Sviluppo di un codice per la previsione delle proprietà di fouling e slagging di carboni

RELAZIONE TECNICA FINALE

CRS4
Centro di Ricerca, Sviluppo e Studi Superiori in Sardegna,
Via N. Sauro, 10, 09123 Cagliari
Ricercatori coinvolti:
G. Murgia, M. Muscas, B. D'Aguanno

6 agosto 1998

Indice

1 INTRODUZIONE

Questo documento costituisce la relazione tecnica finale del contratto *Servizio per lo sviluppo di un codice per la previsione delle proprietà di fouling e slagging di carboni*, Contratto d'appalto nr. 44AV0671, stipulato tra il CRS4 e l'ENEL-CRT.

In esso viene inizialmente descritto il modello fisico-matematico su cui è basato l'algoritmo per la descrizione delle caratteristiche delle ceneri volatili ottenute dalla combustione di particelle di una data specie di carbone. Carbone che, a sua volta, è descritto da un insieme di dati sperimentali che vanno dai dati ASTM (American Society for Testing and Materials) ai molto più dettagliati dati CCSEM (Computer Controlled Scanning Electron Microscopy).

Nella seconda parte del documento viene presentato l'algoritmo di calcolo e lo schema generale del codice, scritto in Fortran 90, che implementa un tale algoritmo. Il codice denominato `CHARCO` è il *DELIVERABLE PRINCIPALE* del contratto di cui sopra.

Successivamente è presentata una descrizione dettagliata del codice numerico, delle strutture dei dati di input e output, e del suo utilizzo. Di ogni `Subroutine` viene data un'esplicita descrizione del suo ruolo con frequenti richiami alla parte modellistica, e del suo flusso di dati in input/output.

Nella sezione dei risultati sono presentati alcuni degli output che è possibile ottenere dall'esecuzione del codice `CHARCO`. Sono riportati esempi di risultati ottenuti a partire da input sperimentali caratterizzanti il carbone *Ashland*. Tali input sono stati forniti dall'ENEL-CRT stesso. Un'interpretazione critica dei risultati è anch'essa presentata.

Nella sezione riguardante gli sviluppi futuri viene brevemente descritta l'estensione modellistica e algoritmica necessaria per la descrizione dei processi di accrescimento dei depositi sui fasci tubieri scambiatori di calore. Tale estensione si configura come il *DELIVERABLE SIGNIFICANTE*, sia in termini interpretativi che di ritorno economico, del progetto di ricerca avente come oggetto la comprensione della tendenza al fouling/slagging delle ceneri ottenute dalla combustione di carboni polverizzati. Notiamo che una tale estenzione costituisce la base di partenza per la produzione di *pacchetti software* per il controllo degli stessi fenomeni nei casi della combustione di miscele di carbone, di miscele con RDF (Refuse Derived Fuels), e nella gassificazione.

Nella sezione finale sono riportate le conclusioni e un breve sommario.

Al presente documento è allegato il codice `CHARCO`.

2 MODELLISTICA

2.1 Descrizione probabilistica delle proprietà del carbone e delle ceneri

Quantità come il diametro delle particelle, il contenuto di ossidi, la superficie delle inclusioni minerali, ecc. sono variabili stocastiche che possono assumere valori differenti da particella a particella, sia di carbone che di cenere. Tali quantità sono accessibili sperimentalmente e misurabili.

Con sufficienti dati sperimentali è possibile costruire le funzioni sperimentali cumulative e di probabilità (o densità) le quali, in accordo alla legge dei grandi numeri, approssimano le distribuzioni vere delle varibaili stocastiche.

Indicando con X una variabile stocastica, la funzione di distribuzione di probabilità di tale variabile, $f_\alpha(x)$, è definita come

$$f_\alpha(x) = \lim_{\substack{A\to\infty \\ \delta x\to 0}} \frac{A(x)}{A\ \delta x} = \lim_{\delta x\to 0} P(x \le X \le x+\delta x) \qquad (1)$$

dove l'indice α indica il metodo di conteggio su cui è basata la distribuzione.

Nel seguito ci riferiremo alle funzioni di distribuzione basate sulle frazioni di particelle

$$f_n(x) \;=\; \lim_{\substack{N\to\infty \\ \delta x\to 0}} \frac{N(x)}{N\ \delta x} \tag{2}$$

in cui $N(x)$ è il numero di particelle nell'intervallo δx, x il valore della variabile stocastica X , e N il numero totale di particelle. Analogamente si definiscono le funzioni di distribuzione basate sul volume

$$f_v(x) \;=\; \lim_{\substack{V\to\infty \\ \delta x\to 0}} \frac{V(x)}{V\ \delta x} \tag{3}$$

e sulla massa, di cui omettiamo la corrispondente definizione.

I momenti delle distribuzioni sono dati da

$$\langle x^i \rangle_\alpha = \int_0^\infty dx\ x^i f_\alpha(x) \tag{4}$$

e la funzione di distribuzione comulativa $F_\alpha(x)$, che è la frazione di volume, di massa, ecc. di quelle particelle che hanno il valore della variabile stocastica X minore o uguale a x, è data da

$$F_\alpha(x) = \int_0^x dx'\ f_\alpha(x') \tag{5}$$

Se sono note le relazioni che legano le grandezze su cui sono basate le distribuzioni è possibile passare da una distribuzione all'altra. Ad esempio, la distribuzione dei diametri d delle particelle basata sul volume è legata a quella basata sul numero di particelle da

$$f_v(d) = d^3 \frac{f_n(d)}{\langle d^3 \rangle_n} \tag{6}$$

Analogamente all'eq. (1), la funzione di distribuzione congiunta di due variabili stocastiche, X e Y, è definita come la probabilità di avere, allo stesso tempo, un valore di X nell'intervallo $x, x + \delta x$ e un valore di Y nell'intervallo $y, y + \delta y$, al tendere a zero dei due intervalli

$$f_\alpha(x, y) = \lim_{\substack{A\to\infty \\ \delta x,\delta y\to 0}} \frac{A(x, y)}{A\ \delta x \delta y} \;=\; \lim_{l\delta x,\delta y\to 0} P(x \leq X \leq x + \delta x; y \leq Y \leq y + \delta y) \tag{7}$$

2.2 Dati sperimentali di input

2.2.1 Acquisizioni dei dati sperimentali di input con CCSEM

Le informazioni dettagliate sul combustibile, sulle quali si fonda il modello computazionale, sono ottenute principalmente con le misure di microscopia elettronica CCSEM (Computer Controlled Scanning Electron Microscope). Vengono distinte due tipi di informazioni, quelle geometriche e quelle chimiche, ottenute, tra l'altro, per mezzo di tecniche diverse.

Nel CCSEM, le immagini degli elettroni "back scattered" (BSE) forniscono la geometria, ovvero il diametro, il perimetro e informazioni sulla forma di ciascuna inclusione minerale. Infatti, una immagine BSE mostra zone con differente contrasto a secondo della composizione della superficie del campione. Le inclusioni, che sono costituite di un materiale con numero atomico medio più alto rispetto al materiale organico della matrice carboniosa, appaiono, nell'immagine BSE, molto più luminose, e quindi possono essere facilmente identificate e le loro dimensioni misurate.

Il secondo tipo di informazione, e vale a dire la composizione chimica delle particelle minerali, è ottenuta attraverso l'uso di raggi X. Solitamente, vengono analizzati i segnali corrispondenti a dieci o più elementi come, ad esempio: Sodio, Magnesio, Alluminio, Silicio, Zolfo, Cloro, Potassio, Calcio, Titanio e Ferro. Le informazioni originarie, date sotto forma di *X-ray counts* sono corrette per tener conto dei vari errori inerenti alla misura (gli effetti di matrice e la correzione ZAF dove 'Z' sta per il numero atomico, 'A' per l'assorbimento dei raggi X ed 'F' per la fluorescenza dei raggi X). Considerando queste correzioni, i conteggi dei raggi X vengono convertiti nelle percentuali in peso degli elementi trovati.

2.2.2 Ulteriori dati sperimentali

Oltre alla geometria e alla composizione chimica di un numero statisticamente rappresentativo di inclusioni minerali, ottenute mediante il CCSEM, sono necessari i seguenti dati sperimentali:

1. distribuzione di grandezza delle particelle di carbone;
2. densità delle particelle di carbone;
3. frazioni di massa delle inclusioni minerali inerenti;
4. frazioni di massa delle inclusioni minerali scambiatrici di ioni;
5. frazioni di massa delle inclusioni minerali estranee.

La distribuzione di grandezza delle particelle di carbone è ottenuta mediante tecniche di setacciamento o mediante un analizzatore laser di particelle, mentre la loro densità è determinata per mezzo di un picnometro.

La materia minerale estranea è determinata con tecniche di lavaggio e di *floating*. Comunque è da notare che essa non entra direttamente nel modello poiché, piuttosto che essere una caratteristica del tipo di carbone, dipende dal pre-trattamento da esso subito. È usata per il calcolo del contenuto di materia minerale inerente.

La tecnica di estrazione con acido acetico è applicata per determinare la frazione in massa della materia minerale scambiatrice di ioni, che è distribuita sulla matrice carboniosa a livello molecolare. Le analisi chimiche standard forniscono, in aggiunta, le percentuali in peso degli ossidi che costituiscono la materia minerale scambiatrice di ioni.

Infine, la massa della materia minerale inerente è calcolata sottraendo la massa degli altri due tipi di materia minerale (estranea e scambiatrice di ioni) al contenuto totale di cenere determinato con tecniche di incenerimento ASTM. La densità della materia minerale inerente è stimata dalla conoscenza della loro composizione chimica, ottenibile dall'analisi CCSEM.

2.3 Trattamento dei dati sperimentali di input

2.3.1 Trasformazione dei conteggi di raggi-X in percentuali in peso

In un tipico esperimento CCSEM, l'output sperimentale è costituito dall'insieme dei conteggi di raggi-X associati ad un certo numero di elementi chimici. I conteggi sono anche associati ad un *frame* del campione in 2-D e ad una data inclusione minerale. Un esempio è mostrato nella Tabella 2.1 in cui i conteggi di ogni elemento sono espressi come percentuali del numero totale di conteggi per inclusione minerale. Negli esperimenti CCSEM vengono anche determinati l'area e i perimetri delle inclusioni.

Tabella 2.1. Campione di dati sperimentali CCSEM del carbone *Ashland*.

Part.	F.	*Area*	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl	K_2O	CaO	TiO	FeO
1	1	1.6	2.8	1.8	36.3	43.7	5.8	0.1	0.0	3.8	1.2	4.5
2	1	1.8	1.1	2.3	50.2	29.0	5.2	0.8	1.0	4.7	1.2	4.5
3	1	1.4	1.3	2.4	48.0	37.1	6.3	0.0	1.4	1.5	0.4	1.7
4	1	1.8	2.6	0.9	52.1	35.5	3.7	0.1	1.0	3.7	0.2	0.2
5	1	1.5	1.8	0.0	39.1	48.7	2.3	0.0	0.2	3.5	1.2	3.3
6	1	1.6	1.6	1.8	53.9	38.2	0.0	1.4	0.2	1.4	0.2	1.4
7	1	1.7	2.1	1.5	44.5	42.7	3.7	0.0	0.3	2.1	1.3	1.8
8	1	1.2	1.7	1.6	35.0	51.0	1.3	0.3	0.9	4.7	0.7	2.8
9	1	1.4	0.0	1.2	42.1	45.6	4.8	0.6	0.6	1.2	0.8	3.0
10	1	1.3	1.4	2.7	35.9	46.9	1.9	1.1	1.1	5.9	1.2	2.0
11	1	1.5	1.2	2.1	35.6	46.1	6.0	1.2	0.3	5.2	1.3	1.1
12	1	0.9	1.7	0.7	35.7	44.5	4.9	0.8	1.4	5.1	0.6	4.5
13	1	1.5	2.5	2.1	31.1	49.7	5.6	1.3	0.9	2.7	1.2	3.0
14	1	1.7	0.1	0.8	50.7	30.0	5.1	0.0	1.3	6.4	1.0	4.9
15	1	0.9	1.5	2.7	49.7	37.2	1.3	0.9	1.4	1.5	0.0	3.6
16	1	1.6	1.8	1.4	35.3	50.0	1.8	0.2	1.3	2.7	0.9	4.4
17	1	2.1	0.4	2.3	38.1	47.9	2.5	0.7	1.2	5.3	0.2	1.4
18	1	1.4	2.3	2.2	44.4	36.9	0.1	1.2	1.3	5.5	0.8	5.2
19	1	1.6	0.0	0.3	36.8	48.6	4.8	1.0	1.1	3.8	1.1	2.5
20	1	1.3	1.9	2.7	45.2	42.0	1.4	0.2	0.1	4.5	0.8	1.1
21	1	1.3	0.6	1.9	49.2	38.1	4.0	0.0	1.1	3.4	0.9	0.7
22	1	1.7	0.1	2.2	53.6	34.8	3.8	0.4	0.9	0.3	0.0	3.9
23	1	1.5	2.6	1.8	36.5	48.6	3.4	0.7	0.3	3.1	0.9	2.1
24	1	1.6	1.0	0.7	47.9	38.4	6.2	0.6	0.8	1.6	1.1	1.6
25	1	2.2	0.0	2.5	82.4	0.0	5.9	0.6	0.5	2.9	0.8	4.4
..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..

Il passaggio dalle percentuali di conteggi di ogni elemento, $\{[A]_c\}$, alle corrispondenti percentuali in peso, $\{[A]_p\}$, è effettuato sulla base dell'assunzione della loro equivalenza [1]

$$[A]_p = [A]_c \qquad \text{con } A = \text{Si, Ca, Fe, ...} \tag{8}$$

2.3.2 Dalle percentuali in peso degli elementi alle percentuali in peso degli ossidi

Conoscendo $[A]_p$, le percentuali in peso degli ossidi, $\{[A_{X_A}O_{Y_A}]_p\}$, sono ricavate dalle relazioni

$$[A_{X_A}O_{Y_A}]_p = \frac{[A]_p F_A}{\sum_J [J]_p F_J} \times 100 \tag{9}$$

in cui i fattori F_J sono dati da

$$F_J = 1 + \frac{Y_J}{X_J}\frac{M_O}{M_J} \tag{10}$$

con M_O e M_J pesi molecolari dell'ossigeno e dell'elemento J.

2.3.3 Correzione delle concentrazioni con l'eliminazione di SO_3

Poiché è accettato che durante il processo di combustione lo zolfo è eliminato dalle inclusioni sotto forma gassosa, è necessario ricorreggere i valori delle concentrazioni degli ossidi. Le nuove concentrazioni percentuali sono ottenute dalle relazioni

$$[A_{X_A}O_{Y_A}]^*_p = \frac{[A_{X_A}O_{Y_A}]_p}{100 - [SO_3]_p} \times 100 \tag{11}$$

$$[SO_3]^*_p = 0 \tag{12}$$

2.3.4 Distribuzioni delle concentrazioni degli ossidi

Le funzioni di distribuzione di probabilità delle concentrazioni degli ossidi vengono costruite a partire dai dati ottenuti dalle relazioni (11, 12). Per ogni ossido verrà costruita la distribuzione istogrammatica in funzione del contenuto percentuale dell'ossido stesso nelle inclusioni minerali, $f_p^{A_{X_A}O_{Y_A}}([A_{X_A}O_{Y_A}]^*_p)$. Alcune di queste distribuzioni saranno mostrate nella sezione dei risultati.

2.3.5 Distribuzione dei diametri delle inclusioni in 2D

Negli esperimenti CCSEM vengono anche registrati le aree e i perimetri delle inclusioni minerali (Tabella 2.1), e da essi è possibile generare le funzioni di distribuzione, basate sul numero, dei diametri delle sezioni delle inclusioni, $f_n^{2D}(d)$, sulla base dell'approssimazione di sfericità delle inclusioni stesse.

2.3.6 Correzione stereografica e distribuzione dei diametri in 3D

Il problema è quello della ricostruzione della distribuzione dei diametri delle inclusioni in 3D, $f_n^{3D}(d)$, a partire dalle distribuzioni misurate $f_n^{2D}(d)$. É un tipico problema di probabilità geometrica la cui soluzione è nota da tempo. [2, 3, 4] La relazione di interesse è la seguente

$$f_n^{3D}(d) = -\frac{2 d d_0}{\pi} \int_d^\infty dx \, \frac{1}{\sqrt{x^2 - d^2}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \left(\frac{f_n^{2D}(x)}{x} \right) \tag{13}$$

dove d_0 è dato da

$$d_0 = \pi \left(2 \int_0^\infty dx \, \frac{f_n^{2D}(x)}{x} \right)^{-1} \tag{14}$$

Anche i momenti delle due distribuzioni possono essere posti in relazione e per essi si hanno le seguenti equazioni

$$\langle d^{j+1} \rangle_n^{3D} = \frac{d_0}{J_{j+1}} \langle d^j \rangle_n^{2D} \tag{15}$$

dove

$$\begin{aligned} J_1 &= 1 \\ J_j &= \frac{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots j-1}{3 \cdot 5 \cdots j} \qquad \text{se } j \text{ è pari} \\ J_j &= \frac{1 \cdot 3 \cdots j-1}{2 \cdot 4 \cdots j} \frac{\pi}{2} \qquad \text{se } j \text{ è dispari} \end{aligned} \tag{16}$$

2.3.7 Funzioni di distribuzione congiunta dei diametri e delle composizioni chimiche

In accordo alla definizione data nell'eq. (7), la funzione di distribuzione congiunta dei diametri e delle composizioni chimiche, basata sul numero di particelle e per un dato ossido $A_{X_A}O_{Y_A}$, è data da

$$f_n(d, [A_{X_A}O_{Y_A}]) = \lim_{\substack{N\to\infty \\ \delta d\to 0 \\ \delta[A_{X_A}O_{Y_A}]\to 0}} \frac{N(d, [A_{X_A}O_{Y_A}])}{N\ \delta d \delta[A_{X_A}O_{Y_A}]} \tag{17}$$

2.3.8 Momenti delle distribuzioni dei diametri in funzione delle concentrazioni degli ossidi

Dalle distribuzioni congiunte della sotto-sezione precendente è possibile costruire le funzioni dei momenti congiunti, $\langle d^i\rangle_\alpha([A_{X_A}O_{Y_A}])$ oppure $\langle [A_{X_A}O_{Y_A}]^i\rangle_\alpha(d)$. I momenti congiunti del diametro, basati sul numero di particelle, sono dati da

$$\langle d^i\rangle_n([A_{X_A}O_{Y_A}]) = \frac{\int_0^\infty dd\ d^i f_n(d, [A_{X_A}O_{Y_A}])}{\int_0^\infty dd\ f_n(d, [A_{X_A}O_{Y_A}])} \qquad \text{con} \quad i = 0, 1, 2, \ldots \tag{18}$$

I momenti terzo e sesto di ogni ossido di interesse , $\langle d^3\rangle_n([A_{X_A}O_{Y_A}])$ e $\langle d^6\rangle_n([A_{X_A}O_{Y_A}])$, saranno usati nella determinazione della distribuzione cumulativa delle concentrazioni dei composti chimici nelle ceneri volatili ottenute dal processo dicombustione.

2.4 Il modello URN

L'informazione ottenuta dagli esperimenti CCSEM, e processata in accordo alle relazioni delle precedenti sezioni, sebbene di rilevanza statistica, non permette un'immediata determinazione delle distribuzioni, o variazioni, delle dimensioni delle inclusioni minerali, delle distribuzioni di massa degli ossidi, ecc., da una particella di carbone all'altra. I dati CCSEM non distinguono le particelle di carbone di appartenenza delle inclusioni su cui si effettuano i conteggi di raggi-X.

La conoscenza delle variazioni tra particella di carbone e particella di carbone delle proprietà discusse nelle sezioni precedenti è l'input critico nei modelli di combustione che ci permettono la determinazione della tendenza al fouling/slagging di differenti tipi di carbone.

Il modello che permette tale conoscenza è il cosiddetto modello URN. È un metodo probabilistico per la determinazione delle distribuzioni casuali delle specie di inclusioni minerali in ogni specifica particella di carbone. Fornisce semplici relazioni analitiche di facile uso.

Nel modello URN oggetti di data grandezza (inclusioni minerali) vengono distribuite in maniera uniforme in urne (URN), anch'esse di grandezza specificata (particelle di carbone). In termini analitici, la probabilità di avere, per il numero di oggetti ν, il valore j quando si hanno m urne è data da

$$P(\nu = j) = \binom{n}{j}\left(\frac{1}{m}\right)^j\left(1 - \frac{1}{m}\right)^{n-j} \qquad \text{per } j = 0, 1, \ldots, n \tag{19}$$

in cui n è il numero totale di oggetti. Nel limite di un numero infinito sia di oggetti che di urne, questa distribuzione si riduce a

$$\lim_{\substack{n,m\to\infty \\ n/m\to\lambda}} P(\nu = j) = \frac{\lambda^j}{j}e^{-\lambda} \tag{20}$$

che è la nota approssimazione di Poisson della distribuzione binomiale, con λ valor medio della distribuzione.

Nell'applicazione di nostro interesse, il modello usa le distribuzioni sperimentali CCSEM basate sul numero, e, dall'analisi ASTM, il numero totale delle inclusioni minerali n_0 per classe di grandezza delle particelle di carbone. Da questi dati e dall'uso della relazione (17) si ottengono i numeri medi di particelle di inclusione di data grandezza e composizione chimica

$$\langle n \rangle = n_0 \; \delta d \; \delta[A_{X_A} O_{Y_A}] \; f_n(d, [A_{X_A} O_{Y_A}]) \quad . \tag{21}$$

Ognuno di questi valori corrisponde al valore medio della distribuzione poissoniana del numero delle inclusioni in una data particella di carbone.

Il modello URN è stato applicato estesamente dal gruppo del MIT, e dettagli della teoria insieme ad un buon numero di test soddisfacenti si possono trovare nel lavoro di Barta et al. [5].

2.5 Modelli di combustione

Determinazioni sperimentali della distribuzione di grandezza delle inclusioni minerali nelle ceneri mostrano similitudini con quelle della stessa distribuzione nel carbone di provenienza delle ceneri. Al contrario, la distribuzione di composizione chimica misurata nelle ceneri mostra deviazioni sostanziali da quella del carbone. Questi risultati, che sono di rilevanza per il calcolo sia della probabilità di impatto sulle superfici di scambio termico che per il calcolo del coefficiente di *sticking*, indicano che durante il processo di combustione si è verificata coalecenza tra le particelle di inclusioni minerali.

È necessario, dunque, utilizzare un modello di combustione che permetta di descrivere la coalescenza delle inclusioni minerali in una maniera che sia, al contempo, abbastanza realistico, semplice e computazionalmente conveniente.

Il modello di combustione piu' vicino a queste richieste è basato su un meccanismo duale della combustione delle particelle: reazione superficiale dell'ossigeno con trasporto diffusionale dello strato esterno (shrinking), e diffusione dell'ossigeno all'interno della particella con reazione sulla superficie dei pori, e conseguente aumento della porosità. Il primo meccanismo è attivo fino ad un raggio critico della particella, dove la resistenza alla diffusione dell'ossigeno diminuisce, e il meccanismo di penetrazione diventa dominante. Per quanto riguarda la coalescenza delle inclusioni viene assunto che queste siano confinate sulla superficie del frammento di carbone nella forma di gocce sferiche fuse e che coalescono entrando in contatto. Il contatto tra le gocce sferiche fuse è possibile a cuasa della recessione della superficie del frammento nel corso del primo meccanismo di combustione. Al raggio critico, si hanno gli ultimi fenomeni di coalescenza e la superficie del frammento cessa di recedere. Al raggiungimento di una corrispondente porosità critica il frammento eventualmente si disintegra, e le inclusioni minerali formate nel processo di coalescenza (particelle di fly ash) vengono rilasciate. Questo modello dipende in maniera fondamentale dalla scelta del raggio critico, e una sua stima corretta è solo possibile attraverso una comparazione sistematica dei risultati della modellistica con un esteso *data-base*.

Altri modelli di combustione, basati essenzialmente su metodi Monte Carlo del tipo "Uniform Combustion" e "Diffusion Limited Combustion" [6], non saranno, in questa fase, presi in considerazione a causa della scarsità di test di affidabilità presenti in letteratura.

2.6 Il modello di coalescenza random

I processi di coalescenza delle inclusioni minerali, che sono presenti nel modello di combustione duale, generano, come sopra già menzionato, distribuzioni di grandezza e di composizione chimica delle particelle di cenere che sono, in varia misura, differenti da quelle del carbone.

La determinazione delle nuove distribuzioni nelle ceneri è, ancora una volta, possibile sulla base di considerazioni probabilistiche. Esse si calcolano da una generalizzazione del modello URN, e vale a dire, dal modello URN stocastico o *Random Coalescence Model* [7]. Le inclusioni sono divise in due gruppi: gli accettori, che sono le particelle che sopravvivono dopo il processo di coalescenza, e i catturati, che sono le particelle che scompaiono per inclusione negli accettori. I catturati sono distribuiti in maniera random negli accettori e da questo processo le distribuzioni analitiche di interesse vengono determinate.

Il modello usa, in input, le distribuzioni di grandezza delle inclusioni, le distribuzioni di concentrazione chimica di una data specie, le distribuzioni congiunte di grandezza e di concentrazione chimica della specie e la percentuale di inclusioni che coalescono durante il processo di combustione. Tuttavia, mentre i primi tre input di questa lista possono essere determinati con l'ausilio dei modelli presentati, la determinazione della frazione di inclusioni coalescenti richiede la scelta di un valore arbitrario per il diametro critico a cui avviene il cambio del meccanismo di combustione. Il problema della ricopertura di superfici tramite la distribuzione random, sulla superficie stessa, di un dato numero di particelle è stato affrontato da C. Mack [8], il quale deriva per la frazione di particelle coalescenti la relazione

$$\frac{n}{n_0} = \exp\big[-\frac{n_0\pi}{8A}(d_2 - d_1^2)\big]\int_0^\infty dx\ f(x)\ \exp\big[-\frac{n_0\pi}{8A}(x+d_1)^2\big] \tag{22}$$

dove n è il numero di inclusioni che hanno subito coalescenza, n_0 il numero totale di inclusioni, A l'area su cui le inclusioni sono distribuite in maniera random, e d_1 e d_2 il primo e il secondo momento della distribuzione di grandezza delle inclusioni catturate (vedi eq.(18)).

Il *Random Coalescence Model* fornisce, in output, le funzioni di distribuzione di grandezza e di composizione chimica delle ceneri ottenute dalla combustione di *una singola particella di carbone*(vedi sezione seguente per le relazioni esplicite).

Al fine di ottenere le funzioni di distribuzione *finali* delle ceneri, è necessario considerare gli input elencati precedentemente come altrettante variabili random, poiché tali input variano da particella di carbone a particella di carbone.

Più specificatamente, il *Random Coalescence Model* è ripetutamente applicato selezionando, in maniera random, i valori della funzione di distribuzione congiunta di grandezza e composizione chimica delle inclusioni (valori che corrispondono ad un dato numero di inclusioni). Sapendo dal modello URN che questi valori non sono altro che i valori medi della corrispondente Poissoniana, la ripetizione del processo genera particelle di carbone random con specificate funzioni di distribuzione. Gli output ottenuti dall'applicazione del *Random Coalescence Model* alle particelle di carbone random vengono sommati, e il processo di applicazione è interrotto quando la media e la varianza delle distribuzioni finali delle ceneri non variano più significativamente all'aggiunta di nuove particelle di carbone random.

2.7 Distribuzioni di densità e composizione chimica

La funzione di distribuzione delle grandezze delle ceneri volatili provenienti dalla combustione di *una particella di carbone ideale*, che è anche indicata con il nome di funzione di distribuzione più probabile delle grandezze delle ceneri, è stata derivata da Barta et al. [7], e l'espressione risultante della funzione di distribuzione cumulativa basata sul numero è

$$F_n(d) = \int_0^d dx\ f_n(x)\ \Gamma\big(\alpha(x), \frac{\pi}{6}\lambda(d^3 - x^3)\big) \tag{23}$$

dove

$$\alpha(x) = \frac{\Delta n x^2 d_3^2}{n d_2 d_6} \qquad \lambda = \frac{6 d_3}{\pi d_6} \tag{24}$$

In queste relazioni, $\Delta n = n_0 - n$, d_2, d_3 e d_6 sono i momenti della funzione di distribuzione dei diametri delle inclusioni (vedi eq.(18)), e Γ è la funzione gamma incompleta.

La *particella di carbone ideale* corrisponde ad un particella avente distribuzioni dei diametri e delle composizioni chimiche delle inclusioni identiche a quelle sperimentali. È una particella rappresentativa della totalità delle particelle di carbone di stesso diametro.

Usando una procedura simile a quella che ha permesso la derivazione delle equazioni precedenti, Barta et al. [7] hanno ottenuto una relazione esplicita per la funzione di distribuzione della composizione chimica delle ceneri volatili. La funzione cumulativa di questa distribuzione è data da

$$F_n([A_{X_A}O_{Y_A}]) = \int_0^1 \int_0^\infty dy\ dc\ f_n(y,c)\ g_n(c,y,[A_{X_A}O_{Y_A}]) \tag{25}$$

in cui

$$g_n(c,y,[A_{X_A}O_{Y_A}]) = Prob(\tau < [A_{X_A}O_{Y_A}]) \tag{26}$$

è la distribuzione cumulativa della specie chimica $A_{X_A}O_{Y_A}$ dopo la cattura da parte delle inclusioni accettrici di data concentrazione c (espressa qui in frazione molare) e grandezza y. Le espressioni esplicite di $g(c,y,[A_{X_A}O_{Y_A}])$, insieme a quelle di tutte le quantità coinvolte nella sua determinazione, sono riportate da Barta et al. [7] e nel rapporto del MIT edito da J.M. Beér e A.F. Sarofim [9].

3 STRUTTURA DEL CODICE E ALGORITMI

3.1 Il codice globale CHARCO

Il codice è scritto in Fortran 90 ed è stato sviluppato su una piattaforma unix IBM R6000. Il codice fa un uso esteso delle nuove caratteristiche del Fortran 90, quali la allocazione dinamica della memoria, la definizione di tipi derivati, la costruzione di moduli, ecc.

L'input principale di `CHARCO` è un file formattato secondo il costrutto `NAMELIST` del Fortran 90. Il formato `NAMELIST` consente di assegnare tutti i parametri relativi alle caratteristiche del carbone e della materia minerale necessari ai modelli del codice `CHARCO`, in modo molto semplice e libero. Inoltre, nel Fortran 90, il costrutto `NAMELIST` è uno standard del linguaggio, il che assicura la portabilità dei files di input su una qualsiasi piattaforma.

I dati CCSEM sono contenuti in file separati il cui nome e locazione nel file system sono scritti nel file di input principale. I file di output sono formattati e contengono le distribuzioni di grandezza e composizione chimica delle ceneri volatili. Esempi di input e di output sono mostrati nelle sezioni 3.4 e 3.5.

3.2 L'algoritmo di calcolo

La struttura logica del codice si sviluppa intorno a 3 cicli principali innestati e sono

```
for i := 1 to numero_di_classi_di_grandezza_del_carbone
    ...
    for j := 1 to numero_di_composti_chimici
        ...
        for k := 1 to numero_di_particelle_di_carbone_random
            ...
        end for
    end for
end for
```

Il primo ciclo consente di utilizzare gli input sperimentali CCSEM differenziati per diverse frazioni di grandezza del carbone. La suddivisione delle particelle di carbone per classi di grandezza è essenziale per il soddisfacimento delle condizioni di applicabilità del modello URN, il quale è basato sull'equiprobabilità degli eventi di inserzione in ciascuna urna.

Il secondo ciclo seleziona le diverse specie chimiche in esame. Il numero e il tipo di specie chimiche su cui il codice opera non è noto a priori, ma è determinato a posteriori dall'analisi dei dati sperimentali CCSEM in input.

Nel terzo e più innestato ciclo sono prodotte le configurazioni random delle particelle di carbone. In queste particelle, il numero di inclusioni di data grandezza e composizione chimica è scelto in modo random dalle distribuzioni congiunte di grandezza e composizione chimica ottenute dai dati sperimentali. Tale numero, in accordo al modello URN, corrisponde al valore medio della Poissoniana secondo cui il numero delle inclusioni della particolare particella di carbone generata è distribuito.

3.3 Subroutines del codice globale

3.3.1 `SUBROUTINE DIA2D`: calcolo dei diametri delle sezioni delle inclusioni

L'area delle sezioni delle inclusioni è uno dei risultati delle misure CCSEM. Poiché si assume che le inclusioni minerali siano sferiche, le sezioni sperimentali, $area^{CCSEM}$ sono considerate circolari con il diamentro dato dalla relazione

$$d^{2D} = 2\frac{area^{CCSEM}}{\pi} \tag{27}$$

3.3.2 `SUBROUTINE GET_DISTR`: calcolo delle distribuzioni dei diametri

Le funzioni di distribuzione dei diametri delle inclusioni sono calcolate implementando la relazione (2), con la variabile stocastica x coincidente con il diametro d. Il campionamento dei dati sperimentali è effettuato usando una griglia non-regolare per garantire una buona accurateza nel calcolo delle distribuzioni.

3.3.3 `SUBROUTINE GET_CCDISTR`: calcolo delle distribuzioni dei composti chimici

In questa subroutine è implementata di nuovo la relazione (2), con x dato dalla concentrazione dell'ossido di interesse (vedi anche la sezione 2.3.4). Anche in questo caso il campionamento è effettuato su griglie non-regolari.

3.3.4 `SUBROUTINE JOINT_SCC`: calcolo delle distribuzioni congiunte di grandezza e composizione chimica

Si utilizzano gli stessi punti in ascissa (griglia) delle singole distribuzioni di grandezza e composizione chimica ottenute in `GET_DISTR` e in `GET_CCDISTR`. La relazione implementata è la (17). Anche in questo caso la curva è costruita come istogramma bidimensionale.

3.3.5 `SUBROUTINE GET_M3M6`: calcolo dei momenti delle distribuzioni di grandezza in funzione della concentrazione di un dato composto chimico

Il calcolo è effettuato implementando la relazione (18) riportata nella sotto-sezione 2.3.8.

3.3.6 `SUBROUTINE STEREOLOGY`: correzione stereografica

In questa subroutine si risolve l'equazione (13) che permette di ricostruire la distribuzione dei diametri *veri* delle inclusioni, ovvero quelli in 3D, a partire dalle distribuzioni dei diametri sperimentali che si riferiscono a sezioni bidimensionali delle inclusioni.

Per risolvere l'integrale è necessario dare un forma funzionale all'insieme discreto di punti della funzione di distribuzione 2D, $F_n^{2D}(d)$. A tal fine, ogni coppia di punti consecutivi della funzione 2D è interpolata linearmente, cosicché per gli N punti della funzione di distribuzione si individuano $N-1$ funzioni lineari. È così possibile decomporre l'integrale dell'equazione (13) in $N-1$ integrali di cui è nota la soluzione analitica. Una volta calcolata la funzione $F_n^{2D}(d)$ nei punti della griglia della funzione bidimensionale si campiona la funzione 3D usando una nuova griglia che ne consenta una rappresentazione più accurata.

3.3.7 `SUBROUTINE ADDION`: calcolo delle grandezze e composizioni chimiche delle inclusioni totali

Alle inclusioni minerali sono aggiunte le frazioni *ion-exchangeable* della materia minerale atomicamente dispersa nella matrice carboniosa. La materia *ion-exchangeable* è distribuita nelle inclusioni minerali in modo uniforme e proporzionale alla loro superficie. Le nuove particelle sono chiamate *inclusioni totali*.

Le nuove grandezze e concentrazioni chimiche sono ottenute mediante le relazioni del paragrafo 3.3.10 della referenza [9]. Dalle nuove aree delle sezioni delle *inclusioni totali* si calcolano i diametri assumendo, ancora una volta, la sfericità delle inclusioni. Analogomente a quanto fatto con le inclusioni minerali, anche per le *inclusioni totali* si calcolano le distribuzioni delle grandezze, delle composizioni chimiche, la distribuzione congiunta di grandezze e composizioni chimiche e i momenti delle distribuzioni delle grandezze in funzione della concentrazione dei composti chimici delle inclusioni totali.

3.3.8 `SUBROUTINE RCM` : random coalescence model

Questa subroutine può essere considerata come il *main program* del modello di coalescenza, e permette di calcolare la distribuzione di grandezza e composizione chimica delle ceneri a partire dalle corrispondenti distribuzioni delle inclusioni, e dagli altri parametri sperimentali necessari al modello di coalescenza. Da qui partono i cicli principali del codice e le chiamate alle subroutine descritte di seguito.

3.3.9 `SUBROUTINE CAL_NO`: calcolo del numero medio di inclusioni nella particella di carbone

Il numero medio di inclusioni n_0 nella particella di carbone di grandezza d_c, il quale numero è stato introdotto nella sezione 2.6, è calcolato tramite la relazione [9]

$$n_0 = \frac{d_c^3 a_{inc} \rho_{coal}}{d_3 \rho_{inc}} \tag{28}$$

dove a_{inc} è la frazione di massa delle inclusioni e ρ_{coal} e ρ_{inc} sono, rispettivamente, le densità del carbone e delle inclusioni.

3.3.10 SUBROUTINE RCM_PARAM: calcolo del rapporto tra il numero di inclusioni dopo la coalescenza ed il numero di inclusioni iniziali

In questa subroutine è implementata la relazione (22). L'area A è calcolata da

$$A = \pi (d_c \delta)^2 \tag{29}$$

in cui δ è il rapporto tra il diametro critico della particella di carbone e il suo diametro iniziale. A è quindi la superficie della scoria al punto in cui si ha il cambio del meccanismo di combustione (vedi sez. 2.5).

3.3.11 SUBROUTINE ASH_SDISTR: calcolo della funzione di distribuzione cumulativa delle grandezze delle ceneri

Le relazioni implementate in questa subroutine sono la (23) e la (24) della sezione 2.7. La funzione Γ incompleta è reperibile dalla referenza [10].

3.3.12 SUBROUTINE ASH_CCDISTR: calcolo della funzione di distribuzione cumulativa delle concentrazioni dei composti chimici nelle fly ash

Le relazioni implementate sono quelle dei paragrafi 3.3.15 e 3.3.16 del report MIT edito da J.M. Beér e A.F. Sarofim [9] e dell'articolo di Barta et al. [7]. Il calcolo di tutte le quantità conivolte è realizzato in quattro distinte subroutine (qui non riportate per ragioni di spazio).

3.3.13 SUBROUTINE RANDOM_COAL: random coalescence model per carboni generati in maniera random

Come la subroutine RCM, anche la subroutine RANDOM_COAL può essere considerata come il sl main program del modello di coalescenza, con la differenza che qui le distribuzioni di grandezza e composizione chimica delle inclusioni e tutti gli altri parametri di input del modello di coalescenza sono variabili stocastiche ottenute dall'applicazione del modello URN. Nella subroutine RANDOM_COAL sono, quindi, generate e *bruciate* le particelle di carbone random. Da RANDOM_COAL partono le stesse subroutine chiamate dalla subroutine RCM, con l'aggiunta di alcune subroutine, riportate di seguito, che operano specificatamente sulle variabili random.

3.3.14 SUBROUTINE RAND_INCL: calcolo del numero random di inclusioni di data grandezza e composizione chimica nella particella di carbone

Il numero medio di inclusioni, $N(d, [A_{X_A}O_{Y_A}])$, aventi concentrazione compresa tra $[A_{X_A}O_{Y_A}]$ e $[A_{X_A}O_{Y_A}]+ \delta[A_{X_A}O_{Y_A}]$ e diametro compreso tra d e $d + \delta d$ è determinato usando la relazione (17).

Poiché dal modello URN è noto che il numero di inclusioni di data grandezza e composizione chimica in una particella di carbone è distribuito secondo una Poissoniana di cui $N(d, [A_{X_A}O_{Y_A}])$ è il valor medio, i valori random del numero di inclusioni, $N_r(d, [A_{X_A}O_{Y_A}])$, sono ottenuti mediante l'applicazione del *rejection method* (vedi la funzione *poidev* della referenza [11]).

3.3.15 SUBROUTINE GET_INC_CONT: calcolo del contenuto di inclusioni della particella di carbone random

Il contenuto di materia minerale inclusa nel carbone *random* è calcolato invertendo la relazione (28)

$$a_{r,inc} = \frac{n_{r,0} d_{r,3} \rho_{inc}}{d_c^3 \rho_{coal}} \tag{30}$$

dove le quantità con il sotto-indice r sono da intendersi come variabili random. La densità della particella di carbone è determinata da

$$\rho_{coal} = \frac{m_{coal} + m_{inc}}{d_c^3} \tag{31}$$

e la massa della matrice carboniosa, m_{coal} da

$$m_{coal} = 1.2 \times (d_c^3 - n_{r,0} d_{r,3}) \tag{32}$$

dove si è scelto il valore 1.2 per la densità della matrice caboniosa.

3.3.16 SUBROUTINE GET_ION_CONT: calcolo del contenuto di materia minerale "ion exchangeable" nel carbone random

La relazione implementata in questa subroutine è la seguente [9]

$$a_{r,ion} = \left(1 - a_{r,inc} \frac{\rho_{coal}}{\rho_{inc}}\right) \frac{(a_{ion} + a_{inc}) \frac{a_{ion}}{a_{inc}}}{1 + \frac{a_{ion}}{a_{inc}} - (a_{ion} + a_{inc})} \tag{33}$$

dove a_{inc} e a_{ion} sono, rispettivamente il contenuto medio delle inclusioni minerali e degli *ion exchangeable* nel carbone di partenza.

3.3.17 SUBROUTINE ADDION_R: calcolo delle grandezze e composizioni chimiche delle "inclusioni totali" nel carbone random

Questa subroutine utilizza lo stesso algoritmo della SUBROUTINE ADDION.

3.4 Struttura dei dati di input

Il file di input, che contiene i principali parametri di controllo per l'esecuzione del programma CHARCO, è un file formattato secondo il costrutto NAMELIST del Fortran 90. La formattazione NAMELIST è estremamente flessibile e di facile uso. Inoltre, nel Fortran-90, è un costrutto standard del linguaggio il che assicura la portabilità del formato NAMELIST su qualsiasi piattaforma informatica.

Per l'esecuzione del programma è necessario digitare il nome del programma seguito, come argomento, dal nome del file di input

```
charco filename
```

Se si omette l'argomento filename, il programma si interrompe in attesa di un inserimento del nome del file di input da tastiera. Il nome del file puo' essere arbitrariamente scelto dall'utente.

Di seguito si riporta la descrizione dettagliata del file di input un cui esempio è mostrato alla fine di questa sezione.

3.4.1 `NAMELIST FNAME`

In questa `NAMELIST` l'utente specifica i nomi dei file necessari all'esecuzione del programma. Contiene la variabile `iot` di tipo derivato `iotype`, definito nel modulo `mod_iotype`, i cui campi sono:

`iot%fnccsem(30)`	nomi dei file relativi agli input CCSEM
`iot%fnout`	nome del file di output

3.4.2 `NAMELIST COAL`

Nella `NAMELIST COAL` si specificano i parametri sperimentali e stimati relativi alle particelle del carbone polverizzato. Contiene la variabile cp di tipo derivato `cinput`, definito nel modulo `mod_cinput`, a cui si riferiscono i seguenti campi:

`cp%cdens`	densità media delle particelle di carbone
`cp%delta`	rapporto tra il diametro critico della particella di carbone e il suo diametro iniziale
`cp%nofexp`	numero di esperimenti CCSEM relativi a diversi intervalli di grandezza delle particelle di carbone
`cp%cclass_per_exp(30)`	indice che permette di assegnare i punti della distribuzione di grandezza del carbone (i vettori `cp%xcdistr` e `cp%cdistr`) ad uno specifico esperimento CCSEM. Ad esempio: `cp%cclass_per_exp(1) = 2`, `cp%cclass_per_exp(2) = 4`, significa che gli elementi 1 e 2 dei vettori `cp%xcdistr` e `cp%cdistr` si riferiscono all'esperimento CCSEM numero 1 mentre gli elementi 3 e 4 (degli stessi vettori) si riferiscono all'esperimento CCSEM numero 2
`cp%cdistr(30)`	valori dell'ordinata della funzione di distribuzione cumulativa di grandezza, basata sul volume (o sulla massa), delle particelle di carbone polverizzato
`cp%xcdistr(30)`	valori dell'ascissa della suddetta funzione di distribuzione cumulativa

3.4.3 `NAMELIST MMATTER`

Nella `NAMELIST MMATTER` si assegnano i parametri sperimentali relativi alla materia minerale sia inerente che scambiarice di ioni. Contiene la variabile `mm` di tipo derivato `mminput`, definito nel modulo `mod_mminput`, a cui si riferiscono i seguenti campi:

`mm%inc_cont`	frazione in massa tra il contenuto di materia minerale inclusa e la particella di carbone
`mm%inc_dens`	densità media delle inclusioni minerali
`mm%ion_exc`	frazione in massa tra il contenuto di materia minerale scambiatrice di ioni e la massa della particella di carbone
`mm%ie_na2o`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_mgo`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_al2o3`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_sio2`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_p2o2`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_so3`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni

`mm%ie_cl`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_k2o`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_cao`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_tio2`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_feo`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_cr2o3`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_bao`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_sro`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%ie_mno`	% in peso dell'ossido della frazione scambiatrice di ioni
`mm%nelem`	numero di elementi analizzati nelle misure CCSEM

3.4.4 FILE DI CONTROLLO PER L'ACCESSO AI FILE CCSEM

I file specificati nelle variabili-stringa `iot%fnccsem()` sono file ascii un esempio dei quali è riportato di seguito.

```
700             ! numero di particelle analizzate
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/area.txt
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/na.txt
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/mg.txt
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/al.txt
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/si.txt
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/s.txt
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/cl.txt
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/k.txt
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/ca.txt
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/ti.txt
./CHARCO/Dati/Ashland/Size0-45/fe.txt
```

Essi contengono le seguenti informazioni:

riga 1	numero di particelle di inclusioni analizzate nella misura CCSEM in esame
riga 2	nome del file che contiene le aree delle inclusioni analizzate nella misura CCSEM
riga 3 in poi	ciascuna riga contiene il nome del file con le concentrazioni (X-ray counts) di uno specifico elemento chimico analizzato nell'esperimento CCSEM

3.4.5 FILE CCSEM DI INPUT

Il numero di file di input contenenti i dati CCSEM è pari al numero di elementi analizzati (quindi uno per elemento), ai quali si aggiunge il file che contiene le aree delle inclusioni. Ciascun file è formattato e contiene semplicemente una colonna di numeri *floting point* scritta in formato libero ad eccezione della prima riga, non letta dal programma. Nella prima riga l'utente può scrivere un richiamo (pro-memoria) al contenuto del file.

3.4.6 ESEMPIO DI FILE DI INPUT

```
&FNAME   iot%fnccsem(1) = './f1'
         iot%fnccsem(2) = './f2'
         iot%fnccsem(3) = './f3'
         iot%fnccsem(4) = './f4'  /
         iot%fnout      = 'charco.out'  /

&COAL cp%cdens  = 1.49,
      cp%delta  = 0.50,
      cp%nofexp = 4,
      cp%cclass_per_exp(1) = 2
      cp%cclass_per_exp(2) = 4
      cp%cclass_per_exp(3) = 6
      cp%cclass_per_exp(4) = 8
      cp%xcdistr(1) = 17.2d0   cp%cdistr(1) = 0.19d0
      cp%xcdistr(2) = 36.1d0   cp%cdistr(2) = 0.36d0
      cp%xcdistr(3) = 53.8d0   cp%cdistr(3) = 0.57d0
      cp%xcdistr(4) = 76.1d0   cp%cdistr(4) = 0.78d0
      cp%xcdistr(5) = 94.8d0   cp%cdistr(5) = 0.83d0
      cp%xcdistr(6) =111.2d0   cp%cdistr(6) = 0.93d0
      cp%xcdistr(7) =134.0d0   cp%cdistr(7) = 0.97d0
      cp%xcdistr(8) =168.2d0   cp%cdistr(8) = 1.0d0  /
&MMATTER  mm%nelem    = 10,
          mm%inc_cont = 0.1025,
          mm%inc_dens = 2.65,
          mm%ion_exc  = 0.0024,
          mm%ie_na2o  = 16.04,
          mm%ie_mgo   = 20.60,
          mm%ie_k2o   = 35.22,
          mm%ie_cao   = 28.14, /
```

3.5 Struttura dei dati di output

Tutti i file di output sono formattati ad accesso sequenziale. Il file di output specificato nella variabile di input `iot%fnout` contiene informazioni generiche sul sistema in esame e sul corretto funzionamento del programma. In questo file sono riportati anche tutti gli eventuali messaggi che il programma è in grado di generare in caso di errore.

Ogni funzione di distribuzione di grandezza o di composizione chimica delle ceneri, che rappresenta l'output principale del codice `CHARCO`, è scritta su distinti file sotto forma di due colonne di numeri *floating point*. La prima colonna è l'ascissa della funzione di distribuzione, la seconda è l'ordinata.

I nomi dei file contenenti le funzioni di distribuzione di qualsiasi tipo hanno la generica forma

```
AB_CD_E_F.out
```

dove le diverse lettere corrispondono a caratteri o stringhe che dipendono dal contenuto del file secondo i seguenti criteri:

A =	`cc`	se contiene la distribuzione della concentrazione di un composto chimico
	`d2d`	se contiene la distribuzione dei diametri delle sezioni bidimensionali delle inclusioni
	`d3d`	se contiene la distribuzione dei diametri 3D delle inclusioni
B =	`i`	si riferisce alle inclusioni minerali
	`t`	si riferisce alle inclusioni totali (inclusioni + frazione scambiatrice di ioni)
C =	`r`	distribuzioni delle ceneri volatili provenienti da carboni random
	`m`	le distribuzioni si riferiscono alle ceneri generate dalla combustione del carbone più probabile
	`e`	per le distribuzioni delle inclusioni, ricavate dai dati sperimentali
D =	`t`	distribuzione ottenuta dalla somma, opportunamente pesata, degli output provenienti da ciascuna classe di grandezza delle particelle di carbone
	`p`	la distribuzione si riferisce ad una specifica classe di grandezza del carbone. Alla lettera `p` segue un numero che specifica la classe di grandezza del carbone
E =	`n`	distribuzioni basate sul numero
	`v`	distribuzioni basate sul volume
	`m`	distribuzioni basate sulla massa
F =	`#`	numero che specifica l'elemento a cui si riferisce la distribuzione. Il numero compare soltanto nelle distribuzioni delle concentrazioni dei composti chimici

4 RISULTATI

Fino ad oggi il codice `CHARCO` è stato *validato* con applicazioni ad un solo tipo di carbone. Il carbone studiato, sia sperimentalmente che attraverso il codice, è il carbone *Ashland*. I necessari dati sperimentali di input del codice (dati ASTM, CCSEM, etc) sono stati prodotti dal Polo Termico di Pisa. Gli esperimenti di combustione e le misure sperimentali sulle caratteristiche delle ceneri sono state effettuate anch'esse a Pisa.

Nelle sezioni seguenti verranno mostrate e discusse le comparazioni tra i risultati ottenuti dall'applicazione del modello di combustione (provenienti dal codice `CHARCO`) e i risultati sperimentali.

4.1 Carbone Ashland

4.1.1 Caratteristiche del carbone Ashland

Le composizioni percentuali in peso degli ossidi contenuti nelle inclusioni minerali delle particelle di carbone Ashland sono mostrate nella Tabella 2.2. Il contenuto di zolfo di tale carbone è 1.97 wt%. Sono stati presi in considerazione 9 ossidi più il cloro. Come spiegato nelle sezioni precedenti, le composizioni percentuali sono determinate a partire dai dati CCSEM (vedi Tabella 2.1). Nella Tabella 2.2 sono anche mostrate le composizioni percentuali in peso della frazione minerale scambiatrice di ioni. Gli ossidi considerati sono, in questo caso, 16. I dati sono stati ottenuti per mezzo di estrazione con acido acetico.

Altri parametri sperimentali riportati in Tabella 2.2 sono le densità delle inclusioni minerali e del carbone, e i contenuti, in frazioni di massa, delle inclusioni e della materia scambiatrice di ioni.

4.1.2 Distribuzione di grandezza del carbone Ashland

La distribuzione di grandezza basata sulla massa è mostrata in Figura 1. La massima grandezza delle particelle è 168. μm. I valori calcolati della media e della deviazione standard sono, rispettivamente, 76.8 μm e 52.5 μm. La funzione di distribuzione non presenta particolari strutture e la distribuzione

Tabella 2.2. Composizione chimica delle inclusioni minerali
e scambiatrici di ioni del carbone *Ashland*.

Ossidi inclusi	Peso %	Scam. ioni	Peso %
Na_2O	0.75	Na_2O	16.4
MgO	0.42	MgO	20.60
Al_2O_3	30.47	Al_2O_3	0.0
SiO_2	59.77	SiO_2	0.0
SO_3	1.97	P_2O_2	0.0
Cl	0.13	SO_3	0.0
K_2O	1.62	Cl	0.0
CaO	0.82	K_2O	35.22
TiO	1.51	CaO	28.14
FeO	2.53	TiO	0.0
		FeO	0.0
		NiO	0.0
Contenuto inclusioni	0.1025	CuO	0.0
		Cr_2O_3	0.0
Contenuto scam. ioni	0.0024	BaO	0.0
		SrO	0.0
Densità inclusioni	2.65	MnO	0.0
Densità carbone	1.49		

di grandezza è piuttosto uniforme. È da notare, tuttavia, che la quantità di dati sperimentali è insufficiente.

4.1.3 Distribuzione di grandezza delle inclusioni minerali

La Figura 2 mostra i risultati sperimentali delle distribuzioni di grandezza delle inclusioni minerali, cosí come ottenute dei dati CCSEM e dalla successiva correzione stereografica. Sono riportate sia le distribuzioni basate sul volume che quelle basate sulla massa. In questo caso la distribuzione è bimodale con picchi centrati intorno a 1.5 μm e 3.7 μm. Una distribuzione bimodale delle inclusioni minerali non è stata mai osservata nei carboni analizzati nel rapporto del MIT [9]. La grandezza massima delle inclusioni è 4.8 μm.

4.1.4 Distribuzione degli ossidi

A titolo di esempio in Figura 3 riportiamo i dati CCSEM delle funzioni di distribuzione, basate sulla massa degli ossidi di silicio e di alluminio. Queste distribuzioni genereranno, a loro volta, funzioni di distribuzione delle viscosità. Si osserva che queste distribuzioni, insieme con le distribuzioni di grandezza delle inclusioni minerali, sono i naturali input del modello che permetteranno la descizione dei fenomeni di *fouling/slagging* tenendo conto delle variazioni delle suddette quantità da particella di carbone a particella di carbone. Ciò in contrasto con metodi convenzionali che descrivono *fouling/slagging* usando soltanto i valori medi delle distribuzioni.

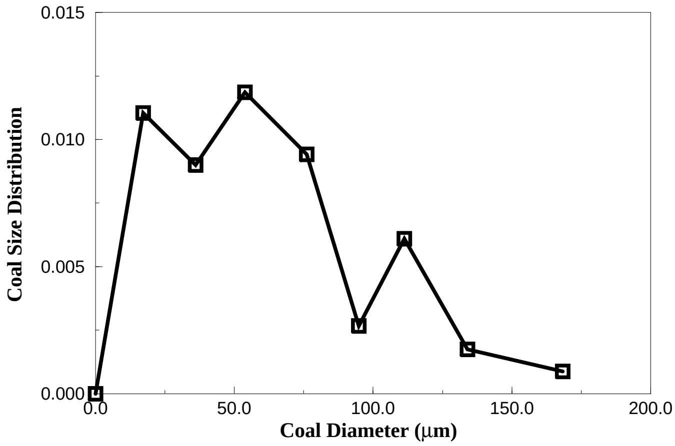

Figura 1: Distribuzione di grandezza delle particelle del carbone Ashland

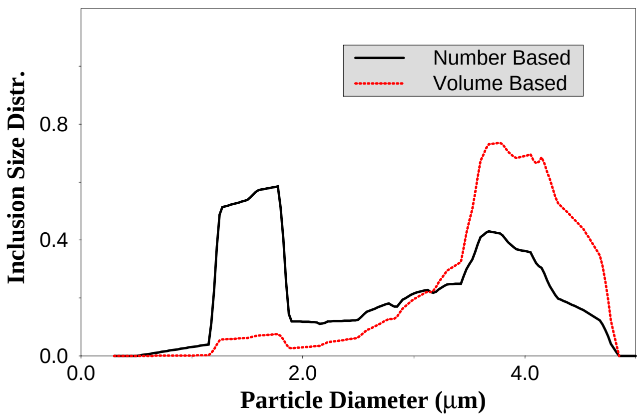

Figura 2: Distribuzioni di grandezza, basate sul numero e sul volume, delle inclusioni del carbone Ashland

4.1.5 Distribuzione di grandezza delle inclusioni minerali nelle ceneri volatili

Con la Figura 4 iniziamo la presentazione dei risultati ottenuti con l'applicazione del codice CHARCO, usando in input i dati mostrati nelle Tabelle 2.1 e 2.2, e nelle Figure 1, 2, 3.

Le Figure 4 e 5 mostrano le funzioni di distribuzione di grandezza delle inclusioni minerali nelle ceneri basate, rispettivamente, sul numero e sul volume. Sono riportati i risultati ottenuti utilizzando, all'interno del modello di combustione, due distinti valori per il parametro δ ($\delta = 0.8, 0.6$), e cioè del rapporto tra il diametro critico della particella di carbone e il suo diametro iniziale (vedi la sottosezione 2.7).

Questi risultati riflettono la struttura bimodale dei dati sperimentali e, cosa più importante, mostrano l'aspettato allargamento e appiattimento delle distribuzioni frutto dei processi di coalescenza. Ricordiamo che un basso valore del parametro δ corrisponde a più accentuati processi di coalescenza e, quindi, alla comparsa di ceneri volatili di dimensioni maggiori con distribuzioni più allargate, come consistentemente osservato nelle Figure 4 e 5.

4.1.6 Distribuzione degli ossidi nelle ceneri volatili

Per evidenziare i fenomeni di coalescenza è stato scelto per il parametro δ il valore $\delta = 0.6$. Utilizzando questo valore si ottiene la funzione di distribuzione dell'ossido di silicio nelle ceneri volatili mostrata in Figura 6. Rispetto alla corrispondente distribuzione nelle inclusioni minerali, la distribuzione calcolata per le ceneri ha un valore minore della deviazione standard. Quanto osservato è in accordo qualitativo con il modello di combusione basato sulla coalescenza random delle inclusioni. La struttura bimodale della funzione di distribuzione è principalmente dovuta alla distribuzione bimodale osservata nelle funzioni di distribuzione di grandezza delle inclusioni, già criticata nella sottosezione *Distribuzione di grandezza delle inclusioni minerali*.

Analogamente al caso dell'ossido di silicio, il codice CHARCO fornisce in output i corrispondenti risultati per tutti gli altri ossidi inclusi nel modello. È solo per ragioni di spazio che tali risultati non sono qui riportati.

5 SVILUPPI FUTURI

Il primo e immediato sviluppo del codice CHARCO riguarda la determinazione delle velocità di accrescimento dei depositi sulle pareti della fornace e sui tubi scambiatori in funzione dei parametri operativi dell'impianto di combustione. Infatti, il codice, al punto attuale di sviluppo, non permette applicazioni significative nel senso della comprensione dei fenomeni di *fouling/slagging*. Il codice CHARCO, in accordo a quanto richiesto dal contratto tra il CRS4 e l'ENEL-CRT, consente la determinazione delle funzioni di distribuzione di composizione chimica e di grandezza delle ceneri volatili a partire dalle corrispondenti CCSEM delle inclusioni minerali dei carboni. L'output del codice CHARCO è l'input dei modelli di deposizione che permettono il calcolo di indici di *fouling/slagging* e, quindi, della determinazione di un *ranking* della tendenza al *fouling/slagging* di diversi tipi di carbone. Tale *ranking* da un senso compiuto al codice CHARCO e permette di scavalcare costose procedure, sia in termini temporali che in termini di investimenti sperimentali.

Questo primo e immediato sviluppo del codice è cosí sintetizzabile:

- Lettura in input delle distribuzioni di densità e viscosità delle ceneri;
- Calcolo dell'efficienza di impatto;

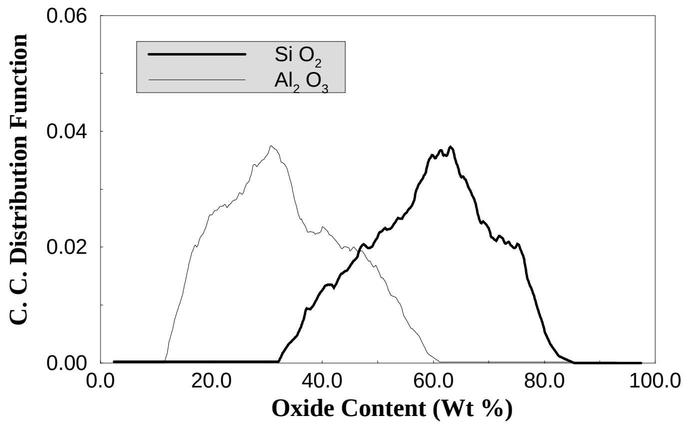

Figura 3: Distribuzioni delle concentrazioni degli ossidi di silicio e di alluminio nelle inclusioni del carbone Ashland

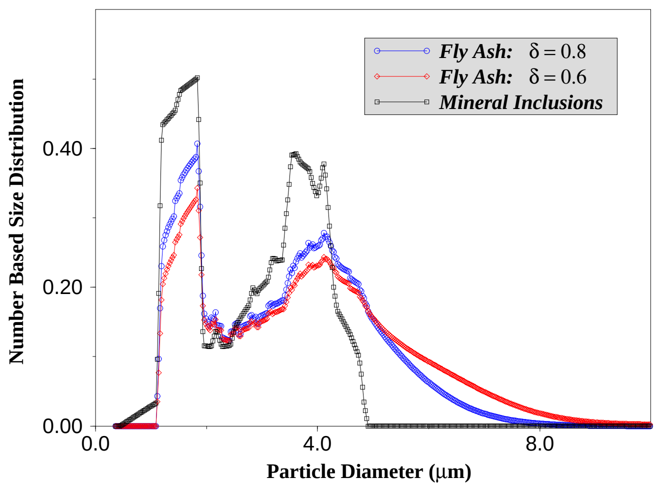

Figura 4: Distribuzioni di grandezza, basate sul numero, delle inclusioni e delle ceneri volatili del carbone Ashland per due valori del parametro δ.

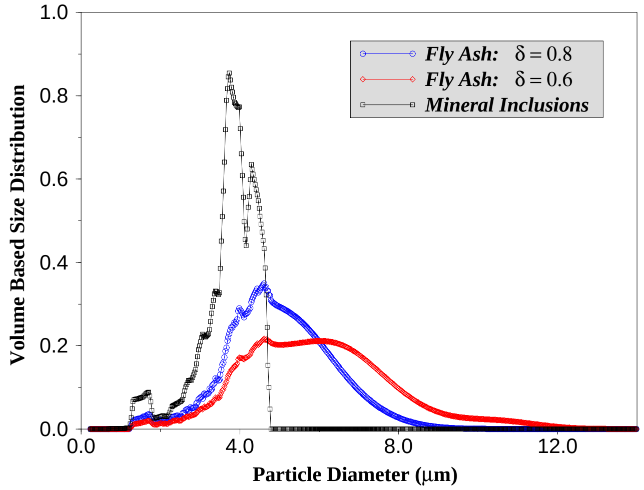

Figura 5: Distribuzioni di grandezza, basate sul volume, delle inclusioni e delle ceneri volatili del carbone Ashland per due valori del parametro δ.

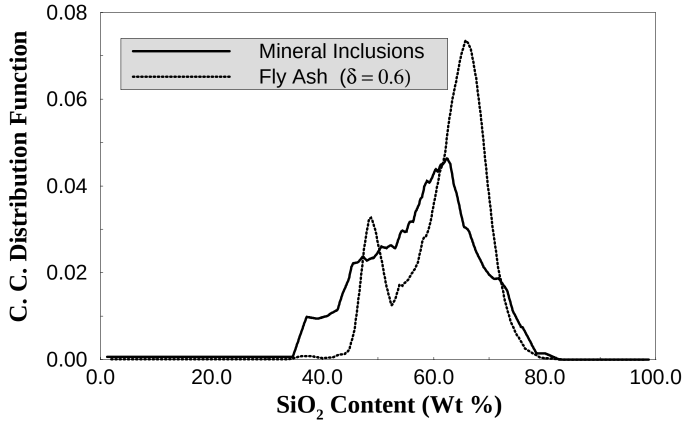

Figura 6: Distribuzioni delle concentrazioni del biossido di silicio nelle inclusioni e nelle ceneri volatili del carbone Ashland per $\delta = 0.6$.

- Calcolo dell'efficienza di *sticking*;
- Risoluzione del sistema di equazioni differenziali che governa la variazione temporale della massa del deposito.

Gli sviluppi futuri di carattere più generale coinvolgono l'estensione dei modelli dei codici allo studio del *fouling/slagging* nella combustione di miscele di carboni e rifiuti pre-trattati, nonché nei processi di gassificazione.

Parte non trascurabile delle estensioni future è rivestita dai processi di validazione dei codici. La validazione passa attraverso l'utilizzo di un esteso set di dati sperimentali sui 3 aspetti fondamentali che controllano i processi di *fouling/slagging*, e vale a dire:

1. caratterizzazione dei carboni e delle inclusioni in essi contenute;
2. caratterizzazione delle corrispondenti ceneri volatili;
3. caratterizzazione degli aspetti dinamici e termici dei depositi sui tubi scambiatori di calore.

È auspicabile che l'acquisizione di tali dati venga fatta dall'ENEL-CRT, sia direttamente con l'esecuzione di esperimenti *in casa* che con l'accesso a banche-dati offerte da società specializzate nel settore.

6 SOMMARIO E CONCLUSIONI

In questo rapporto sono presentati i risultati ottenuti da un modello fisico-matematico per la descrizione delle ceneri ottenute dalla combustione di un particolare tipo di carbone polverizzato. Il carbne investigato, sia sperimentalmente che numericamente, è il carbone denominato *Ashland*.

In accordo con le relazioni tecniche usate per la definizione del contratto di ricerca tra ENEL-CRT e CRS4, sono stati raggiunti i seguenti obiettivi:

- sviluppo di un modello fisico-matematico per la descrizione delle distribuzioni di composizione chimica e di grandezza delle ceneri ottenute dalla combustione di particelle di carbone;
- sviluppo del codice numerico, denominato `CHARCO`, implementativo del precedente modello;
- uso delle informazioni sperimentali necessarie per il test e la validazione del codice `CHARCO`.

La caratteristica principale del modello sviluppato e implementato è che esso richiede, in input, i soli dati di composizione chimica del carbone, e le distribuzioni di composizione chimica e di grandezza delle inclusioni minerali, ottenibili da esperimenti di CCSEM.

Il modello permette di stabilire relazioni tra le misure CCSEM e proprietà delle ceneri, come le distribuzioni di grandezza, di composizione chimica e di viscosità, derivanti da specifici modelli di combustione.

Gli output del modello sviluppato costituiscono la base per il calcolo delle velocità di accrescimento dei depositi, sulla base di opportuni modelli di impatto delle ceneri sui tubi scambiatori. L'implementazione di questi modelli, e la produzione del corrispondente pacchetto di programma, sono il naturale e *necessario* completamento del presente programma di ricerca. Essi permetteranno il calcolo di *indici* caratterizzanti la tendenza al *fouling/slagging* di diversi tipi di carboni, scavalcando, in questa maniera, lunghe e costose attività sperimentali.

Pertanto, future attività di ricerca in questa area della combustione del carbone polverizzato dovrebbero includere:

- sviluppo di modelli di impatto delle ceneri sui tubi scambiatori;
- sviluppo di modelli di accrescimento dei depositi;
- sviluppo di un insieme di indici per la caratterizzazione della tendenza al *fouling/slagging* di diversi tipi di carbone;
- espansione di banche dati sui carboni per la validazione dei codici sviluppati;
- estensione dei modelli a quelle condizioni di temperatura in cui lo *slagging* è il comportamento dominante delle ceneri;
- estensione dei modelli a miscele di carboni, e miscele con RDF;
- estensione dei modelli per la descrizione dei suddetti fenomeni nel caso della gassificazione.

7 RINGRAZIAMENTI

Il CRS4, ed in particolare il Dr. B. D'Aguanno e il Dr. G. Murgia, ringraziano sentitamente il Dr. S. Richter per l'impegno profuso nell'ottenimento dei dati sperimentali di input CCSEM, e per la sua opera di collegamento tra il gruppo del CRS4 ed il gruppo del Dr. S. Pasini dell'ENEL-CRT. Sentiti ringraziamenti vanno anche a parte del gruppo del Dr. S. Pasini, e cioè a A. Bianchi e U. De Robertis, per le proficue discussioni con essi sostenute.

Riferimenti bibliografici

[1] GNEUS internal report, 1997.

[2] W.P. Reid, *J. Math. Phys.* **34**, 95 (1955).

[3] M.G. Kendal, P.A.P. Moran *Geometrical Probability*, Charles Griffin, London, 1963.

[4] R.P. King, *Powder Technol.* **32**, 87 (1982).

[5] L.E. Barta, F. Horvath, J.M. Beer, A.F. Sarofim, *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, 1289 (1990).

[6] F. Miccio, and P. Salatino, *Twenty-fourth Symposium (International) on Combustion*, 1145 (1992).

[7] L.E. Barta, M.A. Toqan, J.M. Beér, and A.F. Sarofim, *Twenty-fourth Symposium (International) on Combustion*, 1135 (1992).

[8] C. Mack, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **50**, 581.

[9] J.M. Beér, A.F. Sarofim, *Transformation of coal mineral matter during pulvirized coal combustion*, MIT, Cambridge, USA, 1992.

[10] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publication, New York, 1972.

[11] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.