



Commessa

**Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso
impatto ambientale**

Responsabile: Riccardo Chirone

CNR

Obiettivi

**Obiettivo generale è lo sviluppo eco-compatibile
di tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione
di combustibili fossili solidi, liquidi e gassosi.**

- obiettivi:
- Sviluppo di tecnologie di processo necessarie per l'implementazione di sistemi innovativi di combustione e trattamento termico
 - Riqualificazione di impianti tradizionali preesistenti

Tematiche

L'attività si sviluppa in due moduli:

Modulo 1: *Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale*

aspetti rilevanti nello sviluppo di tecnologie e processi di combustione e ossidazione avanzati quali la chemical-looping combustion di carboni, i processi di ossicombustione, l'impiego di reattori a letto fluido bollenti e circolanti ed interconnessi, la combustione di spray.

Modulo 2: *Sviluppo di tecnologie di gasificazione con riguardo anche ai problemi di sicurezza e impatto ambientale*

problematiche connesse allo sviluppo di tecnologie e processi di gasificazione avanzati problematiche di sicurezza industriale

Organizzazione della commessa

1. *Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale*

Responsabile: Osvalda Senneca

2. Sviluppo di tecnologie di gasificazione con riguardo anche ai problemi di sicurezza e impatto ambientale

Responsabile: Giovanna Ruoppolo

► Ricercatori coinvolti

- AMMENDOLA Paola
- BRANCA Carmen
- CHIRONE Riccardo
- DI BENEDETTO Linda
- DI SARLI Valeria
- DI SOMMA Ilaria
- GALGANO Antonio
- MARRA Francesco Saverio
- MICCIO Francesco
- RAGUCCI Raffaele
- RUOPPOLO Giovanna
- RUSSO Lucia
- SALZANO Ernesto
- SANCHIRICO Roberto
- SCALA Fabrizio
- SENNECA Osvalda
- SOLIMENE Roberto
- URCIUOLO Massimo

Contratti e collaborazioni

Le attività sono sviluppate nell'ambito di collaborazioni con differenti Istituzioni pubbliche e private fra cui:

Dipartimento di ingegneria Chimica dell'Università di Napoli Federico II, Politecnici di Milano e di Torino, Università di Udine, CNRS-LCSR, ALSTOM, Ansaldo Ricerche, Avio Group, Ansaldo Energia, ENEA, CESI, RIELLO, WORGAS, SNAMPROGETTI, Polimeri Europa, Department of Fuel & Energy University of Leeds (UK), University of Loughborough (UK), Politechnika Lodzka (PL)

Le attività relative ai rischi di incidente rilevanti fanno riferimento a una collaborazione decennale con il Dipartimento della Protezione Civile, che ha identificato ufficialmente l'IRC come "Centro di Competenza" nazionale sui fenomeni di combustione accidentale e sulle relative metodologie di analisi.

Le attività sono sviluppate anche nell'ambito dei due Centri di Competenza della Regione Campania di cui l'Istituto fa parte:

- AMRA "Analisi e monitoraggio del rischio ambientale",
- TECNOLOGIE "Nuove Tecnologie per le Attività Produttive"

Contratti e collaborazioni

MiSE/CNR Carbone Pulito/Cattura della CO₂

Progetto Europeo Fecundus RFCS

Progetto Europeo CAL-MOD

Progetto Europeo iNTeg-Risk del VII programma Quadro

Contratto di Ricerca con Magaldi SpA

CNR

Prodotti della ricerca – anno 2011

13 articoli ISI

1 capitolo di libro con casa editrice internazionale - “Mass transfer around active particles in fluidized beds” (Chapter 25) - pp. 571-592, ISBN 978-953-307-215-9

8 lavori in atti di Convegni Internazionali

CNR

Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

- ▶ Modulo:
- ▶ Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale
- ▶ Responsabile: **Osvalda Senneca**

CNR

Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale

➤ Caldaie a polverino di carbone

Modellistica del reattore

Cinetiche di combustione del carbone

Oxyfiring

Ash beneficiacion

➤ Chemical-looping combustion

Doppi letti interconnessi

CarboLoop

CLOU

➤ Rimozione di CO_2

Reattori a letto fluido vibrati acusticamente

Calcium looping in letto fluido

➤ Combustione di spray

➤ Studio dei comportamenti instazionari della combustione e propagazione degli incendi boschivi

Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

Modulo: Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale

Caldaie a polverino di carbone

Modelli di simulazione numerica di caldaie

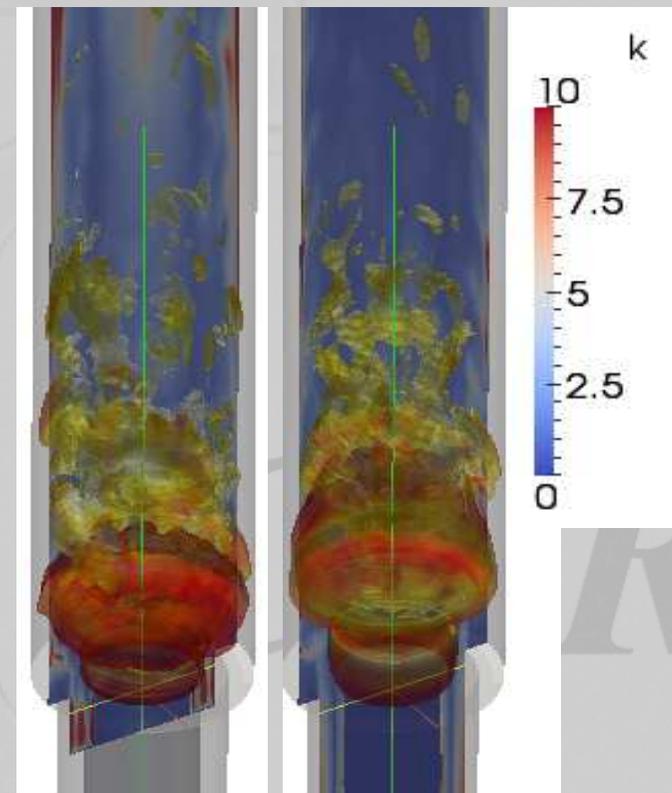
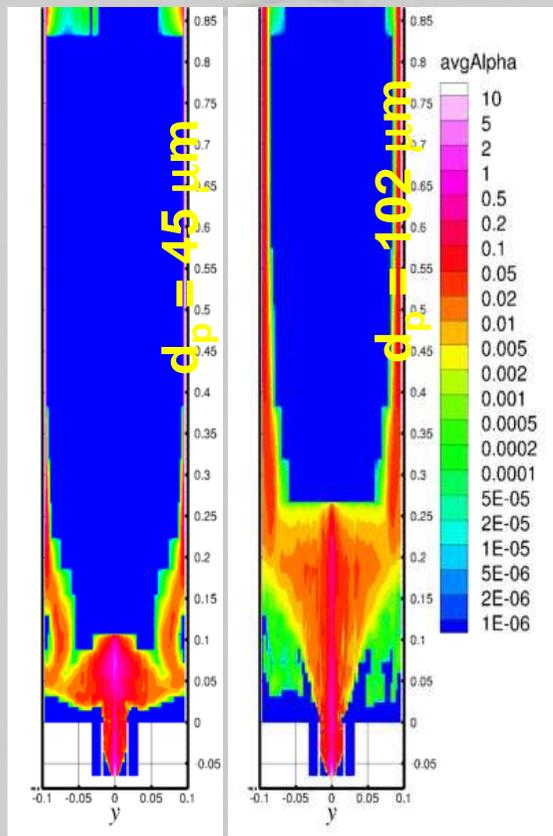
Franco Marra, Andrea Arovitola (IRC), in collaborazione con ENEA e DIC-UNINA

Sviluppo di codici paralleli CFD-DEM mediante librerie OpenSource.

Sono attualmente in fase di validazione i modelli

per la fase solida

per la fase gas



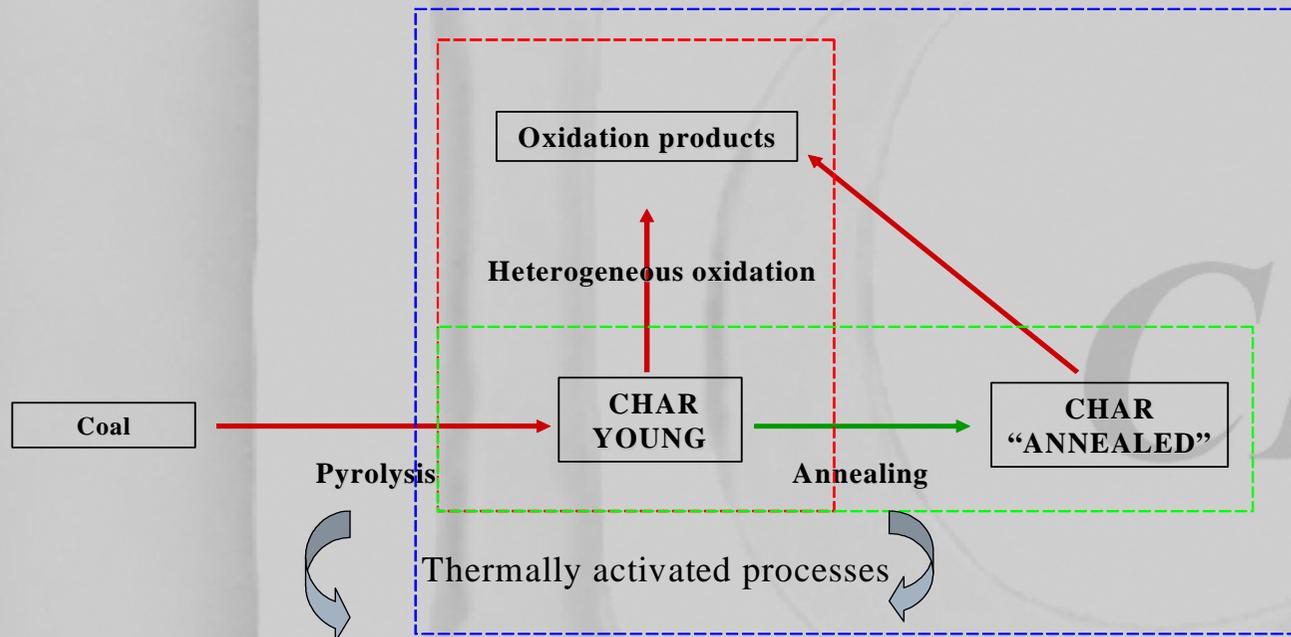
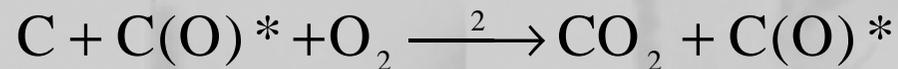
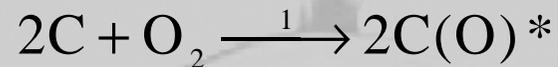
DEM of particle distribution inside a swirled combustor

LES of a diffusion flame using a prescribed turbulent inlet (left) and a fully developed - directMapped - (right) inlet boundary conditions. Reaction iso-surface and k section

Cinetiche di combustione di carbone

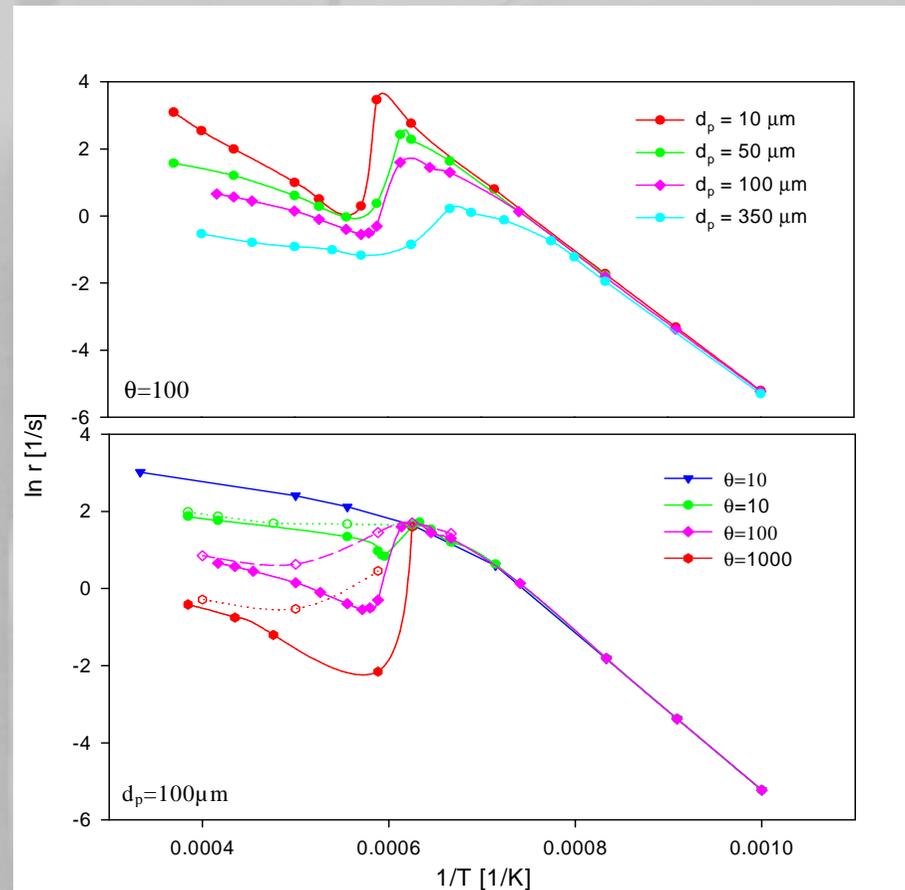
Osvalda Senneca in collaborazione con P.Salatino, (DIC-UNINA) in ambito MiSE

Condizioni di processo più spinte richiedono modelli cinetici più “spinti”



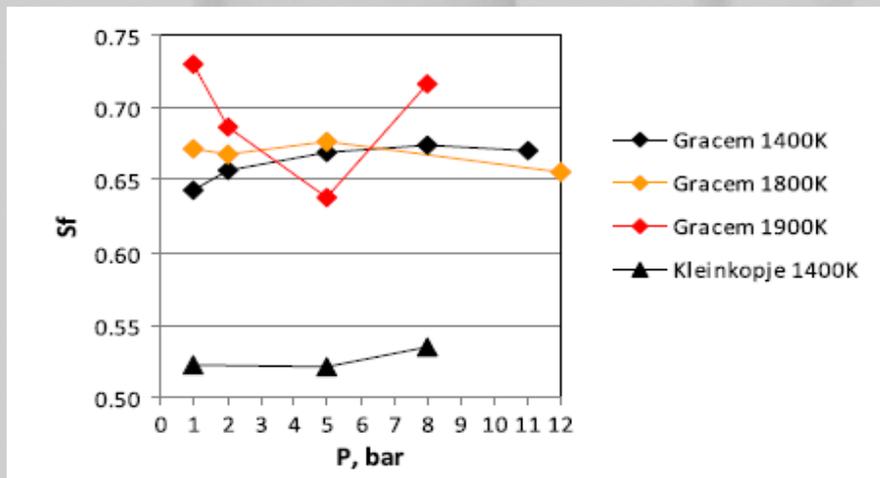
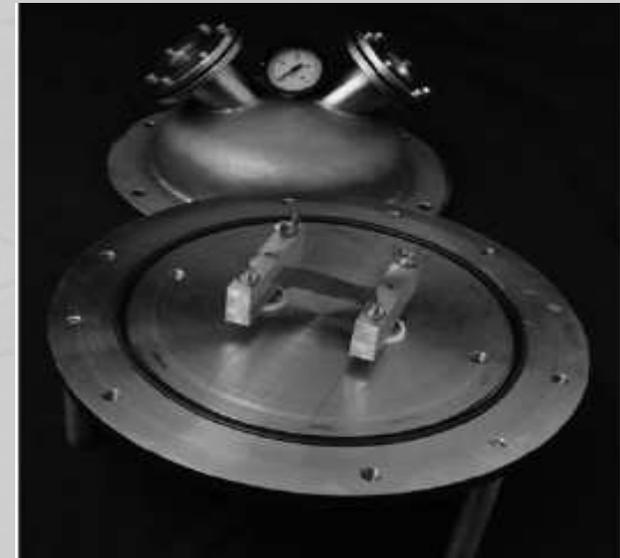
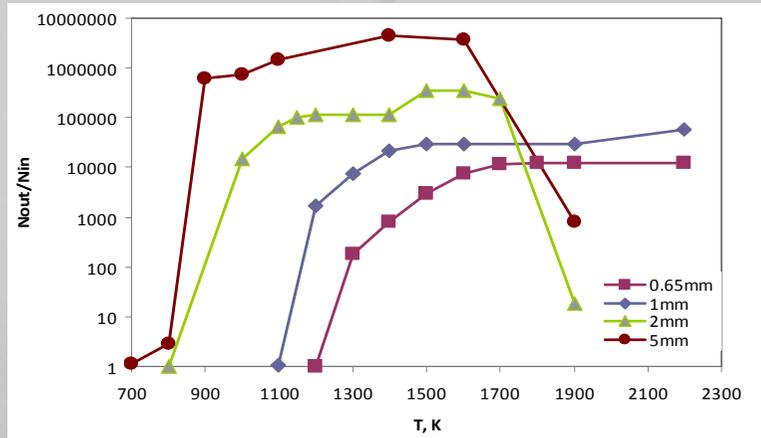
Cinetiche di combustione di carbone

Condizioni di processo più spinte richiedono modelli cinetici più “spinti”

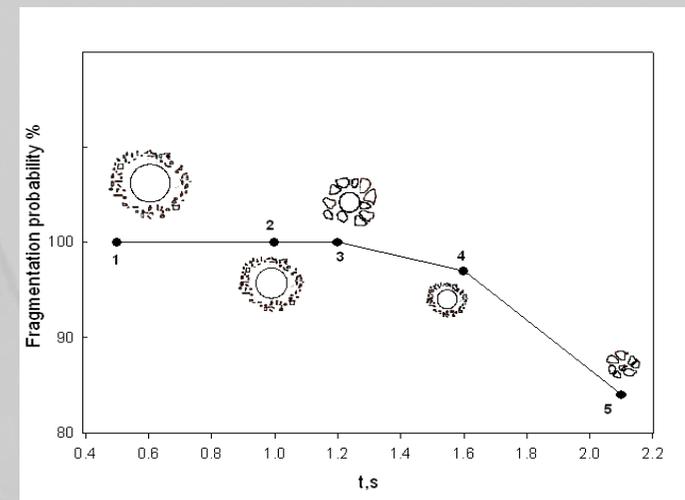


Frammentazione

Osvalda Senneca, Riccardo Chirone, Massimo Urciuolo in ambito contratto ENEL



2mm ,1600K , 10000K/s.

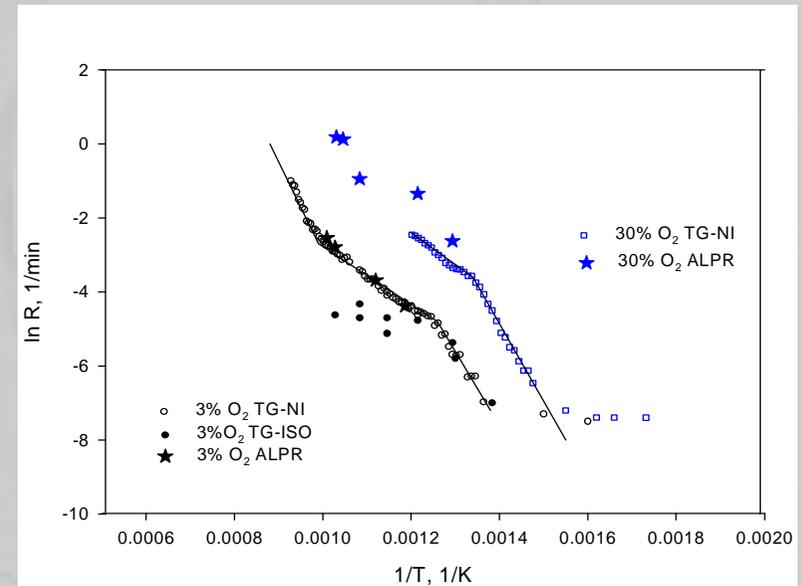
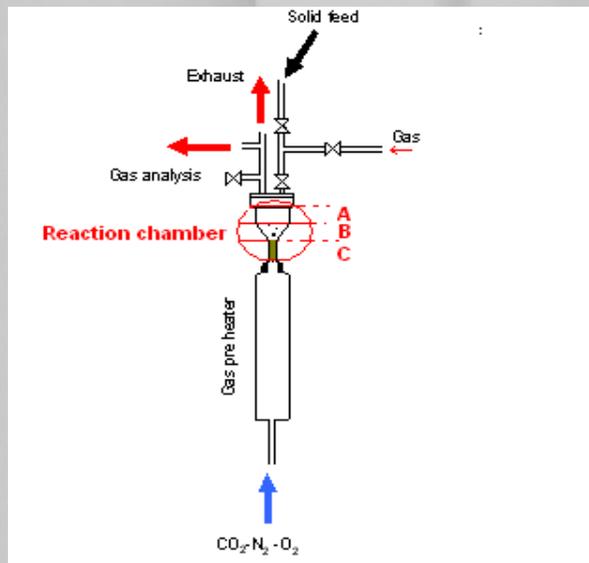


Oxifiring

Osvalda Senneca, Luciano Cortese in ambito MiSE

$$r = R_{O_2} + R_{CO_2} \quad ?$$

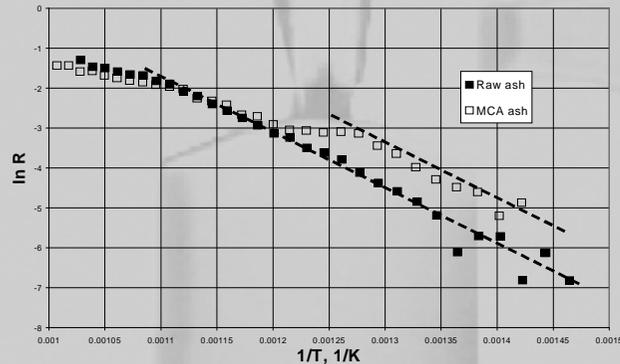
- Determinazione delle cinetiche di reazione e sviluppo di modelli cinetici avanzati adeguati
- Studio della frammentazione in condizioni oxifiring
- Effetti del *thermal annealing* in condizioni oxyfiring



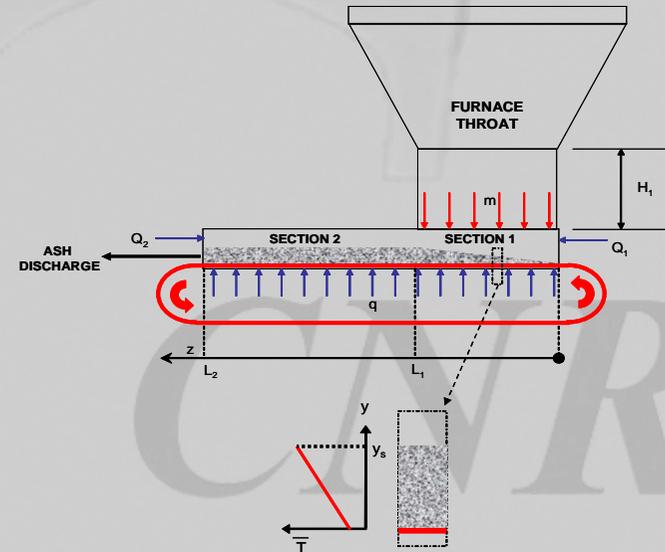
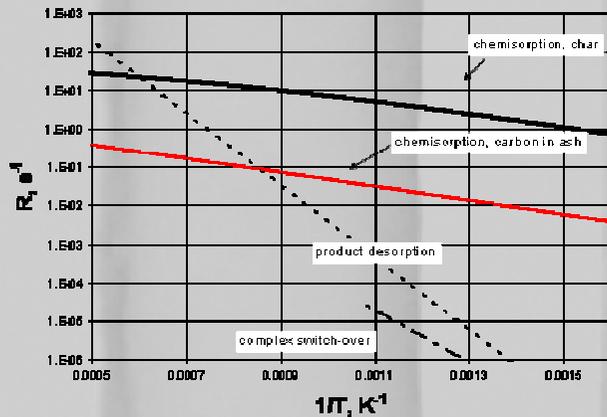
Valorizzazione delle ceneri

Osvalda Senneca in collaborazione con **DIC-UNINA** per **Magaldi** ➤ **Postcombustione (brevetto 2)**

➤ **Attivazione mecano-chimica**



➤ **Pretrattamento ossidativo (brevetto 1)**



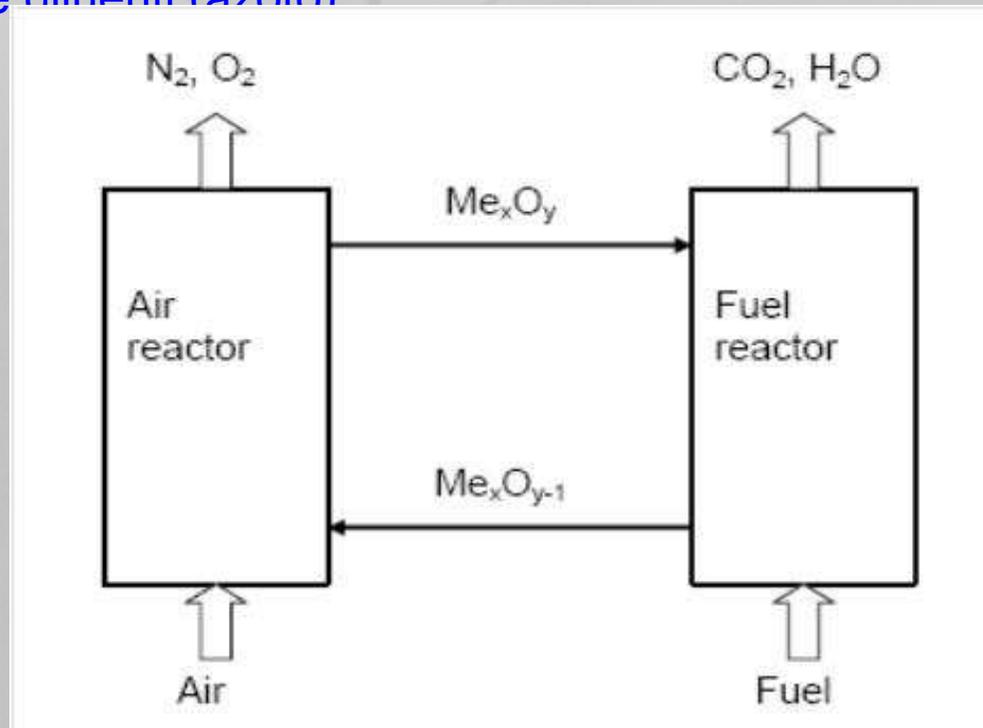
1. WO/2010/14010, Integrated system for re-activation and re-circulation of light ashes having a high content of unburnt matter
2. EP0931981: Apparatus and method for postcombustion of heavy ash with high contents of unburnt matter
3. PCT/IT2007/000118: Plant and method for dry extracting/cooling heavy ashes and controlling the combustion of high unburnt content residues

Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

Modulo: Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale

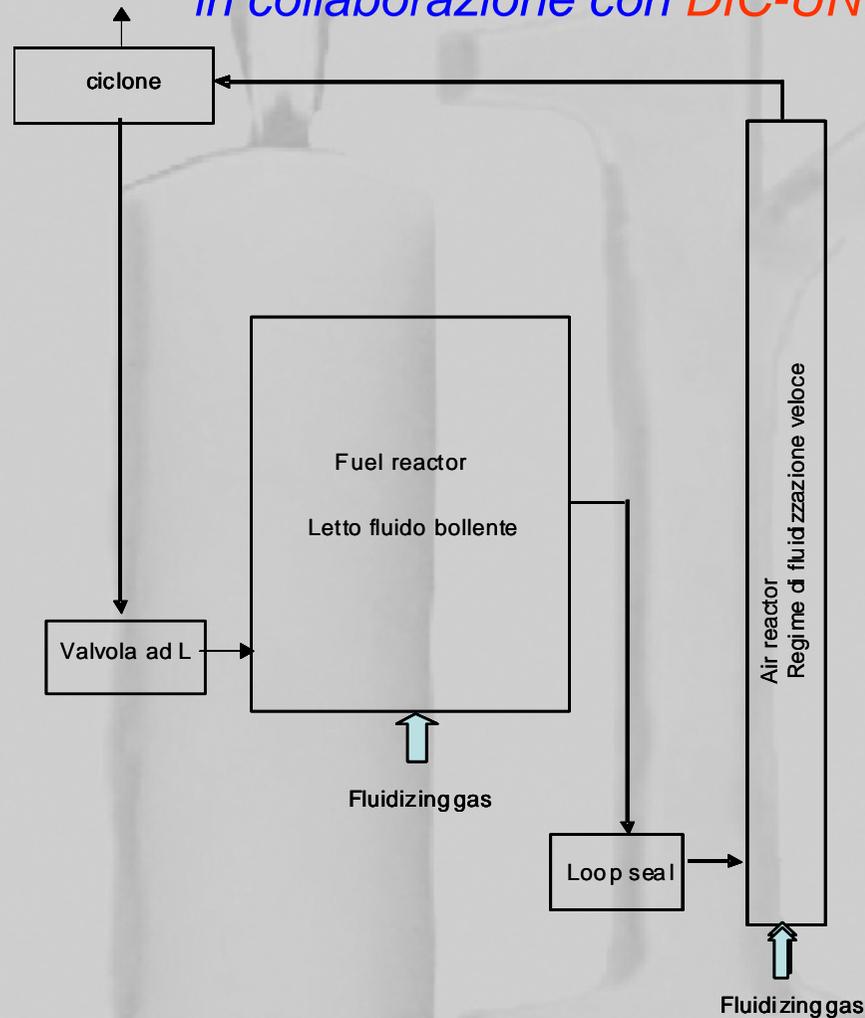
Chemical Looping

La chemical looping combustion è una tecnologia che sfrutta i diversi stati di ossidazione di un ossido metallico allo stato solido che, circolando tra diversi reattori a letto fluidizzato, trasporta atomi di ossigeno e rende possibile l'ossidazione di un combustibile in assenza di altre specie gassose diluenti (azoto)



Dual interconnected fluidized beds

*Riccardo Chirone, Antonio Coppola, Roberto Solimene
in collaborazione con DIC-UNINA in ambito MiSE*



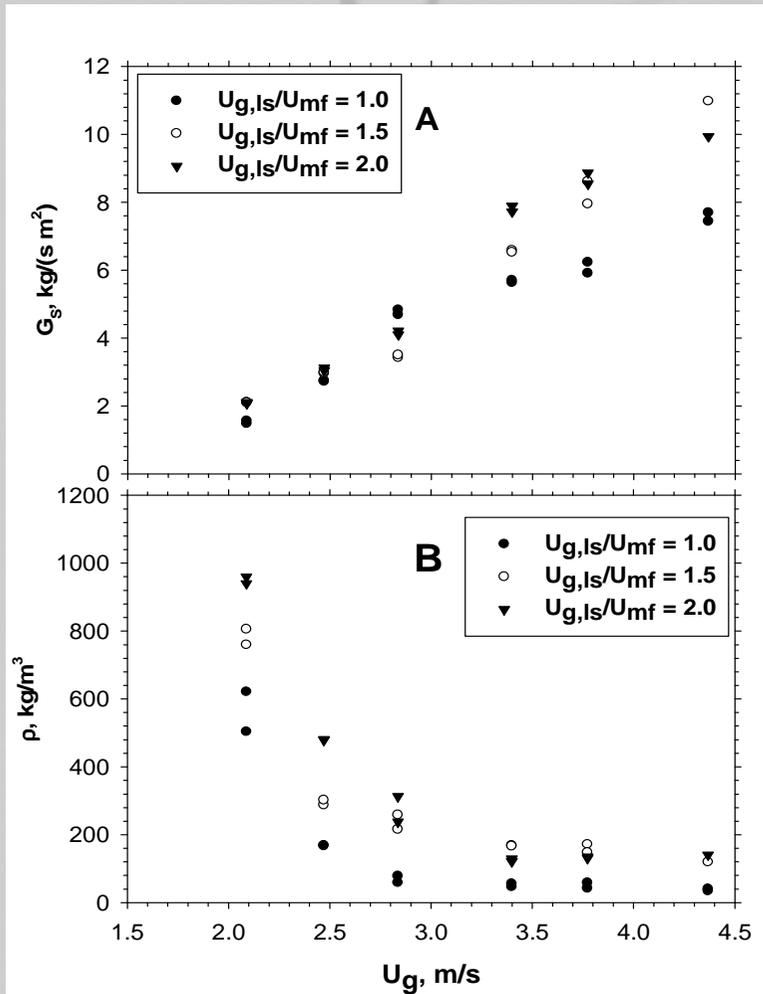
Lo schema reattoristico individuato:

- 1) riser
- 2) ciclone
- 3) valvola a L
- 4) letto fluido bollente
- 5) loop seal

La modellazione del sistema sulla base di una combinazione di blocchi interconnessi ha reso necessario la progettazione, realizzazione e messa in esercizio di un loop seal in scala da laboratorio esercito all'interno di un sistema a letto fluido circolante.

Dual interconnected fluidized beds

Comportamento fluidodinamico di un loop seal all'interno di un sistema a letto fluido circolante



1) incrementando la velocità del gas nel riser (U_g) incrementa il flusso massico del solido circolante (G_s) mentre decresce la densità del letto al fondo del riser;

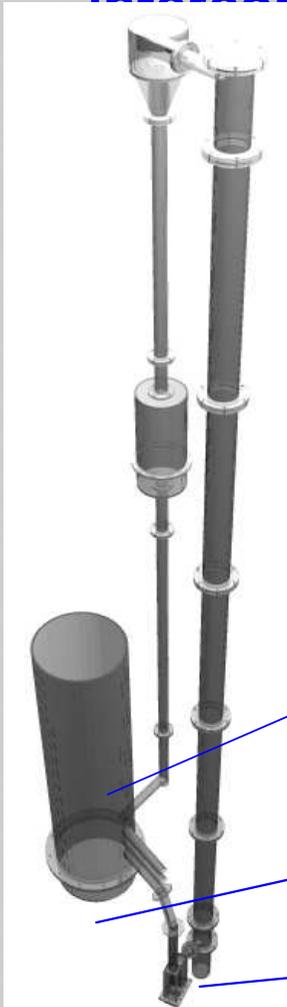
2) la velocità del gas nel loop seal ($U_{g,ls}$) poco influenza la portata di solido circolante eccetto per condizioni di velocità prossime a quelle relative alla minima fluidizzazione.

Prove di tracciamento della fase solida nel loop seal:
Condizioni fluidodinamiche ottimali per la circolazione del solido

Prove di tracciamento della fase gassosa nel loop seal:
possibili criticità connesse alla separazione delle correnti gassose in processi di chemical looping

Dual interconnected fluidized beds

Vista di assieme del disegno tridimensionale del sistema dual interconnected fluidized bed progettato e foto di alcuni dei componenti meccanici realizzati



Colonna di fluidizzazione (letto fluido bollente) e valvola a L

Loop seal e colonna di fluidizzazione veloce (riser)



Wind-box e piastra di distribuzione del gas

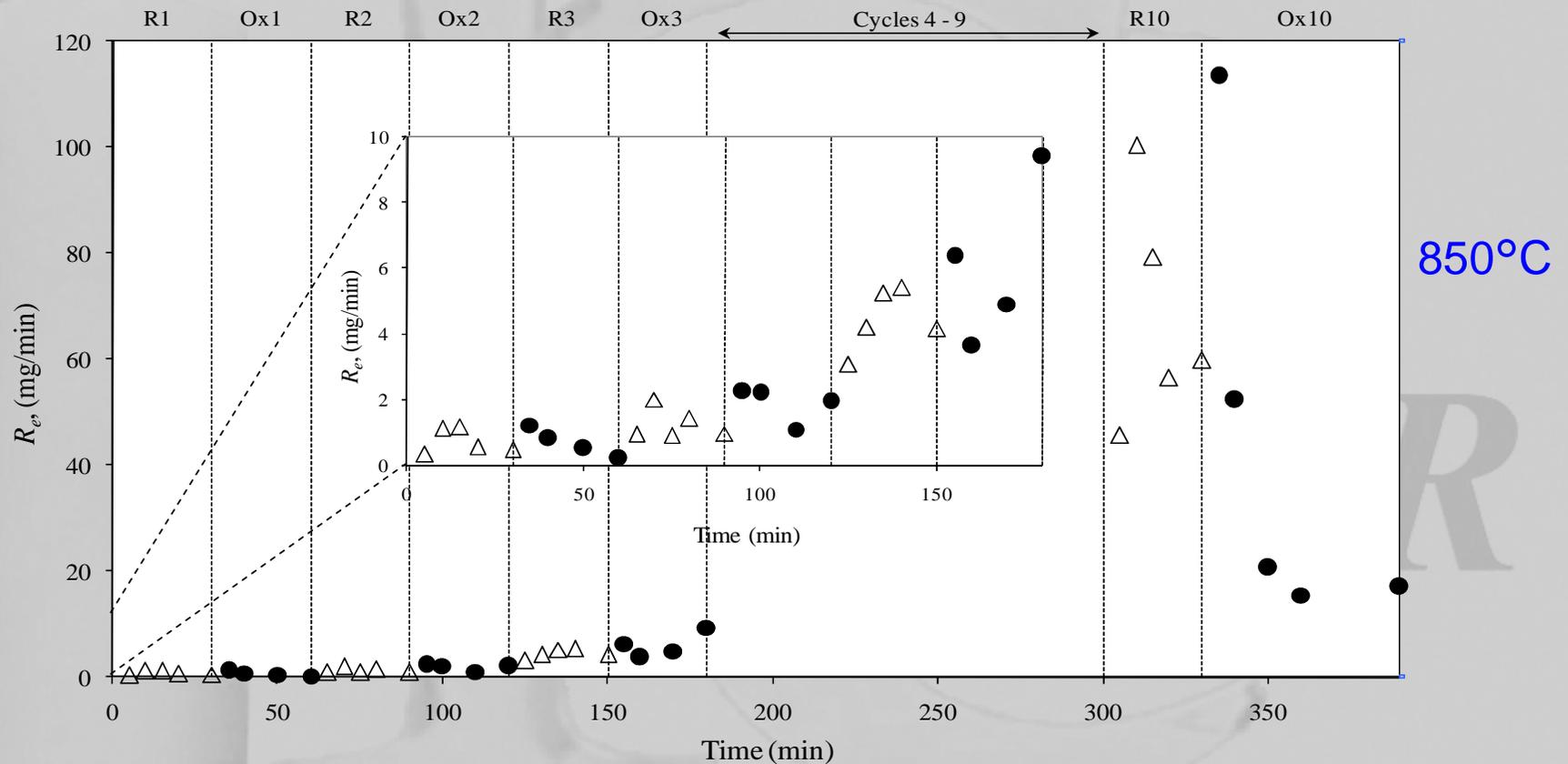


Resistenza meccanica di carriers per chemical looping combustion

Fabrizio Scala in collaborazione con DIC-UNINA e University of Cambridge, UK

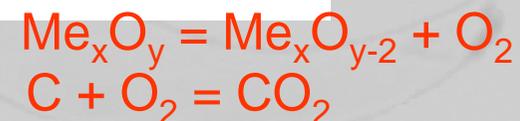
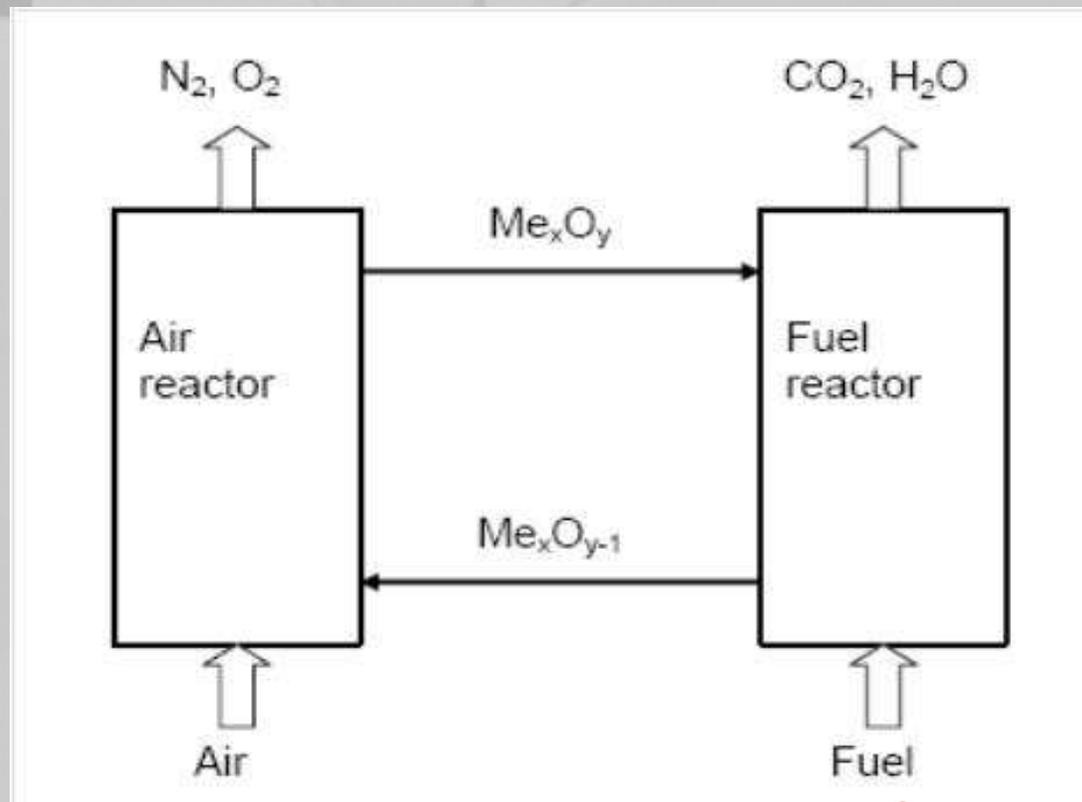
- Studio in un impianto a letto fluidizzato in scala da laboratorio della propensione all'abrasione meccanica ed alla frammentazione di particelle di oxygen carrier.
- Studio dell'influenza dei cicli di ossido-riduzione sulle proprietà meccaniche dei materiali costituenti le particelle stesse.
- Lo studio è stato integrato da analisi morfologiche (porosimetria, microscopia) sulle particelle

- Con ossido di ferro in bulk ripetuti cicli di ossido-riduzione risultano in un progressivo aumento della portata di materiale elutriato e della frammentazione delle particelle.
- Dopo appena dieci cicli di ossido-riduzione si è potuto apprezzare un incremento di due ordini di grandezza della velocità di elutriazione di fini.
- Le reazioni di ossido-riduzione comportano delle importanti variazioni morfologiche nella struttura delle particelle, tali da portare ad un notevole infragilimento delle stesse.



Chemical Looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU)

*Riccardo Chirone, Antonio Coppola, Osvalda Senneca, Roberto Solimene
in collaborazione con P. Salatino*

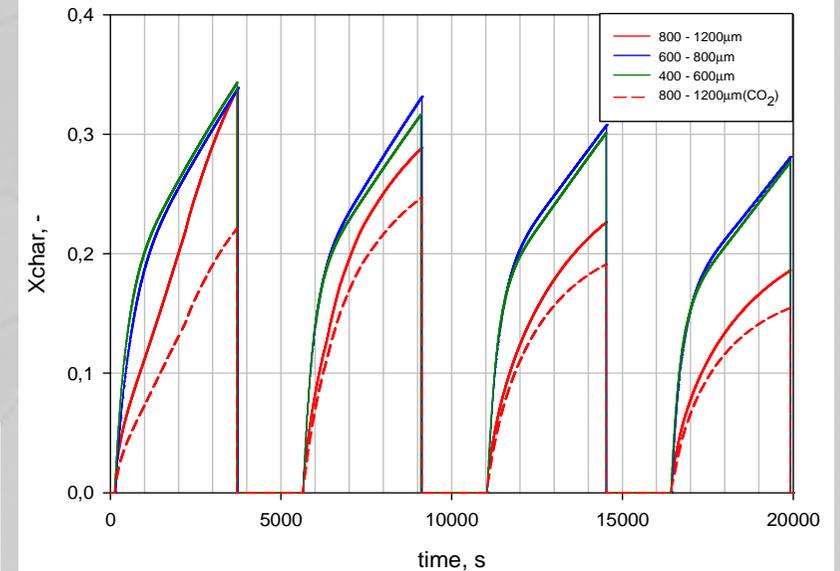
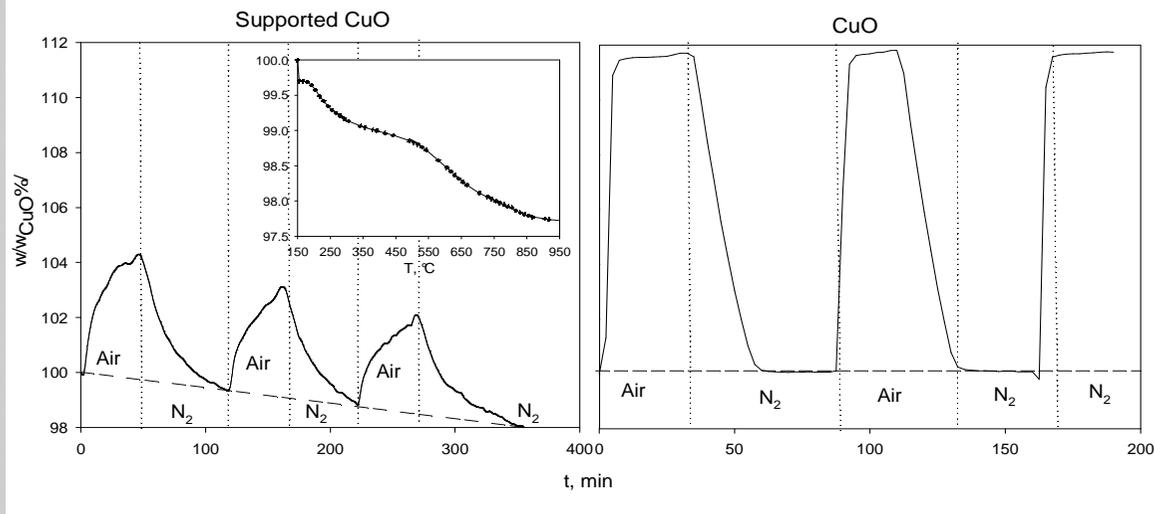
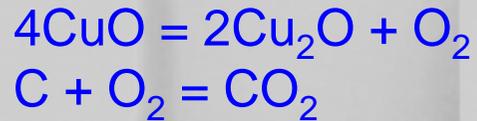


Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

Modulo: Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale

CLOU di carbone in letto fluido

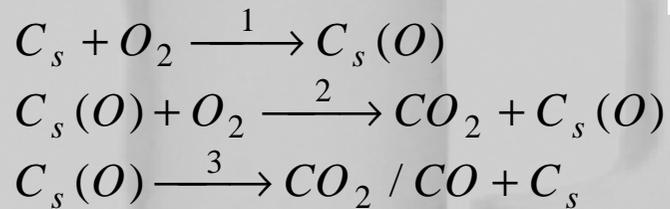
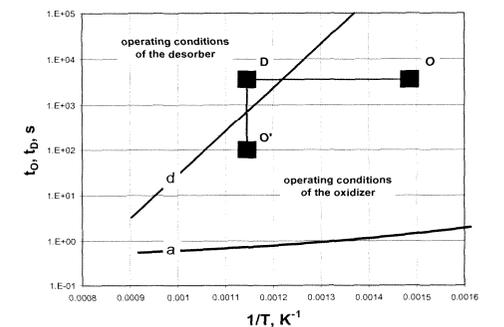
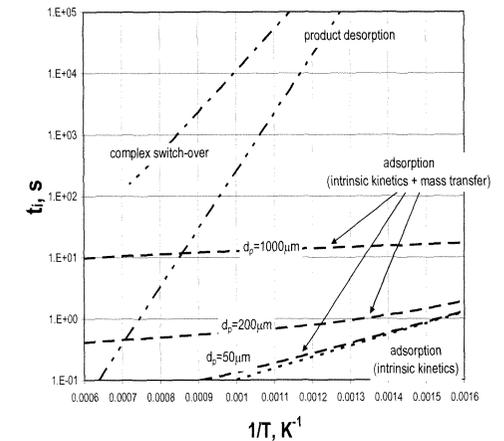
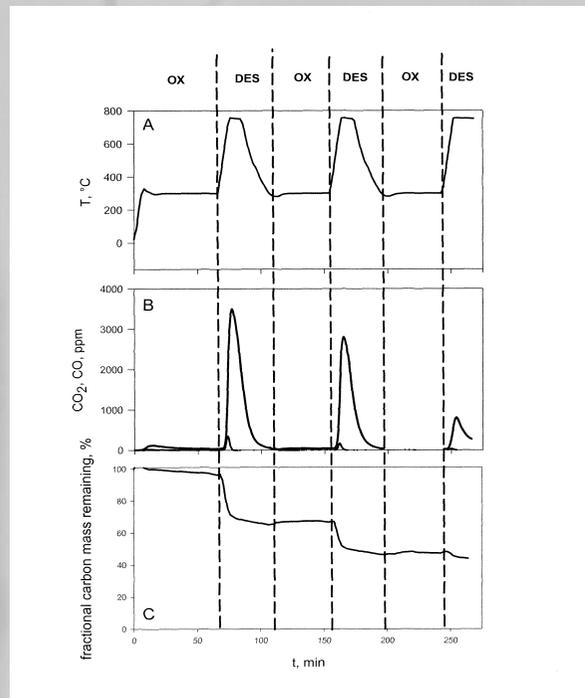
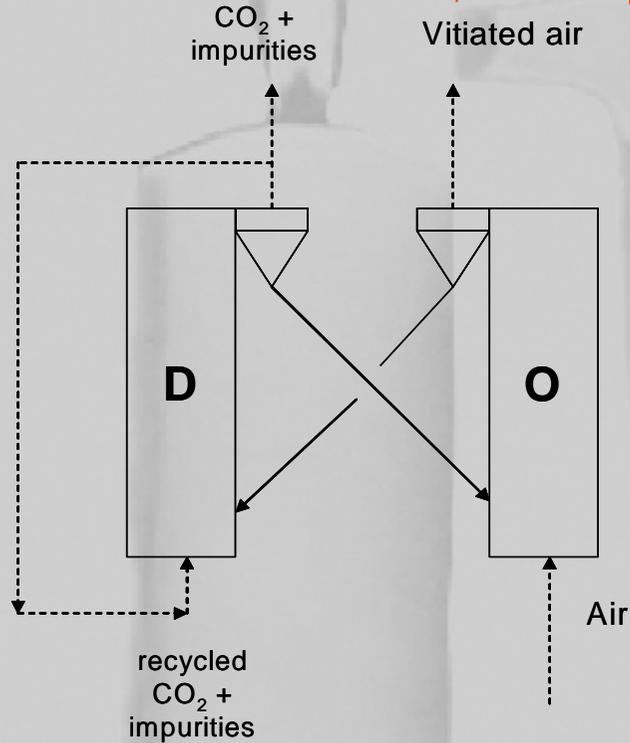
Prove in reattore a letto fluido in scala da laboratorio utilizzando come carrier dell'ossido di rame supportato su sfere di allumina di tipo commerciale.



CarboLoop

Osvalda Senneca, DIC-UNINA in ambito MiSE

WO 2010/026259 A2, Plant and process for the looping combustion of solid carbon containing fuels



Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

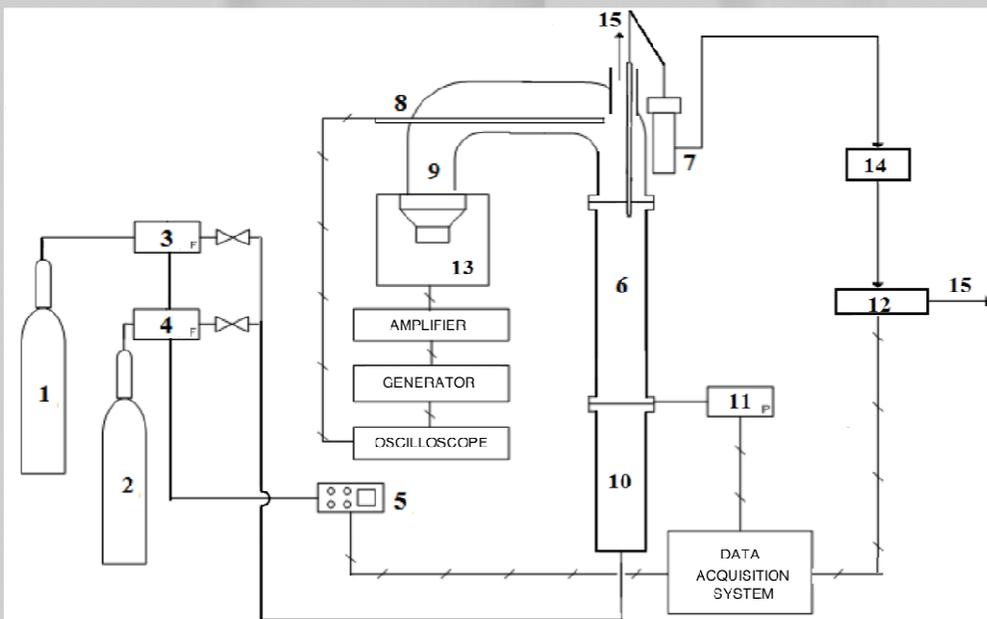
Modulo: Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale

Rimozione di CO₂ in letto fluido vibrato acusticamente

Paola Ammendola, Riccardo Chirone

L'attività di ricerca finora svolta ha avuto come obiettivo la cattura della CO₂ in letti fluidi vibrati acusticamente costituiti da fini ed ultrafini di **carbone attivo o zeoliti**.

Le prove di adsorbimento sono state condotte in un impianto sperimentale in scala da laboratorio già esistente in Plexiglas (diametro reattore 40mm) in condizioni atmosferiche di temperatura e pressione, al variare della **pressione parziale di CO₂** (5-15%vol. in N₂), della **velocità superficiale del gas** (1-5 cm/s) e **dell'intensità del campo acustico** (125-140 dB)



Properties of the adsorbent materials.

Materials	D _{SAUTER} , mm	BET surface area, m ² /g	Bulk density, kg/m ³
Activated Carbon	0.39	1060	510
Zeolite	12.6	400	450

Experimental apparatus: (1) nitrogen cylinder; (2) CO₂ cylinder (3) N₂ flow meter; (4) CO₂ flow meter; (5) controller; (6) 40mm ID fluidization column; (7) filter; (8) microphone; (9) sound guide; (10) wind-box; (11) pressure transducer; (12) CO₂ analyzer; (13) loudspeaker; (14) pump; (15) stack.

Commessa: **Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale**

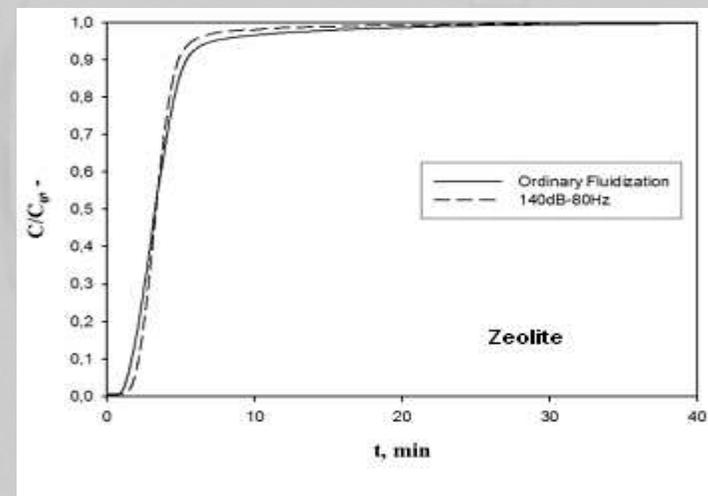
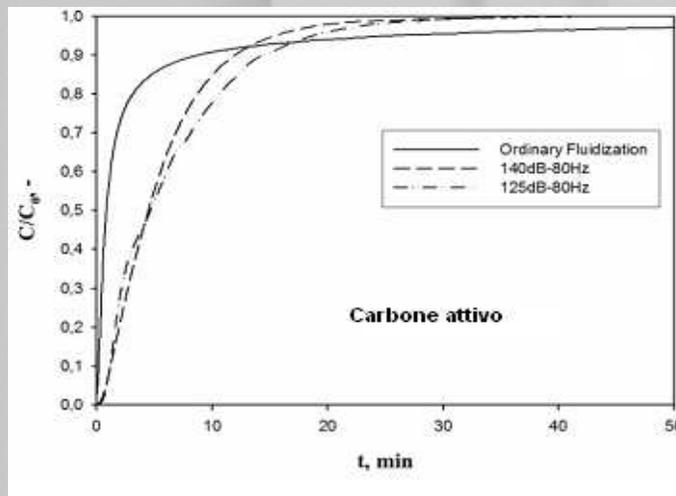
Modulo: **Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale**

Rimozione di CO₂ in letto fluido vibrato acusticamente

L'efficacia dell'adsorbimento della CO₂ è stata valutata in termini di moli di CO₂ adsorbite per unità di massa di sorbente, di tempo di breakthrough e di frazione di letto utilizzata fino al breakpoint.

I risultati sperimentali hanno mostrato un effetto benefico dell'applicazione di campi acustici sull'efficienza di adsorbimento per entrambe le polveri, anche se tale effetto è più evidente nel caso dei carboni attivi in termini di efficienza di adsorbimento sia totale che al breakpoint

	Activated carbon			Zeolite		
	t _b s	n _{ads} mol/kg	W %	t _b s	n _{ads} mol/kg	W %
Ordinary Fluidization	8	0.30	2.7	90	0.29	39
125dB-80Hz	55	0.38	14	-	-	-
140dB-80Hz	51	0.34	14	119	0.29	52



$u=2\text{cm/s}$; $C_0=10\%\text{vol}$

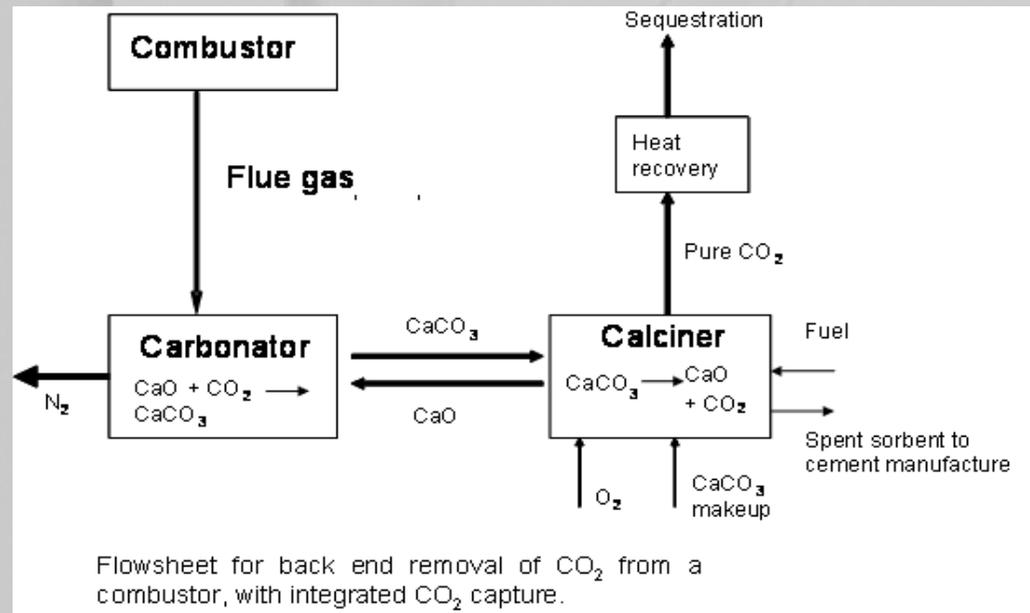
Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

Modulo: Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale

Calcium looping per la cattura di CO₂

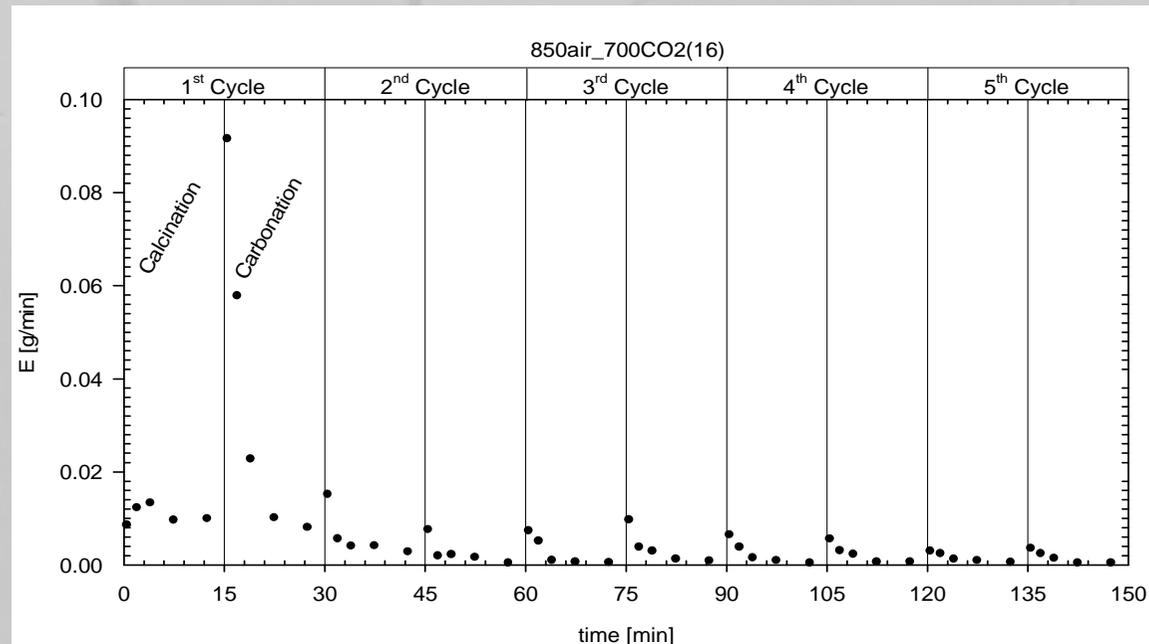
*Fabrizio Scala, Antonio Coppola, Riccardo Chirone in collaborazione con DIC-UNINA
in ambito progetto europeo CAL-MOD*

Il processo di calcium looping si compone di due reattori, uno di carbonatazione dove un sorbente a base di calcio cattura la CO₂, ed uno di calcinazione dove il sorbente carbonatato è rigenerato ad una temperatura più alta. In questo modo è possibile sottrarre la CO₂ dai fumi di combustione ed ottenere una corrente quasi pura di CO₂



➤ Individuare sorbenti calcarei con elevata capacità di cattura della CO_2 e con proprietà meccaniche adatte all'uso ciclico in letto fluidizzato.

➤ Studiare l'effetto delle reazioni chimiche di calcinazione e di carbonatazione sulla resistenza meccanica dei carriers e sulla variazione di capacità di cattura della CO_2 (In conseguenza a modificazioni morfologiche e eventuale avvelenamento da zolfo)



- Ripetuti cicli di calcinazione-carbonatazione conducono ad una progressiva diminuzione della portata di materiale elutriato e della frammentazione.
- L'indurimento delle particelle si accompagna ad una diminuzione della capacità di cattura di CO_2 a causa della sinterizzazione.
- La presenza di SO_2 , (la parziale conversione del calcio a solfato) riduce ulteriormente la capacità di cattura di CO_2 del sorbente, ma non influisce sulle proprietà meccaniche.

Combustione di spray

Lello Ragucci in collaborazione con **AVIO group e DIC-UNINA**

- **I sistemi turbogas**, per la produzione di energia e soprattutto per la propulsione, **funzionanti in condizioni “Lean Premixed”** consentono di ottenere tenori di emissioni (soprattutto di NOx) particolarmente contenuti.
- Uno dei punti critici di tali sistemi, quando **alimentati con combustibili liquidi**, è costituito dai condotti di **premiscelamento del combustibile con l'aria**.
- L'efficienza di miscelamento, la rapidità del processo e la uniformità della miscela necessitano di particolare cura e di un accurato processo di ottimizzazione delle geometrie e della fluidodinamica.
- In tale contesto è da molti anni attiva una linea di ricerca dedicata allo studio dei **processi di atomizzazione, evaporazione e miscelamento di getti liquidi in correnti di aria ad alta pressione e temperatura** simulanti le condizioni tipiche dei condotti di premiscelamento dei sistemi turbogas.
- Obiettivo della ricerca è la **definizione di geometrie di condotti** e di sistemi di atomizzazione innovativi.

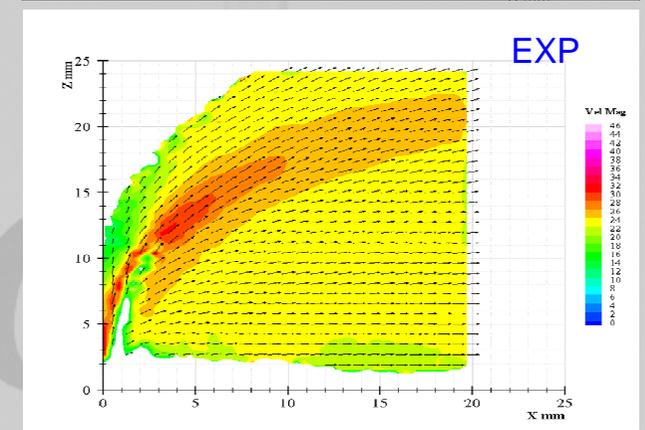
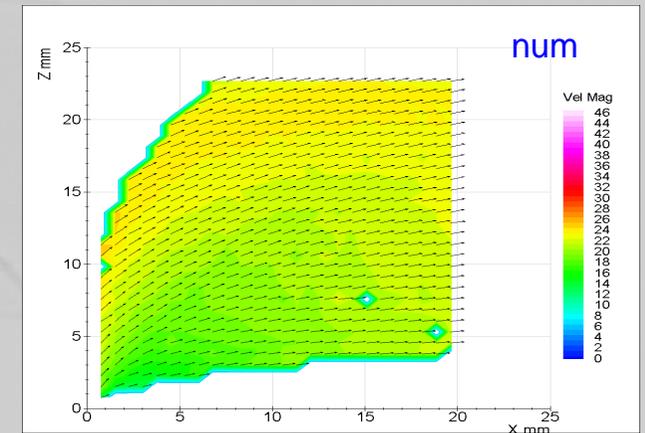
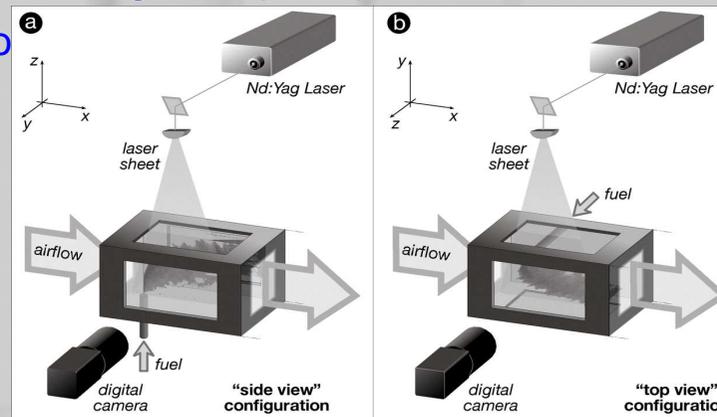
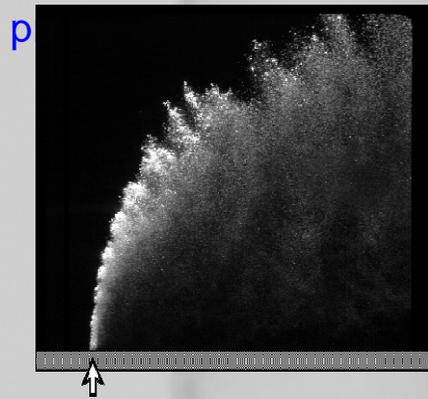
Combustione di spray

➤ La ricerca si è focalizzata sullo studio dei getti iniettati in direzione trasversa alla corrente di aria (jets in cross-flow) che presentano molteplici vantaggi funzionali e strutturali:

- semplicità e robustezza dei sistemi
- alta efficienza del processo
- modularità e scalabilità

➤ L'approccio è sia sperimentale che numerico:

- Diagnostiche ottiche (shadowgrafia e Particle image velocimetry) per la caratterizzazione del getto.
- Messa a punto di modelli numerici del getto liquido per la descrizione del



Combustione di spray

➤ Risultati conseguiti:

- Costituzione di una ampia base dati sperimentale su caratteristiche del getto, comportamenti instazionari, distribuzione della fase liquida e velocità delle gocce.
- Definizione di una correlazione tra la traiettoria del getto e le condizioni di funzionamento.
- Messa a punto di un modello numerico del getto liquido.
- Messa a punto di un sotto-modello di tracciamento lagrangiano delle traiettorie delle goccioline nel flusso di aria.

➤ Prospettive della ricerca

- Messa a punto di sottomodelli di tracciamento delle interfacce liquido-gas avanzati che simulino in maniera ottimale l'evoluzione delle superfici per la descrizione del processo di atomizzazione primario
- Realizzazione di modelli fluido-dinamici instazionari per lo studio delle fluttuazioni del getto in configurazioni semplici (per il loro sviluppo e la validazione sperimentale) e in geometrie complesse (per l'ottimizzazione di condotti di premiscelamento reali).

Studio dei comportamenti instazionari della combustione

Francesco Saverio Marra, Lucia Russo (IRC)
 collaborazione con Emanuele Martelli –UNINA2, Erasmo Mancusi, UNISANNIO

C. Settios, National Technical University of Athens

➤ Dinamica nonlineare, stabilità e biforcazioni di fiamme a diffusione:

Sviluppo di metodi per l'analisi di regimi periodici;

Analisi biforcazionale per l'identificazione delle condizioni critiche di spegnimento della fiamma

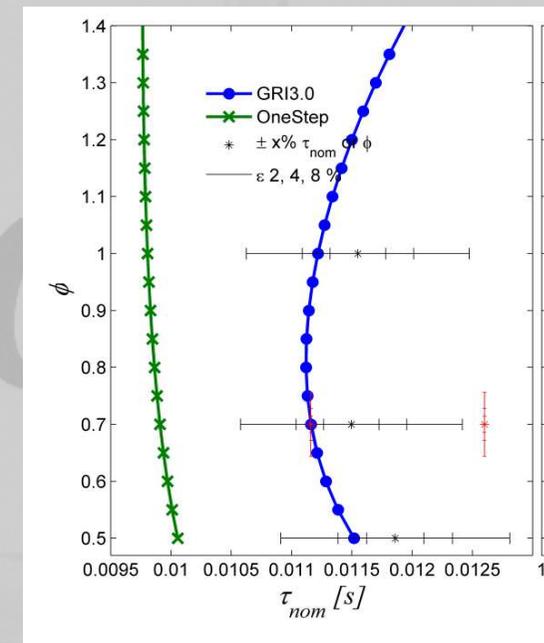
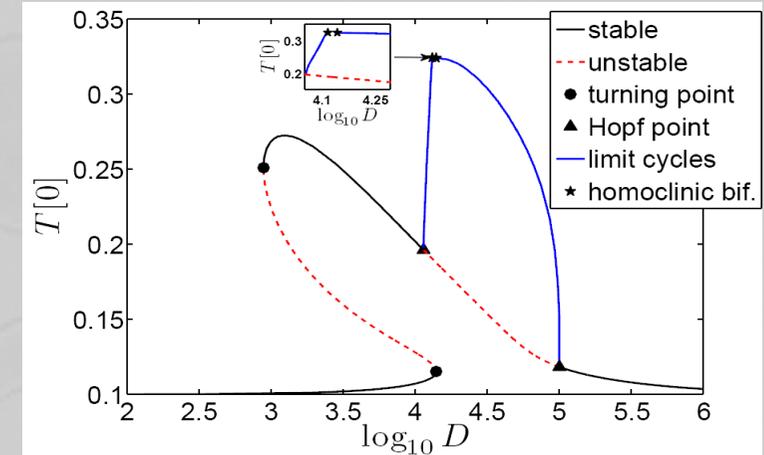
➤ Dinamica nonlineare, stabilità e biforcazioni di un sistema di combustione premiscelato:

Identificazione dei limiti di estinzione: confronto tra cinetica dettagliata e semplificata;

Analisi dinamica in presenza di un forzamento periodico

Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

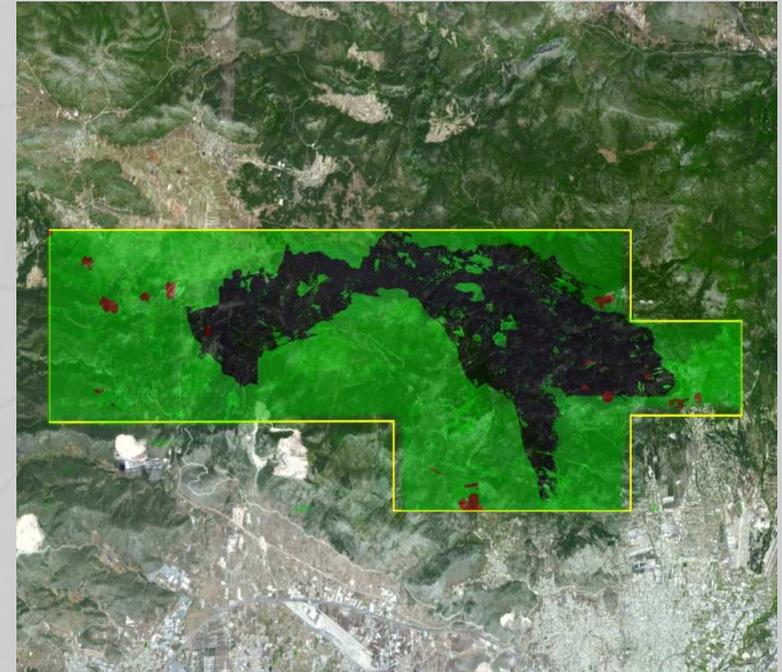
Modulo: Studio dei processi e tecnologie di combustione a basso impatto ambientale



Incendi boschivi

Lucia Russo, Francesco Marra, Gennaro Russo
Con Prof. G.Bafas, Prof. C. Siettos, National
Technical University of Athens
Prof. IG. Kevrekidis, Princeton University

- Sviluppo di modelli basati su automi cellulari per l'analisi, il controllo e la previsione in tempo reale della propagazione di incendi boschivi.
- Validazione dei modelli con confronto con dati provenienti da incendi boschivi reali.



- Sviluppo di metodi per l'analisi dinamica e biforcazionale di sistemi dinamici modellati da automi cellulari
- Analisi dinamica e biforcazionale di modelli di incendi boschivi: identificazione della condizioni critiche per le transizioni tra differenti regimi di propagazione.

Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

► Modulo 2

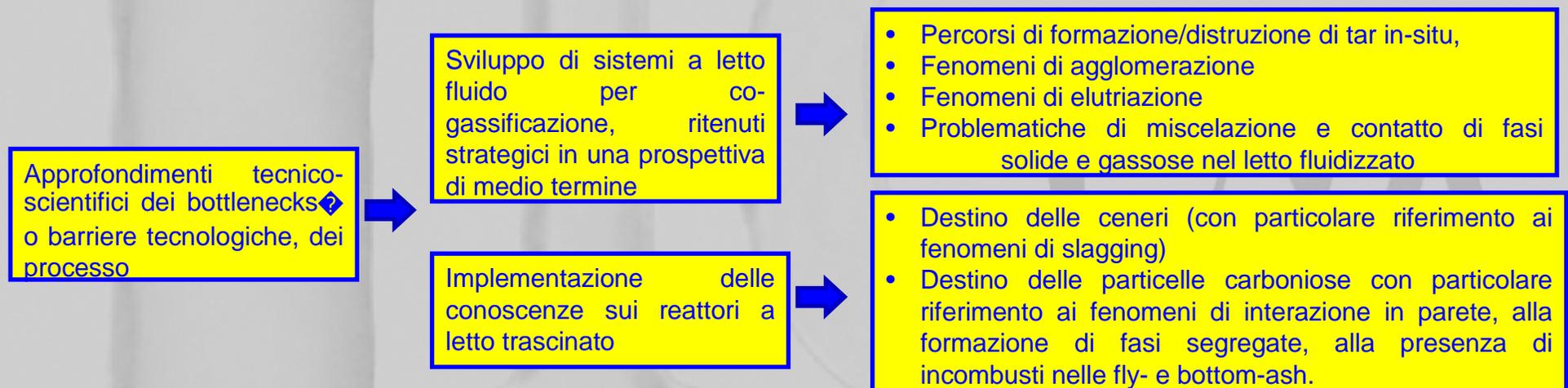
Sviluppo di tecnologie di gassificazione con riguardo anche ai problemi di sicurezza e impatto ambientale

Responsabile: Giovanna Ruoppolo

CNR

Obiettivi del modulo e sommario delle attività-1

- ▶ **Sviluppo eco-compatibile di tecnologie di gassificazione. Le competenze riguardano sia le tecnologie di processo necessarie per l'implementazione di sistemi innovativi sia la riqualificazione di impianti preesistenti:**
 - Studio di tecnologie e processi avanzati ad alta efficienza e basso impatto sull'ambiente (**Ammendola, Chirone, Miccio, Ruoppolo, Scala**).
 - Studio dei fenomeni di frammentazione e abrasione di char di lignite durante la gassificazione in letto fluidizzato (**Ammendola, Scala**)
 - Studio dei regimi caratteristici di formazione dello slag (**Marra**)



Obiettivi del modulo e sommario delle attività-2

- Sviluppo di competenze, strumenti ed apparecchiature nonché avanzamenti nel campo della sicurezza industriale ai fini di gestire i processi produttivi in condizioni sicure:
- Interazione della fiamma, della turbolenza e della geometria nelle esplosioni di gas (Di Benedetto, Di Sarli)
 - Esplosioni di polveri, miscele ibride, gassose in condizioni estreme (Di Benedetto, Di Sarli, Salzano, Sanchirico)
 - Esplosioni Termiche: runaway reactions (Di Somma, Sanchirico)
 - Risposta al fuoco di polimeri termoplastici nano caricati (Branca, Galgano)
 - Analisi del rischio (Salzano)

Nuovi approcci alle problematiche tradizionali di sicurezza



Incremento delle capacità di calcolo

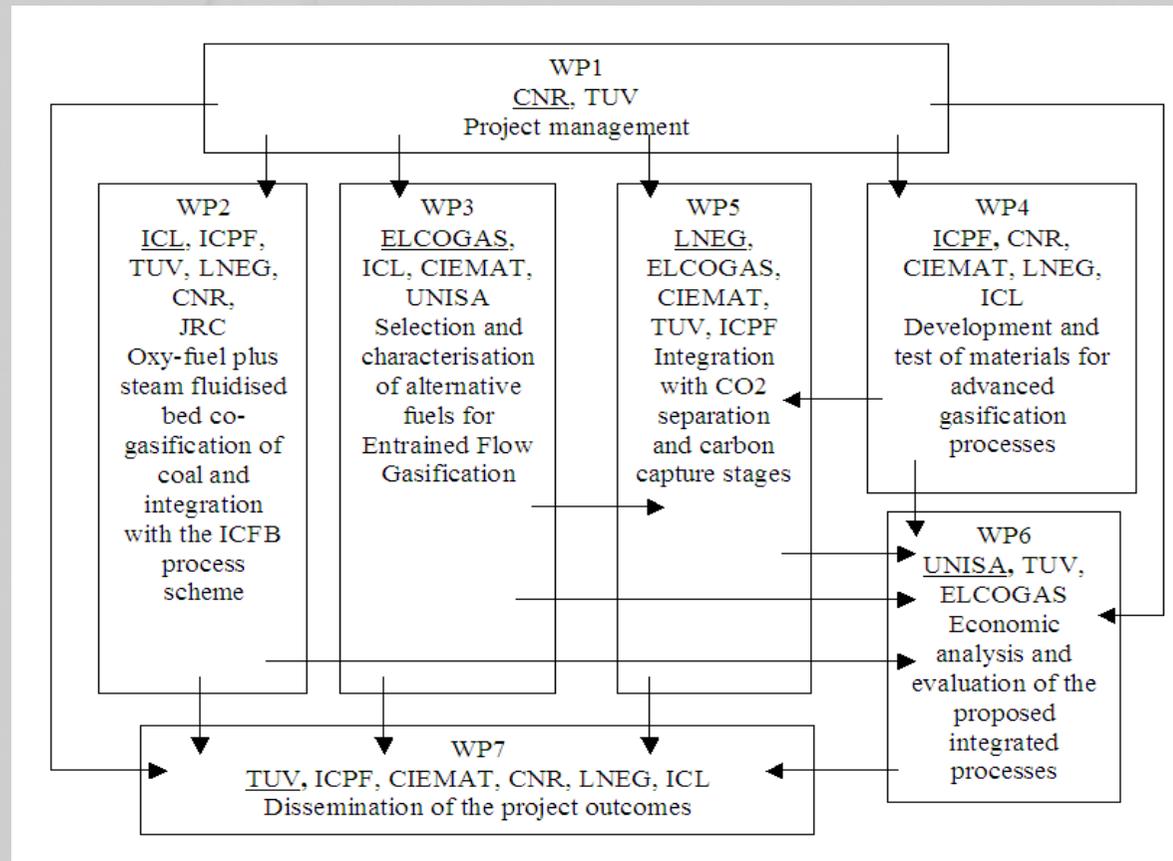
Incremento delle capacità di tecniche di analisi sperimentali

Necessità di nuove conoscenze nell'ambito della sicurezza



Sviluppo di nuove tecnologie (uso di H₂ e sue miscele con idrocarburi, oxy-combustion), sviluppo di nuovi materiali

Co-gassificazione in letto fluido: Fecundus project-Advanced concepts and process schemes for CO₂ free fluidized and entrained bed co-gasification of coals



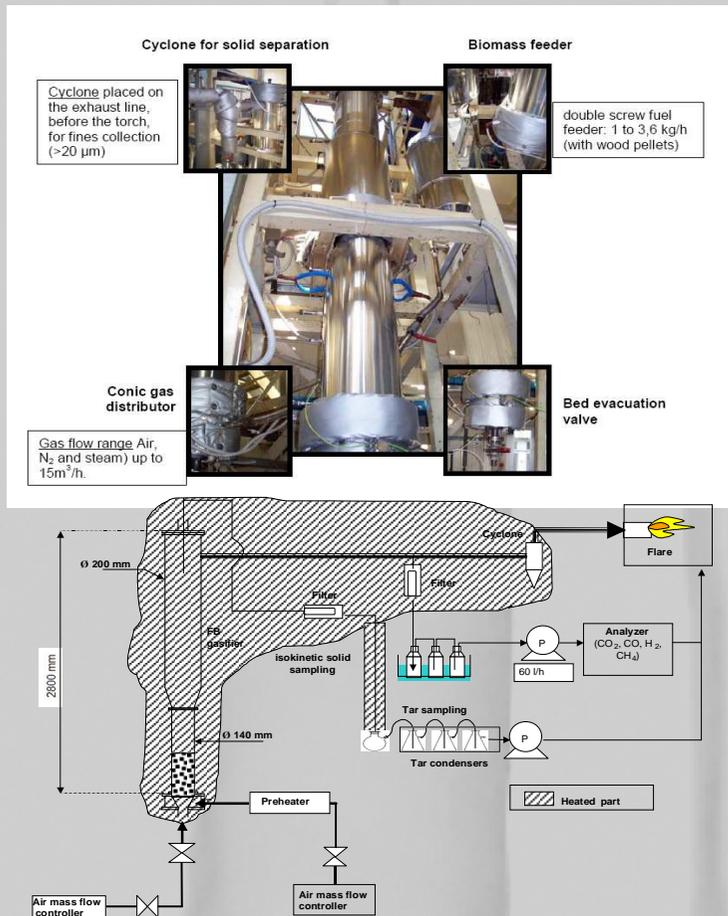
Scopo del progetto: integrazione di processi di co-gassificazione di carbone, biomasse e rifiuti con processi di separazione e cattura di CO₂

IRC è il coordinatore del progetto ed è impegnato nello sviluppo e utilizzo di materiali per processi di gassificazione avanzati

Costo totale del progetto: 2900keuro; finanziato al 60% dalla Commissione Europea -RFCSE. Finanziamento concesso a IRC=265keuro, coordinatore del progetto IRC (responsabilità ing. F. Miccio).

Partners: IRC (coordinatore ing. F. Miccio); LNEG, CIEMAT; ICL;TUV; ICPF; ELCOGAS S.A.; UNISA; JRC

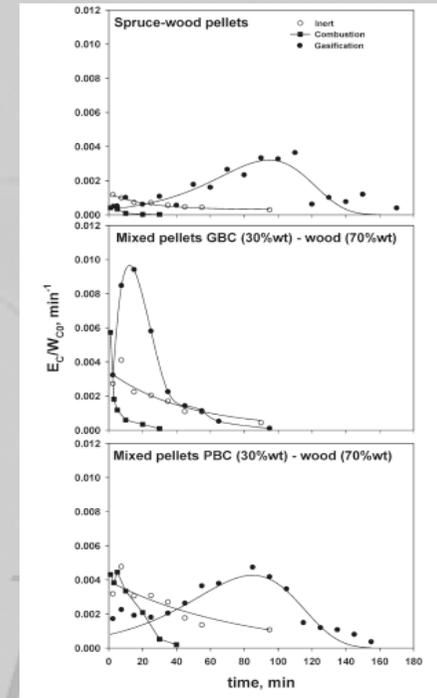
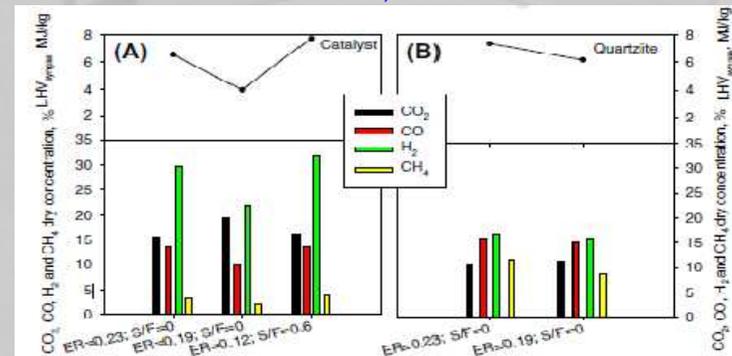
Cogassificazione in letto fluido



Si sta studiando il processo di co-gassificazione di pellet carbone/biomassa, carbone/plastiche in un reattore catalitico a letto fluido bollente con particolare riferimento all'influenza delle variabili operative in grado di massimizzare H₂ e CO₂, minimizzare la produzione di CO, CH₄ e di tar e ai fenomeni di comminazione.



Pellet misti legno-carbone (30% o 50% di German Brown o Polish coal)



Gassificazione di slurry carbone-sansa: Caratterizzazione delle prestazioni di un gassificatore catalitico a letto fluido durante processi di gassificazione di slurry carbone/sansa e studio dei meccanismi di gassificazione

Publicazioni recenti:

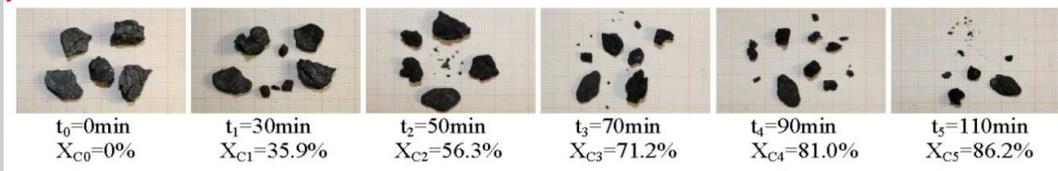
1. G. Ruoppolo, P. Ammendola, R. Chirone, F. Miccio. H₂-rich syngas production by fluidized bed gasification of biomass and plastic fuel. Waste Management (2012), doi:10.1016/j.wasman.2011.12.004
2. F. Miccio, G. Ruoppolo, S. Kalisz, L. Andersen, T.J. Morgan, D. Baxter. Combined gasification of coal and biomass in internal circulating fluidized bed. Fuel Processing Technology 95 (2012) 45–5
3. G. Ruoppolo, A. Cante, R. Chirone, F. Miccio, V. Stanzone: Fluidized bed gasification of coal/biomass slurry. Chemical Engineering Transaction, 24, 2011, 13-18
4. Paola Ammendola, Riccardo Chirone, Francesco Miccio, Giovanna Ruoppolo, and Fabrizio Scala Energy Fuels 2011, 25, 1260–1266
5. G. Ruoppolo, F. Miccio, and R. Chirone. Fluidized Bed Cogassification of Wood and Coal Adopting Primary Catalytic Method for Tar Abatement Energy Fuels 2010, 24, 2034–2041

Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

Modulo: Sviluppo di tecnologie di gasificazione con riguardo anche ai problemi di sicurezza e impatto ambientale

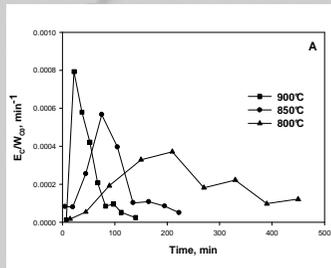
Fenomeni di comminuzione del char di lignite (carbone sulcis)

1) Determinazione della frammentazione secondaria

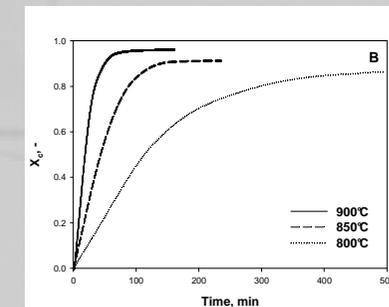


la frammentazione secondaria acquista importanza notevole per gradi di conversione maggiori del 50% a causa dell'infragilimento della struttura del materiale durante la reazione di gassificazione

2) Determinazione dell'importanza dei fenomeni di attrition per abrasione al variare delle condizioni operative (temperatura, concentrazione di CO₂, velocità superficiale dei gas).



L'attrition per abrasione non è affatto trascurabile perdita di carbonio per elutriazione fino al 10% del carbonio alimentato. Il fenomeno è amplificato per basse velocità di gassificazione e alte velocità superficiali



I risultati sperimentali possono essere interpretati come il risultato di un meccanismo di gasification-assisted-attrition, e la bassa reattività dei fini generati in condizioni di gassificazione rende il fenomeno di perdita di carbonio per elutriazione molto più significativo rispetto a quanto accade durante la combustione.

3) Sviluppo di un modello cinetico per predire il grado di conversione del carbonio in funzione del tempo

Il modello cinetico proposto ha consentito di ricavare un'espressione molto pertinente del grado di conversione in funzione del tempo in condizioni di gassificazione con CO₂ ed in ottimo accordo con i risultati sperimentali

4) Studio dell'abrasione in condizioni inerti del char a vari gradi di conversione per correlarla alla resistenza meccanica del materiale

5) Sviluppo di un modello fenomenologico per la determinazione della velocità di elutriazione del carbonio generato per abrasione

Il modello di elutriazione è in grado di prevedere l'andamento della velocità di elutriazione del carbonio in funzione del grado di conversione, al variare di un parametro di fitting (numero massimo di frammenti).

Pubblicazioni Recenti

P. Ammendola, F. Scala, Proc. of 7th Mediterranean Combustion Symposium, paper SFWCG-13, Chia Laguna (Ca), Italy (2011)

P. Ammendola, F. Scala, accepted for publication in Experimental Thermal and Fluid Science (2012)

M. Troiano, P. Ammendola, F. Scala, accepted at 21° Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, Napoli (2012)

M. Troiano, P. Ammendola, F. Scala, accepted at 22° Int. Symp. on Chemical Reaction Engineering, Maastricht (2012)

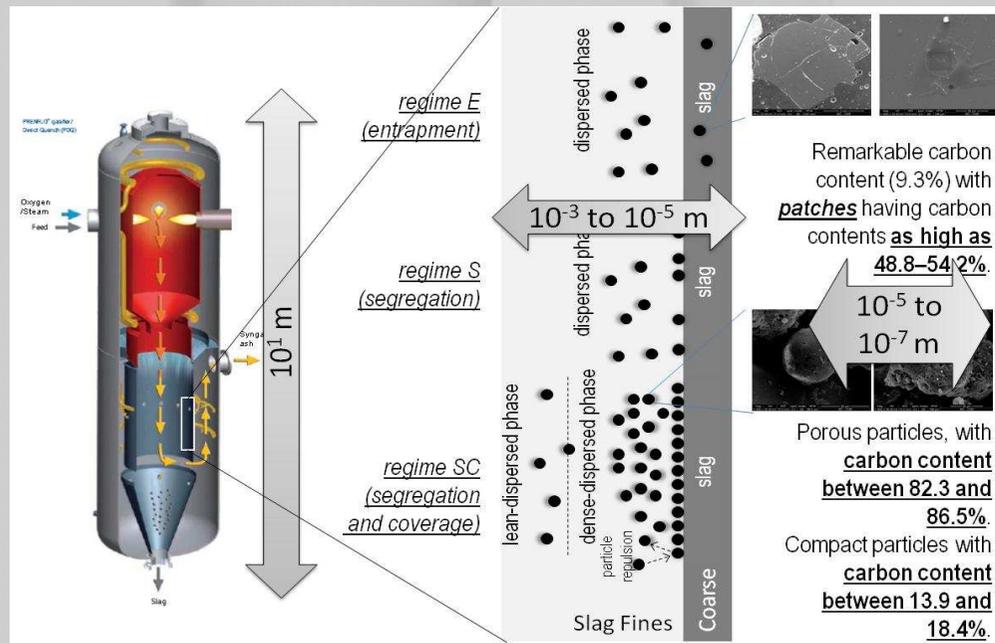
Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

Studio dei regimi caratteristici di formazione dello slag

Motivazioni: la maggior parte delle analisi inerenti l'interazione char-slag sono state effettuate allo scopo di studiare la formazione dello SL, mentre il destino del carbonio non convertito associato con le particelle di char trasferite allo SL ha ricevuto poca attenzione ed è, ad oggi, largamente sconosciuto. Dall'altro lato un'accurata analisi dei processi che regolano il destino delle particelle di carbone durante processi EFG slagging può portare ad un miglioramento in termini di processo e di conseguenza anche in termini economici.

Obiettivo: Identificazione del regime di formazione dello slag e strato di solido segregato in parete per l'ottimizzazione della conversione del carbonio e la raccolta delle ceneri.

Attività: sviluppo di un modello multilivello basato sia su simulazioni RANS che LES accoppiato con modelli DEM per la simulazione della devolatilizzazione del carbone in gassificatori slagging basati principalmente su codici open source (OpenFOAM, CFDEM)



Identificazione del regime di interazione particelle -slag

- carico di particelle, interazione con la parete e flusso turbolento
- Scambio della quantità di moto tra particella e slag

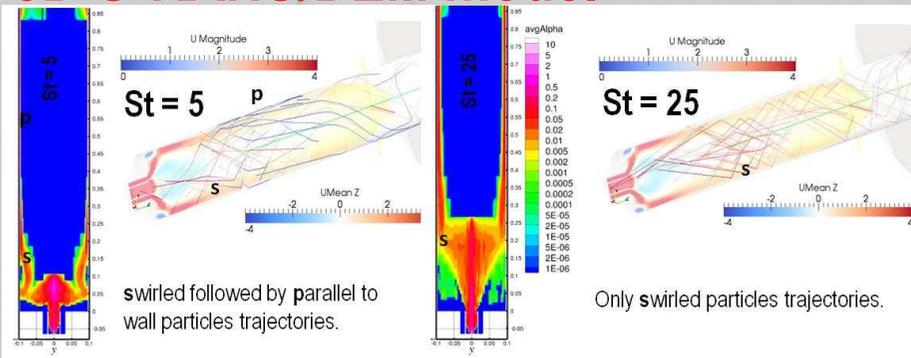
COLLABORAZIONI



Caratterizzazione di campioni di slag raccolti nel Gassificatore di Puertolano

Risultati

3D U-RANS/DEM model

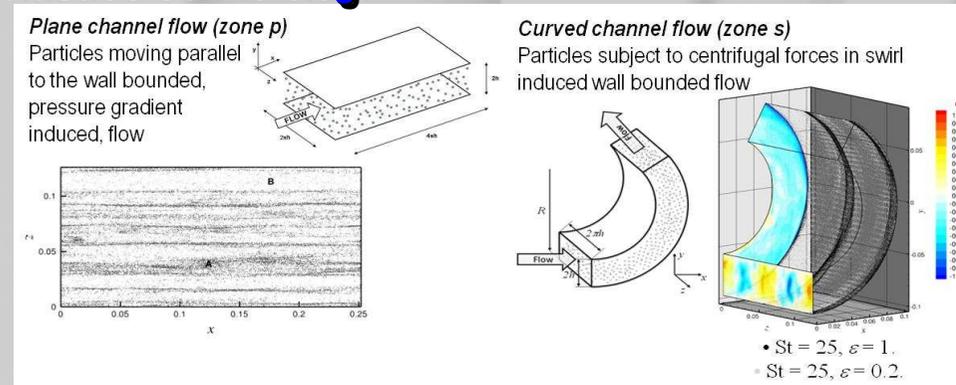


- Reference case as in *Sommerfeld & Qiu, 1993* ;
- Mesh: strutturata, circa 150000 celle;
- Fase gas: Euleriana (Navier –Stokes)
- Fase solida : Lagrangian (singolo e due way);
- Nuvole di 1'000'000 particelle raggruppate in 100 o 10;
- Particelle di differenti dimensioni viaggiano e interagiscono con lo slag in maniera completamente differente.

Determinazione delle traiettorie e della quantità di moto della fase solida e della turbolenza in parete della zona vicina allo slag.

LES/DEM models

Determinazione dell'accumulo, dello spessore e dell' aggregazione di particelle per effetto di urto non elastico con lo slag.

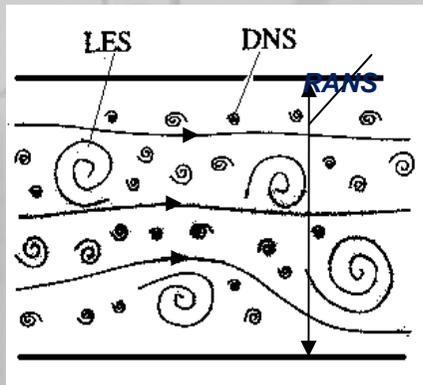


Sviluppi futuri

- Inserimento del fully 4-way coupling
- Inserimento dei modelli di devolatilizzazione e di combustione
- Increased HPC performance (buona velocità fino a 96 CPUs ENEA CRESCO strumento di calcolo)
- Estensione dal test cases al caso reale per la validazione

Interazione della fiamma, della turbolenza e della geometria nelle esplosioni di gas

La presenza di ostacoli lungo il percorso della fiamma genera dei vortici. L'interazione fiamma vortice incrementa la velocità di propagazione di fiamma e la pressione. La simulazione LES offre la possibilità di simulare l'interazione fiamma-vortice sebbene le reazioni chimiche avvengano su scale più piccole di quelle dei vortici e richiedano sottomodelli.

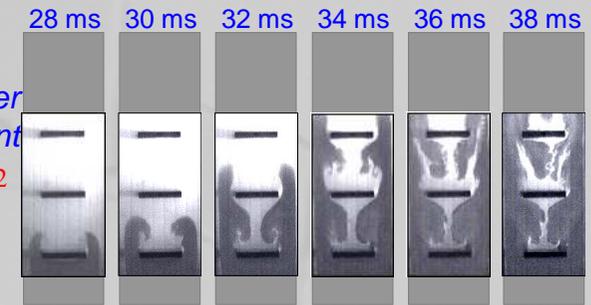


Turbulent length scale, $l_t = \text{Taylor}$, $l_k = \text{Kolmogorov}$
 $l_f = \text{laminar flame thickness}$

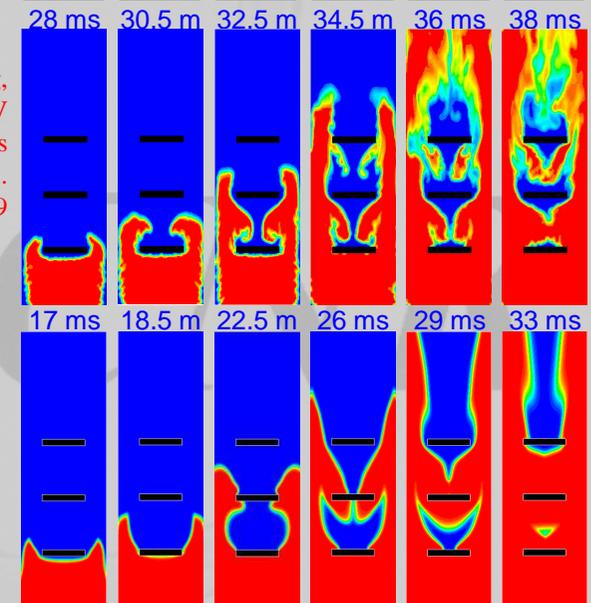
Metodologie

<p>CFD computations: URANS, LES</p> <p>Calculus Centre @ IRC Parallel computations</p> <ul style="list-style-type: none"> Cluster (Rocks Distribution, version 4.1) of 12 HP dual processors AMD Opteron 260 GHz (64 bit) Workstation DELL bi-processore dual-core <p>Caspar Project:  HPC Grant 2009 MATRIX Cluster: 258 dual processors quadcore AMD Opteron</p>	<p>Experimental</p> <p>University of Leeds: Pilot scale gas explosions </p> <p>Loughborough University: Flame/vortex interactions (HLSFV, PIV) </p>
--	--

0.01 m³ combustion chamber experiment
 Patel et al., Proc. Combust. Inst., 2002



Di Sarli, Di Benedetto, Russo, Jarvis, Long, Hargrave Large Eddy Simulation and PIV Measurements of Unsteady Premixed Flames Accelerated by Obstacles.
 Flow Turbul. Combust. 2009



LES

RANS

Esplosioni di miscele gassose in condizioni estreme

Motivazioni: lo sviluppo di nuove tecnologie (utilizzo dell'idrogeno o sue miscele con idrocarburi, tecnologie di ossi-combustione) genera nuove problematiche di sicurezza legate alla natura stessa del combustibili o all'incremento di fenomeni come incremento della velocità laminare di fiamma, l'allargamento dei limiti di infiammabilità, la possibilità di andare in contro a fenomeni di combustione incontrollata, transizioni da deflagrazione a detonazione che richiedono nuove conoscenze nell'ambito della sicurezza.

Obiettivo: Quantificazione dei parametri di infiammabilità ed esplosività di miscele gassose (idrocarburi, biocombustibili, syngas) di interesse sia industriale che scientifico al variare delle condizioni iniziali di temperatura, pressione e concentrazione.

Attività: prove sperimentali di infiammabilità ed esplosività e sviluppo di modelli matematici per la quantificazione dei parametri di infiammabilità ed esplosività di miscele gassose.

- ✓ Limiti di infiammabilità
- ✓ Burning velocity
- ✓ Picchi di pressione
- ✓ Maximum rate of pressure rise
- ✓ MOC

@

Condizioni estreme:

Alta temperatura

❖ Alta pressione

❖ Turbolenza

CHEMKIN software
Con schemi di reazione
dettagliati

amra

High pressure
stirred
reactor

5lt; T = 650 K @ P
= 400 bar



amra

High pressure
tubular
reactor

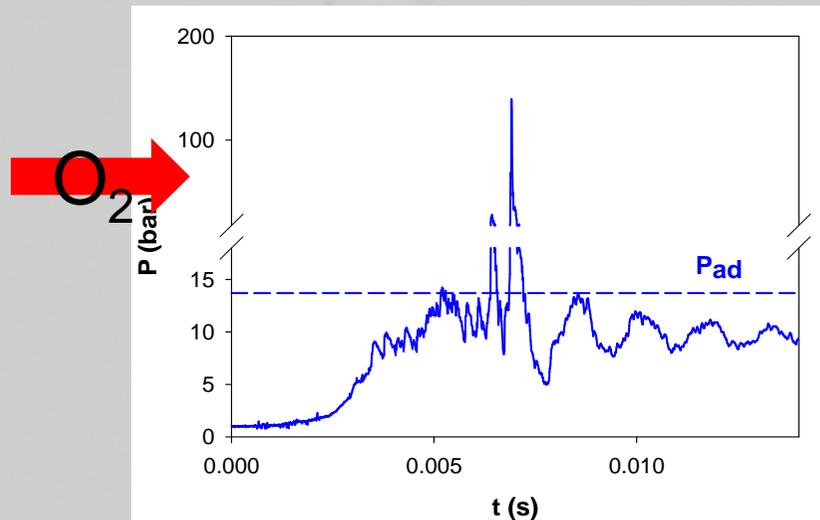
3.5lt; T = 650 K
@ P = 400 bar



Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

Modulo: Sviluppo di tecnologie di gasificazione con riguardo anche ai problemi di sicurezza e impatto ambientale

Risultati sperimentali

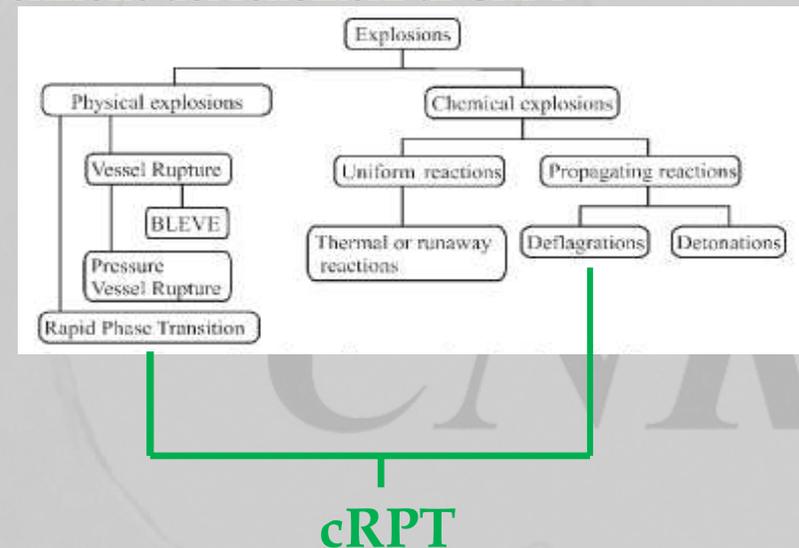


Il picco di pressione (fino a 400bar) è 20 volte maggiore del valore adiabatico

E	CH ₄	O ₂	N ₂
0.60	23.1	46.2	30.8

Il fenomeno potrebbe essere associato alla Combustion-induced Rapid Transition Phase (CRTP) dell'acqua prodotta durante la reazione che va soggetta al "superheating" a causa dell'incremento della temperatura adiabatica (3100-3600 K) dovuto all'arricchimento di ossigeno.

La natura oscillante del fenomeno deriva dalla condensazione e dalla vaporizzazione dell'acqua in parete. La temperatura in parete ha un ruolo significativo nella prevenzione dei fenomeni di CRTP



PUBBLICAZIONI RECENTI

Di Benedetto, Cammarota, Di Sarli, Salzano, Russo G., Anomalous behaviour during explosions of CH₄/O₂/N₂/CO₂ mixture, Comb. Flame, 158, (2011).

Di Benedetto, Cammarota, Di Sarli, Salzano, Russo, G., Effect of diluents on rapid phase transition of water induced by combustion, AIChE Journal, in press (2011).

Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

Modulo: Sviluppo di tecnologie di gasificazione con riguardo anche ai problemi di sicurezza e impatto ambientale

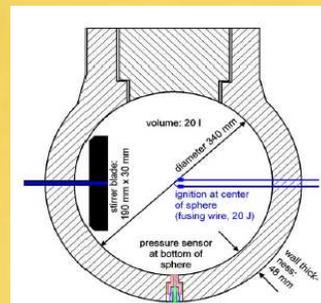
Esplosioni di polveri e miscele ibride

Motivazioni: Il problema della sicurezza industriale in processi in cui sono coinvolte miscele ibride è sempre più di attualità. In generale sebbene i parametri di esplosività siano stati largamente misurati al variare delle concentrazioni di polveri e di gas non è ancora ben chiaro quali dei due componenti guidi l'esplosività e se cambi al variare del rapporto polvere/gas o combustibile/aria

Obiettivo: generalizzazione ed utilizzo dei risultati sperimentali per creare dei criteri generali e delle linee guida per la stima e la predizione dei comportamenti di miscele ibride a partire dai suoi costituenti.

Attività: identificazione dei regimi esplosivi di miscele ibride polveri/gas/aria mediante determinazione di pressione massima, indice di deflagrazione.

Siwek 20-L bomb



Possibilità di inserire il gas.

Fonte di innesco di bassa intensità

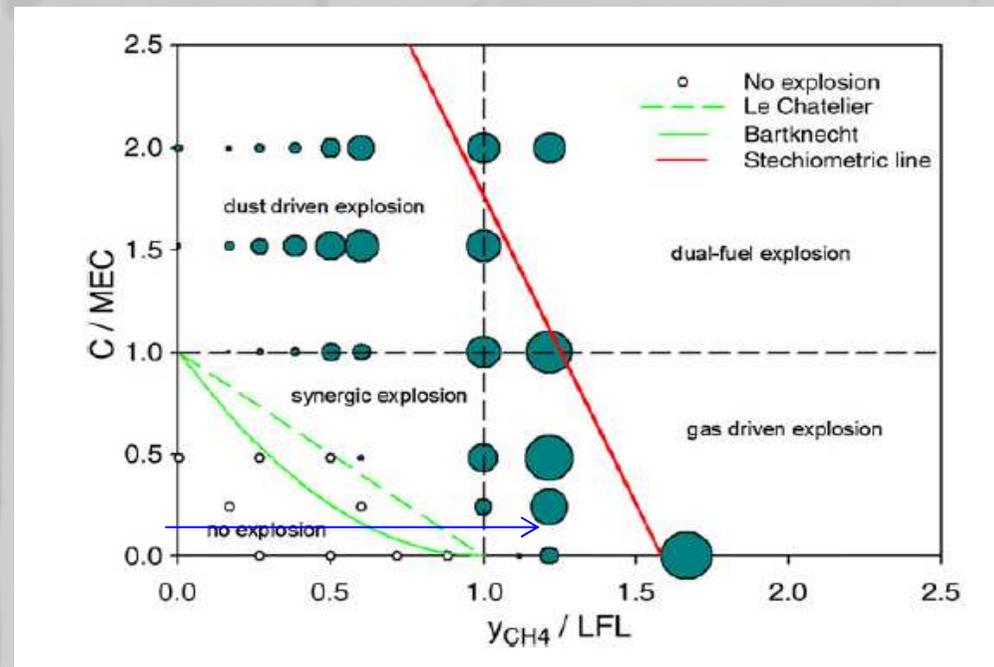
Possibilità di ritardare l'innesco con conseguente variazione del grado di turbolenza

Esplosioni di polveri e miscele ibride

Regimi di esplosione nel piano concentrazione di polvere (acido nicotinic)/concentrazione di gas (metano)

Le dimensioni dei simboli sono proporzionali alla violenza delle esplosioni cioè all'indice di deflagrazione (K_{st})

La presenza del metano incrementa l'esplosività della polvere in maniera significativa



La presenza della polvere non incrementa l'esplosività del metano in maniera significativa

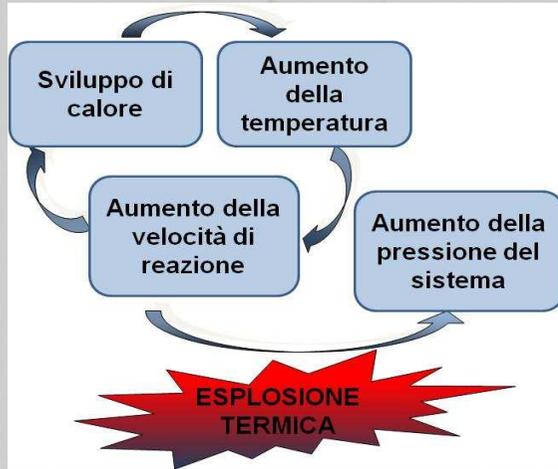
PUBBLICAZIONI RECENTI

Garcia-Agreda, Di Benedetto, Russo, Salzano, Sanchirico, Dust/gas mixtures explosion regimes, Powder Technology 205 (2011) 81–86

Commessa: Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale

Modulo: Sviluppo di tecnologie di gasificazione con riguardo anche ai problemi di sicurezza e impatto ambientale

Esplosioni termiche: runaway reaction



- Definire e quantificare l'attività esotermica
- Valutare la stabilità delle specie che sono o che potrebbero essere coinvolte

Evitare Incidenti Industriali

Gestione delle fasi post-incidentali: Profilo Tossicologico dei Prodotti di Decomposizione Termica

Possibili approcci

Semi empirico

Modellazione dettagliata dei network di reazione coinvolto

Tecniche Calorimetriche

a a, b, T

t

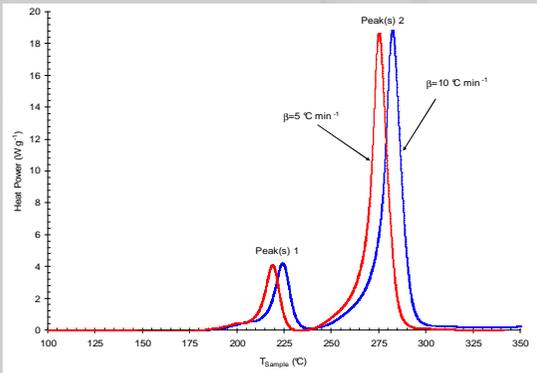
Tecniche Calorimetriche

a
 $a_1 \ a_2 \ a_3 \ a_4 \ a_n$
 $b_1 \ b_2 \ b_3 \ b_4 \ b_n$
 $T_1 \ T_2 \ T_3 \ T_4 \ T_n$
 a, b, T

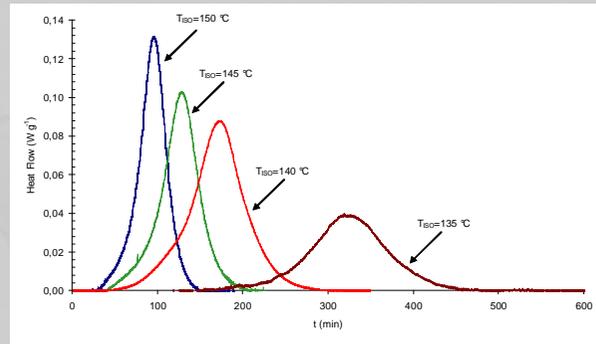
Tecniche Analitiche: HPLC, GC/MS, GC/TCD, TLC

$t_1 \ t_2 \ t_3 \ t_4 \ t_n$

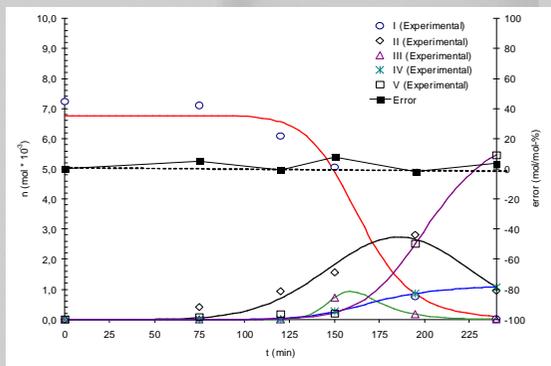
Esempi di risultati sperimentali: Decomposizione termica del Fenitrothion



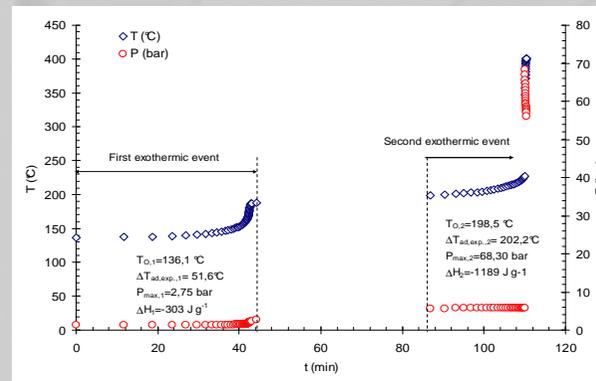
DSC Dynamic



DSC Isothermal



Products distribution



Adiabatic

Sviluppi Futuri
Sviluppo di Tecniche “*Time and Money Saving*” utili per:

Caratterizzazione termocinetica affidabile
processi di runaway e decomposizione termica
(estrapolazione dati DSC dinamici a condizioni vicine a quelle industriali)

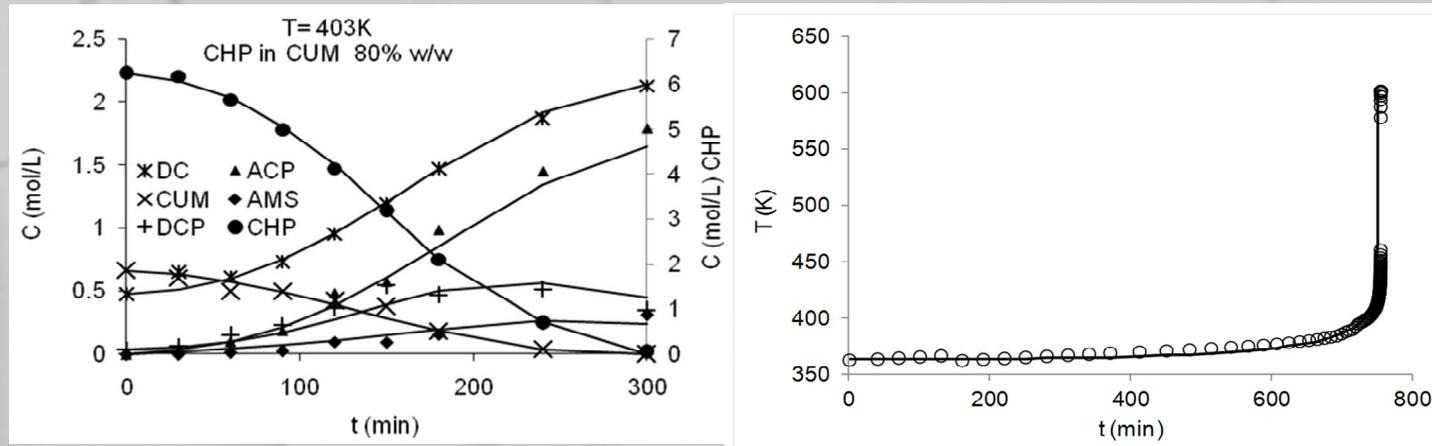
Validazione e perfezionamento protocolli di caratterizzazione
tossicologica sostanze generate nella decomposizione termica di sostanze instabilmente termicamente

PUBBLICAZIONI RECENTI:

R. Sanchirico, A. Pollio, G. Pinto, M. Cordella, V. Cozzani, *Thermal degradation of Fenitrothion: characterization and eco-toxicity of decomposition products*. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, 199–200 (2012) 390–400

R. Sanchirico, *Model Selection and Parameters Estimation in Kinetic Thermal Evaluations using semi-empirical models*, AIChE Journal, (2012), doi: 10.1002/aic.12711

Esempi di risultati : Decomposizione termica dell'idroperossido di cumene (CHP) in cumene



E' stato proposto un *network* di reazione e un modello matematico in grado di simulare il comportamento del sistema in corrispondenza delle diverse condizioni operative.

Publicazioni recenti

1. Di Somma, et al. Kinetic and chemical characterization of thermal decomposition of dicumylperoxide in cumene". J. Hazard. Mater., 2011, 187, 157-163.
2. Di Somma et al. Dicumyl peroxide thermal decomposition in cumene: development of a kinetic model"- Ind. Eng. Chem. Res. in press DOI: 10.1021/ie201659a.

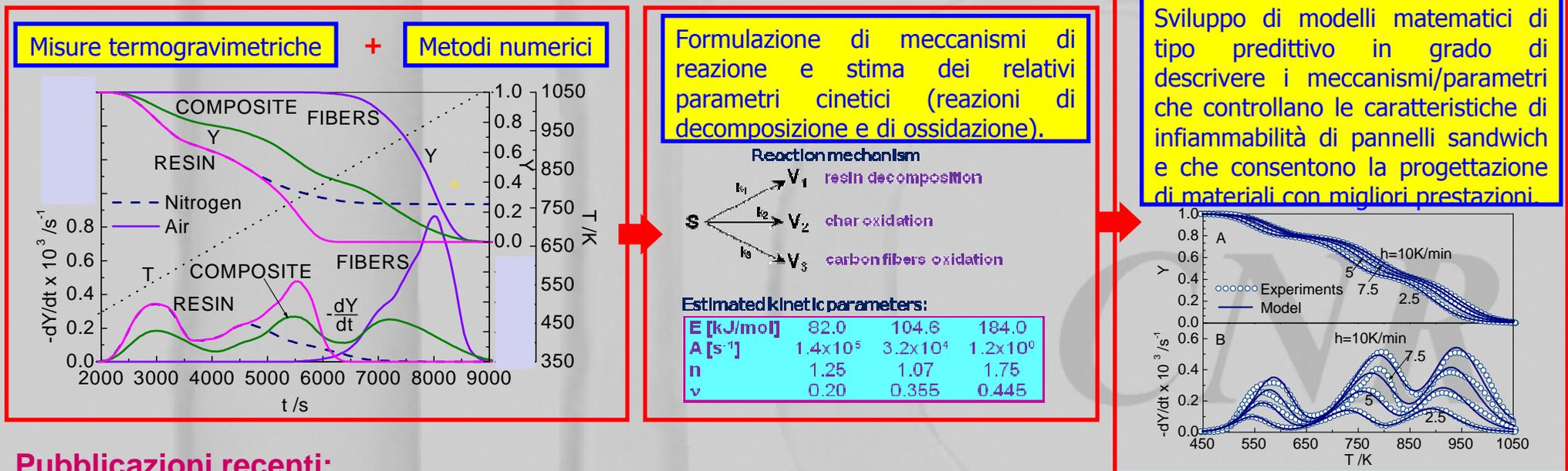
Resistenza al fuoco di polimeri nanocaricati

Motivazioni

I pannelli multistrato (sandwich) sono sistemi stratificati costituiti da un rivestimento esterno sottile, skin (materiali ad elevata resistenza meccanica quali resine rinforzate da fibre di carbonio e/o vetro), e da un nucleo centrale connettivo di spessore maggiore, core (materiali a bassa densità quali schiume polimeriche e legno di balsa). L'interazione core-skin conferisce al sandwich proprietà superiori a quelle delle singole componenti (isolamento termico e/o acustico, galleggibilità, resistenza a fuoco, ecc.) per applicazioni in svariati settori quali aerospaziale, ferrotranviario, nautico.

Necessità di conoscere la risposta termica dei pannelli sandwich, legata alla possibilità di incendio e al rilascio di sostanze tossiche e per la progettazione di materiali con migliori prestazioni in termini di resistenza al fuoco.

Sviluppo e convalida sperimentale di un modello matematico predittivo per un pannello sandwich costituito da poliestere rinforzato da fibre di vetro (skin) e silicato di calcio (core).



Publicazioni recenti:

1. C. Branca, C. Di Blasi, A. Galgano, E. Milella, Thermal and kinetic characterization of a toughened epoxy resin reinforced with carbon fibres, *Thermochimica Acta* 517:53-62, 2011.
2. Galgano, C. Di Blasi, E. Milella, Sensitivity analysis of a predictive model for the fire behavior of a sandwich panel, *Polymer Degradation and Stability* 95: 2430-244, 2010.
3. Di Blasi, C. Branca, A. Galgano, R. Moricone and E. Milella, Oxidation of a carbon/glass reinforced cyanate ester composite, *Polymer Degradation and Stability* 94: 1962-1971, 2009.
4. Galgano, C. Di Blasi, C. Branca, E. Milella, Thermal response to fire of a fibre reinforced sandwich panel: model formulation, selection of intrinsic properties and experimental validation, *Polymer Degradation and Stability* 94:1267-1280, 2009.

Commessa: **Processi e tecnologie di combustione, ossidazione e gassificazione a basso impatto ambientale**

Modulo: **Sviluppo di tecnologie di gasificazione con riguardo anche ai problemi di sicurezza e impatto ambientale**

Analisi del rischio



Gruppo Nazionale per la Difesa dai Rischi Chimico Industriali ed Ecologici



Centro di Competenza NATEC, Dipartimento della Protezione Civile. Rischio Vesuvio



PRIN 2007: Identification of indexes to quantify inherent safety of chemical substance due to the formation of unwanted species during its thermal decomposition (KPI)

7th FP Integ-Risk



Emergency risk guidelines and procedures **Project: iNTeg-Risk: *Early Recognition, Monitoring and Integrated Management of Emerging and New Technology Related Risks*** Large-scale integrating project, 7th FP. Theme 4. NMP Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and new Production Technologies

- Study of atypical, one-of-the-kind major hazards/scenarios (post-Buncefield implications) and their inclusion in the normal HSE practice
- Analysis of emerging Risks related to interaction between NATural hazards and TECHnologies (NA-TECH)
- Analysis of LNG terminal risk assessment: Rapid Phase Transition Explosion of LNG on water

Handbook of recommended practices for emerging risks (as WP leader)



Centro di Competenza (AMRA)

Analisi e Monitoraggio del Rischio Ambientale - Settore Rischio Industriale: Parametri di infiammabilità ad alte P,T



ENI Corporate University (ECU) –

Master in Sicurezza e Protezione Ambientale nei processi Oil&Gas

1. Cozzani, V., Salzano, E., Tugnoli, A., The development of an inherent safety approach to the prevention of domino accidents, *Accident Analysis and Prevention*, 41, 6, 1216-1227 (2009).
2. Salzano, E., Bubbico, R., Explosion Scenarios Due to Rapid Phase Transition of Liquefied Natural Gas Released from Offshore Receiving Terminals and Sea Carriers, *Hydrocarbon World*, 5, 1 (2010).
3. Paltrinieri, N., Dechy, N., Salzano, E., Wardman, M., Cozzani, V., Lessons learnt from Toulouse and Buncefield disasters: from risk analysis failures to the identification of atypical scenarios through a better knowledge management, *Risk Analysis*, DOI: 10.1111/j.1539-6924.2011.01749.x (2012)