



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Approccio CFD avanzato per la simulazione dei processi di  
gassificazione del polverino di carbone a letto trascinato

*M. Vascellari, G. Cau*



APPROCCIO CFD AVANZATO PER LA SIMULAZIONE DEI PROCESSI DI GASSIFICAZIONE DEL  
POLVERINO DI CARBONE A LETTO TRASCINATO

Michele Vascellari, Giorgio Cau, Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria  
Meccanica

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA



# Indice

<b>Indice</b>	<b>i</b>
<b>Elenco delle figure</b>	<b>iii</b>
<b>Elenco delle tabelle</b>	<b>v</b>
<b>1 Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2 Modellazione della gassificazione del carbone</b>	<b>3</b>
1 Modellazione della fase gassosa . . . . .	5
1.1 Equazioni del moto per la fase gassosa . . . . .	5
1.2 Cinetica chimica . . . . .	7
1.3 Modellazione della turbolenza . . . . .	8
1.4 Interazione turbolenza-chimica . . . . .	11
1.5 Meccanismi cinetici . . . . .	13
2 Modellazione della fase solida discreta . . . . .	14
2.1 Approccio Lagrangiano . . . . .	15
3 Interazioni tra la fase solida e la fase gassosa . . . . .	16
3.1 Devolatilizzazione . . . . .	16
3.2 Reazioni eterogenee . . . . .	19
<b>3 Simulazione di un gassificatore a letto trascinato con slurry</b>	<b>21</b>
1 Geometria e condizioni di funzionamento . . . . .	21
2 Griglia di calcolo . . . . .	22
3 Risultati simulazioni CFD . . . . .	23
3.1 Velocità . . . . .	24
3.2 Temperatura . . . . .	24
3.3 Specie chimiche . . . . .	25
<b>4 Conclusioni</b>	<b>37</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>39</b>



# Elenco delle figure

2.1	Principali meccanismi chimico-fisici in un processo di combustione del polverino del carbone [1] . . . . .	4
3.1	Geometria del gassificatore sperimentale installato presso i laboratori del KIER [2] . . . . .	22
3.2	Mesh 2D del gassificatore KIER . . . . .	25
3.3	Velocità assiale calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore . . . . .	28
3.4	Temperatura calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore . . . . .	29
3.5	Concentrazione di $O_2$ in frazione molare calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore	30
3.6	Concentrazione di $CO$ in frazione molare calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore	31
3.7	Concentrazione di $CO_2$ in frazione molare calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore	32
3.8	Concentrazione di $H_2$ in frazione molare calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore	33
3.9	Concentrazione di $H_2O$ in frazione molare calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore	34
3.10	Composizione del syngas all'uscita del gassificatore . . . . .	35



# Elenco delle tabelle

2.1	Parametri utilizzati per i modelli di turbolenza standard e RNG $k-\varepsilon$ .	11
2.2	Velocità di reazione delle Eq. 2.45-2.48 [3] . . . . .	14
3.1	Dimensioni del gassificatore sperimentale KIER [2] (in mm) . . . . .	21
3.2	Analisi elementare e immediata del carbone Illinois . . . . .	23
3.3	Parametri utilizzati per il modello CPD [4] . . . . .	23
3.4	Composizione dei volatili predetta dal modello CPD . . . . .	24



# Capitolo 1

## Introduzione

La gassificazione del carbone è una tecnologia emergente, che permette di convertire un combustibile carbonaceo, come carbone, petrolio, biomasse in un gas di sintesi costituito principalmente di monossido di carbonio e idrogeno, attraverso la reazione del combustibile grezzo con degli agenti gassificanti, costituiti principalmente da ossigeno e acqua. La gassificazione dei combustibili fossili è correntemente utilizzata su scala industriale per generare elettricità o per produrre combustibili sintetici.

In questo lavoro è stato sviluppato un approccio CFD avanzato per la gassificazione a letto trascinato del polverino di carbone. Esso è in grado di tenere conto in maniera dettagliata delle principali interazioni tra il carbone e gli agenti gassificanti (essiccamento, devolatilizzazione e reazioni superficiali del char) e di descrivere dettagliatamente le interazioni tra il flusso gassoso turbolento e le reazioni chimiche nella fase gassosa.

In particolare, è stata studiata attentamente l'influenza del meccanismo cinetico, considerando due meccanismi cinetici, uno globale, che tiene conto solo delle principali reazioni chimiche, e uno dettagliato in grado di tenere conto delle reazioni e delle specie chimiche intermedie. Nelle condizioni operative tipiche della gassificazione, le reazioni chimiche sono abbastanza lente, rispetto a quanto avviene per esempio durante la combustione, e quindi è importante poter prevedere in maniera dettagliata la cinetica chimica del processo. Per questo motivo, meccanismi cinetici globali, che danno ottimi risultati per la combustione, risultano insoddisfacenti nella simulazione della gassificazione, e risultano quindi necessari meccanismi cinetici più accurati.

L'approccio CFD sviluppato è stato quindi testato considerando la geometria di un gassificatore da laboratorio alimentato a slurry. In particolare, sono stati confrontati i risultati ottenuti considerando il meccanismo cinetico globale e quello dettagliato, in modo da evidenziare la necessità di tenere conto in maniera dettagliata della cinetica chimica del processo.



## Capitolo 2

# Modellazione della gassificazione del polverino di carbone a letto trascinato

La gassificazione del carbone è un processo termochimico dove la fase solida costituita dal carbone viene convertita principalmente in monossido di carbonio e idrogeno, attraverso le reazioni con degli agenti gassificanti costituiti generalmente da acqua e/o ossigeno. Il prodotto della gassificazione è un gas di sintesi, generalmente indicato come syngas. Il vantaggio della gassificazione è che il syngas prodotto è potenzialmente più efficiente dell'utilizzo diretto del combustibile solido. Infatti il syngas può essere bruciato direttamente per produrre energia, oppure utilizzato per la produzione di altri combustibili sintetici.

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 devolatizzare, 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 gassificazione del carbone, e i principali sotto-modelli rappresentativi dei fenomeni chimico-fisici che hanno luogo. 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 camera di combustione: flusso bifase gas-solido, turbolenza, interazioni tra carbone e gas (drag, scambio termico, essiccamento, devolatizzazione, 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

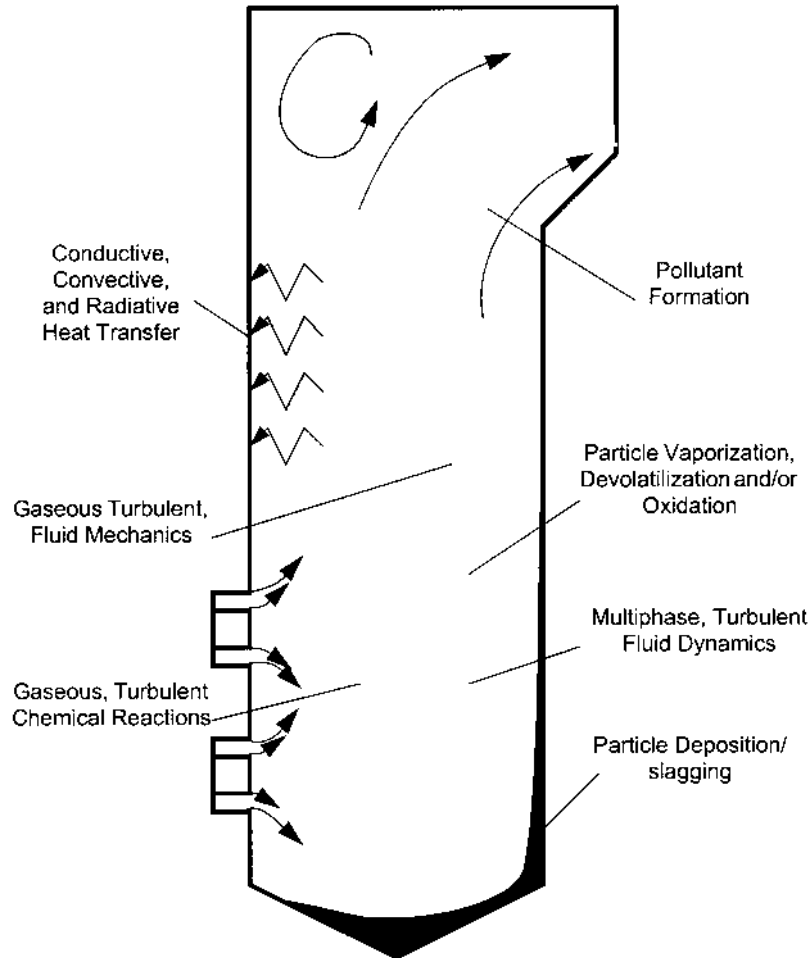


Fig. 1. Major physical and chemical mechanisms in a pulverized-coal combustion process.

**Figura 2.1:** Principali meccanismi chimico-fisici in un processo di combustione del carbone. Il flusso bifase gas-solido è descritto attraverso un approccio Euleriano-Lagrangiano in cui il moto della fase gassosa principale è descritto in un sistema di riferimento Euleriano, mentre il moto della fase solida è descritto in un sistema di riferimento Lagrangiano. In tale derivazione, tre leggi fondamentali della fisica sono utilizzate: (1) conservazione della massa; (2) la seconda legge di Newton; e (3) conservazione dell'energia.

These control volumes, or differential relationships for local points in space, are used to derive the equations of motion for the gas phase. 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:

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

where  $u_i$  are the velocity components in each of the  $x$  directions and  $S^m$  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 generated from a conservative 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 coordinate directions.

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

# 1 Modellazione della fase gassosa

La fase principale nel processo di gassificazione è costituita dal gas, che ha il compito di trasportare la fase secondaria, costituita dal carbone. Il gas viene definito come un mezzo continuo descritto dalle equazioni del moto in un sistema di riferimento Euleriano.

## 1.1 Equazioni del moto per la fase gassosa

Il flusso della fase gassosa è governato dalle equazioni della conservazione della massa, della quantità di moto, dell'energia e delle specie chimiche ottenute effettuando i rispettivi bilanci in un volume di fluido infinitesimo.

### 1.1.1 Conservazione della massa

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

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

dove  $S_\rho$  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  $\mu$  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  $\omega_i$  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 legghi le grandezze termodinamiche incognite. Considerando la legge dei gas ideali, si ha:

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

L'inverso del peso molecolare della miscela di gas è espresso come media pesata dell'inverso delle massa molecolari di ciascuna specie, considerando la frazione massica come peso:

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

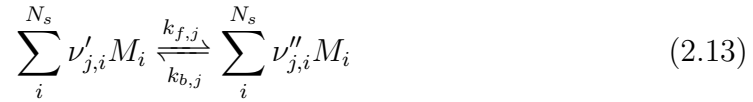
L'entalpia è espressa in funzione della temperatura, attraverso il calore specifico a pressione costante:

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

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:



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  $\Gamma$  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 avanti<sup>1</sup>.

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

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

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

Il termine dentro parentesi rappresenta la variazione 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  $\omega_i$ , che compare nell'Eq. 2.7, espresso in termini di massa, è dato dalla somma delle velocità di formazione per ciascuna reazione:

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

### 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  $\phi$ :

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

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

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

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:

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

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

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

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

Attraverso l'operazione di media secondo Favre, applicata alle equazioni di conservazione della massa, quantità di moto, energia e specie chimiche, compaiono dei termini aggiuntivi rispetto alla loro forma istantanea. Questi termini sono legati alla presenza di termini non lineari, che necessitano di essere definiti attraverso il modello di turbolenza per ottenere la chiusura delle equazioni mediate.

Nell'Eq. 2.27 il termine aggiuntivo è definito come tensore degli sforzi di Reynolds in analogia con il tensore degli sforzi tangenziale  $\mathbf{T}$ :

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

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, perché 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  $\mu_t$  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  $\mu_t$  è espressa come:

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

dove  $\varepsilon$  è la dissipazione dell'energia cinetica turbolenta  $k$ :

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

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

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

dove  $\sigma_\phi$  è il numero di Prandtl/Schmidt turbolento per la variabile  $\phi$ .

La classe di modelli di turbolenza maggiormente utilizzata nella chiusura delle equazioni RANS, e in modo particolare per i flussi chimicamente reattivi, è costituita dai modelli  $k$ - $\varepsilon$ . La viscosità turbolenta è calcolata in base all'energia cinetica turbolenta  $k$  e alla velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta  $\varepsilon$  attraverso l'equazione 2.33. I termini  $k$  e  $\varepsilon$  sono calcolati attraverso la soluzione delle loro equazioni di trasporto, definite in modo semi-empirico.

### 1.3.2 Modello di turbolenza RNG $k$ - $\varepsilon$

La formulazione più diffusa è utilizzata è quella di Launder and Spalding [5]. Essa però presenta una serie di problemi che ha portato a delle nuove formulazioni. Nel presente lavoro è stato utilizzato il modello RNG  $\kappa$ - $\varepsilon$  [6]. Esso è basato sulla teoria dei Gruppi di Re-Normalizzazione (Re-Normalization Group, RNG) applicata alle equazioni di Navier-Stokes, per tenere conto degli effetti delle più piccole scale di moto.

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{k})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{k} \tilde{\mathbf{U}}) = \nabla \cdot \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_t} \right) \nabla \tilde{k} \right] + P_k - \bar{\rho} \tilde{\varepsilon} \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{\varepsilon})}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\varepsilon} \tilde{\mathbf{U}}) = \nabla \cdot \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_t} \right) \nabla \tilde{\varepsilon} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\tilde{\varepsilon}}{k} P_k - C_{2\varepsilon}^* \bar{\rho} \frac{\tilde{\varepsilon}^2}{k} \quad (2.36)$$

Parametro	RNG	Standard
$C_\mu$	0.0845	0.09
$\sigma_k$	0.7194	1.0
$\sigma_\varepsilon$	0.7194	1.30
$C_{\varepsilon 1}$	1.42	1.44
$C_{\varepsilon 2}$	1.68	1.92
$\eta_0$	4.38	-
$\beta$	0.012	-

**Tabella 2.1:** Parametri utilizzati per i modelli di turbolenza standard e RNG  $k-\varepsilon$

Dove il termine  $C_{2\varepsilon}$  è appositamente modificato per tenere conto delle differenti scale di moto. Esso è espresso come:

$$C_{2\varepsilon}^* = C_{2\varepsilon} + \frac{C_\mu \nu^3 \cdot (1 - \eta/\eta_0)}{1 + \beta \eta^3} \quad (2.37)$$

Mentre:

$$\eta = S \frac{\tilde{k}}{\tilde{\varepsilon}} \quad (2.38)$$

$$S = (2\mathbf{S} \cdot \mathbf{S})^{\frac{1}{2}} \quad (2.39)$$

I valori dei parametri utilizzati dal modello RNG sono riportati in 2.1. I valori dei parametri sono tutti calcolati esplicitamente attraverso la procedura RNG, eccetto per il parametro  $\beta$ , ricavato in base ad osservazioni sperimentali. Accanto al valore utilizzato per il modello RNG è riportato il valore equivalente utilizzato dal modello standard  $k-\varepsilon$ .

## 1.4 Interazione turbolenza-chimica

Nell'equazione di trasporto delle specie chimiche (Eq. 2.7), compare il termine sorgente  $\omega_i$ , 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 ( $\tau_{mix}$ ), con la scala dei tempi per le reazioni chimiche ( $\tau_c$ ). 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 Eddy Dissipation Concept (EDC)

Il modello Eddy Dissipation Concept (EDC) di Magnussen [7] è una estensione del modello EDM [8], 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 ( $\tau^*$ ), definito attraverso le caratteristiche del flusso turbolento.

La dimensione delle *fine-scales* è definita dalla relazione:

$$\xi^* = C_\xi \left( \frac{\mu \varepsilon}{\rho k^2} i \right)^2 \quad (2.42)$$

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

$$\tau^* = C_\tau \left( \frac{\mu}{\rho \varepsilon} \right)^2 \quad (2.43)$$

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

$$\tilde{\omega}_i = \frac{\bar{\rho} (\xi^*)^2}{\tau^* [1 - (\xi^*)^2]} (Y_i^* - Y_i) \quad (2.44)$$

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

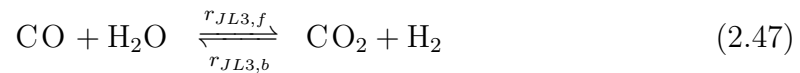
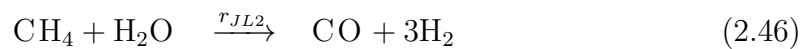
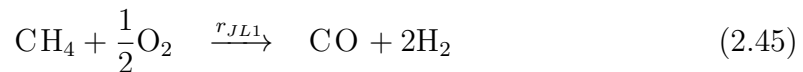
Il calcolo delle reazioni nelle *fine scales* è generalmente svolto attraverso l'algoritmo ISAT di Pope [9], che permette di velocizzare il calcolo della cinetica chimica. Il modello EDC permette di tenere conto di meccanismi cinetici complessi. La complessità dei meccanismi cinetici è però limitata 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 [10] 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.

## 1.5 Meccanismi cinetici

Nel presente lavoro sono stati considerati due meccanismi cinetici per tenere conto delle reazioni chimiche che hanno luogo nella fase gassosa: il meccanismo semplificato di Jones e Lindstedt e il meccanismo avanzato DRM.

### 1.5.1 Meccanismo di Jones e Lindstedt

Jones and Lindstedt [3] hanno sviluppato un meccanismo cinetico globale per la combustione del metano. Esso è stato ampiamente utilizzato per la simulazione dei processi di combustione e gassificazione. È costituito da sei specie chimiche ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  e  $CH_4$ ) che reagiscono attraverso le seguenti quattro reazioni:



Il meccanismo di Jones and Lindstedt [3] fornisce ottimi risultati quando la velocità delle reazioni è molto elevata, e quindi la presenza di specie chimiche intermedie è molto bassa. Infatti è stato utilizzato estesamente per processi di combustione, dove la chimica è molto veloce. Nella gassificazione dove si hanno velocità di reazione generalmente più basse tende a dare risultati non soddisfacenti, perché incapace di tenere conto delle reazioni chimiche intermedie, che producono specie chimiche secondarie, le quali hanno un'importanza maggiore durante la gassificazione.

**Tabella 2.2:** Velocità di reazione delle Eq. 2.45-2.48 [3]

	Reazione, kmol/s · m <sup>3</sup>	$A_{rj}$	$E_{rj}/R$ , K
JL1	$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = A_{r4} \cdot \exp(-E_{r3}/RT_g) [\text{CH}_4]^{0.5} [\text{O}_2]^{1.25}$	$4.4 \cdot 10^{11}$	15098
JL2	$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = A_{r5} \cdot \exp(-E_{r4}/RT_g) [\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]$	$3.1 \cdot 10^8$	15098
JL3	$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = A_{r6} \cdot \exp(-E_{r5}/RT_g) [\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]$	$2.75 \cdot 10^{11}$	10065
JL4	$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = A_{r7} \cdot \exp(-E_{r6}/RT_g) \frac{[\text{H}_2]^{0.5} [\text{O}_2]^{2.25}}{[\text{H}_2\text{O}]}$	$2.5 \cdot 10^{16}$	20131

Tuttavia si è scelto di utilizzare lo stesso il meccanismo di Jones and Lindstedt [3] poiché è stato ampiamente utilizzato in letteratura anche per la gassificazione, sia per la sua semplicità che permette di ottenere facilmente delle soluzioni in combinazione con il modello EDC.

### 1.5.2 Meccanismo DRM

Il meccanismo cinetico DRM (Direct Reduced Mechanism) [11] è stato derivato direttamente dal meccanismo GRI-Mech [10], con l'obiettivo di individuare un set più piccolo di reazioni per riprodurre fedelmente le principali caratteristiche della combustione a partire dal meccanismo completo GRI-Mech, realizzando un meccanismo altrettanto dettagliato anche se con un numero inferiore di reazioni.

Sono stati realizzati due set di reazioni, uno con 19 specie chimiche e uno con 22. Nel presente lavoro si è utilizzato il meccanismo con 22 specie chimiche, che reagiscono secondo 106 reazioni chimiche.

L'utilizzo di un meccanismo cinetico così complesso in combinazione con il modello EDC comporta uno sforzo computazionale notevole. Tuttavia esso permette di tenere conto in maniera dettagliata delle reazioni chimiche nella simulazione dei processi di gassificazione, poiché permette di tenere conto della formazione di specie chimiche intermedie attraverso delle reazioni secondarie, dando risultati più accurati rispetto all'utilizzo di meccanismi globali come quello di Jones and Lindstedt [3].

## 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:

$$\frac{d\mathbf{U}_p}{dt} = F_D (\mathbf{U} - \mathbf{U}_p) + \mathbf{g} \frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} \quad (2.49)$$

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

$$F_D = \frac{18\mu C_D Re}{\rho_p d_p^2 24} \quad (2.50)$$

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

$$Re = \frac{\rho d_p |\mathbf{U}_p - \mathbf{U}|}{\mu} \quad (2.51)$$

Il coefficiente di drag  $C_D$  è modellato attraverso le relazioni definite da Morsi and Alexander [12] 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 devolatilizzazione e le reazioni eterogenee. La variazione della massa della singola particella è definita attraverso la seguente relazione:

$$\frac{dm_p}{dt} = -(R_{dry} + R_{vol} + R_{hx}) \quad (2.52)$$

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

$$m_p c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} = h_p A_p (T - T_p) + \varepsilon_p A_p \sigma (\Theta_R^4 - T_p^4) + R_{dry} h_{dry} - f_{hx} R_{hx} H_r \quad (2.53)$$

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,  $\sigma$  la costante di Stefan-Boltzmann e  $\Theta_R$  la temperatura di radiazione equivalente della fase gassosa.

La presenza delle particelle solide influenza a sua 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 [13].

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 alle conversione termochimica del carbone, in particolare devolatilizzazione e reazioni eterogenee.

#### 3.1 Devolatilizzazione

Una volta evaporata l'acqua presente nel carbone (essiccamento), inizia la fase di devolatilizzazione, caratterizzata dal rilascio nella fase gassosa di idrocarburi pesanti (TAR) e leggeri e altri gas (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e altri). La materia volatile rilasciata reagisce con il gas circostante. Il modello di devolatilizzazione deve essere in grado di predire correttamente la velocità con cui avviene e la sua composizione chimica.

La devolatilizzazione 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'analisi<sup>2</sup>.

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

Esistono due tipologie di modelli di devolatilizzazione [1]. Il primo consiste nel definire delle velocità per la reazione di devolatilizzazione (Eq. 2.54) attraverso un approccio empirico, definendo una legge di tipo cinetico. Questi modelli [14, 15] devono essere di essere calibrati in base alle condizioni operative e alla tipologia di carbone.

La seconda tipologia di modelli di devolatilizzazione 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 devolatilizzazione 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 [16, 17, 18, 19, 20], il modello CPD [21, 22, 4] e il modello FG-DVC [23].

Nel presente lavoro la velocità di devolatilizzazione e la composizione dei volatili sono calcolate attraverso il modello CPD.

### 3.1.1 Il modello Chemical Percolation Devolatilization (CPD)

Nel presente lavoro si è considerato il modello CPD (Chemical Percolation Devolatilization) [21, 22, 4] per effettuare stime dettagliate della devolatilizzazione. La scelta è ricaduta sul modello CPD in quanto è disponibile liberamente una implementazione in linguaggio Fortran ed è implementato nel codice CFD Fluent<sup>TM3</sup>.

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 <sup>13</sup>C NMR: la massa molecolare media dei composti aromatici, la massa molecolare media delle catene laterali, il

---

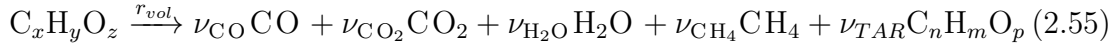
<sup>3</sup>L'implementazione in Fluent<sup>TM</sup> del modello CPD permette solamente il calcolo della velocità di devolatilizzazione.

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 disponibili<sup>4</sup> è stata sviluppata una correlazione tra le grandezze dell'analisi elementare e immediata con le grandezze relative all'analisi NMR [24]. In questo modo è possibile utilizzare il modello CPD utilizzando semplicemente dati relativi all'analisi elementare e immediata.

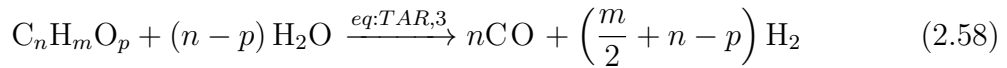
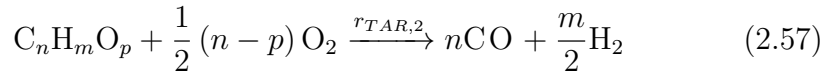
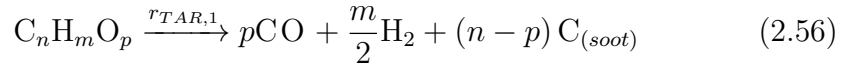
### 3.1.2 Pirolisi secondaria

Nel codice Fluent<sup>TM</sup> l'implementazione del modello CPD permette di tenere conto della produzione di solo una specie chimica dalla devolatilizzazione. Per questo motivo nel seguente approccio si considera una specie volatile equivalente  $C_x H_y O_z$ , che poi si dissocia nelle specie volatili predette dal modello CPD attraverso una pseudo-reazione infinitamente veloce, che ha luogo nella fase gassosa:

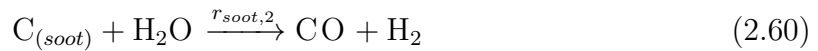


La composizione delle specie volatili, e quindi dei coefficienti stechiometrici della reazione definita dall'Eq. 2.55 sono definito attraverso il modello CPD.

Il TAR prodotto reagisce a sua volta secondo le reazioni di cracking, ossidazione e gassificazione.



A sua volta il soot ( $C_{(soot)}$ ) reagisce secondo le reazioni di ossidazione e gassificazione:



Dettagli sui meccanismi di cracking, ossidazione e gassificazione del TAR e del soot e sulle cinetica si possono trovare in [25, 26].

<sup>4</sup>Gli autori riportano questi valori per circa 30 tipologie di carbone.

### 3.2 Reazioni eterogenee

Il residuo fisso (*char*) rimanente alla fine del processo di devolatilizzazione 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:

$$R_{i,r} = k_r (p_{i,surf})^n = D_{0,i} (p_i - p_{i,surf}) \quad (2.61)$$

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  $n$ :

$$k_r = A_r T_p^{\beta_r} e^{\frac{E_r}{R_{gas} T_p}} \quad (2.62)$$

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

$$D_{0,i} = \frac{C_{1,i}}{d_p} \left[ \frac{T_p + T}{2} \right] \quad (2.63)$$

Dall'Eq. 2.61 è possibile eliminare la pressione parziale sulla superficie:

$$R_{i,r} = k_r \left( p_i - \frac{R_{i,r}}{D_{0,i}} \right)^n \quad (2.64)$$

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

$$R_{i,r} = p_i \frac{k_r D_{0,i}}{D_{0,i} + k_r} \quad (2.65)$$

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

$$\overline{R_{i,r}} = A_p \eta_r Y_i R_{i,r} = A_p \eta_r Y_i p_i \frac{k_r D_{0,i}}{D_{0,i} + k_r} \quad (2.66)$$

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



## Capitolo 3

# Simulazione di un gassificatore a letto trascinato con slurry

Il modello CFD sviluppato e descritto nel capitolo precedente è stato quindi applicato per la simulazione delle prestazioni di un gassificatore a letto trascinato alimentato a slurry. In particolar modo sono stati considerati entrambi i meccanismi di Jones and Lindstedt [3] e DRM [11].

### 1 Geometria e condizioni di funzionamento

Le simulazioni CFD del gassificatore a letto trascinato sono state svolte considerando la geometria del gassificatore sperimentale installato presso i laboratori del Korea Institute of Energy Research (KIER) [2]. La geometria e le dimensioni del gassificatore sperimentale sono riportati nella Fig. 3.1 e Tab. 3.1.

**Tabella 3.1:** Dimensioni del gassificatore sperimentale KIER [2] (in mm)

Gassificatore		Bruciatore			
Diametro	Lunghezza	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$D_4$
200	1000	60	13.28	12	3

Il gassificatore è alimentato con una miscela di polverino di carbone e acqua (slurry), che entra dal foro principale, mentre l'ossigeno entra dagli otto fori circostanti. Il bruciatore è progettato affinché l'ossigeno sia introdotto dai fori secondari con un angolo di  $15^\circ$ , in modo da impattare il getto centrale di slurry e favorire la sua suddivisione in gocce di dimensioni inferiori.

Il gassificatore è alimentato con una portata di 65.46 kilogram/h di slurry, costituito 40.58 kg/h di carbone di tipo Illinois, e con una portata di ossigeno, puro al 95% in volume, pari a 28.8 kg/h. Il gassificatore lavora alla sua pressione massima di esercizio, corrispondente a 28 bar.

expressed as the following equations [9]:

$$m'_w = -\pi d_p \text{Sh} D_\rho \ln\left(1 + \frac{m_{w,s} - m_{w,\infty}}{1 - m_{w,s}}\right), \quad (1)$$

$$m_{w,s} = -B_w \exp\left(\frac{-E_w}{RT_p}\right)$$

where  $m_{w,s}$  and  $m_{w,\infty}$  denote the moisture mass fraction of

### Simulazione di un gassificatore a letto trascinato con slurry

diffusion, gas film diffusion and chemical reaction considered. The following reactions are considered char-gas reactions in this model:

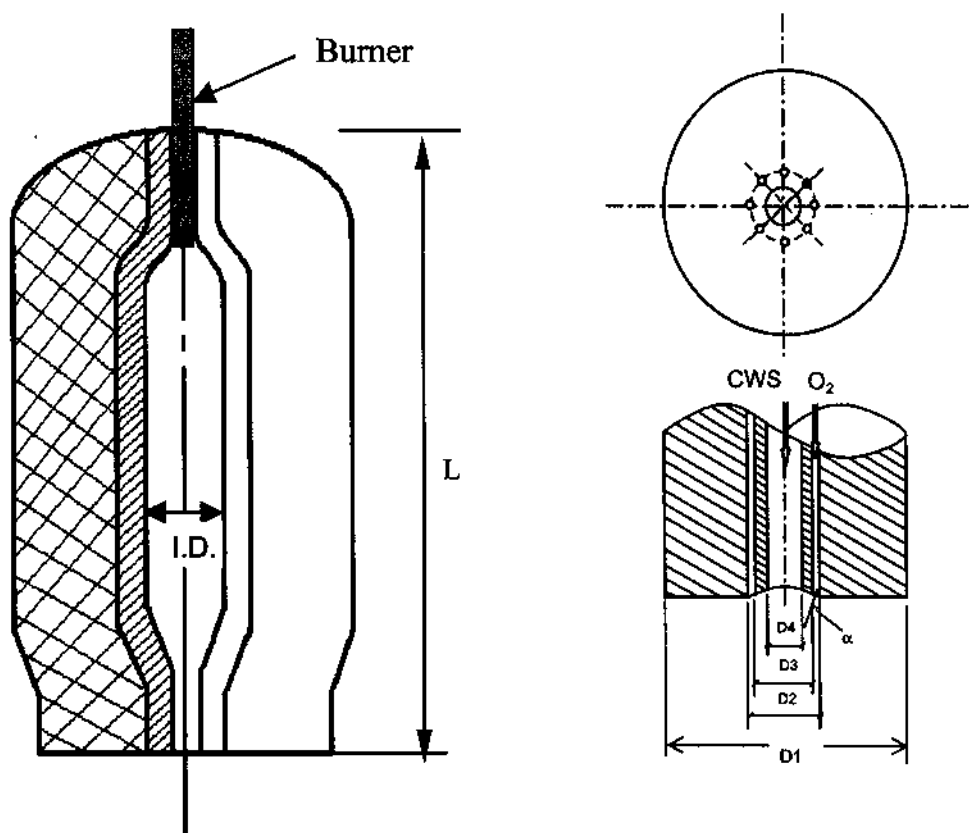
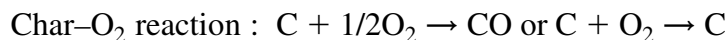


Fig. 3. Schematic diagram of the gasifier and detailed structure of the burner in KIER.

**Figura 3.1:** Geometria del gassificatore sperimentale installato presso i laboratori del KIER [2]

Il gassificatore è alimentato con un carbone di tipo Illinois#6, la cui composizione in termini di analisi elementare ed immediata è riportata in Tab. 3.2. I dati di input relativi al modello CPD del presente carbone sono disponibili in letteratura [4] e sono riportati di seguito in Tab. 3.3. Infine in Tab. 3.4 è riportata la composizione dei volatili in termini di gas leggeri e TAR calcolata attraverso il modello CPD, considerando un incremento della temperatura della particella di carbone pari a 1.625 K/ms.

Per le simulazioni si è considerato che le particelle di carbone seguano una distribuzione di Rosin-Rammler con diametro minimo di 10 μm, massimo di 110 μm e medio di 60 μm.

## 2 Griglia di calcolo

Il gassificatore KIER è stato modellato considerando una simmetria assiale. Gli otto fori di ingresso circolarziali, da cui entra l'ossigeno, sono stati modellati considerando una sezione di ingresso a forma di corona circolare, avente una sezione

**Tabella 3.2:** Analisi elementare e immediata del carbone Illinois

Analisi immediata	
Materia volatile	36.11
Carbonio fisso	43.11
Umido	11.83
Ceneri	8.93
Analisi elementare (% daf)	
C	78.41
H	5.22
O	10.90
N	1.49
S	0.82
LHV	31.74 · MJ/kg

**Tabella 3.3:** Parametri utilizzati per il modello CPD [4]

$M_\delta$	$M_{cl}$	$p_0$	$\sigma + 1$	$c_0$
27	316	0.63	5	0

equivalente a quella dei fori, in modo tale da conservare la stessa velocità di ingresso a parità di portata.

È stata svolta un'analisi di sensitività della griglia di calcolo, considerando tre griglie di differenti dimensioni, fino ad ottenere una soluzione indipendente dal numero di nodi. In particolare sono state considerate tre differenti griglie di calcolo costituite rispettivamente da 8046, 11682 e 19430 celle rettangolari, considerando un approccio multi-blocco per mantenere le celle della griglia il più regolare possibile.

La griglia costituita da 19430 celle è riportata in Fig. 3.2. Un maggiore addensamento di celle è stato prodotto nelle zone dove ha luogo il miscelamento tra i reagenti, come è possibile osservare nel particolare di Fig. 3.2(b). In prossimità delle pareti le celle sono state definite in modo da garantire valori di  $y^+$  prossimi a 30, come richiesto dall'approccio delle *wall function*.

### 3 Risultati simulazioni CFD

Sono state effettuate due simulazioni del gassificatore KIER, considerando i due differenti meccanismi cinetici descritti nel capitolo precedente, ovvero il meccanismo semplificato di Jones and Lindstedt [3], costituito da 4 reazioni e 7 specie chimiche, e il meccanismo DRM Kazakov and Frenklach [11] costituito da 106 reazioni e 22 specie chimiche. Di seguito i due meccanismi sono indicati rispettivamente come JL

**Tabella 3.4:** Composizione dei volatili predetta dal modello CPD

Composizione volatili, % daf	
Char	55.36
TAR	19.00
H <sub>2</sub> O	8.69
CO <sub>2</sub>	3.33
CH <sub>4</sub>	3.87
CO	5.00
other	4.74

e DRM. Nel seguito sono riportati i risultati relativi alle due simulazioni considerando la mesh più rifinita con 19430 celle. Per entrambe le simulazioni si considera che la soluzione sia arrivata a convergenza quando l'andamento della velocità assiale, temperatura e concentrazione di CO in un punto del dominio e all'uscita del gassificatore abbiano raggiunto un valore stabile.

### 3.1 Velocità

La Fig. 3.3(a) mostra la distribuzione della velocità assiale per le due simulazioni lungo una sezione assiale del gassificatore. Nella parte superiore è riportato la distribuzione per la simulazione svolta con il meccanismo JL e nella parte inferiore quella del meccanismo DRM. Nella Fig. 3.3(b) sono riportati i profili radiali della velocità assiale lungo quattro traverse radiali disposte rispettivamente a 0.1, 0.25, 0.5 e 1 m dal bruciatore.

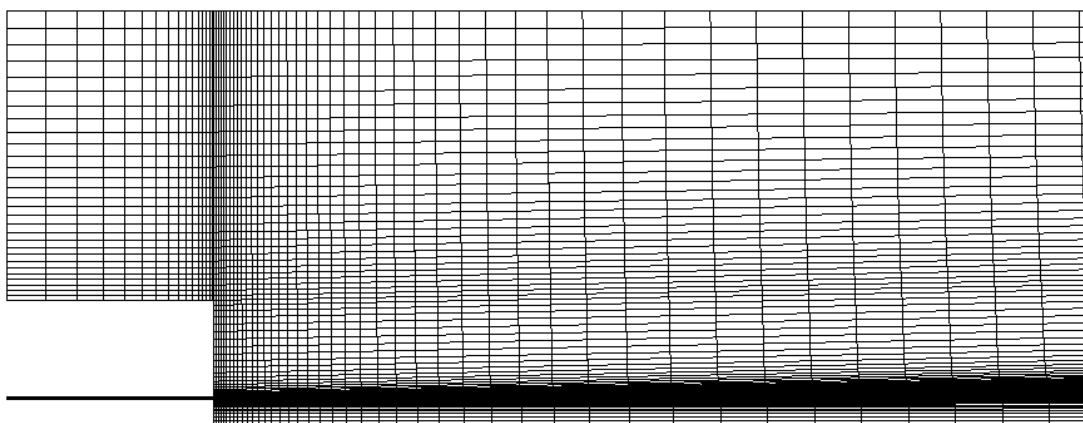
Dall'analisi delle due figure non si possono apprezzare sostanziali differenze tra le due simulazioni per quanto riguarda la velocità assiale. Il meccanismo JL tende a predire una velocità leggermente superiore, dovuta alla maggiore temperatura calcolata (vedi Fig. 3.4). Dalla distribuzione di velocità si può osservare la presenza di un getto circonferenziale ad elevata velocità legato all'ingresso dell'O<sub>2</sub> ad elevata velocità. Si può notare una zona di ricircolo nella parte centrale del bruciatore, che interagisce con l'ingresso dello slurry. È presente anche una zona di ricircolo esterna dovuta all'effetto del getto centrale.

### 3.2 Temperatura

La Fig. 3.4(a) mostra la distribuzione della temperatura per le due simulazioni lungo una sezione assiale del gassificatore. Nella Fig. 3.4(b) sono riportati i profili radiali della temperatura lungo quattro traverse radiali disposte rispettivamente a 0.1, 0.25, 0.5 e 1 m dal bruciatore. Le due simulazioni presentano notevoli differenze confrontando la distribuzione di temperatura. Infatti è possibile osservare che il meccanismo JL produce una temperatura più elevata, raggiungendo differenze fi-



(a) Vista principale



(b) Particolare in prossimità del bruciatore

**Figura 3.2:** Mesh 2D del gassificatore KIER

no a 200 – 300 °C. Questa differenza è da attribuire alla differente gestione della chimica del processo da parte dei due meccanismi cinetici considerati. Infatti il meccanismo JL non permette di tenere conto delle reazioni chimiche intermedie che invece giocano un ruolo fondamentale nelle condizioni operative riscontrate durante la gassificazione, ovvero temperature non elevate e ambiente riducente con elevata presenza di  $H_2O$ . La differenza di temperatura è quindi da attribuire alla cinetica del processo, infatti il meccanismo JL tende a sovrastimare la velocità delle reazioni per via dell'assenza di reazioni intermedie, di cui invece tiene conto il meccanismo DRM. La maggiore velocità delle reazioni determina quindi un più rapido rilascio dell'energia chimica determinando un maggiore picco di temperatura. Osservando poi i profili radiali più a valle è possibile però evidenziare come la temperatura tende a raggiungere lo stesso valore in quanto l'energia chimica introdotta attraverso il carbone in entrambe le simulazioni non cambia.

### 3.3 Specie chimiche

La Fig. 3.5(a) mostra la distribuzione della concentrazione di  $O_2$  espressa in termini di frazione molare per le due simulazioni per una sezione assiale del gassificatore.

Nella Fig. 3.5(b) sono riportati i profili radiali della concentrazione di  $O_2$  lungo quattro traverse radiali disposte rispettivamente a 0.1, 0.25, 0.5 e 1 m dal bruciatore. Le differenze di concentrazione di  $O_2$  non sono molto evidenti, anche se il meccanismo DRM tende a stimare un consumo più rapido dell' $O_2$  rispetto a JL. Questo potrebbe sembrare in disaccordo con quanto visto prima per le reazioni, ma è sempre legato alla mancanza di reazioni intermedie nel meccanismo JL rispetto al DRM. Infatti nel meccanismo DRM la conversione dei reagenti ha inizio più rapidamente per effetto di reazioni intermedie maggiormente sensibili alle basse temperature, e quindi il meccanismo è in grado di suddividere il processo di conversione dei reagenti in un range di temperature più ampio grazie alla sua maggiore complessità. D'altra parte il meccanismo JL è caratterizzato da un inizio delle reazioni a temperatura più elevata, quindi con un conseguente ritardo, ma anche da una più veloce conversione senza passare attraverso reazioni intermedie che producono specie chimiche intermedie. Quindi il meccanismo DRM è caratterizzato da innesco delle reazioni a temperatura inferiore, ma anche da una estensione superiore delle regione dove avvengono le reazioni chimiche.

La Fig. 3.6 mostra la distribuzione della concentrazione di CO espressa in termini di frazione molare per le due simulazioni per una sezione assiale del gassificatore. Nella Fig. 3.6(b) sono riportati i profili radiali della concentrazione di CO lungo quattro traverse radiali disposte rispettivamente a 0.1, 0.25, 0.5 e 1 m dal bruciatore. Il CO viene prodotto dall'ossidazione parziale dei volatili e del char, e dalla dissociazione della  $CO_2$  attraverso la reazione di Water Gas Shift (WGS). Nella zona a ridosso del bruciatore prevale il primo meccanismo, e il meccanismo DRM predice una maggiore quantità di CO rispetto a JL. La situazione si inverte a valle ed esternamente al bruciatore, dove prevale la reazione di WGS. Entrambi i meccanismi tendono a calcolare valori simili di CO come ci si sposta a valle e si tende a raggiungere le condizioni di equilibrio termodinamico.

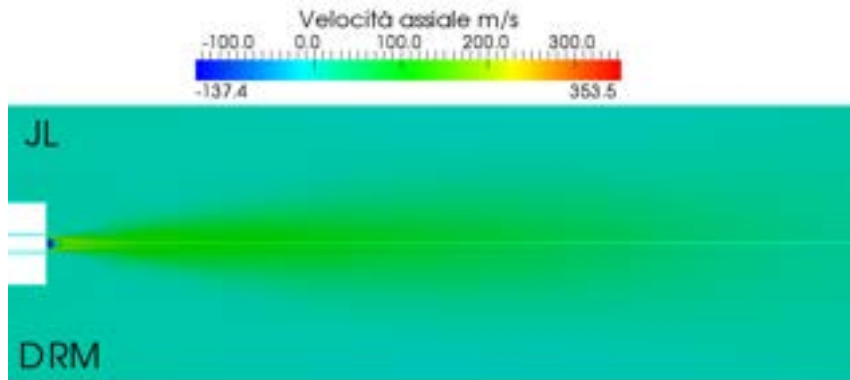
La Fig. 3.7 mostra la distribuzione della concentrazione di  $CO_2$  espressa in termini di frazione molare per le due simulazioni per una sezione assiale del gassificatore. Nella Fig. 3.7(b) sono riportati i profili radiali della concentrazione di  $CO_2$  lungo quattro traverse radiali disposte rispettivamente a 0.1, 0.25, 0.5 e 1 m dal bruciatore. Dal confronto tra le due simulazioni è possibile notare come il comportamento sia molto simile nella zona centrale subito a valle del bruciatore, dove avviene l'ossidazione del combustibile. Nella regione più a valle è possibile notare come invece la concentrazione di  $CO_2$  stimata dal meccanismo DRM sia maggiore di quella del JL, come era possibile aspettarsi dall'analisi vista precedentemente del CO.

Si può quindi dedurre che i due meccanismi hanno un comportamento piuttosto simile nella zona di ossidazione dove le reazioni chimiche sono piuttosto veloci, e quindi il meccanismo JL si comporta correttamente. Mentre esistono delle differenze più marcate nella zona di riduzione dove si raggiunge l'equilibrio della reazione WGS. In questa zona le temperature sono inferiori e le reazioni più lente, e quindi il meccanismo DRM tende a comportarsi in maniera più corretta rispetto al JL che tende a sovrastimare la velocità delle reazioni.

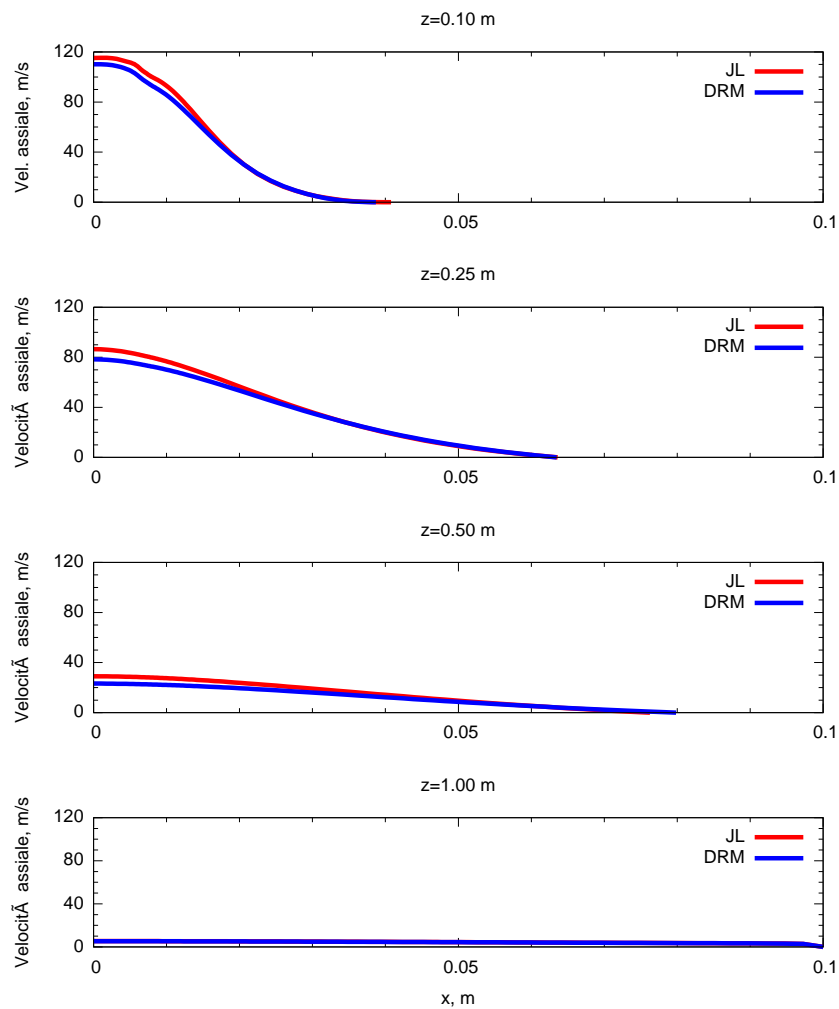
Le Fig. 3.8 e 3.9 mostrano rispettivamente la distribuzione della concentrazione di  $H_2$  e  $H_2O$  espresse in termini di frazione molare per le due simulazioni per una sezione assiale del gassificatore. Nelle Fig. 3.8(b) e 3.9(b) sono riportati i profili radiali della concentrazione di  $H_2$  e  $H_2O$  lungo quattro traverse radiali disposte rispettivamente a 0.1, 0.25, 0.5 e 1 m dal bruciatore.

Le considerazioni viste precedentemente per quanto riguarda la distribuzione di  $CO$  e  $CO_2$  sono interamente replicabili per l' $H_2$  e l' $H_2O$ , in quanto anche il loro rapporto è governato dall'equilibrio della reazione WGS. Infatti il meccanismo JL tende a sovrastimare la produzione di  $H_2$  specialmente nella zona di ossidazione. Al contrario il meccanismo JL tende a sottostimare la produzione di  $H_2O$  rispetto al DRM.

Infine in Fig. 3.10 è riportata la composizione finale del syngas all'uscita del gassificatore per le due simulazioni considerate rispettivamente con il meccanismo cinetico JL e DRM. Entrambe le simulazioni predicono una temperatura finale del syngas di circa 1327 K. Le due simulazioni mostrano una leggera discrepanza nella composizione finale del syngas. In particolare il meccanismo JL tende a sottostimare la concentrazione di  $CO$  e  $H_2O$ , e conseguentemente a sovrastimare la concentrazione di  $CO_2$  e  $H_2$ . Nel meccanismo JL la reazione di WGS risulta quindi maggiormente spostata verso i prodotti al confronto del meccanismo DRM. Dal confronto con i valori della composizione all'equilibrio è possibile vedere come il meccanismo JL tenda maggiormente ad avvicinarsi alle condizioni all'equilibrio, mentre il meccanismo DRM si discosta maggiormente. Questo aspetto è sempre legato alla maggiore velocità delle reazioni chimiche nel meccanismo JL che tendono a raggiungere più velocemente le condizioni di equilibrio.

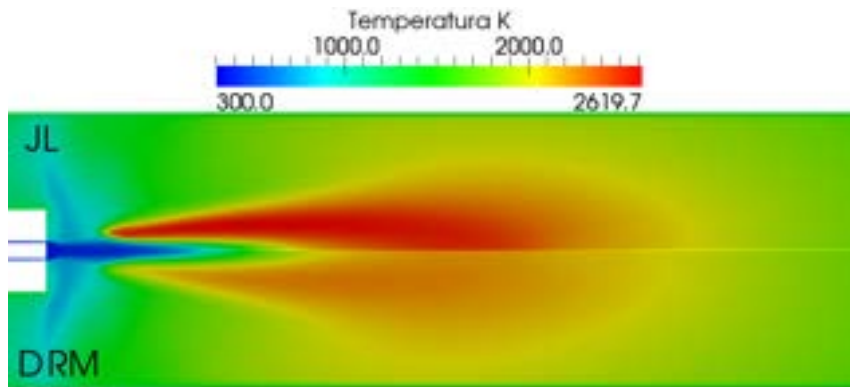


(a)

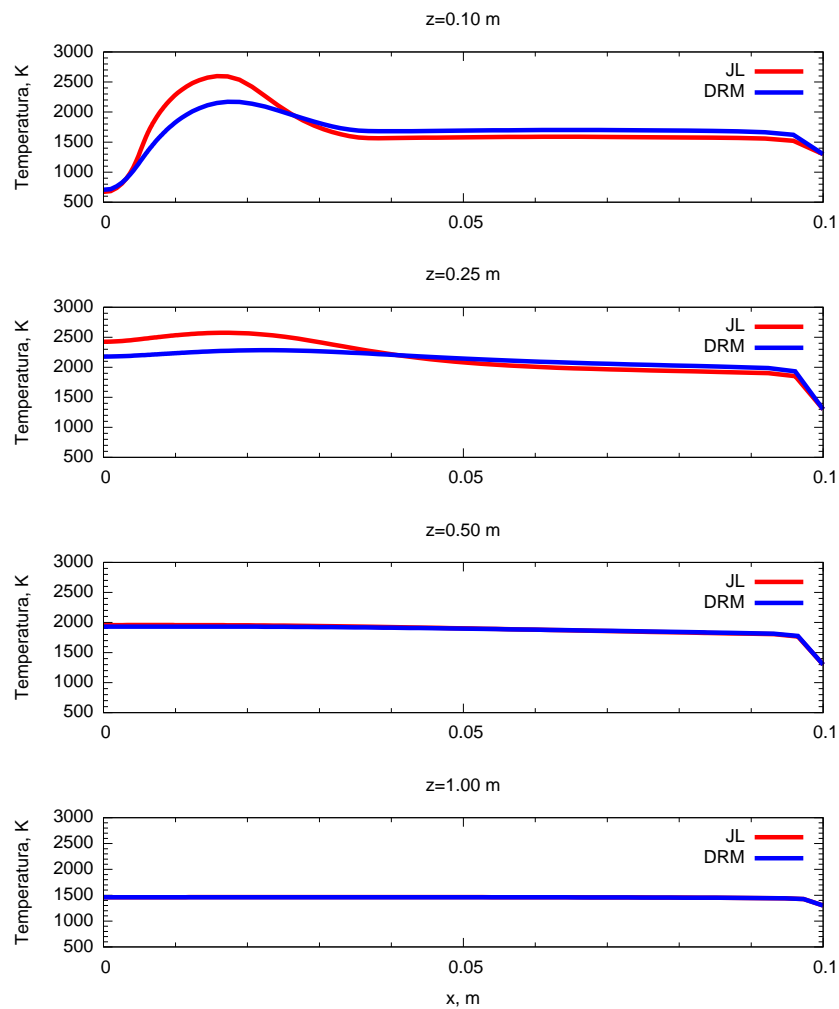


(b)

**Figura 3.3:** Velocità assiale calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore

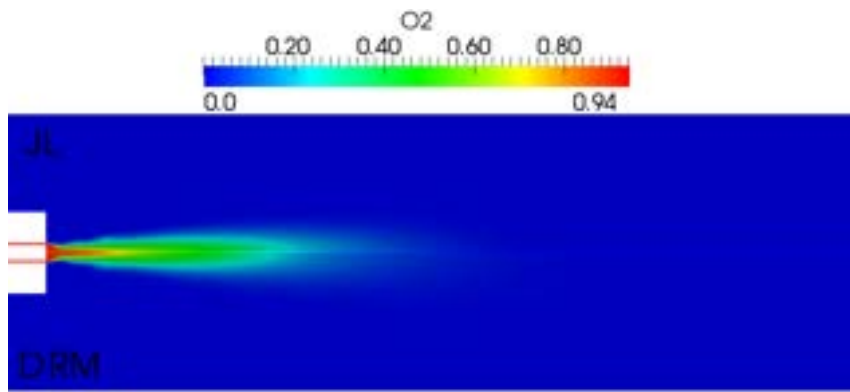


(a)

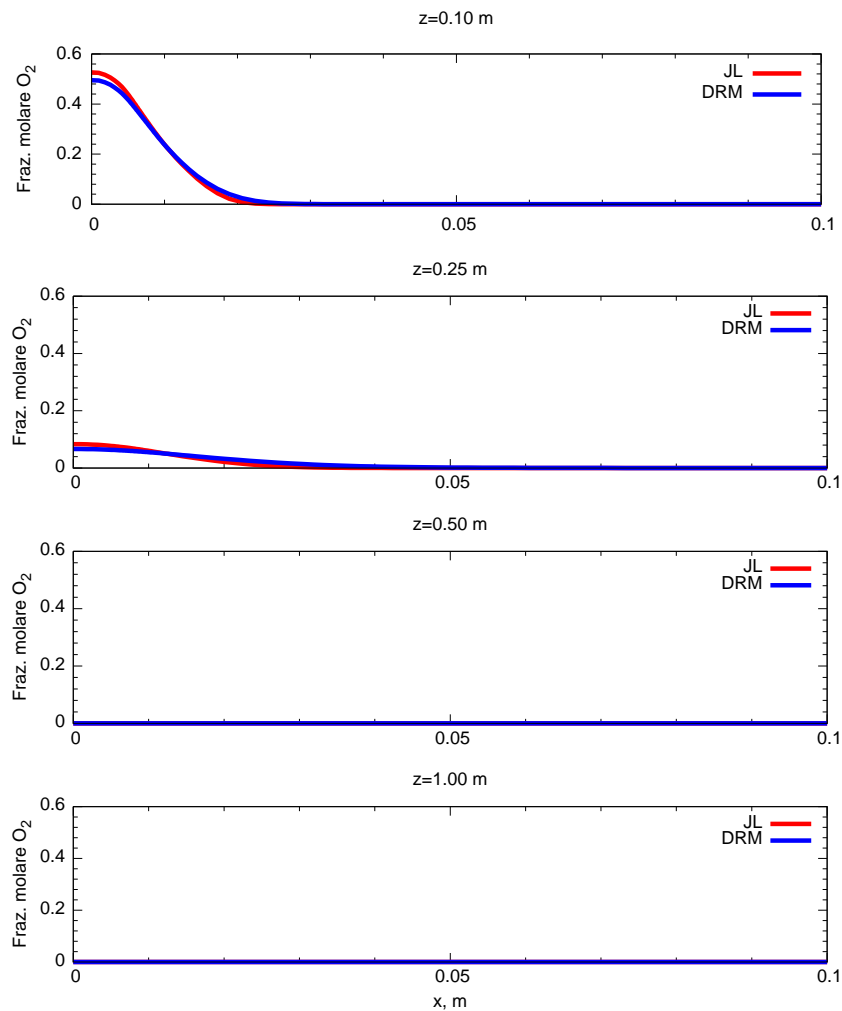


(b)

**Figura 3.4:** Temperatura calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore

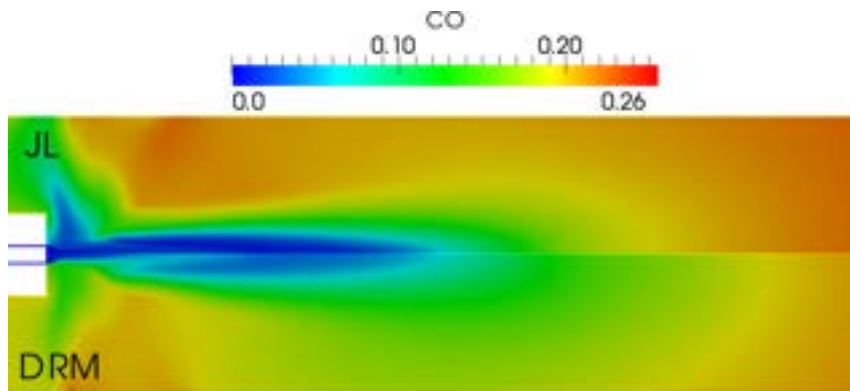


(a)

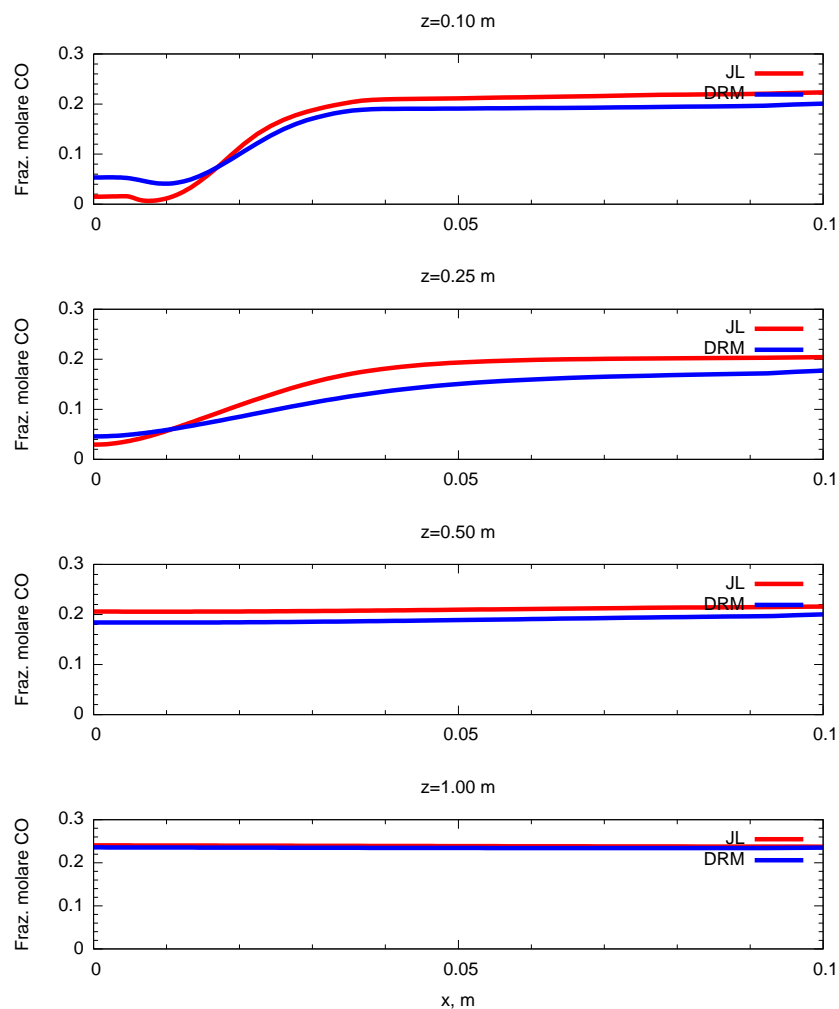


(b)

**Figura 3.5:** Concentrazione di  $O_2$  in frazione molare calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore

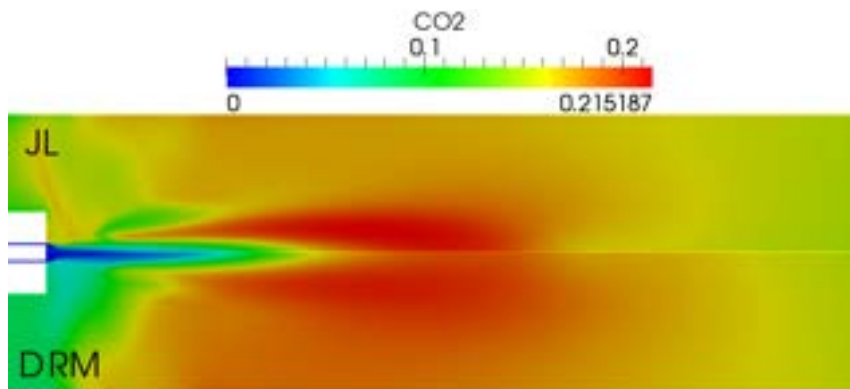


(a)

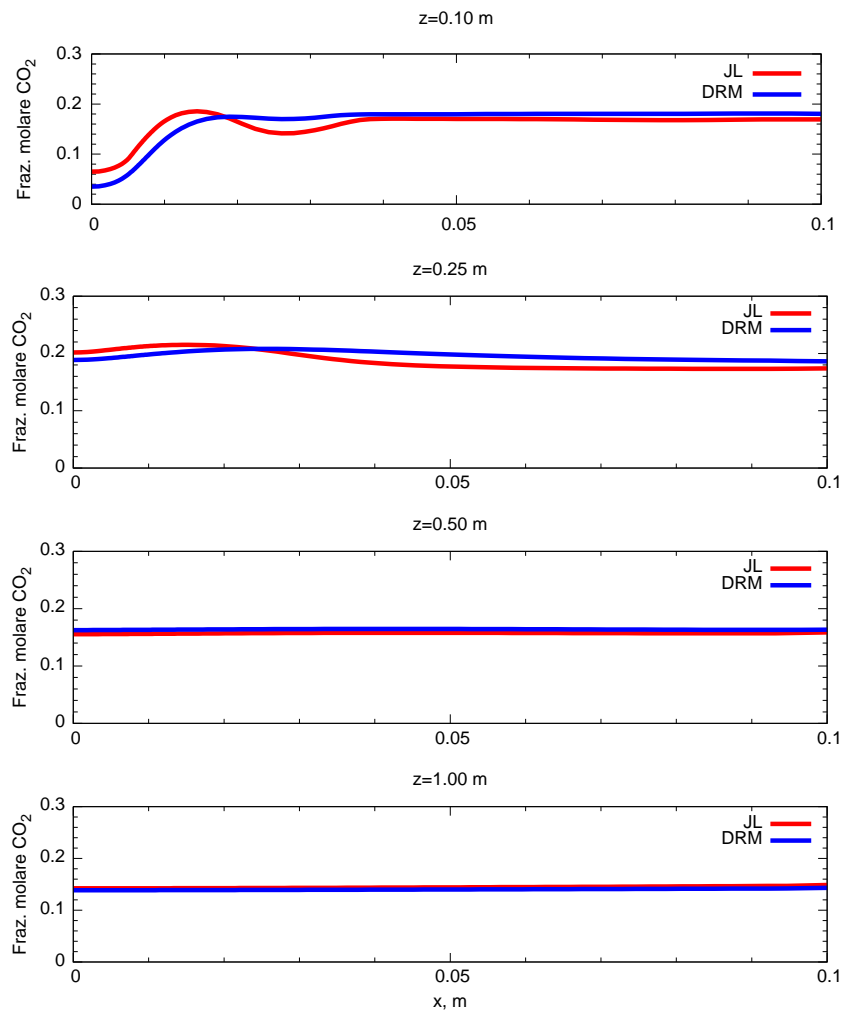


(b)

**Figura 3.6:** Concentrazione di CO in frazione molare calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore

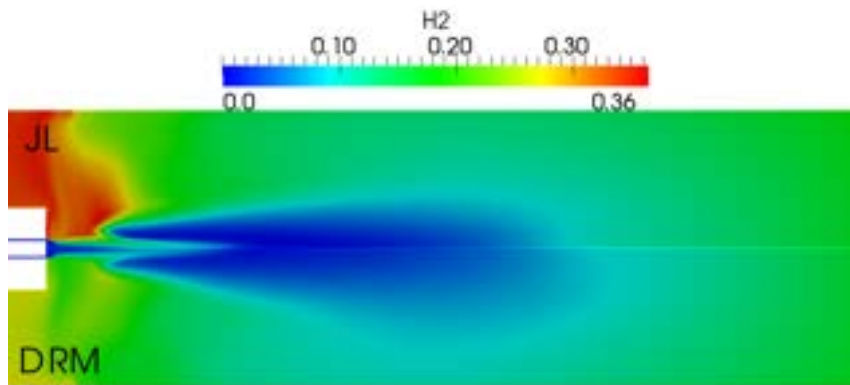


(a)

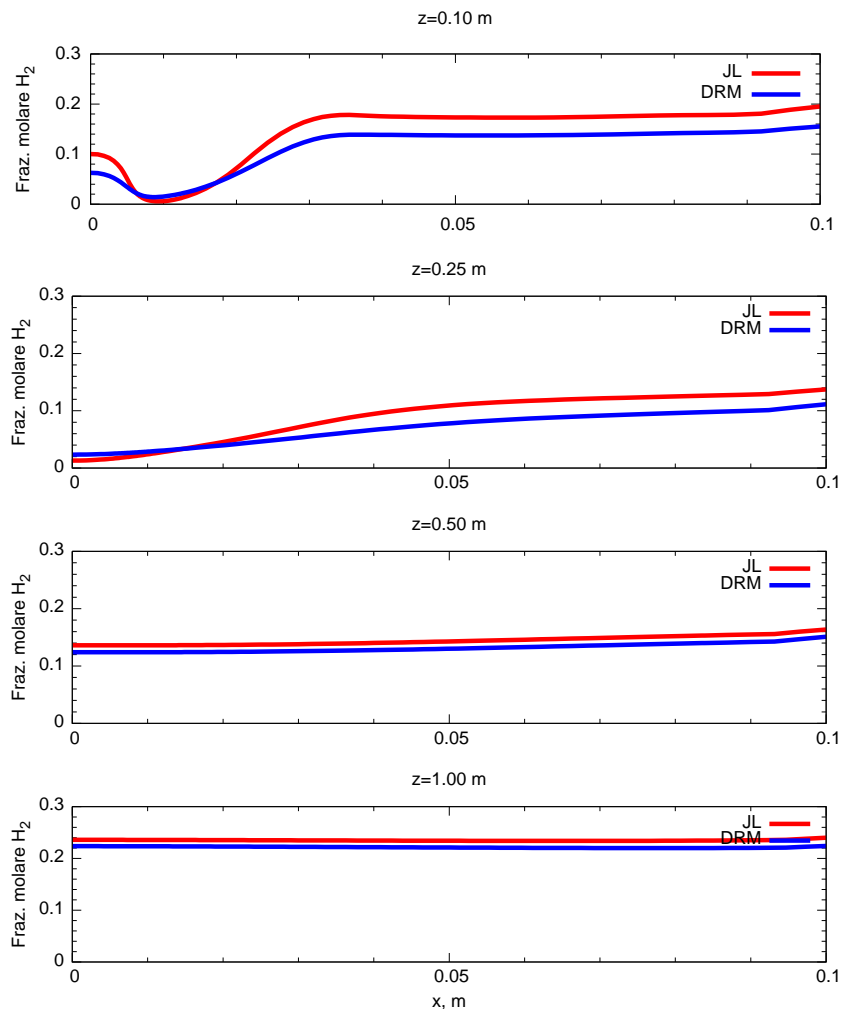


(b)

**Figura 3.7:** Concentrazione di  $\text{CO}_2$  in frazione molare calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore

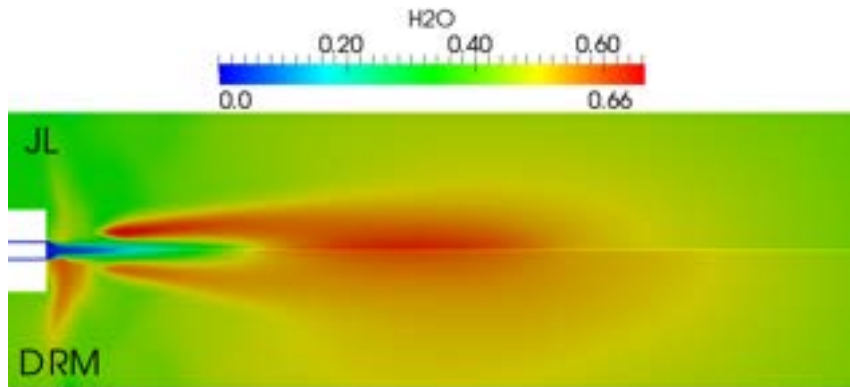


(a)

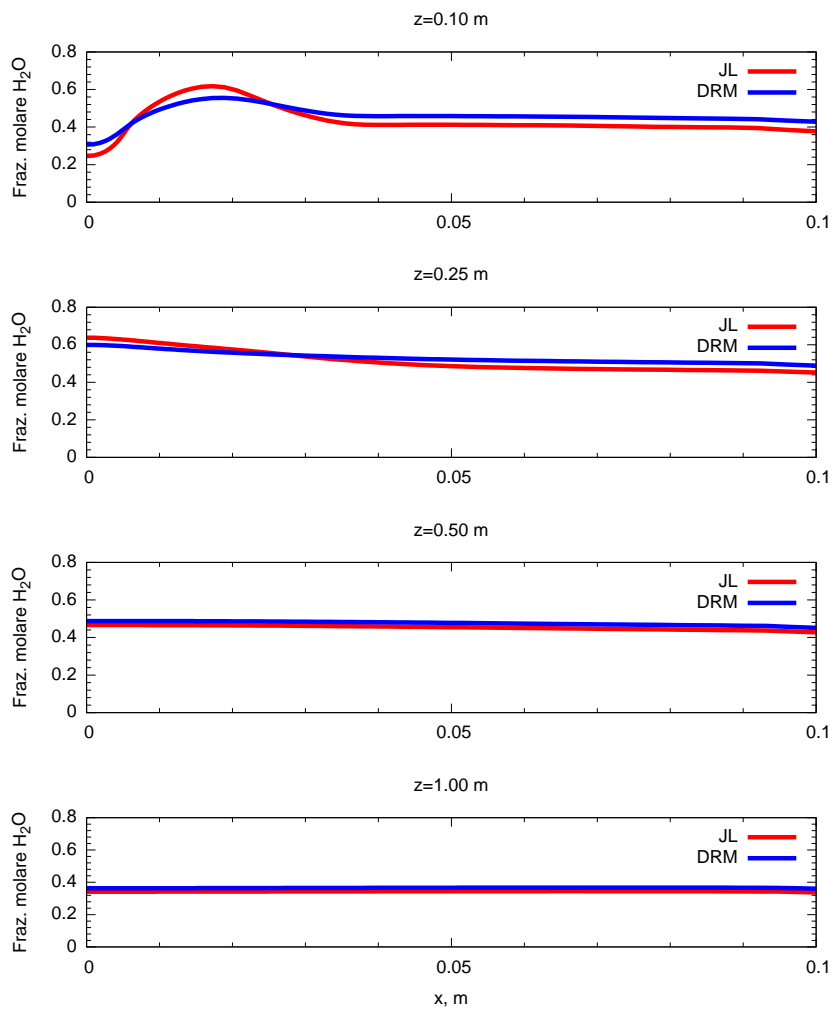


(b)

**Figura 3.8:** Concentrazione di  $H_2$  in frazione molare calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore

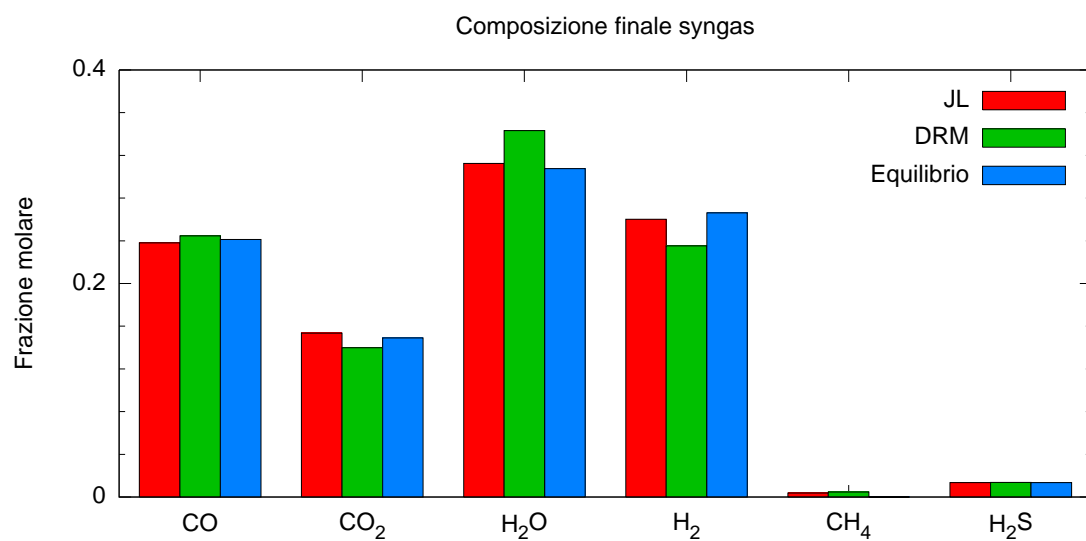


(a)



(b)

**Figura 3.9:** Concentrazione di  $H_2O$  in frazione molare calcolata con il meccanismo JL e DRM: (a) distribuzione su una sezione radiale. (b) profilo lungo quattro traverse radiali disposte a 0.10, 0.25, 0.5 e 1m dal bruciatore



**Figura 3.10:** Composizione del syngas all'uscita del gassificatore



# Capitolo 4

## Conclusioni

In questo capitolo è stato verificato l'approccio CFD sviluppato per la simulazione fluido dinamica della gassificazione a letto trascinato con polverino di carbone. Sono stati considerati due meccanismi cinetici: il meccanismo semplificato di Jones and Lindstedt [3] e quello dettagliato DRM [11].

Dall'analisi dei risultati è possibile riscontrare delle differenze sensibili tra i due meccanismi considerati, specialmente per quanto riguarda la temperatura e la concentrazione delle principali specie chimiche. Le maggiori differenze sono concentrate nella zona subito a valle del bruciatore, dove il meccanismo DRM, più dettagliato, riesce a descrivere in maniera più fedele la cinetica chimica del processo di gassificazione.

Infatti il meccanismo JL è caratterizzato dalla mancanza di reazioni intermedie che riescono a controllare in maniera più precisa la legge di rilascio dell'energia chimica durante le reazioni chimiche, dando luogo a temperature delle reazioni superiori a quelle calcolate dal meccanismo DRM.

Il meccanismo JL, molto utilizzato per i processi di combustione dove l'influenza delle reazioni intermedie è meno importante, risulta insoddisfacente rispetto a quello del meccanismo più dettagliato quando si ha a che fare con la gassificazione.

Dal punto di vista delle prestazioni globali i risultati ottenuti sono simili poichè in entrambi i casi ci si avvicina molto alle condizioni di equilibrio, anche se cambia il modo in cui queste condizioni sono raggiunte all'interno del reattore.



# 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] Y Choi, X Li, T Park, J Kim, and J Lee. Numerical study on the coal gasification characteristics in an entrained flow coal gasifier. *Fuel*, 80:2193–2201, Jan 2001.
- [3] WP Jones and RP Lindstedt. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*, 73(3):233–250, Jan 1988.
- [4] 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.
- [5] B Edward Launder and D Brian Spalding. Lectures in mathematical models of turbulence. page 176, Jan 1979.
- [6] V. Yakhot, S. A. Orszag, S. Thangam, T. B. Gatski, and C. G. Speziale. Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique. *Physics of Fluids A*, 4(7):1510–1520, 1992.
- [7] B Magnussen. Modeling of no x and soot formation by the eddy dissipation concept. *Int. Flame Research Foundation*, Jan 1989.
- [8] 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.
- [9] S Pope. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation. *Combustion Theory and Modelling*, Jan 1997.
- [10] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, T. C. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, M. William, V. V. Lissianski, and Z. Qin. GRI Mech.

- 
- [11] A. Kazakov and M. Frenklach. Reduced Reaction Sets Based on GRI-MECH 1.2.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] S Badzioch and P Hawksley. Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, Jan 1970.
- [15] 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).
- [16] S Niksa and AR Kerstein. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. formulation. *Energy & Fuels*, 5(5):647–665, 1991.
- [17] S Niksa. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 2. impact of operating conditions. *Energy & Fuels*, 5(5):665–673, 1991.
- [18] S Niksa. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 3. modeling the behavior of various coals. *Energy & Fuels*, 5(5):673–683, 1991.
- [19] S Niksa. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 4. predicting ultimate yields from ultimate analyses alone. *Energy & Fuels*, 8(3):659–670, 1994.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] P Solomon, M Serio, G Despande, and E Kroo. Cross-linking reactions during coal conversion. *Energy & Fuels*, Jan 1990. Scaricare l'articolo completo.

- 
- [24] D Genetti, TH Fletcher, and RJ Pugmire. Development and application of a correlation of c-13 nmr chemical structural analyses of coal based on elemental composition and volatile matter content. *Energy & Fuels*, 13(1):60–68, Jan 1999.
- [25] P. Kim, J. *Numerical Modelling of MILD Combustion*. PhD thesis, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart, 2008.
- [26] A Jess. Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. *Fuel*, 75(12):1441–1448, Jan 1996.