

**SVILUPPO DI UN CODICE PER LA PREVISIONE DELLE PROPRIETÀ DI
FOULING E SLAGGING DI CARBONI: PARTE SECONDA**

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

CRS4
Centro di Ricerca, Sviluppo e Studi Superiori in Sardegna
Pula (CA) Italy

RAPPORTO INTERNO

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
2. MODELLISTICA	1
2.1. Modelli di combustione	1
2.2. Il modello di coalescenza random	2
2.3. Distribuzioni di densità e composizione chimica	2
3. STRUTTURA DEL CODICE E ALGORITMI	3
3.1. Subroutines del codice globale	3
3.2. Struttura dei dati di input	4
3.3. Struttura dei dati di output	4
4. RISULTATI	5
5. SOMMARIO E CONCLUSIONI	7
6. RINGRAZIAMENTI	7
Riferimenti bibliografici	8

1. INTRODUZIONE

Questo documento descrive il secondo modulo del codice per la predizione delle proprietà di Fouling di carboni. Le polveri di carbone "virtuale" ottenute con il primo modulo del codice, vengono "virtualmente" bruciate per ottenere ceneri "virtuali". Queste saranno utilizzate dal modulo successivo del codice all'interno di un modello di impatto delle ceneri sui tubi scambiatori e di accrescimento dei depositi per valutare la tendenza al fouling/slagging del carbone.

In questo documento 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.

Nella seconda parte del documento viene 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. 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 coalescenza 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 più 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 causa 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” [1], non saranno, in questa fase, presi in considerazione a causa della scarsità di test di affidabilità presenti in letteratura.

2.2. 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* [2]. 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 [3], il quale deriva per la frazione di particelle coalescenti la relazione

$$(2.1) \quad \frac{n}{n_0} = \exp \left[-\frac{n_0\pi}{8A}(d_2 - d_1^2) \right] \int_0^\infty dx f(x) \exp \left[-\frac{n_0\pi}{8A}(x + d_1)^2 \right]$$

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.

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.

2.3. 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. [2], e l'espressione risultante della funzione di distribuzione cumulativa basata sul numero è

$$(2.2) \quad F_n(d) = \int_0^d dx f_n(x) \Gamma(\alpha(x), \frac{\pi}{6} \lambda (d^3 - x^3))$$

dove

$$(2.3) \quad \alpha(x) = \frac{\Delta n x^2 d_3^2}{n d_2 d_6} \quad \lambda = \frac{6 d_3}{\pi d_6}$$

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, 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. [2] 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

$$(2.4) \quad F_n([A_{X_A} O_{Y_A}]) = \int_0^1 \int_0^\infty dy dc f_n(y, c) g_n(c, y, [A_{X_A} O_{Y_A}])$$

in cui

$$(2.5) \quad g_n(c, y, [A_{X_A} O_{Y_A}]) = Prob(\tau < [A_{X_A} O_{Y_A}])$$

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. [2] e nel rapporto del MIT edito da J.M. Beér e A.F. Sarofim [4].

3. STRUTTURA DEL CODICE E ALGORITMI

3.1. Subroutines del codice globale.

3.1.1. *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.

3.1.2. *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 (2.1). L'area A è calcolata da

$$(3.1) \quad A = \pi(d_c \delta)^2$$

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. 2.1).

3.1.3. *SUBROUTINE ASH_SDISTR*: calcolo della funzione di distribuzione cumulativa delle grandezze delle ceneri. Le relazioni implementate in questa subroutine sono la (2.2) e la (2.3) della sezione 2.3. La funzione Γ incompleta è reperibile dalla referenza [5].

3.1.4. *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 [4] e dell'articolo di Barta et al. [2]. Il calcolo di tutte le quantità coinvolte è realizzato in quattro distinte subroutine (qui non riportate per ragioni di spazio).

3.1.5. *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 *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.

3.2. **Struttura dei dati di input.** I dati di input per questo secondo modulo del codice globale CARBCO sono ottenuti dagli output del primo modulo. La loro struttura è quindi descritta nel rapporto tecnico relativo [6].

3.3. **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 di questo 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_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

4.0.1. *Distribuzione di grandezza delle inclusioni minerali nelle ceneri volatili.* Con la Figura 1 iniziamo la presentazione dei risultati ottenuti con l'applicazione del codice CARBCO, usando in input i dati mostrati nelle Tabelle 2.1 e 2.2, e nelle Figure 1, 2, 3 del rapporto tecnico [6].

Le Figure 1 e 2 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 2.3).

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 1 e 2.

4.0.2. *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 3. 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 combustione 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* del rapporto tecnico [6].

Analogamente al caso dell'ossido di silicio, il codice CARBCO 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.

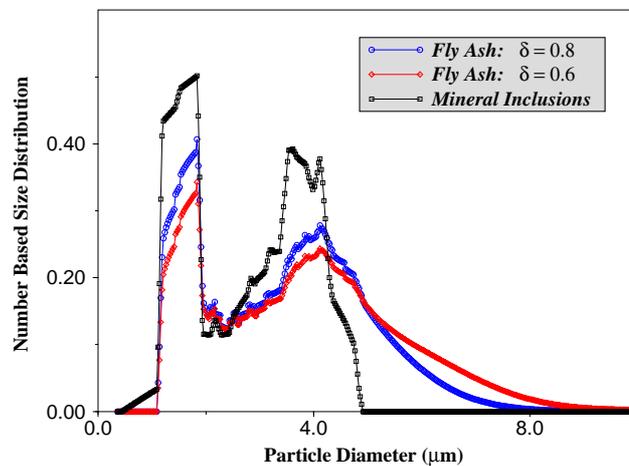


FIGURA 4.1. Distribuzioni di grandezza, basate sul numero, delle inclusioni e delle ceneri volatili del carbone Ashland per due valori del parametro δ .

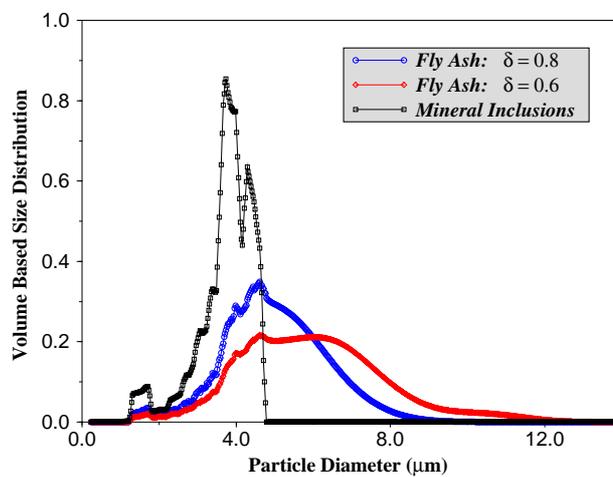


FIGURA 4.2. Distribuzioni di grandezza, basate sul volume, delle inclusioni e delle ceneri volatili del carbone Ashland per due valori del parametro δ .

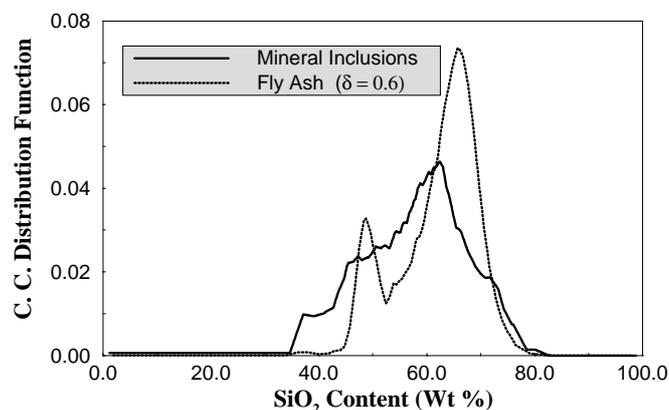


FIGURA 4.3. Distribuzioni delle concentrazioni del biossido di silicio nelle inclusioni e nelle ceneri volatili del carbone Ashland per $\delta = 0.6$.

5. SOMMARIO E CONCLUSIONI

In questo rapporto sono presentati i risultati ottenuti da un modello fisico-matematico per la descrizione delle ceneri provenienti dalla combustione 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 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] F. Miccio, and P. Salatino, *Twenty-fourth Symposium (International) on Combustion*, 1145 (1992).
- [2] L.E. Barta, M.A. Toqan, J.M. Beér, and A.F. Sarofim, *Twenty-fourth Symposium (International) on Combustion*, 1135 (1992).
- [3] C. Mack, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **50**, 581.
- [4] J.M. Beér, A.F. Sarofim, *Transformation of coal mineral matter during pulverized coal combustion*, MIT, Cambridge, USA, 1992.
- [5] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publication, New York, 1972.
- [6] G. Murgia, B. D'Aguzzo, L. Pisani, M. Valentini, *Sviluppo di un codice per la previsione delle proprietà di fouling e slagging di carboni: parte prima* CRS4 Technical Report 02/50