





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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Studio teorico-sperimentale relativo alla combustione flameless di  
polverino di carbone

STUDIO TEORICO-SPERIMENTALE RELATIVO ALLA COMBUSTIONE FLAMELESS DI POLVERINO  
DI CARBONE

Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Napoli Federico II

Dicembre 2008

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

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

Responsabile Tema: Stefano Giammartini, ENEA

Accordo di Programma MSE-ENEA

*Tema di ricerca 5.2.2.2 “Tecnologie innovative per migliorare i rendimenti di conversione delle centrali a polverino di carbone ”*

## **Relazione Tecnica Finale**

**“Studio teorico-sperimentale relativo alla combustione *Flameless* di polverino di carbone”**

svolta dall’Università degli Studi di Napoli “Federico II”, Dipartimento di Ingegneria Chimica

**Aprile 2009**

### Premessa

L’attività oggetto del contratto tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica dell’Università di Napoli nell’ambito dell’Accordo di Programma MSE-ENEA riguarda lo “Sviluppo di un sistema innovativo di combustione - di tipo “flameless” - di polverino di carbone per impianti di produzione di elettricità con ridottissimi livelli di emissione di inquinanti e CO<sub>2</sub>”.

L’attività è suddivisa in due linee che hanno per oggetto:

- lo studio delle peculiari condizioni di combustione determinate dal forte ricircolo di gas esausti, ad alto tenore di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e dei regimi che si instaurano in queste particolari condizioni di funzionamento;
- l’analisi sperimentale del processo di combustione di uno slurry di carbone nel reattore ISOTHERM – ITEA, attraverso la correlazione delle emissioni di particolato alle condizioni di funzionamento del reattore ad alle caratteristiche chimiche del carbone.”

## **Linea A: studio delle condizioni di combustione determinate dal forte ricircolo di gas esausti.**

Obiettivo del lavoro di ricerca è l'identificazione dei campi di stabilità locali in un reattore a forte ricircolazione dei gas esausti che utilizza polverino di carbone. Tale obiettivo è ottenuto per mezzo della individuazione dei regimi ossidativi e la caratterizzazione delle strutture reattive che si possono ottenere nelle zone in cui la miscela di combustibili gassosi, derivanti dalla devolatilizzazione e/o gasificazione delle particelle di carbone, è investita dalla corrente ossidante, fortemente diluita e preriscaldata.

L'attività è articolata in due fasi:

*A.1 Identificazione delle condizioni di lavoro per lo studio delle strutture reattive locali nella combustione flameless di carbone.*

*A.2 Analisi delle strutture reattive locali per combustione flameless di carbone.*

L'attività del primo semestre ha riguardato l'identificazione delle condizioni di lavoro per lo studio delle strutture reattive locali nella combustione flameless di carbone.

La combustione del polverino di carbone, come è ben noto dalla letteratura, avviene per mezzo di numerosi processi fisici e chimici che si verificano in serie-parallelo. Tra questi, vi sono i processi di devolatilizzazione e gasificazione della particella di carbone che determinano la formazione di una frazione volatile di sostanze (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ecc.) che danno luogo ad una successiva ossidazione. Le strutture ossidative che si formano dipendono dalle condizioni di lavoro del sistema in esame. In presenza di elevati livelli di ricircolo, tali strutture sono caratterizzate da una distribuzione di temperatura e di specie differente da quelle che si verificano in condizioni di combustione standard.

L'obiettivo principale di questa prima attività è stato quello di identificare le modalità e le condizioni che saranno utilizzate come riferimento nello studio delle strutture locali di fiamma in condizione di elevata diluizione, che verranno svolte nella seconda fase dell'attività di ricerca.

Sebbene il metano non costituisca la frazione principale delle specie prodotte dalla devolatilizzazione e dalla gasificazione delle particelle di carbone, in prima analisi si è scelto di focalizzare l'attenzione sulla ossidazione di tale specie in condizioni di forte diluizione e temperatura. Tale scelta è stata fatta sulla base delle informazioni presenti in letteratura. E', infatti, disponibile per questo combustibile un numero significativo di modelli cinetici, validati in condizioni standard per mezzo di un copioso database di dati sperimentali.

Dopo aver individuato il combustibile che sarà utilizzato nello studio delle strutture di fiamma, il secondo obiettivo di tale attività è stato rappresentato dall'individuazione del meccanismo cinetico da utilizzare tra quelli disponibili in letteratura ed in grado di simulare la cinetica di sistemi di combustione eserciti in condizione di elevata diluizione. E' stato, quindi, dapprima eseguito uno screening dei meccanismi cinetici di ossidazione del metano reperibili in formato standard. In particolare sono stati scelti 5 schemi cinetici in base alla loro provata affidabilità nel simulare il comportamento di sistemi semplici eserciti in condizioni di lavoro convenzionali.

Più complessa è la validazione di tali meccanismi in intervalli dei parametri differenti dalle condizioni di lavoro tradizionali. La mancanza di un database significativo di risultati sperimentali in sistemi semplici eserciti in condizioni non-standard impone che la validazione di modelli cinetici in condizione di combustione con forte ricircolazione debba essere fatta principalmente sulla base dei confronti dei risultati numerici ottenuti con i diversi meccanismi cinetici disponibili. Sono state, quindi, effettuate numerose simulazioni in condizioni standard e in condizioni di forte diluizione e comparati i risultati ottenuti. Un primo confronto è stato realizzato simulando il ritardo all'ignizione di miscele fortemente diluite di metano ed ossigeno, in un sistema chiuso al variare della temperatura e pressione. In queste condizioni è stato verificato che i risultati ottenuti con i differenti modelli cinetici sono equivalenti in un ampio campo di temperature. Uno scostamento poco significativo è rilevabile solo nel campo delle basse temperature. E' stato, quindi, effettuato il

confronto tra i modelli cinetici utilizzando la configurazione di fiamma a controdiffusione che sarà utilizzata nello studio delle strutture di fiamma di interesse. In particolare la configurazione scelta prevede un getto di aria ad alta temperatura alimentato contro un getto a temperatura ambiente composto da metano e azoto in varie frazioni molari. Le simulazioni sono state realizzate al variare della pressione, della temperatura del getto di aria e della diluizione del metano in azoto.

La fiamma a controdiffusione è stata schematizzata per mezzo di una configurazione costituita da due getti contrapposti, uno contenente il combustibile e l'altro il comburente alimentati ad una temperatura pari a  $T_0$  e  $T_{in}$  rispettivamente. Il sistema è rappresentato nella parte superiore della Fig.1 nel caso standard in cui il comburente è costituito da aria ed il getto combustibile da metano alimentati alla temperatura  $T_0=T_{in}=300K$  ed alla velocità  $v_0=25$  cm/s.

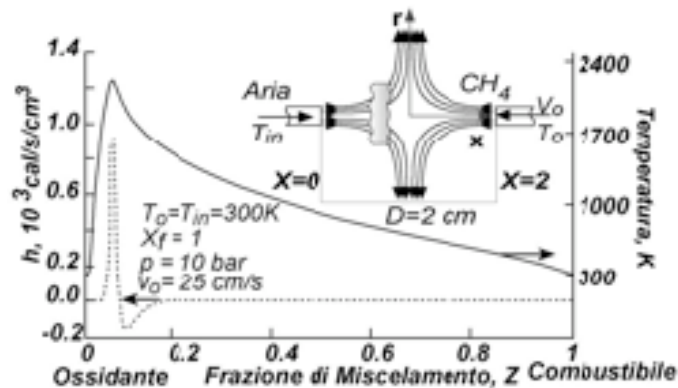


Fig. 1 Schematizzazione di getti contrapposti e profili relativi ottenuti in condizioni standard.

I risultati sono stati comparati sulla base dei profili di temperatura e del rilascio del calore in funzione della frazione di miscelamento lungo la coordinata assiale del sistema. Sebbene le simulazioni abbiano messo in evidenza la presenza di strutture ossidative sostanzialmente differenti in funzione del grado di diluizione del getto di combustibile, le principali caratteristiche delle strutture di ossidazione, i profili delle temperature di lavoro e del rilascio di calore associato alle reazioni di ossidazione sono coerenti al variare del modello cinetico utilizzato. In alcune condizioni sono state rilevate differenze trascurabili ed imputabili al differente numero di specie presente nei singoli modelli. Sulla base dei risultati ottenuti, della diffusione in letteratura, del numero di specie e reazioni coinvolte è stato identificato un modello, tra i 5 valutati, che sarà utilizzato per lo studio dettagliato delle strutture reattive locali, previsto nella seconda fase di questa attività di ricerca.

L'attività del secondo semestre ha riguardato l'analisi delle strutture reattive locali. L'analisi è stata effettuata valutando la velocità di rilascio di calore ( $h$ ) e il profilo di temperatura che si ottengono in tale sistema in funzione della coordinata assiale. Una valutazione più significativa è ottenuta considerando i profili di tali grandezze nello strato di miscelamento, in funzione della frazione di miscelamento definita come:

$$Z = \frac{\beta - \beta_{ox}}{\beta_{fuel} - \beta_{ox}}$$

Nell'ipotesi di equidiffusività,  $\beta$  è qualunque variabile conservativa e  $\beta_{ox}$  e  $\beta_{fuel}$  sono i valori assunti da tale variabile nella corrente di ossidante e di combustibile rispettivamente. La variabile cui si fa riferimento è la frazione di massa del combustibile e del comburente.

Come già anticipato, i profili di velocità di rilascio di calore (linea tratteggiata) e di temperatura (linea continua), riportati in Fig. 1 come esempio, sono stati ottenuti in condizioni standard, in cui

metano e aria sono alimentati in getti contrapposti a temperatura ambiente ( $T_0=T_{in}=300K$ ) e ad una pressione di 10 bar.

A partire da  $T_{in}=300K$  a  $Z=0$ , la temperatura aumenta rapidamente fino ad arrivare ad un valore massimo di circa 2220K che si verifica in corrispondenza del valore di  $Z$  corrispondente ad un rapporto combustibile comburente stechiometrico. In condizioni non diluite  $Z_{st}=0.055$ . Per valori di  $Z$  maggiori di  $Z_{st}$  la temperatura diminuisce fino a raggiungere il valore di  $T_0$  per  $Z=1$ , cioè in corrispondenza della sezione di ingresso del getto di combustibile. Il profilo di velocità di rilascio di calore relativo, riportato nella stessa figura con linea tratteggiata, è utile per identificare con maggiore accuratezza l'intervallo di  $Z$  in cui le reazioni di ossidazione avvengono. A partire da  $Z=0$ ,  $h$  aumenta rapidamente fino a raggiungere un valore massimo in corrispondenza del massimo di temperatura. Tale andamento testimonia un'attività di reazione verso la formazione di specie con calore di formazione inferiore rispetto a quello dei reagenti, cioè intermedi o prodotti di reazioni di ossidazione. All'aumentare di  $Z$ ,  $h$  decresce e assume valori negativi raggiungendo un minimo. Successivamente il valore di  $h$  aumenta nuovamente fino a raggiungere lo zero, valore che mantiene in tutto il rimanente intervallo di  $Z$ . A differenza di quello che accade nella zona in cui  $h$  assume valori positivi, l'intervallo di  $Z$  in corrispondenza del quale  $h$  è negativo rappresenta la regione in cui le reazioni pirolitiche e di ricombinazione sono prevalenti rispetto alle reazioni di ossidazione.

I profili descritti sono stati ottenuti utilizzando un'applicazione di un pacchetto software commerciale che consente lo studio di sistemi reattivi in flussi contrapposti in regime laminare.

Sebbene il metano non costituisca la frazione principale delle specie prodotte dalla devolatilizzazione e dalla gasificazione delle particelle di carbone, in prima analisi si è scelto di considerare tale specie come combustibile. Tale scelta è stata fatta sulla base delle informazioni presenti in letteratura. E', infatti, disponibile per questo combustibile un numero significativo di modelli cinetici, ottimizzati in condizioni standard per mezzo di un copioso database di dati sperimentali. Inoltre, le specie maggioritarie, differenti dal metano, presenti nella frazione volatile sono anche degli intermedi di reazione nell'ossidazione del metano stesso. Per questo motivo il loro meccanismo di ossidazione è già presente nel meccanismo relativo al  $CH_4$ .

A valle della individuazione del combustibile da utilizzare nello studio numerico, è stato necessario individuare il meccanismo cinetico, tra quelli disponibili in letteratura, in grado di simulare la cinetica di sistemi di combustione eserciti in condizione di elevata diluizione. E' stato, quindi, dapprima eseguita una rassegna dei meccanismi cinetici di ossidazione del metano reperibili in formato standard. Tra questi sono stati scelti, in particolare, 4 schemi cinetici (Ranzi et al; Bowman et al (GRI 3.0), Williams (Sandiego), Warnatz et al) in base alla loro provata affidabilità nel simulare il comportamento di sistemi semplici eserciti in condizioni di lavoro convenzionali.

Più complessa è la validazione di tali meccanismi in intervalli dei parametri differenti dalle condizioni di lavoro tradizionali. La mancanza di un database significativo di risultati sperimentali in sistemi semplici eserciti in condizioni non-standard impone che la validazione di modelli cinetici in condizione di combustione flameless debba essere fatta principalmente sulla base dei confronti dei risultati numerici ottenuti con i diversi meccanismi cinetici disponibili. Sono state, quindi, effettuate numerose simulazioni in condizioni standard e in condizioni di forte diluizione e comparati i risultati ottenuti. Un primo confronto è stato realizzato simulando il ritardo all'ignizione di miscele fortemente diluite di metano ed ossigeno, in un sistema chiuso al variare della temperatura e pressione. In queste condizioni è stato verificato che i risultati ottenuti con i differenti modelli cinetici sono equivalenti in un ampio campo di temperature. Uno scostamento poco significativo è rilevabile solo nel campo delle basse temperature. E' stato, quindi, effettuato il confronto tra i modelli cinetici utilizzando la stessa configurazione a getti contrapposti utilizzata per lo studio delle strutture ossidative in condizioni flameless. In particolare la configurazione scelta prevede un getto di aria ad alta temperatura ( $T_{in} = 1400K$ ) alimentato contro un getto a temperatura ambiente composto da metano e azoto in varie frazioni molari. Le simulazioni sono state realizzate al variare della pressione, della temperatura del getto di aria e della diluizione del metano in azoto.

I risultati sono stati comparati sulla base dei profili di temperatura e del rilascio del calore in funzione della frazione di miscelamento lungo la coordinata assiale del sistema. Un esempio di tale confronto è riportato in Fig. 2 dove i profili di temperatura (parte superiore) e rilascio di calore (parte inferiore) sono stati riportati in funzione della frazione di miscelamento  $Z$  per tre gradi di diluizione del combustibile. La descrizione dettagliata dei profili ottenuti è riportata nei paragrafi successivi. In questo paragrafo i profili sono stati riportati solo per evidenziare eventuali analogie e differenze tra i risultati numerici ottenuti con i differenti modelli cinetici utilizzati. Sebbene le simulazioni abbiano messo in evidenza la presenza di strutture ossidative sostanzialmente differenti rispetto a quelle ottenute in condizioni standard in funzione del grado di diluizione del getto di combustibile, le principali caratteristiche delle strutture di ossidazione, i profili delle temperature di lavoro e della velocità di rilascio di calore associato alle reazioni di ossidazione sono coerenti al variare del modello cinetico utilizzato. In alcune condizioni sono state rilevate differenze trascurabili ed imputabili al differente numero di specie presente nei singoli modelli. Sulla base dei risultati ottenuti, è possibile affermare che i modelli sono equivalenti nella predizione delle strutture reattive che devono essere analizzate. La scelta del modello è stata quindi effettuata in base alla diffusione in letteratura di lavori effettuati con tale modello, eventualmente in condizioni flameless. Sulla base di tali criteri è stato ritenuto opportuno utilizzare il modello cinetico GRI 3.0.

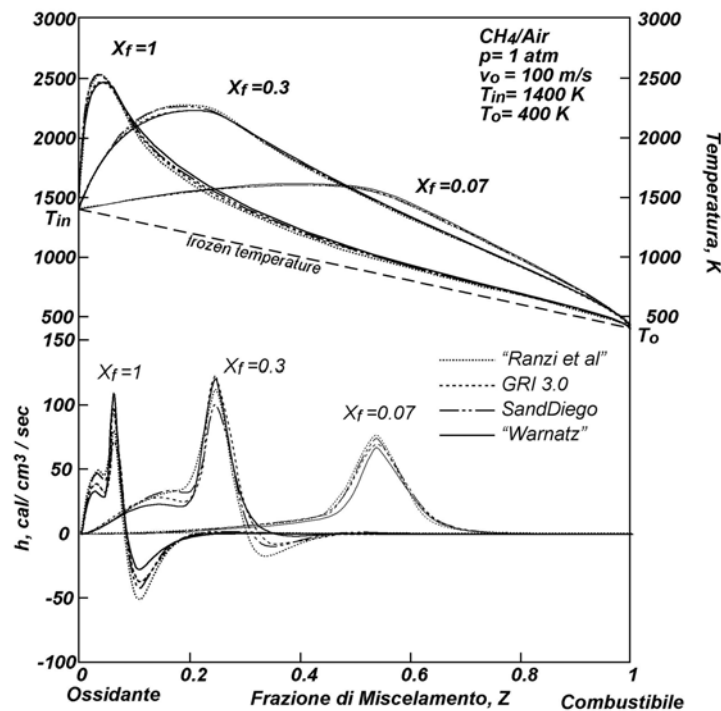


Fig. 2 Confronto dei risultati numerici ottenuti utilizzando differenti meccanismi di reazione del metano.

Una valutazione preliminare sul comportamento macroscopico del sistema in condizioni HODO (combustibile non diluito e non preriscaldato + comburente diluito e preriscaldato - identificata come configurazione Hot Oxidant Diluted Oxidant=HODO; Cavaliere, de Joannon et al. 2008) è stata effettuata valutando in funzione di  $Z$ , la temperatura che si ottiene miscelando i due getti in assenza di reazione ( $T_{frozen}$ ) e la temperatura che si ottiene considerando una conversione totale del reagente limitante ( $T_{max}$ ) per le condizioni standard ( $X_{O_2}=0.21$ ) e per una  $X_{O_2}=0.05$ , considerando una  $T_{in}$  pari a 1300K. Il valore di  $T_{max}$  rappresenta quindi il valore massimo possibile ottenibile in corrispondenza della della frazione di miscelamento considerata. I risultati sono riportati in Fig. 3.

Facendo riferimento al caso standard, è possibile vedere che  $T_{frozen}$  varia sull'intero campo della  $Z$  e diminuisce continuamente da  $T_{in}=400K$  a  $T_0=300K$ . La  $T_{in}$  varia al variare di  $Z$  tra il valore della



$T_{frozen}$  ed il valore  $T_{max}$  che raggiunge il suo valore massimo in corrispondenza della frazione di miscelamento stechiometrica  $Z_{st}$ .

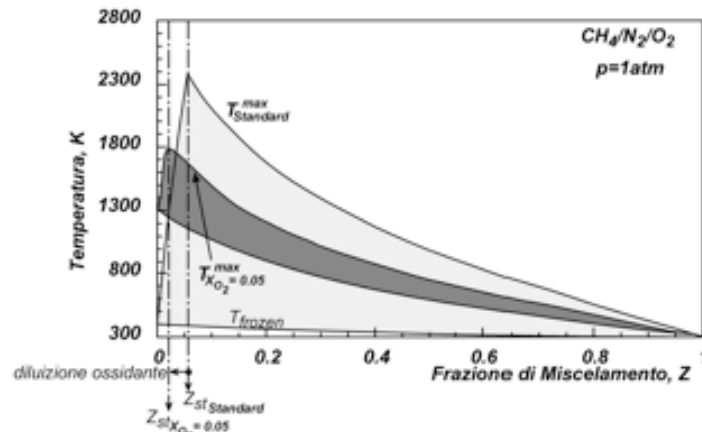


Fig. 3 Andamento della  $T_{max}$  e della  $T_{frozen}$  in funzione di  $Z$  per  $X_{O_2} = 0.21$  e  $X_{O_2} = 0.05$ .

Nelle condizioni diluite e preiscaldate, l'andamento complessivo delle temperature considerate è analogo a quello ottenuto nel caso standard sebbene è possibile rilevare due differenze di notevole rilevanza. La prima differenza riguarda il campo di temperature in cui può variare la temperatura del sistema. Nel caso in cui si considera la diluizione tale campo è, infatti, di gran lunga meno esteso rispetto al caso standard (zona grigia in Fig. 3). La seconda differenza riguarda la posizione del massimo del profilo di  $T_{max}$ . Essa corrisponde sempre alla posizione di  $Z_{st}$ , ma la diluizione determina una diminuzione del valore di  $Z_{st}$  che si sposta quindi verso regioni più esterne dello strato di miscelamento. In particolare, nel caso HODO considerato, si sposta verso la zona dell'ossidante. Questo effetto è riassunto in modo sintetico nel diagramma di Fig. 4 dove è riportato il valore di  $Z_{st}$  al variare della frazione molare di ossigeno nella corrente di ossidante. Sullo stesso diagramma è, inoltre, riportata sull'asse delle ordinate secondario, il valore della temperatura massima ottenuta allo  $Z_{st}$  corrispondente, valutata a partire da una temperatura iniziale di 1300K. E' evidente, dalla figura, che la diminuzione del livello di ossigeno comporta una riduzione dei valori di  $Z_{st}$  da 0.055 fino a 0 per una valore nullo della concentrazione ossigeno. La  $T_{max}$  varia in un intervallo di temperatura compreso tra 3000 e 1300 K.

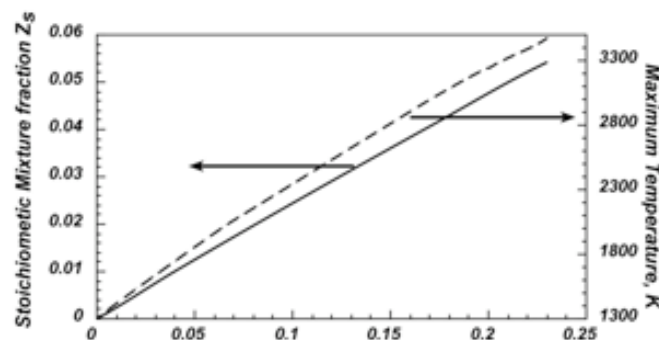


Fig. 4 Andamento di  $Z_{st}$  e  $T_{max}$  in funzione della frazione volumetrica di ossigeno nel getto ossidante.

L'analisi delle strutture ossidative di interesse utilizzando il modello cinetico dettagliato è stata effettuata al variare della temperatura del getto ossidante, della composizione del getto ossidante, della velocità di stiramento, della pressione e della tipologia del gas diluente.

La velocità di stiramento  $K$ , definita come  $v_0/D$  ( $v_0$  velocità iniziale del flusso;  $D$ =distanza tra le sezioni di alimentazione dei due getti) è stata fatta variare in un intervallo di valori da  $2.5 \text{ s}^{-1}$  fino a valori per i quali i tempi di permanenza ad essi associati sono particolarmente bassi e non è più possibile assistere alle reazioni di ossidazione. È bene osservare che i valori della velocità della corrente ossidante sono stati scelti in maniera tale che i due getti contrapposti avessero la stessa energia cinetica. Ciò si traduce in un'invarianza del punto di stagnazione tra i due getti il quale, per le condizioni scelte, è posto ad una distanza pari a circa metà della distanza tra le due sezioni di ingresso.

La diluizione della corrente ossidante è stata ottenuta considerando una variazione della frazione molare dell'ossidante da 0.21 a 0.01. A tali gradi di diluizione corrispondono degli incrementi massimi di temperatura  $\Delta T$ , relativi alla completa ossidazione del combustibile, che variano dai 50-100 K, per bassi valori della frazione molare di ossigeno, fino a circa 2000 K, per condizioni non diluite.

La temperatura d'ingresso  $T_0$  del getto di combustibile è di 300 K, in tutti i casi analizzati.

La temperatura del getto ossidante varia da 300 K fino ai 2200 K in maniera da esplorare i casi in cui la temperatura adiabatica di fiamma delle miscele è maggiore o minore della temperatura del flusso ossidante. Sono stati analizzati due valori della pressione di lavoro 1 e 10 atm.

I valori dei parametri considerati sono stati riassunti nella Tab. 1.

Frazione molare di ossigeno $X_{O_2}$	0.01-0.21
Temperatura getto combustibile $T_0$	300 K
Temperatura del getto ossidante $T_{in}$	300 K- 2200 K
Pressione	1atm, 10 atm
Velocità di stiramento	$25-200 \text{ s}^{-1}$

Tab.2 Intervallo dei parametri analizzato

I risultati ottenuti considerando una temperatura iniziale del getto ossidante pari a 1400K, una pressione di 10 atm ed una frazione molare di ossigeno compresa tra 0.21 a 0.03. La temperatura del getto di combustibile è pari a 300K e la sua velocità a 100m/s. In Fig. 5 sono stati riportati i profili di temperatura (parte superiore) e velocità di rilascio di calore (parte inferiore) al variare della frazione di miscelamento. Lo spessore dei profili varia al variare della diluizione mentre il circolo pieno sui profili indica la posizione di  $Z_{st}$  per ciascuna condizione. Poiché nel caso considerato la regione in cui avviene il processo reattivo è in prossimità della sezione di ingresso del getto ossidante le grandezze di interesse sono state riportate in un intervallo di  $Z$  compreso tra 0 e 0.2

E' possibile osservare che i valori massimi di temperatura e della velocità di rilascio di calore si verificano a valori di  $Z$  sempre più bassi all'aumentare del livello di diluizione, così come osservato nel caso generale presentato in Fig. 3. Allo stesso tempo, cambia in modo significativo anche la struttura ossidativa, come si vede dalla variazione di forma dei profili della velocità di rilascio di calore.

Facendo riferimento al profilo di rilascio di calore relativo al caso standard riportato come riferimento in Fig.1, è possibile vedere che il profilo ottenuto in condizione non diluite ( $X_{O_2}=0.21$ ) in corrispondenza di una temperatura iniziale del getto ossidante pari a 1400K, riportato in Fig. 5 presenta una maggiore complessità nella forma. In particolare, è possibile identificare, così come nel profilo riportato in Fig. 3, due zone principali, in corrispondenza delle quali la velocità di

rilascio di calore risulta maggiore o minore di zero rispettivamente. Nell'intervallo di  $Z$  in cui  $h$  è positivo, il profilo presenta due massimi relativi, il primo in corrispondenza di  $Z=Z_{st}=0.55$  mentre il secondo, meno pronunciato, per valori di  $Z$  maggiori di  $Z_{st}$ . Il minimo negativo, invece, si verifica per  $Z=0.1$ .

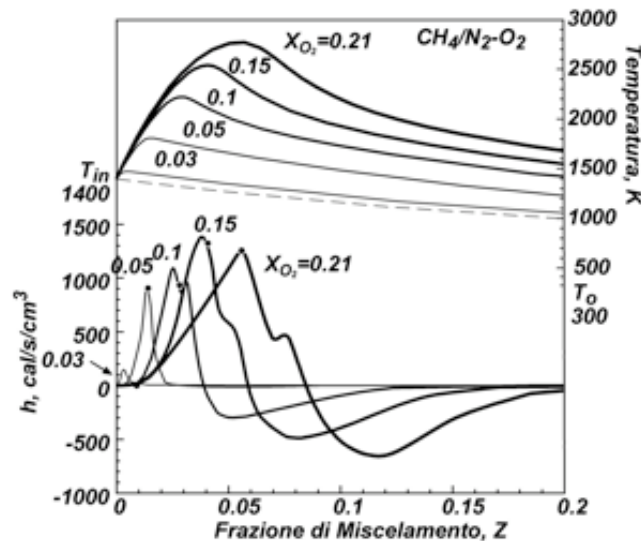


Fig. 5 Profili di  $h$  e temperatura al variare di  $Z$  parametrici nella concentrazione di ossigeno

Al diminuire di  $X_{O_2}$  nella corrente ossidante, i valori massimi di temperatura e di  $h$  si verificano per valori di  $Z$  inferiori e l'estensione della zona in cui avviene il processo reattivo diminuisce. I due massimi positivi sono presenti fino ad un valore della  $X_{O_2}=0.1$ . Per valori inferiori della frazione molare di ossigeno la struttura ossidativa cambia in modo significativo. Infatti, nella zona in cui  $h$  è positivo è presente un solo massimo mentre non è più rilevabile la zona pirolitica. Inoltre per valori particolarmente bassi di  $X_{O_2}$  la posizione del massimo di  $h$  non è più correlata alla posizione di  $Z_{st}$ .

Le differenti tipologie di profili evidenziati nella analisi della Fig. 5 sono state associate a regimi ossidativi differenti in base alla loro forma e struttura. In particolare, il profilo di  $Z_{st}$  che presenta due massimi positivi e la zona pirolitica è indicativo della "High Temperature Combustion", in corrispondenza della quale la composizione della miscela assicura un elevato rilascio di calore ed un'alta temperatura così che il processo ossidativo avviene senza alcun supporto esterno. I profili che non presentano zone pirolitiche ed un solo massimo positivo sono associati a regimi di ossidazione flameless-mild. In tal caso le reazioni di ossidazione avvengono per l'elevato contenuto entalpico del getto ossidante e poco dipendono dalla composizione dello strato di miscelamento. Per tale motivo la posizione del massimo di rilascio di calore non è correlata a  $Z_{st}$ .

Sulla base di queste considerazioni, sono state identificate su un piano  $T_{in}-^2T$  le zone in cui si verificano i differenti regimi. In tale caso  $^2T$  rappresenta il massimo incremento possibile di temperatura ottenibile per il sistema considerato. Esso è quindi funzione di  $X_{O_2}$ . In particolare, in Fig. 6 è stato riportato il piano  $T_{in}-^2T$  ottenuto alla pressione di 10atm ed una  $K_0$  pari a 100cm/s.

Nella mappa riportata in Fig. 6 sono state identificate quattro zone principali. In corrispondenza della zona in basso a sinistra (no combustione) il sistema non dà luogo a reazioni di ossidazione. All'aumentare del  $\Delta T$  il sistema evolve in condizioni di combustione tradizionale, in cui si stabilizzano le strutture diffusive ben note in letteratura e riportata come riferimento in Fig. 2. All'aumentare della temperatura iniziale è stata identificata una zona di transizione in cui è possibile ottenere soluzioni multiple di differente tipologia. Per temperature iniziali maggiori della temperatura di ignizione ( $T_{ign}$ ) si ottengono le strutture ossidative ben evidenziate in Fig. 5. In particolare, in corrispondenza di elevati  $\Delta T$  si stabilizzano strutture ossidative tipiche del regime

identificato come “High temperature Combustion”. Al diminuire del  $\Delta T$  si incontra la regione del piano associata alla combustione flameless in cui non è più presente una strutturazione complessa della zona di reazione.

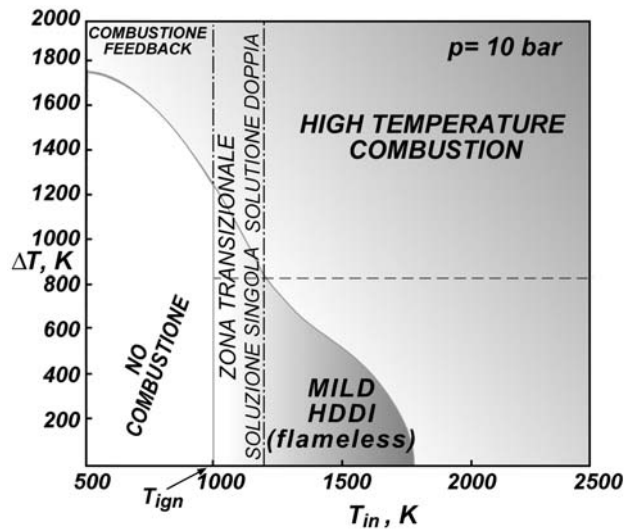


Fig. 6 Piano  $T_{in}^{-2}T$  ottenuto alla pressione di 10atm ed una  $K_0$  pari a 100cm/s.

Le indagini numeriche condotte alla pressione di 10 bar sono state effettuate a pressione inferiore per mettere in evidenza l’influenza di tale parametro sulle cinetiche di ossidazione. Le stesse fenomenologie evidenziate alla pressione di 10 bar sono state rilevate anche a pressione atmosferica sebbene i campi dei parametri in cui sono presenti i differenti regimi cambiano, come è evidente dal piano  $T_{in}^{-2}T$  riportato in Fig. 7. In particolare la diminuzione di pressione sposta gli intervalli di temperatura di esistenza dei differenti regimi verso valori più bassi. L’effetto maggiore è rilevabile sul regime flameless per il quale è significativa l’estensione della zona in cui i profili di rilascio di calore hanno l’andamento tipico, verso valori di  $T_{in}$  maggiori.

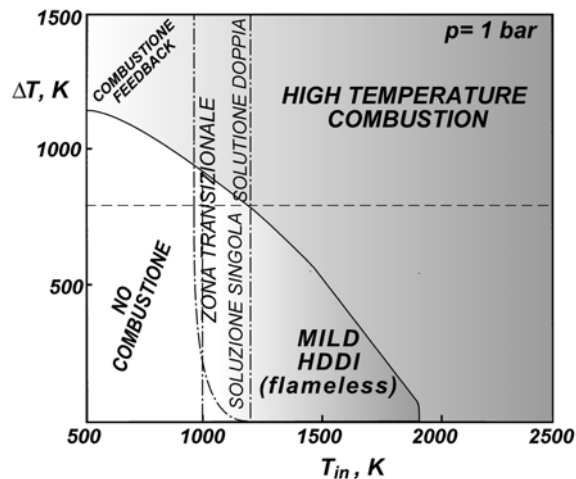


Fig. 7 Piano  $T_{in}^{-2}T$  ottenuto alla pressione di 1atm ed una  $K_0$  pari a 100cm/s.

E’ stato visto, inoltre, che la stabilizzazione delle strutture ossidative dipende, oltre che dalla temperatura e dalla concentrazione, anche dalla  $K_0$  che da una indicazione del tempo di residenza delle specie nella zona in cui può avvenire la reazione. Valori della velocità di stiramento troppo elevati corrispondono a tempi di permanenza ridotti, i quali non danno l’opportunità di instaurare

una struttura stabile. In condizioni di ossidazione, invece, una variazione della velocità di stiramento determina una significativa variazione della velocità di rilascio di calore. Per una fissata condizione di alimentazione, in termini di temperatura e composizione della miscela, questo può determinare una variazione di regime e, quindi, una variazione della estensione delle varie zone identificate nelle mappe riportate in Fig. 6 e Fig. 7.

I risultati descritti fino ad ora sono stati ottenuti considerando la corrente ossidante ad alta temperatura e diluita con azoto, in modo tale da semplificare il problema e mettere in evidenza l'effetto della diluizione e della temperatura sulla cinetica del combustibile. In realtà, il getto contenente l'ossidante semplifica una corrente di gas riciclati che, quindi, contiene  $H_2O$  e  $CO_2$ . Sono quindi state effettuate analisi numeriche con una composizione variabile del getto ossidante in presenza di  $H_2O$  e  $CO_2$ .

In Fig. 8 sono stati riportati, come esempio, i profili di temperatura e  $h$  ottenuti nelle stesse condizioni di  $T_{in}$ ,  $T_0$  e  $K_0$  in cui sono stati ottenuti i profili di Fig. 5 ma con una corrente ossidante diluita con  $CO_2$  (sinistra) e  $H_2O$  (destra). La presenza di  $CO_2$  non cambia sostanzialmente le strutture reattive che si stabilizzano al variare della  $X_{O_2}$  sebbene sebbene alcune differenze rispetto al caso riportato in Fig. 5 ( $N_2$ ) esistono in riferimento alle temperature e le velocità di rilascio di calore raggiunte. In particolare le temperature massime sono di poco inferiori a quelle ottenute con il sistema diluito in azoto mentre le condizioni flameless sono raggiunte per valori della  $X_{O_2}$  maggiori. Infatti, già per valori di  $X_{O_2}$  pari a 0.1 non è più rilevabile la zona pirolitica e la presenza del doppio massimo relativo. Più complesso è l'effetto della presenza di  $H_2O$  nella corrente ossidante. I profili riportati a destra della Fig. 8 mostrano una invarianza nei valori massimi di temperatura rispetto al caso in cui il sistema è diluito con azoto sebbene aumenti la velocità di rilascio di calore, almeno nel caso delle condizioni relative alla "High temperature combustion". Le zone reattive sono spostate verso  $Z$  maggiori ed il doppio massimo positivo non è rilevabile per nessun valore della  $X_{O_2}$ .

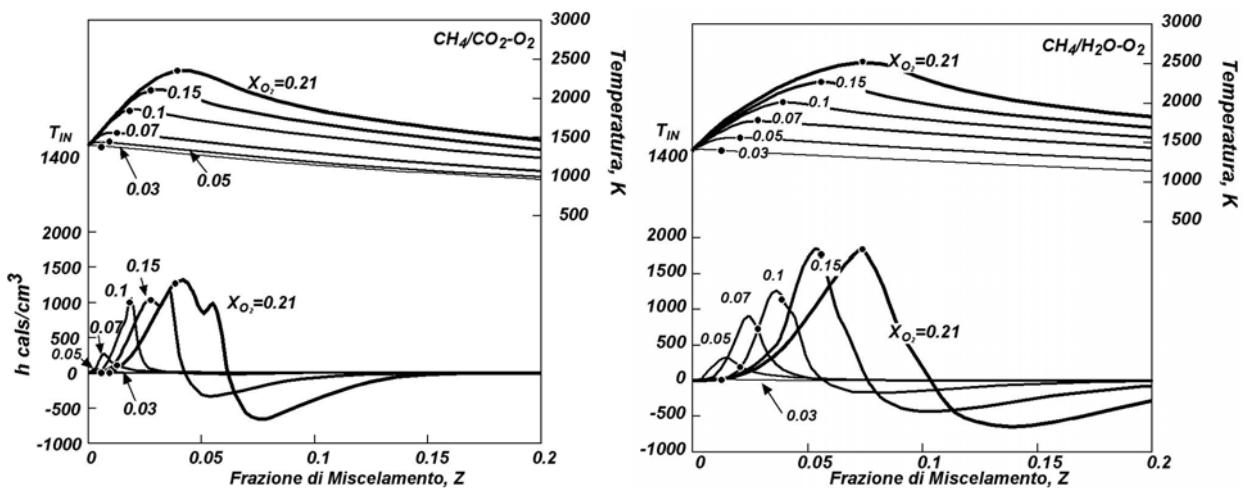


Fig. 8 Profili di temperatura e di  $h$  ottenuti con diluizione del getto ossidante effettuata con  $CO_2$  (sinistra) e  $H_2O$  (destra)

Una ulteriore considerazione che deve essere fatta è che i prodotti della gasificazione, che costituiscono la corrente combustibile, possono contenere essi stessi specie diluenti che possono influenzare le strutture reattive.

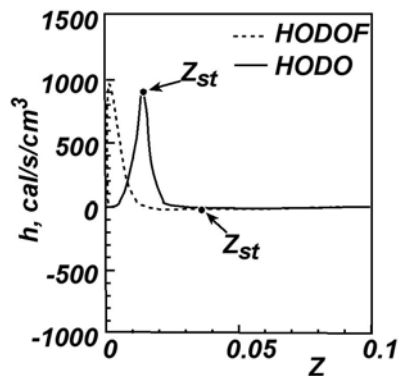


Fig. 9 Profili di  $h$  ottenuti in condizioni HODO e HODOF per  $X_{O_2}=0.05$  e  $T_{in}=1400K$

Sulla base di questa considerazione è stata effettuata una analisi approfondita anche considerando una configurazione di tipo Hot Oxidant Diluted Oxidant and Fuel (HODOF). In Fig. 9 è riportato un esempio di confronto di profili di  $h$  ottenuti in corrispondenza del regime di ossidazione flameless, per  $X_{O_2}=0.05$  e  $T_{in}=1400K$ . Nel caso HODO (linea continua)  $X_{CH_4}=1$  mentre nel caso HODOF (linea continua)  $X_{CH_4}=0.5$ . E' possibile vedere che la struttura complessiva della zona reattiva non cambia sebbene la diluizione del combustibile determina un aumento della distanza della zona in cui avviene il processo ossidativo e la posizione di  $Z_{st}$ .

### Bibliografia

- A. Cavaliere, de Joannon, M.: Mild Combustion. Una lezione nell'atelier di un "nuovo" processo di combustione, European Combustion Meeting 2005, Louvain-la-Neuve, (2005)
- Bowman C.T., Hanson R.K., Davidson D.F., Gardiner W.C., Jr., Lissianski V., Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Goldenberg M., [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
- Ranzi E., Faravell T., Frassoldati A., Cuoci A., <http://www.chem.polimi.it/CRECKModeling/c1c3ht0704.cki>
- Williams F., <http://maeweb.ucsd.edu/~combustion.cermech>
- J. Warnatz, U.Maas, R.W. Dibble, Combustion: physical and chemical fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation, Springer, Berlin, 1999.

### Diffusione dei risultati

- Combustion Colloquia, Italian Section of the Combustion Institute, Napoli April 26-28, 2009

### Prodotti

- M. de Joannon, G. Cozzolino, P. Sabia, A. Cavaliere, Effects of Hot Diluted Oxidant Flow on Reactive Structures in HDDI MILD Combustion, Combustion Colloquia, Italian Section of the Combustion Institute, paper IV-10, Napoli April 26-28, 2009.
- de Joannon M., Sabia P., Cavaliere A., HDDI Mild Combustion, in Alternative Ignition Systems, ProcessEng Engineering GmbH, M. Lackner (editor), 200915

**Linea B: analisi sperimentale delle emissioni di particolato durante il processo di combustione di uno slurry di carbone.**

Obiettivo del lavoro di ricerca è la caratterizzazione, in termini di composizione chimica e dimensionale, del particolato prodotto in diverse condizioni operative nel reattore ISOTHERM di Gioia del Colle utilizzando carboni di differenti caratteristiche chimico-fisiche.

L'attività è suddivisa in due fasi:

*B.1 Messa a punto della linea di campionamento per la caratterizzazione chimico-fisica e dimensionale del particolato allo scarico del reattore*

*B.2 Caratterizzazione chimico-fisica e dimensionale del particolato allo scarico del reattore.*

L'attività del primo semestre ha riguardato la messa a punto della linea di campionamento e delle tecniche di caratterizzazione chimico-fisica del particolato.

Per la messa a punto del sistema di campionamento e delle tecniche di analisi ci si è basati sulle precedenti esperienze di caratterizzazione del particolato svolte sullo stesso reattore con sonda Andersen durante la combustione di gasolio e di scarti di lavorazione.

Un corretto campionamento del particolato che sia rappresentativo di ciò che avviene sia all'interno che allo scarico di un sistema di combustione, deve essere isocinetico ed in grado di "bloccare" le reazioni chimiche che il particolato può subire. Sono in commercio sonde isocinetiche, il meno possibile interferenti con il campo dinamico e di temperatura nel quale si va a campionare, che utilizzano sistemi di raffreddamento con acqua o con gas inerte di diluizione onde evitare che ulteriori reazioni avvengano lungo la linea di campionamento modificando la composizione delle specie campionate a temperature relativamente alte.

Il particolato solido e le specie di alta massa molecolare su di esso adsorbite o ancora presenti nella corrente gassosa possono essere raccolti mediante filtri a micropori e/o condensati in acqua per le successive analisi di caratterizzazione "off-line", oppure la corrente gassosa contenente il particolato può essere inviata a misuratori per la determinazione delle classi granulometriche in cui il particolato può essere suddiviso. Tali sistemi possono essere costituiti da impattori o da misuratori di mobilità differenziale.

Il particolato con dimensioni da 0,4 a 10 micron è raccolto in differenti classi dimensionali mediante un impattore del tipo Andersen Mark III munito di un pre-separatore in grado di eliminare le particelle con diametro aerodinamico maggiore di 10  $\mu\text{m}$  e di separare il PM10, utilizzando un flusso di campionamento di 14 l/min, nelle frazioni granulometriche con diametro aerodinamico compreso tra 10-9  $\mu\text{m}$ ; 9- 5,8  $\mu\text{m}$ ; 5,8-4,7  $\mu\text{m}$ ; 4,7-3,3  $\mu\text{m}$ ; 3,3-2,1  $\mu\text{m}$ ; 2,1-1,1  $\mu\text{m}$ ; 1,1-0,7  $\mu\text{m}$ ; 0,7-0,4  $\mu\text{m}$ . La sonda è stata caricata con 8 filtri in acciaio inox nel punto di prelievo a valle del reattore di alta temperatura e 8 filtri fibra di vetro nel punto di prelievo a valle dell'impianto di recupero di calore, oltre ad un filtro di back-up in fibra di vetro.

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

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

Al termine del campionamento, i filtri sono stati pesati in maniera da determinare la concentrazione di particolato in ciascuno stadio, nota la portata di gas campionato.

In Figura 1 è riportato lo schema della linea di campionamento da utilizzare per le misure allo scarico del reattore ISOTHERM di Gioia del Colle.

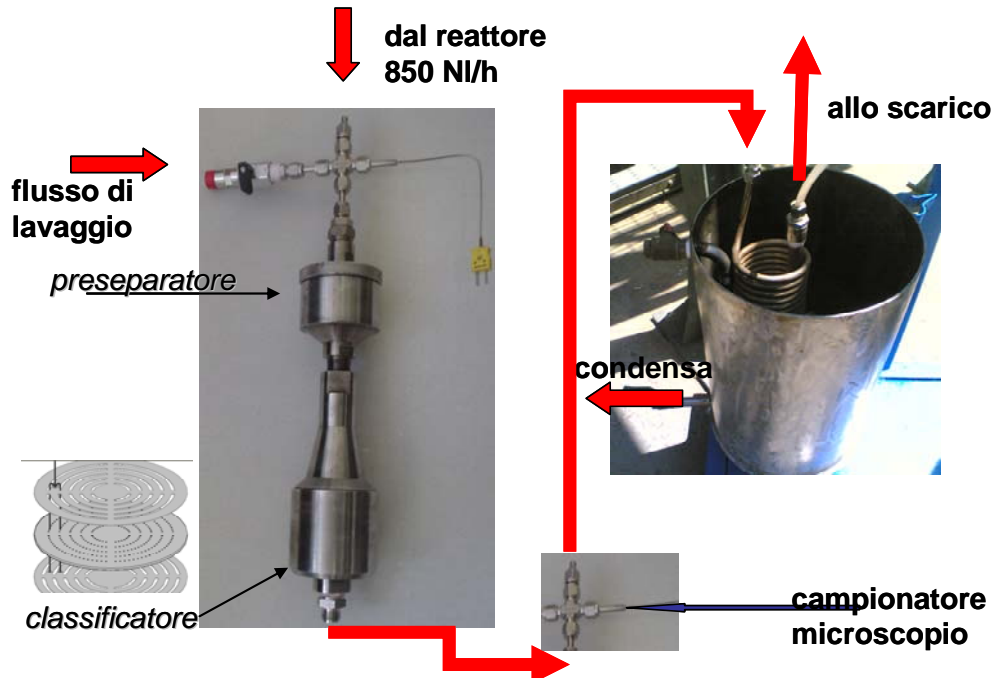


Figura 1: schema della linea di campionamento

In parallelo sono state messe a punto tecniche avanzate di laboratorio per la caratterizzazione “off-line” della funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato iperfine. Le tecniche sviluppate comprendono l’analisi della mobilità di particelle cariche alimentate con elettrospray (E-DMA), la microscopia a forza atomica (AFM) e la diffusione quasi-elastica della luce (DLS).

L’Electrospray-Differential Mobility Analysis (E-DMA) è una tecnica sviluppata per misurare la dimensione di polimeri e di biomolecole in soluzione acquosa con dimensioni nanometriche e sub-nanometriche. La determinazione delle dimensioni dell’aerosol è effettuata misurando la mobilità di particelle cariche. Questo sistema è costituito da una apparecchiatura che fornisce uno stato di carica elettrica ben definito alle particelle dell’aerosol da misurare, una apparecchiatura che classifica le particelle in funzione della loro mobilità elettrica e una apparecchiatura che determina direttamente o indirettamente la concentrazione dell’aerosol.

Durante la fase di misura l’aerosol viene convogliato in un classificatore elettrostatico dove viene fornito un livello di carica alle particelle dell’aerosol. Successivamente le particelle passano in un differential mobility analyzer (DMA) e sono separate in funzione della loro mobilità elettrica. La mobilità elettrica è inversamente correlata alla dimensione delle particelle e quindi la dimensione delle particelle è semplicemente ottenuta variando il voltaggio e le velocità di flusso al DMA. Alla fine le particelle sono convogliate in un condensation particle counter (CPC) per la misura della loro concentrazione. Attualmente sono stati messi a punto sistemi in grado di misurare particelle con diametro di circa 3nm.

Una interessante tecnica per la caratterizzazione di particelle nanometriche è la Microscopia a Forza Atomica (AFM). Tale tecnica è basata sull’interazione meccanica tra una punta, che idealmente termina con un singolo atomo, collocata sulla terminazione di un cantilever elastico, e la superficie del campione. La punta è costituita da materiale non conduttivo di alta durezza, ed effettua



scansioni della superficie in analisi rilevando le interazioni di natura attrattiva o repulsiva. Questa tecnica offre la possibilità di realizzare mappe topologiche tridimensionali delle particelle depositate sul substrato, con una risoluzione paragonabile a quella del TEM ma senza richiedere le complesse procedure di ricopertura come, ad esempio, la metallizzazione richiesta dalla misure SEM (Scanning Electron Microscopy). Inoltre, le misure sono eseguite a pressione atmosferica, in quanto non è necessario lavorare sotto vuoto. Queste caratteristiche rendono la tecnica AFM un sistema ottimale per la determinazione della forma e dell'area delle particelle depositatesi sulla superficie dei filtri, eliminando la possibilità di formazione di artefatti (volatilizzazioni sotto vuoto, variazioni delle condizioni superficiali per metallizzazione).

I campioni sono ottenuti depositando, su appositi substrati, il materiale carbonioso. Sono utilizzati substrati di mica, i quali sono caratterizzati da bassissima rugosità (per distinguere strutture anche molto piccole dal rumore di fondo), elevata resistenza meccanica e chimica alle alte temperature di fiamma (2000K circa) e superfici facilmente sfaldabili. Generalmente viene utilizzata una tecnica di tipo tapping-mode. Tale tecnica consiste nel fare oscillare il cantilever in prossimità del campione, con una frequenza prossima a quella sua caratteristica di risonanza, fino a toccare la superficie di questo. I vantaggi della tecnica tapping-mode risiedono nell'assenza di forti interazioni punta-campione che permette di osservare campioni facilmente asportabili dalla superficie del substrato, come nel nostro caso, ed inoltre attenua indesiderati effetti di convoluzione.

Una ulteriore tecnica usata per la caratterizzazione di nanoparticelle in acqua come solvente è il Dynamic Light Scattering (DLS). In contrasto con il light scattering classico e i metodi di estinzione che utilizzano l'intensità media della luce diffusa in funzione della lunghezza d'onda, dell'angolo di scattering e di polarizzazione, la tecnica del DLS ha il distinto vantaggio nella determinazione delle dimensioni delle particelle che non richiede la conoscenza a priori dell'indice di rifrazione. La tecnica è basata sul fatto che particelle in un fluido esibiscono un moto Browniano. Questo moto è random e dipende dalle dimensioni delle particelle: più sono piccole, più intensamente si muovono. La tecnica convenzionale è limitata da un massimo e da un minimo concentrazione delle particelle. Quando la concentrazione è troppo alta, le interazioni tra le particelle e scattering multiplo alterano la misura delle dimensioni. All'opposto, quando la concentrazione è troppo bassa, le fluttuazioni dell'intensità derivano non solo dal moto Browniano delle particelle ma anche dal cambiamento del numero di particelle nel volume di scattering. La luce diffusa è rivelata da un polarizzatore connesso ad una fibra ottica con indice di rifrazione variabile lungo il raggio della fibra. Il segnale è mandato ad un detector che usa due fotomoltiplicatori ed un beamsplitter per determinare una funzione di correlazione per decorrelare il comportamento non ideale di ogni singolo fotomoltiplicatore.

Il materiale raccolto sui filtri può essere anche sottoposto ad analisi chimico-fisica mediante microscopia elettronica a scansione ed analisi ai raggi X. Per procedere a questo tipo di caratterizzazione i filtri/supporti sono montati sui portacampioni del microscopio elettronico a scansione (SEM) e ricoperti di un sottile film d'oro quando la conducibilità elettrica del campione è bassa. L'analisi chimica delle singole particelle è eseguita con un sistema EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) a finestra sottile per la microanalisi mediante spettrometria a dispersione di energia, utilizzando un sistema automatico in grado di rivelare automaticamente le particelle sulla base del superamento di una soglia prefissata. Per ciascuna delle particelle individuate vengono determinati i parametri morfologici e la composizione misurando le intensità delle righe caratteristiche dello spettro a raggi X e convertite nelle corrispondenti concentrazioni atomiche.

Il sistema di campionamento ed analisi è stato messo a punto per la caratterizzazione del particolato inorganico formato iniettando goccioline di dimensioni micrometriche (50-100micron) di polverino di carbone in una fiamma premiscelata laminare da laboratorio. La possibilità di variare la stechiometria della fiamma e la composizione dell'inerte permette di realizzare un ambiente di reazione per le goccioline costituito da ossigeno/azoto/anidride carbonica in diversa concentrazione tali da realizzare condizioni di combustione e di formazioni di particolato tipiche sia della combustione tradizionale del polverino di carbone sia dell'oxycombustion.

L'utilizzo della fiamma premiscelata laminare piatta permette di ottenere, a valle del fronte di fiamma localizzato a circa 1mm dal bordo del bruciatore, un flusso monodimensionale ad alta temperatura dei prodotti della combustione del metano:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e residuo dell'ossidante (ossigeno in eccesso ed inerte), in cui le goccioline subiscono i processi di vaporizzazione del solvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ), di volatilizzazione/trasformazione chimica delle componenti organiche ed inorganiche, di combustione della frazione volatile e di formazione di particolato. In questo reattore le uniche variazioni significative di concentrazione delle specie formate si riscontrano lungo l'asse verticale rispetto al punto di generazione della fiamma (superficie del bruciatore) e quindi lo studio a varie altezze dal bordo del bruciatore corrisponde all'analisi di diversi tempi di residenza nel reattore.

Il bruciatore è costituito da due tubi di acciaio inox concentrici. Il tubo interno ha un diametro interno di 18 mm e un'altezza di 140 mm. All'estremità superiore di esso è fissato uno strato dello spessore di 40 mm di mullite a nido d'ape che laminarizza il flusso dei gas e stabilizza la fiamma permettendo, nel contempo l'alimentazione omogenea delle gocce in tutta la sezione della fiamma. Il tubo è inserito in una boccola di teflon che permette di alimentare assialmente l'aerosol di goccioline e radialmente, con tre ingressi posti a  $120^\circ$ , il restante flusso gassoso. Il tubo esterno realizza un annulus di diametro interno di 23.5 mm ed esterno di 32 mm. Esso è utilizzato per l'immissione di un flusso di gas inerte, nel nostro caso azoto ( $\text{N}_2$ ), avente la funzione di isolare la fiamma dall'ambiente esterno.

Le fiamme sono ottenute da miscela di ossigeno ( $\text{O}_2$ ), azoto ( $\text{N}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) e sono caratterizzate sperimentalmente in termini di profilo di temperatura mediante una micro-termocoppia. Le fiamme sono state modellate mediante uno schema cinetico dettagliato di ossidazione per l'ottenimento dei profili di concentrazione delle specie stabili e radicaliche lungo l'asse della fiamma. Il codice di calcolo utilizzato è il CHEMKIN, mentre lo schema cinetico utilizzato è stato sviluppato negli ultimi anni presso il nostro laboratorio.

La massima temperatura in fiamma è raggiunta a circa 1mm dal bordo del bruciatore ed è circa 1700K; in questa zona le concentrazioni del combustibile e dell'ossidante diminuiscono velocemente e  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  sono rapidamente formati (il rapporto  $\text{CO}/\text{CO}_2$  dipende dalla stechiometria della fiamma utilizzata). Appare quindi evidente che a circa 1mm dal bordo del bruciatore il nostro sistema si può considerare come un flusso uniforme di inerte,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{O}$  ad alta temperatura, che rimane pressappoco costante fino alla fine della zona di interesse (circa 40mm).

In questo ambiente di reazione è stata iniettata, mediante un atomizzatore, una corrente di goccioline con dimensioni micrometriche. A contatto con la corrente gassosa calda la frazione acquosa della soluzione vaporizza lasciando la particella di carbone ad alta temperatura.

Le goccioline di soluzione/sospensione sono iniettate dal fondo del bruciatore mediante un Vibrating Orifice Aerosol Generator (VOAG) del tipo Berglund Liu. Esso crea gocce uniformi in dimensione, densità e forma sfruttando l'instabilità di un getto liquido indotta da una vibrazione meccanica. Il generatore di gocce utilizzato è il modello 3450 della TSI.

La funzione di distribuzione del particolato presente in fiamma è stata determinata mediante prelievo diretto in fiamma con sonda di diluizione ed analisi della mobilità differenziale delle particelle. Per prevenire la coagulazione delle particelle i prodotti di fiamma sono campionati mediante una sonda alimentata da un flusso di azoto. Il sistema di campionamento messo a punto è costituito da un sottile tubo in acciaio inossidabile posizionato orizzontalmente sul bruciatore ad una certa distanza da esso. La sonda è lunga 260 mm, il suo diametro interno è di 8 mm, lo spessore è di 1mm nella zona esterna e di 0.5 mm nella parte centrale. Al centro della sonda è stato praticato un foro dal diametro di 0.3 mm, posto verticalmente rispetto al bruciatore e in corrispondenza del suo punto centrale. Creando una adeguata depressione in prossimità del foro, il volume di gas da campionare viene aspirato e immediatamente diluito per evitare la coagulazione delle particelle nel percorso dal foro di campionamento al sistema di misura. Il flusso di gas (circa 1 mL/min, STP)

campionato è diluito con azoto (circa 29.6 L/min) con un rapporto di diluizione tale da evitare la coagulazione delle particelle.

La funzione di distribuzione del particolato a diversi tempi di residenza in fiamma è stata determinata mediante un analizzatore di mobilità differenziale della TapCon in grado di misurare le particelle in un intervallo dimensionale 1 -28 nm.

Alcune misure sono state effettuate allo scarico del sistema di combustione utilizzando Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) della TSI capace di rilevare particelle nell'intervallo 3-80 nm. Il sistema utilizzato è composto da un Classificatore Elettrostatico 3080 con Nano DMA e un Condensation Particle Counter (CPC) 3025A. Per le misure con DMA l'aerosol viene convogliato in un classificatore elettrostatico dove viene fornito un livello di carica alle particelle dell'aerosol. Successivamente le particelle passano in un differential mobility analyzer (DMA) e sono separate in funzione della loro mobilità elettrica. La mobilità elettrica è inversamente correlata alla dimensione delle particelle e quindi la dimensione delle particelle è semplicemente ottenuta variando il voltaggio e le velocità di flusso al DMA. Alla fine le particelle sono convogliate in un condensation particle counter (CPC) per la misura della loro concentrazione numerica.

Tecniche spettroscopiche di assorbimento e diffusione della luce nel campo di lunghezze d'onda dall'ultravioletto (200nm) al visibile (500nm) sono state utilizzate per la caratterizzazione "in-situ" dell'aerosol formato.

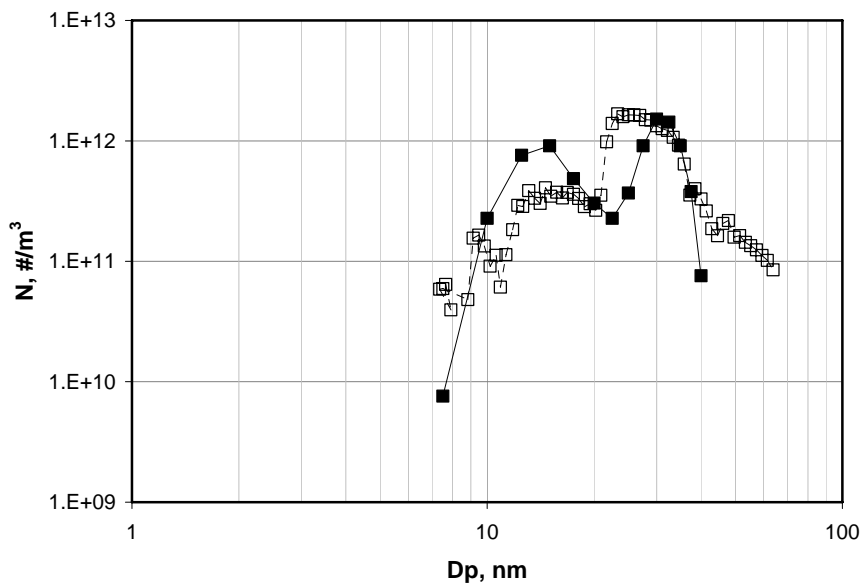


Figura 2: Funzione di distribuzione in numero delle dimensioni del particolato prelevato allo scarico del sistema di combustione durante l'iniezione di carbone venezuelano. Le misure sono state effettuate con AFM (■) e DMA (□).

Le misure di luce diffusa sono state effettuate a diverse altezze dal bordo del bruciatore mediante un laser Nd-YAG operato con la sua seconda armonica a 532nm. Per le misure di luce assorbita è stata utilizzata la sorgente luminosa che è in grado di fornire luce ad alta intensità nell'intervallo di lunghezze d'onda dall'ultravioletto al visibile (200-700nm). La sorgente di luce è ottenuta focalizzando in aria la fondamentale del laser Nd-YAG e utilizzando la luce prodotta dalla scarica che ne deriva. L'uso di una sorgente luminosa a diverse lunghezze d'onda ha permesso di ottenere gli spettri di luce assorbita dall'aerosol inorganico e quindi caratterizzarlo anche dal punto di vista chimico. L'utilizzo combinato delle due tecniche permette di ottenere misure di concentrazione dell'aerosol e di dimensioni delle particelle a diversi tempi di permanenza nel reattore.

Misure sono state effettuate con il bruciatore a nido d'ape iniettando in una fiamma premiscelata stechiometrica di metano/aria goccioline micrometriche di sospensioni acqua/carbone contenenti particelle di carbone di dimensioni inferiori a 20 micron ottenute dalla staccatura di tre campioni di carbone, aventi differenti caratteristiche, utilizzati nelle prove sull'impianto ISOTHERM di Gioia del Colle.

Misure di concentrazione del particolato ultrafine (dimensioni inferiori a 100nm) e della funzione di distribuzione del particolato emesso sono state effettuate allo scarico della fiamma utilizzando AFM e DMA (TSI 3-80nm) in-situ e assorbimento UV sul campione prelevato in acqua.

In Fig. 2 sono riportate le funzioni di distribuzione in numero del particolato raccolto allo scarico della fiamma ottenute per AFM e DMA mentre in Fig. 3 sono riportate le corrispondenti funzioni di distribuzione in massa. Queste misure si riferiscono ad un carbone venezuelano avente un'alta concentrazione di ceneri. La quantità totale di particolato stimata con le due tecniche è dell'ordine di  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$  e  $0.5\text{mg}/\text{m}^3$  rispettivamente con AFM e DMA.

Le misure effettuate su un carbone venezuelano hanno mostrato che nella combustione del carbone ad alta temperatura si forma un particolato iperfine con dimensioni nell'intervallo 5 – 80nm. E' importante determinare la natura chimica del particolato formato al fine di identificare il ruolo dei meccanismi di devolatilizzazione e nucleazione di particelle inorganiche rispetto a quelli di formazione di particolato organico a seguito di combustione in fase gassosa.

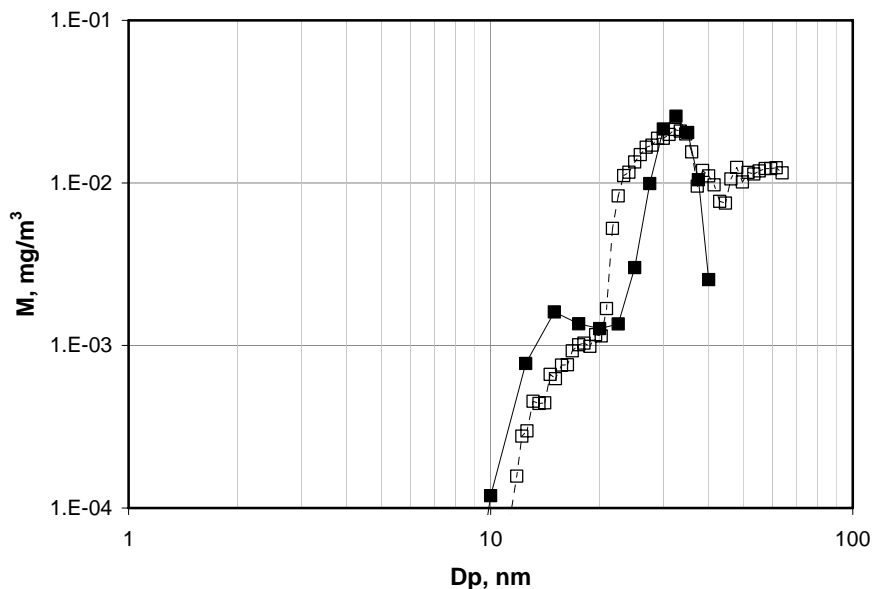


Figura 3: Funzione di distribuzione in massa delle dimensioni del particolato prelevato allo scarico del sistema di combustione durante l'iniezione di carbone venezuelano. Le misure sono state effettuate con AFM (■) e DMA (□).

La seconda parte delle attività riguarda l'analisi del particolato formato nel reattore ISOTHERM di Gioia del Colle. Utilizzando il sistema di campionamento messo a punto sul reattore da laboratorio sono state condotti diverse campagne sperimentali. A causa di problemi di funzionamento del reattore e del limitato utilizzo di carboni di caratteristiche chimico-fisiche differenti, l'analisi sperimentale si è focalizzata sulla determinazione dell'intera funzione di distribuzione del particolato e delle sue caratteristiche chimico-fisiche.

In una prima fase è stata provata la linea di campionamento messa a punto in laboratorio e le tecniche di caratterizzazione chimico-fisica in grado di seguire l'intera funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato da pochi nanometri (1nm) fino a dieci micron (10  $\mu\text{m}$ ).

La portata di campionamento è stata impostata considerando una velocità media dei fumi del reattore di 35 m/s. La portata nominale teorica è di 850 NI/h. La temperatura dei gas in ingresso alla sonda è monitorata in modo da effettuare le correzioni necessarie per la valutazione del diametro di cut-off dei vari stadi della sonda. Lo schema di campionamento utilizzato è quello riportato in Figura 1.

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

In Fig. 4 è riportata la funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato misurata a valle del reattore di alta temperatura con alimentazione a carbone nell'intervallo 0,4-10micron.

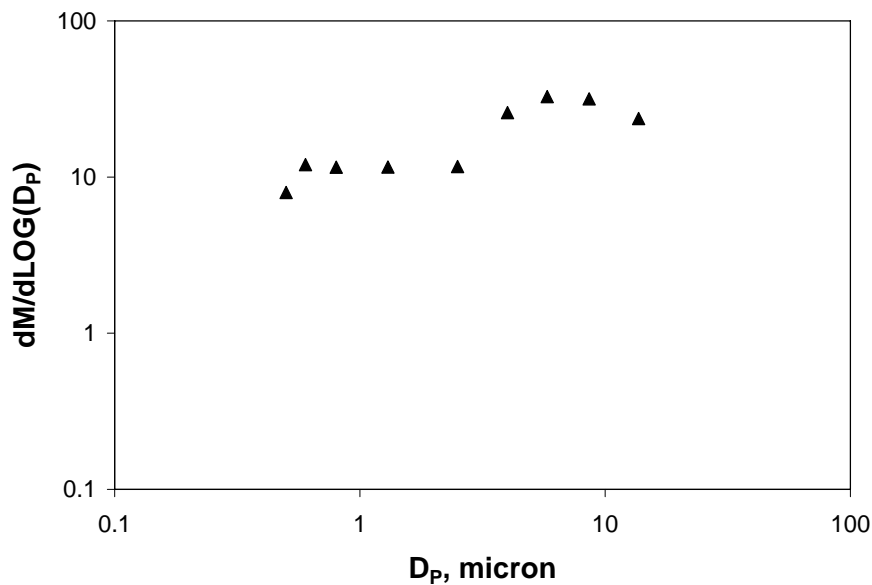


Figura 4:funzione di distribuzione in massa determinata con la sonda di Andersen

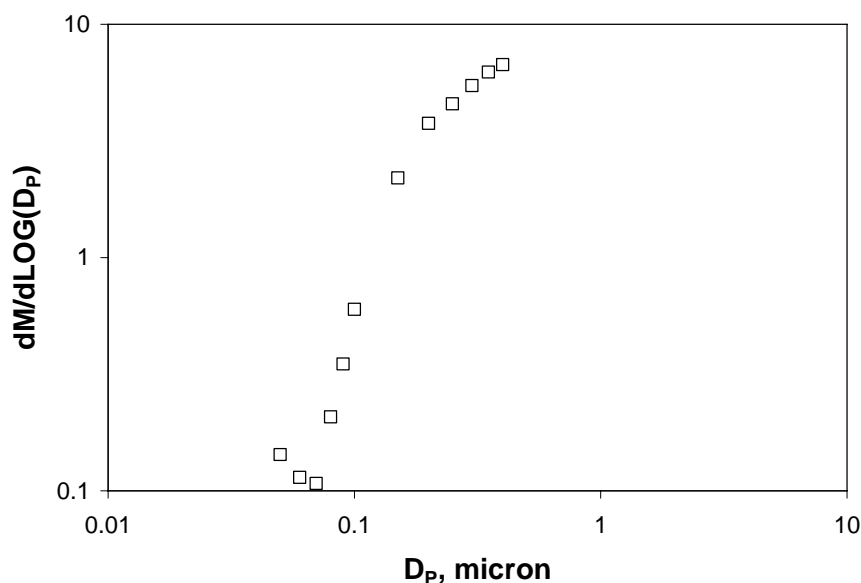


Figura 5:funzione di distribuzione in massa determinata con AFM su supporto di mica inserito nella linea di campionamento

La funzione di distribuzione delle dimensioni nell'intervallo dimensionale fino a 0,4micron è stata determinata con microscopia a forza atomica sul materiale depositato su supporti di mica ed è riportata in Figura 5.

Il materiale di dimensioni inferiori è raccolto mediante condensazione dell'acqua di combustione o gorgogliamento in acqua dei fumi di combustione. In Figura 6 è riportata la funzione di distribuzione determinata per E-DMA.

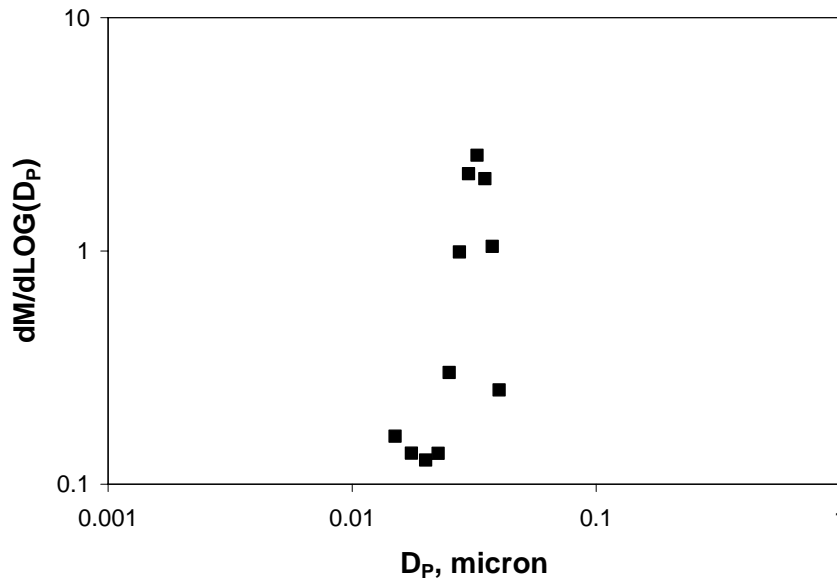


Figura 6: funzione di distribuzione in massa determinata con E-DMA

Le tre funzioni di distribuzione determinate con differenti metodi di misura hanno permesso di ricostruire la funzione di distribuzione del particolato da 1 nanometro a 10 micron. In figura 7 è riportata la funzione di distribuzione ricostruita.

Nella stessa figura è riportata anche la funzione di distribuzione ottenuta con il sistema di impattori a bassa pressione ELPI dell'ENEA in grado di misurare con accuratezza l'intervallo dimensionale da 20 nm a 1 micron. Si può osservare come i diversi metodi di misura riescono a fornire la funzione di distribuzione delle dimensioni del particolato da 1nm a 10micron e quindi di quantificare e qualificare tutte le ceneri volanti, fini ed iperfini, eventualmente presenti nella corrente gassosa.

L'analisi ai raggi X del materiale raccolto sul filtro 8 (intervallo dimensionale 0,7 - 0,4 $\mu$ m) in Fig.8.

L'analisi elementare del particolato raccolto mostra una forte dipendenza dalla composizione chimica del combustibile alimentato oltre alla presenza di elementi tipici del materiale costruttivo dell'impianto. E' da notare la bassa concentrazione di carbonio nel particolato con dimensioni superiori a 0,4micron.

A valle del filtro di back-up sono state condotte misure di microscopia a forza atomica (AFM) e di spettroscopia di assorbimento sui campioni raccolti in acqua. In Figura 9 è riportata l'immagine del campione sottoposto ad analisi AFM prelevato nel punto a valle del reattore ad alta temperatura con alimentazione a slurry. Le particelle si presentano come agglomerati di particelle molto piccole.

Dall'analisi delle immagine al microscopio AFM si ricavano le funzioni di distribuzione riportate in Figura 5 e 7.

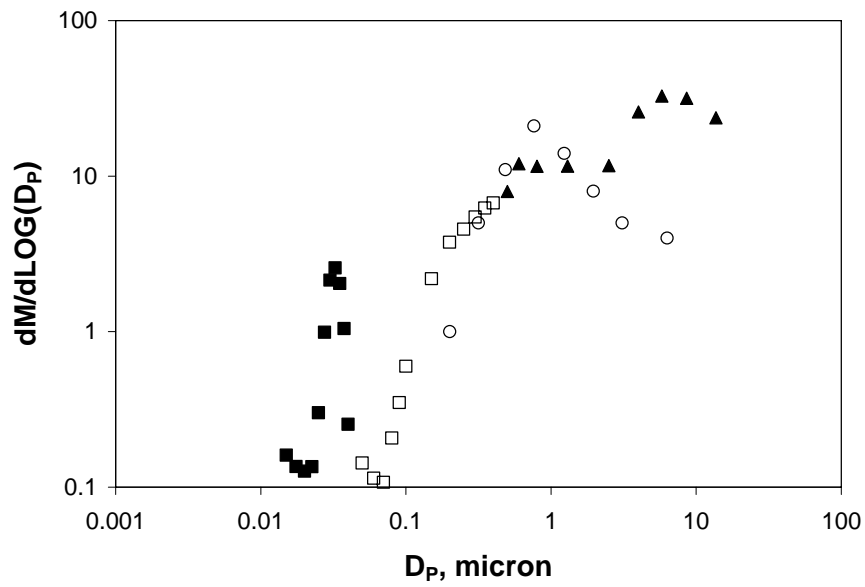


Figura 7: funzione di distribuzione in massa determinata con diverse tecniche di misura nell'intervallo dimensionale 1nm – 1micron (quadrati pieni E-DMA, quadrati vuoti AFM, triangoli pieni Andersen, cerchi vuoti ELPI)

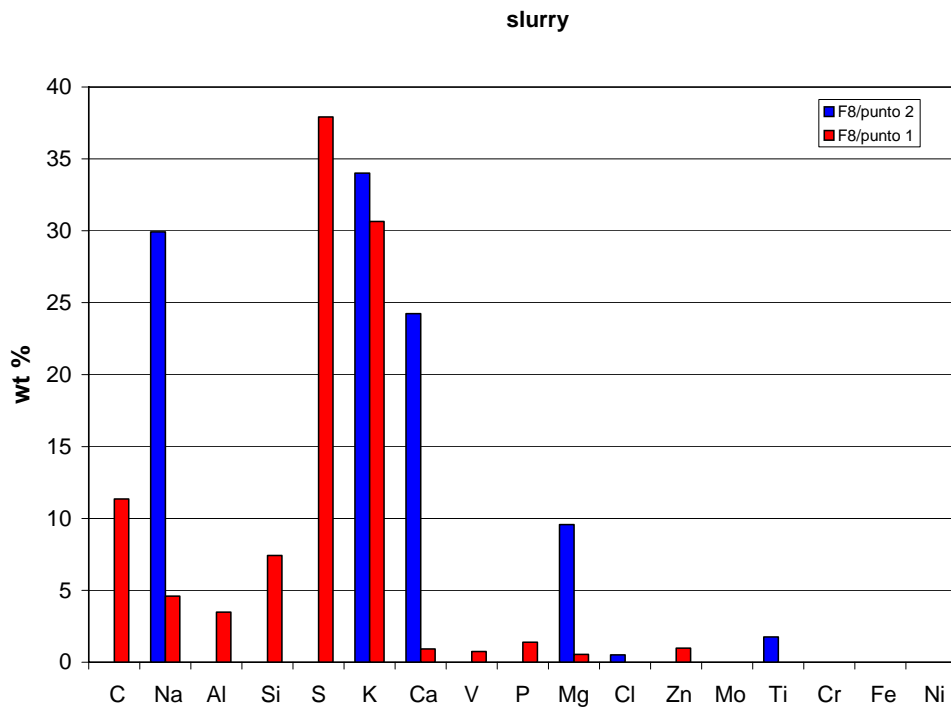


Figura 8: analisi elementare del particolato prelevato a valle del reattore ad alta temperatura (rosso) e della zona di recupero di calore (blue) con alimentazione di slurry di polverino di carbone

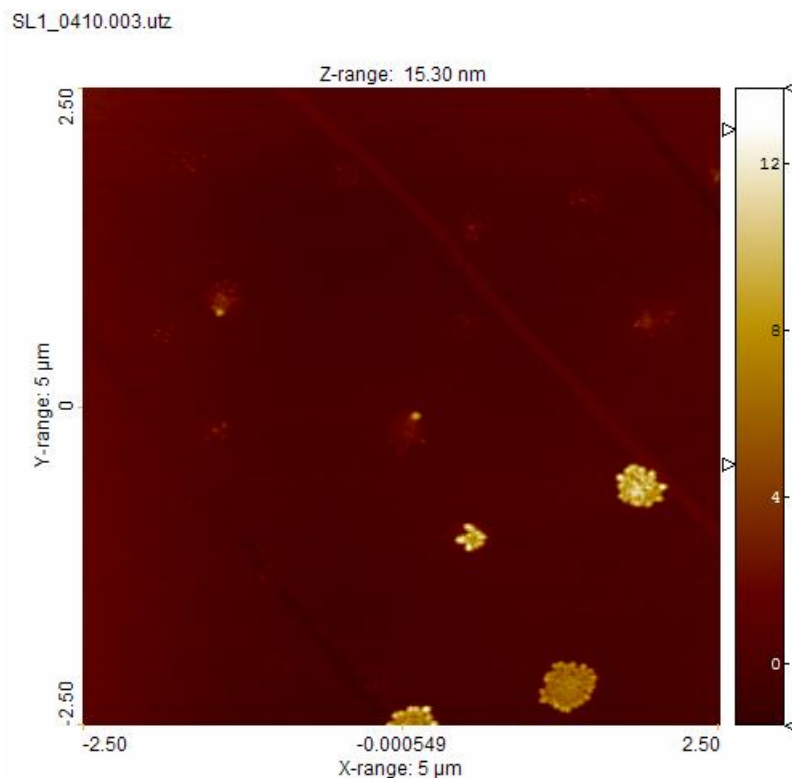


Figura 9: immagine al microscopio AFM del campione prelevato a valle del reattore nel caso di combustione di slurry.

Successivamente il sistema di campionamento ed analisi è stato utilizzato per la caratterizzazione del particolato formato a valle della caldaia di recupero di calore evidenziando la formazione di particolato nell'intervallo dimensionale che va da 1nm a 10 $\mu$ m e l'aumento della formazione di particolato attraverso la condensazione di vapori di sostanze o presenti nel combustibile o derivanti dall'erosione delle pareti del reattore.

### ***Diffusione dei risultati***

- Combustion Colloquia, Italian Section of the Combustion Institute, Napoli April 26-28, 2009
- European Combustion Meeting, Vienna, April 11-14, 2009

### ***Prodotti***

F. Carbone, R. Pagliara, A.C. Barone, F. Beretta, A. D'Anna, "Characterization of Nano-Ashes Generated During Pulverized Coal Combustion", Combustion Colloquia, Italian Section of the Combustion Institute, paper III-5, Napoli April 26-28, 2009

M. Malavasi, C. Allouis, A. D'Anna, "Flameless Technology for Particulate Emissions Suppression" Combustion Colloquia, Italian Section of the Combustion Institute, paper IV-9, Napoli April 26-28, 2009

F. Carbone, F. Beretta, A. D'Anna, "Nanoparticles Formation during High Temperature Pulverized Coal Combustion", Proceedings of the European Combustion Meeting 2009, Vienna 11-14 April 2009.