SVILUPPO DI UN CODICE PER LA PREVISIONE DELLE PROPRIETA' DI FOULING E SLAGGING DI CARBONI: PARTE PRIMA

G. MURGIA, B. D'AGUANNO, L. PISANI, M. VALENTINI

CRS4
CENTRO DI RICERCA, SVILUPPO E STUDI SUPERIORI IN SARDEGNA,
UTA (CA) ITALY

RAPPORTO INTERNO

Indice

1. INTRODUZIONE

In questo documento viene inizialmente descritto il modello fisico-matematico su cui è basato l'algoritmo per la descrizione delle distribuzioni tridimensionali di grandezza e composizione chimica delle inclusioni minerali per ogni classe di grandezza delle polveri 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.

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 `CARBCO`. Sono riportati esempi di risultati ottenuti a partire da input sperimentali caratterizzanti il carbone *Ashland*. Un'interpretazione critica dei risultati è anch'essa presentata.

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

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 variabili stocastiche.

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

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

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 cumulativa $F_\alpha(x)$, 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.

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

$$f_n^{3D}(d) = -\frac{2dd_0}{\pi}\int_d^\infty dx\ \frac{1}{\sqrt{x^2-d^2}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{f_n^{2D}(x)}{x}\right) \tag{13}$$

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

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

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

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

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].

3. STRUTTURA DEL CODICE E ALGORITMI

3.1. Il codice globale CARBCO. 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 `CARBCO` 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 `CARBCO`, 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 inclusioni minerali. 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

$$d^{2D} = 2\frac{area^{CCSEM}}{\pi} \tag{22}$$

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 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 2.4, è calcolato tramite la relazione [9]

$$n_0 = \frac{d_c^3 a_{inc} \rho_{coal}}{d_3 \rho_{inc}} \tag{23}$$

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.

3.3.9. `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]).

3.3.10. `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 (23)

$$a_{r,inc} = \frac{n_{r,0} d_{r,3} \rho_{inc}}{d_c^3 \rho_{coal}} \tag{24}$$

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

$$\rho_{coal} = \frac{m_{coal} + m_{inc}}{d_c^3} \tag{25}$$

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

$$m_{coal} = 1.2 \times (d_c^3 - n_{r,0} d_{r,3}) \tag{26}$$

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

3.3.11. `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]

$$a_{r,ion} = \left(1 - a_{r,inc}\frac{\rho_{coal}}{\rho_{inc}}\right) \frac{(a_{ion} + a_{inc})\frac{a_{ion}}{a_{inc}}}{1 + \frac{a_{ion}}{a_{inc}} - (a_{ion} + a_{inc})} \tag{27}$$

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

3.3.12. `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 `CARBCO`, 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

```
carbco 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.

`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

`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

`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

`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
./CARBCO/Dati/Ashland/Size0-45/area.txt
./CARBCO/Dati/Ashland/Size0-45/na.txt
./CARBCO/Dati/Ashland/Size0-45/mg.txt
./CARBCO/Dati/Ashland/Size0-45/al.txt
./CARBCO/Dati/Ashland/Size0-45/si.txt
./CARBCO/Dati/Ashland/Size0-45/s.txt
./CARBCO/Dati/Ashland/Size0-45/cl.txt
./CARBCO/Dati/Ashland/Size0-45/k.txt
./CARBCO/Dati/Ashland/Size0-45/ca.txt
./CARBCO/Dati/Ashland/Size0-45/ti.txt
./CARBCO/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

`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.

ESEMPIO DI FILE DI INPUT.

```
&FNAME   iot%fnccsem(1) = './f1'
         iot%fnccsem(2) = './f2'
         iot%fnccsem(3) = './f3'
         iot%fnccsem(4) = './f4'  /
         iot%fnout      = 'carbco.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 inclusioni minerali, che rappresenta l'output principale di questo primo modulo del codice `CARBCO`, 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_C_D_E.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 =	`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
D =	`n`	distribuzioni basate sul numero
	`v`	distribuzioni basate sul volume
	`m`	distribuzioni basate sulla massa
E =	`#`	numero che specifica l'elemento a cui si riferisce la distribuzione. Il numero compare soltanto nelle distribuzioni delle concentrazioni dei composti chimici

4. RISULTATI

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

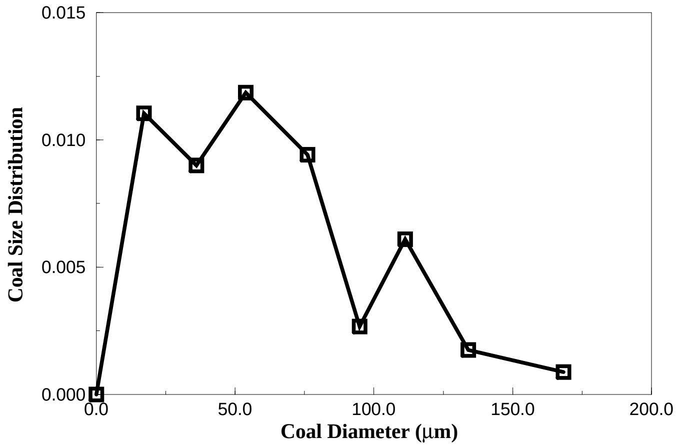

Figura 1. Distribuzione di grandezza delle particelle del carbone Ashland

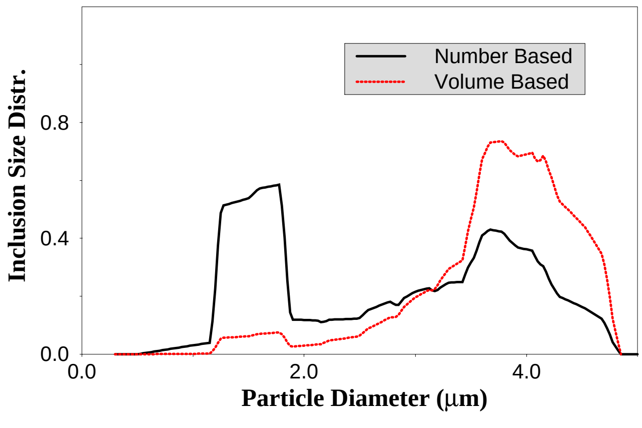

Figura 2. Distribuzioni di grandezza, basate sul numero e sul volume, delle inclusioni del carbone Ashland

4.1.3. *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

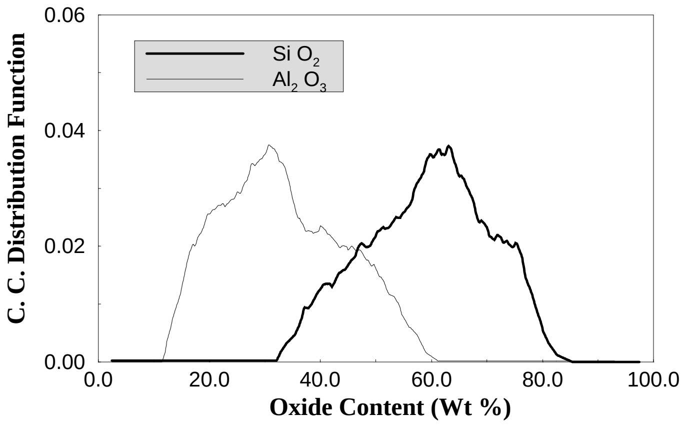

Figura 3. Distribuzioni delle concentrazioni degli ossidi di silicio e di alluminio nelle inclusioni del carbone Ashland

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.

5. SOMMARIO E CONCLUSIONI

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

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.

Gli output del modello sviluppato costituiscono la base per il calcolo di proprietà delle ceneri, come le distribuzioni di grandezza, di composizione chimica e di viscosità, derivanti da specifici modelli di combustione. Queste proprietà, a loro volta, saranno utilizzate 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.

6. RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato portato avanti con il contributo finanziario del Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica nell'ambito del Cluster 11.

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.

Table 2.1. Sample of CCSEM Experiment on Ashland Coal.

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
..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..

Table 2.2. Chemical Composition of Ashland Inclusions and Ion Exchangeable Fraction.

Oxide Included	Weight %	Ion-exch.	Weight %
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
Incl. Content	0.1025	CuO	0.0
		Cr_2O_3	0.0
Ion Content	0.0024	BaO	0.0
		SrO	0.0
Incl. Density	2.65	MnO	0.0
Coal Density	1.49		