente da CO₂ e H₂O, più altre impurità dovute alla composizione del combustibile e alla non completa combustione. L'H₂O è separata dai gas di scarico attraverso la sua condensazione durante il raffreddamento, ottenendo un gas composto principalmente da CO₂ (intorno al 85-90%), che in parte viene ricircolato per moderare la combustione con l'O₂ puro, e in parte è destinato allo stoccaggio.

Ricerche relativamente all'ossicombustione del polverino di carbone sono svolte al CANMET in Canada [5, 6, 7], ad Aachen in Germania [8, 9], in Giappone [10] e a Leeds in Inghilterra [11, 12, 13].

In questo progetto di ricerca sono stati sviluppati dei modelli CFD per simulazione della combustione e della gassificazione del polverino di carbone, e in modo particolare per l'ossicombustione del carbone con ricircolo dei gas di scarico. I modelli sviluppati, in grado di tenere conto delle complesse interazioni tra i fenomeni chimici e il flusso multifase, sono stati validati attraverso dati sperimentali disponibili in letteratura relativi alla combustione del polverino di carbone con aria. I modelli sviluppati sono stati utilizzati per la simulazione della combustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico arricchiti con ossigeno, e i risultati sono stati confrontati con quelli relativi alla combustione convenzionale con aria per valutare le problematiche. Infine un'analisi parametrica dell'ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico è svolta utilizzando la metodologia della progettazione degli esperimenti per ottimizzare il numero di prove e la variazione dei parametri. In particolare sono considerati la composizione del flusso secondario (O_2 - CO_2), la sua temperatura, il numero di swirl e l'eccesso di O_2 per l'analisi parametrica.

Capitolo 2

Aspetti fondamentali della modellazione della conversione termochimica del carbone

La conversione termochimica del carbone è un processo dove la fase solida costituita dal carbone interagisce con la fase gassosa circostante. Il carbone a seconda delle sue dimensioni viene trasportato dal flusso gassoso, interagendo con esso, attraverso lo scambio di forze, calore e materia. In particolare il carbone ad elevate temperature perde dapprima il suo contenuto in acqua, poi inizia a volatilizzare, rilasciando idrocarburi e sostanze gassose nel gas circostante, e infine reagisce chimicamente con il gas circostante.

In questo capitolo sono riportati i principi alla base della modellazione dei processi di conversione del carbone, e i principali sotto-modelli rappresentativi dei fenomeni chimico-fisici che hanno luogo durante il processo. La base per la modellazione della conversione del carbone è costituita dal solutore fluidodinamico (CFD), nel quale sono implementati i sotto-modelli per la rappresentazione dei principali fenomeni chimico-fisici.

La Fig. 2.1 mostra schematicamente i principali fenomeni chimico-fisici che hanno luogo durante la conversione termochimica del carbone, in particolare durante la combustione in una fornace: flusso bifase gas-solido, turbolenza, interazioni tra carbone e gas (drag, scambio termico, essiccamento, volatilizzazione, reazioni eterogenee), reazioni omogenee nella fase gassosa, scambio termico per convezione e radiazione. Ognuno di questi fenomeni deve essere opportunamente descritto attraverso opportuni modelli matematici, inclusi nel solutore fluidodinamico.

Il flusso bifase gas-solido è descritto attraverso un approccio Euleriano-Lagrangiano. Il moto della fase gassosa principale è descritto attraverso le equazioni del moto in un sistema di riferimento Euleriano, mentre le equazioni del moto della fase solida discreta attraverso un punto di vista Lagrangiano. Il moto della fase solida è definito dalle equazioni del moto della particella solida nel campo di moto gassoso. La fase gassosa, quindi, influenza il moto della particella solida attraverso lo scambio

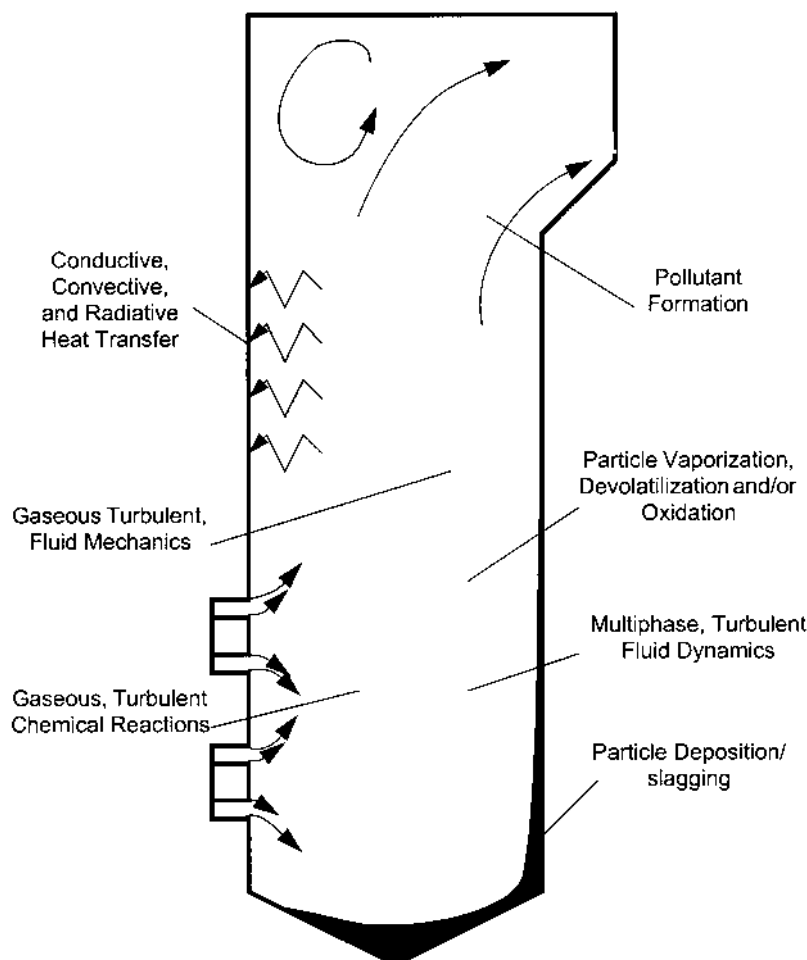


Fig. 1. Major physical and chemical mechanisms in a pulverized-coal combustion process.

Figura 2.1: Principali meccanismi chimico-fisici in un processo di combustione del

mathematical models of fluid motion. Since five variables are of interest, the mathematical model must comprise at least five independent equations. Additional constitutive equations are added if additional variables are introduced. As an example, if a third thermodynamic property must be considered, an additional equation can be added in the form of an equation of state.

The derivation of the five equations that constitute a mathematical model of gaseous turbulent flow with heat transfer can be found in several references, such as Bird et al. [11], Hoffman et al. [12], or Crowe and Smoot [13]. In these derivations, three fundamental laws of physics are employed: (1) conservation of mass; (2) Newton's second law of motion; and (3) conservation of energy (first law of thermodynamics).

These laws can be used to derive integral relationships for control volumes, or differential relationships for local points in space. Differential relationships in the form of partial differential equations are the form most often employed in developing CFD numerical procedures and are presented here.

If the flow is assumed to be a Newtonian fluid, the first of

five partial differential equations, written in Cartesian tensor notation, required to model the flow is the continuity equation:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i)}{\partial x_i} = S_m^m \quad (1)$$

where ρ is the fluid density, u_i are the velocity components in each of the x_i directions, and S_m^m represents a source of mass generated on a volumetric basis. The first term on the left side of this equation represents the rate of change of mass per unit volume with time and the second term represents the change of mass resulting from convective motion. The next three equations, summarized as one equation written in Cartesian tensor notation, are the momentum equations or the equations of motion, one for each of the gaseous directions.

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j} - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \delta_{ij} \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \right] \right) + S_i^u \quad (2)$$

di riferimento Lagrangiano.

1.1.1 Conservazione della massa

La conservazione della massa in un elemento di volume infinitesimo è espresso attraverso la seguente equazione:

$$\frac{\partial(\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = S_\rho \quad (2.1)$$

dove S_ρ rappresenta il termine sorgente, generalmente determinato dallo scambio di materia tra le fasi.

1.1.2 Conservazione della quantità di moto

Il bilancio delle forze agenti su un elemento infinitesimo di fluido dà luogo all'equazione della conservazione della quantità di moto:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U}) = \nabla \cdot \mathbf{S} + \rho \mathbf{g} + \mathbf{S}_U \quad (2.2)$$

dove $\mathbf{g}$ è l'accelerazione di gravità, $\mathbf{S}$ il tensore degli sforzi e $\mathbf{S}_U$ il termine sorgente relativo agli scambi di quantità di moto tra le fasi.

Per un fluido newtoniano il tensore degli sforzi è dato da:

$$\mathbf{S} = - \left(P + \frac{2}{3} \mu \nabla \cdot \mathbf{U} \right) \mathbf{I} + \mu \left[\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T \right] \quad (2.3)$$

dove μ è la viscosità dinamica del fluido.

1.1.3 Conservazione dell'energia

Il bilancio dell'energia su un elemento di fluido infinitesimo è dato da:

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho e \mathbf{U}) = \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{U} + \nabla \cdot (\mathbf{S} \cdot \mathbf{U}) - \nabla \cdot \mathbf{q} + S_e \quad (2.4)$$

L'energia e è definita come:

$$e = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (2.5)$$

dove S_e è il termine sorgente di energia, dovuto agli scambi interfase, q è il calore scambiato per conduzione, espresso attraverso l'equazione di Fourier:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (2.6)$$

1.1.4 Conservazione delle specie chimiche

La conservazione delle specie chimiche, espresse attraverso la frazione in massa Y_i della generica specie chimica i di N_s specie totali è data da:

$$\frac{\partial (\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{U}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \omega_i + S_i \quad (2.7)$$

dove ω_i rappresenta la formazione della specie i per le reazioni chimiche omogenee, S_i è la formazione per il trasporto in massa interfase. J_i è la diffusione della specie i espressa dalla legge di Fick:

$$\mathbf{J}_i = -\rho D_i \nabla Y_i \quad (2.8)$$

È sufficiente considerare $N_s - 1$ equazioni di conservazione per le specie chimiche, in quanto la frazione massica della specie N_s è data da:

$$\sum_{i=1}^{N_s} Y_i = 1 \quad (2.9)$$

1.1.5 Equazioni costitutive dei gas

Le Eq. 2.1, 2.2, 2.4 e 2.7 sono chiuse attraverso la definizione dell'equazione costitutiva dei gas, che leghi le grandezze termodinamiche incognite. Considerando la legge dei gas ideali, si ha:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{R_{gas} T}{M_{mix}} \quad (2.10)$$

Il peso molecolare della miscela di gas è espresso come:

$$\frac{1}{M_{mix}} = \sum_{i=1}^{N_s} \frac{Y_i}{M_i} \quad (2.11)$$

L'entalpia è espressa in funzione della temperatura, attraverso il calore specifico a pressione costante:

$$h = \sum_{i=1}^{N_s} Y_i h(T) = \sum_{i=1}^{N_s} Y_i \left[h_i^0 + \int_{T_0}^T c_p(\tau) d\tau \right] \quad (2.12)$$

dove h_i^0 è l'entalpia di formazione della specie i .

1.2 Cinetica chimica

Considerando la miscela di gas costituita da N_s specie, che reagiscono chimicamente attraverso un meccanismo costituito da N_r reazioni, il bilancio della generica reazione j è espresso:

$$\sum_i^{N_s} \nu'_{j,i} M_i \xrightleftharpoons[k_{b,j}]{k_{f,j}} \sum_i^{N_s} \nu''_{j,i} M_i \quad (2.13)$$

dove M_i è la formula chimica della generica specie i , $\nu'_{j,i}$ e $\nu''_{j,i}$ sono i coefficienti stechiometrici della specie i rispettivamente per i reagenti e per i prodotti della reazione j , $k_{f,j}$ e $k_{b,j}$ sono le velocità della reazione j rispettivamente in avanti e all'indietro.

La velocità di formazione della specie i per la reazione j è espressa come:

$$\widehat{\omega}_{j,i} = \Gamma (\nu''_{j,i} - \nu'_{j,i}) \left[k_{f,j} \prod_{i=1}^{N_s} [M_i]^{\eta'_{j,i}} - k_{b,j} \prod_{i=1}^{N_s} [M_i]^{\nu''_{j,i}} \right] \quad (2.14)$$

dove Γ è l'efficienza del *third body*, $[M_i]$ è la concentrazione della specie i , $\eta_{j,i}$ è l'esponente della specie i per la reazioni in avanti¹.

La costante $k_{f,j}$ della reazioni diretta è espressa dall'espressione di Arrhenius:

$$k_{f,j} = A_j T^{\beta_j} e^{\frac{-E_j}{R_{gas} T}} \quad (2.15)$$

La costante della reazione inversa è invece espressa come:

$$k_{b,j} = \frac{k_{f,j}}{K_j} \quad (2.16)$$

dove K_j è la costante di equilibrio della reazione, espressa come:

$$K_j = \exp \left(\frac{\Delta s_j^0}{R_{gas}} - \frac{\Delta h_j^0}{R_{gas} T} \right) \left(\frac{p_{atm}}{R_{gas} T} \right)^{\sum_i (\nu''_{j,i} - \nu'_{j,i})} \quad (2.17)$$

Il termine dentro parentesi rappresenta il cambiamento dell'energia libera di Gibbs, espresso come:

$$\frac{\Delta s^0}{R_{gas}} = \sum_{i=1}^{N_s} (\nu''_{j,i} - \nu'_{j,i}) \frac{s_i^0}{R_{gas}} \quad (2.18)$$

$$\frac{\Delta h^0}{R_{gas} T} = \sum_{i=1}^{N_s} (\nu''_{j,i} - \nu'_{j,i}) \frac{h_i^0}{R_{gas} T} \quad (2.19)$$

dove s_i^0 e h_i^0 sono le entropie ed entalpie standard di formazione della specie i .

Il termine sorgente ω_i , che compare nell'Eq. 2.7, espresso in termini di massa, è dato dalla somma delle velocità di formazione per ciascuna reazione:

$$\omega_i = M_i \sum_{j=1}^{N_r} \widehat{\omega}_{j,i} \quad (2.20)$$

¹L'esponente della specie i per la reazione all'indietro è sempre coincidente con il coefficiente stechiometrico $\nu_{j,i}$.

1.3 Modellazione della turbolenza

L'approccio generalmente utilizzato per trattare i flussi turbolenti consiste nell'effettuare la media delle equazioni del moto istantanee (Eq. 2.1, 2.2, 2.4 e 2.7) rispetto al tempo. L'operazione di media, detta media secondo Reynolds, è così espressa per una generica grandezza fisica ϕ :

$$\bar{\phi} = \int p(\Phi) \Phi d\Phi \quad (2.21)$$

dove $p(\Phi)$ è la densità di probabilità che la grandezza ϕ assuma il valore Φ . Il valore istantaneo di ϕ può essere decomposto nel suo valore medio $\bar{\phi}$ e istantaneo ϕ' :

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad (2.22)$$

Applicando l'operazione di media secondo Reynolds alle Eq. 2.1, 2.2, 2.4 e 2.7 si ottengono le cosiddette equazioni RANS (Reynolds Average Navier Stokes).

L'operazione di media secondo Reynolds è utilizzata solo per flussi incomprimibili, mentre non va bene per flussi con densità variabile, come nel caso di elevati numeri di Mach e di reazioni chimiche. In tal caso si applica l'operazione di media secondo Favre:

$$\bar{\rho}\tilde{\phi} = \int p(\rho, \phi) \rho \phi d\rho d\phi \quad (2.23)$$

Il valore istantaneo è quindi espresso come:

$$\phi = \tilde{\phi} + \phi'' \quad (2.24)$$

Applicando l'operazione di media secondo Favre alle Eq. 2.1, 2.2, 2.4 e 2.7, si ottiene:

$$\frac{\partial (\bar{\rho})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{U}}) = \tilde{S}_\rho \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{U}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{U}} \tilde{\mathbf{U}}) = \nabla \cdot (\tilde{\mathbf{S}} - \widetilde{\bar{\rho} \mathbf{U}'' \mathbf{U}''}) + \bar{\rho} \mathbf{g} + \tilde{\mathbf{S}}_U \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{e})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{e} \tilde{\mathbf{U}}) = \bar{\rho} \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{U}} + \nabla \cdot (\tilde{\mathbf{S}} \cdot \tilde{\mathbf{U}}) - \nabla \cdot (\tilde{\mathbf{q}} + \widetilde{\bar{\rho} \mathbf{U}'' h''}) + \tilde{S}_e \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{Y}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{Y}_i \tilde{\mathbf{U}}) = -\nabla \cdot (\tilde{\mathbf{J}}_i + \widetilde{\bar{\rho} \mathbf{U}'' Y_i''}) + \tilde{\omega}_i + \tilde{S}_i \quad (2.28)$$

Dall'equazione di conservazione della quantità di moto, energia e della frazione in massa mediate secondo Favre, compaiono dei termini aggiuntivi rispetto alle

equazioni istantanee, in presenza di termini non lineari, che necessitano di essere definiti attraverso un modello di turbolenza. Nell'Eq. 2.27 il termine aggiuntivo è definito come tensore degli sforzi di Reynolds in analogia con il tensore degli sforzi tangenziale $\mathbf{T}$:

$$\mathbf{R} = -\widetilde{\bar{\rho}\mathbf{U}''\mathbf{U}''} \quad (2.29)$$

La media del prodotto delle fluttuazioni turbolente della velocità è incognito e va quindi definito attraverso il modello di turbolenza. Nella forma mediata delle altre equazioni di trasporto, eccezione fatta per la conservazione della massa, compaiono degli ulteriori termini incogniti.

1.3.1 Modelli di turbolenza per le equazioni RANS

Esistono due tipologie di modelli di turbolenza per le equazioni RANS. La prima tipologia è definita come Reynolds Stress Model, perchè il tensore degli sforzi di Reynolds viene calcolato direttamente attraverso la soluzione delle equazioni di trasporto dei sei componenti del tensore di Reynolds, effettuando opportune semplificazioni e modellazione dei termini incogniti. Questa tipologia di modelli richiede quindi la soluzione di sei equazioni di trasporto aggiuntive oltre a quelle già definite in precedenza.

La seconda tipologia di modelli è basata sulla cosiddetta ipotesi di Boussinesq, ovvero di supporre il tensore degli sforzi di Reynolds proporzionale al gradiente della velocità media, analogamente al tensore degli sforzi viscosi. Il tensore di Reynolds è quindi definito come:

$$\mathbf{R} = \mu_t \left[\nabla \tilde{\mathbf{U}} + (\nabla \tilde{\mathbf{U}})^T \right] - \frac{2}{3} \mathbf{I} \bar{\rho} k \quad (2.30)$$

Il termine μ_t è definito come viscosità turbolenta, analogamente alla viscosità dinamica del fluido. È importante sottolineare che la viscosità turbolenta non è una proprietà del fluido, ma dipende dalle caratteristiche del moto turbolento, ed è definita attraverso il modello di turbolenza. L'energia cinetica turbolenta k è definita come:

$$k = \frac{1}{2} \frac{\overline{\rho \mathbf{U}' \cdot \mathbf{U}'}}{\bar{\rho}} \quad (2.31)$$

La viscosità turbolenta μ_t è espressa come:

$$\mu_t = C_\mu \bar{\rho} \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (2.32)$$

dove ε è la dissipazione dell'energia cinetica turbolenta k :

$$\varepsilon = \frac{\mu}{\rho} (\overline{\rho \nabla \mathbf{U}' \cdot \mathbf{U}'}) \quad (2.33)$$

C_μ	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	σ_k	σ_ε
0.09	1.44	1.92	1.0	1.3

Tabella 2.1: Parametri standard per il modello di turbolenza k - ε

Per la generica equazione di trasporto dello scalare ϕ , il termine aggiuntivo che deriva dall'operazione di media è definito come:

$$\bar{\rho} \overline{\mathbf{U}'\phi} = -\frac{\mu_t}{\sigma_\phi} \nabla \phi \quad (2.34)$$

dove σ_ϕ è il numero di Prandtl/Schmidt turbolento per la variabile ϕ .

1.3.2 Modello di turbolenza k - ε

Il modello di turbolenza più diffuso nei codici CFD è il modello standard k - ε di Launder and Spalding [14]. La viscosità turbolenta è calcolata in base all'energia cinetica turbolenta k e alla velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε attraverso l'equazione 2.33. I termini k e ε sono calcolati attraverso la soluzione delle loro equazioni di trasporto, definite in modo semi-empirico.

$$\frac{\partial (k)}{\partial t} + \nabla \cdot (k \tilde{\mathbf{U}}) = \nabla (\Gamma_k \nabla k) + G_k - \bar{\rho} \varepsilon \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial (\varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon \tilde{\mathbf{U}}) = \nabla (\Gamma_\varepsilon \nabla \varepsilon) + \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} G_k - C_{\varepsilon 2} \bar{\rho} \varepsilon) \quad (2.36)$$

La produzione di energia cinetica turbolenta G_k è espresso come:

$$G_k = \mu_t \left[\frac{1}{2} (\nabla \tilde{\mathbf{U}} + \nabla \tilde{\mathbf{U}}^T) - \frac{2}{3} (\nabla \tilde{\mathbf{U}})^2 \right] \quad (2.37)$$

I coefficienti di diffusione di k e ε sono espressi come:

$$\Gamma_k = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \quad (2.38)$$

$$\Gamma_\varepsilon = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \quad (2.39)$$

Le costanti del modello sono calibrate in base a dati sperimentali. Un set di valori utilizzato raccomandato è quello riportato in Tab. 2.1.

I coefficienti di diffusione γ_ϕ del generico scalare ϕ sono definiti in maniera analoga: $\Gamma_\phi = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\phi}$. Il modello standard k - ε è un modello detto a due equazioni,

poiché richiede la soluzione di due equazioni di trasporto addizionali per la chiusura delle equazioni RANS.

L'ipotesi di Boussinesq rappresenta la forza e allo stesso tempo la debolezza dei modelli a due equazioni. Infatti introduce una semplificazione notevole dell'equazione, rendendo possibile la trattazione dei flussi turbolenti in modo analogo a quella dei flussi laminari, attraverso la viscosità effettiva $\mu_{eff} = \mu + \mu_t$. L'ipotesi non è generalmente valida, specialmente in quei flussi complessi, caratterizzati da forti curvature, fortemente accelerati o decelerati, come nelle condizione di stagnazione.

Il modello standard $k-\varepsilon$ è inoltre di tipo *high Reynolds*, poiché è valido solo in condizioni di flusso pienamente turbolento. Perciò il modello è valido solo lontano dalle pareti, dove il flusso non si può ritenere pienamente turbolento. Il flusso in prossimità delle pareti è modellato attraverso delle cosiddette *wall functions*, ovvero delle funzioni empiriche che approssimano il comportamento del flusso in prossimità delle pareti [15].

1.4 Interazione turbolenza-chimica

Nell'equazione di trasporto delle specie chimiche (Eq. 2.7), compare il termine sorgente ω_i , espresso dalle Eq. 2.14, 2.15 e 2.20. L'espressione del termine sorgente è fortemente non lineare, quindi dallo sviluppo in serie di Taylor risulta valida la seguente disuguaglianza:

$$\widetilde{\omega_i(T, Y_j)} \neq \omega_i(\tilde{T}, \tilde{Y}_j) \quad (2.40)$$

Da questa relazione è chiaro che il termine sorgente della specie i non può essere modellato come fatto finora, ma richiede un trattamento speciale.

La natura delle reazioni chimiche in regime turbolento può essere definita confrontando la scala dei tempi necessari per la dissipazione dei vortici turbolenti (τ_{mix}), con la scala dei tempi per le reazioni chimiche (τ_c). Il numero di Damkhöler definisce il rapporto tra queste due scale temporali:

$$Da = \frac{\tau_{mix}}{\tau_c} \quad (2.41)$$

Un elevato numero di Damkhöler (tendente all'infinito) indica che il tempo di dissipazione dei vortici turbolenti, e quindi il tempo necessario perché i reagenti entrino in contatto è maggiore del tempo delle reazioni chimiche. In questo caso è quindi lecito supporre che l'avanzamento delle reazioni chimiche dipenda solo dalla dissipazione dei vortici e non dalla cinetica (reazioni chimiche infinitamente veloci). Questa condizione è riscontrabile nella combustione, dove le reazioni chimiche avvengono in un fronte di fiamma molto sottile (flamelet).

Se il numero di Damkhöler tende invece a zero, significa che le reazioni chimiche avvengono molto più lentamente del miscelamento dei reagenti, ed è il tipico caso che si incontra nei cosiddetti reattori perfettamente miscelati (Perfectly Stirred Tank Reactor PSTR), dove la fluidodinamica del processo può essere trascurata.

Nella situazione intermedia, dove i tempi delle reazioni chimiche sono paragonabili a quelli della dissipazione dei vortici turbolenti, l'avanzamento delle reazioni dipende sia dalla velocità di miscelamento dei reagenti, sia dalla cinetica chimica (reazioni chimiche a velocità finite).

1.4.1 Modello Eddy Dissipation (EDM)

Il modello Eddy Dissipation di Magnussen and Hjertager [16] è basato sull'ipotesi di reazioni chimiche infinitamente veloci, ed è quindi valido per valori del numero di Damköhler molto elevati.

La velocità di formazione della specie i è data dal valore minimo tra le due seguenti espressioni:

$$\widehat{\omega}_{j,i} = \nu'_{j,i} A \bar{\rho}_k^\varepsilon \min_R \left(\frac{Y_R}{\nu_{j,R} M_R} \right) \quad (2.42)$$

$$\widehat{\omega}_{j,i} = \nu'_{j,i} A \cdot B \bar{\rho}_k^\varepsilon \frac{\sum_P Y_P}{\sum_{i=1}^{N_s} \nu''_{j,i} Y_i} \quad (2.43)$$

dove R è un indice riferito alle specie reagenti, mentre P è riferito ai prodotti. A e B sono delle costanti del modello, i cui valori di riferimento sono 4 e 0.5.

Il modello EDM, non tenendo conto della cinetica delle reazioni, può essere utilizzato solamente con meccanismi di reazione globale, dove solo la concentrazione delle specie finali è valutata. Non è quindi consigliabile utilizzare il modello con più di due reazioni.

1.4.2 Eddy Dissipation Concept (EDC)

Il modello Eddy Dissipation Concept (EDC) di Magnussen [17] è una estensione del modello EDM, per tenere conto di meccanismi cinetici dettagliati. Il modello assume che le reazioni chimiche avvengano nelle scale turbolente più piccole (*fine-scales*).

Le reazioni nelle *fine-scales* sono modellate attraverso la soluzione di un reattore PSTR, le cui condizioni iniziali sono rappresentate dalla composizione e dalla temperatura all'interno della cella di calcolo. La reazione avanza per un certo tempo caratteristico (τ^*), definito attraverso le caratteristiche del flusso turbolento.

La dimensione delle *fine-scales* è definita:

$$\xi^* = C_\xi \left(\frac{\mu \varepsilon}{\bar{\rho} k^2} i \right)^2 \quad (2.44)$$

Il tempo di avanzamento delle reazioni all'interno delle *fine-scales* è dato da:

$$\tau^* = C_\tau \left(\frac{\mu}{\bar{\rho} \varepsilon} \right)^2 \quad (2.45)$$

La velocità di formazione media della specie i è quindi espressa nel seguente modo:

$$\tilde{\omega}_i = \frac{\bar{\rho}(\xi^*)^2}{\tau^* [1 - (\xi^*)^2]} (Y_i^* - Y_i) \quad (2.46)$$

Dove Y_i^* è la frazione in massa della specie i dopo un tempo di reazione τ^* .

Il calcolo delle reazioni nelle *fine scales* è generalmente svolto attraverso l'algoritmo ISAT di Pope [18], che permette di velocizzare il calcolo della cinetica chimica. Il modello EDC permette di tenere conto di meccanismi cinetici complessi. La complessità dei meccanismi cinetici è però limitata dalle risorse di calcolo. Infatti il modello EDC richiede la soluzione dell'equazione di trasporto per ciascuna specie chimica presente nel meccanismo cinetico. L'utilizzo di meccanismi cinetici complessi, come il GRI30 [19] risulta proibitivo per il modello EDC, poichè costituito da 325 reazioni chimiche elementari con 53 specie chimiche, corrispondenti a 52 equazioni di trasporto aggiuntive. Il modello è utilizzato generalmente con schemi cinetici semplificati, che riducono il numero di reazioni e di specie chimiche.

2 Modellazione della fase solida discreta

I processi di conversione del carbone possono essere classificati in differenti modi, a seconda della tipologia di reattore e della dimensione delle particelle solide. In particolare la trattazione matematica della fase solida è fortemente influenzata dalle caratteristiche del reattore e delle particelle.

Gli approcci per modellare la fase solida sono principalmente due: l'approccio *Lagrangiano* e quello *Euleriano*. In particolare è importante distinguere il caso in cui la fase solida secondaria si possa definire *dispersa*, corrispondente generalmente a frazioni in volume minori del 10%, dal caso in cui la fase solida sia *densa*. Il primo caso può essere trattato sia con l'approccio Lagrangiano, sia con quello Euleriano, anche se l'approccio Lagrangiano è generalmente preferibile, in quanto permette una maggiore flessibilità nella trattazione della fase solida discreta. Il secondo caso è trattato generalmente con l'approccio Euleriano, in quanto l'approccio Lagrangiano diventa impraticabile.

Sistemi di conversione del polverino di carbone possono essere quindi trattati con entrambi gli approcci, ma generalmente si preferisce quello Lagrangiano.

2.1 Approccio Lagrangiano

Nell'approccio Lagrangiano le particelle solide sono trattate come elementi discreti, il cui moto nella fase gassosa primaria è descritto dalle equazione del moto della particella in un sistema di riferimento Lagrangiano. Il moto della particella è ottenuto dall'integrazione del bilancio delle forze agenti su di essa:

$$\frac{d\mathbf{U}_p}{dt} = F_D (\mathbf{U} - \mathbf{U}_p) + \mathbf{g} \frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} \quad (2.47)$$

dove $F_D (\mathbf{U} - \mathbf{U}_p)$ è la forza di drag per unità di massa della particella, espressa come:

$$F_D = \frac{18\mu}{\rho_p d_p^2} \frac{C_D Re}{24} \quad (2.48)$$

Il numero di Reynolds Re è espresso in funzione della velocità relativa:

$$Re = \frac{\rho d_p |\mathbf{U}_p - \mathbf{U}|}{\mu} \quad (2.49)$$

Il coefficiente di drag C_D è modellato attraverso le relazioni definite da Morsi and Alexander [20] al variare del numero di Reynolds. Il moto delle particelle di carbone è caratterizzato dallo scambio di materia con la fase gassosa, attraverso l'essiccamento, la volatilizzazione e le reazioni eterogenee. La variazione della massa della singola particella è definita attraverso la seguente relazione:

$$\frac{dm_p}{dt} = -(R_{dry} + R_{vol} + R_{hx}) \quad (2.50)$$

Lo scambio termico della particella di carbone con la fase gassosa è governata dalla seguente equazione:

$$m_p c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} = h_p A_p (T - T_p) + \varepsilon_p A_p \sigma (\Theta_R^4 - T_p^4) + R_{dry} h_{dry} - f_{hx} R_{hx} H_r \quad (2.51)$$

dove h_p è il coefficiente di scambio termico convettivo, h_{dry} è il calore latente di vaporizzazione, f_{hx} è la frazione di calore prodotta dalle reazioni eterogenee assorbita dalla particella, H_R il calore di reazione, σ la costante di Stefan-Boltzmann e Θ_R la temperatura di radiazione equivalente della fase gassosa.

La presenza delle particelle solide influenzano a loro volta il campo di moto della fase gassosa principale, Queste interazioni danno luogo a dei termini sorgenti nelle equazioni di Navier Stokes della fase gassosa. Le tecniche numeriche per trattare la presenza di una fase dispersa in un fluido sono definite come metodi Particle-In-Source Cell [21].

In presenza di flussi gassosi turbolenti, è necessario tenere conto dell'effetto dispersivo delle fluttuazioni turbolente sulla traiettoria descritta dalla particella. La dispersione turbolenta delle particelle è valutata calcolando un numero di traiettorie sufficientemente elevato, in modo che la dispersione media della particella possa essere interpretata come una variabile statisticamente indipendente.

Il calcolo di ciascuna particella è svolto aggiungendo una componente turbolenta alla velocità media del gas. La componente turbolenta della velocità è calcolata attraverso una funzione di probabilità.

3 Interazioni tra la fase solida e la fase gassosa

Le principali interazioni tra la fase solida e la fase discreta sono quelle legate alla conversione termochimica del carbone, in particolare volatilizzazione e reazioni eterogenee.

3.1 Volatilizzazione

Una volta evaporata l'acqua presente nel carbone (essiccamento), inizia la fase di volatilizzazione, caratterizzata dal rilascio nella fase gassosa di idrocarburi pesanti (TAR) e leggeri e altri gas (CO, CO₂, H₂O e altri). La materia volatile rilasciata reagisce con il gas circostante. Il modello di volatilizzazione deve essere in grado di predire correttamente la velocità con cui avviene e la sua composizione chimica.

La volatilizzazione è schematizzata attraverso la seguente reazione:



dove RC rappresenta il *raw coal*, corrispondente alla frazione *dry ash free* (DAF), ovvero la frazione di carbone comprendente il char e i volatili ottenuti attraverso l'analisi immediata. I coefficienti Y_C^0 e Y_{VM}^0 sono generalmente diversi da quelli definiti attraverso l'analisi immediata, poiché ad elevate temperature viene prodotta una quantità superiore di volatili rispetto alle condizioni in cui viene eseguita l'analisi².

Esistono due tipologie di modelli di volatilizzazione [1]. Il primo consiste nel definire delle velocità per la reazione di volatilizzazione (Eq. 2.52) attraverso un approccio empirico, definendo una velocità di volatilizzazione di tipo cinetico. Questi modelli devono essere di essere calibrati in base alle condizioni operative e alla tipologia di carbone. Badzioch and Hawksley [22] considerano una velocità di volatilizzazione pseudo-cinetica del primo ordine:

$$\frac{dm_p}{dt} = -k_{vol} m_p (Y_{RC} - Y_C^0) \quad (2.53)$$

La velocità di volatilizzazione è proporzionale alla quantità di volatili ancora presente nel carbone³.

La costante di volatilizzazione k_{vol} è espressa attraverso la formula di Arrhenius:

$$k_{vol} = A_{vol} \exp\left(-\frac{E_{vol}}{R_{gas} T_p}\right) \quad (2.54)$$

dove A_{vol} e E_{vol} sono costanti del modello, che dipendono dal carbone considerato.

La quantità di volatili prodotta è indipendente dalla temperatura della particella. Kobayashi et al. [23] hanno sviluppato un modello empirico a due velocità di

²Nella normativa americana (American Standard) la frazione di volatili viene misurata alla temperatura di 950 °C per 7 min.

³La quantità di volatili rimanente nel carbone è espressa come differenza tra il *raw coal* e il char residuo alla fine del processo di volatilizzazione.

reazione, in grado di tenere conto della variazione di materia volatile in funzione della temperatura.

La seconda tipologia di modelli di volatilizzazione è stata sviluppata nel decennio precedente, grazie all'affinamento delle tecniche per la caratterizzazione della struttura chimica del carbone, portando alla definizione di una serie di modelli basati su misurazioni quantitative della struttura del carbone. Questi modelli permettono di stimare efficacemente la velocità di volatilizzazione e la composizione dei volatili in funzione della velocità di riscaldamento, temperatura, pressione e tipologia di carbone. Tre tipi di modelli sono stati sviluppati: il modello FLASHCHAIN [24, 25, 26, 27, 28], il modello CPD [29, 30, 31] e il modello FG-DVC [32].

3.1.1 Il modello Chemical Percolation Devolatilization (CPD)

Nel presente lavoro si è considerato il modello CPD (Chemical Percolation Devolatilization) [29, 30, 31] per effettuare stime dettagliate della volatilizzazione. La scelta è ricaduta sul modello CPD in quanto è disponibile liberamente una implementazione in linguaggio Fortran ed è implementato nel codice CFD Fluent⁴.

Il modello CPD consiste di cinque componenti principali:

- Una descrizione della struttura chimica del carbone grezzo;
- Un meccanismo cinetico di reazioni dei *bridge*;
- Un meccanismo lattice-statistico per la percolazione per determinare le relazioni tra la rottura dei bridge e dei frammenti che si staccano (questi frammenti sono i precursori del TAR);
- Un meccanismo di equilibrio liquido-vapore per determinare la frazione di liquido che vaporizza;
- Un meccanismo cross-linking per il riattaccamento al char dei precursori del TAR.

Il modello CPD utilizza come parametri di ingresso solamente caratteristiche del carbone direttamente misurabili. In particolare sono richieste quattro grandezze direttamente misurabili attraverso la spettroscopia ¹³C NMR: la massa molecolare media dei composti aromatici, la massa molecolare media delle catene laterali, il numero medio di legami per composto aromatico riferito al numero di coordinazione e la frazione di ponti rispetto ai legami totali.

Dato che spesso i dati delle analisi NMR non sono agevolmente disponibili⁵ è stata sviluppata una correlazione tra le grandezze dell'analisi elementare e immediata

⁴L'implementazione in Fluent del modello CPD permette solamente il calcolo della velocità di volatilizzazione.

⁵Gli autori riportano questi valori per circa 30 tipologie di carbone.

con le grandezze relative all'analisi NMR [4]. In questo modo è possibile utilizzare il modello CPD utilizzando semplicemente dati relativi all'analisi elementare e immediata.

3.2 Reazioni eterogenee

Il residuo fisso (*char*) rimanente alla fine del processo di volatilizzazione reagisce con i gas circostanti. Le reazioni eterogenee hanno luogo all'interfaccia tra la fase solida e la fase gassosa, ovvero sulla superficie della particella. La reazione superficiale è governata dalla velocità di diffusione delle specie gassose verso la superficie della particella e dalla cinetica chimica della reazione.

In condizioni di equilibrio la velocità di diffusione della specie i che prende parte alla reazione superficiale deve essere uguale alla velocità di reazione:

$$R_{i,r} = k_r (p_{i,surf})^n = D_{0,i} (p_i - p_{i,surf}) \quad (2.55)$$

dove $R_{i,r}$ è la velocità della reazione eterogenea r per unità di superficie, p_i e $p_{i,surf}$ sono rispettivamente la pressione parziale della specie i nel gas e sulla superficie della particella. k_r è la costante della reazione chimica di ordine n :

$$k_r = A_r T_p^{\beta_r} e^{\frac{E_r}{R_{gas} T_p}} \quad (2.56)$$

Infine $D_{0,i}$ è il coefficiente di diffusione della specie i verso la particella di carbone:

$$D_{0,i} = \frac{C_{1,i}}{d_p} \left[\frac{T_p + T}{2} \right] \quad (2.57)$$

Dall'Eq. 2.55 è possibile eliminare la pressione parziale sulla superficie:

$$R_{i,r} = k_r \left(p_i - \frac{R_{i,r}}{D_{0,i}} \right)^n \quad (2.58)$$

Se la reazione è del primo ordine ($n = 1$), si ha:

$$R_{i,r} = p_i \frac{k_r D_{0,i}}{D_{0,i} + k_r} \quad (2.59)$$

La velocità totale della reazione eterogenea r è espressa quindi come:

$$\overline{R_{i,r}} = A_p \eta_r Y_i R_{i,r} = A_p \eta_r Y_i p_i \frac{k_r D_{0,i}}{D_{0,i} + k_r} \quad (2.60)$$

dove A_p è la superficie della particella, η_r è un fattore di efficienza e Y_i è la frazione in massa della specie i che reagisce con il char.

4 Modellazione della formazione di inquinanti

Gli ossidi di azoto (genericamente NO_x) sono degli inquinanti atmosferici (NO , NO_2 , N_2O), che contribuiscono alla formazione di piogge acide e di smog fotochimico [33]. La modellazione degli NO_x rappresenta un importante obbiettivo per quanto riguarda lo sviluppo di codici di calcolo comprensivi per la combustione. La modellazione richiede una dettagliata caratterizzazione delle reazioni omogenee ed eterogenee tra l'azoto, il combustibile e le specie ossidanti. Inoltre i meccanismi cinetici devono considerare solamente un numero ridotto di reazioni, per poter garantire un'efficace accoppiamento con il processo di miscelamento turbolento. I modelli di formazione degli NO_x concentrano la loro attenzione verso il monossido d'azoto NO in quanto costituisce il contributo principale. Una completa revisione dei modelli di formazione degli ossidi di azoto è stata presentata da Hill and Smoot [34].

Generalmente i modelli di formazione del NO sono basati sulla soluzione dell'equazione di trasporto della frazione in massa di NO :

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{Y}_{\text{NO}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{Y}_{\text{NO}} \tilde{\mathbf{U}}) = -\nabla \cdot (\mathcal{D} \nabla \tilde{Y}_{\text{NO}}) + \tilde{\omega}_{\text{NO}} \quad (2.61)$$

Considerando che la quantità di NO prodotti durante la combustione è trascurabile rispetto alle altre specie, si può risolvere l'Eq. 2.61 una volta che la soluzione principale del flusso è stata raggiunta, poiché la presenza di NO non influenza le altre grandezze caratteristiche del flusso. Il termine sorgente ω_{NO} è definito secondo uno dei seguenti meccanismi di formazione: *thermal* dovuto alla reazione del N_2 atmosferico con l' O_2 ad elevate temperature; *fuel* dovuto all'ossidazione dell'azoto contenuto nel combustibile; *prompt* dovuto alla reazione dell'azoto molecolare con gli idrocarburi nelle miscele ricche.

4.1 Thermal-NO

La formazione dei cosiddetti thermal-NO è governata dal meccanismo di Zeldovich et al. [35], costituito dalle tre seguenti reazioni:



Le costanti cinetiche k_{zj} sono espresse attraverso la formula di Arrhenius (Eq. 2.15), utilizzando i valori misurati da Hanson and Salimian [3]. I valori delle costanti cinetiche sono riportate in Tab. 2.2.

Reazione, mol/sm ³	A_i	β_i	E_i/R , K
$k_{z1,f}$	$1.8 \cdot 10^8$	0	38370
$k_{z1,b}$	$3.8 \cdot 10^7$	0	425
$k_{z2,f}$	$1.8 \cdot 10^4$	1	4680
$k_{z2,b}$	$3.81 \cdot 10^3$	1	20820
$k_{z3,f}$	$7.1 \cdot 10^7$	0	450
$k_{z3,b}$	$1.7 \cdot 10^8$	0	24560

Tabella 2.2: Costanti cinetiche del meccanismo di Zeldovich secondo la formulazione di Hanson and Salimian [3]

Generalmente le concentrazioni di O, N e OH sono incognite, a meno di non utilizzare un meccanismo cinetico, che tenga conto direttamente della formazione degli NO, con il modello EDC.

La formazione degli NO avviene generalmente ad elevate temperature (superiori a 1800 K), per via dell'elevata energia di attivazione richiesta per rompere i legami dell'azoto molecolare. Generalmente in presenza di quantità di O₂ sufficientemente grandi, si assume che il consumo di atomi di N sia uguale alla sua formazione, facendo l'ipotesi di quasi-stazionarietà. Questa ipotesi è generalmente valida tranne per situazioni caratterizzate da miscele ricche. La formazione di NO diventa quindi:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_{z1,f}[\text{O}][\text{N}_2] \frac{1 - \frac{k_{z1,b}k_{z2,b}[\text{NO}]^2}{k_{z1,f}[\text{N}_2]k_{z2,f}[\text{O}_2]}}{1 + \frac{k_{z1,b}[\text{NO}]}{k_{z2,f}[\text{O}_2] + k_{z3,f}[\text{OH}]}} \quad (2.65)$$

Dall'Eq. 2.65 si vede come la velocità di formazione di NO aumenta con la temperatura. La concentrazione di O, N e OH deve essere modellata attraverso ipotesi semplificate, come per esempio quella di equilibrio o di equilibrio parziale [34].

4.2 Fuel-NO

I fuel-NO sono prodotti attraverso l'ossidazione dell'azoto contenuto nel combustibile, e generalmente derivano dall'ossidazione di HCN e NH₃ prodotti durante la combustione. I fuel-NO sono la principale fonte di NO nella combustione del carbone (circa 75-90%) e dell'olio combustibile (circa 50%).

Il meccanismo che porta alla loro formazione non è ancora ben compreso, ma la maggior parte dei ricercatori sono concordi nel considerare il seguente meccanismo semplificato, mostrato in Fig. 2.2. L'azoto contenuto nel combustibile forma inizialmente dei composti intermedi, che a loro volta reagendo con O₂ e NO producono

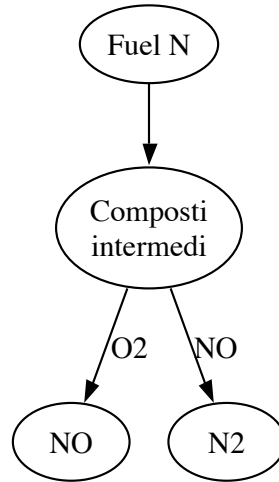


Figura 2.2: Meccanismo generale di formazione dei fuel-NO

rispettivamente NO e N_2 . È stato dimostrato che HCN è il principale prodotto intermedio, nel caso in cui l'azoto sia presente in forma aromatica o ciclica [36], mentre NH_3 è prodotto in misura minore.

4.2.1 Fuel-NO nei combustibili solidi

Nei combustibili solidi parte dell'azoto contenuto dal combustibile viene rilasciato durante la volatilizzazione, e parte rimane nel char. L'azoto contenuto nel char si può convertire direttamente in NO o in uno dei prodotti intermedi (NH_3 e HCN). In questo lavoro si considera che tutto il char-N si converta direttamente in NO, senza passare per uno dei prodotti intermedi, come mostrato in Fig. 2.3. I volatili-N sono invece convertiti in HCN e NH_3 secondo il seguente rapporto di $9 \div 1$ ($\alpha = 0.9$). I composti intermedi (HCN e NH_3) si convertono poi in NO e O_2 reagendo rispettivamente con O_2 e NO. Il monossido di azoto NO che si è formato tende a ridursi in N_2 , reagendo sulla superficie delle particelle di carbone.

La velocità con cui si forma NO dal char-N e HCN e NH_3 dai volatili-N è proporzionale alla velocità rispettivamente delle reazioni eterogenee e di volatilizzazione. La velocità di riduzione di NO sulla superficie è espressa utilizzando la velocità cinetica definita da Levy [37]. Le velocità di conversione di HCN e NH_3 sono invece definite da Desoete [38]. Il modello per la formazione dei fuel-NO richiede la soluzione dell'equazione di trasporto per HCN e NH_3 in maniera analoga a quanto visto per NO (Eq. 2.61).

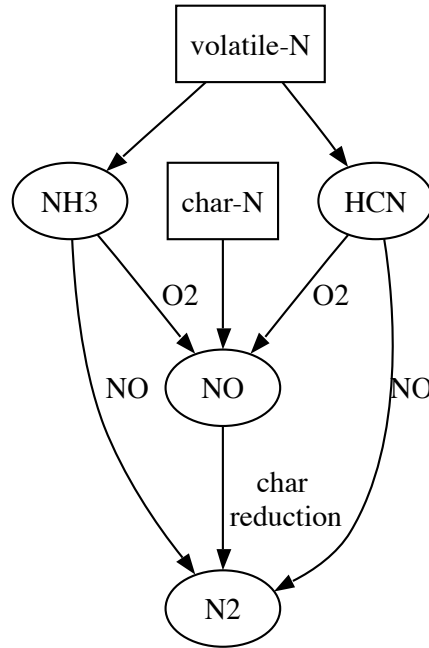
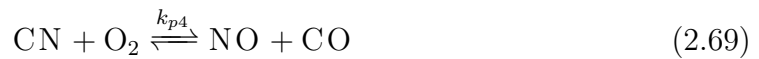


Figura 2.3: Meccanismo di formazione dei fuel-NO nei combustibili solidi che considera che tutto il char-N si converta direttamente in NO

4.3 Prompt-NO

Il meccanismo prompt-NO è legato alla reazione delle molecole di idrocarburi con l'azoto molecolare. Il meccanismo è stato descritto per la prima volta da Fenimore [39], e può diventare il meccanismo principale di formazione degli NO in condizioni di miscela ricca con temperature basse e ridotti tempi di residenza.

La principali reazioni responsabili della formazione dei prompt-NO sono:



Generalmente la reazione 2.67 è quella che governa l'intero meccanismo. La velocità di formazione di NO è modellata attraverso i parametri cinetici derivati da Desoete [38].

4.4 Interazione tra le reazioni chimiche degli NO e la turbolenza

In maniera analoga a quanto visto per le altre reazioni chimiche, anche la formazione degli inquinanti ha luogo in regime turbolento, e quindi la velocità di formazione di NO nell'Eq. 2.61 deve essere trattato in modo particolare per tenere conto delle fluttuazioni turbolente. Considerando la formazione di NO in fase di post-processing e non considerando quindi che il flusso sia da essi influenzato, generalmente si considera un approccio di tipo PDF (partial density function) per modellare le interazioni tra la chimica e la turbolenza.

Supponendo che il valore istantaneo della velocità di formazione di NO dipenda dalla temperatura e dalla concentrazione delle specie ($\omega_{\text{NO}} = f(T, Y_i)$), la funzione PDF dipenderà anche essa dalla temperatura e dalla concentrazione delle specie. Inoltre si suppone che la *joint-pdf* sia statisticamente indipendente ($P(T, Y_i) = P(T) \cdot P(Y_1) \cdot \dots \cdot P(Y_{N_s})$). Il valore medio della velocità di formazione di NO è quindi espresso come:

$$\tilde{\omega}_{\text{NO}} = \int \dots \int \omega_{\text{NO}}(T, Y_i) P(T) P(Y_1) \dots P(Y_{N_s}) dT dY_1 \dots dY_{N_s} \quad (2.70)$$

Il valore istantaneo della velocità di formazione è calcolato attraverso le velocità di reazione per i modelli di formazione di NO visti in precedenza, mentre le funzioni PDF sono approssimate attraverso delle funzioni β -pdf, che dipendono dal valore medio della grandezza e dalla sua varianza. Il valore medio è noto in base alla conoscenza del flusso, mentre la varianza è calcolata attraverso la sua equazione di trasporto, oppure attraverso la seguente relazione semplificata:

$$\sigma_\phi^2 = \frac{\mu_t}{\rho} \frac{k}{\varepsilon} \frac{C_g}{C_d} \left(\nabla \tilde{\phi} \right)^2 \quad (2.71)$$

dove ϕ è il generico scalare, C_g e C_d sono delle costanti che assumono i valori 2.86 e 2.0.

5 Scambio termico per radiazione

Per molti processi di combustione e gassificazione del carbone, la radiazione è il meccanismo dominante di trasporto dell'energia verso le superfici circostanti. La caratterizzazione dell'energia trasportata attraverso la radiazione elettromagnetica è un elemento cruciale nella modellazione di questi sistemi, ma è anche uno dei problemi più complessi. L'accuratezza della radiazione calcolata dipende dalla combinazione dell'accuratezza dei metodi di calcolo e della conoscenza delle proprietà dei mezzi radianti, comprese le pareti.

5.1 Equazioni di trasporto dell'energia termica radiante

Lo scambio di calore radiativo è modellato attraverso l'equazione di trasporto dell'energia termica radiante (*Radiative Transfer Equation*, RTE). La variazione nello spazio dell'energia termica radiante è legata alla quantità di radiazione assorbita, dispersa ed emessa dal mezzo gassoso.

La soluzione analitica dell'equazione RTE è possibile solo per alcuni semplici casi, mentre generalmente è necessario un approccio di tipo numerico, che però richiede una semplificazione della dipendenza direzionale e spettrale.

L'accuratezza della soluzione dell'equazione di trasporto della radiazione (RTE) è fortemente legata alla conoscenza delle proprietà radianti dei gas di combustione e delle particelle solide. Generalmente l'intensità radiativa delle particelle solide è dominante poiché esse emettono, riflettono e disperdono nell'intero campo di lunghezze d'onda del visibile, mentre i gas solo in alcune bande ristrette.

Di seguito vengono riportati i principali metodi utilizzati per la soluzione dell'equazione di trasporto dell'energia radiante.

5.1.1 Metodo delle armoniche sferiche

Il metodo delle armoniche sferiche, anche noto come metodo P_N , è basato sull'idea che la soluzione dell'equazione RTE possa essere semplificata, esprimendo l'intensità della radiazione emessa, come una serie di prodotti di funzioni angolari e spaziali [40]. Il numero di termini utilizzati nell'espansione in serie fornisce l'ordine ed il relativo nome al metodo, i.e. P_1 e P_3 , etc.. Le approssimazioni di ordine pari non sono mai impiegate poiché è noto che i metodi di ordine dispari sono sempre più accurati di quelli di ordine pari. I modelli P_N sono particolarmente adatti per la modellazione di sistemi in cui la radiazione è emessa isotropicamente, come accade nei processi di combustione. Lo svantaggio del metodo è che all'aumentare dell'ordine N , l'accuratezza dell'approssimazione aumenta in modo trascurabile, aumentando però considerevolmente la complessità matematica.

5.2 Proprietà radianti dei gas

La radiazione emessa varia nello spettro delle frequenze, e la valutazione della radiazione emessa al variare della frequenza, costituisce uno dei problemi più complessi nella risoluzione dell'equazione RTE, e richiede pertanto il ricorso ad un modello spettrale.

Generalmente il gas è trattato attraverso un modello di *corpo grigio*, che assume che le proprietà radiative del mezzo siano uniformi in tutto lo spettro, eliminando la dipendenza della radiazione emessa dal valore della lunghezza d'onda.

Nei flussi reattivi, avendo a che fare con miscele di gas a composizione variabile, si considerano le proprietà medie del mezzo gassoso radiante, attraverso il modello *Weighted Sum of Gray Gases* (WSGG), che assume che l'assorbimento e l'emissione

di energia radiante da parte del mezzo gassoso siano costituiti dalla somma pesata del contributo di N gas grigi con proprietà radianti costanti.

5.3 Proprietà radianti delle particelle solide

Le proprietà radianti delle particelle solide, come assorbimento, emissione e dispersione, dipendono dalla concentrazione delle particelle, dalla granulometria, e dal valore dell'indice di rifrazione. Le proprietà ottiche del carbone non sono ancora ben definite, ed esistono considerevoli incertezze riguardanti l'indice di rifrazione della cenere.

Come punto di partenza, generalmente si suppone che le particelle siano sferiche ed omogenee, sebbene sia noto che questa ipotesi non sia veritiera. Tuttavia si è dimostrato che le proprietà radiative delle particelle non sono molto sensibili all'ipotesi di sfericità e uniformità. In base a queste ipotesi, le proprietà radianti delle particelle possono essere calcolate, attraverso la teoria di Mie [41], considerando la distribuzione delle dimensioni delle particelle, la lunghezza d'onda della radiazione, e l'indice complessivo di rifrazione.

6 Soluzione numerica delle equazioni di Navier Stokes

Le equazioni di Navier Stokes (Eq. 2.26-2.28) mediate secondo l'ipotesi di Favre sono discretizzate attraverso il metodo dei volumi finiti per griglie non strutturate, considerando schemi di discretizzazione UPWIND accurati al secondo ordine per quanto riguarda i termini convettivi. I gradienti di pressione e le derivate sono invece discretizzati considerando il teorema di Green-Gauss applicato ai valori delle variabili immagazzinati nel centroide della cella di calcolo. L'accoppiamento tra equazione di trasporto della velocità e pressione è realizzato attraverso l'algoritmo SIMPLE di Patankar and Spalding [42].

Le simulazioni sono svolte considerando la versione 3D e 2D-assialsimmetrica con componente tangenziale del software CFD commerciale Fluent, versione 6.3.26 [43].

La soluzione delle equazioni del moto del gas in un sistema di riferimento Euleroiano è alternata alla soluzione delle equazioni del moto della fase solida discreta in un sistema di riferimento Lagrangiano, fino a raggiungere la convergenza. La fase solida è influenzata dal campo di moto della fase gassosa e viceversa attraverso la definizione delle loro interazioni in termini di scambio di materia, di quantità di moto e di energia.

Capitolo 3

Validazione dei modelli per la conversione termochimica del carbone

Per la simulazione della combustione del carbone con polverino di carbone sono considerati due diversi approcci. Il primo si basa sul modello EDM per l'interazione tra la turbolenza e la chimica e sul modello di volatilizzazione pseudo-cinetico ad una velocità. Il secondo si basa sul modello EDC per le reazioni chimiche turbolente e sul modello CPD per la volatilizzazione. I risultati ottenuti da entrambi i modelli sono confrontati con i dati sperimentali relativi alla combustione con aria del polverino di carbone per una fornace semi-industriale da 2.4 MW. I risultati relativi alla combustione con aria sono estesi alla ossicombustione con ricircolo dei gas di scarico.

1 Geometria e caratteristiche del test case

La validazione dei modelli di combustione è condotta sui risultati sperimentali ottenuti da Weber et al. [44] e riportati anche da Peters and Weber [2] svolti nella fornace IFRF (International Flame Research Foundation) no. 1, per una fiamma turbolenta stabilizzata attraverso swirl dell'aria secondaria, con polverino di carbone.

La Fig. 3.1 mostra la geometria della fornace IFRF no.1. Misurazioni sulla fiamma di temperatura, concentrazione di O_2 , CO , CO_2 e NO sono state effettuate per sette traverse radiali.

La fornace è alimentata con carbone Saar di qualità Göttelborn hvBp, i cui dati dell'analisi elementare e immediata sono riportati in Tab. 3.1. Ulteriori proprietà chimico-fisiche sul carbone utilizzato sono riportate in Tab. 3.2. In particolare si può notare come la quantità di volatili prodotti ad alta temperatura (50%) sia molto superiore al valore dell'analisi immediata (37.4%)¹.

¹Secondo le norme ASTM la frazione di volatili è ottenuta scaldando il carbone per 7 minuti a 950 °C[45].

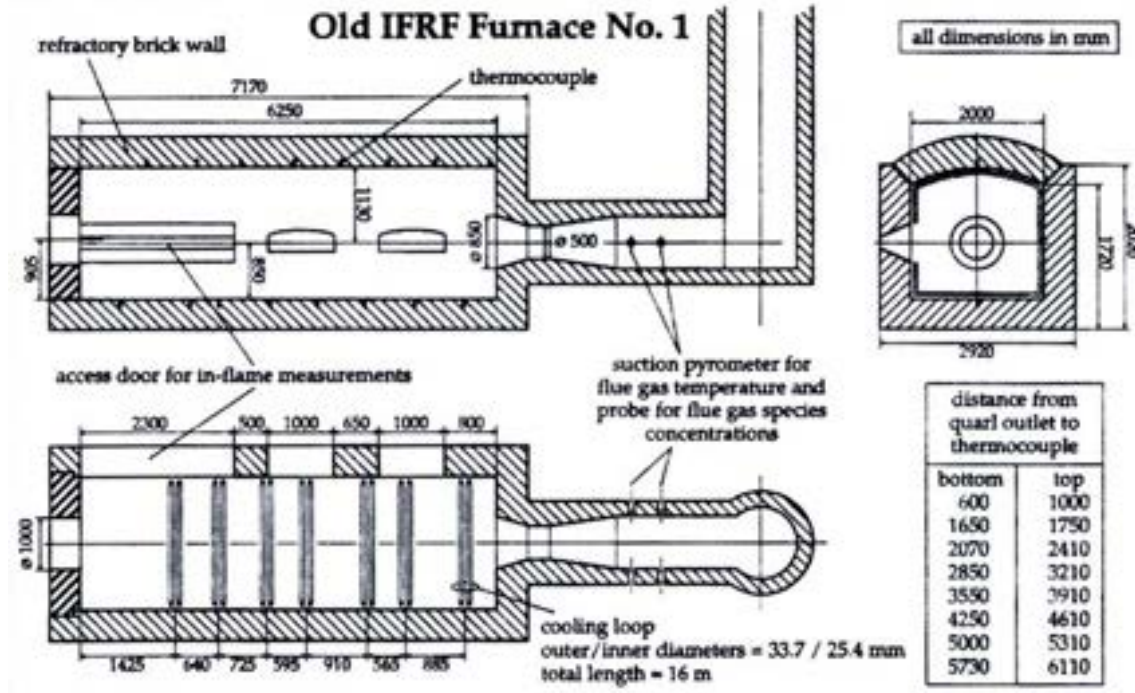


Figura 3.1: Geometria della Fornace IFRF no. 1 [2]

Le condizioni all'ingresso della fornace sono riportate in Tab. 3.3. In Fig. 3.2 è riportato il particolare dell'ingresso del combustore. Il carbone polverizzato è trasportato dall'aria primaria, mentre l'aria secondaria entra con una componente tangenziale, per stabilizzare la fiamma, migliorando il miscelamento dell'ossidante con il combustibile. Il carbone introdotto nella fornace corrisponde ad una potenza termica di 2.36 MW, con un eccesso d'aria del 22%.

La velocità dell'aria secondaria è assegnata in funzione della posizione radiale, in modo da riprodurre esattamente le condizioni in ingresso, misurate all'ingresso. Per la velocità assiale (u) e la velocità tangenziale (w) sono considerati due profili parabolici:

$$u(r) = -89.24 + r \cdot (3208.6 - r \cdot 18655.45) \quad (3.1)$$

$$w(r) = -156.3 + r \cdot (6397.5 - r \cdot 32734.4) \quad (3.2)$$

2 Modelli per la combustione del carbone

Le trasformazioni del carbone durante il processo di combustione possono essere rappresentate attraverso lo schema di Fig. 3.3. Il carbone è soggetto in sequenza ai processi di essiccamento, volatilizzazione e alla reazioni eterogenee tra il char e la

Analisi immediata (% in massa sul secco)	
Volatili	37.4
Carbonio fisso	54.3
Ceneri	8.3
Analisi elementare (% in massa sul daf)	
C	80.36
H	5.08
N	1.45
S	0.94
O	12.17
LHV sul daf	32.32 MJ/kg

Tabella 3.1: Analisi elementare ed immediata del carbone Göttelborn hvBp [2]

fase gassosa. Tutti i processi indicati sono caratterizzati da uno scambio di materia con la fase gassosa. Negli esperimenti condotti da Weber et al. [44] il carbone è introdotto già essiccato, e quindi il processo di essiccamento non viene considerato.

Il processo di volatilizzazione è caratterizzato dal rilascio di una serie di composti volatili, come TAR, idrocarburi, H_2O , CO_2 , CO , H_2 e altri. In Fluent considerando l'approccio multispecie si può definire durante la volatilizzazione la formazione di una sola specie chimica equivalente. Per tenere conto delle diverse specie volatili si definisce una pseudo-reazione di decomposizione della specie volatile equivalente, caratterizzata da una velocità infinita di reazione. Il TAR rilasciato durante la volatilizzazione va in parte a formare il *soot* e in parte a reagire direttamente con la fase gassosa. Ultimata la volatilizzazione il residuo fisso del carbone (char) reagisce con i gas circostanti.

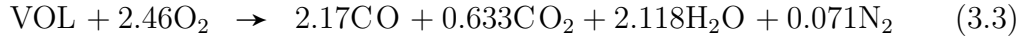
2.1 Modello semplificato EDM-single rate

Il modello semplificato *EDM-single rate* considera che le reazioni omogenee siano infinitamente veloci (modello EDM) [16] e che la volatilizzazione sia caratterizzata da un meccanismo pseudo-cinetico ad una velocità [22].

Il modello EDM, trascurando la cinetica delle reazioni, permette di definire solo la reazione globalmente, senza tenere conto della formazione di specie chimiche intermedie. In particolare si considerano solo le due seguenti reazioni, la cui velocità è modellata considerando il valore minimo tra le Eq. 2.43 e 2.43.

Proprietà carbone Göttelborn hvBp	
Densità carbone	1000 kg/m ³
Calore specifico	1100 J/kgK
Distribuzione diametro particelle	Rosin-Rammler
Diametro medio	45 µm
Diametro minimo	1 µm
Diametro massimo	300 µm
Spread	1.36
Contenuto in volatili ad alta temperatura	55.02% sul secco

Tabella 3.2: Proprietà chimico-fisiche del carbone Göttelborn hvBp [2]



$\text{VOL} = \text{C}_{2.803}\text{H}_{4.236}\text{O}_{0.634}\text{N}_{0.0355}$ rappresenta la specie pseudo-volatile, la cui composizione può essere ottenuta considerando la frazione di volatili prodotta ad elevate temperature e l'analisi elementare. I coefficienti stechiometrici della reazione 3.4 sono determinati dal bilancio di massa delle singole specie, a parte il rapporto tra CO e CO₂, che è assegnato a priori. Il valore di questo rapporto deve essere ottimizzato in modo da considerare la massima coerenza con i dati sperimentali. In questo lavoro si è assunto il valore di 3.428, come suggerito da Peters and Weber [2].

L'utilizzo del modello EDM, che considera le reazioni chimiche come infinitamente veloci, non necessita di tenere conto della formazione di specie intermedie, e tanto meno di considerare la presenza di idrocarburi leggeri e TAR nel processo di volatilizzazione.

La velocità di volatilizzazione è modellata attraverso l'Eq. 2.54, le cui costanti assumono i seguenti valori: $A_{vol} = 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ e $E_{vol} = 1.14 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}$ [2].

Per quanto riguarda le reazioni omogenee del char, si considera solo la reazione di ossidazione completa del char:



Si assume che il coefficiente di diffusione dell'O₂ (Eq. 2.57) sia $C_1 = 5 \cdot 10^{-12}$, il fattore pre-esponenziale $A_r = 6.7 \text{ kg/m}^2\text{sPa}^{0.5}$ e l'energia di attivazione $E_r = 1.138 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}$ (Eq. 2.56).

Ingresso aria secondaria	
Portata	2684 kg/h
Temperatura	573.15 K
Velocità assiale media	43.83 m/s
Velocità tangenziale media	49.42 m/s
Intensità della turbolenza	20%
Lunghezza caratteristica	2.35 cm
Ingresso aria primaria + carbone	
Portata carbone	263 kg/h
Portata aria	421 kg/h
Temperatura	343.15 K
Velocità assiale media	23.02 m/s
Intensità della turbolenza	10%
Lunghezza caratteristica	6.5 mm

Tabella 3.3: Condizione all'ingresso della fornace [2]

La turbolenza è modellata attraverso il modello standard $k-\varepsilon$ [46] e lo scambio termico per radiazione con il modello P1 [40]. Gli NO sono modellati in maniera analoga al modello EDC-CPD e i dettagli sono descritti al paragrafo successivo.

2.2 Modello avanzato EDC-CPD

Il modello avanzato EDC-CPD considera il modello EDC [17] per le reazioni omogenee e il modello CPD [29] per la volatilizzazione.

Il modello CPD permette di calcolare in maniera precisa la composizione dei volatili, in termini di TAR e specie gassose (CH_4 , CO_2 , CO e H_2O) in funzione del tempo e della temperatura della particella di carbone.

Fluent implementa il modello CPD per il calcolo della velocità di volatilizzazione, ma permette di tenere conto di una sola specie prodotta durante la volatilizzazione. Questa limitazione del programma viene aggirata considerando una specie *pseudo-volatile*, analogamente a quanto fatto per il modello semplificato, e considerando una reazione di decomposizione della specie pseudo-volatile nei prodotti definiti attraverso il modello CPD.

Non essendo disponibili dati relativi all'analisi NMR per il carbone Göttelborn hvBp, si è ricorso alla correlazione definita da Genetti et al. [4] per definire i parametri di input in funzione dei dati dell'analisi elementare ed immediata (Tab. 3.1). I dati di input per il modello CPD relativi al carbone Göttelborn hvBp sono riportati in Tab. 3.4

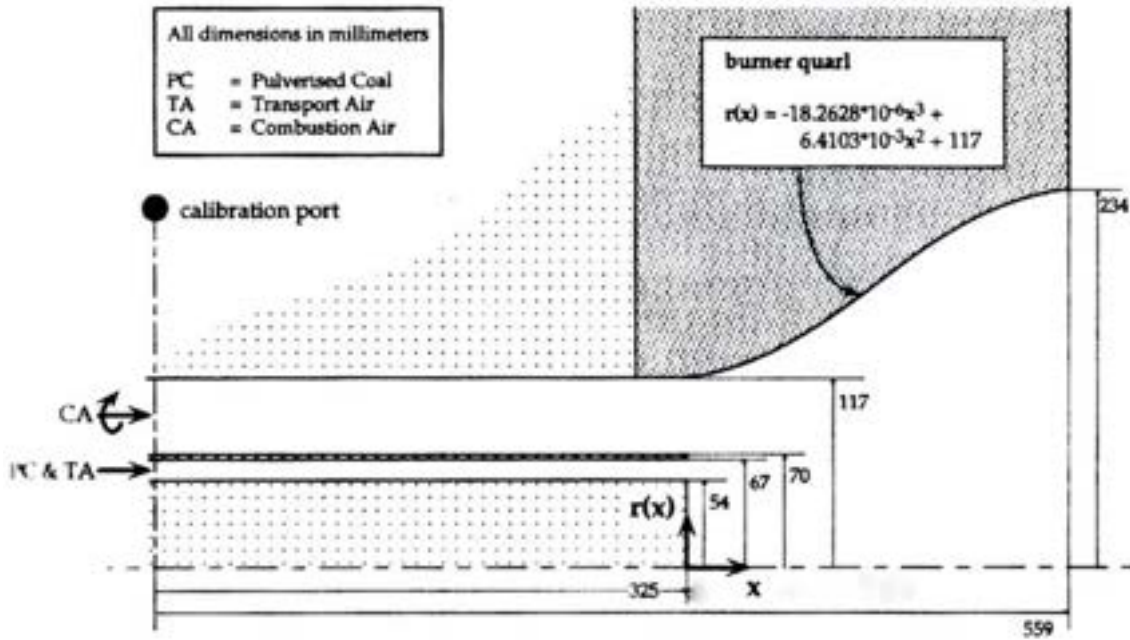


Figura 3.2: Particolare del bruciatore della Fornace IFRF no. 1 [2]

M_δ , kg/kmol	M_{cl} , kg/kmol	p_0	$\sigma + 1$	c_0
33.6	323.36	0.56	5.08	0

Tabella 3.4: Parametri di input per il modello CPD calcolati con la correlazione di Genetti et al.

[4]

Fig. 3.4 mostra la composizione dei volatili in funzione della temperatura del carbone in termini di char, TAR e gas, mentre la Fig. 3.5 la composizione dei gas prodotti dalla volatilizzazione, considerando che la particella di carbone si scalda fino a 2000 K per 1.2 s. La Fig. 3.4 mostra che il TAR è completamente rilasciato a temperature inferiori di 1000 K, mentre i gas sono rilasciati completamente a 1400 K.

La composizione finale dei volatili è utilizzata per bilanciare la reazione di decomposizione della specie pseudo-volatile. Si suppone che il TAR abbia un rapporto molare C : H = 1 [47]. Il peso molecolare è invece stimato dal modello CPD ad un valore di 373.4 kg/kmol.

La Fig. 3.6 mostra come si ripartisce in percentuale l'azoto contenuto nel carbone tra char, TAR e HCN rilasciati durante il processo di volatilizzazione. La somma dell'azoto contenuto nel TAR e quello rilasciato direttamente come HCN definisce la percentuale totale di azoto rilasciato durante la volatilizzazione.

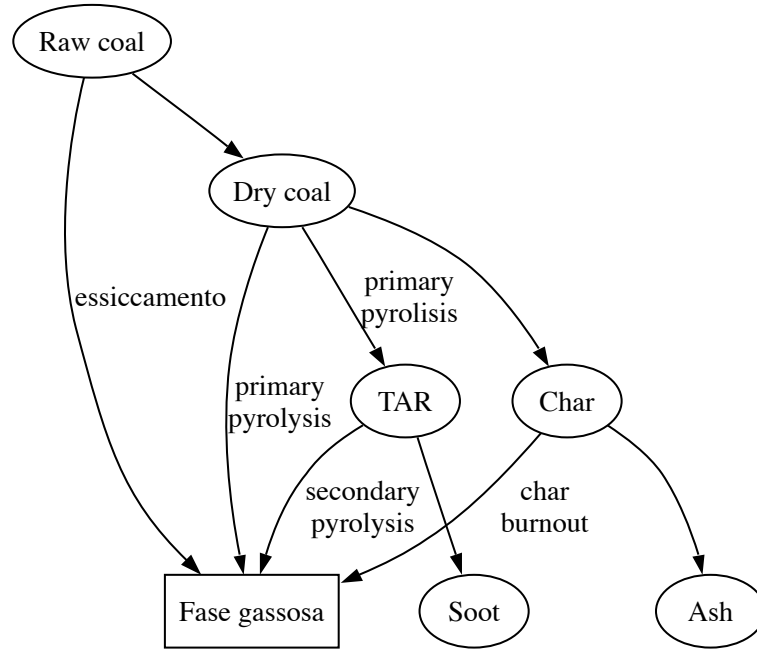
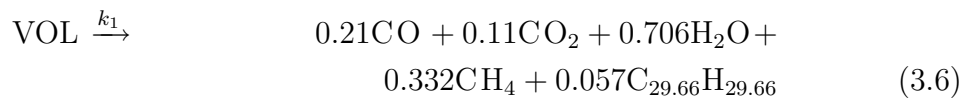


Figura 3.3: Schema delle trasformazioni che avvengono durante la combustione del carbone

Per il calcolo delle emissioni di NO si considera che l'azoto contenuto nel carbone (1.45% dall'analisi elementare, vedi Tab. 3.1) si suddivida nelle proporzioni indicate dal modello CPD (Fig. 3.6) tra volatili e char. L'azoto prodotto durante la volatilizzazione si decomponga in HCN e NH₃ secondo un rapporto 9 ÷ 1, mentre l'azoto del char si converte direttamente in NO per una frazione del 30%.

Nel modello EDC-CPD si considera che la specie volatile equivalente² si decomponga in TAR, CO, CO₂, H₂O e CH₄, secondo la seguente reazione fittizia a velocità infinita:



Il TAR si ossida [48]. La formazione del soot dal TAR, come rappresentato in Fig. 3.3, non viene considerata nel modello.



²Si suppone arbitrariamente per bilanciare la reazione che il peso molecolare della specie volatile sia 50 kg/kmol.

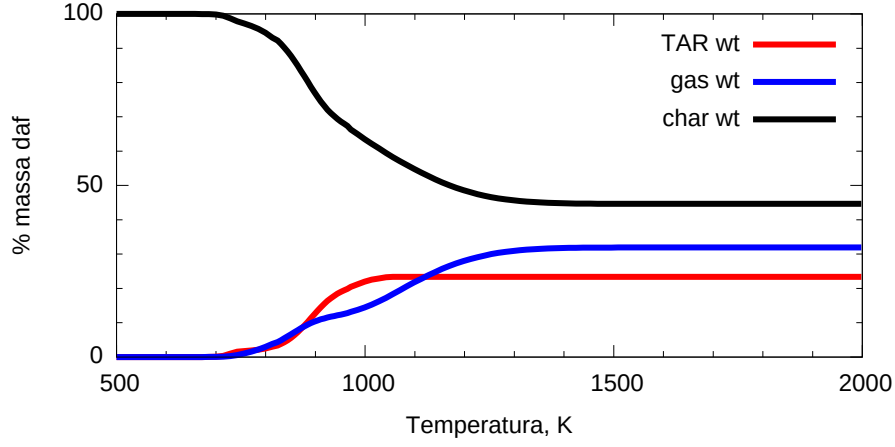


Figura 3.4: Composizione dei volatili in funzione della temperatura

Le specie gassose reagiscono tra loro secondo il meccanismo semplificato di Jones and Lindstedt [49], modificato con il meccanismo di Hottel et al. [50] per l'ossidazione del CO.



Le reazioni da 3.6 a 3.10 sono calcolate attraverso il modello EDC, considerando le seguenti velocità di reazione:

$$\frac{d[\text{C}_{29.66}\text{H}_{29.66}]}{dt} = -k_2[\text{TAR}][\text{O}_2] \quad (3.12)$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -k_3[\text{CH}_4]^{0.5}[\text{O}_2]^{1.25} \quad (3.13)$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -k_4[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}] \quad (3.14)$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -k_5[\text{CO}][\text{O}_2]^{0.3}[\text{H}_2\text{O}]^{0.5} \quad (3.15)$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -k_6[\text{H}_2][\text{O}_2]^{0.5} \quad (3.16)$$

La velocità k_1 della reazione 3.6 si considera tendente all'infinito. Le costanti k_i sono espresse attraverso l'Eq. 2.15. I valori delle costanti sono riportati in Tab. 3.5.

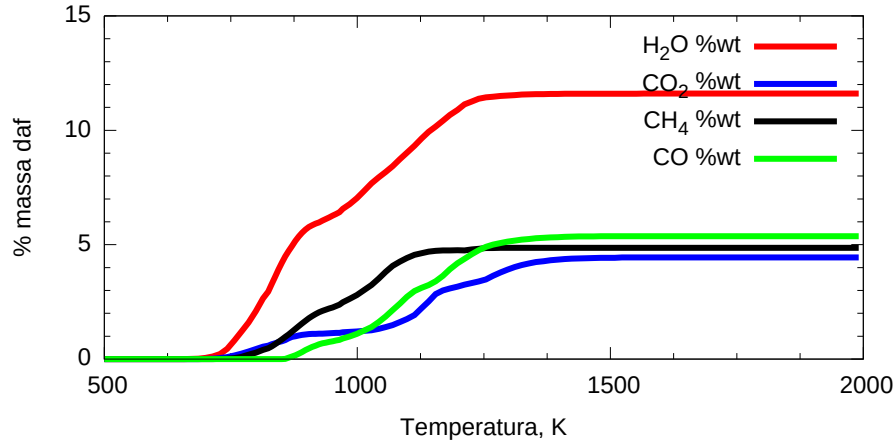


Figura 3.5: Composizione dei gas volatili in funzione della temperatura

Reazione	A_j	β_j	E_j
2	3.810^7	0	5.545810^7
3	4.410^{11}	0	1.255310^8
4	3.110^8	0	1.255310^8
5	2.510^8	0	6.694810^7
6	7.910^{10}	0	1.464510^8
7	0.005	0	7.410^6
8	0.00635	0	1.6210^8
9	0.00192	0	$1.47 \cdot 10^8$

Tabella 3.5: Parametri per la costante della velocità di reazione

Il char reagisce con l' O_2 , la CO_2 e la H_2O secondo un meccanismo cinetico-diffusivo, secondo le seguenti reazioni:



La velocità delle reazioni superficiali (Eq. 3.17-3.19) sono calcolate attraverso l'Eq. 2.60, dove le costanti dell'espressione cinetica sono riportate in Tab. 3.5.

La turbolenza è modellata attraverso il modello standard $k-\varepsilon$ [46] e lo scambio termico per radiazione con il modello P1 [40].

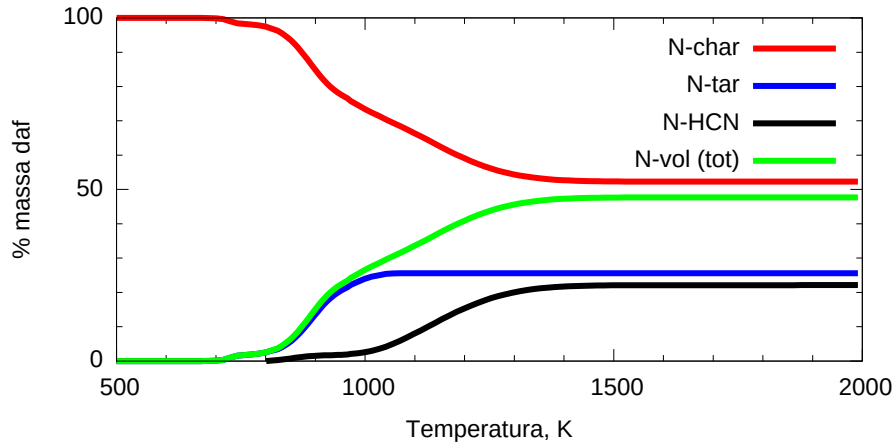


Figura 3.6: Ripartizione dell'azoto tra ceneri e volatili

2.3 Griglie di calcolo

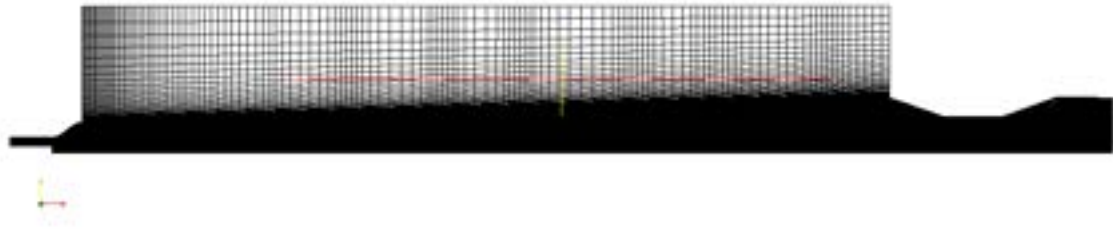
La geometria della fornace IFRF no. 1 (Fig. 3.1) è stata modellata attraverso il generatore di griglie Gambit, utilizzando griglie strutturate multiblocco bi- e tridimensionali. La fornace è caratterizzata da una sezione quadrata, che tuttavia non influenza la fiamma. Per questo motivo è possibile considerare griglie bidimensionali assialsimmetriche, mantenendo la stessa area della sezione trasversale con un diametro di 2.26 m.

La mesh bidimensionale (2D) (Fig. 3.7(a)) è costituita da 18000 celle rettangolari. L'altezza delle celle in prossimità delle pareti è definita in modo da garantire valori di y^+ prossimi a 30, specialmente in prossimità dell'ingresso dell'aria primaria e secondaria. In Fig. 3.7(b) è riportato il particolare dell'ingresso dell'aria primaria e secondaria.

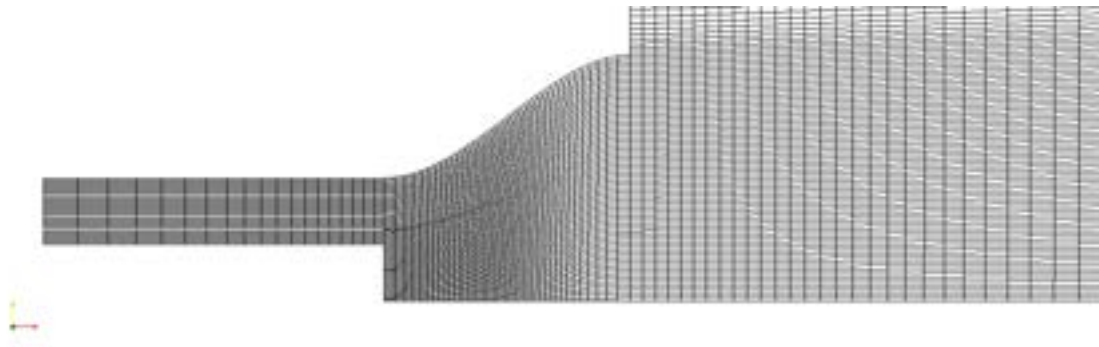
La mesh tridimensionale (3D) (Fig. 3.8) è costituita da 150000 celle esaedriche. Il numero di celle è stato limitato a tale valore per evitare problemi di convergenza numerica durante il calcolo della fase solida discreta.

3 Risultati

Le Fig. 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13 riportano il confronto tra i risultati sperimentali [51] e quelli numerici per diverse traverse radiali ($x = 0\text{cm}$, $x = 25\text{cm}$, $x = 50\text{cm}$, $x = 85\text{cm}$, $x = 125\text{cm}$ e $x = 195\text{cm}$ dal *quarl* del bruciatore) per la velocità assiale, tangenziale, la temperatura, la concentrazione di CO, CO₂ e NO sul secco. I risultati sperimentali sono confrontati con i risultati numerici ottenuti attraverso il modello EDM con mesh tridimensionale (EDM3D) e bidimensionale (EDM2D), e il modello EDC con mesh bidimensionale (EDC2D).



(a) Vista completa



(b) Particolare del bruciatore

Figura 3.7: Mesh 2D della fornace IFRF no.1

Le Fig. 3.15, 3.16 e 3.17 mostrano i contour plot rispettivamente per EDM3D, EDM2D e EDC2D, per la velocità assiale, tangenziale, temperatura, e concentrazioni di CO_2 , CO e NO .

3.1 Confronto tra le simulazioni 2D e 3D

Il modello EDM-single rate produce risultati simili considerando griglie di calcolo 2D e 3D, come si può osservare dai profili radiali (Fig. 3.9 e 3.13) e dai contour plot (Fig. 3.15 e 3.16). Leggere differenze possono essere osservate confrontando la velocità tangenziale (Fig. 3.10, 3.15(b) e 3.16(b)). Il modello assialsimmetrico (EDM2D) è caratterizzato da una maggiore diffusione della componente tangenziale della velocità. Questo comportamento dipende dalla differente formulazione delle equazioni di Navier Stokes per sistemi di riferimento tridimensionali e assialsimmetrici con trasporto della componente tangenziale della velocità, e dalla differente definizione della griglia di calcolo, specialmente in prossimità del bruciatore.

Una leggera discrepanza si osserva anche per la concentrazione di CO espressa



Figura 3.8: Mesh 3D della fornace IFRF NO.1

in ppm (Fig. 3.12, 3.15(e) e 3.16(e)). Il modello 2D tende a stimare una quantità maggiore di CO in prossimità della zona di ricircolo interna a ridosso del quarl del bruciatore.

In definitiva i risultati ottenuti utilizzando griglie bi- e tridimensionali sono perfettamente conformi a parte qualche leggera discrepanza, determinata dalla differente formulazione delle equazioni del moto e dalla griglia. L'utilizzo di griglie 2D è quindi preferibile per le minori risorse di calcolo richieste rispetto alle griglie 3D.

3.2 Confronto tra i risultati sperimentali e quelli numerici

La Fig. 3.9 mostra il profilo radiale della componente assiale della velocità per le prime 4 traverse. I dati sperimentali relativi alle traverse disposte a $x = 125$ cm e $x = 195$ cm dal bruciatore non sono disponibili per la velocità. Il modello EDC-CPD tende a stimare in maniera più corretta la velocità assiale in termini di valore massimo, anche se la posizione del picco risulta leggermente spostata verso destra. Il modello EDM tende invece a sovrastimare il picco della velocità assiale. Il modello EDM tende a sovrastimare la velocità a causa delle elevate temperature di fiamma previste (vedi Fig. 3.11 e 3.16(c)), che determinano un aumento della densità del gas, con conseguente incremento della velocità.

La Fig. 3.10 mostra il profilo radiale della componente tangenziale (swirl) per le prime 4 traverse. La modellazione della componente tangenziale della velocità è uno

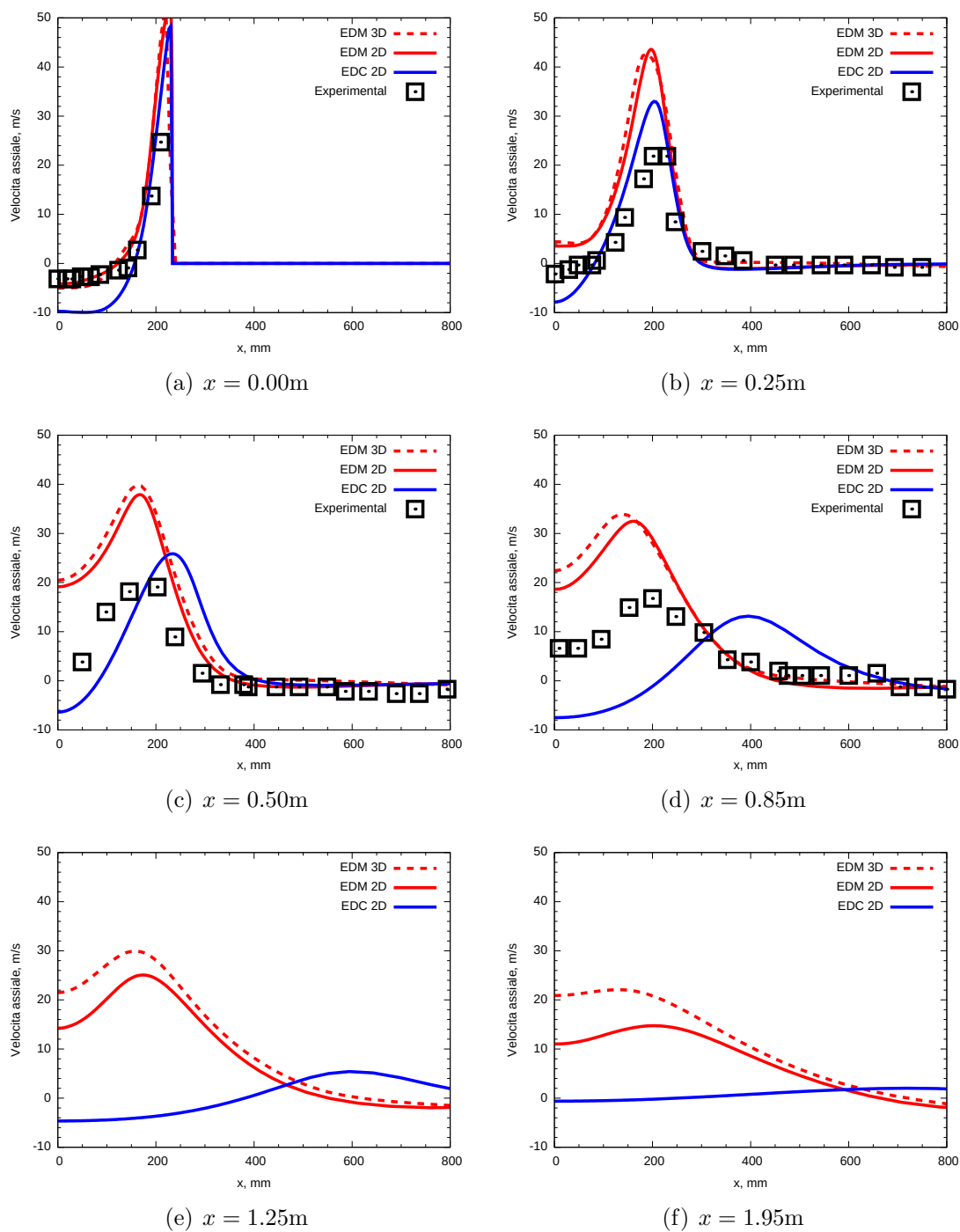


Figura 3.9: Confronto tra i profili radiali della velocità assiale per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]

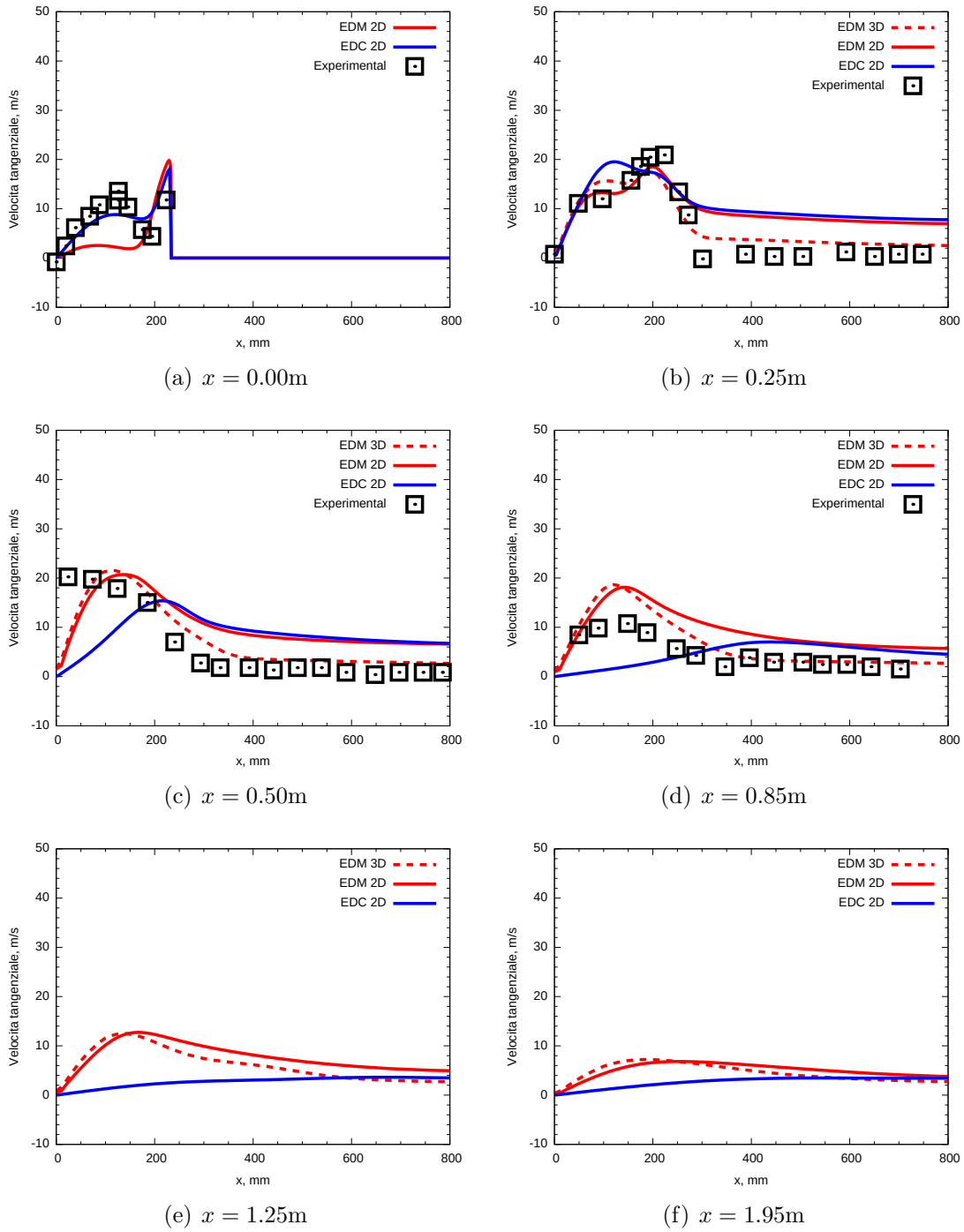


Figura 3.10: Confronto tra i profili radiali della velocità tangenziale per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]

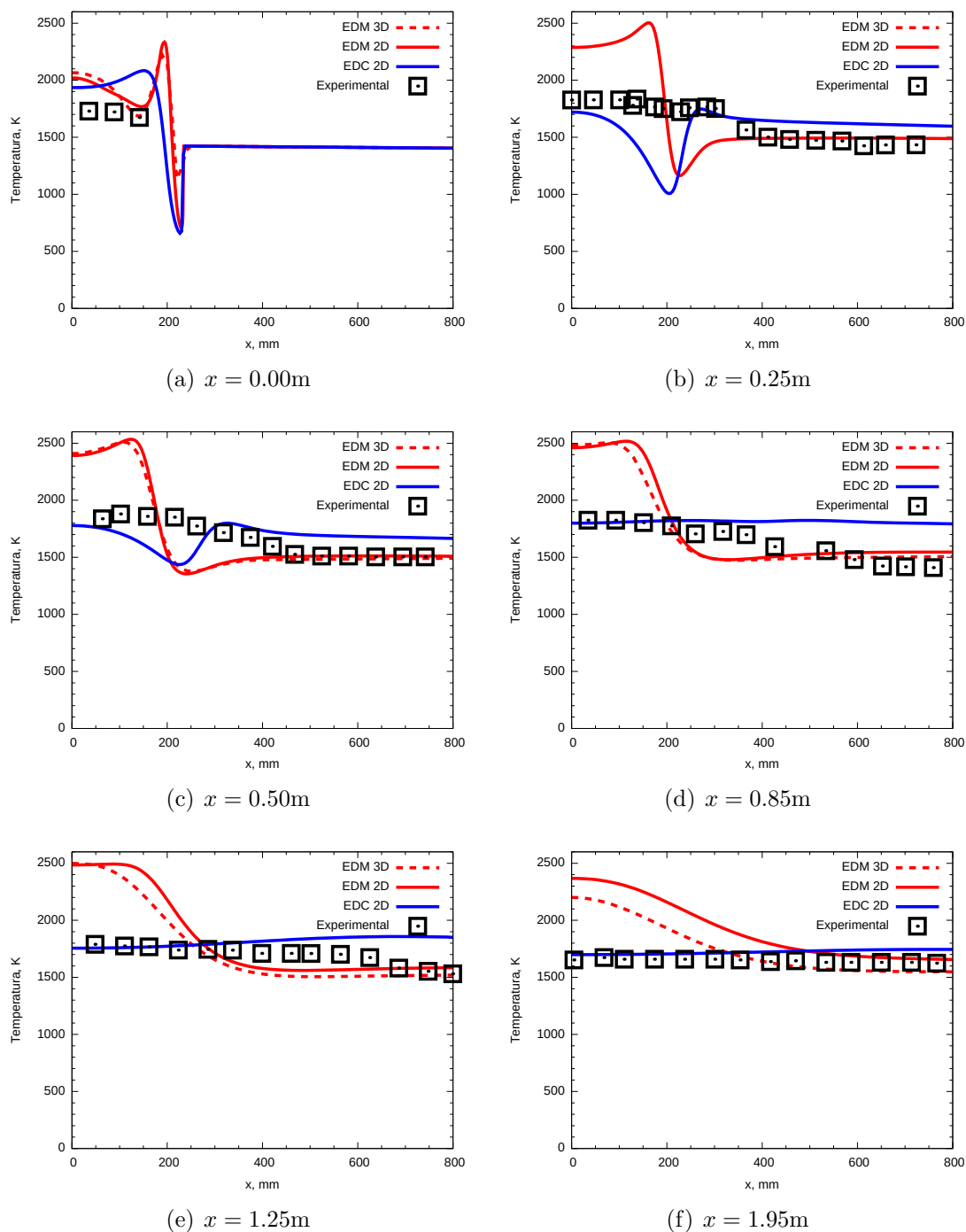


Figura 3.11: Confronto tra i profili radiali della temperatura per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]

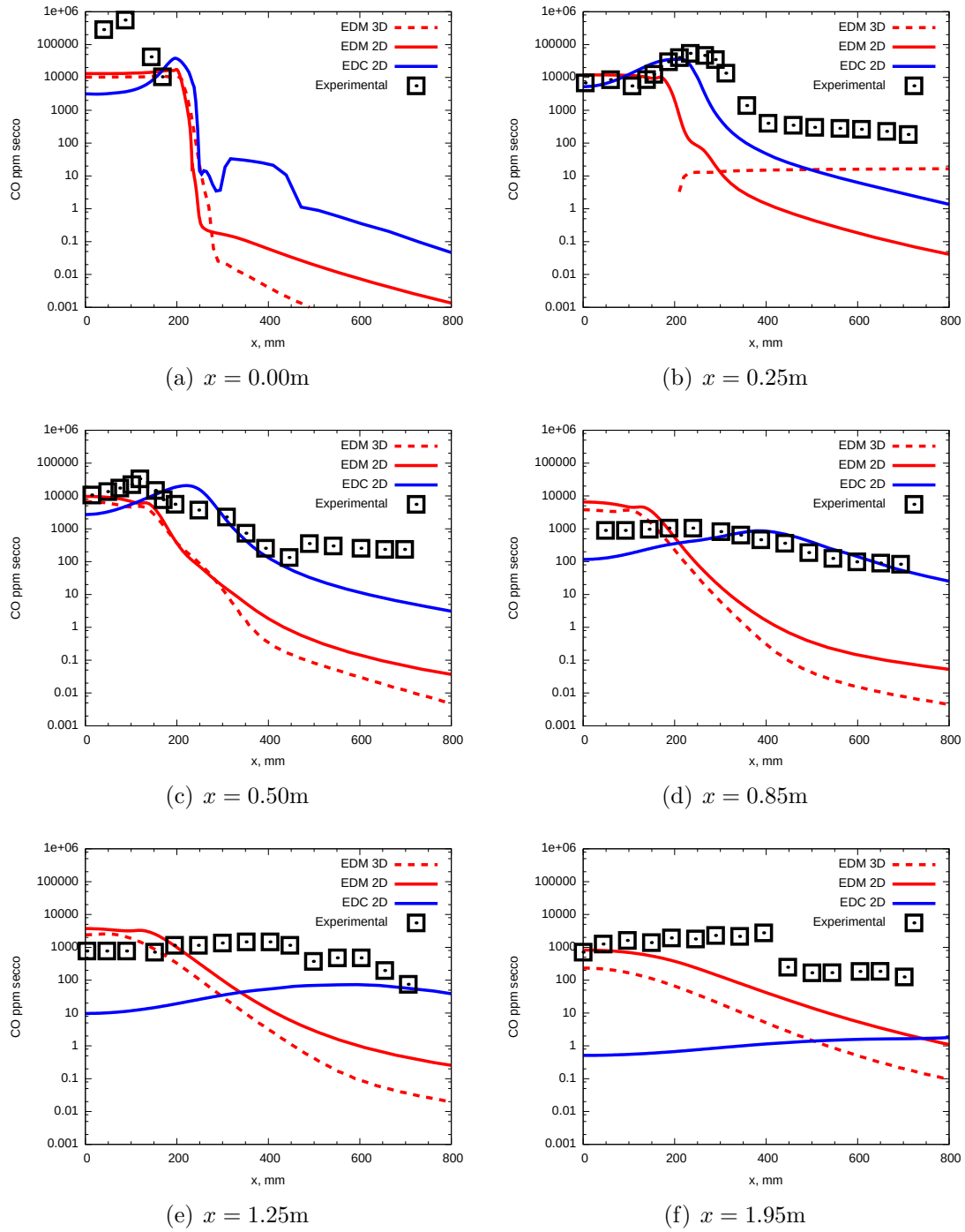


Figura 3.12: Confronto tra i profili radiali della concentrazione di CO per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]

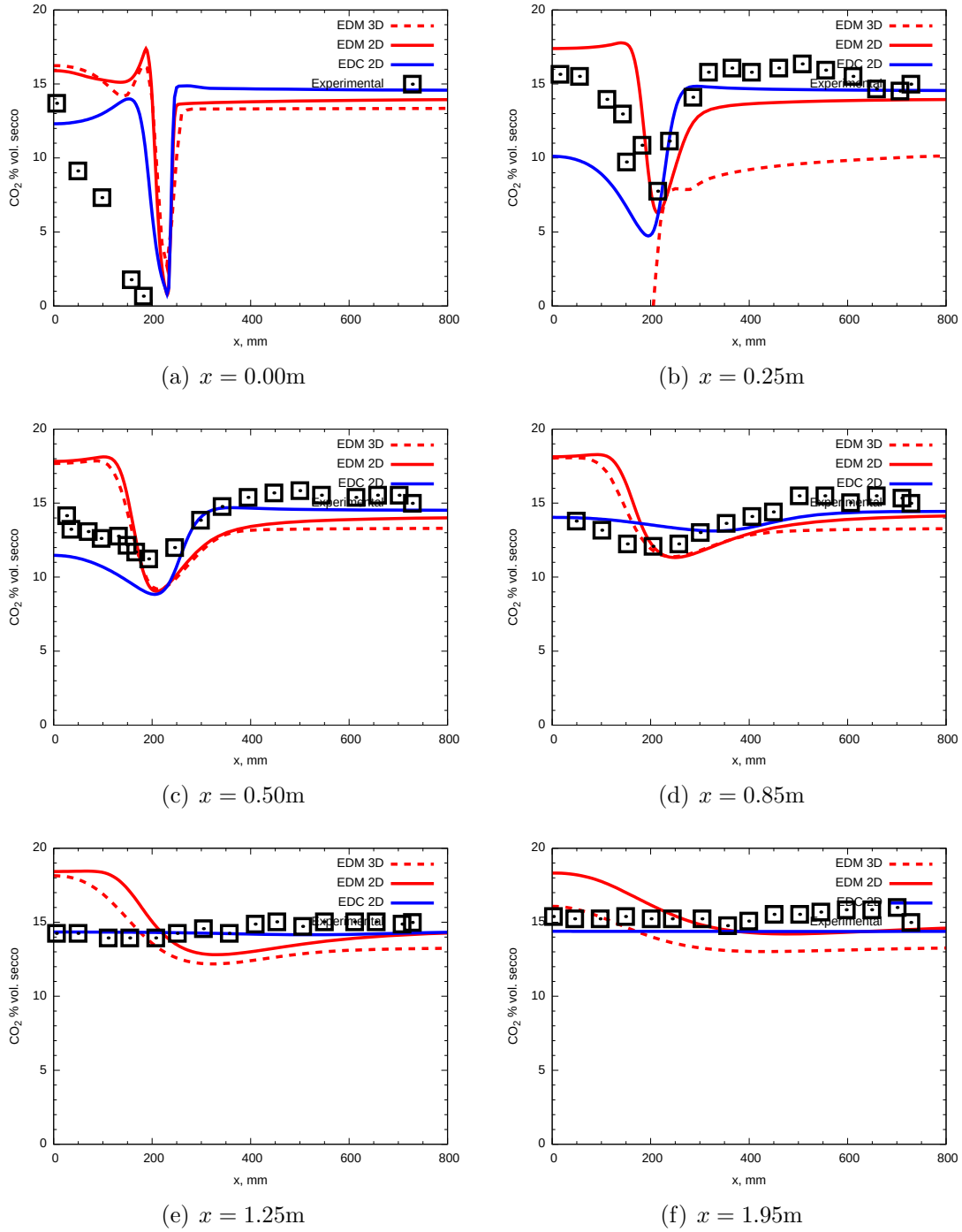


Figura 3.13: Confronto tra i profili radiali della concentrazione di CO₂ per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]

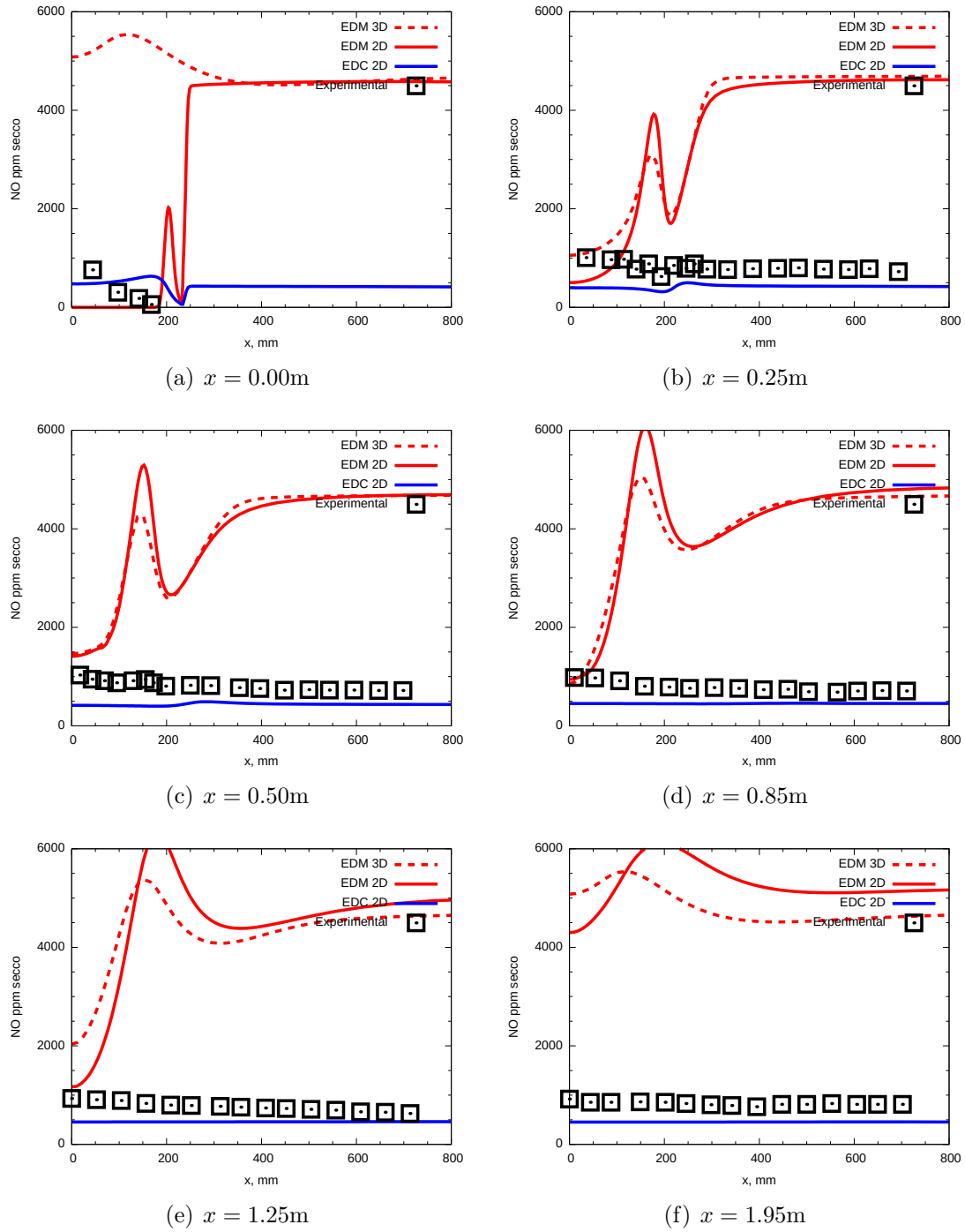


Figura 3.14: Confronto tra i profili radiali della concentrazione di NO per il modello EDM2D, EDM3D, EDC2D e i risultati sperimentali [2]

dei principali problemi nella modellazione della combustione in regime turbolento. Generalmente il modello di turbolenza $k-\varepsilon$ risulta inadeguato a questo scopo, ed è richiesta un'ottimizzazione del modello di turbolenza e della griglia per ottenere risultati migliori [52]. La simulazione 3D tende a sovrastimare il picco della componente tangenziale per $x = 25$ cm (Fig. 3.10(b)), probabilmente per effetto dell'elevata temperatura di fiamma stimata dal modello EDM, mentre è sottostimato per le altre posizioni assiali. I modelli 2D assialsimmetrici tendono invece a sovrastimare il comportamento per elevati valori radiali, conservando un certo valore della componente tangenziale, mentre i risultati sperimentali mostrano che è completamente dissipata per valori radiali superiori a 30 cm.

La Fig. 3.11 mostra il profilo radiale della temperatura per le sei posizioni assiali prese in considerazione (da $x = 0$ cm a $x = 195$ cm dalla fine del quarl del bruciatore). Come descritto precedentemente il modello EDM tende a sovrastimare la temperatura massima di fiamma di circa 400-500 K. Questo comportamento può essere spiegato considerando che tale modello di combustione da luogo a velocità di reazioni troppo elevate, facendo avvenire la reazione in un volume molto inferiore rispetto a quello che avviene nella realtà. Peters and Weber [2] hanno modificato i coefficienti del modello EDM per adattarlo ai risultati sperimentali (coefficienti A e B dell'Eq. 2.43 e 2.43). In questo lavoro sono stati utilizzati i valori standard dei coefficienti per potere valutare al meglio le potenzialità del modello, indipendentemente dalla disponibilità di valori sperimentali su cui calibrare il modello. Inoltre il modello EDM utilizza un modello semplificato di volatilizzazione, considerando una sola specie volatile equivalente.

Il modello EDC tende a stimare correttamente i valori della temperatura di fiamma, anche se la posizione della fiamma sembra leggermente spostata rispetto ai dati sperimentali, per via dei problemi già descritti analizzando la velocità assiale e tangenziale. In particolare il modello EDC tende a sovrastimare la temperatura per elevati valori radiali, a causa della stima non corretta della componente tangenziale.

La Fig. 3.12 mostra la concentrazione di CO espressa in ppm in volume. La concentrazione di CO è direttamente legata alla velocità con cui avvengono le reazioni chimiche. All'uscita del bruciatore ($x = 0$ cm Fig. 3.12(a)) entrambi i modelli stimano una quantità minore di CO. Il modello EDC si comporta meglio del modello EDM per $x = 25 - 50$ cm. In entrambe le posizioni la concentrazione di CO calcolata da entrambi i modelli per elevati valori radiali è inferiore a quella misurata sperimentalmente. Questo comportamento può essere nuovamente attribuito alla erronea valutazione della componente tangenziale. Per posizioni più distanti dall'uscita del bruciatore ($x \leq 85$ cm) il modello EDM è caratterizzato da una migliore conformità con i dati sperimentali.

La Fig. 3.13 mostra la concentrazione di CO₂ sul secco. All'uscita del bruciatore ($x = 0$ cm Fig. 3.13(a)) la concentrazione di CO₂ è sovrastimata da entrambi i modelli, al contrario di quanto avviene per il CO. Il modello EDC si comporta meglio del modello EDM in accordo con quanto visto finora per quanto riguarda la temperatura e la concentrazione di CO.

Infine la Fig. 3.14 mostra la concentrazione di NO espressa in ppm per unità di volume sul secco. Il modello EDM tende a sovrastimare la formazione di NO per via delle elevate temperature di fiamma calcolate, che tendono a favorire il meccanismo dei thermal-NO. Il modello EDC predice la formazione di NO in maniera corretta, per via della temperatura di fiamma che assume valori simili a quelli misurati sperimentalmente. La formazione di NO è leggermente sottostimata in questo modello per via della ipotesi arbitraria di considerare una conversione del char-N solo del 30% e per via delle temperature di fiamma leggermente inferiori.

4 Conclusioni

In questo capitolo sono stati analizzati due modelli per la combustione del polverino di carbone, e i loro risultati sono stati validati considerando delle misure effettuate sulla fornace IFRF no.1 da 2.4 MW[2]. Il primo modello si basa sul sotto-modello EDM [16] per l'interazione tra la turbolenza e la chimica del processo e su un sotto-modello pseudo-cinetico ad una velocità per la volatilizzazione [22]. Esso viene definito per semplicità modello EDM. Il secondo modello si basa sul sotto-modello EDC [53] per l'interazione turbolenza-chimica e sul sotto-modello CPD [29] per la volatilizzazione. Esso è definito per semplicità EDC.

Simulazioni della fornace IFRF sono state effettuate considerando il modello EDM sia per griglie di calcolo 2D che 3D. I risultati 2D e 3D sono sostanzialmente simili tra loro, e considerando le difficoltà a modellare geometrie 3D e le loro maggiori richieste di risorse di calcolo, si preferisce da questo momento in poi utilizzare griglie 2D.

Il modello EDC risulta maggiormente conforme ai risultati sperimentali, specialmente per quanto riguarda la caratterizzazione della temperatura di fiamma. Il modello EDM risulta inadeguato per la modellazione dei fenomeni chimici in questione, e in particolare modo l'ipotesi di fiamma infinitamente veloce, che sta alla sua base, risulta inadeguata a trattare la combustione del polverino di carbone. Migliori risultati possono essere ottenuti attraverso una calibrazione dei suoi parametri in base ai dati sperimentali, sia per quanto riguarda le reazioni chimiche sia la volatilizzazione. Questa calibrazione richiede però la conoscenza a priori delle caratteristiche della fiamma, e risulta quindi inadeguato agli scopi di questo lavoro.

Il modello EDC, di contro, richiede un maggiore costo computazionale rispetto al modello EDM, legato soprattutto alla convergenza numerica del problema. Tuttavia la simulazione della ossicombustione del polverino di carbone richiede un modello avanzato come quello EDC, in grado di tenere conto della cinetica chimica per via delle minori temperature di fiamma, dovute al maggiore calore specifico della CO_2 rispetto al N_2 .

La geometria del bruciatore e la presenza della componente tangenziale di velocità (swirl) determina una zona di ricircolo interna ed una esterna che sono modellate in maniera non corretta da parte del modello di turbolenza standard $k-\varepsilon$. Risul-

ta quindi necessario investigare con maggiore attenzione l'influenza del modello di turbolenza sulle caratteristiche del flusso assialsimmetrico.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

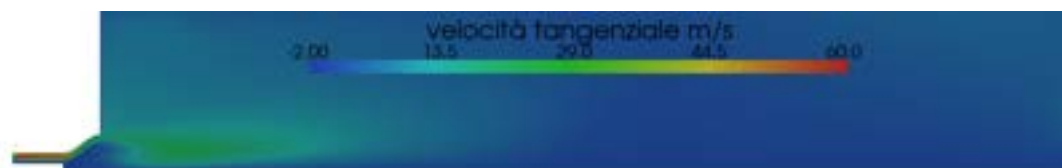


(f)

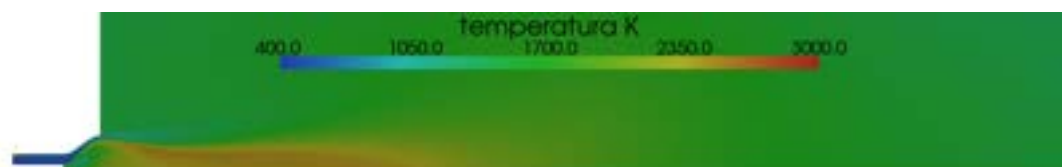
Figura 3.15: Risultati numerici del modello EDM con la griglia 3D



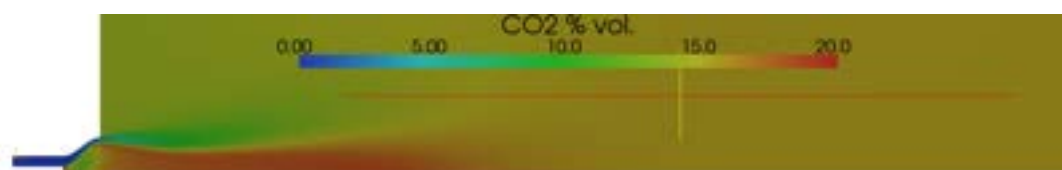
(a)



(b)



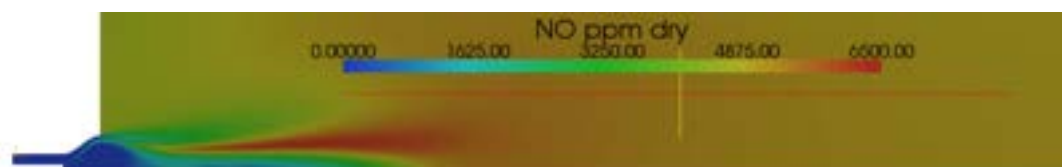
(c)



(d)



(e)



(f)

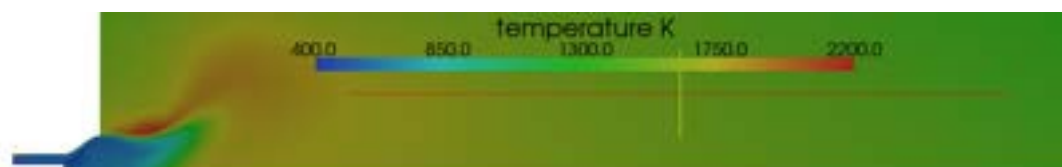
Figura 3.16: Risultati numerici del modello EDM con la griglia 2D



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.17: Risultati numerici del modello EDC con la griglia 2D

Capitolo 4

Ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico

In questo capitolo l'ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico è stata analizzata utilizzando i modelli numerici CFD descritti nei capitoli precedenti. In particolare si è ritenuto che il modello EDC-CPD sia quello maggiormente adatto per la simulazione dell'ossicombustione del polverino di carbone. Le simulazioni della ossicombustione del carbone con ricircolo dei gas di scarico sono state effettuate considerando la geometria e le condizioni operative della fornace IFRF no.1, precedentemente descritta. Sono stati considerati due differenti casi di combustione del polverino di carbone, mantenendo lo stesso eccesso d'aria, ma considerando differenti composizioni della miscela O_2 - CO_2 del flusso secondario.

1 Geometria e condizioni operative delle simulazioni

Le simulazioni numeriche sono svolte considerando la geometria della fornace IFRF no.1, utilizzata in precedenza per la validazione dei modelli attraverso risultati sperimentali. In questo modo è possibile confrontare le caratteristiche della fiamma in miscele con elevate percentuali di CO_2 , con fiamme convenzionali.

Rispetto alla combustione convenzionale con aria si sostituisce il flusso secondaria con una miscela composta da O_2 e CO_2 . L' O_2 è prodotto in un unità di separazione dell'aria (ASU), mentre il CO_2 è ricircolato a valle della combustione, dopo avere condensato l' H_2O . In realtà i gas ricircolati non sono costituiti solo da O_2 , ma anche da altri gas che si formano durante la combustione (N_2 , Ar, CO, etc.), ma per semplicità si è considerato il ricircolo composto solamente da CO_2 .

In particolare si considerano due differenti miscele O_2 - CO_2 , mantenendo per entrambe lo stesso eccesso di O_2 considerato per la combustione con aria. Nel primo

caso si mantiene la stessa portata volumetrica del flusso secondario, e quindi la stessa velocità, della combustione con aria. La frazione in volume di O_2 rimane dunque invariata, rispetto al valore atmosferico di 0.21. Questo caso, denominato 21% O_2 -79% CO_2 , è caratterizzato da una portata massica maggiore (3834 kg/h contro 2664 kg/h) per via della maggiore massa molecolare della miscela O_2 - CO_2 rispetto all'aria.

Nel secondo caso si mantiene costante la portata massica del flusso secondario, e quindi considerando il maggiore peso molecolare medio della miscela, si riduce la portata volumetrica e quindi la velocità in ingresso. Questo caso è denominato 30% O_2 -70% CO_2 , per poterlo distinguere dal primo.

Le simulazioni sono effettuate considerando il modello EDC-CPD, precedentemente descritto, in quanto garantisce migliori risultati nella modellazione dei complessi fenomeni termochimici che hanno luogo durante la combustione del carbone. In particolare la combustione con ricircolo dei gas di scarico è caratterizzata da una elevata percentuale di CO_2 , che tende ad abbassare la temperatura di fiamma per via dell'elevato calore specifico, provocando instabilità fino ad arrivare allo spegnimento.

2 Risultati

Le Fig. 4.2, 4.3 mostrano rispettivamente per l'ossicombustione con 21% O_2 -79% CO_2 e per 30% O_2 -70% CO_2 i contour plot per la componente assiale e tangenziale della velocità, la temperatura e le concentrazioni di CO, CO_2 e NO sulla composizione secca. I risultati ottenuti per i due casi di ossicombustione sono confrontati con i risultati ottenuti per la combustione convenzionale con aria atmosferica (vedi Fig. 3.17).

Il confronto tra i due casi di ossicombustione con la combustione con aria è riportato anche per profili radiali della velocità assiale (Fig. 4.4), della velocità tangenziale (Fig. 4.5), della temperatura (Fig. 4.6), della concentrazione di CO in ppm sul volume secco (Fig. 4.7), della concentrazione di CO_2 in % sul volume secco (Fig. 4.8) e della concentrazione di NO in ppm sul volume secco (Fig. 4.9) per le posizioni assiale a $x = 0$ cm, $x = 25$ cm, $x = 50$ cm, $x = 85$ cm, $x = 125$ cm e $x = 195$ cm dalla fine del bruciatore.

Considerando la velocità assiale (Fig. 3.17(a), 4.2(a), 4.3(a) e 4.4) è possibile individuare due zone di ricircolo nei pressi del quarl del bruciatore. Una prima zona di ricircolo interna ad elevata intensità e una zona di ricircolo esterna a bassa intensità. L'ossicombustione con 21% O_2 -79% CO_2 è caratterizzata da velocità in ingresso uguale a quella della combustione con aria (stessa portata volumetrica), e l'andamento rimane simile nei due casi, con scostamenti legati alla differente temperatura di fiamma. La combustione con aria è caratterizzata infatti da una velocità maggiore rispetto all'ossicombustione con 21% di O_2 , per via della maggiore temperatura di fiamma, che determina una maggiore densità dei gas e conseguentemente maggiori velocità. L'ossicombustione con 30% O_2 -70% CO_2 è invece caratterizzata da minori velocità in ingresso (si mantiene costante la portata massica rispetto alla combu-

stione con aria). Considerazioni analoghe possono essere svolte per la componente tangenziale della velocità (Fig. 3.17(b), 4.2(b), 4.3(b) e 4.5).

Considerando la temperatura (Fig. 3.17(c), 4.2(c), 4.3(c) e 4.6) l'ossicombustione con il 21% di O_2 è caratterizzata da temperature di fiamma sensibilmente inferiori rispetto alla combustione con aria (1600 K contro 2100 K) determinate dal maggiore calore specifico della CO_2 rispetto al N_2 dell'aria. Nell'ossicombustione con 30% di O_2 , caratterizzata dalla stessa portata massica della combustione con aria, la temperatura massima di fiamma assume valori simili a quelli della combustione con aria. Nella combustione con aria il picco di temperatura è osservato nella zona di ricircolo interna, mentre nell'ossicombustione con 30% di O_2 è osservato nella zona di ricircolo esterna, per via del differente assetto fluidodinamico dei due casi. Infatti la combustione con aria, avendo una velocità all'ingresso superiore, è caratterizzata da un più elevato ricircolo interno che determina il picco di velocità a ridosso del bruciatore. L'ossicombustione con 30% di O_2 è caratterizzata invece da velocità inferiori e quindi da un minore ricircolo interno, che sposta la zona delle reazioni verso la zona di ricircolo esterno.

Considerando la concentrazione di CO in ppm per volume secco (Fig. 3.17(e), 4.2(e), 4.3(e) e 4.7) la combustione con aria è caratterizzata da un picco nella zona di ricircolo interna in corrispondenza della temperatura massima di fiamma. La massima concentrazione di CO è invece localizzata nella zona di ricircolo esterna per i casi con ossicombustione. L'ossicombustione con 30% di O_2 è caratterizzata da valori elevati di CO, che sono attribuibili alla differente fluidodinamica rispetto alla combustione originale, in particolare alla minore velocità in ingresso del fluido secondario, che determina un miscelamento meno efficace dei reagenti. L'ossicombustione con 21% di O_2 è caratterizzata da valori inferiori di CO anche se superiori a quelli della combustione con aria. In questo caso la velocità in ingresso del flusso secondario è uguale a quella del caso originale, però le minori temperature della fiamma determinano una combustione più lenta, con un conseguente incremento della presenza di CO.

Considerando la concentrazione di CO_2 in % del volume secco (Fig. 3.17(d), 4.2(d), 4.3(d) e 4.8) i casi relativi all'ossicombustione sono caratterizzati da elevate concentrazioni di CO_2 (superiori all'80% in volume sul secco). L'ossicombustione con il 21% di O_2 è caratterizzata da una più elevata concentrazione finale di CO_2 per via della maggiore concentrazione in ingresso a parità di O_2 introdotto (79% contro il 21% di CO_2).

Infine considerando la concentrazione di NO in ppm per volume secco (Fig. 3.17(f), 4.2(f), 4.3(f) e 4.9) è necessario tenere conto che nella combustione del carbone, i fuel-NO sono la principale fonte di NO, e essi sono legati principalmente alle caratteristiche del carbone. Considerando l'ossicombustione con il 21% di O_2 la concentrazione di NO è inferiore poiché il meccanismo di formazione dei thermal-NO è inibito dalla minore temperatura di fiamma e concentrazione di N_2 . L'ossicombustione con il 30% di O_2 è caratterizzata invece da una concentrazione di NO superiore alla combustione con aria. Questo comportamento è dovuto al fatto che la produzione

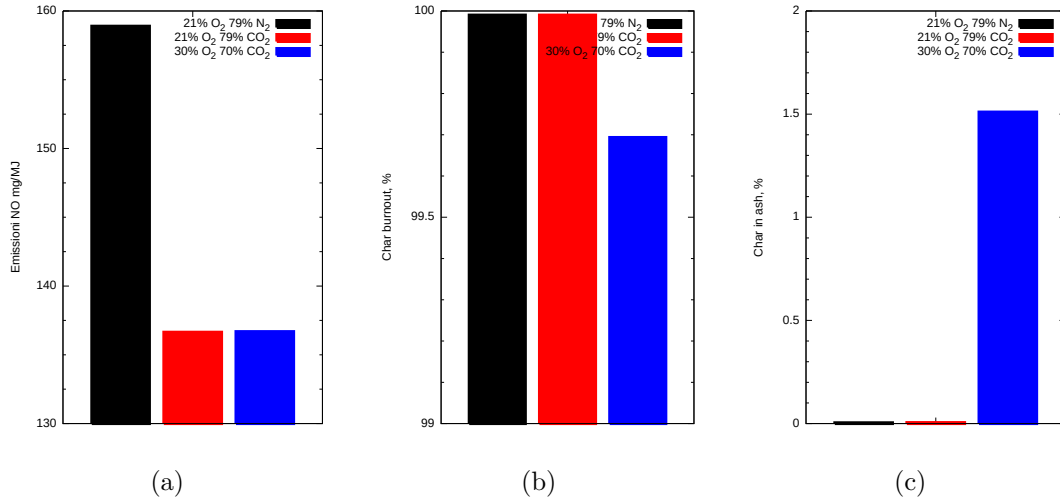


Figura 4.1: Risultati globali

di thermal-NO è simile a quella della combustione con aria, poiché la temperatura di fiamma è simile nei due casi. L'ossicombustione con 30% di O₂ è tuttavia caratterizzata da una minore portata volumetrica complessiva, che dà luogo ad una maggiore concentrazione di NO in termini di frazione di volume.

In Fig. 4.1 sono riportati infine i risultati complessivi delle simulazioni in termini di emissioni di NO (esprese in mg/MJ), di percentuale di char bruciata (*char burnout*) e di percentuale di carbonio residuo nelle ceneri (*carbon in ash*) per la combustione con aria e l'ossicombustione con 21%O₂ e 30%O₂.

Le emissioni di NO (Fig. 4.1(a)) sono espresse in mg/MJ dell'energia primaria del combustibile, in modo da rappresentare in maniera univoca la quantità di inquinante prodotta a parità di combustibile introdotto. Esprimendo la concentrazione di NO in ppm per volume, il valore è influenzato dalla portata complessiva in uscita che varia a seconda del caso, mentre la quantità di carbone introdotta è costante. La combustione con aria è caratterizzata dal valore più elevato di NO prodotti (158 mg/MJ), rispetto a quello dei due casi relativi all'ossicombustione (circa 136 mg/MJ). La differenza principale è dovuta ai thermal-NO, la cui formazione è inibita nella ossicombustione per via delle basse concentrazioni di N₂. Il meccanismo di formazione dei fuel-NO è invece indipendente dalla composizione della fiamma, ed è praticamente uguale per i casi con combustione in aria e in miscele O₂-CO₂. L'ossicombustione con 30%O₂ è caratterizzata da valori leggermente maggiori di NO dovuti alle maggiori temperature di fiamma, che favoriscono la formazione dei thermal-NO.

La percentuale di char convertita (*char burnout*, Fig. 4.1(b)) è quasi pari al 100% per la combustione con aria e per l'ossicombustione con 21%O₂ (99.99%), mentre assume valori leggermente inferiori per l'ossicombustione con 30%O₂ (circa 99.7%).

Questo aspetto può essere legato al fatto che il bruciatore è ottimizzato per la portata volumetrica di progetto, permettendo una combustione pressoché completa del char. Il caso con 30%O₂ è caratterizzato da velocità di ingresso del flusso secondario inferiore che riduce l'intensità delle zone di ricircolo interna ed esterna, riducendo leggermente la conversione del char. Le stesse considerazioni sono valide considerando la percentuale di carbonio residuo nelle ceneri (*carbon in ash*, Fig. 4.1(c)). Nell'ossicombustione con 30%O₂ il residuo di carbonio è pari a 1.5%, mentre è pressoché nullo negli altri casi.

3 Conclusioni

In questo capitolo è stata analizzata la ossicombustione del polverino di carbone, considerando la fornace IFRF no.1 e sostituendo all'aria flusso secondaria una miscela di O₂ e CO₂, che rappresenta il ricircolo dei prodotti di combustione, dopo la condensazione dell'H₂O arricchito con O₂ puro. Si è mantenuto l'eccesso di O₂ costante rispetto alla combustione di riferimento con aria, mentre sono stati considerati due differenti casi, uno mantenendo la stessa portata volumetrica del caso di riferimento (21%-79%CO₂), uno mantenendo la stessa portata massica (30%-70%). Essendo il flusso secondario composto da O₂ e CO₂, le sue proprietà termodinamiche sono differenti da quelle dell'aria. Il caso con 21%O₂ è caratterizzato da un comportamento fluidodinamico simile a quello della combustione con aria (la velocità in ingresso dell'aria secondaria è mantenuto costante), ma il calore specifico per unità di mole della CO₂, maggiore rispetto a quello del N₂, determina una temperatura di fiamma notevolmente inferiore al caso di riferimento, creando potenziali instabilità fino ad arrivare allo spegnimento. Il caso con 30%O₂ è invece caratterizzato dalla stessa portata massica del flusso secondario, e quindi da una minore velocità in ingresso del flusso secondario, che determina un differente comportamento fluidodinamico con una minore intensità dei vortici all'uscita del bruciatore. In questo caso la temperatura di fiamma è simile alla combustione con aria, anche se l'efficienza della combustione è inferiore.

Da questa analisi della ossicombustione del carbone con ricircolo dei gas di scarico e dal confronto con la combustione convenzionale in aria appare chiaro che i bruciatori utilizzati convenzionalmente necessitano di essere riprogettati per tenere conto delle caratteristiche fisiche del flusso secondario. In particolare risulta fondamentale ottimizzare la composizione del flusso secondario, riducendo al minimo l'eccesso di O₂, in quanto la sua produzione rappresenta una penalizzazione notevole per l'efficienza globale del sistema, e regolando la quantità di gas riciclati in modo da ottenere la temperatura di fiamma maggiormente adatta a garantire una combustione regolare. L'ossicombustione è caratterizzata da minori emissioni di NO, in quanto il meccanismo di formazione dei thermal-NO è inibito dalle basse concentrazioni di N₂ nella miscela¹, mentre i valori di fuel-NO sono pressoché

¹Nello studio in questione si è considerato il flusso primario costituito da aria atmosferica.

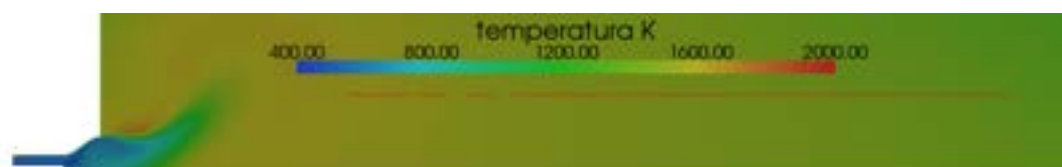
invariati.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

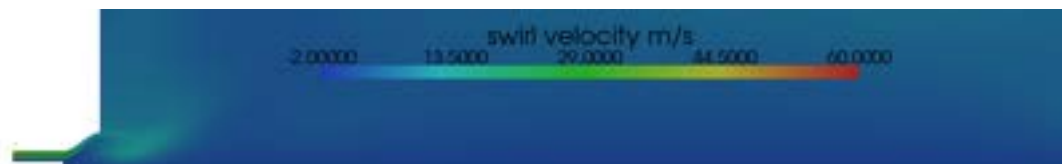


(f)

Figura 4.2: Contour plot per la sezione assiale della ossicombustione 21%O₂-79%CO₂ vol.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.3: Contour plot per la sezione assiale della ossicombustione 30%O₂-70%CO₂ vol.

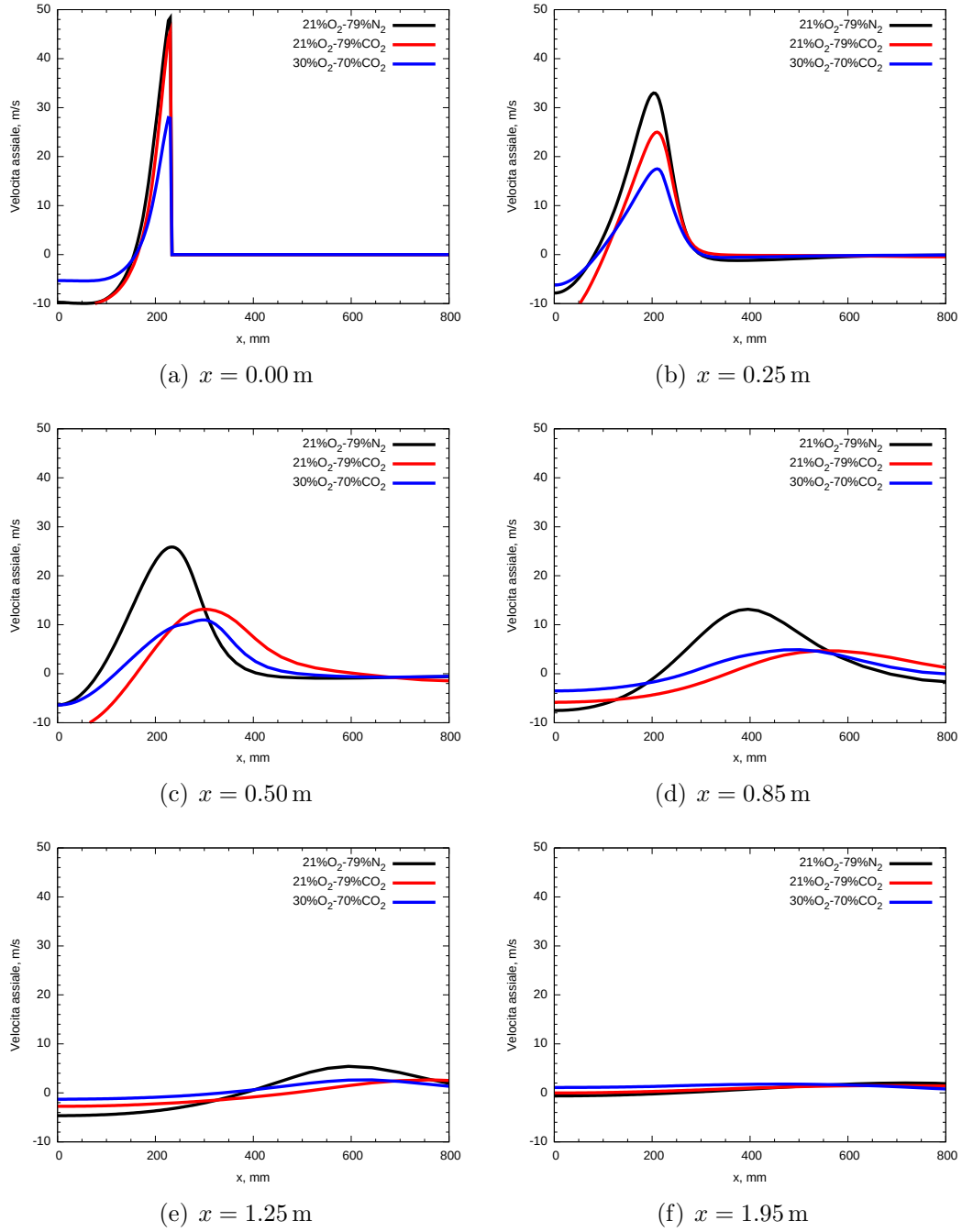


Figura 4.4: Profili radiali della velocità assiale per la combustione con aria (21%O₂-79%N₂) e dell'ossicombustione (21%O₂-79%CO₂) e (30%O₂-70%CO₂)

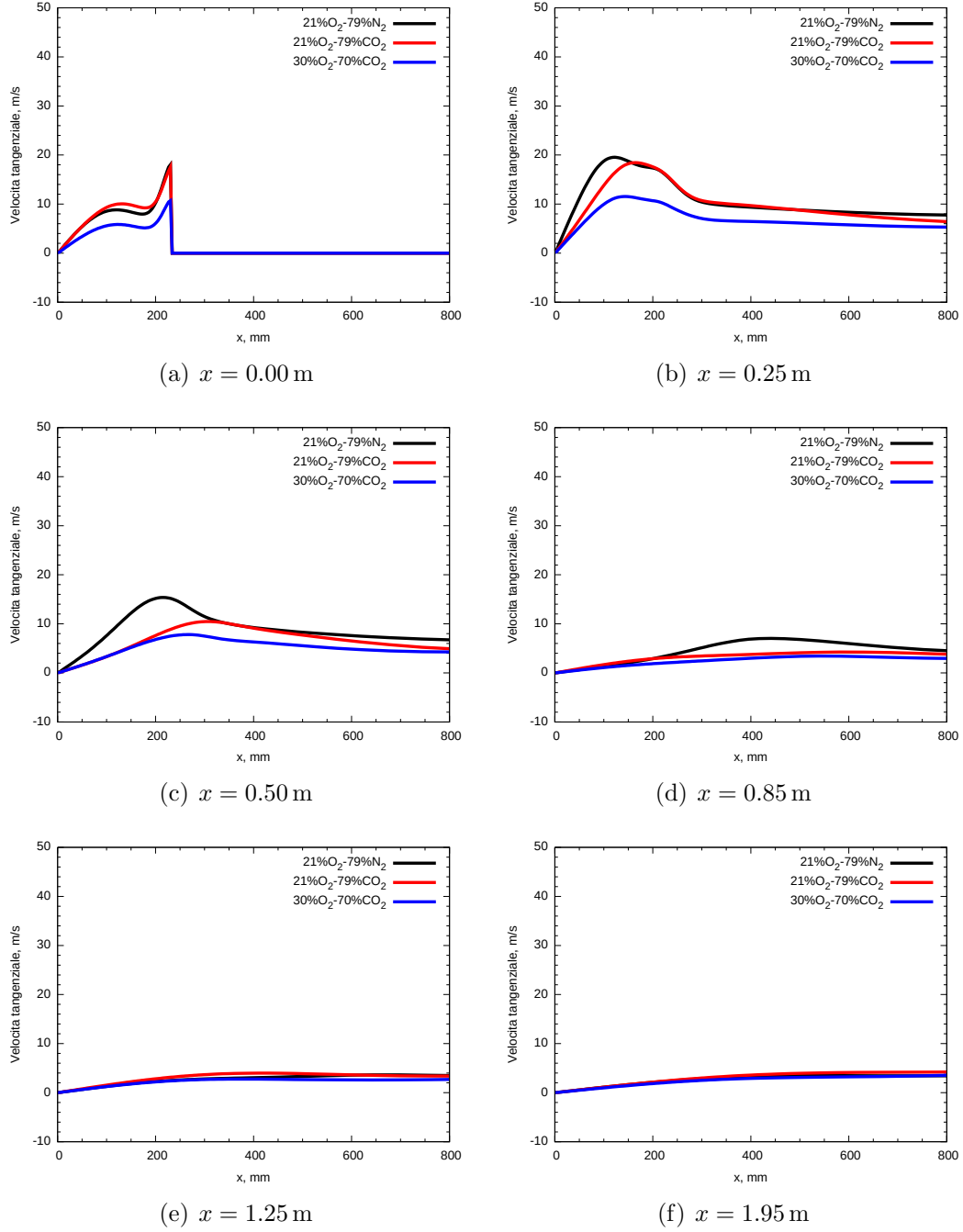


Figura 4.5: Profili radiali della velocità tangenziale per la combustione con aria (21%O₂-79%N₂) e dell'ossicombustione (21%O₂-79%CO₂) e (30%O₂-70%CO₂)

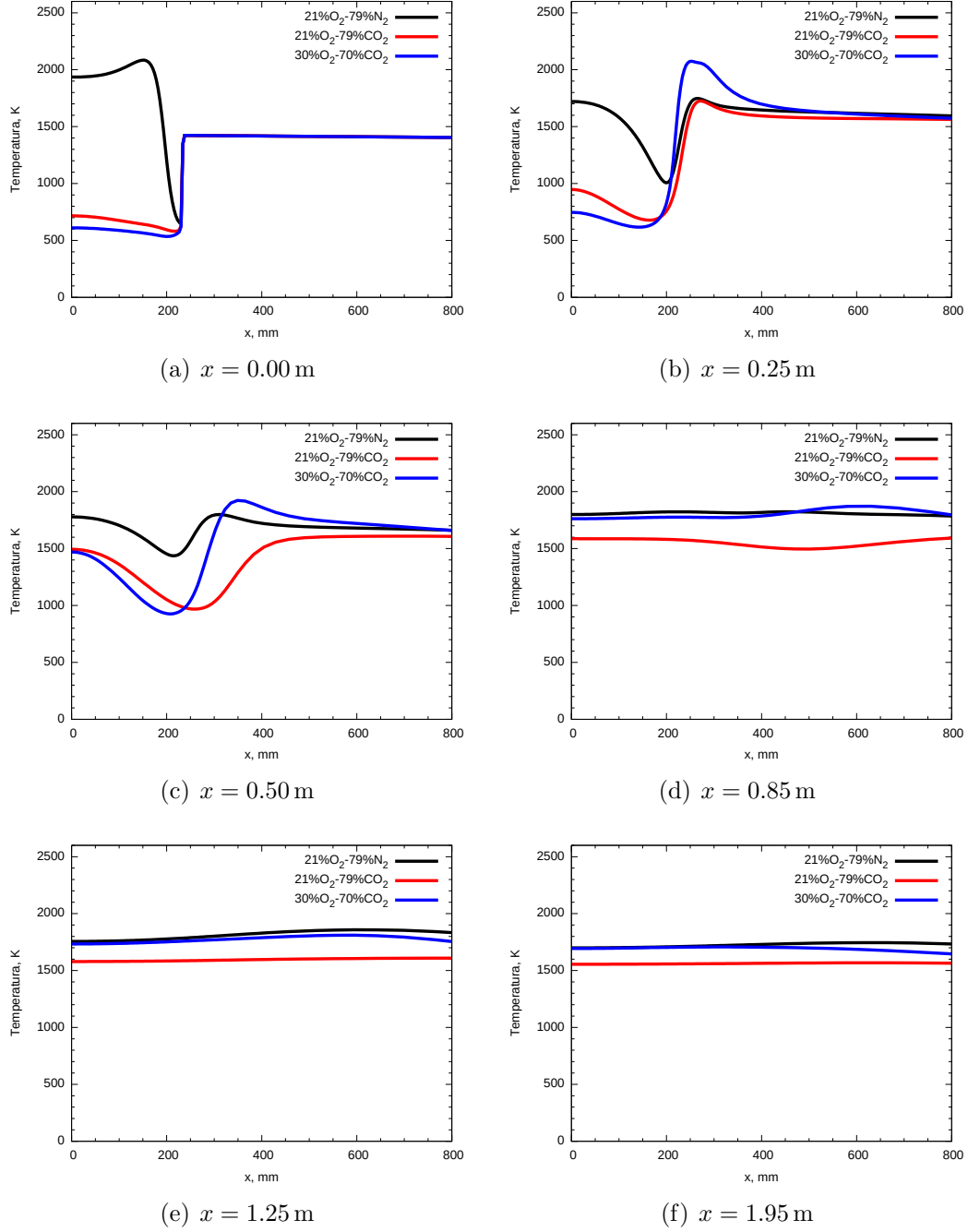


Figura 4.6: Profili radiali della temperatura per la combustione con aria (21%O₂-79%N₂) e dell'ossicombustione (21%O₂-79%CO₂) e (30%O₂-70%CO₂)

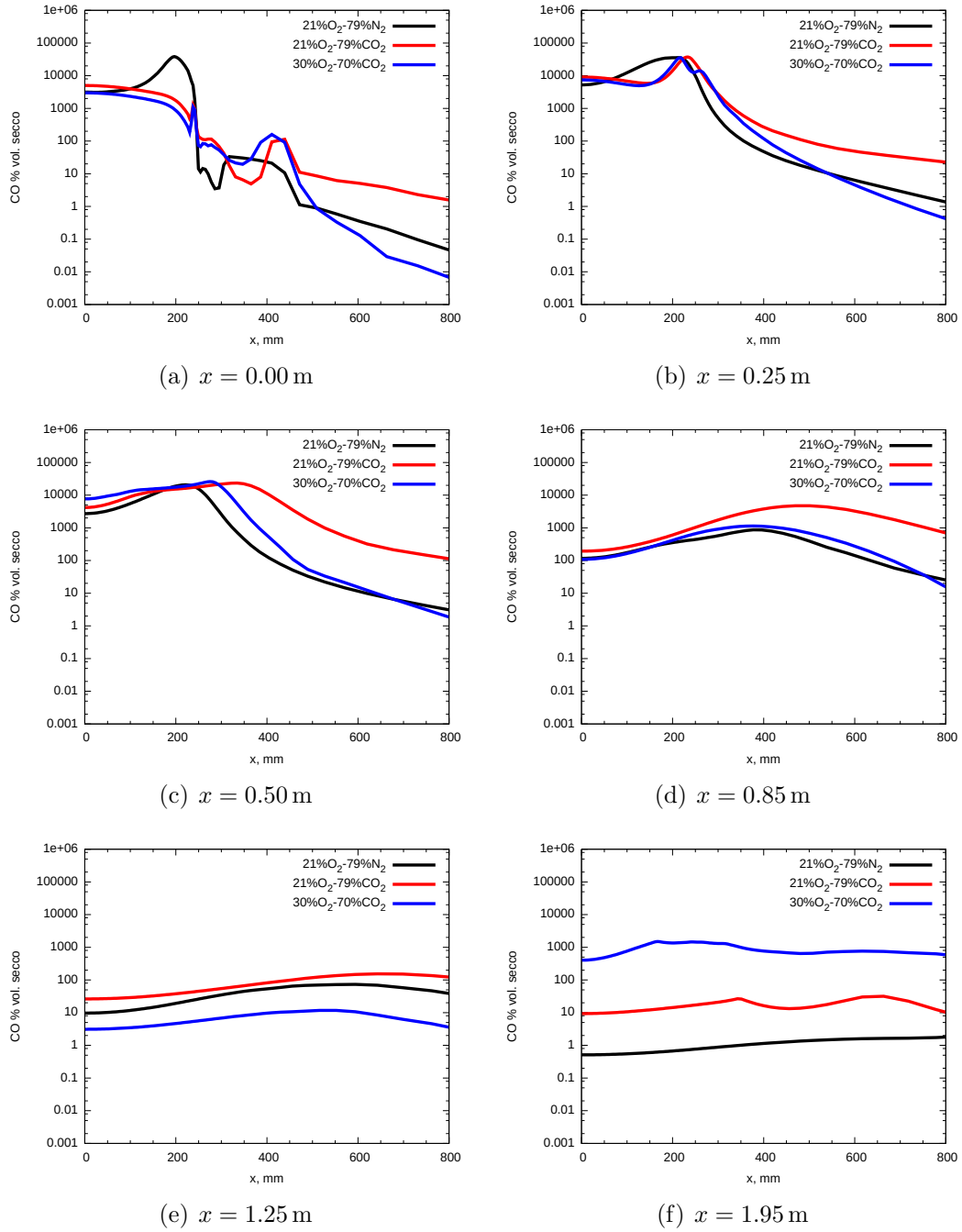


Figura 4.7: Profili radiali della concentrazione di CO (ppm per volume secco) per la combustione con aria (21%O₂-79%N₂) e dell'ossicombustione (21%O₂-79%CO₂) e (30%O₂-70%CO₂)

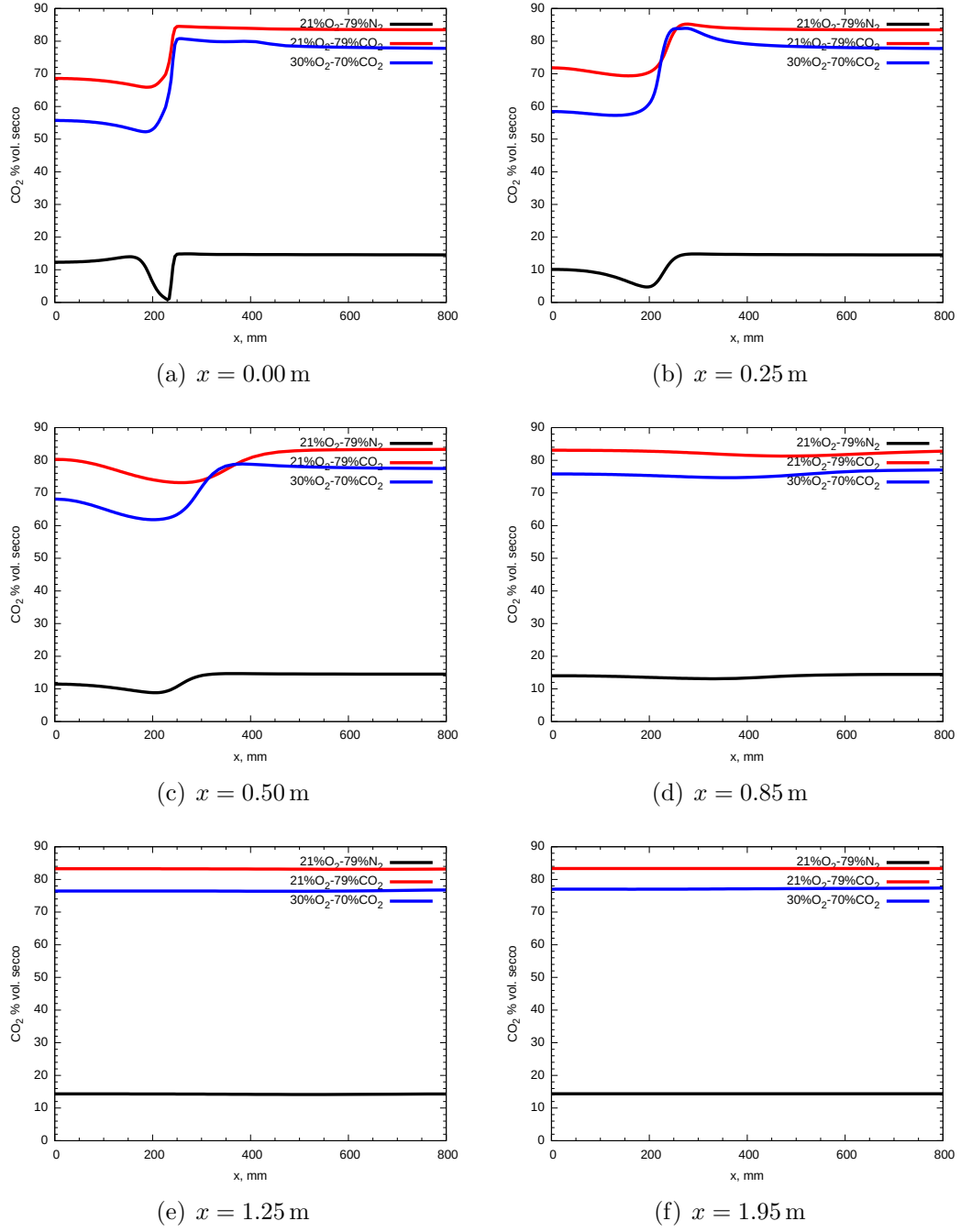


Figura 4.8: Profili radiali della concentrazione di CO_2 (% volume secco) per la combustione con aria (21% O_2 -79% N_2) e dell'ossicombustione (21% O_2 -79% CO_2) e (30% O_2 -70% CO_2)

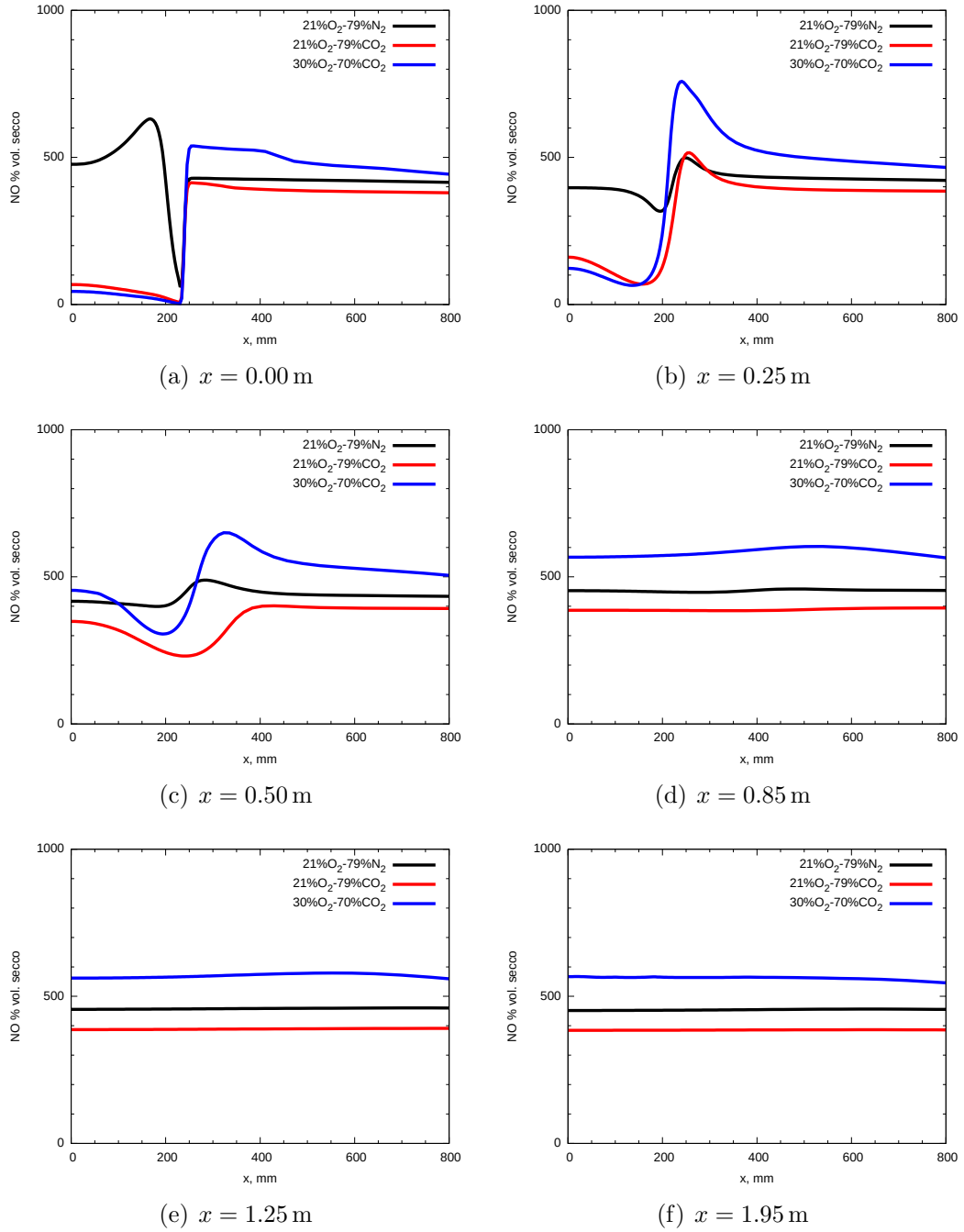


Figura 4.9: Profili radiali della concentrazione di NO (ppm volume secco) per la combustione con aria (21%O₂-79%N₂) e dell'ossicombustione (21%O₂-79%CO₂) e (30%O₂-70%CO₂)

Capitolo 5

Analisi DOE della ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico

1 Introduzione alla metodologia DOE

Si definisce esperimento una prova (o una serie di prove) in cui si apportano modifiche alle variabili d'ingresso (dette anche fattori) del processo o del sistema, in modo tale da poter osservare, ed identificare, eventuali variazioni nella risposta in uscita. Gli esperimenti coinvolgono spesso diversi fattori; uno degli obiettivi di chi conduce l'esperimento è spesso quello di determinare l'influenza che questi fattori hanno sulla risposta del sistema. L'approccio generale per pianificare e condurre l'esperimento è detto strategia sperimentale. Frequentemente, ingegneri e ricercatori, adottano quello che si potrebbe definire un approccio a tentativi, che spesso funziona, magari anche ragionevolmente bene, quando gli sperimentatori dispongono di un rilevante bagaglio di conoscenze tecniche o teoriche del sistema che stanno studiando e di una notevole esperienza pratica. Ci sono però almeno due svantaggi nell'approccio a tentativi. Primo, si supponga che il tentativo iniziale non produca i risultati sperati; allora lo sperimentatore dovrà eseguire un ulteriore tentativo per tentare di indovinare la corretta combinazione dei livelli dei fattori. Questi tentativi potrebbero continuare a lungo, senza nessuna garanzia di successo. Secondo, si supponga che il tentativo iniziale produca un risultato accettabile. Lo sperimentatore sarà tentato di non procedere oltre con le prove, sebbene non ci sia alcuna garanzia che sia stata individuata la migliore soluzione. Un'altra strategia molto diffusa nella pratica è l'approccio "un fattore alla volta". Questo metodo consiste nello scegliere un valore iniziale, o insieme di livelli di base, per ciascun fattore; quindi far variare in successione i livelli di ciascun fattore nel proprio campo di variazione, mantenendo gli altri valori costanti al loro livello base. Dopo aver eseguito tutte le prove di solito si costruisce un certo numero di grafici, con l'intento di evidenziare come la variabile di risposta sia influenzata dal variare di ciascun fattore, mantenendo gli

altri valori costanti al loro livello base. Il maggiore svantaggio di questo approccio è che non si riesce a tenere conto dell'interazione tra i fattori. Un'interazione consiste nel fatto che un fattore non causa lo stesso effetto sulla risposta, al variare dei livelli di un altro fattore. Le interazioni tra fattori sono spesso presenti e in questi casi la strategia "un fattore alla volta" darà risultati scadenti, ed è sempre meno efficiente di una metodologia basata su un approccio statistico della progettazione.

L'approccio corretto, per condurre esperimenti con più fattori, consiste nel realizzare un esperimento fattoriale, secondo una strategia sperimentale in cui i fattori variano congiuntamente invece che uno alla volta. In realtà, la sperimentazione dovrebbe essere vista come una parte del processo scientifico e come uno dei modi per aumentare le nostre conoscenze sul funzionamento dei sistemi e dei processi. Ad oggi i metodi di pianificazione sperimentale hanno trovato ampia applicazione in molte discipline, in quanto consentono di migliorare le prestazioni dei processi produttivi esistenti oltre che essere estremamente efficaci nello sviluppo di nuovi processi. Infatti, applicare le tecniche di pianificazione sperimentale fin dall'inizio dello sviluppo del processo produttivo può condurre ad una migliore resa del processo, a limitare la variabilità e dare maggiore conformità ai requisiti nominali o di processo, oltre che ridurre il tempo di sviluppo e i costi generali. In generale i metodi di pianificazione sperimentale giocano un ruolo di primo piano anche nelle attività di progettazione ingegneristica, dove si sviluppano nuovi prodotti e si migliorano quelli già esistenti. Alcune applicazioni della pianificazione sperimentale nella progettazione ingegneristica includono la valutazione ed il confronto di configurazioni del processo di base, la valutazione di materiali alternativi e determinazione di parametri chiave di progetto, che influenzano le prestazioni del prodotto, e la selezione di questi affinché il prodotto operi meglio in un'ampia varietà di condizioni pratiche, vale a dire che il prodotto sia robusto. L'uso della pianificazione sperimentale in queste aree può dar luogo a prodotti più facili da fabbricare, con prestazioni migliorate e maggiore affidabilità, costo inferiore e minor tempo di progettazione e sviluppo.

Infine, in ogni caso, un approccio statistico alla sperimentazione è necessario per due motivi: la presenza dell'errore sperimentale (la stessa prova, ripetuta successivamente, non dà lo stesso risultato) e dell'errore di campionamento (le prove eseguite sono un piccolo sottoinsieme di tutte le possibili prove). La statistica consente di trattare questi due errori in modo da attribuire misure di incertezza e di attendibilità ai risultati sperimentali. Si noti che nel caso di esperimenti su simulatori deterministici l'errore sperimentale viene meno ma non l'errore di campionamento, quindi l'impianto statistico rimane valido (le previsioni sono comunque affette da incertezza).

In questo lavoro, la metodologia della pianificazione statistica degli esperimenti è stata applicata alla caratterizzazione numerica della ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico. La geometria della fornace è stata mantenuta invariata, mentre le condizioni operative sono state fatte variare attraverso l'approccio della progettazione degli esperimenti, in modo tale da ottimizzare il numero di prove totale. Questo approccio risulta di fondamentale importanza

in quanto la durata di ciascuna prova numerica¹ è rilevante, e quindi è necessario concentrare le risorse di calcolo nel modo migliore possibile.

2 Piani fattoriali

Un esperimento viene generalmente progettato in modo da consentire la stima di una relazione funzionale tra la risposta e i fattori, attraverso un modello matematico del tipo $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, dove y è la risposta e x_i sono i fattori. Generalmente il modello è costituito da un polinomio del primo o del secondo ordine. Esso consente di valutare in modo semplice gli effetti dei fattori sulle risposte, sommando effetti lineari, quadratici e di interazione (prodotto tra fattori), e di verificare facilmente la loro significatività statistica. Un modello completo del secondo ordine per due fattori è quindi espresso da:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{12}x_1x_2 + \varepsilon \quad (5.1)$$

dove l'errore ε è una variabile casuale normale, la cui media è nulla e la varianza indipendente dai fattori x_1 e x_2 . L'esperimento viene quindi progettato in modo da stimare la risposta attraverso un modello, il cui grado di accuratezza dipende dal numero di prove previste, in modo tale da ottenere il miglior compromesso tra accuratezza e costo.

I migliori esperimenti sono i cosiddetti piani fattoriali, che sono costituiti da una combinazione di tutti i livelli dei fattori. Questi esperimenti determinano una risposta del primo ordine. Generalmente si considerano esperimenti a due livelli, dove ciascun fattore è fatto variare tra un valore minimo (-1) e un valore massimo (+1). In questo caso il numero di prove da effettuare è uguale a 2^n , dove n è il numero di fattori. In questo modo è possibile stimare tutti i coefficienti del modello del primo ordine relativi alle risposte dei singoli fattori (a_i) e alle interazioni tra i fattori (a_{ij}). È chiaro quindi che aumentando il numero di fattori il numero di prove diventa molto elevato. Spesso si può supporre che le interazioni di ordine superiore a due siano trascurabili, e quindi è possibile utilizzare dei *piani fattoriali frazionari*, indicati con 2^{n-k} , che richiedono appunto 2^{n-k} prove contro le 2^n prove di un piano fattoriale completo. Considerando un piano fattoriale frazionario, vengono quindi stimati 2^{n-k} effetti, mentre i rimanenti 2^k si suppone che siano indistinguibili tra loro, tralasciando generalmente gli effetti di ordine più elevato.

2.1 Scelta dei fattori

Nella progettazione dell'esperimento per la caratterizzazione della ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico, si è stabilito di mantenere

¹La durata media di ciascuna prova, considerando il modello EDC-CPD è di circa 100 ore di calcolo.

	Portata secondaria, kg/h	Eccesso O ₂	Numero di swirl	Temperatura, K
-1	7.82	0.63	0.9	473
0	9.77	0.85	1.14	573
+1	11.72	1.07	1.38	673

Tabella 5.1: Campo di variazione dei fattori utilizzati per l'analisi DOE

Prova	Portata secondaria, kg/h	Eccesso O ₂	Numero di swirl	Temperatura, K
1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1
9	0	0	0	0

Tabella 5.2: Prove svolte per la determinazione del piano fattoriale frazionario

costante la geometria della fornace, e di variare le condizioni operative relative al flusso secondario. In particolare si è stabilito di considerare i seguenti fattori: eccesso di O₂, portata del flusso secondario, temperatura del flusso secondario e numero di swirl del flusso secondario.

Considerando 4 fattori, sono necessarie $2^4 = 16$ prove per esperimento con un piano fattoriale completo. Tenendo conto della elevata durata di ciascuna prova, si è considerato un piano fattoriale frazionario con $k = 1$ con punto centrale, in modo da ridurre le prove a $2^{4-1} + 1 = 9$. La Tab. 5.1 riporta il campo di variazione dei fattori rispetto al valore minimo, indicato convenzionalmente con -1, e al valore massimo, indicato con +1. La prova centrale non è utilizzata per stimare nessun effetto, ma è utile per verificare la presenza di non linearità rispetto alla risposta stimata dal modello. Il valore di riferimento, indicato dal livello 0 è uguale a quello utilizzato per le simulazioni svolte nel capitolo precedente, tranne per la portata massica del flusso secondario, per la quale si è considerato di farla variare rispetto al valore minimo corrispondente all'ossicombustione con 21%O₂ e al valore massimo corrispondente all'ossicombustione con 30%O₂. La Tab. 5.2 riporta i valori assunti dai fattori per ciascuna delle $2^{4-1} + 1 = 9$ che costituiscono l'esperimento.

3 Risultati dell'analisi fattoriale

Sono state considerate le seguenti risposte per il piano fattoriale frazionario definito nel paragrafo precedente: emissioni specifiche di NO espresse in mg/MJ, temperatura dei gas combusti all'uscita della fornace, percentuale di O₂ all'uscita della fornace e frazione di char bruciato (char burnout).

Per ciascuna risposta si è definito quindi un modello di risposta lineare. Considerando un piano fattoriale frazionario con $2^{4-1} = 8$ prove è possibile definire completamente gli effetti dei fattori e parte delle interazioni di primo ordine. Gli effetti dei fattori si confondono con le interazioni del secondo ordine (A+BCD, B+ACD, C+ABD e D+ABC), le interazioni del primo ordine in modo reciproco (AB+CD, AC+BD e AD+BC) e il termine noto con l'interazione del terzo ordine (I+ABCD). Quindi il piano fattoriale frazionario è in grado di prevedere solo 3 iterazioni del primo ordine su un totale di 6.

I risultati dell'analisi fattoriale sul piano frazionario sono analizzati dal punto di vista statistico, per determinare quale sia l'influenza dei fattori e delle loro interazioni sulla risposta. In particolare per ciascun coefficiente della risposta relativo ad un singolo fattore o all'interazione di più fattori viene svolta l'analisi della varianza (ANOVA), considerando che la variazione del fattore sia ininfluente per la risposta [54]. L'analisi della varianza è stata svolta considerando un livello di fiducia del 5%.

3.1 Analisi fattoriale delle emissioni specifiche di NO

La Fig. 5.1(a), riportata al fondo del presente capitolo insieme a tutte le altre figure che seguono, mostra l'effetto dei singoli fattori sulle emissioni specifiche di NO, espresse in mg di NO per MJ di energia chimica del carbone. L'effetto di un fattore è calcolato come la differenza tra la media delle risposte del sistema quando il fattore in esame assume il valore massimo (+1) e quando assume il valore minimo (-1). L'effetto di un fattore è espresso graficamente dalla pendenza delle rette mostrate in Fig. 5.1(a). Dall'analisi della figura appare chiaro che l'effetto predominante nella formazione di ossidi di azoto è costituito dalla portata del flusso secondario e secondariamente dalla temperatura del flusso secondario. L'eccesso di O₂ e del numero di swirl influiscono in misura minore sulle emissioni di NO.

L'effetto della portata secondaria sulle emissioni di NO dipende dalla variazione di temperatura della fiamma per l'effetto diluente del flusso secondario. In particolare il meccanismo dei thermal-NO è sensibile alla temperatura di fiamma, mentre i fuel-NO sono poco influenzati dalla temperatura di fiamma, ma dipendono principalmente del contenuto di azoto del combustibile.

Analogamente la temperatura del flusso secondario influisce sulla formazione degli NO, anche se in misura minore rispetto alla portata secondaria. L'eccesso di O₂ e il numero di Swirl hanno entrambi un effetto positivo nei confronti della formazione di NO, poiché un incremento di entrambi i fattori favorisce la velocità di reazione, riducendo quindi la formazione di NO.

Infine nelle figure è riportata in rosso la risposta del sistema per il punto centrale (dove tutti i fattori sono uguali a 0). La posizione del punto centrale rispetto alla pendenza del segmento che rappresenta l'effetto del fattore permette di stabilire se il sistema si comporti in maniera lineare oppure no. Considerando le emissioni di NO il punto centrale risulta non allineato rispetto agli effetti dei fattori, fatto che può essere spiegato considerando la forte non-linearità dei fenomeni chimico-fisici che portano alla formazione degli ossidi di azoto.

La Fig. 5.1(b) mostra invece le interazioni del primo ordine tra i fattori. L'interazione tra due fattori è definita come la semi-differenza tra gli effetti del primo fattore calcolati quando il secondo fattore è positivo (+1) e negativo (-1). L'interazione tra i fattori è espressa graficamente dalla differenza tra le pendenze delle rette in Fig. 5.1(b). I segmenti neri rappresentano l'effetto del fattore riportato nella scala in basso quando l'altro fattore (riportato a sinistra) vale -1, mentre la curva verde rappresenta l'effetto del primo fattore (riportato in basso) quando l'altro fattore (riportato a sinistra) vale +1. Un valore elevato dell'interazione tra due fattori indica che il comportamento (effetto) del primo fattore varia sostanzialmente al variare del livello del secondo fattore, e quindi i due fattori interagiscono tra loro. Nel caso si abbia un valore elevato dell'interazione tra due fattori non si può quindi considerare separatamente l'effetto di un fattore rispetto all'altro, ma bisogna considerarli sempre accoppiati. Infatti si può verificare il caso in cui il singolo effetto di un fattore sia poco influente, ma la sua interazione con un altro fattore sia predominante per la risposta.

Considerando le interazioni tra i fattori per le emissioni di NO in Fig. 5.1(b), tutti i fattori sono caratterizzati da un effettivo livello di interazione con gli altri. Le relazioni più significative sono riscontrate per l'interazione tra la temperatura del flusso secondario con con l'eccesso di O_2 e con il numero di swirl. Dall'analisi delle interazioni tra i fattori risulta evidente come dei fattori il cui singolo effetto è trascurabile (numero di swirl e eccesso di O_2) producano effetti più importanti interagendo con un altro fattore.

Per verificare l'influenza di un fattore o dell'interazione tra più fattori è consigliabile effettuare l'analisi della varianza (ANOVA) considerando i singoli coefficienti del modello della risposta [54]. L'analisi della varianza si basa sulla verifica dell'ipotesi statica che gli scostamenti delle osservazioni dal modello siano dovuti solo all'errore statico che si considera distribuito normalmente. Si definisce quindi un livello di fiducia per il test d'ipotesi e si verifica se le osservazioni rientrano entro quel livello fiduciario. In particolare si verifica l'influenza dei singoli fattori e delle interazioni, e si valuta il loro scostamento dalle condizioni di riferimento del test d'ipotesi. Maggiore è lo scostamento dalle condizioni normali e maggiore è l'influenza del fattore o dell'interazione sulla risposta. Generalmente se gli effetti rientrano al di sotto del livello di fiducia stabilito si può supporre che gli scostamenti siano solo di natura statistica e non dipendano dal fattore.

La Fig. 5.2(a) mostra il diagramma di Pareto per le emissioni di NO. Il diagramma mostra il valore calcolato in base alle osservazioni della statistica F [54] per gli

effetti e le interazioni². Dal diagramma di Pareto si può vedere che gli effetti e le interazioni che superano il livello di fiducia del test di ipotesi, fissato al 5% sono la portata secondaria (A), la temperatura (D) del flusso secondario e la loro interazione (AD), come già si era dedotto in base all'analisi dei grafici relativi agli effetti e alle interazioni (Fig. 5.1(a) e 5.1(b)).

La Fig. 5.2(b) mostra lo scostamento degli effetti e delle interazioni dei fattori rispetto alla distribuzione normale. La scala delle ordinate è di tipo normale in modo da rappresentare la distribuzione cumulativa normale attraverso una linea retta. Le indicazioni del diagramma normale sono equivalente a quelle che si possono dedurre dal diagramma di Pareto visto in Fig. 5.2(a).

3.2 Analisi fattoriale della temperatura all'uscita dalla fornace

Le considerazioni svolte per quanto riguarda l'analisi fattoriale sul piano frazionarie fatte per quanto riguarda le emissioni di NO. Considerando Fig. 5.3(a) si vede che la portata e la temperatura del flusso secondario costituiscono l'effetto principale, mentre l'eccesso di O₂ e il numero di Swirl sono pressoché ininfluenti. Dall'analisi statistica svolta attraverso il diagramma di Pareto (Fig. 5.4(a)) e il diagramma normale (Fig. 5.4(b)) si vede che l'effetto della portata e della temperatura secondaria sono dominanti rispetto agli altri e in particolare non si riscontra nessuna interazione considerevole tra i fattori.

3.3 Analisi fattoriale della frazione di char bruciata

Dall'analisi fattoriale sul piano frazionario 2^{4-1} della frazione di char bruciato (char burnout) risulta che l'eccesso di O₂ e la temperatura in ingresso del flusso secondario sono i fattori predominanti (Fig. 5.5(a)). Il numero di swirl e la portata secondaria influenzano la conversione del char in misura minore. Per quanto riguarda le interazioni (Fig. 5.5(b)) si registrano delle elevate interazioni tra la portata secondaria, l'eccesso di O₂ e il numero di swirl.

Dall'analisi statistica della risposta (Fig. 5.6(a) e 5.6(b)) risulta che tutti gli effetti e le interazioni sono al di sotto del livello di fiducia del 5%, per cui si può affermare che la frazione di char bruciata è praticamente indipendente dai fattori considerati nel campo di variazione prescelto. Infatti osservando le figure relative agli effetti e alle interazioni si vede che le variazioni del *char burnout* sono comprese in un campo molto ristretto (99.8-99.9%).

²Sono presenti solo le interazioni AB, AC e AD poiché con un piano frazionario $2^{4-1} = 8$ possono essere stimati solo 8 effetti incluso il termine costante I.

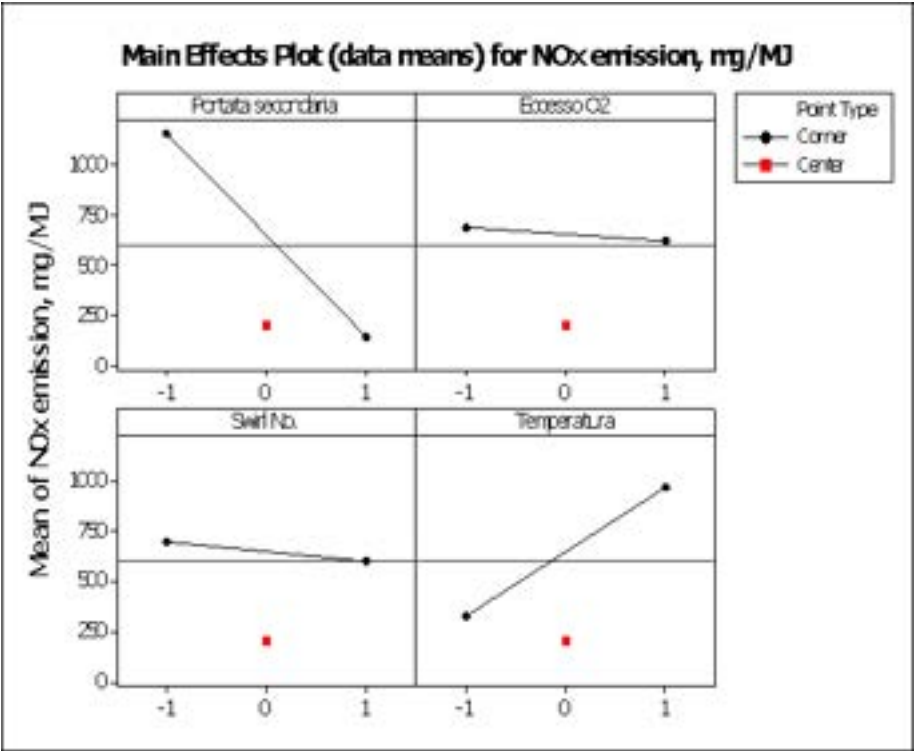
4 Conclusioni

In questo capitolo è stata presentata l'analisi parametrica dell'ossicombustione del polverino del carbone con ricircolo dei gas di scarico utilizzando la tecnica della progettazione degli esperimenti (DOE). In particolare sono stati considerati quattro fattori: l'eccesso di O_2 , la portata, la temperatura e il numero di swirl del flusso secondario. L'esperimento è stato progettato considerando un piano fattoriale frazionario in modo tale da ottenere importanti informazioni relative ai fattori considerati e alle loro interazioni. Data il considerevole tempo di calcolo richiesto da ciascuna prova si è deciso di utilizzare un piano frazionario, in modo tale da ridurre il numero di prove totali da $2^4 = 16$ a $2^{4-1} = 8$, a discapito della accuratezza del modello di risposta ottenuto. Infatti considerando l'analisi fattoriale frazionaria i coefficienti di ordine superiore al primo (interazione tra più di due fattori) devono essere confusi con gli effetti diretti dei fattori, e parte dei coefficienti del primo ordine sono confusi tra loro, rendendo difficile l'interpretazione di quali siano le principali interazioni tra i fattori.

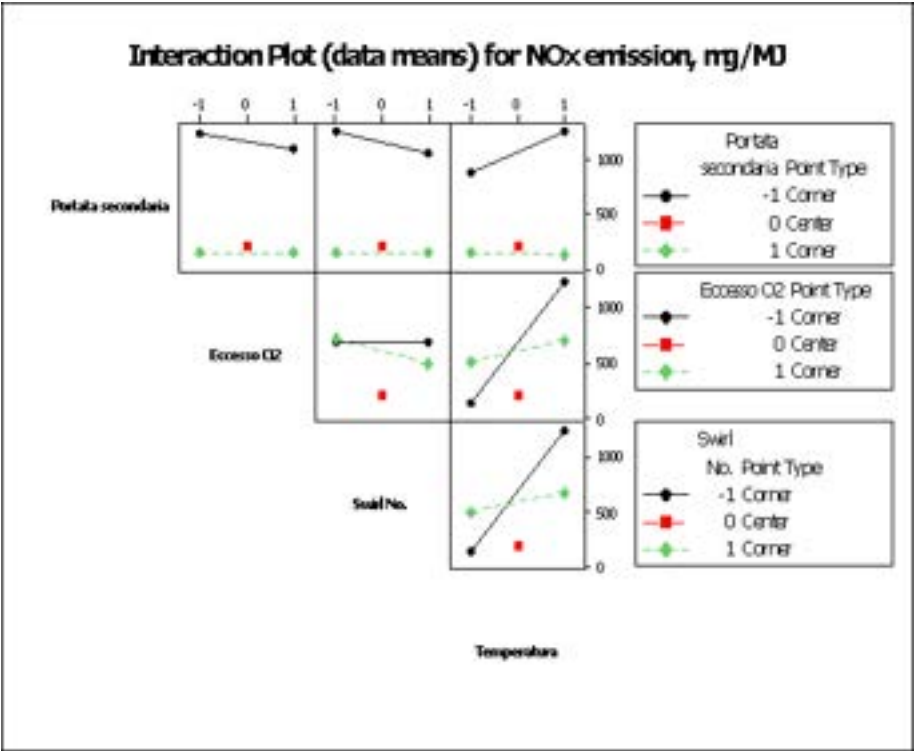
Dall'analisi svolta risulta che la portata del flusso secondario è il fattore predominante per la totalità delle risposte considerate (emissioni di NO, temperatura finale e char burnout), poiché essa influisce direttamente sulla temperatura di fiamma, controllando la diluizione del combustibile nel comburente, e quindi lo svolgimento complessivo dei fenomeni chimico-fisici considerati.

Risulta quindi conveniente approfondire il comportamento degli altri fattori considerando un valore costante della portata del flusso secondario, in base alla temperatura finale della fiamma che si vuole ottenere. Inoltre si ritiene opportuno investigare maggiormente l'influenza degli altri fattori attraverso un'analisi completa, in modo tale da considerare un modello di risposta completo senza che ci sia confusione tra gli effetti.

Inoltre può essere interessante effettuare un esperimento considerando un modello di risposta del secondo ordine, attraverso il metodo delle superfici di risposta, in modo da poter valutare la presenza di eventuali massimi e minimi. In questo modo è possibile ottimizzare l'ossicombustione del polverino di carbone considerando delle funzioni obiettivo in grado di tenere conto dei diversi effetti che spesso sono contrastanti tra loro.

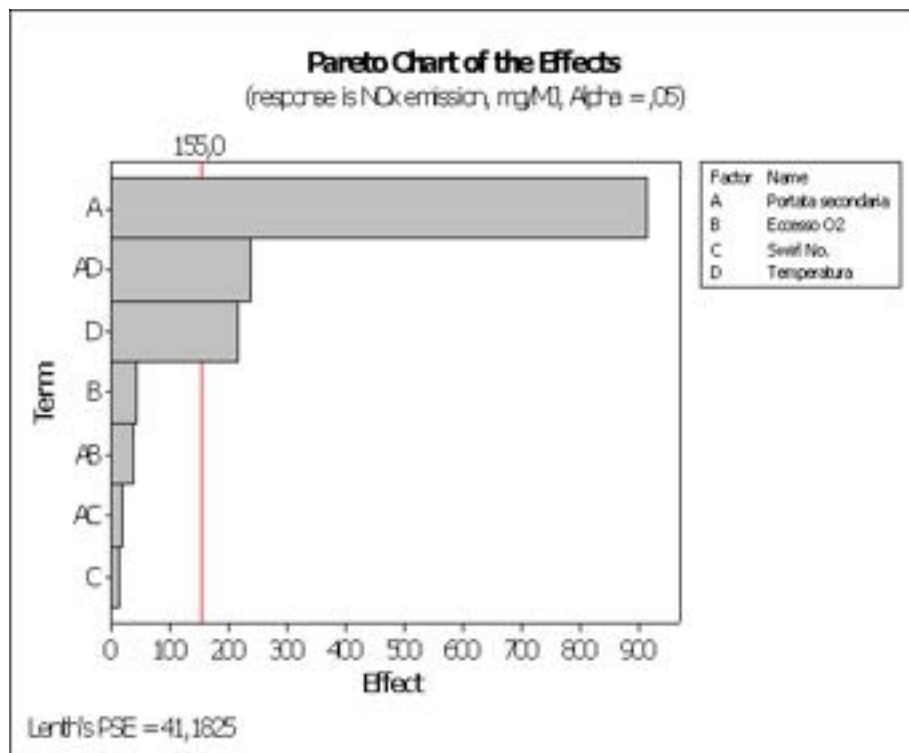


(a) Effetto dei singoli fattori

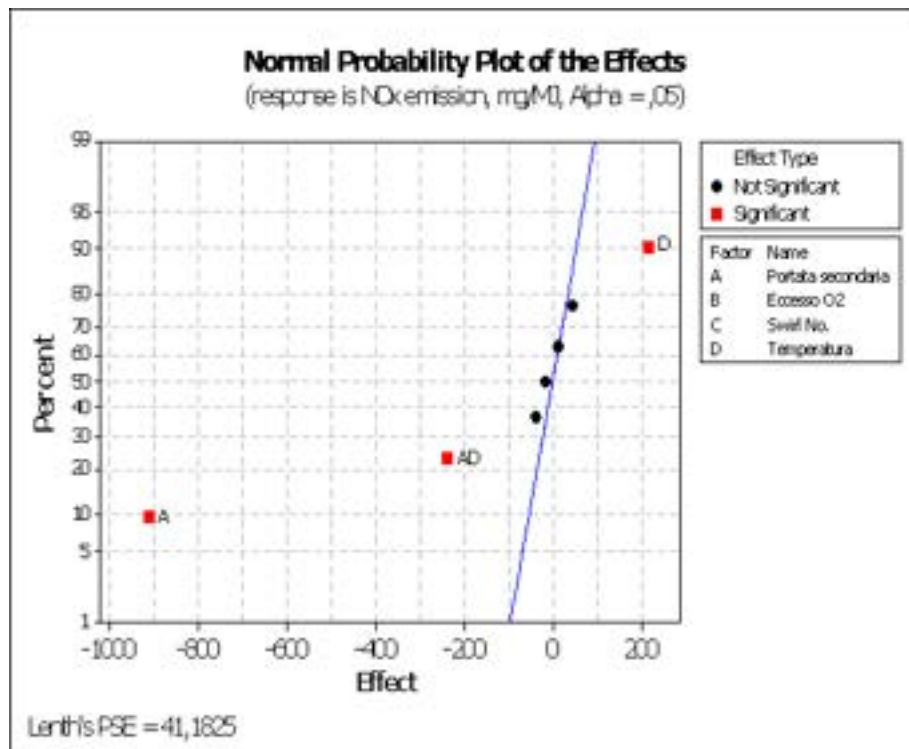


(b) Interazione tra i fattori

Figura 5.1: Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per le emissioni specifiche di NO

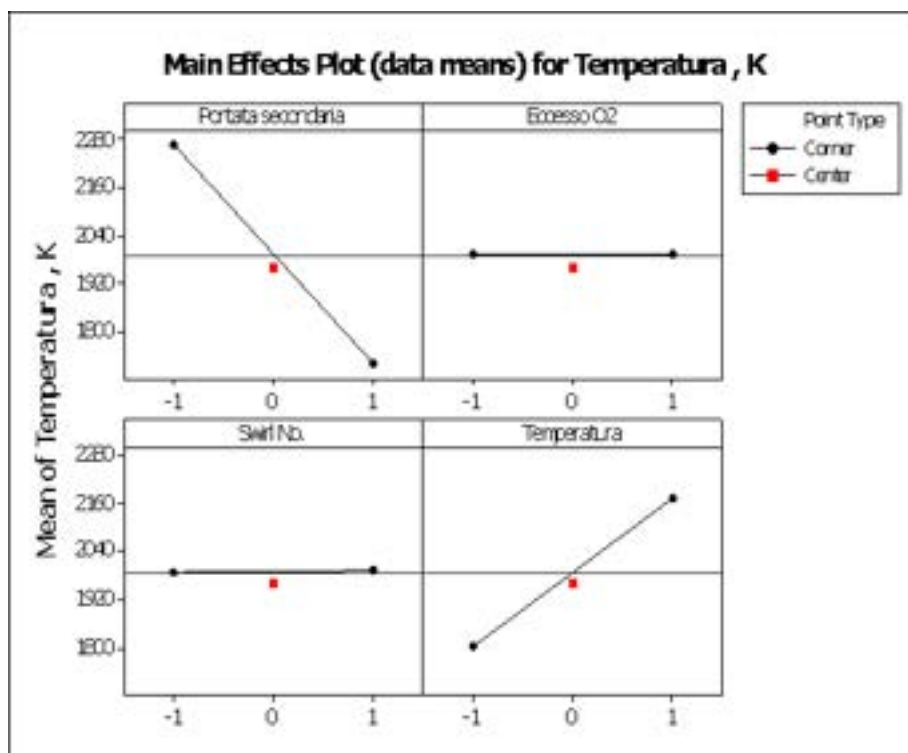


(a) Diagramma di Pareto

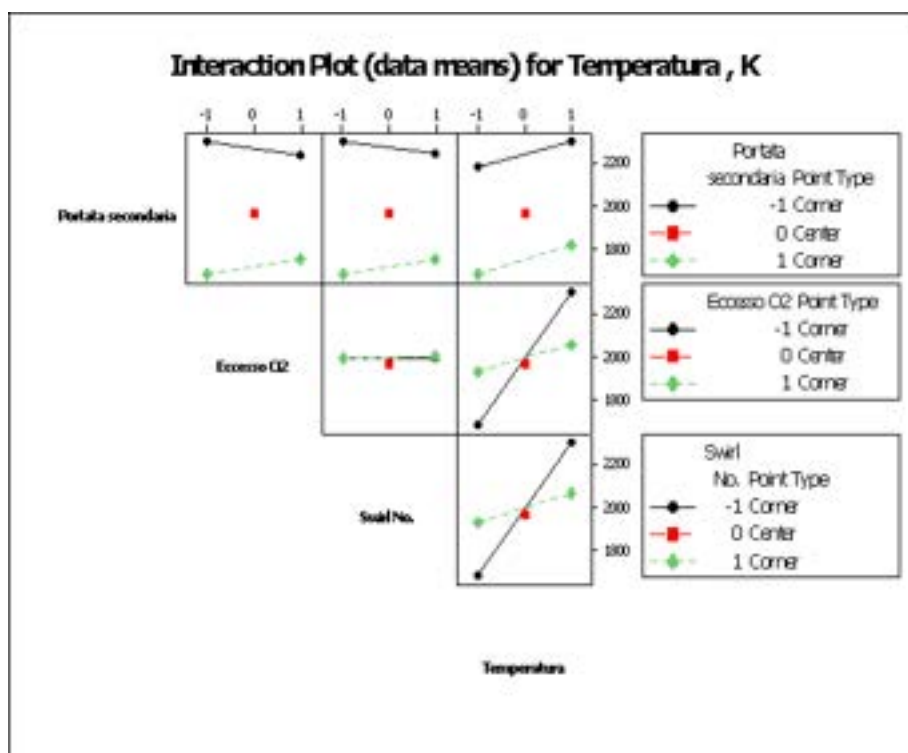


(b) Distribuzione normale

Figura 5.2: Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per le emissioni specifiche di NO

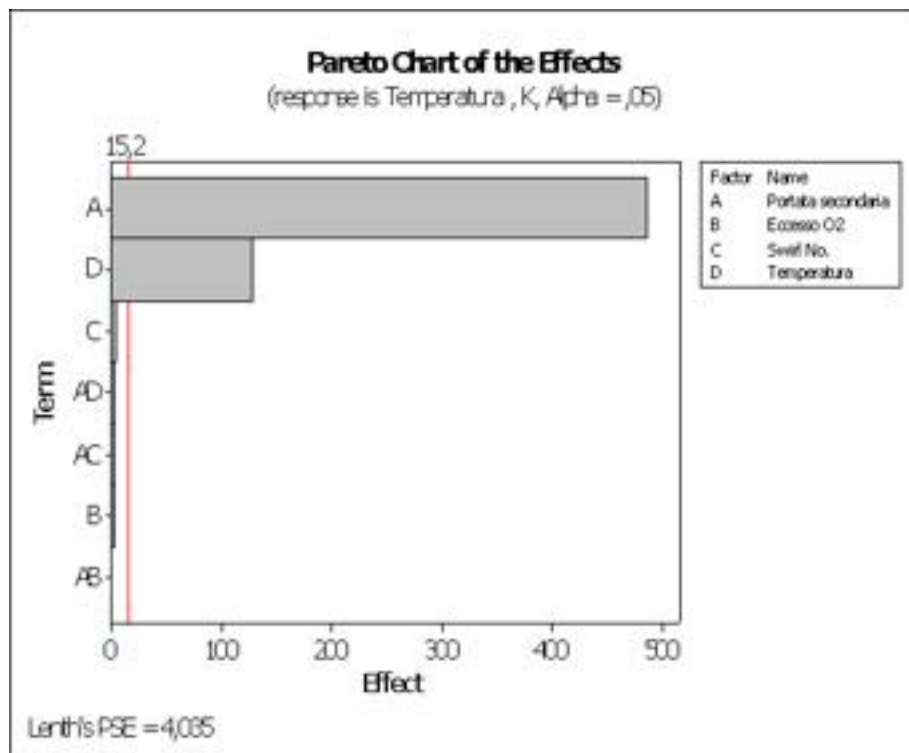


(a) Effetto dei singoli fattori

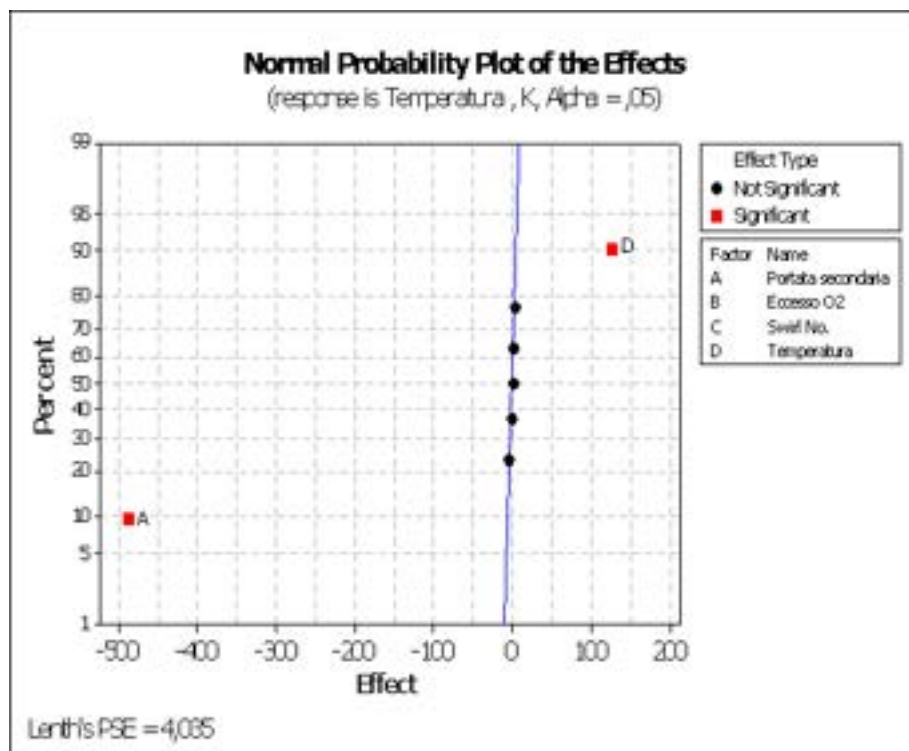


(b) Interazione tra i fattori

Figura 5.3: Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per la temperatura di uscita dalla fornace

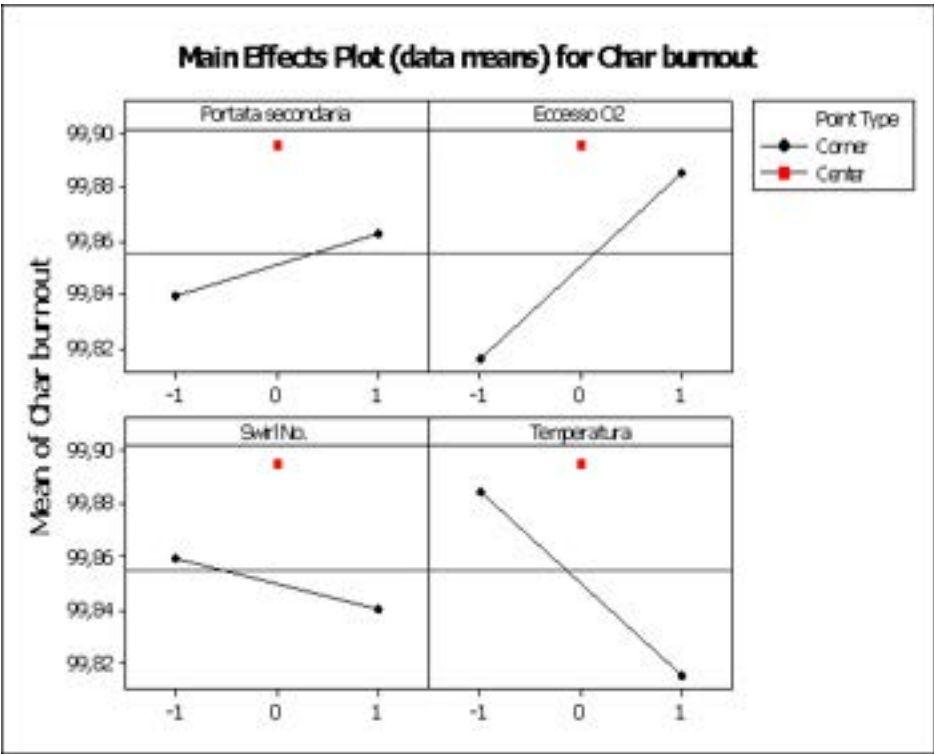


(a) Diagramma di Pareto

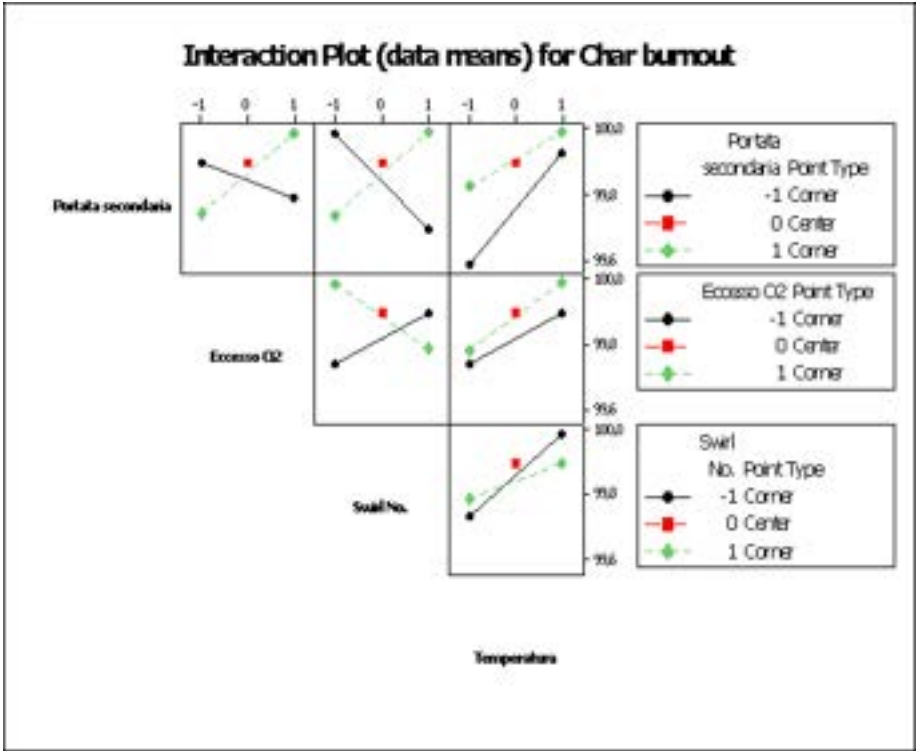


(b) Distribuzione normale

Figura 5.4: Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per la temperatura di uscita dalla fornace



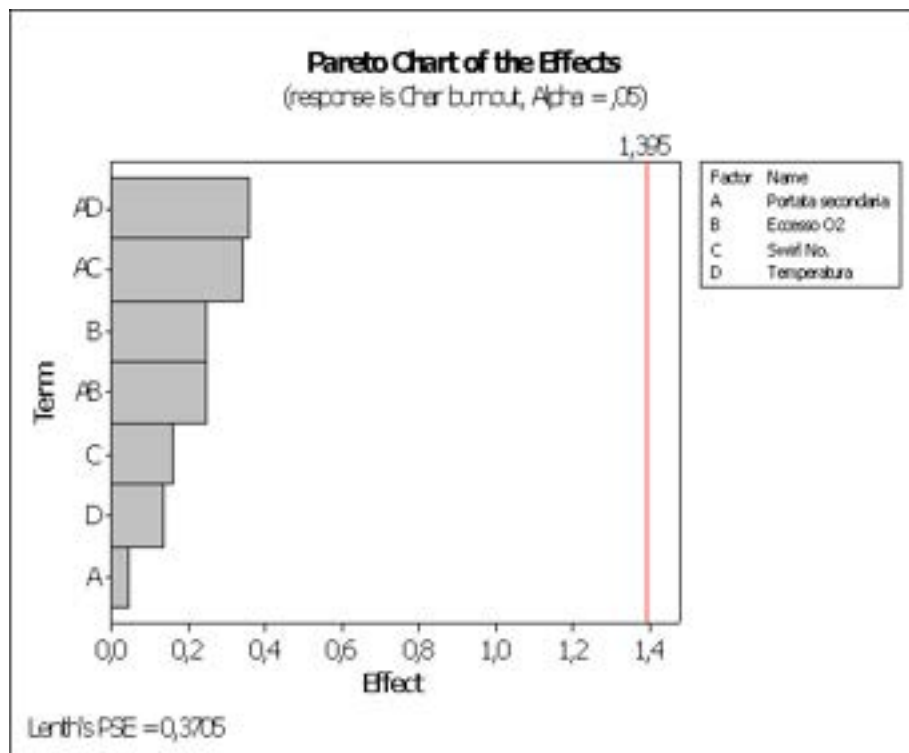
(a) Effetto dei singoli fattori



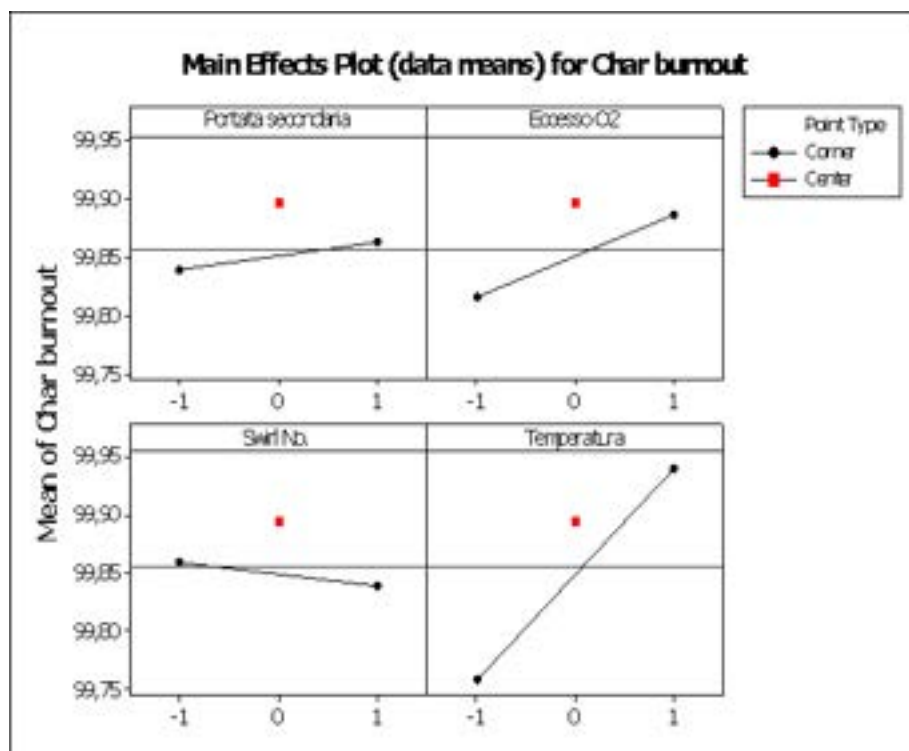
(b) Interazione tra i fattori

Figura 5.5: Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per le emissioni specifiche di charburnout

O₂ all'uscita della fornace



(a) Diagramma di Pareto



(b) Distribuzione normale

Figura 5.6: Risultati dell'analisi fattoriale frazionaria per le emissioni specifiche di charburnout

Capitolo 6

Conclusioni e sviluppi futuri del lavoro

Nel corso del progetto di ricerca “Sviluppo e validazione di modellistica di processi di gassificazione e combustione con ricircolo dei prodotti in diverse tipologie di reattori” sono stati sviluppati due modelli CFD per la simulazione della combustione e gassificazione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico.

Nel primo approccio (EDM-single rate) l'accoppiamento tra le reazioni chimiche omogenee e il flusso gassoso turbolento è realizzato attraverso il modello EDM, basato sull'ipotesi di reazioni chimiche infinitamente veloci rispetto al miscelamento turbolento dei reagenti. La volatilizzazione è definita attraverso un modello pseudocinetico di tipo empirico ad una velocità. Questa tipologia di modelli richiede di essere calibrato in base a dati sperimentali relativi alla tipologia di carbone utilizzato e alle condizioni operative.

Nel secondo approccio (EDC-CPD) l'accoppiamento tra la chimica e la turbolenza è realizzato attraverso il modello EDC, in grado di tenere conto di meccanismi cinetici complessi. La volatilizzazione è definita attraverso il modello CPD (Chemical Percolation Model). Questo modello fenomenologico si basa sulla caratterizzazione molecolare della struttura del carbone, e permette di effettuare stime molto precise della velocità di volatilizzazione e della composizione dei volatili, partendo dall'analisi NMR della struttura del carbone.

I modelli sono stati quindi verificati e validati attraverso un test-case sperimentali disponibile in letteratura, relativo alla combustione del polverino di carbone in aria, non essendo al momento disponibili test-case relativi all'ossicombustione del carbone. Il modello EDC-CPD presenta una migliore aderenza ai dati sperimentali rispetto al modello EDM-single rate. Infatti quest'ultimo tende a sovrastimare la velocità delle reazioni chimiche, producendo una temperatura di fiamma notevolmente superiore rispetto a quella misurata. Per questo motivo il modello EDC-CPD risulta maggiormente adatto per la simulazione dei complessi fenomeni termo-chimici alla base della combustione del carbone, nonostante le maggiori risorse di calcolo richieste e la maggiore complessità numeriche.

Entrambi gli approcci presentano dei problemi legati alla modellazione della turbolenza. Il modello $k-\varepsilon$ utilizzato per la chiusura delle equazioni RANS risulta infatti non soddisfacente per la modellazione dei flussi assialsimmetrici con swirl. È quindi necessario valutare l'utilizzo di modelli di turbolenza $k-\varepsilon$ evoluti, o qualora non fosse sufficiente l'utilizzo di modelli Reynolds Stress (RSM), che prescindono dall'ipotesi di Boussinesq. Lo studio del modello di turbolenza maggiormente adatto al problema può essere svolto per semplicità considerando un cosiddetto "flusso freddo", in assenza di reazioni chimiche e di fase solida.

Il modello EDC-CPD è quindi utilizzato per la simulazione della ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico. Le simulazioni sono svolte partendo dalla geometria e dalle condizioni operative considerate in precedenza per la validazione del modello, sostituendo l'aria secondaria con una miscela composta da O_2 e CO_2 . I gas di scarico sono considerati per semplicità costituiti da CO_2 pura, poiché si suppone che i gas siano ricircolati a valle della separazione dell'acqua per condensazione. Sono state considerate due differenti miscele di O_2 - CO_2 per sostituire l'aria secondaria, conservando in entrambi i casi l'eccesso di O_2 del caso originale. Nel primo caso si mantiene costante la portata molare e quindi la velocità del flusso secondario, in modo tale da mantenere inalterata la fluido-dinamica della fiamma. La temperatura di fiamma tende quindi a diminuire a causa del maggiore calore specifico della CO_2 rispetto a N_2 . Nel secondo caso si mantiene costante la portata massica del flusso secondario, modificando la sua velocità di ingresso e quindi la fluidodinamica della fiamma. Questo caso è caratterizzato da temperature di fiamma simili rispetto alla combustione con aria, ma da un'efficienza inferiore del processo di combustione.

L'ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas combusti è stata ulteriormente approfondita attraverso un'analisi parametrica svolta con il metodo della progettazione degli esperimenti (DOE). In particolare sono stati considerati quattro fattori (portata, temperatura, eccesso di O_2 e umero di swirl del flusso secondario). Per limitare il numero di prove da eseguire si considera un piano fattoriale frazionario. Dall'analisi svolta risulta che la portata del flusso secondario è il fattore predominante, poiché influisce direttamente sulla temperatura di fiamma, controllando la diluizione del combustibile nel comburente, e quindi lo svolgimento complessivo dei fenomeni chimico-fisici considerati. Risulta quindi consigliato approfondire il comportamento degli altri fattori, indipendentemente alla portata del flusso secondario.

L'ossicombustione del polverino di carbone con ricircolo dei gas di scarico richiede quindi la riprogettazione del bruciatore, in modo tale da adattarlo alle caratteristiche fisiche del comburente che risultano radicalmente differenti da quelle dell'aria atmosferica.

Bibliografia

- [1] A Eaton, L Smoot, S Hill, and C Eatough. Components, formulations, solutions, evaluation, and application of comprehensive combustion models. *Progress in Energy and Combustion Science*, Jan 1999.
- [2] A.F Peters and R Weber. Mathematical Modeling of a 2.4 MW Swirling Pulverized Coal Flame. *Combustion Science and Technology*, 122(1-6):131–182, Jan 1997. doi: info:doi/10.1080/00102209708935608.
- [3] RK Hanson and S. Salimian. Survey of rate constants in H/N/O systems. *Combustion chemistry*, page 361, 1984.
- [4] D Genetti, T Fletcher, and R Pugmire. Development and application of a correlation of ^{13}C NMR chemical structural analyses of coal based on elemental Composition and Volatile Matter content. *Energy and Fuels*, 13(1):60–68, Jan 1999.
- [5] E Croiset and K Thambimuthu. NO_x and SO_2 emissions from O_2/CO_2 recycle coal combustion. *Fuel*, 80(14):2117–2121, Jan 2001.
- [6] E Chui, M Douglas, and Y Tan. Modeling of oxy-fuel combustion for a western Canadian sub-bituminous coal. *Fuel*, 82(10):1201–1210, Jan 2003.
- [7] E Chui, A Majeski, M Douglas, and Y Tan. Numerical investigation of oxy-coal combustion to evaluate burner and combustor design concepts. *Energy*, 29(9-10):1285–1296, Jan 2004.
- [8] D Toporov, P Bocian, P Heil, and A Kellermann. Detailed investigation of a pulverized fuel swirl flame in CO_2/O_2 atmosphere. *Combustion and Flame*, 155(4):605–618, Jan 2008.
- [9] P Heil, D Toporov, H Stadler, S Tschunko, M Förster, and R Kneer. Development of an oxycoal swirl burner operating at low O_2 concentrations. *Fuel*, 2009.
- [10] T Nozaki, S Takano, T Kiga, K Omata, and N Kimura. Analysis of the flame formed during oxidation of pulverized coal by an $\text{O}_2\text{-CO}_2$ mixture. *Energy(Oxford)*, 22(2-3):199–205, Jan 1997.

- [11] H Liu and K Okazaki. Simultaneous easy CO₂ recovery and drastic reduction of SO₂ and NO_x in O₂/CO₂ coal combustion with heat recirculation. *Fuel*, Jan 2003.
- [12] H Liu, R Zailani, and BM Gibbs. Pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures with NO_x recycle. *Fuel*, 84(16):2109–2115, 2005.
- [13] H Liu, R Zailani, and B Gibbs. Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂. *Fuel*, Jan 2005.
- [14] BE Launder and DB Spalding. Lectures in Mathematical Models of Turbulence. page 176, Jan 1979.
- [15] B Launder and D Spalding. The numerical computation of turbulent flows. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, Jan 1990.
- [16] B Magnussen and B Hjertager. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. *Symposium (International) on Combustion*, 16(1):719–729, Jan 1977. doi: 10.1016/S0082-0784(77)80366-4.
- [17] B Magnussen. Modeling of NO_x and soot formation by the Eddy Dissipation Concept. *Int. Flame Research Foundation*, Jan 1989.
- [18] S Pope. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation. *Combustion Theory and Modelling*, Jan 1997.
- [19] Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, Thomas C. Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William, Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin. GRI Mech.
- [20] S. A Morsi and A. J Alexander. An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems. *J. Fluid Mech.*, 55(02):193, Sep 1972. doi: 10.1017/S0022112072001806.
- [21] C Crowe, D Stock, and M Sharma. The particle-source-in cell/PSI-CELL/model for gas-droplet flows. *ASME Journal of Fluid Engineering*, 99: 325–332, Jan 1977.
- [22] S Badzioch and P Hawksley. Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, Jan 1970.
- [23] H Kobayashi, J B Howard, and A F Sarofim. Coal devolatilization at high temperatures. *Symposium (International) on Combustion*, 16(1):411–425, 1977. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784\(77\)80341-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0082-0784(77)80341-X).
- [24] S Niksa and AR Kerstein. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. formulation. *Energy & Fuels*, 5(5):647–665, 1991.

- [25] S Niksa. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 2. impact of operating conditions. *Energy & Fuels*, 5(5):665–673, 1991.
- [26] S Niksa. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 3. modeling the behavior of various coals. *Energy & Fuels*, 5(5):673–683, 1991.
- [27] S Niksa. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 4. predicting ultimate yields from ultimate analyses alone. *Energy & Fuels*, 8(3):659–670, 1994.
- [28] S Niksa. FLASHCHAIN Theory for Rapid Coal Devolatilization Kinetics. 5. Interpreting Rates of Devolatilization for Various Coal Types and Operating Conditions. *Energy & Fuels*, 8(3):671–679, 1994.
- [29] D Grant, R Pugmire, T Fletcher, and A Kerstein. Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics. *Energy & Fuels*, 3(2):175–186, Jan 1989.
- [30] TH Fletcher, AR Kerstein, RJ Pugmire, and DM Grant. Chemical percolation model for devolatilization. 2. temperature and heating rate effects on product yields. *Energy & Fuels*, 4(1):54–60, 1990.
- [31] TH Fletcher, AR Kerstein, RJ Pugmire, MS Solum, and DM Grant. Chemical percolation model for devolatilization. 3. Direct use of carbon-13 NMR data to predict effects of coal type. *Energy & Fuels*, 6(4):414–431, 1992.
- [32] P Solomon, M Serio, G Despande, and E Kroo. Cross-linking reactions during coal conversion. *Energy & Fuels*, Jan 1990. Scaricare l'articolo completo.
- [33] G. Cau and D. Cocco. *L'impatto ambientale dei sistemi energetici*. 2 edition, 2002. ISBN 9788886281683.
- [34] S Hill and L Douglas Smoot. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(4-6):417–458, Jan 2000.
- [35] Y Zeldovich, D Frank-Kamenetskii, and P Sadovnikov. Oxidation of nitrogen in combustion. *Publ. House of the Acad of Sciences of USSR*, Jan 1947.
- [36] T Houser, M Hull, R Alway, and T Biftu. Kinetics of formation of HCN during pyridine pyrolysis. *International Journal of Chemical Kinetics*, 12(8):569–574, Jan 1980.
- [37] J Levy. NO/char reactions at pulverized coal flame conditions. *Symposium (International) on Combustion*, 18(1):111–120, Jan 1981. doi: 10.1016/S0082-0784(81)80016-1.

-
- [38] G Desoete. Overall reaction rates of NO and N₂ formation from fuel nitrogen. *Symposium (International) on Combustion*, 15(1):1093–1102, Jan 1975. doi: 10.1016/S0082-0784(75)80374-2.
- [39] C. Fenimore. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *Symposium (International) on Combustion*, 13(1):373–380, 1971. ISSN 00820784.
- [40] P Cheng. Two-dimensional radiating gas flow by a moment method. *AIAA Journal*, 2(9):1662–1664, Jan 1964.
- [41] H.C. Van De Hulst. *Light scattering by small particles*. 1981.
- [42] S Patankar and D Spalding. A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 15(10):1787–1806, 1972.
- [43] VVAA. Fluent 6.3 User’s Guide, 2006.
- [44] R. Weber, J. Dugué, A. Sayre, and B. Visser. Measurements and Computations of Quarl Zone Fluid Flow and Chemistry of Swirling Pulverized Coal Flames . Technical Report Doc. No. F36/y/20, IFRF, 1992.
- [45] Chris Higman and Maarten van der Burgt. *Gasification*. Gulf Professional Publishing, 2003.
- [46] B Launder and B Sharma. Application of the energy-dissipation model of turbulence to the calculation of flow near a spinning disc. *Letters in Heat and Mass Transfer*, 1:131–137, Jan 1974.
- [47] JC Chen, C Castagnoli, and S Niksa. Coal devolatilization during rapid transient heating. 2. Secondary pyrolysis. *Energy & Fuels*, 6(3):264–271, 1992.
- [48] P. Kim, J. *Numerical Modelling of MILD Combustion*. PhD thesis, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart, 2008.
- [49] WP Jones and RP Lindstedt. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*, 73(3):233–250, Jan 1988.
- [50] H Hottel, G Williams, N Nerheim, and G Schneider. Kinetic studies in stirred reactors: combustion of carbon monoxide and pro-pane. *Tenth Symposium (International) on Combustion*, Jan 1965.
- [51] B Peters. Measurements and application of a discrete particle model (dpm) to simulate combustion of a packed *Combustion and Flame*, Jan 2002.

-
- [52] R Weber, BM Visser, and F Boysan. Assessment of turbulence modeling for engineering prediction of swirling vortices in the near burner zone. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 11(3):225–235, 1990.
- [53] IR Gran and BF Magnussen. A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame .2. influence of combustion modeling and finite-rate chemistry. *Combust Sci Technol*, 119(1-6):191–217, Jan 1996.
- [54] D.C. Montgomery. *Design and Analysis of Experiments*. 2004.