

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI

FEDERICO II



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA CHIMICA DEI MATERIALI E  
DELLA PRODUZIONE XVIII CICLO

**EMISSIONE DI PARTICOLATO FINE ED ULTRAFINE NEL CORSO  
DELLA COMBUSTIONE IN LETTO FLUIDIZZATO DI SOLIDI DI  
DIFFERENTE NATURA**

COMITATO SCIENTIFICO

CANDIDATO

PROF. ING. P. SALATINO (RELATORE)

ING. MASSIMO URCIUOLO

PROF. ING. A. D'ALESSIO

ING. R. CHIRONE (RELATORE)

ANNO ACCADEMICO 2004-2005

## Indice

Indice .....	i
CAPITOLO I - Introduzione.....	1
I.1 Generalità sulle problematiche connesse con l’emissione di particolato fine ed ultrafine.....	1
I.2 Classificazione del particolato.....	4
I.3 Dinamica delle particelle fini .....	8
I.4 Scopo del lavoro di Tesi .....	15
CAPITOLO II – Caratteristiche delle ceneri primarie di combustibili solidi.....	17
II.1 Definizione e significato della PAPSD (Primary Ash Particle Size Distribution)...	17
II.2 Applicazione della PAPSD .....	18
CAPITOLO III – Materiali, apparecchiature e tecniche sperimentali.....	21
III.1 Materiali.....	21
III.2 Apparecchiature sperimentali .....	23
III.2.1 Apparecchiatura per la determinazione della PAPSD .....	23
III.2.2 Apparecchiatura per le prove di combustione stazionaria.....	26
III.2.3 Granulometro laser Mastersizer 2000.....	30
III.2.4 ICP-MS .....	30
III.2.5 Analizzatore elementare LECO® CHN2000.....	32
III.2.6 Microscopio Elettronico a Scansione, SEM .....	32
III.2.7 Microscopio a Forza Atomica, AFM.....	34
III.3 Metodi.....	36
III.3.1 Procedure per la determinazione della PAPSD .....	36
III.3.2 Procedure adottate nella combustione stazionaria di combustibili solidi ....	37
CAPITOLO IV - Risultati sperimentali relativi alla caratterizzazione delle ceneri primarie.....	40
IV.1 Risultati sperimentali.....	40
IV.1.1 Carbone Sudafricano .....	41
IV.1.2 Carbone Colombiano.....	42
IV.1.3 Lignite del Sulcis .....	43
IV.1.4 Carbone Polacco .....	44
IV.1.5 GS .....	45
IV.1.6 MDS.....	46

IV.1.7 RDF .....	47
IV.1.8 Sansa di olive esausta e gusci di pinoli.....	48
IV.2 Discussione .....	49
 CAPITOLO V – Risultati sperimentali relativi alla combustione stazionaria di combustibili solidi.....	 56
V.1 Risultati sperimentali .....	56
V.1.1 Carbone Sudafricano.....	57
V.1.2 Lignite del Sulcis .....	62
V.1.3 GS .....	67
V.1.4 RDF.....	72
V.1.5 Gusci di Pinoli.....	77
V.2 Discussione .....	82
 CAPITOLO VI – Modello .....	 97
VI.1 Modello teorico del destino delle ceneri.....	97
VI.2 Modello completo.....	100
VI.3 Risultati del modello.....	102
 Conclusioni .....	 104
 Bibliografia .....	 108

# **CAPITOLO I - Introduzione**

## **I.1 Generalità sulle problematiche connesse con l'emissione di particolato fine ed ultrafine**

Negli ultimi anni l'attenzione dell'opinione pubblica nonché degli operatori ed addetti ai lavori si è sempre più frequentemente rivolta alla problematica degli effetti dannosi del particolato fine ed ultrafine presente in atmosfera. Le "polveri fini" immesse in atmosfera dai gas di scarico degli autoveicoli, da processi industriali, dalla combustione di biomasse e da svariati altri processi sono oggetto di studio sempre più approfonditi. Le polveri possono avere composizione chimica e dimensioni estremamente variabili in funzione della loro origine, delle trasformazioni subite in atmosfera e dei meccanismi di rimozione e trasporto. Il particolato è alla fine costituito da agglomerati di molecole con dimensioni che vanno da pochi nm fino a qualche centinaio di  $\mu\text{m}$ .

Gli effetti nocivi del particolato atmosferico dipendono, ovviamente, dalla composizione chimica ma anche dalla granulometria: infatti solo le polveri più fini riescono a penetrare nell'apparato respiratorio e a provocare i danni maggiori. Anche gli effetti sull'ambiente (riduzione della visibilità, diffusione della radiazione solare, formazione di nebbie) sono fortemente dipendenti dalle dimensioni delle polveri. A seconda delle dimensioni si parla di: Polveri Totali Sospese (PTS) o di frazioni PM10, PM2.5 e PM1, intese come particelle con dimensioni minori di  $10\mu\text{m}$ ,  $2.5\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$ , rispettivamente.

Un peso rilevante per quanto riguarda l'emissione di particolato è da attribuire agli impianti di generazione di energia elettrica che, nella situazione attuale, nel mondo

viene prodotta per circa un terzo utilizzando carboni fossili. Inoltre, emergenti si profilano le tecnologie di combustione e gassificazione di combustibili alternativi, non fossili, quali biomassa, combustibili derivati da rifiuti e varie tipologie di residui industriali, viste sia in chiave di recupero energetico che di limitazione dei volumi di rifiuti da smaltire per via convenzionale. Le ceneri prodotte durante i processi di combustione di tali materiali e, più in generale, quelle prodotte dalla combustione dei combustibili solidi tradizionali ed alternativi, si ripartiscono in diverse classi granulometriche. Una prima distinzione può essere fatta tra la classe delle ceneri di fondo e quella delle ceneri volanti. Le prime, generalmente, si ritrovano al fondo di tutti i tipi di combustori utilizzati e devono essere scaricate in continuo o periodicamente. Le seconde, invece, vengono trascinate dalla corrente gassosa in uscita dai combustori in quantità e dimensioni dipendenti dalle portate gassose con le quali vengono eserciti. In generale queste sono catturate da appositi dispositivi di abbattimento del particolato, per evitare che vengano emesse in atmosfera. A seconda della tecnologia di combustori utilizzati le ceneri volanti hanno pesi e caratteristiche differenti.

I combustori a letto fluidizzato, bollenti o circolanti, rappresentano, sia nell'ambito della produzione che in quello del recupero energetico, un'opzione tecnologica sempre più utile e versatile. In particolare, oltre alla natura diversa dei combustibili è di sicuro interesse anche la possibilità da parte dei combustori a letto fluidizzato di trattare combustibili di scarsa qualità e/o difficili da trattare con altre tecnologie. La possibilità di utilizzare combustibili di diversa natura è sicuramente uno dei punti forti che apre sempre più nuovi campi di utilizzo di tale tecnologia. Tuttavia, una delle problematiche più sentite nell'esercizio dei combustori a letto fluidizzato è

proprio il trattamento delle ceneri volanti che, a causa delle maggiori velocità in gioco rispetto ad altri tipi di combustori, vengono emesse in maggiore quantità.

Le ceneri volanti sono costituite da frazioni granulometriche con dimensioni molto diverse. In molti paesi, sono state emanati decreti legislativi per dare delle linee guida sulle concentrazioni ambientali e limitare le emissioni di particolato con diametri minori di  $10\mu\text{m}$  (PM10) e minori di  $2.5\mu\text{m}$  (PM2.5). Le dimensioni granulometriche del particolato emesso durante i processi di combustione, sono il risultato di differenti meccanismi di formazione delle ceneri e, successivamente, di eventuali processi sia chimici che fisici in cui queste sono coinvolte, tuttavia, il contributo dei differenti meccanismi non è ancora ben chiaro.

C'è da considerare con attenzione che le particelle più fini possono non essere catturate dai dispositivi di abbattimento utilizzati, anche da quelli più sofisticati ed efficienti utilizzati nei grossi impianti per la produzione di energia elettrica. Alcune ricerche hanno mostrato che l'efficienza di cattura dei filtri elettrostatici è significativamente più bassa per la classe PM2.5, generata durante i processi di combustione, rispetto all'efficienza per il particolato più grossolano (Clarke, 1993; Germani and Zoller, 1988; Shendrikar et al., 1983).

E' stato anche mostrato che il tempo di permanenza del PM2.5 in atmosfera è di circa un ordine di grandezza più grande di quello relativo al particolato più grossolano (Esmen and Corn, 1971). Quindi, l'emissione di particolato PM2.5 dagli impianti industriali di combustione può rappresentare un rischio per l'inalazione da parte dell'uomo e per la deposizione sul suolo e la successiva migrazione nelle acque (Kauppinen and Pakkanen, 1990; Swaine, 1994).

Nell'ambito dei materiali costituenti la parte inerte di ogni combustibile, sicuramente bisogna considerare la componente metallica. Da questo punto di vista, accoppiata alla problematica del particolato fine vi è anche quella relativa all'impatto ambientale dovuto all'emissione dei metalli in tracce presenti nei combustibili. Questi, in dipendenza della forma e della quantità contenuta nel combustibile di partenza, possono subire trasformazioni durante il processo di combustione che ne cambi la forma chimica iniziale, possono essere emessi, nei gas di scarico, con il particolato stesso oppure come vapori, anche in questo caso i meccanismi di formazione non sono del tutto noti. Si è visto che la concentrazione di alcuni di questi elementi, anche molto nocivi, è molto più elevata man mano che diminuisce la dimensione del particolato (Damle et al., 1982).

Queste brevi considerazioni sono alla base delle ricerche attualmente in atto, rivolte allo studio dei meccanismi di formazione e trasformazione del particolato fine ed ultrafine.

## **I.2 Classificazione del particolato**

Le particelle con un diametro superiore a  $1\text{-}3\mu\text{m}$  sono dette coarse-mode (particelle grossolane) e hanno generalmente un'origine meccanica, ad esempio per erosione del suolo. Quelle con un diametro inferiore a  $1\text{-}3\mu\text{m}$  sono dette fine-mode (particelle fini) e sono prodotte in prevalenza dai processi di conversione e di combustione dei sistemi gas-particella in cui i vapori caldi e soprasaturi si formano e successivamente condensano a temperatura ambiente, oppure possono essere direttamente emesse come prodotti dai processi incompleti di combustione. A loro volta le particelle fini si distinguono in due gruppi che prendono il nome dai principali

meccanismi di formazione coinvolti: la componente nuclei-mode con un diametro al di sotto di  $0,1\mu\text{m}$  (spesso definita dagli epidemiologi e tossicologi con il termine di ultrafine), e la componente accumulation-mode, costituita da particelle con diametro tra  $0,1$  e  $1-3\mu\text{m}$ . Le particelle ultrafini si formano mediante meccanismo di nucleazione di sostanze in fase gassosa. Il ciclo di vita delle particelle ultrafini nell'atmosfera è molto piccolo (dell'ordine del minuto) a causa della loro tendenza a trasformarsi in particelle fini attraverso meccanismi di coagulazione (due particelle più piccole si fondono in una più grande) e di condensazione (molecole gassose si condensano sulle particelle già formate) per formare particelle più grandi di  $0,1\mu\text{m}$ . Esse però sono comunque sempre presenti nell'atmosfera, perché generate in maniera continua dai processi di combustione. Anche se la loro frazione massica è trascurabile, questo intervallo contiene il più alto numero di particelle (nell'atmosfera) sia per numero che per area superficiale. Proprio a causa del loro notevole incremento e dell'area superficiale, le particelle ultrafini sono di particolare importanza nella chimica dell'atmosfera e nella salute ambientale.

L'incidenza dell'effetto delle particelle ultrafini sulla salute è lontana dall'essere stata ben determinata. Ci sono numerose evidenze epidemiologiche che associano l'incremento del particolato presente nell'atmosfera all'incidenza sulla salute umana (Dockery et al., 1989; Schwartz and Dockery, 1992).

Tuttavia queste associazioni sono state primariamente dimostrate per le particelle fini (per esempio per quelle particelle più piccole di  $2,5\mu\text{m}$  di diametro, dette anche  $\text{PM}_{2.5}$ ) e per i componenti come i solfati e quelli che danno una forte acidità (Bates and Sizto 1989; Thurston et al., 1994). Studi preliminari hanno dimostrato effetti acuti quando si inalano particelle fini ( $0,1 - 2,5\mu\text{m}$ ), utilizzando miscele artificiali multicomponenti



(Kleinman et al., 1995 and 1997). Tuttavia questi studi non riproducono in maniera completa e precisa le situazioni reali. Le discordanze fra i risultati ottenuti in laboratorio e gli studi epidemiologici indicano che le miscele artificiali di particelle non replicano in maniera ottimale gli effetti avversi delle miscele complesse ed eterogenee presenti nell'atmosfera (Lippmann, 1989).

La dimensione delle particelle determina anche quale tratto dell'albero respiratorio è più probabile possa essere raggiunto. Le particelle più grandi di  $10\mu\text{m}$  si depositano quasi esclusivamente a livello di naso e gola, mentre le particelle fini ed ultrafini sono in grado di penetrare più in profondità fino a raggiungere gli alveoli, attraverso meccanismi diffusionali (ICRP, 1994), dove avvengono gli scambi gassosi con il circolo sanguigno e, tramite questo, possono anche essere trasportate in organi distanti. Le particelle fini ed ultrafini inoltre, a parità di massa, hanno una superficie molto più grande di quella delle particelle di maggior diametro e possono fungere da vettori di una notevole quantità di sostanze tossiche verso le parti più profonde dei nostri polmoni. Per questo alcuni ricercatori ritengono che le particelle ultrafini siano più tossiche. Quindi, più in profondità le particelle riescono ad arrivare, minori diventano le possibilità che il nostro organismo riesca ad eliminarle, mentre aumentano le probabilità che si inneschino fenomeni di tossicità diretta e/o indiretta che danno luogo ad infiammazioni, sia nei polmoni che in organi distanti. La tossicità polmonaria delle particelle ultrafini è stata dimostrata in diversi studi in cui si controllavano le esposizioni in laboratorio. L'inalazione di fumi contenenti molte particelle ultrafini comporta i ben noti effetti della febbre da fumi da polimeri o metalli (Drinker et al., 1927; Gordon et al., 1992). Oberdoster et al. (1992) hanno mostrato che delle ceneri apparentemente inerti, contenenti particelle ultrafini, possono essere tossiche per i polmoni a causa del fatto

che entrano da accessi interstiziali attraverso l'epitelio alveolare ed interagiscono con i macrofagi. Davison et al. (1974), hanno mostrato che la concentrazione di molte specie tossiche nelle ceneri, prodotte dalla combustione di carboni, aumenta al diminuire delle dimensioni delle ceneri.

*Tab. 1. Confronto tra particelle di tipo fine e coarse.*

	<b>Fine</b>		<b>Coarse</b>
	<b>Nuclei</b>	<b>Accumulation</b>	
<b>Processi di formazione</b>	Combustione, reazioni ad alta temperatura, reazioni in atmosfera.		Rottura meccanica di particelle solide/liquide.
<b>Modalità di formazione</b>	Nucleazione. Condensazione. Coagulazione.	Condensazione. Coagulazione. Reazioni tra gas e particelle.	Azione meccanica (frantumazione, polverizzazione, abrasione). Evaporazione di spray. Sospensione di polvere. Reazioni di gas con particelle.
<b>Dimensioni</b>	< 0,1µm	Tra 0,1 e 1-3µm	> 1-3µm
<b>Composizione</b>	Solfati. Carbonio elementare. Composti metallici. Composti organici volatili.	Solfati, nitrati, ione ammonio e idrogeno. Carbonio elementare. Numerosi composti organici. Composti metallici: Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe ecc. Acqua.	Polvere di strada o di suolo. Particelle incombuste da processi di combustione di olio, legna o carbone. Nitrati e cloruri derivanti da acido nitrico e acido cloridrico. Ossidi degli elementi della crosta terrestre (Si, Al, Ti, Fe) CaCO <sub>3</sub> , NaCl. Pollini, muffe, spore fungine. Frammenti di piante e animali. Frammenti di pneumatici, freni e asfalto.
<b>Solubilità</b>	Probabilmente	In gran parte	In gran parte insolubile, e non

	meno solubile della frazione Accumulation	solubile, igroscopica, deliquescente (capace di sciogliersi nell'umidità dell'aria).	igroscopica.
<b>Emivita in atmosfera</b>	Minuti-ore.	Giorni-settimane.	Minuti-ore.
<b>Processi di rimozione</b>	Accrescimento e trasformazione nella frazione Accumulation.	Formazione di vapore acqueo e pioggia. Deposizione secca.	Deposizione secca per ricaduta. Rimozione con la pioggia.
<b>Distanza di ricaduta</b>	Da meno di uno a decine di km.	Da centinaia a migliaia di km.	Da meno di uno a decine di km.

Fonte: adattata da Wilson WE, Suh HH. 1997

### I.3 Dinamica delle particelle fini

Un buon punto di partenza per studiare il comportamento dinamico di particelle fini in un fluido è quello di considerare la forza di drag (attrito) esercitata sulla particella quando quest'ultima si muove nel fluido. Per calcolare la forza di drag bisogna risolvere le equazioni del moto del fluido per determinare i campi di velocità e pressione attorno alla particella stessa. Quando le forze viscosse dominano rispetto a quelle di inerzia,  $Re \ll 1$ , il tipo di flusso risultante è chiamato Creeping Flow. La soluzione delle equazioni per la distribuzione delle velocità e pressioni attorno ad una sfera nel creeping flow è stata ottenuta per la prima volta da Stokes. Le assunzioni invocate per ottenere la soluzione sono: (1) mezzo infinito, (2) sfera rigida, (3) la velocità è nulla sulla superficie della sfera. La forza netta che il fluido esercita sulla

sfera nella direzione del moto è data dalla somma di due contributi. In ogni punto sulla superficie della sfera c'è la pressione che agisce perpendicolarmente alla superficie stessa, questa è la forza normale  $F_n$ . Inoltre in ogni punto c'è l'azione della forza tangenziale esercitata dal fluido dovuta allo stress di shear causato dal gradiente di velocità in prossimità della superficie.

In definitiva si può scrivere che la forza totale di drag esercitata dal fluido su una singola sfera isolata è data dalla Legge di Stokes:

$$F_{\text{drag}} = F_n + F_t = 6 \cdot \pi \cdot R_p \cdot u_\infty \quad (1)$$

dove  $u_\infty$  è la velocità del fluido indisturbata lontano dalla sfera.

Se si considera la gravità, la forza totale sulla sfera è data dalla somma vettoriale della forza di drag più la forza di galleggiamento. Quando la direzione del flusso e la forza di gravità coincidono, la forza di galleggiamento da aggiungere a quella di drag è uguale al peso del fluido spostato dalla sfera.

$$F_{\text{buoyant}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_p^3 \cdot \rho \cdot g \quad (2)$$

Quando  $Re = 1$ , la forza predetta dalla legge di Stokes è di circa il 13% più bassa perché si trascurano le forze di inerzia nelle equazioni del moto. Per calcolare la forza di drag per tutti i valori di  $Re$ , si esprime tale forza in termini di un coefficiente di drag empirico,  $C_D$ , ottenendo la seguente relazione:

$$F_{\text{drag}} = C_D \cdot A_p \cdot \rho \cdot \frac{u_\infty^2}{2} \quad (3)$$

dove  $A_p$  è la proiezione normale al flusso della superficie del corpo. Quindi per particelle sferiche si ottiene:

$$F_{\text{drag}} = \frac{\pi}{8} \cdot C_D \cdot \rho \cdot d_{pt}^2 \cdot u_\infty^2 \quad (4)$$

Per il coefficiente  $C_D$  sono disponibili le seguenti correlazioni in funzione di  $Re$ :

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re} & Re < 0.1 (\text{legge di Stokes}) \\ \frac{24}{Re} \cdot \left( 1 + \frac{3}{16} \cdot Re + \frac{90}{160} \cdot Re^2 \cdot \ln(2 \cdot Re) \right) & 0.1 < Re < 2 \\ \frac{24}{Re} \cdot (1 + 0.15 \cdot Re^{0.687}) & 2 < Re < 500 \\ 0.44 & 500 < Re < 2 \times 10^5 \end{cases} \quad (5)$$

La dimensione di particelle molto piccole può essere confrontabile con le distanze che le molecole di gas percorrono fra una collisione e l'altra con le altre molecole di gas. In questo caso le equazioni che regolano i fenomeni di trasporto di energia, di materia e di quantità di moto si modificano per tenere in conto della natura dell'interazione fluido particella.

Il parametro dimensionale, che definisce la natura di un fluido rispetto ad una particella, è il numero di Knudsen definito come:

$$K_n = \frac{2\lambda_f}{d_{pt}} \quad (6)$$

dove  $\lambda_f$  e  $d_{pt}$  sono, rispettivamente, il cammino libero medio del fluido e la dimensione caratteristica della particella. Di conseguenza, se il numero di Knudsen è molto minore di uno, la particella vede il gas come un continuo (regime del continuo) e si possono applicare le leggi della meccanica del continuo, viceversa se il numero di Knudsen è molto maggiore di uno, la particella vede le molecole di gas come entità discrete (regime cinetico) e le proprietà di trasporto si possono calcolare mediante la teoria cinetica dei gas. Per valori del numero di Knudsen intermedi, la particella ha un comportamento intermedio (regime di transizione).

Il cammino libero medio di un gas ( $\lambda_g$ ) può essere calcolato dalla teoria cinetica dei gas mediante la seguente relazione:

$$\lambda_g = \frac{2\mu_g}{P\left(\frac{8M_w}{\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

dove R, P,  $M_w$ ,  $\mu_g$  e T sono, rispettivamente, la costante universale dei gas, la pressione, il peso molecolare, la viscosità e la temperatura del gas.

Il cammino libero medio di molecole d'aria, ricavato dall'equazione (7) a pressione atmosferica, cresce debolmente con la temperatura: è pari a  $0.0651\mu\text{m}$  a temperatura ambiente e  $0.127\mu\text{m}$  a  $850^\circ\text{C}$ . In aria, a pressione atmosferica e temperatura ambiente, particelle di dimensioni maggiori  $0.4\mu\text{m}$  e minori di  $0.02\mu\text{m}$  sono, rispettivamente, nel regime del continuo e nel regime cinetico. Particelle con dimensione compresa fra  $0.02\mu\text{m}$  e  $0.4\mu\text{m}$  appartengono al regime di transizione.

Nelle condizioni di flusso tipiche di una particella in un mezzo gassoso si può assumere:

- moto unidirezionale;
- nullo il termine inerziale di massa virtuale;
- nulla la spinta archimedeo;
- moto viscoso ( $Re < 1$  valida la legge di Stokes);
- correzione della legge di Stokes per particelle di dimensioni prossime al cammino libero medio del gas.

Nelle ipotesi appena riportate l'equazione fondamentale della meccanica applicata alla particella tracciante si riduce al bilancio tra forza d'inerzia della particella, forza di gravità e forza d'attrito:

$$\frac{\pi d_{pt}^3}{6} \rho_{pt} \frac{dU_{pt}}{dt} = -\frac{\pi d_{pt}^3}{6} \rho_{pt} g + \frac{3\pi d_{pt} \mu_g (U_g - U_{pt})}{C_c} \quad (8)$$

dove  $d_{pt}$ ,  $\rho_{pt}$  e  $U_{pt}$ , sono, rispettivamente, il diametro, la densità e la velocità della particella tracciante,  $g$  l'accelerazione di gravità,  $C_c$  è il fattore di correzione della legge di Stokes e  $\mu_g$  e  $U_g$  la viscosità e la velocità del mezzo gassoso.

La legge di Stokes deriva dalla meccanica del continuo applicata ai fluidi. Quando il diametro della particella è dello stesso ordine di grandezza del cammino libero medio del gas in cui è presente, la forza d'attrito che offre il fluido alla particella è più piccola di quella predetta dalla legge di Stokes. Per tenere in conto dell'allontanamento dalla meccanica del continuo, la legge di stokes è modificata dal fattore di correzione  $C_c$ . Esso è ricavato da:

$$C_c = 1 + K_n \left[ \alpha + \beta \exp\left(-\frac{\gamma}{K_n}\right) \right] \quad (9)$$

dove  $K_n$  è il numero di Knudsen.  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  sono parametri valutati sperimentalmente e i loro valori tipici sono, rispettivamente, 1.257, 0.4 e 1.1. L'equazione (9) si riduce per i due casi limiti (regime del continuo e regime cinetico) a:

$$C_c = \begin{cases} 1 + 1.257 \frac{2\lambda_g}{d_{pt}} & d_{pt} \gg \lambda_g \\ 1 + 1.657 \frac{2\lambda_g}{d_{pt}} & d_{pt} \ll \lambda_g \end{cases} \quad (10)$$

L'equazione (8) può essere anche scritta come:

$$\tau \frac{dU_{pt}}{dt} + U_{pt} = U_g - \tau \cdot g \quad (11)$$

dove  $\tau$  è un tempo caratteristico ed è dato dalla relazione:

$$\tau = \frac{C_c d_{pt}^2 \gamma_{pt}}{18 \nu_g} \quad (12)$$

$\nu_g$  è la viscosità del mezzo gassoso e  $\gamma_{pt}$  il rapporto di densità tra la particella e il fluido.

Da queste relazioni è possibile trarre alcune importanti considerazioni:

integrando la (8), con le condizioni iniziali  $U_{pt}(t=0) = 0$  e  $U_g = \text{cost.}$  si ottiene:

$$U_{pt} = \tau \cdot g \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (13)$$

Da questa relazione si evince che per  $t \gg \tau$ , la particella raggiunge la sua velocità terminale,  $U_t$ , data dalla relazione:

$$U_t = \tau \cdot g = \frac{d_{pt}^2 \cdot \rho_{pt} \cdot g \cdot C_c}{18 \cdot \mu} \quad (14)$$

$\tau$  è un tempo caratteristico necessario affinché la particella raggiunga una condizione di moto stazionario. Quindi se si mette una particella in un flusso di un gas, essa raggiungerà la velocità del flusso in un tempo  $\tau$ .

Se invece la particella si muove con velocità  $U_{pt0}$  in un flusso di gas e ad un certo punto si interrompe questo flusso, la particella si fermerà in un tempo  $\tau$ , percorrendo una distanza pari a:

$$\text{Dist} = \tau \cdot U_{pt0} \quad (15)$$

La separazione e la concentrazione di tutti i tipi di particelle da flussi gassosi si basa sull'inerzia delle particelle. La separazione delle particelle ultrafini dall'aria attraverso impattori inerziali è l'ultima sfida. Gli impattori inerziali hanno tipicamente un certo numero di stadi. Le particelle più grandi sono catturate nel primo stadio mentre le particelle progressivamente più piccole vengono catturate negli stadi inferiori. Il flusso gassoso viene accelerato attraverso un ugello cilindrico di diametro  $D_j$  al di sopra



del primo stadio. Le linee di flusso del gas si curvano e fluiscono intorno allo stadio dell'impatto. Le particelle più grandi non riescono a seguire le linee di flusso e collidono sullo stadio rimanendo intrappolate, mentre quelle più piccole sono trasportate allo stadio successivo. Recentemente, impattori ipersonici, operanti a pressione molto bassa (dell'ordine di 500Pa o minori), sono stati sviluppati per campionare le particelle ultrafini. Per utilizzare questa tecnica conviene preventivamente separare le particelle più grandi (2.5 – 10µm ).

La più piccola dimensione delle particelle che possono essere catturate da un impatto virtuale è legata al progetto ed ai parametri operativi dell'impatto stesso attraverso il numero di Stokes (Hinds, 1982):

$$St = \frac{\rho_p \cdot C_c \cdot d_p^2 \cdot U}{18 \cdot \mu \cdot L} \quad (16)$$

dove: L è il diametro dell'ugello dell'impatto; U è la velocità media del jet dell'impatto;  $\rho_p$  è la densità delle particelle;  $\mu$  è la viscosità dinamica dell'aria;  $C_c$  è il fattore di correzione di slip di Cunningham, dato dalla seguente equazione:

$$C_c = 1 + \frac{2}{P \cdot d_p} \cdot [6.32 + 2.01 \cdot \exp(-0.1095 \cdot P \cdot d_p)] \quad (17)$$

dove: P è la pressione assoluta nella regione di impatto (in cm di Hg ) e  $d_p$  è il diametro delle particelle in µm (Sioutas et al., 1999). Il numero di Stokes è il rapporto fra la distanza alla quale si fermano le particelle e una lunghezza caratteristica del flusso. Al diminuire della massa delle particelle, St diminuisce. Un numero di Stokes piccolo implica che la particella si adegua alle variazioni di flusso molto velocemente. In questo senso, il numero di Stokes può essere considerato come una misura dell'inerzia delle particelle. Poiché le equazioni adimensionali del moto dipendono solo dal numero di

Stokes, un uguale  $St$  fra due flussi geometricamente simili implica una similitudine fra le traiettorie delle particelle.

Nel caso di impattori ipersonici, la separazione inerziale delle particelle ultrafini dall'aria circostante diventa possibile a causa dell'effetto combinato di velocità molto elevate e aumento del fattore  $C_c$ , dovuto alla riduzione della pressione.

## **I.4 Scopo del lavoro di Tesi**

La tesi di Dottorato si rivolge allo studio dei processi di formazione ed evoluzione del particolato solido in sistemi di combustione a letto fluidizzato in dipendenza del combustibile utilizzato. Lo studio si propone come naturale sviluppo di attività intraprese a Napoli e rivolte alla caratterizzazione dell'ammontare e della granulometria delle ceneri primarie rilasciate a seguito della combustione a letto fluido di combustibili solidi di varia natura. Tale attività ha condotto ad elaborare il concetto di "Primary Ash Particle Size Distribution", o PAPS<sub>D</sub>, come proprietà ritenuta, almeno in prima approssimazione, intrinseca del combustibile in esame. L'attività di tesi è stata nel primo anno indirizzata ad integrare le metodiche sperimentali disponibili, al fine di estendere la determinazione sperimentale del campo granulometrico del materiale emesso allo scarico di reattori fluidizzati alle classi di particolato micronico e submicronico. La finalità di tale attività è stata la messa a punto di protocolli di raccolta e caratterizzazione del particolato (ottenimento della PAPS<sub>D</sub>) estesi alla frazione micronica e submicronica. L'attività del secondo anno è stata indirizzata all'ottenimento della PAPS<sub>D</sub> di materiali solidi combustibili di differente natura sia fossile che alternativi. In tal senso l'attività ha permesso di allargare lo spettro dei combustibili solidi ai quali applicare il protocollo di caratterizzazione sviluppato, includendo

biomasse ed altri combustibili non-fossili di interesse applicativo. L'interesse di tale estensione risiede nel fatto che per tale classe di combustibili è documentata in letteratura una più marcata propensione alla generazione di fini ed una significativa popolazione di particolato nella frazione micronica e submicronica. E' stato inoltre sviluppato un semplice modello descrittivo del destino delle ceneri prodotte in sistemi a letto fluidizzato che, nota la distribuzione primaria delle ceneri di un certo combustibile (PAPSD), è in grado di predire le distribuzioni ed i flussi di materiale inorganico che si instaurano a regime nelle diverse sezioni: letto denso, zona diluita e uscita dallo specifico sistema di captazione polveri utilizzato nel sistema a letto fluido.

L'attività del terzo anno è stata indirizzata alla caratterizzazione chimico-fisica del particolato solido fine ed ultrafine emesso allo scarico di un reattore a letto fluidizzato nel corso della combustione stazionaria di materiali solidi combustibili di differente natura sia fossili che alternativi.

## **CAPITOLO II – Caratteristiche delle ceneri primarie di combustibili solidi**

### **II.1 Definizione e significato della PAPSD (Primary Ash Particle Size Distribution)**

La PAPSD è la funzione di distribuzione delle ceneri primarie, ossia quelle contenute originariamente nel combustibile e che non sono state ancora sottoposte ad alcun fenomeno di comminuzione conseguente ad un attrito puramente meccanico, che caratterizza l'abrasione delle ceneri. Le ceneri primarie sono rilasciate dalla matrice carboniosa a causa dell'azione combinata della combustione e dell'attrito primario della particelle madre di combustibile. Per attrito primario si intendono i complicati fenomeni di comminuzione delle particelle, strettamente associati con il progresso delle reazioni di devolatilizzazione-combustione, (Chirone et al., 1991). I fenomeni di comminuzione delle particelle carboniose e di abrasione delle ceneri non si manifestano in fasi distinte. Esiste infatti una parziale sovrapposizione tra i due processi legata al fatto che, all'interno del letto fluido, mentre la combustione è in corso nella matrice carboniosa delle particelle di combustibile immesse di fresco, le particelle di cenere precedentemente formate, costituenti la maggior quantità di materiale solido nel letto, sono già soggette all'abrasione meccanica.

Da ciò si deduce che risulta necessario rendere il più possibile disaccoppiati i due fenomeni di comminuzione, tramite la scelta di opportune condizioni e procedure sperimentali, in modo che l'abrasione meccanica sulle particelle di cenere sia ridotta al minimo. Da questa analisi si evince l'esigenza di: i) dover operare in condizioni di moderata fluidizzazione al fine di contrastare le interazioni particella-particella

(tipicamente forze di Van der Waals), le quali tendono a tenere agglomerati i frammenti, altrimenti disconnessi; ii) utilizzare velocità di fluidizzazione non elevate, in modo da contenere il bubbling, nonché l'agitazione delle particelle nel letto e limitare quindi l'abrasione delle ceneri (Donsì et al., 1981; Arena et al., 1983); iii) rendere minimi i tempi di completa conversione per minimizzare l'esposizione delle particelle di cenere all'abrasione meccanica; iv) evitare alterazioni nelle ceneri, quale ad esempio la sinterizzazione, che possono essere indotte dall'incremento di temperatura che il processo di combustione dà luogo all'interno delle particelle di char.

## **II.2 Applicazione della PAPSD**

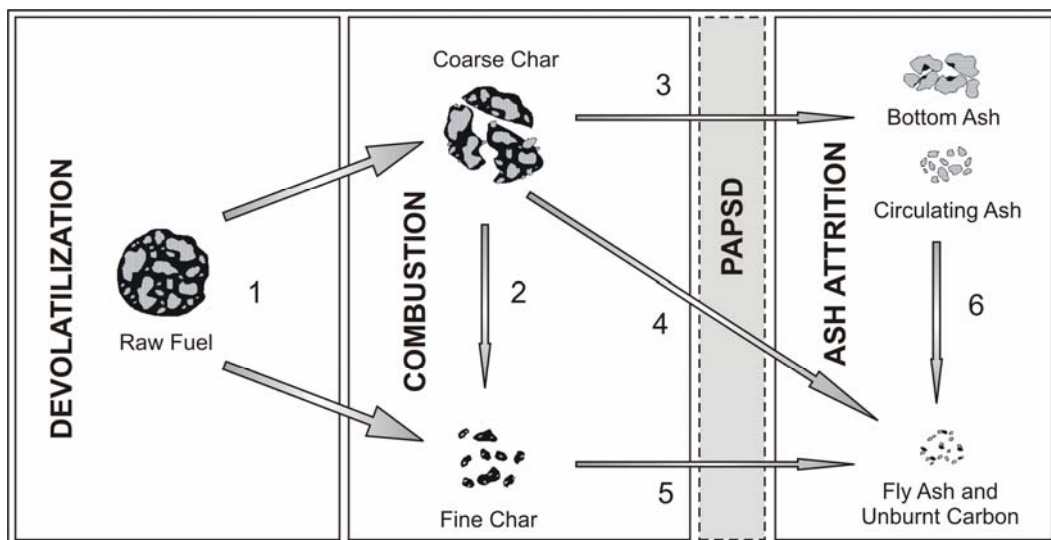
La conoscenza della PAPSD di un combustibile è naturalmente essenziale per poter stabilire la composizione granulometrica del materiale inerte presente a regime nel letto, sia quando questo è costituito unicamente dalle ceneri del combustibile utilizzato sia quando si sia utilizzato in avvio un materiale inerte di differente natura e pezzatura. D'altro canto la distribuzione granulometrica del materiale inerte presente a regime nel sistema a letto fluidizzato, è critica sia per operare efficientemente i reattori a letto fluidizzato ricircolante (Boelle et al. 2002) che quelli bollenti. La conoscenza di queste informazioni è infatti importante per: i) definire l'effettivo regime fluidodinamico del sistema; ii) stabilire l'effettivo scambio termico (Wu et al., 1991; Leckner and Andersson, 1992; Wirth, 1995; Basu and nag, 1996); iii) dimensionare il ciclone in modo da ottenere un'alta efficienza (Muschelknauz and Muschelknauz, 1999; Bursi et al., 1999); iv) dimensionare opportunamente la portata di drenaggio delle bottom ash.

Con riferimento al caso sicuramente più complesso dei CFBC, il bilancio di popolazione nel letto di ceneri, che si stabilisce allo stato stazionario, è il risultato di

diversi processi concorrenti: la combustione e l'attrition del combustibile, l'eventuale liberazione delle inclusioni minerarie, l'abrasione meccanica delle particelle inerti prodotte dalla combustione del materiale combustibile, il trasporto di un flusso assiale di solido, l'efficienza di separazione del sistema di captazione fini utilizzato, il ricircolo del materiale grossolano ed il drenaggio dal letto. Inoltre, nei casi in cui insieme al combustibile viene alimentata anche una portata di sorbente, per una desolforizzazione in loco dei fumi, nel bilancio si dovrà portare in conto anche il contributo di tale classe di materiale. Infatti, ci sono differenti evidenze sperimentali riportate in letteratura che molti dei parametri che determinano la composizione del letto, la sua distribuzione granulometrica e la portata di ricircolo, sono specifici della particolare miscela combustibile/sorbente utilizzata (Herbertz et al., 1989; Hajicek et al., 1993; Cammarota et al., 2001; Tang et al., 2001; Rozelle et al., 2001).

Nella Fig. 1 viene schematizzato il destino di una particella di combustibile durante la sua conversione in un combustore a letto fluidizzato; vengono mostrati, inoltre, i possibili fenomeni di attrition che portano alla composizione granulometrica finale delle ceneri nel letto.

In accordo con quanto schematizzato nella figura, la particella di combustibile può subire una frammentazione primaria, step 1, durante la fase di devolatilizzazione, che può portare a particelle sia fini sia grossolane (Chirone et al. 1991). Successivamente si può avere un'ulteriore formazione di particelle fini a causa del fenomeno dell'attrition del char, step 2. Infine, la eventuale combustione completa, sia delle particelle fini che di quelle grossolane, consente il rilascio delle ceneri dalla matrice carboniosa, steps 3-4-5, fino ad arrivare alle ceneri primarie, la cui distribuzione granulometrica è la PAPSD.



**Figura 1 - Destino di una particella di combustibile in un reattore a letto fluidizzato.**

Naturalmente, le particelle primarie di ceneri, in funzione delle loro dimensioni, possono fornire contributi alla formazione dei flussi delle fly, delle bottom e delle circulating ash. Va tenuto inoltre in conto che le bottom e le circulating ash possono essere soggette ad un successivo processo di abrasione meccanica, che dipende dalla natura del materiale e dal loro tempo di permanenza nel combustore. Questo rappresenta un ulteriore contributo alla classe delle ceneri fini che vengono elutriate come fly ash, step 6. Si deve comunque tenere presente che il tempo caratteristico della devolatilizzazione/combustione è molto diverso da quello dell'ash attrition. Infatti, nel primo caso si ha un ordine di grandezza di minuti/ore, mentre nel secondo di ore/giorni. Quindi dal punto di vista della determinazione della costituzione del letto e della distribuzione granulometrica, si può assumere che la devolatilizzazione/combustione del combustibile è un processo pressoché istantaneo e le ceneri primarie presenti nel combustibile sono immediatamente disponibili al sistema appena le particelle di combustibile vengono alimentate al combustore.

## **CAPITOLO III – Materiali, apparecchiature e tecniche sperimentali**

### **III.1 Materiali**

Come è stato precedentemente detto, la PAPSD è una proprietà intrinseca del combustibile in esame, non è possibile, quindi, generalizzare i risultati ottenuti per dei combustibili nuovi. Si è proceduto alla determinazione della PAPSD di quattro combustibili tradizionali: un carbone Sudafricano, una Lignite del Sulcis, un carbone Colombiano ed un carbone Polacco; tre combustibili derivati da rifiuti: un fango essiccato e granulato, GS, un fango essiccato meccanicamente, MDS, ed uno costituito dai rifiuti tessili carta, plastica a bassa densità ed una piccola quantità di materiali inerti, RDF; due biomasse: una sansa esausta di olive e dei gusci di pinoli. In tal senso l'attività ha permesso di allargare lo spettro dei combustibili solidi ai quali applicare il protocollo di caratterizzazione sviluppato includendo biomasse ed altri combustibili non-fossili di interesse applicativo.

Sono state, infine, condotte delle prove di combustione stazionaria di materiali appartenenti a ciascuna classe di combustibili: il carbone Sudafricano per la classe dei carboni fossili, la lignite del Sulcis per la classe delle ligniti, il GS e l'RDF per la classe dei combustibili derivati dai rifiuti ed infine dei Gusci di pinoli per la classe delle biomasse. Le prove di combustione stazionaria hanno permesso la caratterizzazione chimico/fisica del particolato fine ed ultrafine emesso allo scarico di reattori a letto fluido bollente.

Le proprietà dei nove combustibili sono riportate nella tabella 2.



**Tab. 2. Proprietà dei materiali utilizzati.**

	Carbone Polacco	Carbone Sudafricano	Carbone Colombiano	Lignite del Sulcis
Proximate analysis, % w/w (as received)				
Moisture	2.9	7.4	3.7	6.4
Volatile Matter	29.0	21.8	32.3	42.7
Fixed Carbon	62.3	57.9	59.3	36.9
Ash	5.9	12.9	4.7	14.0
Ultimate analysis, % w/w (dry basis)				
Carbon	75.4	66.5	75.7	62.8
Hydrogen	5.4	4.4	5.2	4.8
Nitrogen	1.3	1.2	1.4	1.6
Sulfur	0.4	0.6	1.0	6.2
Chlorine	0.2	0.1	0.2	0.1
Oxygen	11.4	13.3	11.9	9.6
Ash	5.9	13.9	4.7	14.9
LHV, MJ/kg	31.10	25.76	30.95	26.89

	GS	MDS	RDF	Gusci di Pinoli	Sansa esausta di olive
Proximate analysis, % w/w (as received)					
Moisture	6.6	4.6	4.2	10.3	12.2
Volatile Matter	46.5	47.7	75.1	69.2	56.9
Fixed Carbon	6.9	13.1	9.6	19.4	27.5
Ash	40.0	34.5	11.1	1.1	3.3
Ultimate analysis, % w/w (dry basis)					
Carbon	33.7	33.1	49.4	51.4	51.6
Hydrogen	3.8	4.7	6.9	5.7	5.5
Nitrogen	3.7	4.6	0.8	1.2	1.3
Sulfur	1.0	1.5	0.3	0.1	0.1
Chlorine	0.1	0.0	0.5	0.1	0.1
Oxygen	17.7	19.9	30.5	40.3	36.3
Ash	42.8	36.2	11.6	1.2	5.1
LHV, MJ/kg	15.79	15.35	22.12	16.65	15.88

## III.2 Apparecchiature sperimentali

### III.2.1 Apparecchiatura per la determinazione della PAPSD

Per quanto riguarda la caratterizzazione della PAPSD, la sperimentazione è stata condotta su un reattore a letto fluido bollente di dimensioni da laboratorio. L'impianto, schematizzato in Fig. 2, è costituito essenzialmente dai seguenti elementi:

- Preriscaldatore
- Colonna di fluidizzazione
- Testa, dotata di un piccolo ciclone e di un sistema per la cattura delle particelle fini
- Sistema di refrigerazione dei gas esausti
- Sistema di analisi "on line" dei gas esausti
- Sistema di acquisizione dati

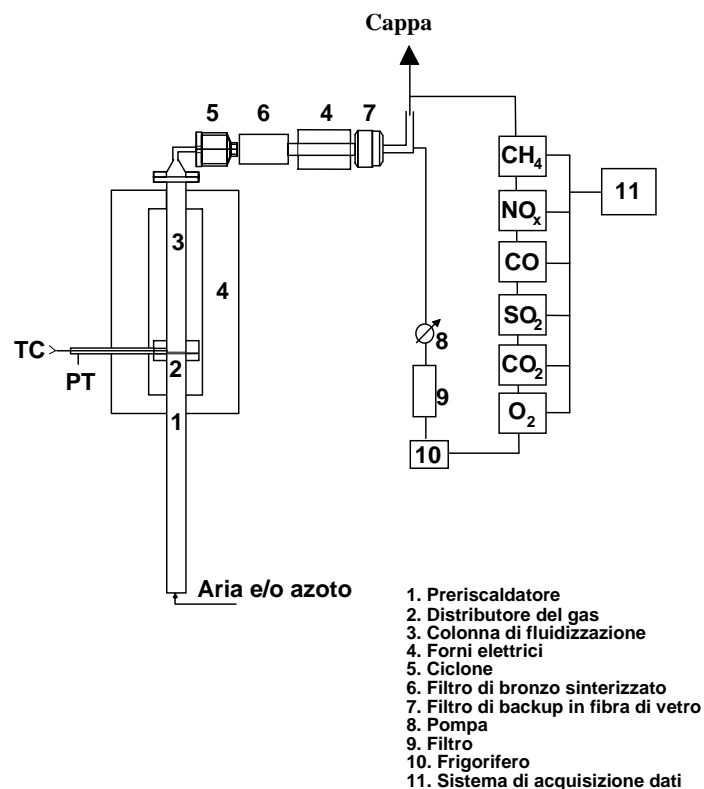


Figura 2 - Impianto sperimentale per l'ottenimento della PAPSD

Il **preriscaldatore**, di 41mm ID e 600mm di lunghezza, in acciaio per alte temperature, è riempito con anelli ceramici per favorire lo scambio termico tra l'aria, che entra dal basso, e le superfici riscaldate. Esso termina con una flangia nella quale è stata ricavata una sede per alloggiare una rete metallica avente una maglia di 50 $\mu$ m per la distribuzione dei gas.

La **colonna di fluidizzazione**, di 41mm ID e di 400mm di lunghezza, in acciaio per alte temperature, è dotata alle due estremità di flangie per essere interfacciata con il preriscaldatore e la testa. Per raggiungere e mantenere la temperatura di esercizio di 850°C sia il preriscaldatore sia il reattore sono immersi in un forno, della potenza totale di circa 5kW, costituito da resistenze elettriche all'interno di due semigusci di fibra ceramica a bassa densità. I forni sono collegati ad un controllore di temperatura PID, il quale assicura il raggiungimento ed il mantenimento della temperatura di esercizio mediante una termocoppia di tipo "K" situata sopra il distributore del gas. Infine, l'isolamento termico della colonna è realizzato tramite la fasciatura, con un materassino di materiale isolante. La colonna di fluidizzazione è per tutta la sua lunghezza immersa nel forno per evitare che ci siano parti fredde sulle quali possa accumularsi particolato fine per la condensazione dei componenti volatili più pesanti.

La **testa** è costituita da un condotto tronco conico, alla cui estremità è posizionato il ciclone che provvede a separare le particelle più grossolane da quelle fini essendo il diametro di "cut off" di circa 14 $\mu$ m. Dopo il ciclone c'è un filtro di bronzo sinterizzato che consente di catturare particelle fino ad un diametro di 2 $\mu$ m. Alla fine è stato posizionato un filtro di backup, in fibra di vetro, che trattiene le particelle fino ad

un diametro di  $0.3\mu\text{m}$ . I gas esausti di combustione sono in parte inviati agli analizzatori (60 l/hr) ed il resto va direttamente in cappa. Anche la testa del reattore è tenuta ad una temperatura di  $200^{\circ}\text{C}$  per evitare che si abbiano fenomeni di condensazione.

Per verificare l'efficienza di raccolta dei fini elutriati mediante il dispositivo messo a punto in laboratorio, alcune prove sono state confrontate utilizzando la sonda di Andersen. Tale sonda, particolarmente affidabile, è largamente utilizzata per il campionamento dei fumi nei camini. In Fig. 3 sono riportate le distribuzioni granulometriche cumulative risultanti dall'utilizzo, nelle medesime condizioni operative e con lo stesso combustibile, della sonda di Andersen (linea tratteggiata) e del dispositivo utilizzato nelle prove sperimentali (linea continua).

Le due curve sono abbastanza simili anche se, quella rappresentata dalla linea continua, sembra essere più precisa per particelle inferiori a  $10\mu\text{m}$ . Inoltre il nuovo dispositivo risulta meno costoso e, dal punto di vista pratico, consente di ottenere la distribuzione granulometrica in tempi assai ridotti.

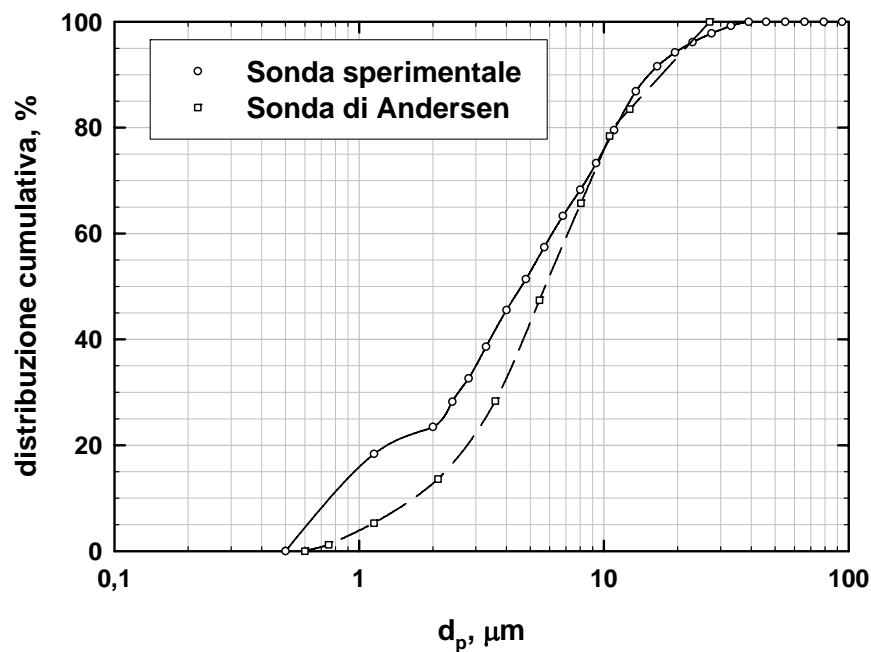


Figura 3 - Confronto tra le distribuzioni granulometriche cumulative

### III.2.2 Apparecchiatura per le prove di combustione stazionaria

Per quanto riguarda le prove di combustione stazionaria, la sperimentazione è stata condotta su un reattore a letto fluido bollente di dimensioni da laboratorio. L'impianto, schematizzato in Fig. 4, è costituito essenzialmente dai seguenti elementi:

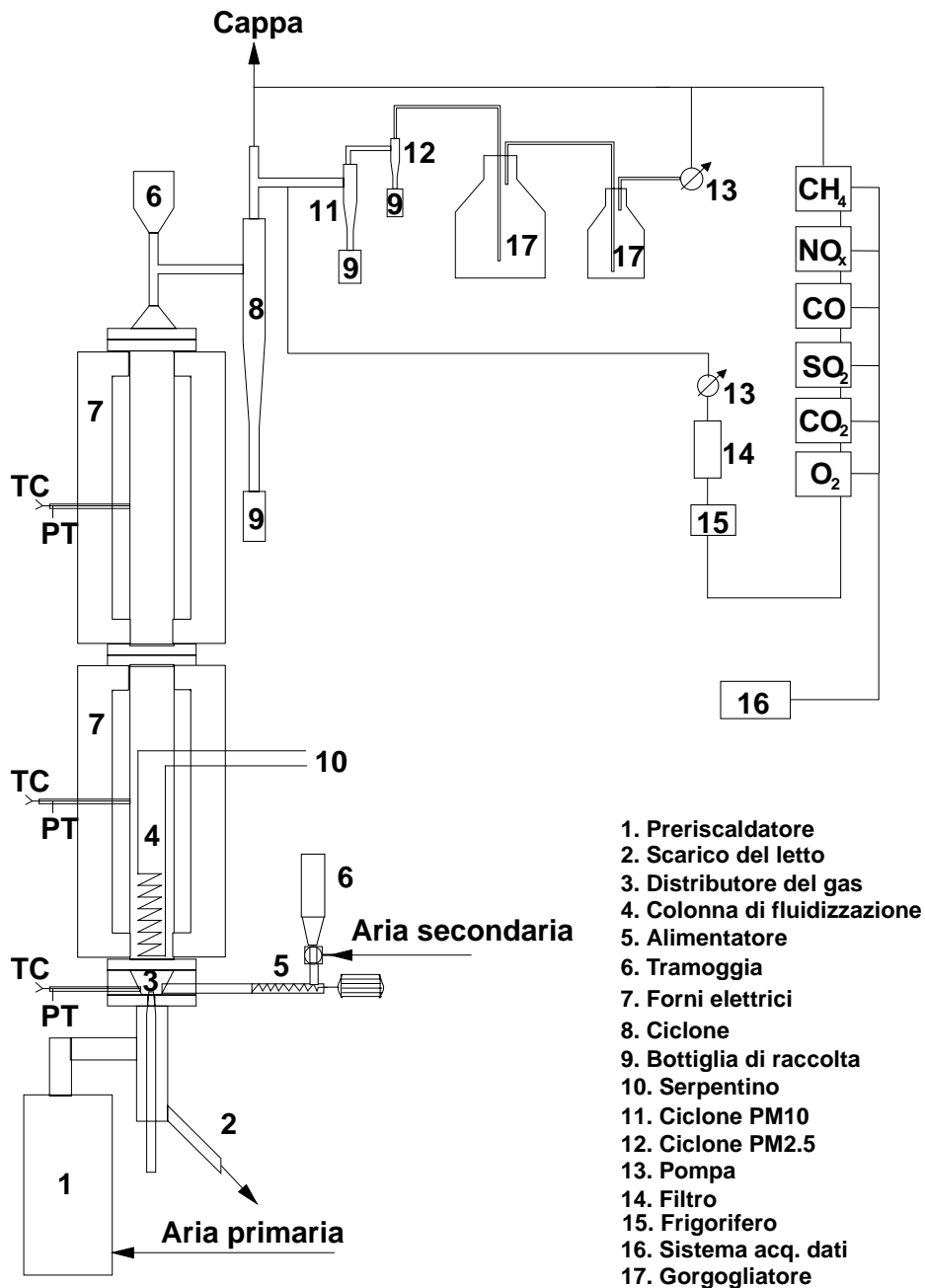


Figura 4 - Impianto sperimentale per le prove di combustione

- Preriscaldatore
- Piastra di distribuzione del gas
- Colonna di fluidizzazione
- Sistema di alimentazione del combustibile
- Testa, dotata di un ciclone ad alta efficienza per l'abbattimento delle ceneri volanti grossolane e di una sonda isocinetica equipaggiata con un ciclone PM10 un PM2.5 e due gorgogliatori per la cattura delle particelle fini ed ultrafini
- Sistema di refrigerazione dei gas esausti
- Sistema di analisi "on line" dei gas esausti
- Sistema di acquisizione dati

Il **preriscaldatore**, separato dal combustore, è costituito da un cilindro metallico contenente un serpentino di acciaio di 10mm ID, resistente alle alte temperature, immerso in un forno, della potenza totale di circa 5kW, equipaggiato con resistenze elettriche all'interno di due semigusci di fibra ceramica a bassa densità. Il forno è collegato ad un controllore di temperatura PID, il quale assicura il raggiungimento ed il mantenimento della temperatura di esercizio mediante una termocoppia di tipo "K" situata all'uscita del serpentino di acciaio. Infine l'isolamento termico è realizzato tramite la fasciatura, con un materassino di materiale isolante. Il preriscaldatore provvede a portare l'aria ad una temperatura di 600-700°C.

La **piastra di distribuzione**, di forma conica è dotata di un foro al centro, chiuso da una spina metallica collegata ad un attuatore pneumatico, per consentire un rapido

scarico del materiale del letto. Il distributore è costituito da 12 diffusori cilindrici ognuno dotato di 4 fori da 2mm per l'uscita del gas.



**Figura 5 - Piastra di distribuzione**

La **colonna di fluidizzazione**, di 110mm ID e di 1400mm di lunghezza, in acciaio per alte temperature, è dotata alle due estremità di flangie per essere interfacciata con la piastra di distribuzione e la testa. Per raggiungere e mantenere la temperatura di esercizio di 850°C il reattore è immerso in un forno, della potenza totale di circa 10kW, costituito da resistenze elettriche all'interno di quattro semigusci di fibra ceramica a bassa densità. I forni sono collegati a due controllori di temperatura PID, che assicurano il raggiungimento ed il mantenimento della temperatura di esercizio mediante due termocoppie di tipo "K" situate ad altezze di 360 e 1060mm rispettivamente sopra il distributore del gas. L'isolamento termico della colonna è

realizzato tramite la fasciatura, con un materassino di materiale isolante. La colonna di fluidizzazione è per tutta la sua lunghezza immersa nel forno per evitare che ci siano parti fredde sulle quali possa accumularsi particolato fine per la condensazione dei componenti volatili più pesanti. La colonna è ulteriormente equipaggiata con 3 trasduttori di pressione posizionati ad altezze di 30, 360 e 1060mm rispettivamente sopra il distributore del gas e con due termocoppie posizionate ad altezze di 30 e 1480mm di altezza rispetto al distributore per il monitoraggio della temperatura e della pressione nel letto ed allo scarico.

Il **sistema di alimentazione del combustibile** è di tipo meccanico-pneumatico. Il materiale da alimentare viene caricato in una tramoggia da cui, per gravità, cade in un dosatore a coclea che lo sospinge in un contenitore cilindrico. Un flusso di aria di trasporto provvede a movimentare il materiale, che attraverso un condotto di 8mm ID viene immesso a circa 2cm di altezza dalla base della piastra di distribuzione. Sono state effettuate prove di verifica della stabilità del sistema di alimentazione e si sono ottenute le curve di taratura per i differenti materiali utilizzati.

La **testa** è costituita da un condotto tronco conico, alla cui estremità è posizionato il ciclone ad alta efficienza che provvede a separare le particelle solide dai gas di scarico. All'uscita del ciclone è posizionata una sonda isocinetica equipaggiata con un ciclone PM10 uno PM2.5 e due gorgogliatori riempiti di acqua bidistillata posti in serie. I gas esausti di combustione sono in parte inviati agli analizzatori (60 l/hr) ed il resto va direttamente in cappa.



### **III.2.3 Granulometro laser Mastersizer 2000**

La distribuzione granulometrica di un materiale può essere messa in relazione diretta con le sue caratteristiche fisiche chimiche (stabilità, reattività chimica, velocità di dissoluzione, resistenza meccanica, ecc.) quindi la sua determinazione può essere utile in vari campi applicativi.

Una delle tecniche più usata per la sua determinazione è Laser Light Scattering (LALLS) o Diffrazione Laser. La tecnica si basa sull'interazione luce-particella detta “**diffrazione**” che produce una dispersione della luce con un angolo inversamente proporzionale alla dimensione della particella investita.

Il principio fisico è la dispersione della luce sulle estremità delle particelle. Dopo aver puntato la luce sul centro di un rivelatore-multielemento l'effetto di dispersione conduce a segnali sugli elementi non centrali del rivelatore.

Le caratteristiche tecniche del Granulometro Laser sono: ottica unica e fissa con campo di misura: 0,02-2000 $\mu\text{m}$ , 2 sorgenti laser, un laser He/Ne - 633 nm (rosso) ed un diodo laser - 450 nm (blu), un rivelatore ottimizzato, costituito da array di fotodiodi tridimensionali frontali, detector laterali, detector Low Angle, detector di back scattering. Questa nuova configurazione con i 2 laser, nuovo detector e nuovo sistema di allineamento, permette di determinare le dimensioni di particelle piccolissime (fino a 0,02  $\mu$ ), elevatissima risoluzione e sensibilità.

### **III.2.4 ICP-MS**

ICP-MS è una tecnica analitica strumentale utilizzata per l'analisi inorganica elementare di gran parte degli elementi della tavola periodica.

Questa tecnica unisce un sistema di ionizzazione al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) ad un sistema di rivelazione a spettrometria di massa (MS). La torcia al plasma lavora a temperature di 6000÷10000°K; una frazione degli atomi di ciascuna specie elementare del campione in analisi viene ionizzata. Ai fini dell'analisi si preferisce la forma monocationica ( $M^{1+}$ ) e si scelgono condizioni sperimentali che ne favoriscano la formazione. Lo spettrometro di massa è un filtro a quadrupolo dove gli ioni vengono separati in base al rapporto massa/carica ( $m/z$ ) e successivamente rivelati. Ciò comporta un'elevata sensibilità, quindi è possibile analizzare tracce ed ultratracce, ed è possibile usufruire di un alto range dinamico di linearità, di circa 9 ordini di grandezza. Inoltre, permette di poter analizzare simultaneamente sia qualitativamente sia quantitativamente la quasi totalità degli elementi del sistema periodico, presenti in diverse matrici di tipo alimentare, farmaceutico, geologico e ambientale come polveri, ceneri, ecc.. Comunque, per poter effettuare l'analisi di campioni solidi o sospensioni è necessario portare in soluzione omogenea il campione. La solubilizzazione viene effettuata utilizzando condizioni drastiche di pH, temperatura e ossidazione, tale processo è chiamato digestione o mineralizzazione. Una delle migliori tecniche di mineralizzazione è quella condotta in recipienti chiusi, assistita da microonde (MW), dove vengono usati appositi forni a microonde per il riscaldamento. L'utilizzo di questa tecnica si caratterizza per un'elevata accuratezza e precisione accoppiate a tempi brevi di preparazione dei campioni, rispetto ai tradizionali metodi di mineralizzazione (recipienti aperti). Inoltre, le tecniche condotte in recipienti aperti non assicurano un'alta accuratezza di recupero, poiché si possono avere perdite di specie volatili.

### **III.2.5 Analizzatore elementare LECO® CHN2000**

Questo strumento è un analizzatore che permette di determinare le percentuali in peso di Carbonio, Idrogeno, Azoto, (C, H, N) presenti all'interno del campione. Il peso del campione da analizzare è di circa 200mg, nonostante l'elevato peso del campione, esso viene ugualmente macinato per renderlo il più omogeneo possibile.

La determinazione delle percentuali massiche di C, H, N, si ottiene bruciando una quantità pesata del campione in ossigeno puro a circa 950°C. I possibili prodotti di combustione sono CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O in fase vapore, ossidi di azoto, azoto elementare ossidi di zolfo. Gli ossidi di zolfo sono rimossi con gli ossidi di calcio nella zona di combustione secondaria, in modo tale che i vapori d'acqua non possono combinarsi per formare acido solforico. Per la determinazione dell'azoto (N) un'aliquota del gas viene trasportata dall'elio in una cella contenente rame per la rimozione di O<sub>2</sub> e un catalizzatore per la riduzione degli ossidi di azoto ad azoto elementare, in una cella contenente calce sodata per la rimozione di CO<sub>2</sub> e in una cella contenente perclorato di magnesio per la rimozione dell'acqua. L'azoto elementare è misurato mediante in una cella a termoconducibilità. Per la misurazione del carbonio (C) e dell'idrogeno (H) il gas di combustione è inviato in due separate celle NDIR.

### **III.2.6 Microscopio Elettronico a Scansione, SEM**

Il SEM (Scanning Electron Microscopy) è uno strumento elettro-ottico che permette di ottenere un'immagine delle particelle della cenere di alta qualità e di ottima risoluzione. Il funzionamento del microscopio avviene grazie ad una sorgente di illuminazione. Questa è costituita da un cannone elettronico con una sorgente di elettroni che sfrutta l'effetto termoionico. Gli elettroni emessi dalla sorgente in tutte le

direzioni sono sottoposti al campo elettrico di un elettrodo di controllo e vengono convogliati in una regione chiamata *cross-over* ove si forma l'immagine della sorgente. Un sistema di lenti elettromagnetiche provvede a fornire nel piano del campione un'immagine rimpicciolita del *cross-over*. Un diaframma finale stabilisce l'apertura angolare del fascio sul campione. Gli elettroni vengono deflessi lungo il cammino da campi magnetici generati da sistemi di scansione in modo da ricoprire una superficie sul campione definita come una successione di linee parallele ed equidistanti. Gli elettroni secondari (SE) sono utilizzati per l'analisi morfologica del campione in quanto hanno un'energia compresa tra 0-50 eV e sono emessi dagli spessori superficiali del campione circa 10nm.

Il rivelatore degli SE è costituito dal gruppo scintillatore-fotomoltiplicatore. Lo scintillatore è polarizzato positivamente a forti tensioni 8-12KV, mentre una griglia posta davanti a esso è polarizzata con tensioni tra -50 e + 300 V, per operare una selezione con gli elettroni retrodiffusi. Le radiazioni emesse (in particolare elettroni secondari e retrodiffusi) vengono raccolte da opportuni rilevatori e vengono visualizzate su un tubo a raggi catodici. Il generatore di scansione oltre ad essere collegato alla scansione è collegato al display in modo tale da avere un sincronismo tra la scansione e la visione. L'ingrandimento è dato dal rapporto delle dimensioni tra un lato del display ed un lato della superficie esaminata. Un amplificatore incrementa il segnale e di conseguenza viene incrementato il contrasto.

L'immagine ottenuta viene conservata con una ripresa fotografica e memorizzata nel PC che assolve a sistema di gestione del microscopio stesso.

Il campione può essere sottoposto a spostamenti lungo i tre assi x,y e z, e può essere inclinato per favorire una completa esplorazione dello stesso.

### **III.2.7 Microscopio a Forza Atomica, AFM**

La caratterizzazione chimico-fisica del particolato di dimensioni submicrometriche ha visto, in epoca recente, il nascere di una nuova classe di tecniche di indagine.

Sino a pochi anni or sono uno screening delle proprietà chimiche e morfologiche di tali strutture, pur non del tutto esaustivo, era ottenibile solo attraverso strumenti di microscopia elettronica quali il SEM (Scanning Electron Microscopy) ed il TEM (Transmission Electron Microscopy).

Negli ultimi anni si sono venute affermando le tecniche cosiddette di microscopia a “scansione mediante sonda” (Scanning Probe Microscopy, SPM). Tra queste spiccano, per importanza nonché diffusione, l’STM (Scanning Tunnel Microscopy) e l’AFM (Atomic Force Microscopy). La tecnica di AFM, inventata da Binnig, Quate e Gerber nel 1986, si è di recente dimostrata molto efficace nello studio delle particelle submicroniche, come attestato, tra l’altro, dai primi autori che si sono cimentati in questa materia con specifico riferimento agli aerosol atmosferici.

L’AFM, al confronto con altre tecniche di indagine presenta numerosi vantaggi: condizioni operative più agevoli, a differenza infatti delle tecniche di microscopia elettronica, che richiedono condizioni operative molto più complesse e dunque anche più costose (ambienti controllati, vuoto spinto, ecc.), l’AFM può operare in condizioni ambientali o in atmosfera controllata; capacità di elaborazione di immagine in tre dimensioni, l’AFM determina anche l’altezza dei campioni in osservazione, permettendo una visualizzazione tridimensionale, in analogia con quanto accade per il SEM, e diversamente dal TEM, in cui le immagini sono il risultato di una proiezione planare dell’oggetto tridimensionale osservato; alta risoluzione delle immagini, a

differenza del SEM, la cui risoluzione massima nelle apparecchiature ordinarie è all'incirca di 10 *nm*; applicabilità a campioni non conduttivi, il TEM ed il SEM funzionano solo con materiali conduttivi, oppure, in caso di esame di materiali non conduttivi, prevedono l'utilizzazione di una procedura addizionale detta *metallizzazione* (rivestimento con materiale conduttivo per *CVD* o *sputtering*); esecuzione delle misure più rapida, l'AFM è in grado di fornire l'immagine topografica del campione, senza comprometterne la qualità, in tempi ragionevolmente ridotti se confrontati con le già citate tecniche.

L'AFM basa il suo principio di funzionamento sulla interazione tra una sonda nanometrica particolarmente appuntita e la superficie del campione da analizzare. Tale sonda effettua una scansione sulla superficie da analizzare, interagendo col campione mediante forze di natura attrattiva o repulsiva. Il materiale di cui è fatto la sonda ha generalmente modulo elastico particolarmente elevato, ed è non conduttore. Il campione analizzato, viceversa, è depositato su un substrato idoneo alla misura.

## III.3 Metodi

### III.3.1 Procedure per la determinazione della PAPSD

Le prove sperimentali si svolgono nella seguente maniera:

Il reattore viene preliminarmente pulito; si carica il letto di materiale inerte (quarzo nel taglio  $600 \div 710\mu\text{m}$ ); si mette un flusso d'aria dal basso, in modo che alla temperatura di esercizio si operi alla velocità di minima fluidizzazione,  $U_{mf}$ ; si accendono i forni e si attende fino a che la temperatura di esercizio raggiunga il valore di  $850^\circ\text{C}$ .

Dopo questa fase preliminare, quando la temperatura si è stabilizzata, si commuta il flusso di gas dall'aria all'azoto, per evitare di essere in condizioni ossidanti, e si immette nel reattore, dall'alto, il quantitativo di materiale di cui si vuole ottenere la PAPSD.

Cercando di ottemperare alle esigenze esposte per l'ottenimento della PAPSD, si è pervenuti ad una procedura sperimentale relativamente articolata. Le condizioni sperimentali sono state tutte scelte e provate con lo scopo di avvicinarsi il più possibile a condizioni di idealità, intese come il poter ottenere particelle di cenere prodotte esclusivamente da fenomeni di comminazione, senza il minimo intervento dell'abrasione meccanica delle ceneri.

La prima fase è costituita dalla devolatilizzazione: si alimenta un batch di  $10 \div 20\text{g}$  di combustibile nel taglio  $4760 \div 6350\mu\text{m}$  al combustore, in cui il letto di quarzo è fluidizzato con azoto e la temperatura è tenuta pari a  $850^\circ\text{C}$ . In questa fase la velocità è pari alla  $U_{mf}$ . La devolatilizzazione giunge a completamento dopo circa 5 minuti.

A devolatilizzazione avvenuta si procede a fluidizzare con aria, in maniera tale da promuovere la combustione delle particelle. Il completamento della conversione è ravvisabile leggendo dagli analizzatori il ripristino dello zero nel tracciato della  $\text{CO}_2$  o,

in maniera equivalente, il ripristino del valore di 21% per la concentrazione dell'ossigeno.

Quando la carica di carbone ha raggiunto la completa conversione, si innalza il valore della velocità del gas di fluidizzazione da  $U_{mf}$  a  $U=3*U_{mf}$ . Questa operazione viene utilizzata al fine di avere un allontanamento da letto di tutte le ceneri di dimensioni elutriabili (fly ashes). Appare allora evidente che, per ridurre l'abrasione delle ceneri, la durata dell'elutrazione debba essere ridotta al minimo intervallo temporale compatibile. Il valore di questo intervallo è di circa quindici minuti.

Infine si spengono i forni, si diminuisce la velocità e si attende che il reattore si porti a temperatura ambiente. A questo punto si procede allo svuotamento della colonna di fluidizzazione, si recupera il letto inerte e si opera una setacciatura per separare le particelle di quarzo dalle ceneri di dimensioni tali da non poter essere elutriate (bottom ashes).

La fase finale della procedura consiste nell'effettuare un'analisi granulometrica delle ceneri prodotte (tramite l'ausilio di un granulometro e/o setacci).

### **III.3.2 Procedure adottate nella combustione stazionaria di combustibili solidi**

Le prove sperimentali si svolgono nella seguente maniera:

Il reattore viene preliminarmente pulito; si carica il letto di materiale inerte (quarzite nel taglio  $300 \div 425\mu\text{m}$ ); si immette il flusso di aria dal basso e il flusso laterale di aria di trasporto, asservito al sistema di alimentazione del solido, in modo che alla temperatura di esercizio si operi alla velocità di  $0.5\text{m/s}$ ; si accendono i forni e si attende fino a che la temperatura di esercizio raggiunga il valore di  $850^\circ\text{C}$ .



Dopo questa fase preliminare, quando la temperatura si è stabilizzata, si avvia il sistema di alimentazione del combustibile (nel taglio  $2000 \div 3000\mu\text{m}$ ) e si attende, utilizzando come parametro il valore del 5% della concentrazione di ossigeno all'uscita, che il processo sia a regime stazionario. Durante il regime si procede ad effettuare un campionamento delle ceneri elutriate con la sonda isocinetica per un periodo di tempo determinato, un campionamento delle ceneri catturate al ciclone primario, l'acquisizione delle concentrazioni a regime di  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{C}_n\text{H}_m$  ed inoltre si effettua un campionamento, prima dell'immissione in cappa, con un supporto di mica per procedere, successivamente, ad un'analisi delle nanoparticelle emesse allo scarico tramite l'AFM.

Infine si spengono i forni, si diminuisce la velocità e si attende che il reattore si porti a temperatura ambiente. A questo punto si procede allo svuotamento della colonna di fluidizzazione, si recupera il letto inerte e si opera una setacciatura per separare le particelle di quarzite dalle ceneri di dimensioni tali da non poter essere elutriate (bottom ashes).

La fase finale della procedura consiste nell'effettuare una serie di analisi sulle ceneri raccolte:

- Analisi granulometrica per determinare la dimensione delle ceneri raccolte nei cicloni
- Analisi all'AFM per determinare la distribuzione granulometrica delle nanoparticelle allo scarico dell'impianto
- Analisi elementare delle ceneri tramite un analizzatore CHN 2000 della Leco® per determinare il tenore di carbonio incombusto

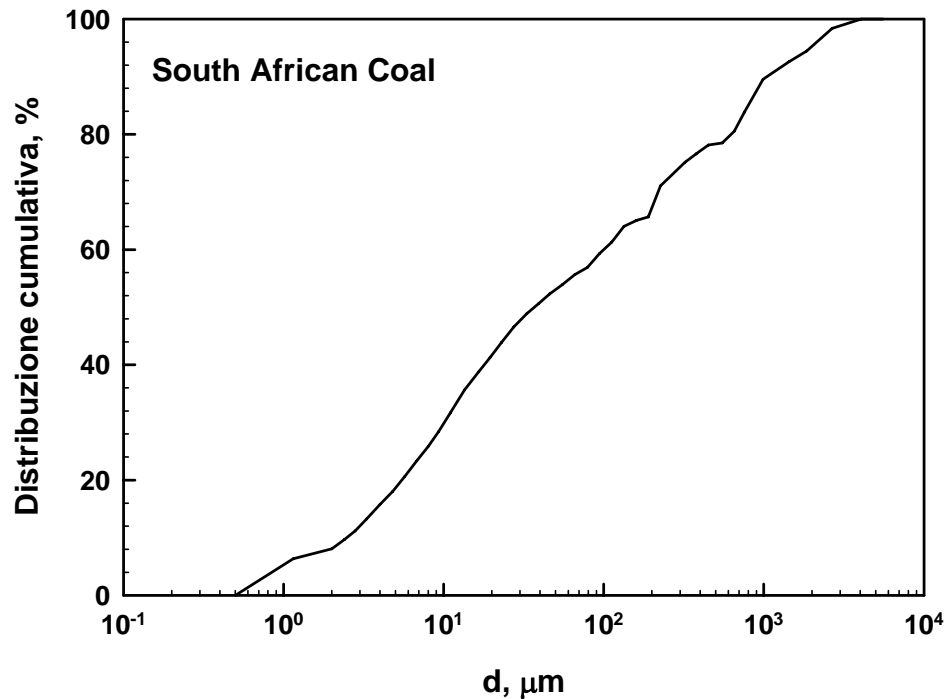
- Analisi delle ceneri e dei gorgogliatori tramite uno spettrometro di massa con torcia al plasma, ICP-MS 7500ce della Agilent technologies, per determinare la concentrazione di: Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th,U.
- Analisi delle ceneri con un microscopio a scansione elettronica, SEM-EDX

## **CAPITOLO IV - Risultati sperimentali relativi alla caratterizzazione delle ceneri primarie**

### **IV.1 Risultati sperimentali**

L'attività sperimentale ha riguardato prove di determinazione granulometrica di quattro carboni, tre combustibili derivati dai rifiuti e due biomasse. La sperimentazione è stata condotta mantenendo costanti, a valori prefissati, il diametro medio del materiale inerte costituente il letto  $d_{\text{medio}} = 655\mu\text{m}$ , la temperatura di esercizio  $T = 850^\circ\text{C}$ ,  $U_{\text{mf}} = 0.15\text{m/s}$  ed  $U = 0.5\text{m/s}$ . Le particelle di combustibile alimentate sono comprese nel taglio fra  $4760 \div 6350\mu\text{m}$ . Le variabili monitorate durante le prove sperimentali sono state: la quantità di ceneri presenti nel letto dopo la conversione totale del carbonio e quella catturata con l'apparecchiatura di captazione del particolato fine elutriato. Sulla scorta delle informazioni sperimentali disponibili, è stato possibile valutare la distribuzione granulometrica delle ceneri primarie presenti originariamente nel combustibile, il loro diametro medio, il diametro medio delle fly ash e delle bottom ash. Quindi sono stati ricavati, per ogni combustibile utilizzato, diagrammi della distribuzione cumulativa dei diametri delle particelle e diagrammi che riportano la quantità di ceneri che vengono alimentate per MJ termico di energia prodotta.

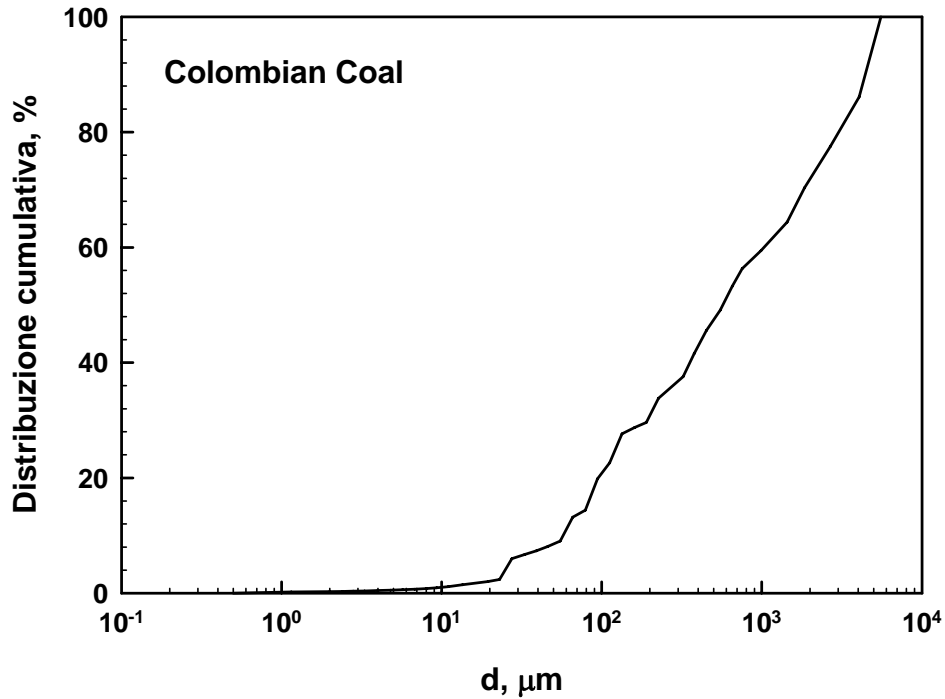
#### IV.1.1 Carbone Sudafricano



**Figura 6 - Distribuzione cumulativa della PAPS del Carbone Sudafricano**

La Fig. 6 riporta la distribuzione cumulativa della PAPS del Carbone Sudafricano, in funzione del diametro delle ceneri. L'analisi della figura mostra che il Carbone Sudafricano ha una marcata tendenza a dar luogo alla formazione di particolato fine, inerte, durante la sua conversione. Infatti l'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo carbone, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di 5 μm, le bottom ash di 540 μm ed infine il diametro medio totale è di 8 μm.

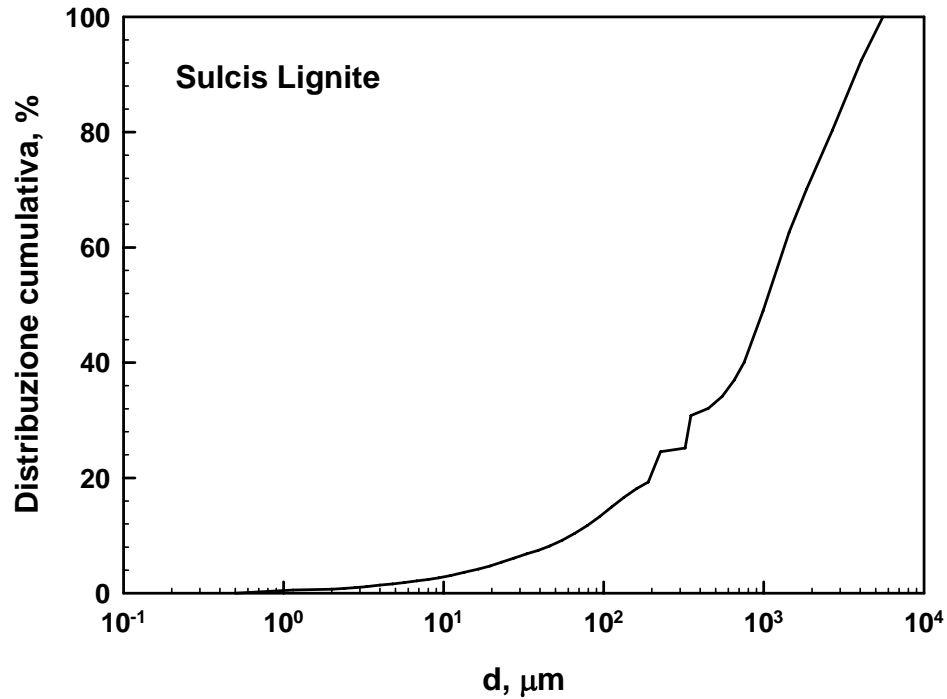
## IV.1.2 Carbone Colombiano



**Figura 7 - Distribuzione cumulativa della PAPSD del Carbone Colombiano**

La Fig. 7 riporta la distribuzione cumulativa della PAPSD del Carbone Colombiano, in funzione del diametro delle ceneri. L'analisi della figura mostra che il Carbone Colombiano dà luogo alla formazione di ceneri grossolane durante la sua conversione. Infatti l'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo carbone, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di  $35\mu\text{m}$ , le bottom ash di  $834\mu\text{m}$  ed infine il diametro medio totale è di  $108\mu\text{m}$ .

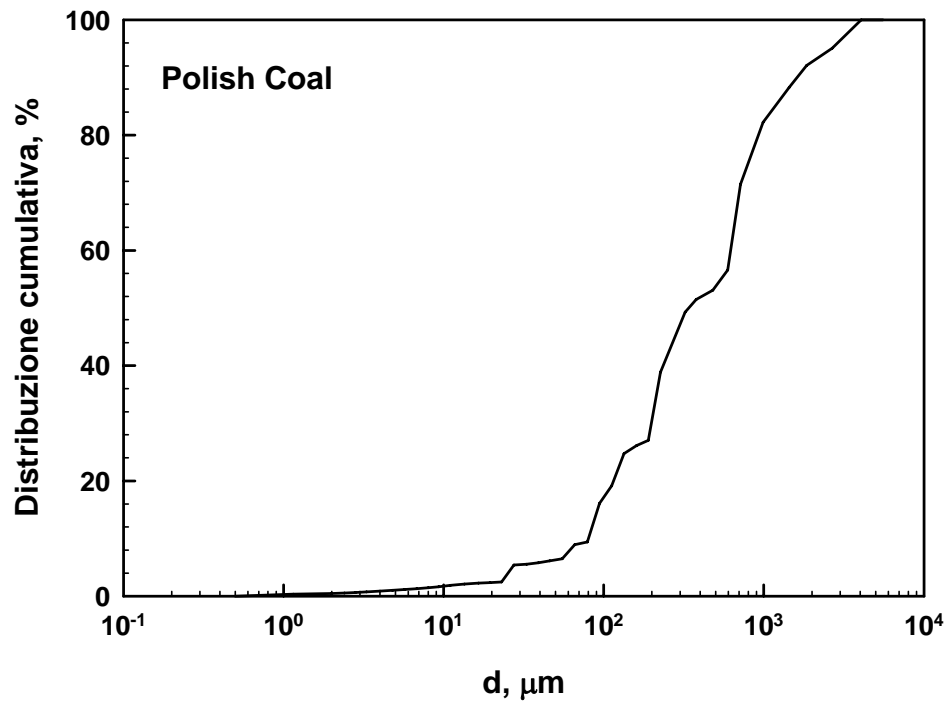
### IV.1.3 Lignite del Sulcis



**Figura 8 - Distribuzione cumulativa della PAFSD della Lignite del Sulcis**

La Fig. 8 riporta la distribuzione cumulativa della PAFSD della Lignite del Sulcis, in funzione del diametro delle ceneri. L'analisi della figura mostra che la Lignite del Sulcis ha una marcata tendenza a dar luogo alla formazione di ceneri grossolane durante la sua conversione. Infatti l'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo carbone, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di 16μm, le bottom ash di 903μm ed infine il diametro medio totale è di 73μm.

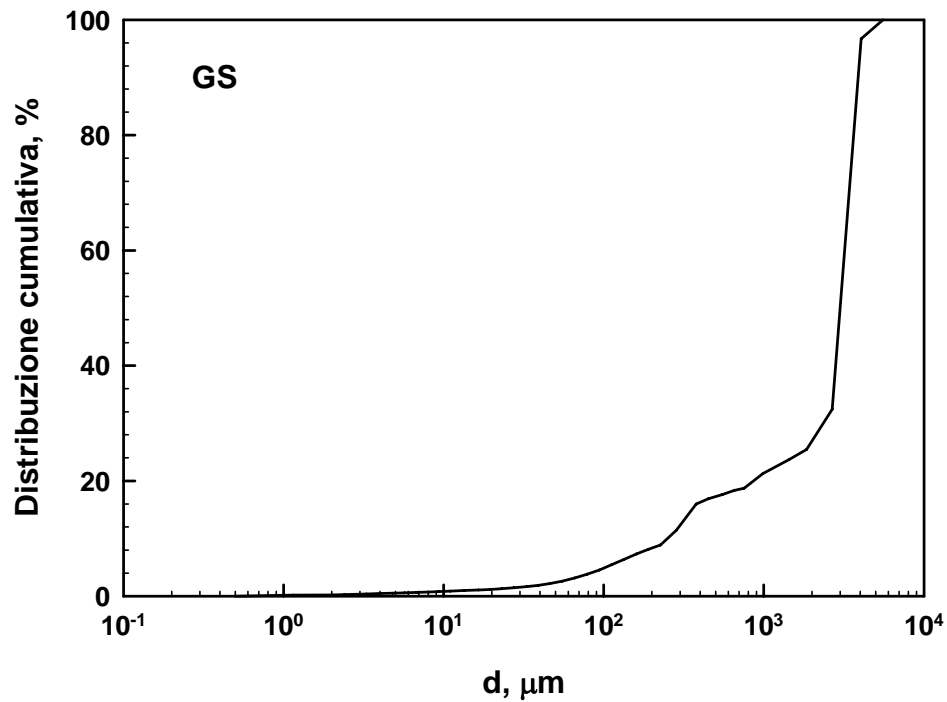
#### IV.1.4 Carbone Polacco



**Figura 9 - Distribuzione cumulativa della PAPSD del Carbone Polacco**

La Fig. 9 riporta la distribuzione cumulativa della PAPSD del Carbone Polacco, in funzione del diametro delle ceneri. L'analisi della figura mostra che il Carbone Polacco dà luogo alla formazione di ceneri mediamente grossolane durante la sua conversione. Infatti l'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo carbone, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di  $27\mu\text{m}$ , le bottom ash di  $514\mu\text{m}$  ed infine il diametro medio totale è di  $87\mu\text{m}$ .

#### IV.1.5 GS

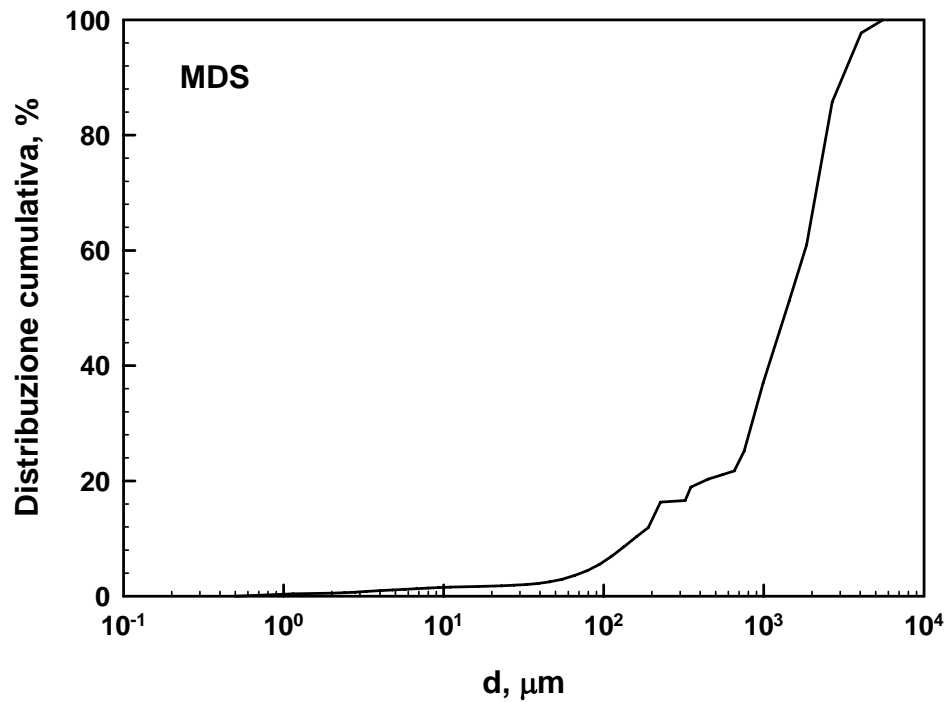


**Figura 10 - Distribuzione cumulativa della PAFSD del GS**

La Fig. 10 riporta la distribuzione cumulativa della PAFSD del GS, in funzione del diametro delle ceneri. L'analisi della figura mostra che il GS da luogo alla formazione di ceneri che tendono a conservare la dimensione originale delle particelle alimentate. Infatti l'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo combustibile, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di  $23\mu\text{m}$ , le bottom ash di  $1836\mu\text{m}$  ed infine il diametro medio totale è di  $213\mu\text{m}$ .



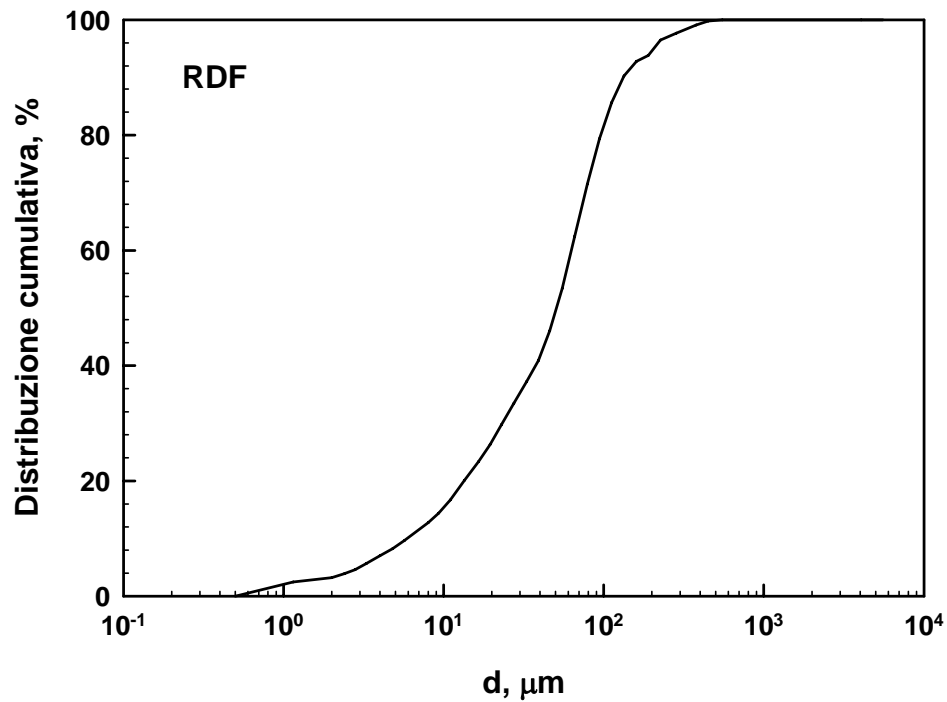
#### IV.1.6 MDS



**Figura 11 - Distribuzione cumulativa della PAPS del'MDS**

La Fig. 11 riporta la distribuzione cumulativa della PAPS del'MDS, in funzione del diametro delle ceneri. L'analisi della figura mostra che l'MDS, similmente al GS, dà luogo alla formazione di ceneri che tendono a conservare la dimensione originale delle particelle alimentate. Infatti l'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo combustibile, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di  $18\mu\text{m}$ , le bottom ash di  $1254\mu\text{m}$  ed infine il diametro medio totale è di  $120\mu\text{m}$ .

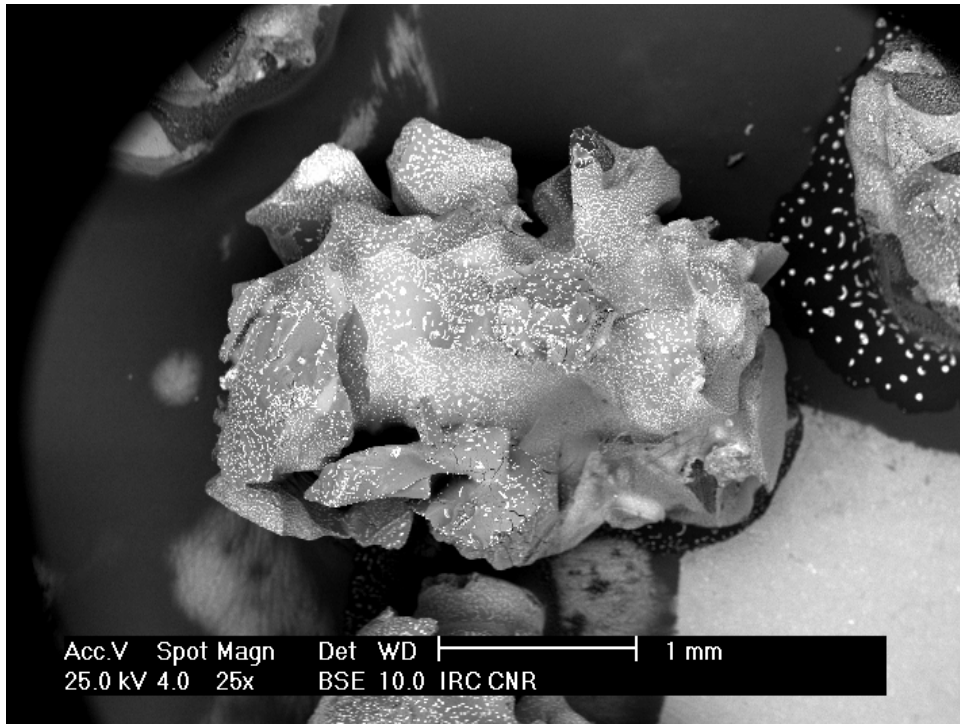
#### IV.1.7 RDF



**Figura 12 - Distribuzione cumulativa della PAPSDF dell'RDF**

La Fig. 12 riporta la distribuzione cumulativa della PAPSDF dell'RDF, in funzione del diametro delle ceneri. L'analisi della figura mostra che l'RDF dà luogo alla formazione di ceneri finissime, circa l'80% delle ceneri totali ha un diametro minore di 100 μm. Infatti l'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo combustibile, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di 14 μm, le bottom ash di 295 μm ed infine il diametro medio totale è di 15 μm.

#### IV.1.8 Sansa di olive esausta e gusci di pinoli



**Figura 13 - Immagine al SEM di un aggregato di ceneri di sansa esausta e materiale inerte del letto**

Nel caso delle biomasse testate, la procedura non si è rivelata idonea per la determinazione della PAPS: la presenza in questi materiali di una discreta concentrazione di sali basso-fondenti ha causato la formazione di aggregati quarzo-sali fusi. La figura 13, riporta una fotografia al SEM di un aggregato nel quale le particelle di quarzo del letto risultano immerse in una matrice continua di ceneri fuse.

## IV.2 Discussione

Il protocollo utilizzato per la caratterizzazione della PAPS si è dimostrato essere adeguato ed accurato per i quattro carboni e i tre combustibili alternativi. La Tab. 3 e le Fig. 14 e 15 riportano un riepilogo dei risultati ottenuti. L'applicazione del protocollo alle biomasse non ha fornito risultati soddisfacenti. Infatti, nonostante il limitato contenuto di ceneri di questi combustibili, l'estesa formazione di agglomerati costituiti da letto-ceneri, Fig. 13, altera completamente la distribuzione granulometrica delle ceneri rilasciate. Nella Tab. 3 sono riportate le quantità ed i diametri medi delle ceneri raccolte allo scarico del combustore e quelle raccolte nel letto.

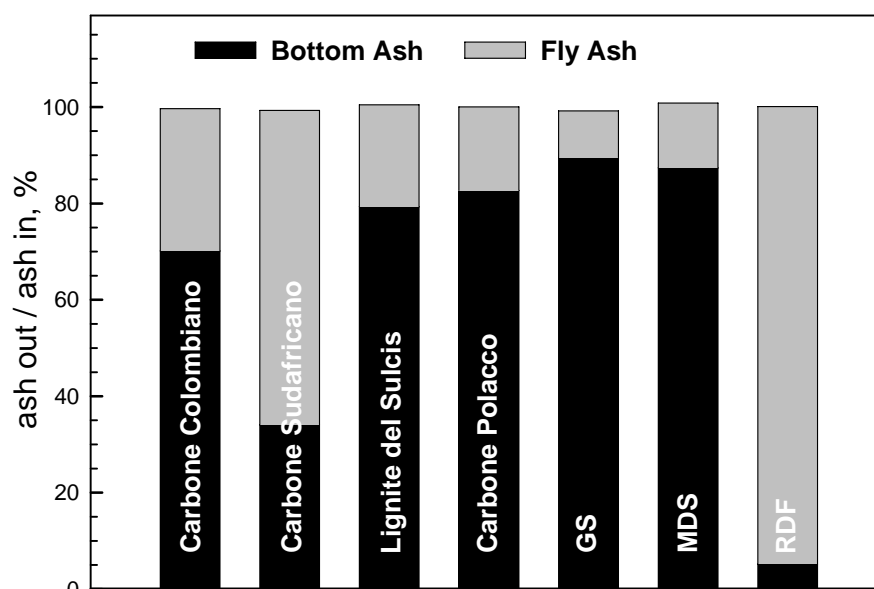
**Tab. 3.** Riepilogo dei risultati sperimentali per kg di combustibile alimentato.

Combustibile	Carbone Colombiano	Carbone Sudafricano	Lignite del Sulcis	Carbone Polacco	GS	MDS	RDF
Ceneri alimentate, g	47.0	128.9	139.7	59	399.7	345	111
Fly ash, g	13.4	84.1	29.5	15.4	38.8	45.0	105.5
Bottom ash, g	31.8	44.0	110.8	41.6	357.8	296.7	5.8
SMD* delle fly ash, $\mu\text{m}$	35	5	16	27	23	18	14
SMD* delle bottom ash, $\mu\text{m}$	834	540	903	514	1836	1254	295
SMD* di tutte le ceneri, $\mu\text{m}$	108	8	73	87	213	120	15

\*) SMD: Diametro medio di Sauter.

La Fig. 14 riporta le quantità di fly ash e bottom ash divise per il contenuto totale di ceneri alimentate. Il carbone Colombiano, Polacco e la Lignite del Sulcis hanno circa la stessa frazione di bottom ash ( $d_p > 200\mu\text{m}$ ):  $\cong 70\%$ ,  $\cong 85\%$  and  $\cong 78\%$ , rispettivamente. Molto minore è il contenuto di bottom ash del Carbone Sudafricano  $\cong 34\%$ . Sia l'MDS che il GS, danno luogo ad una limitata formazione di ceneri primarie fini, mentre una

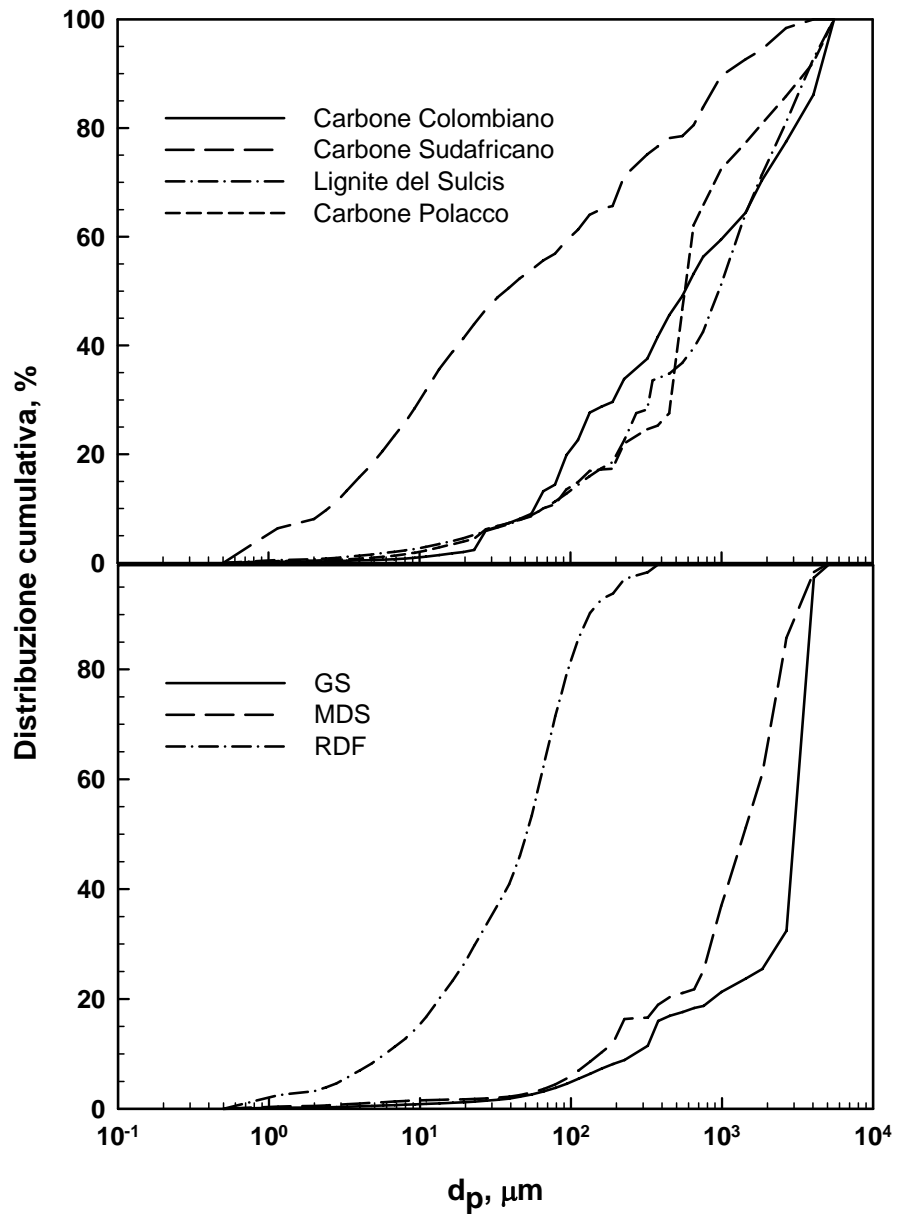
grossa frazione ha dimensioni paragonabili a quelle del combustibile di partenza. Infine l'RDF ha una frazione molto grossa di particelle fini  $\cong 90\%$  ed una frazione trascurabile di particelle grossolane. Infine si può notare che il bilancio di massa sulle ceneri è chiuso con eccellente accuratezza, infatti le differenze fra la somma delle bottom+fly ash e le ceneri totalmente alimentate sono minori di circa  $\pm 1\%$ , per qualsiasi combustibile alimentato.



**Figura 14 - Frazioni di fly ash e bottom ash divise per il contenuto totale di ceneri alimentate**

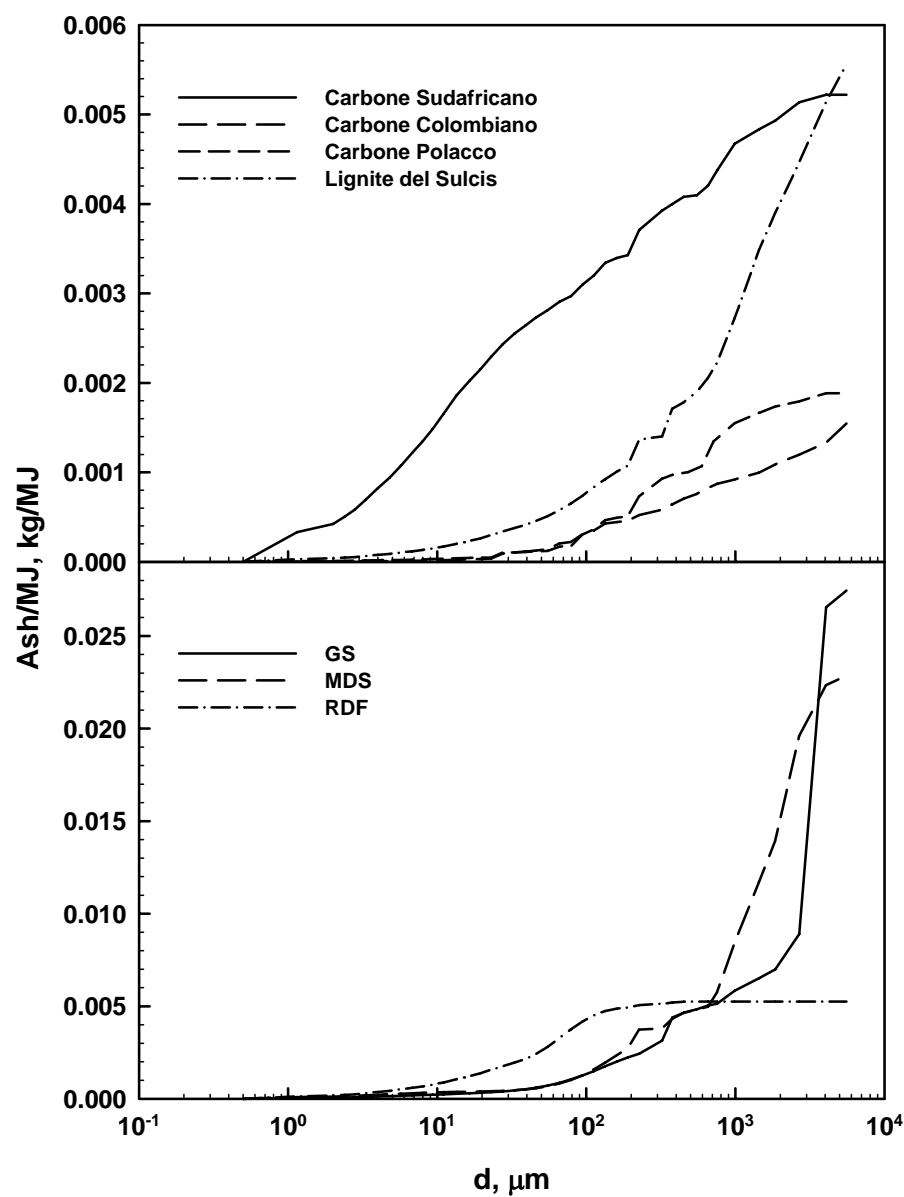
La Fig. 15 riporta un confronto fra le PAPSD misurate per i quattro carboni ed i tre combustibili alternativi. Dalla figura si deduce che la formazione di particelle fini è significativa quando si utilizzano il Carbone Sudafricano e l'RDF, mentre è piuttosto limitata con gli altri combustibili. Infatti, le particelle con dimensioni minori di  $50\mu\text{m}$  (tipico diametro di cut-off di un ciclone) sono circa il 50-60% di tutte le ceneri per il

Carbone Sudafricano e l'RDF, mentre sono solamente circa il 10% per tutti gli altri combustibili. Inoltre, il Carbone Sudafricano e l'RDF rilasciano una significativa frazione di particelle microniche e sub microniche.



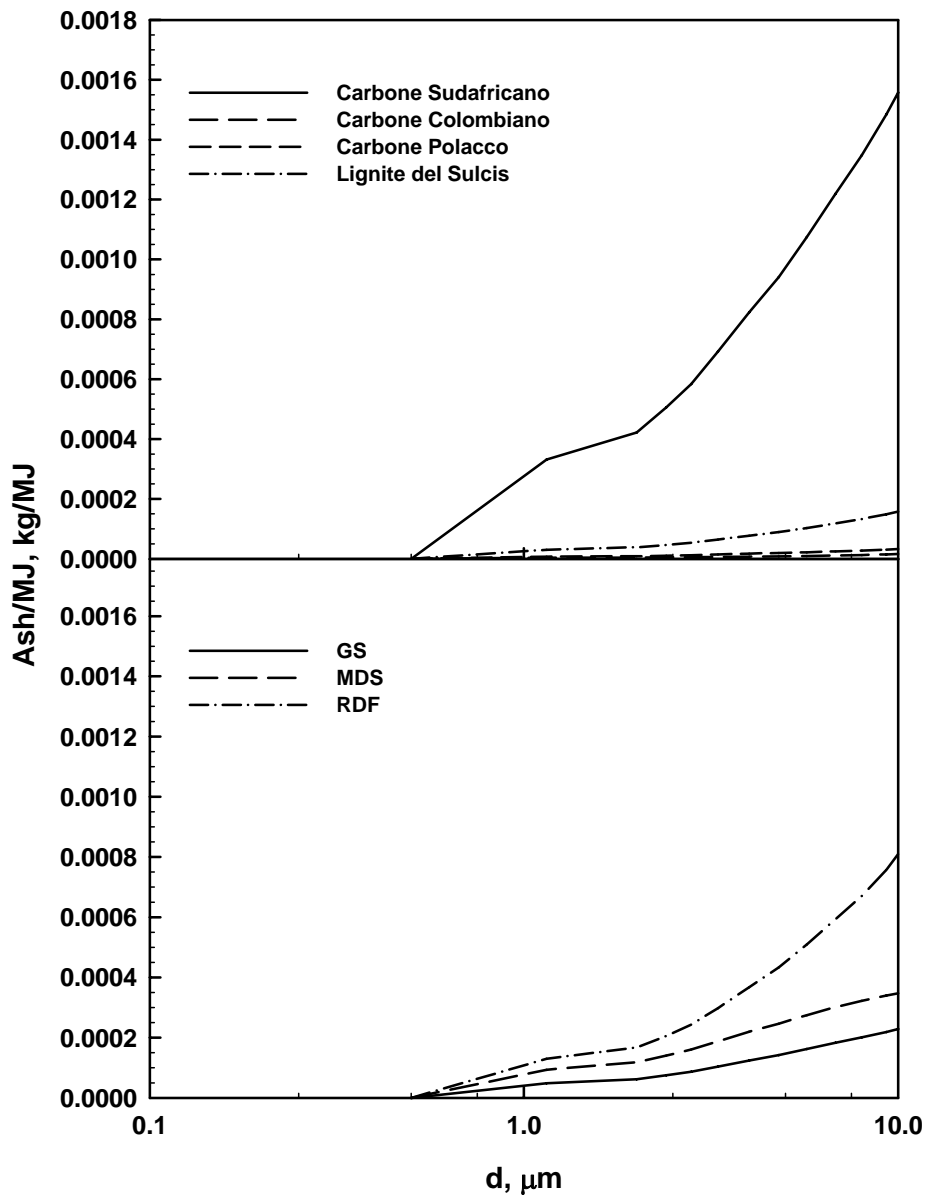
**Figura 15 - Riepilogo delle distribuzioni cumulative delle PAPSD dei combustibili testati**

Per quanto riguarda le particelle grossolane, con dimensioni maggiori di 500 $\mu\text{m}$  (dimensione caratteristica delle ceneri circolanti in un CFBC), sono circa il 20% per il Carbone Sudafricano, 50% per i carboni Colombiano e Polacco, 65% per la Lignite del Sulcis e circa l'80% per il GS e l'MDS. Nel caso dell'RDF, tutte le particelle hanno un diametro inferiore ai 500 $\mu\text{m}$ .



**Figura 16 - Distribuzione cumulativa per MJ di LHV**

I dati della PAPS D possono essere elaborati per ottenere dei risultati orientati ad applicazioni pratiche, come mostrato in Fig. 16. In questa figura sono riportate le distribuzioni cumulative delle ceneri dei vari combustibili testati per 1MJ di potere calorifico inferiore di ogni combustibile,  $M(d_p)$ , definite in modo che presi due diametri



**Figura 17 - Distribuzione cumulative per MJ di LHV per particelle di dimensioni inferiori a  $10\mu\text{m}$**



$d_i > d_j$ ,  $M(d_i)-M(d_j)$ , rappresenta la massa di particelle comprese nell'intervallo  $[d_j, d_i]$  per unità di MJ di LHV del combustibile. I diagrammi della Fig. 16 consentono un confronto diretto tra combustibili diversi sulla base di una pari quantità di calore generata. In definitiva, la quantità di ceneri in ingresso ad un combustore può essere calcolata moltiplicando i dati della Fig. 16 per la quantità di calore generata per unità di sezione del combustore.

Se della Fig. 16 si considerano solo le particelle con diametri inferiori a 10 micron, si possono valutare le quantità limite teoriche di particolato fine e di dimensioni microniche rilasciate durante una combustione “completa” dei materiali investigati, Fig. 17.

La Tab. 4 riporta le quantità di ceneri, per 1MJ termico, che possono essere rilasciate dai combustibili a seguito della loro conversione totale.

**Tab. 4.** Ceneri alimentate per MJ termico.

Combustibile	Carbone Colombiano	Carbone Sudafricano	Lignite del Sulcis	Carbone Polacco	GS	MDS	RDF
Ceneri per MJ, g	1.5	5.0	5.2	1.9	25.3	22.8	5.0
Ceneri $\leq 10\mu\text{m}$ , g	0.0178	1.6534	0.1701	0.0353	0.2414	0.3574	0.8778
Ceneri $\leq 2.5\mu\text{m}$ , g	0.0046	0.5058	0.0462	0.0104	0.0748	0.1401	0.2056

Dall'analisi della tabella risulta che se avvenisse una conversione totale, cioè per un tempo di permanenza infinito del combustibile nel combustore, le differenze tra i carboni tradizionali ed i combustibili alternativi sarebbe minima, per quello che riguarda la produzione di particolato fine. Inoltre, nel caso del Carbone Sudafricano, risulta che quest'ultimo genererebbe una quantità di fini di un ordine di grandezza

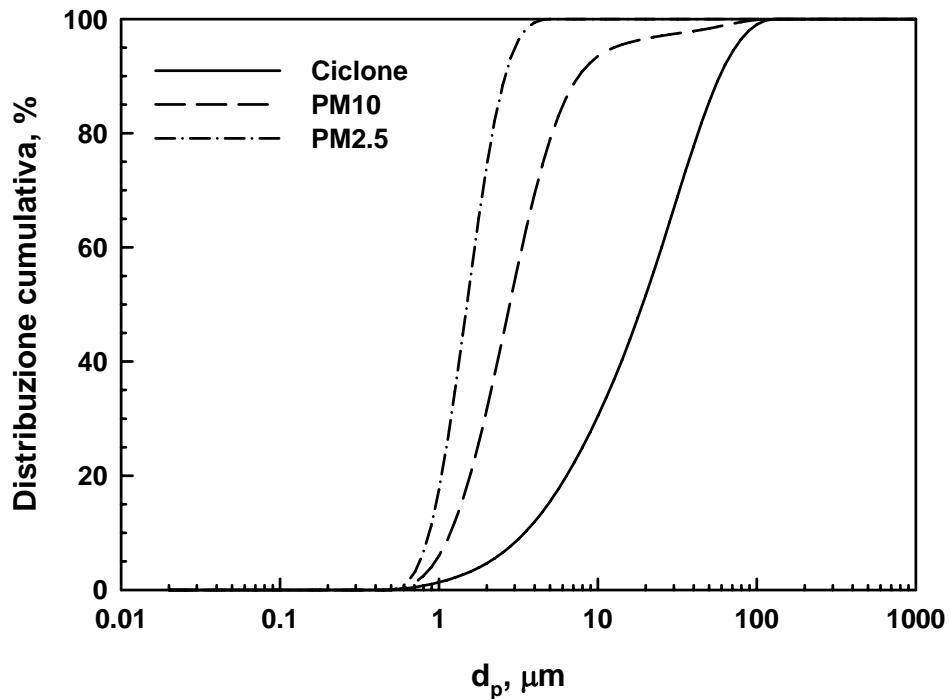
superiore rispetto agli altri carboni e maggiore anche rispetto al GS all'MDS ed all'RDF. Nella realtà bisogna considerare anche la reattività dei singoli materiali. Da questo punto di vista, i dati di letteratura confermano che sicuramente il GS, l'MDS e l'RDF, sono più reattivi di un carbone tradizionale. Quindi si può ragionevolmente pensare che i dati di produzione di particolato fine riportati nella Tab. 4, possono essere aderenti alla realtà nel caso dei tre combustibili non tradizionali, mentre nel caso dei quattro carboni rappresentano una situazione limite in pratica non raggiungibile. Infatti si può immaginare che durante la sua conversione una particella di carbone sudafricano subisce una conseguente diminuzione del suo diametro fino al punto in cui viene elutriata senza che il particolato inerte micronico e sub-micronico presente nella struttura della particella venga rilasciato a livello di singole particelle fini.

# **CAPITOLO V – Risultati sperimentali relativi alla combustione stazionaria di combustibili solidi**

## **V.1 Risultati sperimentali**

L'attività sperimentale ha riguardato prove di combustione stazionaria di un carbone, una lignite, due combustibili derivati dai rifiuti ed una biomassa. La sperimentazione è stata condotta mantenendo costanti, a valori prefissati, il diametro medio del materiale inerte costituente il letto  $d_{\text{medio}} = 360\mu\text{m}$ , la temperatura di esercizio  $T = 850^\circ\text{C}$ , la velocità di fluidizzazione  $U = 0.5\text{m/s}$  e la concentrazione di ossigeno nei gas di scarico  $\text{O}_2=5\%$  in volume. Il taglio granulometrico del combustibile alimentato è stato mantenuto nel range  $2000 \div 3000\mu\text{m}$ , tranne per la Lignite del Sulcis, che è stata alimentata nel taglio  $0 \div 1000\mu\text{m}$ . Le variabili monitorate durante le prove sperimentali sono state: la quantità di ceneri elutriate a regime e le concentrazioni dei gas allo scarico. Sulla scorta delle informazioni sperimentali disponibili, è stato possibile valutare la distribuzione granulometrica delle ceneri elutriate, il loro diametro medio, il tenore di carbonio, l'efficienza di combustione, le concentrazioni dei metalli nelle ceneri volanti emesse allo scarico. Quindi sono stati ricavati, per ogni combustibile utilizzato, diagrammi della distribuzione cumulativa dei diametri delle particelle, diagrammi che riportano la quantità di ceneri che vengono elutriate per MJ termico di energia prodotta, la ripartizione dei metalli nei vari tagli granulometrici delle ceneri raccolte, il confronto delle concentrazioni dei metalli pesanti emessi allo scarico con i limiti imposti dalla legge e le distribuzioni granulometriche delle nanoparticelle emesse allo scarico.

### V.1.1 Carbone Sudafricano

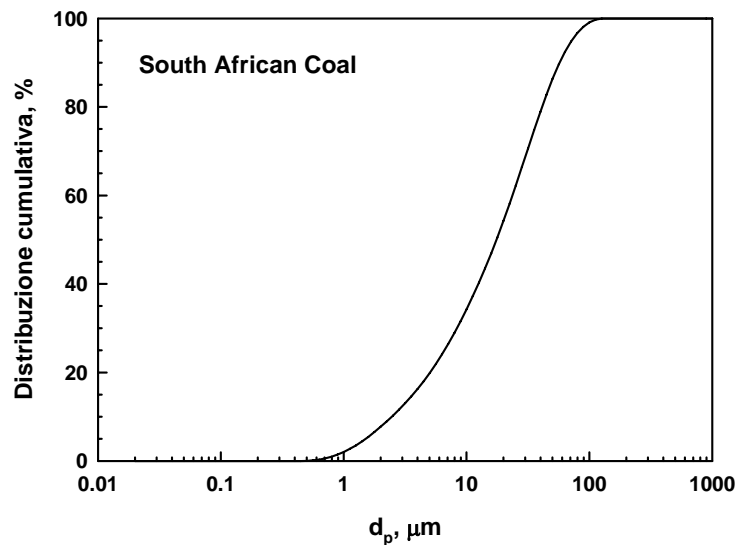


**Figura 18 - Distribuzioni cumulative delle ceneri del primo ciclone, PM10 e PM2.5 emesse allo scarico durante la combustione stazionaria del Carbone Sudafricano**

La Fig. 18 riporta le distribuzioni cumulative delle ceneri raccolte nel primo ciclone, nel PM10 e nel PM2.5. L'analisi dei dati sperimentali ha mostrato, nelle condizioni sperimentali adottate, che il diametro medio delle ceneri raccolte nel primo ciclone è di 8.08 $\mu\text{m}$ , nel PM10 è di 2.3 $\mu\text{m}$ , mentre le ceneri raccolte nel ciclone PM2.5 hanno un diametro medio pari a 1.38 $\mu\text{m}$ .

Poiché il campionamento delle ceneri è stato fatto mettendo in serie i vari cicloni, tenendo presente che anche il primo ciclone riesce a catturare un'aliquota di particolato fine, la distribuzione cumulativa reale di tutte le fly ash emesse allo scarico durante la prova di combustione stazionaria del Carbone Sudafricano si ottiene

sommando le distribuzioni cumulative ottenute con i vari dispositivi di cattura, pesandole sulla quantità di ceneri raccolta in ognuno di loro. La Fig. 19 riporta la distribuzione cumulativa totale delle ceneri volanti per il carbone Sudafricano. L'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo carbone, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di  $6.98\mu\text{m}$ .

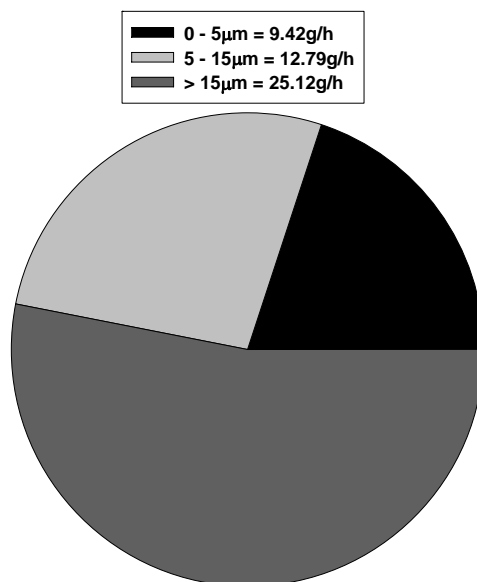


**Figura 19 - Distribuzione cumulativa totale delle ceneri emesse allo scarico durante la combustione stazionaria del Carbone Sudafricano**

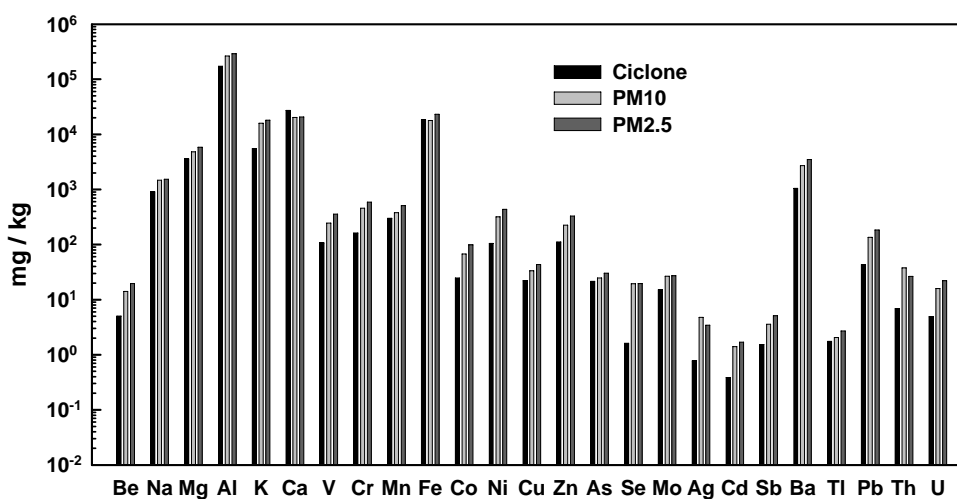
Dalla distribuzione cumulativa mostrata in Fig. 19 si può risalire alla quantità di ceneri volanti, espresse come PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> e restanti, emesse durante la prova di combustione del Carbone Sudafricano, come mostrato in Fig 20. Si è scelto di includere nelle PM<sub>2.5</sub> le fly ash comprese nell'intervallo granulometrico  $0 \div 5\mu\text{m}$ , per le PM<sub>10</sub> quelle comprese nell'intervallo  $5 \div 15\mu\text{m}$  ed infine le restanti da  $15\mu\text{m}$  fino alla massima dimensione elutriata, nelle condizioni operative adottate.

La Fig. 21 mostra la ripartizione dei metalli nei vari tagli granulometrici delle ceneri raccolte allo scarico del reattore. I dati sperimentali mostrano che si ha un

arricchimento della concentrazione dei metalli nelle frazioni granulometriche più piccole.

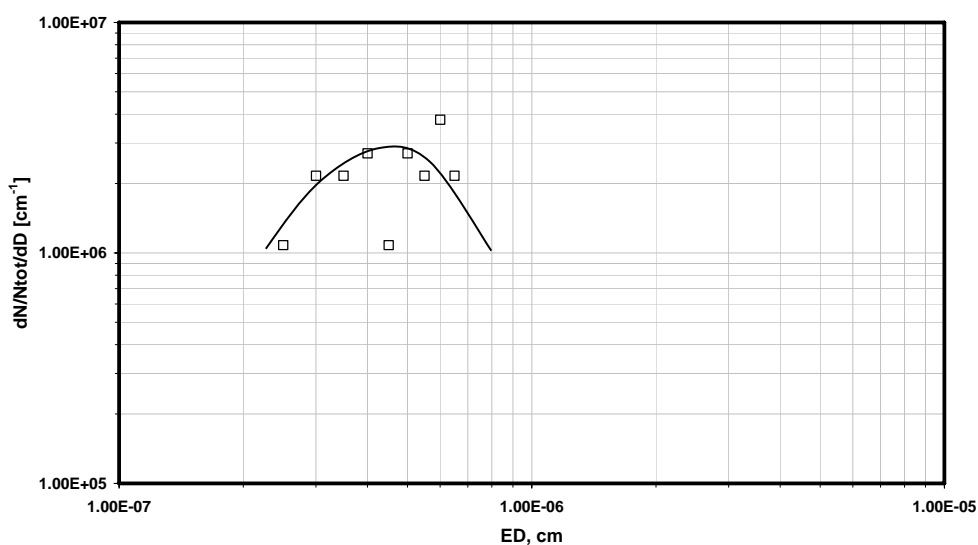


**Figura 20 – Portate di fly ash emesse nelle varie frazioni granulometriche durante la combustione del Carbone Sudafricano**

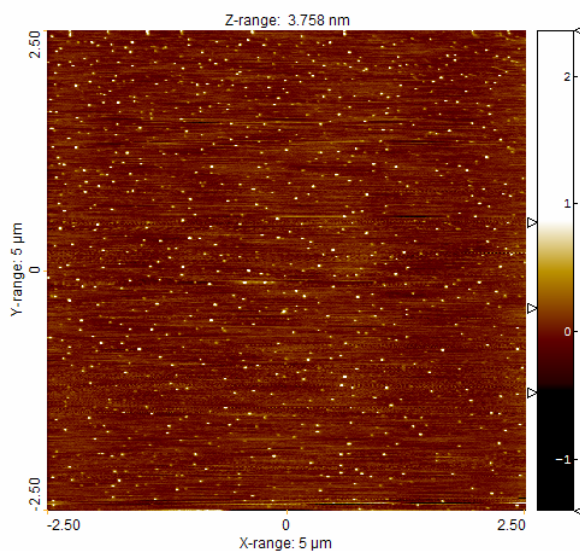


**Figura 21 - Concentrazione dei metalli nelle ceneri raccolte al primo ciclone, ai cicloni PM10 e PM2.5 durante la combustione stazionaria del Carbone Sudafricano**

Nella Fig. 22 è riportata la distribuzione granulomerica delle nanoparticelle emesse allo scarico durante la combustione stazionaria del Carbone Sudafricano. La figura mostra che la distribuzione è molto stretta in un intervallo granulometrico che va dai 2 ai 7nm. Tale informazione è anche osservabile dall'immagine all'AFM, mostrata nella Fig. 23.

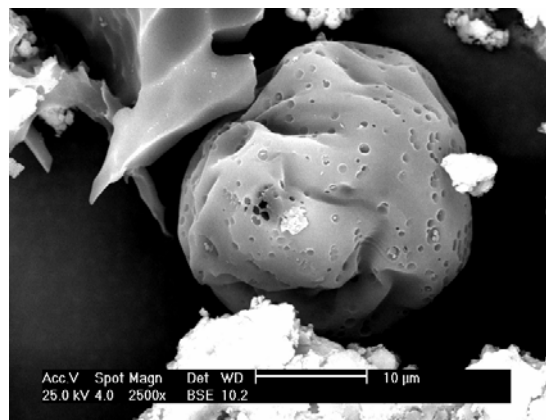


**Figura 22 – Distribuzione granulometrica ottenuta dall'analisi all'AFM delle particelle campionate alla cappa durante la combustione del Carbone Sudafricano**



**Figura 23 – Immagine all'AFM delle nanoparticelle raccolte durante la combustione del Carbone Sudafricano**

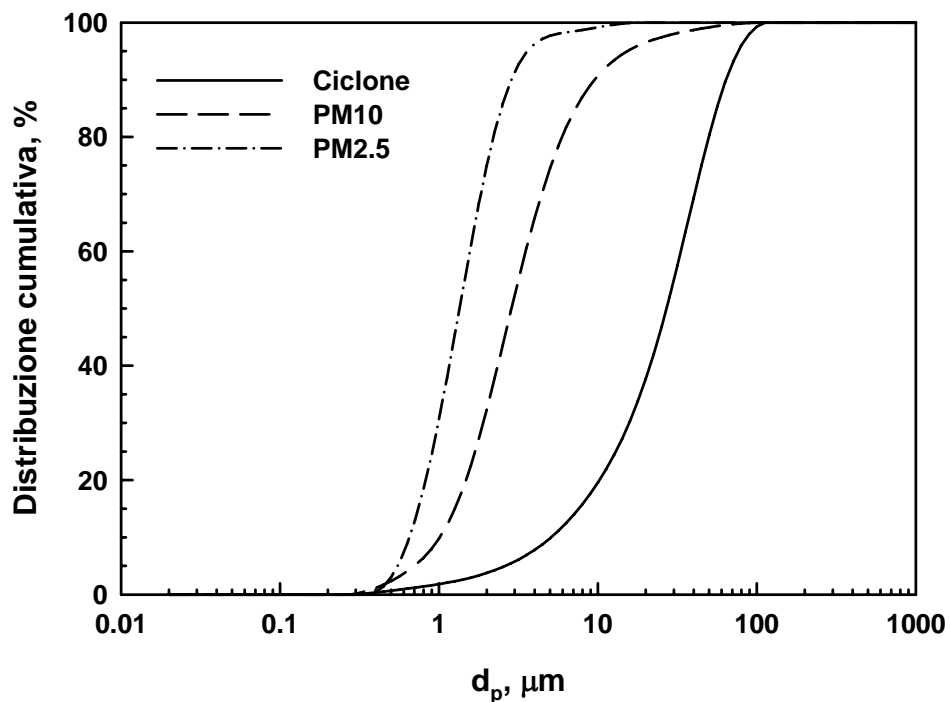
L'analisi al SEM-EDX delle fly ash raccolte al primo ciclone mostra che, come ci si può aspettare, le ceneri del Carbone Sudafricano sono costituite principalmente da silicio e alluminio. Sono inoltre presenti ferro, titanio, sodio magnesio, potassio, calcio e zolfo, questi ultimi tre probabilmente legati a formare solfati. Infine la figura 24 mostra l'immagine al SEM di una particella di carbonio presente nelle ceneri analizzate, a conferma del fatto che nelle ceneri volanti del Carbone Sudafricano è stato riscontrato un tenore di carbonio incombusto di circa il 20% in peso.



**Figura 24 – Immagine al SEM di una particella di carbonio presente nelle ceneri volanti del Carbone Sudafricano**



## V.1.2 Lignite del Sulcis

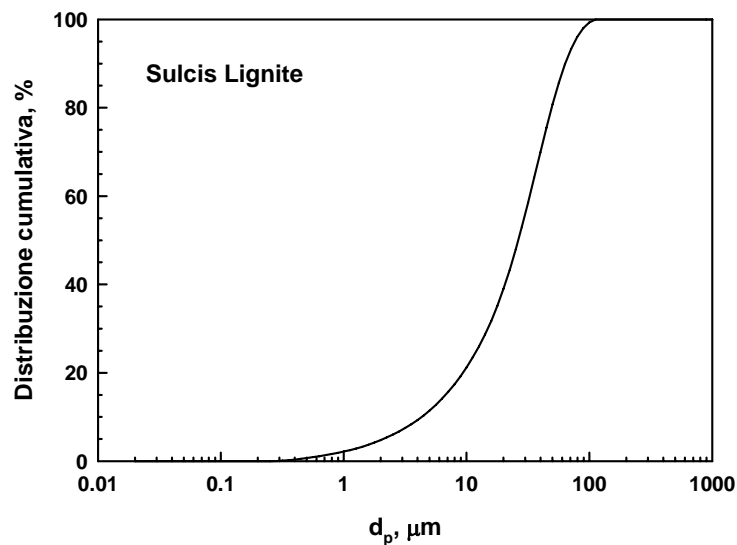


**Figura 25 - Distribuzioni cumulative delle ceneri del primo ciclone, PM10 e PM2.5 emesse allo scarico durante la combustione stazionaria della Lignite del Sulcis**

La Fig. 25 riporta le distribuzioni cumulative delle ceneri raccolte nel primo ciclone, nel PM10 e nel PM2.5. L'analisi dei dati sperimentali ha mostrato, nelle condizioni sperimentali adottate, che il diametro medio delle ceneri raccolte nel primo ciclone è di 9.2 $\mu\text{m}$ , nel PM10 è di 2.06 $\mu\text{m}$ , mentre le ceneri raccolte nel ciclone PM2.5 hanno un diametro medio pari a 1.17 $\mu\text{m}$ .

Poiché il campionamento delle ceneri è stato fatto mettendo in serie i vari cicloni, tenendo presente che anche il primo ciclone riesce a catturare un'aliquota di particolato fine, la distribuzione cumulativa reale di tutte le fly ash emesse allo scarico durante la prova di combustione stazionaria della Lignite del Sulcis si ottiene

sommando le distribuzioni cumulative ottenute con i vari dispositivi di cattura, pesandole sulla quantità di ceneri raccolta in ognuno di loro. La Fig. 26 riporta la distribuzione cumulativa totale delle ceneri volanti per la Lignite del Sulcis. L'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo carbone, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di  $8.81\mu\text{m}$ .

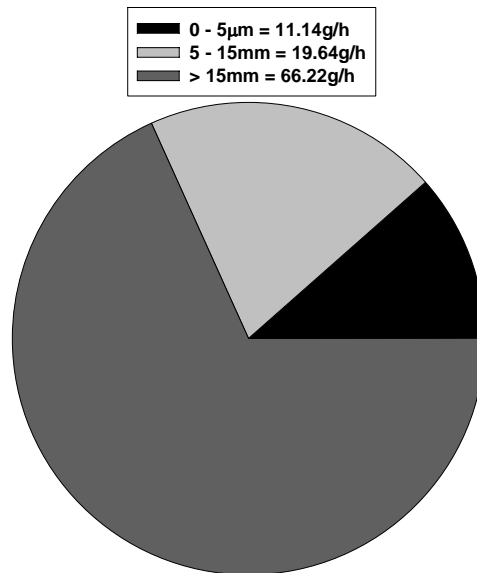


**Figura 26 - Distribuzione cumulativa totale delle ceneri emesse allo scarico durante la combustione stazionaria della Lignite del Sulcis**

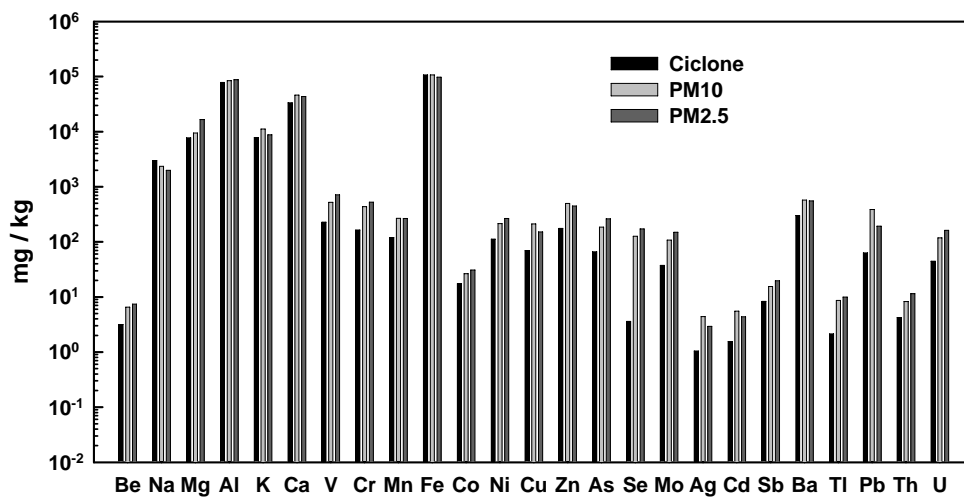
Dalla distribuzione cumulativa mostrata in Fig. 26, si può risalire alla quantità di ceneri volanti, espresse come PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> e restanti, emesse durante la prova di combustione della Lignite del Sulcis, come mostrato in Fig 27. Si è scelto di includere nelle PM<sub>2.5</sub> le fly ash comprese nell'intervallo granulometrico  $0 \div 5\mu\text{m}$ , per le PM<sub>10</sub> quelle comprese nell'intervallo  $5 \div 15\mu\text{m}$  ed infine le restanti da  $15\mu\text{m}$  fino alla massima dimensione elutriata, nelle condizioni operative adottate.

La Fig. 28 mostra la ripartizione dei metalli nei vari tagli granulometrici delle ceneri raccolte allo scarico del reattore. I dati sperimentali mostrano che si ha un

arricchimento della concentrazione dei metalli nelle frazioni granulometriche più piccole.

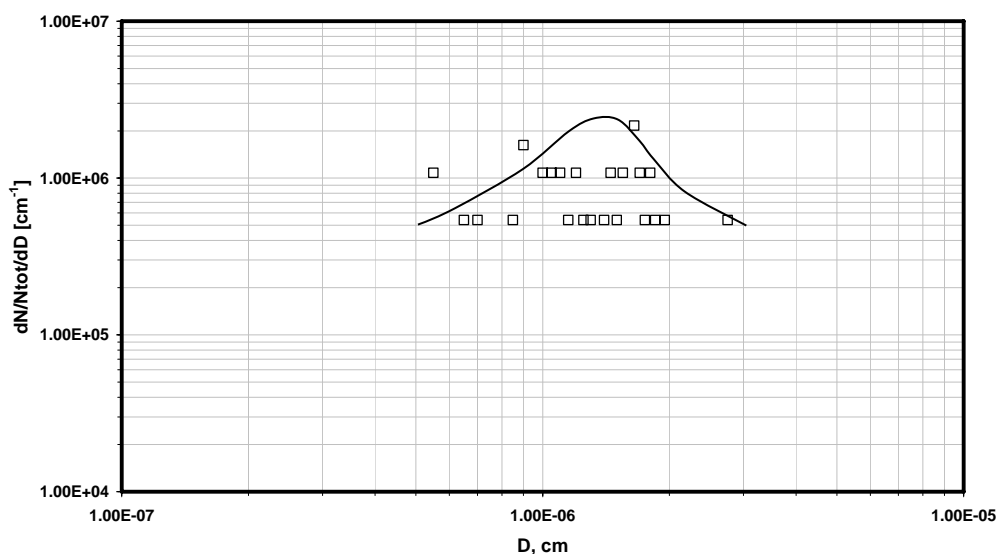


**Figura 27 - Portate di fly ash emesse nelle varie frazioni granulometriche durante la combustione della lignite del Sulcis**

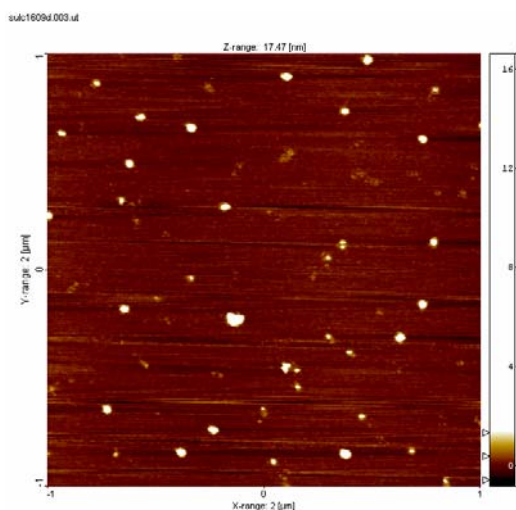


**Figura 28 - Concentrazione dei metalli nelle ceneri raccolte al primo ciclone, ai cicloni PM10 e PM2.5 durante la combustione stazionaria della Lignite del Sulcis**

Nella Fig. 29 è riportata la distribuzione granulometrica delle nanoparticelle emesse allo scarico durante la combustione stazionaria della Lignite del Sulcis. La figura mostra che la distribuzione presenta molte modalità in un intervallo granulometrico che va dai 5 ai 28nm. Tale informazione è anche osservabile dall'immagine all'AFM, mostrata nella Fig. 30.

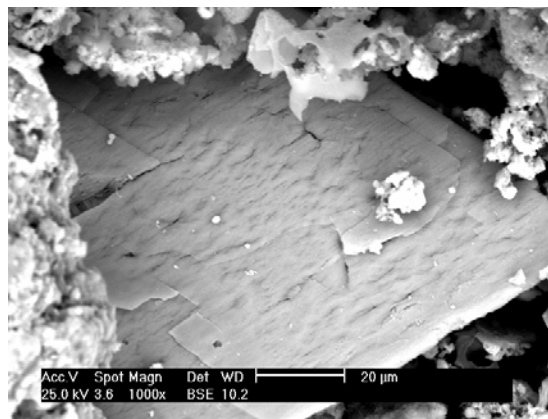


**Figura 29 - Distribuzione granulometrica ottenuta dall'analisi all'AFM delle particelle campionate alla cappa durante la combustione della Lignite del Sulcis**

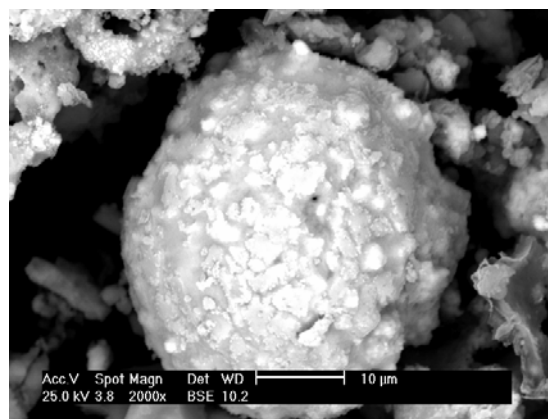


**Figura 30 - Immagine all'AFM delle nanoparticelle raccolte durante la combustione della Lignite del Sulcis**

L'analisi al SEM-EDX delle fly ash raccolte al primo ciclone mostra che le ceneri della Lignite del Sulcis sono costituite principalmente da silicio, ferro e alluminio, per cui si ha il tipico colore rossiccio delle ceneri. Sono inoltre presenti titanio, sodio magnesio, potassio, calcio e zolfo, questi ultimi tre probabilmente legati a formare solfati, a causa della grossa concentrazione di partenza di zolfo nel combustibile tal quale. Infine la figura 31 mostra l'immagine al SEM di una particella di solfato di calcio presente nelle ceneri analizzate, mentre nella figura 32 è mostrata una particella di ferro.

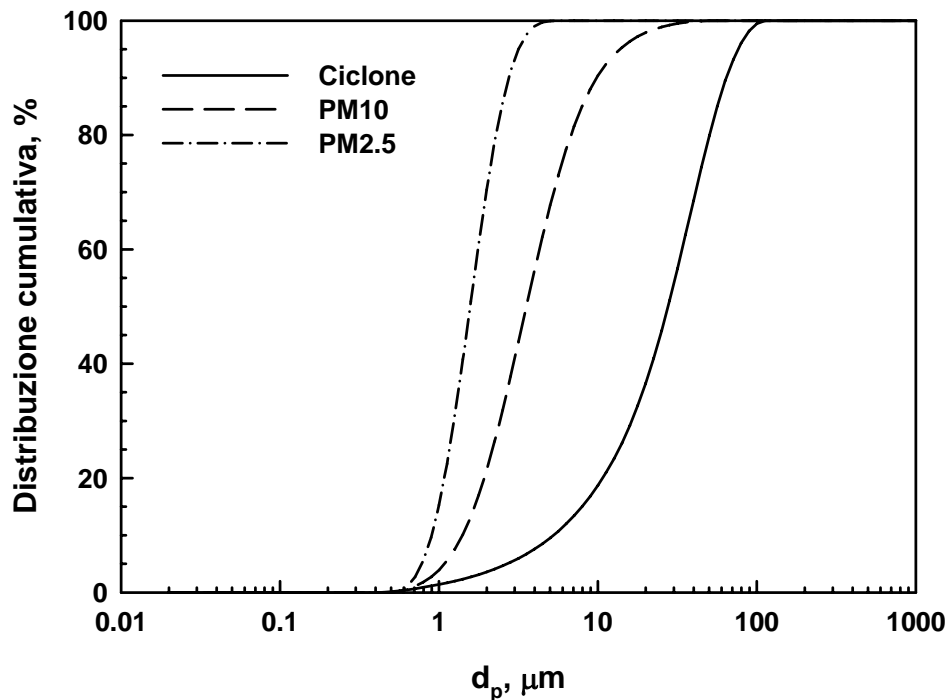


**Figura 31 - Immagine al SEM di una particella di solfato di calcio presente nelle ceneri volanti della Lignite del Sulcis**



**Figura 32 - Immagine al SEM di una particella di ferro presente nelle ceneri volanti della Lignite del Sulcis**

### V.1.3 GS

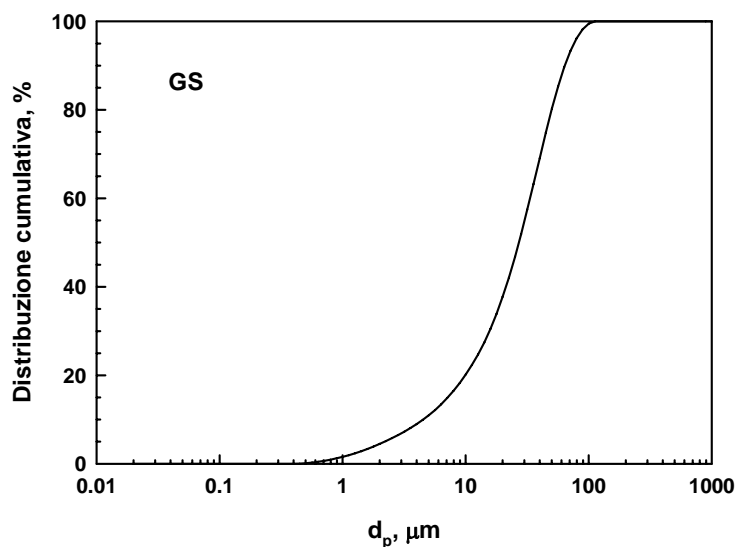


**Figura 33 - Distribuzioni cumulative delle ceneri del primo ciclone, PM10 e PM2.5 emesse allo scarico durante la combustione stazionaria del GS**

La Fig. 33 riporta le distribuzioni cumulative delle ceneri raccolte nel primo ciclone, nel PM10 e nel PM2.5. L'analisi dei dati sperimentali ha mostrato, nelle condizioni sperimentali adottate, che il diametro medio delle ceneri raccolte nel primo ciclone è di  $10.4\mu\text{m}$ , nel PM10 è di  $2.78\mu\text{m}$ , mentre le ceneri raccolte nel ciclone PM2.5 hanno un diametro medio pari a  $1.44\mu\text{m}$ .

Poiché il campionamento delle ceneri è stato fatto mettendo in serie i vari cicloni, tenendo presente che anche il primo ciclone riesce a catturare un'aliquota di particolato fine, la distribuzione cumulativa reale di tutte le fly ash emesse allo scarico durante la prova di combustione stazionaria del GS si ottiene sommando le distribuzioni

cumulative ottenute con i vari dispositivi di cattura, pesandole sulla quantità di ceneri raccolta in ognuno di loro. La Fig. 34 riporta la distribuzione cumulativa totale delle ceneri volanti per il GS. L'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo combustibile, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di  $10.1\mu\text{m}$ .

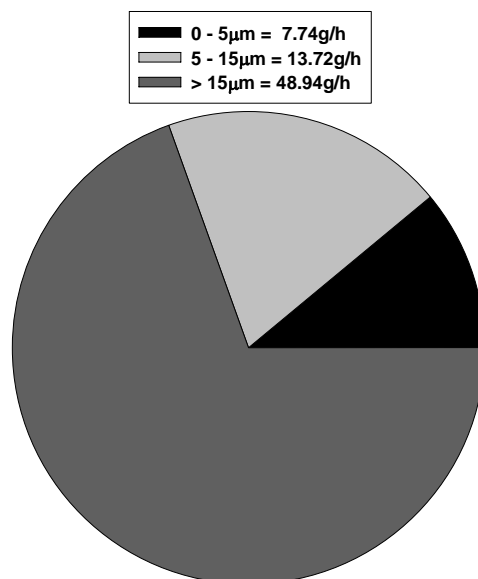


**Figura 34 - Distribuzione cumulativa totale delle ceneri emesse allo scarico durante la combustione stazionaria del GS**

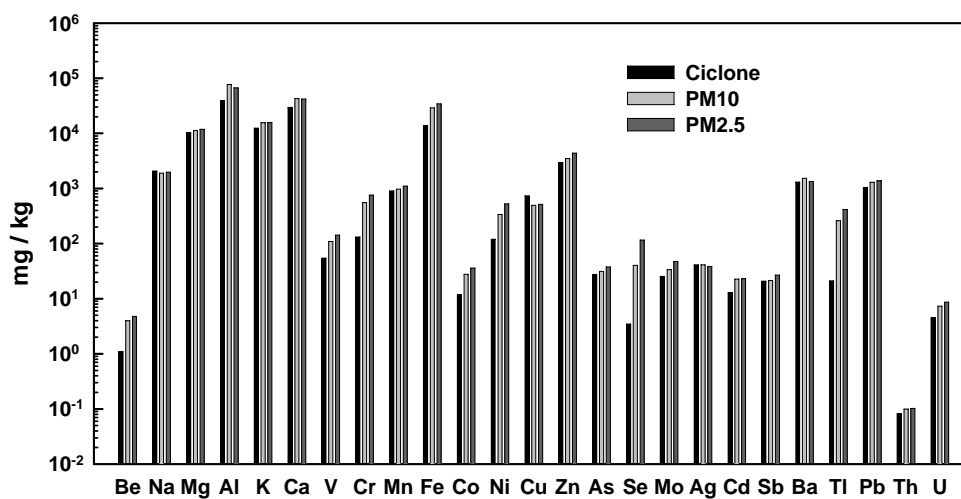
Dalla distribuzione cumulativa mostrata in Fig. 34, si può risalire alla quantità di ceneri volanti, espresse come PM2.5, PM10 e restanti, emesse durante la prova di combustione del GS, come mostrato in Fig 35. Si è scelto di includere nelle PM2.5 le fly ash comprese nell'intervallo granulometrico  $0 \div 5\mu\text{m}$ , per le PM10 quelle comprese nell'intervallo  $5 \div 15\mu\text{m}$  ed infine le restanti da  $15\mu\text{m}$  fino alla massima dimensione elutriata, nelle condizioni operative adottate.

La Fig. 36 mostra la ripartizione dei metalli nei vari tagli granulometrici delle ceneri raccolte allo scarico del reattore. I dati sperimentali mostrano che si ha un

arricchimento della concentrazione dei metalli nelle frazioni granulometriche più piccole.



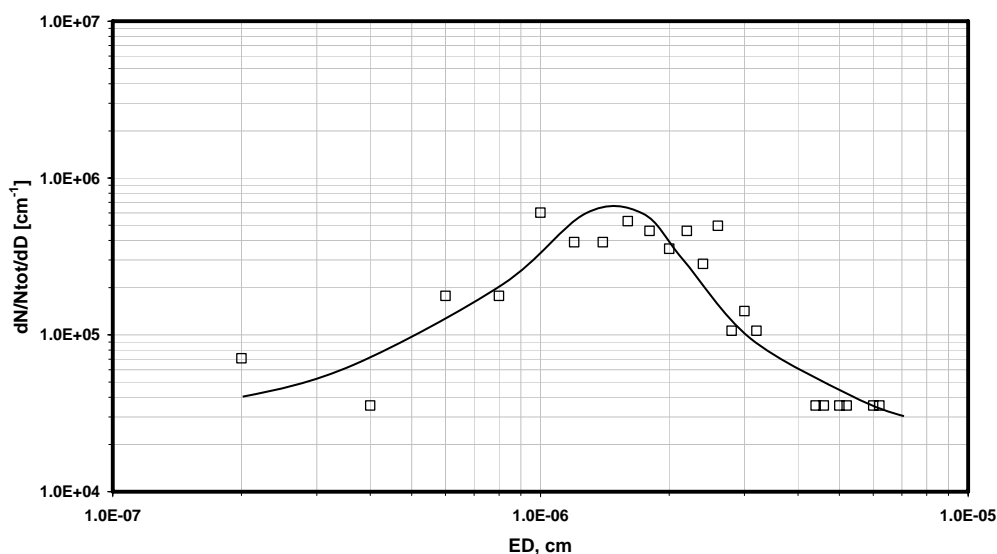
**Figura 35 - Portate di fly ash emesse nelle varie frazioni granulometriche durante la combustione del GS**



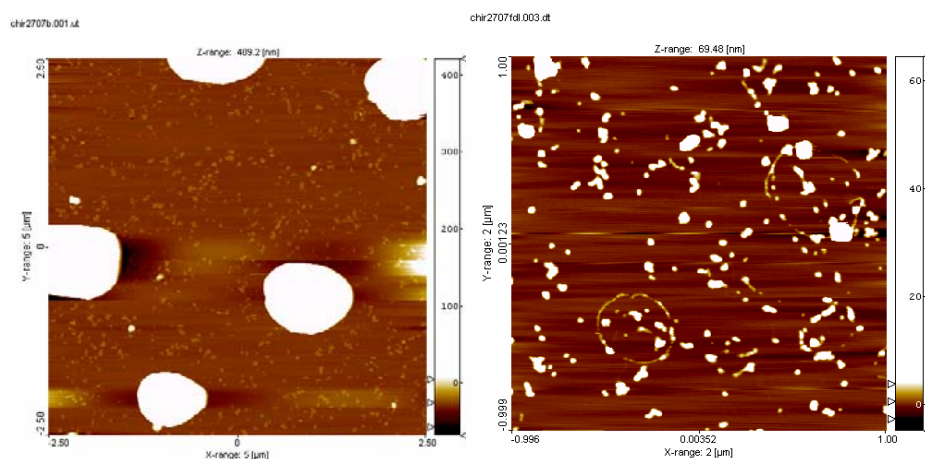
**Figura 36 - Concentrazione dei metalli nelle ceneri raccolte al primo ciclone, ai cicloni PM10 e PM2.5 durante la combustione stazionaria del GS**



Nella Fig. 37 è riportata la distribuzione granulometrica delle nanoparticelle emesse allo scarico durante la combustione stazionaria del GS. La figura mostra che la distribuzione presenta molte modalità in un intervallo granulometrico che va dai 2 ai 65nm, con una grossa frazione tra 2 e 35nm. Tale informazione è anche osservabile dalle immagini all'AFM, mostrata nella Fig. 38.

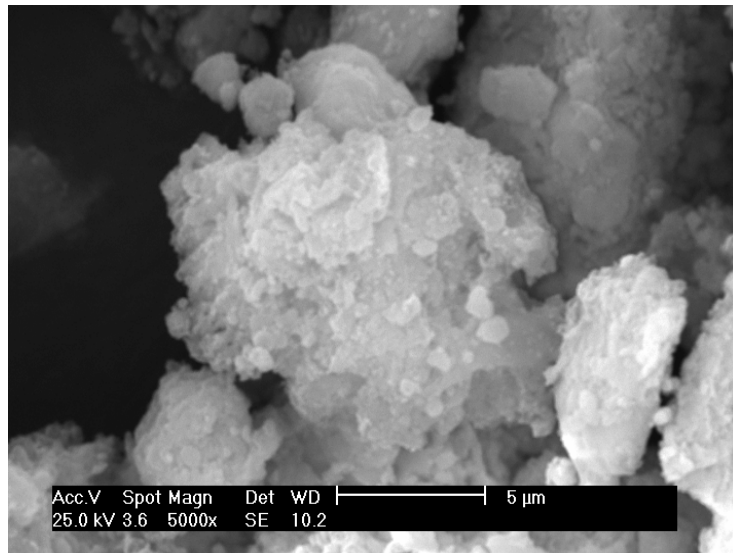


**Figura 37 - Distribuzione granulometrica ottenuta dall'analisi all'AFM delle particelle campionate alla cappa durante la combustione del GS**



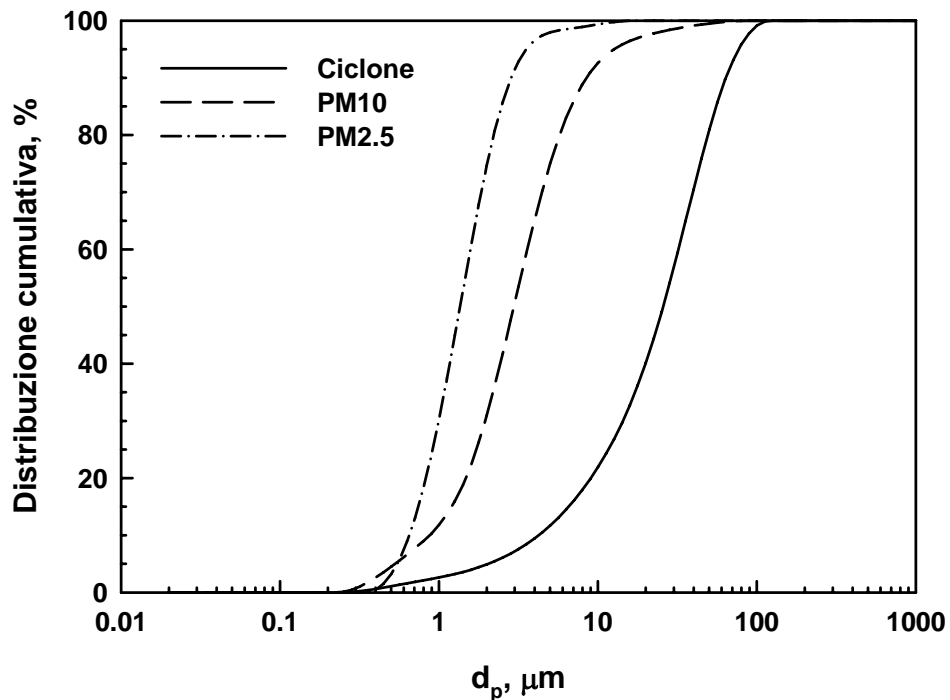
**Figura 38 - Immagini all'AFM delle nanoparticelle raccolte durante la combustione del GS**

L'analisi al SEM-EDX delle fly ash raccolte al primo ciclone mostra che le ceneri del GS sono costituite principalmente da calcio, silicio, fosforo, alluminio e ferro. Sono inoltre presenti titanio, sodio magnesio, potassio e zolfo. Infine la figura 39 mostra l'immagine al SEM di una particella ricca di fosforo presente nelle ceneri analizzate.



**Figura 39 - Immagine al SEM di una particella ricca di fosforo presente nelle ceneri volanti del GS**

#### V.1.4 RDF

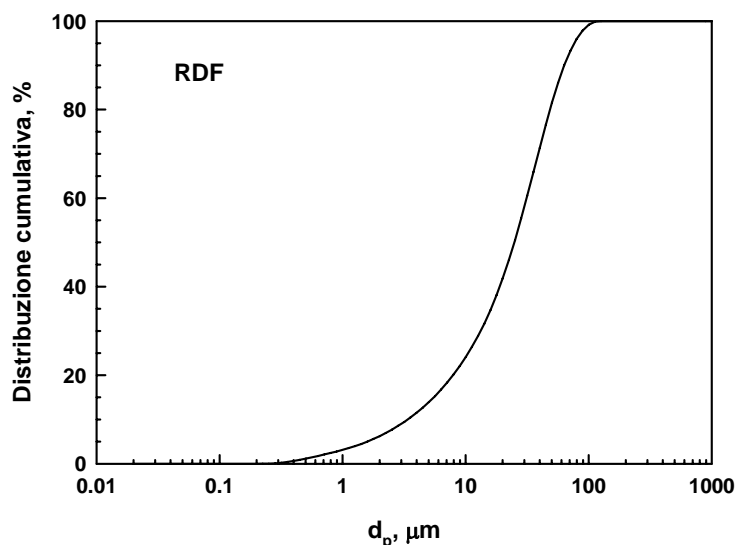


**Figura 40 - Distribuzioni cumulative delle ceneri del primo ciclone, PM10 e PM2.5 emesse allo scarico durante la combustione stazionaria dell'RDF**

La Fig. 40 riporta le distribuzioni cumulative delle ceneri raccolte nel primo ciclone, nel PM10 e nel PM2.5. L'analisi dei dati sperimentali ha mostrato, nelle condizioni sperimentali adottate, che il diametro medio delle ceneri raccolte nel primo ciclone è di  $7.63\mu\text{m}$ , nel PM10 è di  $1.88\mu\text{m}$ , mentre le ceneri raccolte nel ciclone PM2.5 hanno un diametro medio pari a  $1.18\mu\text{m}$ .

Poiché il campionamento delle ceneri è stato fatto mettendo in serie i vari cicloni, tenendo presente che anche il primo ciclone riesce a catturare un'aliquota di particolato fine, la distribuzione cumulativa reale di tutte le fly ash emesse allo scarico durante la prova di combustione stazionaria dell'RDF si ottiene sommando le

distribuzioni cumulative ottenute con i vari dispositivi di cattura, pesandole sulla quantità di ceneri raccolta in ognuno di loro. La Fig. 41 riporta la distribuzione cumulativa totale delle ceneri volanti per l'RDF. L'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo combustibile, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di  $7.2\mu\text{m}$ .

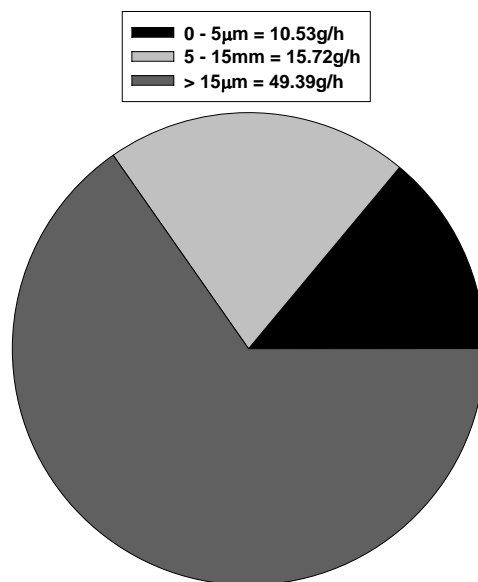


**Figura 41 - Distribuzione cumulativa totale delle ceneri emesse allo scarico durante la combustione stazionaria dell'RDF**

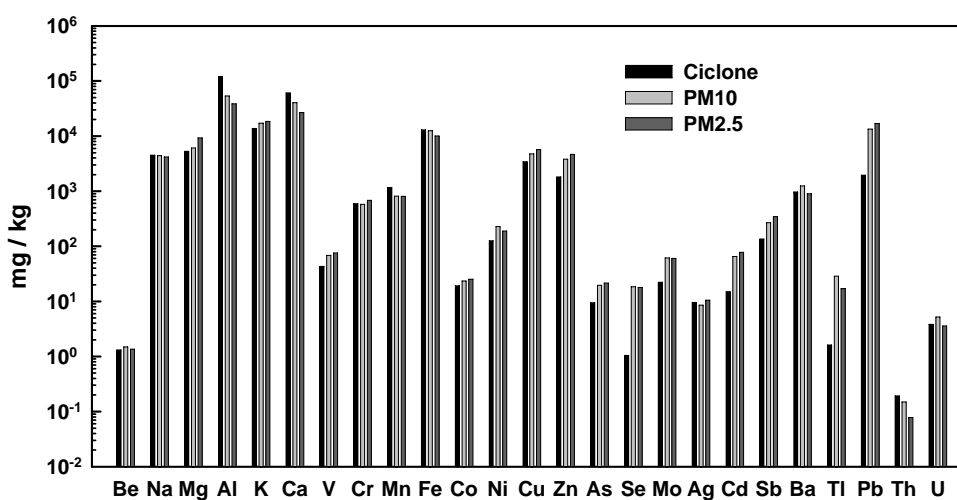
Dalla distribuzione cumulativa mostrata in Fig. 41, si può risalire alla quantità di ceneri volanti, espresse come PM2.5, PM10 e restanti, emesse durante la prova di combustione dell'RDF, come mostrato in Fig 42. Si è scelto di includere nelle PM2.5 le fly ash comprese nell'intervallo granulometrico  $0 \div 5\mu\text{m}$ , per le PM10 quelle comprese nell'intervallo  $5 \div 15\mu\text{m}$  ed infine le restanti da  $15\mu\text{m}$  fino alla massima dimensione elutriata, nelle condizioni operative adottate.

La Fig. 43 mostra la ripartizione dei metalli nei vari tagli granulometrici delle ceneri raccolte allo scarico del reattore. I dati sperimentali mostrano che si ha un

arricchimento della concentrazione dei metalli nelle frazioni granulometriche più piccole.

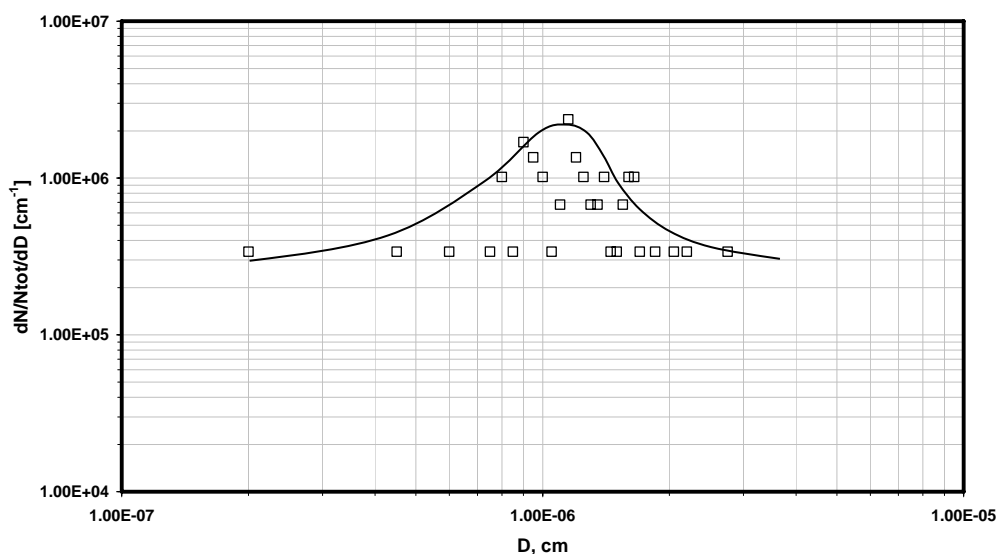


**Figura 42 - Portate di fly ash emesse nelle varie frazioni granulometriche durante la combustione dell'RDF**

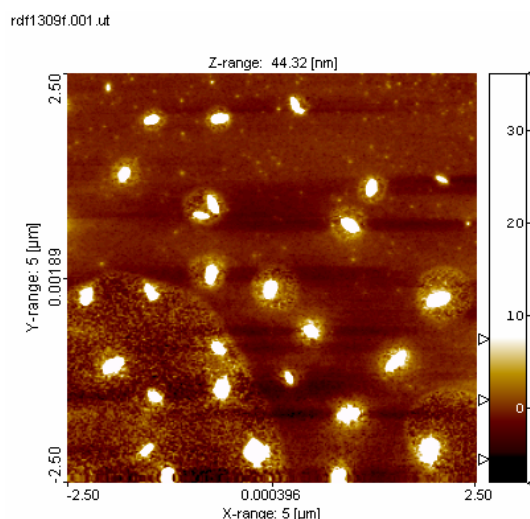


**Figura 43 - Concentrazione dei metalli nelle ceneri raccolte al primo ciclone, ai cicloni PM10 e PM2.5 durante la combustione stazionaria dell'RDF**

Nella Fig. 44 è riportata la distribuzione granulometrica delle nanoparticelle emesse allo scarico durante la combustione stazionaria del GS. La figura mostra che la distribuzione si presenta in un intervallo granulometrico che va dai 2 ai 28nm, con una grossa frazione tra 7 e 18nm. Tale informazione è anche osservabile dall'immagine all'AFM, mostrata nella Fig. 45.

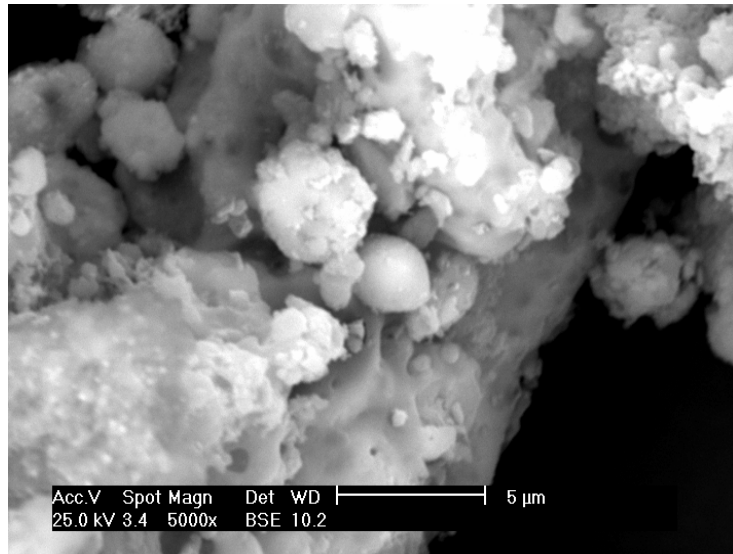


**Figura 44 - Distribuzione granulometrica ottenuta dall'analisi all'AFM delle particelle campionate alla cappa durante la combustione dell'RDF**



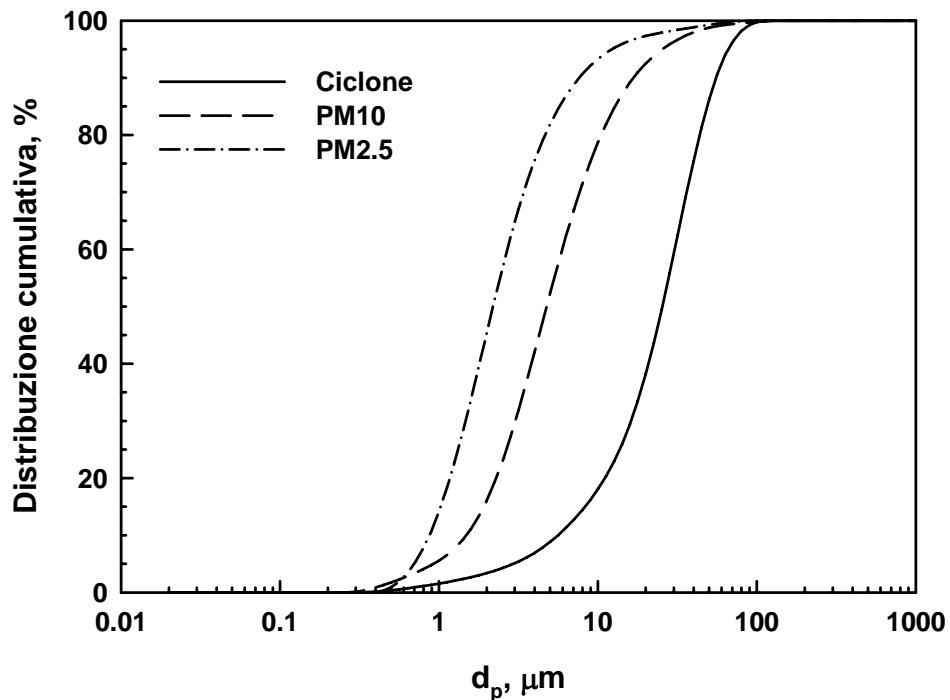
**Figura 45 - Immagine all'AFM delle nanoparticelle raccolte durante la combustione dell'RDF**

L'analisi al SEM-EDX delle fly ash raccolte al primo ciclone mostra che le ceneri dell'RDF sono costituite principalmente da calcio, fosforo, silicio, alluminio e ferro. Sono inoltre presenti magnesio, potassio titanio e sodio. Infine la figura 46 mostra l'immagine al SEM di una particella ricca calcio, fosforo, silicio e alluminio presente nelle ceneri analizzate.



**Figura 46 - Immagine al SEM di una particella ricca di calcio, fosforo, silicio e alluminio presente nelle ceneri volanti dell'RDF**

### V.1.5 Gusci di Pinoli



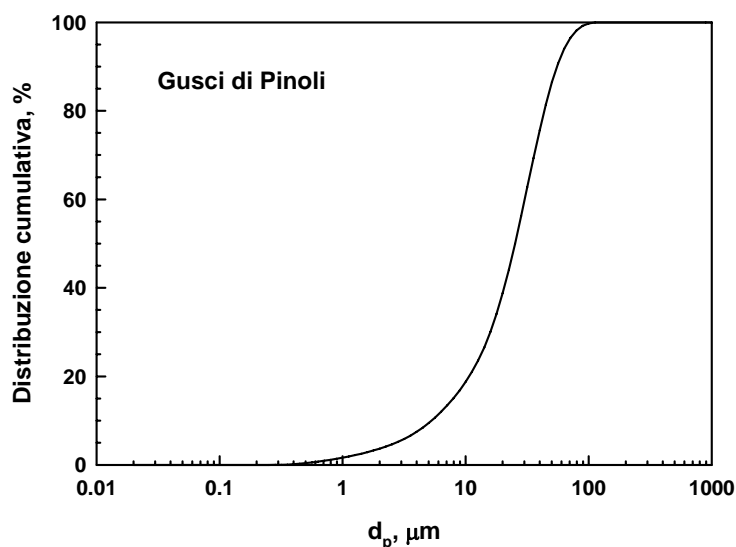
**Figura 47 - Distribuzioni cumulative delle ceneri del primo ciclone, PM10 e PM2.5 emesse allo scarico durante la combustione stazionaria dei Gusci di Pinoli**

La Fig. 47 riporta le distribuzioni cumulative delle ceneri raccolte nel primo ciclone, nel PM10 e nel PM2.5. L'analisi dei dati sperimentali ha mostrato, nelle condizioni sperimentali adottate, che il diametro medio delle ceneri raccolte nel primo ciclone è di  $10.63\mu\text{m}$ , nel PM10 è di  $2.99\mu\text{m}$ , mentre le ceneri raccolte nel ciclone PM2.5 hanno un diametro medio pari a  $1.78\mu\text{m}$ .

Poiché il campionamento delle ceneri è stato fatto mettendo in serie i vari cicloni, tenendo presente che anche il primo ciclone riesce a catturare un'aliquota di particolato fine, la distribuzione cumulativa reale di tutte le fly ash emesse allo scarico durante la prova di combustione stazionaria dei Gusci di Pinoli si ottiene sommando le



distribuzioni cumulative ottenute con i vari dispositivi di cattura, pesandole sulla quantità di ceneri raccolta in ognuno di loro. La Fig. 48 riporta la distribuzione cumulativa totale delle ceneri volanti per i Gusci di Pinoli. L'analisi dei dati sperimentali ha mostrato che per questo combustibile, nelle condizioni sperimentali adottate, le fly ash hanno un diametro medio di  $10.23\mu\text{m}$ .

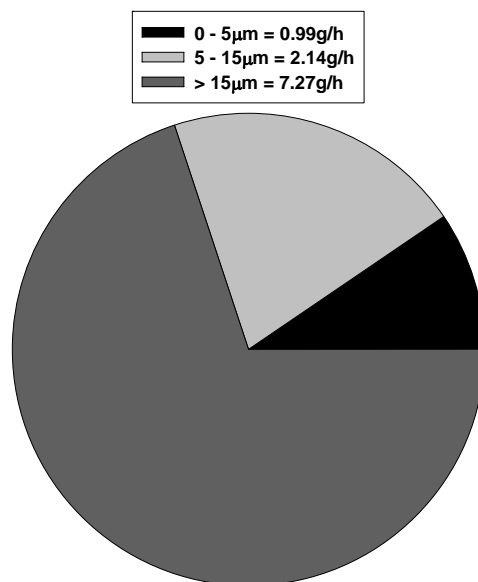


**Figura 48 - Distribuzione cumulativa totale delle ceneri emesse allo scarico durante la combustione stazionaria dei Gusci di Pinoli**

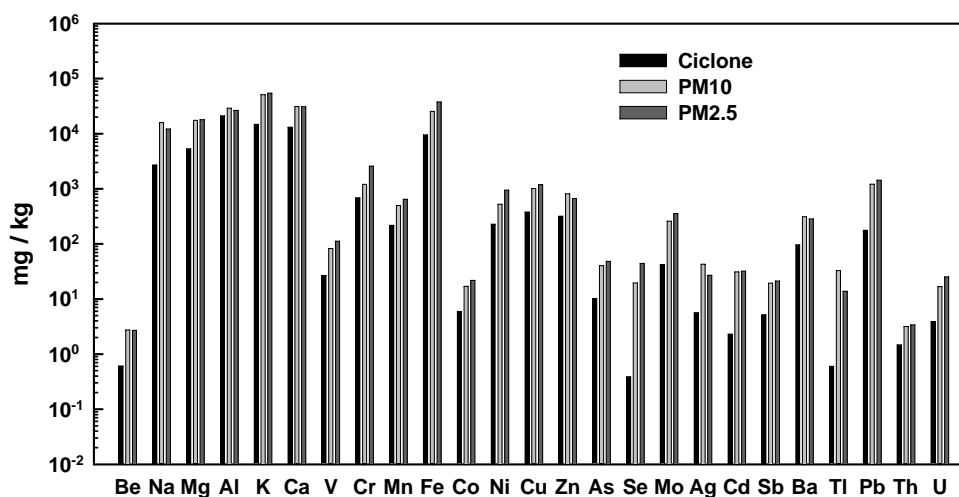
Dalla distribuzione cumulativa mostrata in Fig. 48, si può risalire alla quantità di ceneri volanti, espresse come PM2.5, PM10 e restanti, emesse durante la prova di combustione dei Gusci di Pinoli, come mostrato in Fig 49. Si è scelto di includere nelle PM2.5 le fly ash comprese nell'intervallo granulometrico  $0 \div 5\mu\text{m}$ , per le PM10 quelle comprese nell'intervallo  $5 \div 15\mu\text{m}$  ed infine le restanti da  $15\mu\text{m}$  fino alla massima dimensione elutriata, nelle condizioni operative adottate.

La Fig. 50 mostra la ripartizione dei metalli nei vari tagli granulometrici delle ceneri raccolte allo scarico del reattore. I dati sperimentali mostrano che si ha un

arricchimento della concentrazione dei metalli nelle frazioni granulometriche più piccole.

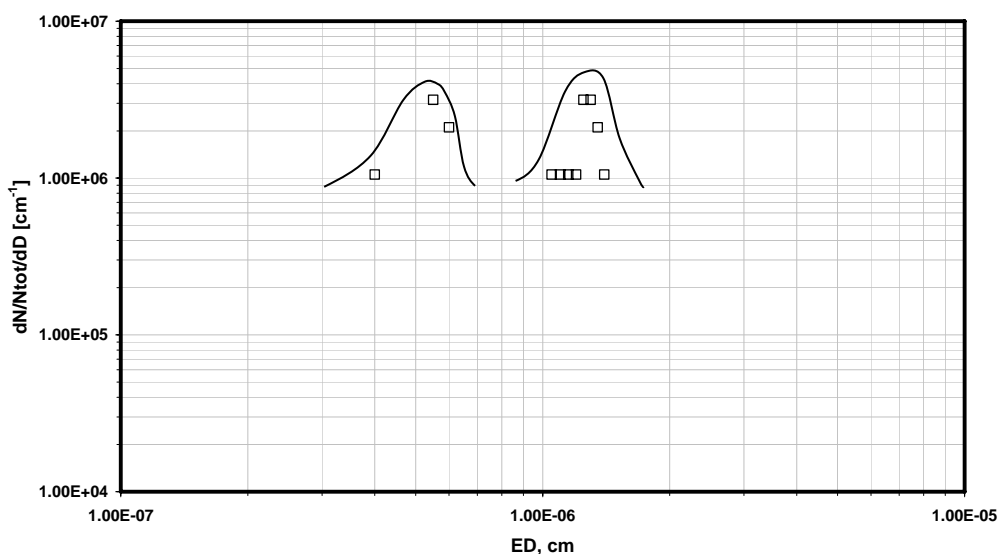


**Figura 49 - Portate di fly ash emesse nelle varie frazioni granulometriche durante la combustione dei Gusci di Pinoli**

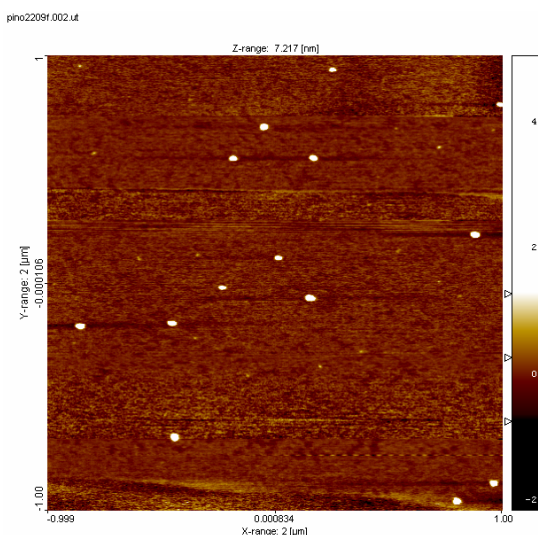


**Figura 50 - Concentrazione dei metalli nelle ceneri raccolte al primo ciclone, ai cicloni PM10 e PM2.5 durante la combustione stazionaria dei Gusci di pinoli**

Nella Fig. 51 è riportata la distribuzione granulometrica delle nanoparticelle emesse allo scarico durante la combustione stazionaria dei Gusci di Pinoli. La figura mostra che la distribuzione presenta due modalità in un intervallo granulometrico che va dai 3 ai 15nm, con una grossa frazione tra 10 e 15nm. Tale informazione è anche osservabile dall'immagine all'AFM, mostrata nella Fig. 52.

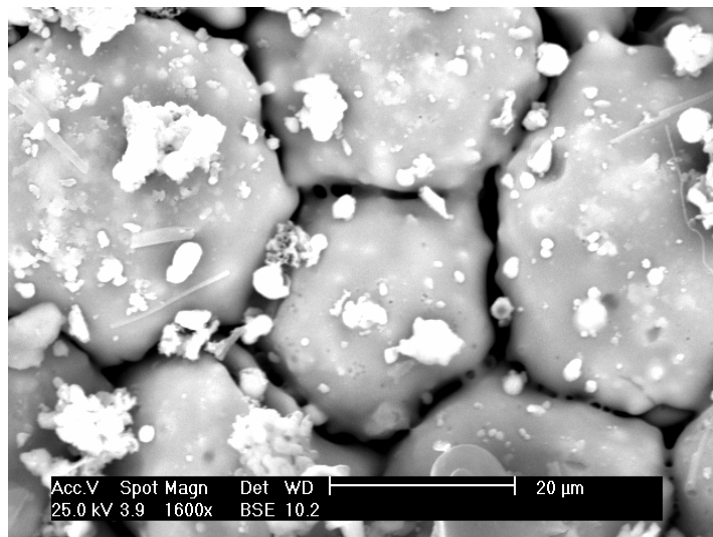


**Figura 51 - Distribuzione granulometrica ottenuta dall'analisi all'AFM delle particelle campionate alla cappa durante la combustione dei Gusci di Pinoli**



**Figura 52 - Immagine all'AFM delle nanoparticelle raccolte durante la combustione dei Gusci di Pinoli**

L'analisi al SEM-EDX delle fly ash raccolte al primo ciclone mostra che le ceneri dei Gusci di Pinoli sono costituite principalmente da silicio, calcio, potassio, alluminio e magnesio. Infatti, a causa delle alte composizioni di metalli alcalini, non è stato possibile effettuare la determinazione della PAPSD per la formazione di sali basso-fondenti, che hanno causato la formazione di aggregati quarzo-sali fusi. Sono inoltre presenti ferro, fosforo, sodio e cloro. Infine la figura 53 mostra l'immagine al SEM di una serie di particelle parzialmente aggregate fra di loro da Sali fusi, infatti dall'analisi risulta una grossa concentrazione di calcio, magnesio e potassio.



**Figura 53 - Immagine al SEM di una aggregato di particelle presente nelle ceneri volanti dei Gusci di Pinoli**

## V.2 Discussione

Le prove di combustione stazionaria hanno permesso una completa caratterizzazione chimico-fisica del particolato fine ed ultrafine nel corso della combustione di solidi di differente natura. Il confronto dei risultati ottenuti applicando il protocollo della PAPSD con quelli ottenuti dalle prove di combustione mostra come la PAPSD possa dare ottime indicazioni su come si ripartiranno i flussi del particolato durante la combustione.

La Fig. 54 riporta le quantità di fly e bottom ash divise per il contenuto totale di ceneri alimentate durante le prove di combustione. Il carbone Sudafricano ha una frazione di particolato fine di  $\cong 60\%$ . Il GS dà luogo ad una limitata formazione di ceneri fini  $\cong 23\%$ , mentre una grossa frazione ha dimensioni paragonabili a quelle del combustibile di partenza. L'RDF ha una frazione molto grossa di particelle fini  $\cong 90\%$  ed una frazione trascurabile di particelle grossolane. Per i Gusci di Pinoli, ancora l'indicazione avuta durante le prove della PAPSD sulla tendenza ad agglomerare è stata rispettata. Infatti nelle prove di combustione si sono ritrovati dei piccoli agglomerati inoltre il bilancio sulle ceneri in uscita rispetto a quello in ingresso è di circa il 120%, ad indicare fenomeni di conglobamento di materiale inerte del letto. Per quanto riguarda la Lignite del Sulcis non è stato possibile effettuare un confronto con le prove della PAPSD in quanto per le prove di combustione è stato alimentato un campione con granulometria fine ( $0 \div 1000\mu\text{m}$ ).

La comparazione dei risultati ottenuti applicando il protocollo per l'ottenimento della PAPSD con quelli delle prove di combustione può essere agevolmente effettuato confrontando la figura 14 del capitolo IV con la figura 54. Nella Tab. 5 sono riportati i risultati sperimentali ottenuti nelle prove di combustione.

*Tab. 5. Riepilogo dei risultati sperimentali ottenuti nelle prove di combustione.*

<b>Combustibile</b>	<b>Carbone Sudafricano</b>	<b>Lignite del Sulcis</b>	<b>GS</b>	<b>RDF</b>	<b>Gusci di Pinoli</b>
<b>F0, g/h</b>	<b>494.89</b>	<b>574.67</b>	<b>1026.94</b>	<b>663.37</b>	<b>804.83</b>
<b>PCI, MJ/kg</b>	<b>25.76</b>	<b>24.68</b>	<b>15.79</b>	<b>22.12</b>	<b>16.65</b>
<b><math>\eta</math>, %</b>	<b>97.29</b>	<b>98.76</b>	<b>99.19</b>	<b>97.60</b>	<b>98.01</b>
<b>P, KW<sub>termici</sub></b>	<b>3.45</b>	<b>3.89</b>	<b>4.47</b>	<b>3.98</b>	<b>3.65</b>
<b>Bottom, g/h</b>	<b>24.69</b>	<b>20.53</b>	<b>312.14</b>	<b>7.73</b>	<b>1.28</b>
<b>Fly tot, g/h</b>	<b>47.34</b>	<b>75.64</b>	<b>97.00</b>	<b>70.40</b>	<b>10.40</b>
<b>Ciclone, g/h</b>	<b>44.66</b>	<b>74.01</b>	<b>95.22</b>	<b>68.31</b>	<b>10.29</b>
<b>PM10, g/h</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.64</b>	<b>1.17</b>	<b>0.05</b>
<b>PM2.5, g/h</b>	<b>1.71</b>	<b>0.67</b>	<b>1.14</b>	<b>0.92</b>	<b>0.06</b>
<b>%C ciclone</b>	<b>19.74</b>	<b>4.10</b>	<b>0.55</b>	<b>6.28</b>	<b>7.17</b>
<b>%C PM10</b>	<b>8.13</b>	<b>4.35</b>	<b>1.10</b>	<b>5.16</b>	<b>7.13</b>
<b>%C PM2.5</b>	<b>6.55</b>	<b>4.48</b>	<b>0.96</b>	<b>6.54</b>	<b>7.05</b>
<b>O<sub>2</sub>, %vol</b>	<b>5.08</b>	<b>4.85</b>	<b>4.61</b>	<b>4.60</b>	<b>5.21</b>
<b>CO<sub>2</sub>, %vol</b>	<b>14.37</b>	<b>14.07</b>	<b>13.85</b>	<b>13.86</b>	<b>14.74</b>
<b>CO, ppm</b>	<b>34</b>	<b>338</b>	<b>779</b>	<b>1237</b>	<b>1974</b>
<b>SO<sub>2</sub>, ppm</b>	<b>211</b>	<b>4976</b>	<b>660</b>	<b>94</b>	<b>25</b>
<b>NO<sub>x</sub>, ppm</b>	<b>353</b>	<b>628</b>	<b>346</b>	<b>235</b>	<b>194</b>
<b>C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, ppm</b>	<b>3</b>	<b>41</b>	<b>169</b>	<b>262</b>	<b>956</b>

La Fig. 55 riporta le quantità di fly ash comprese nell'intervallo granulometrico  $0 \div 5\mu\text{m}$ , quelle comprese nell'intervallo  $5 \div 15\mu\text{m}$  ed infine le restanti da  $15 \mu\text{m}$  fino alla massima dimensione elutriata per ogni combustibile analizzato.

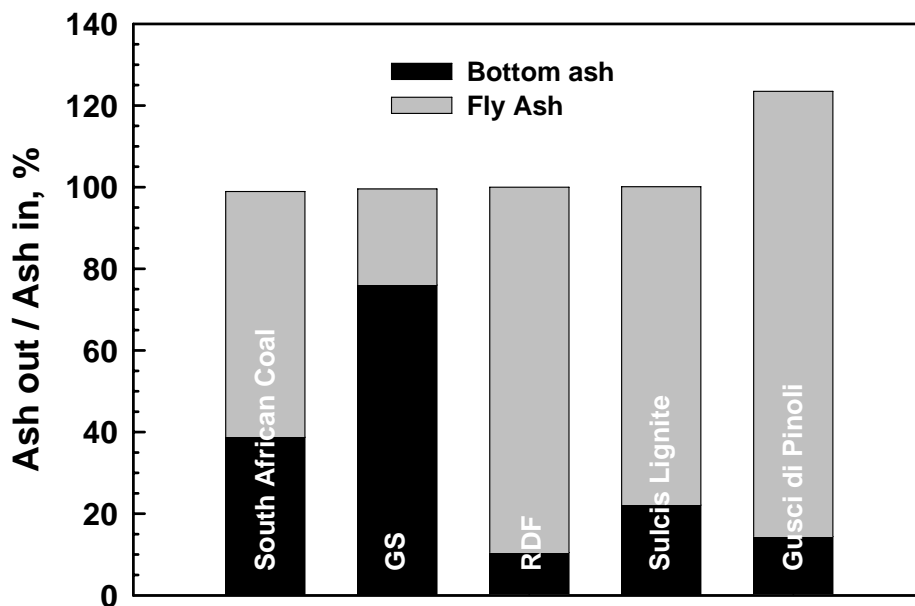


Figura 54 - Frazioni di fly ash e bottom ash divise per il contenuto totale di ceneri alimentate

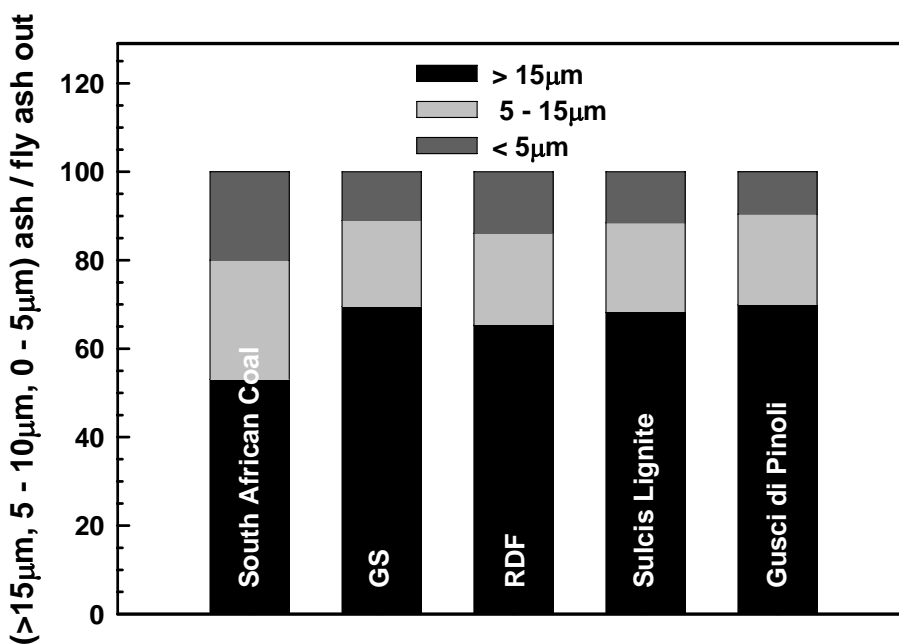
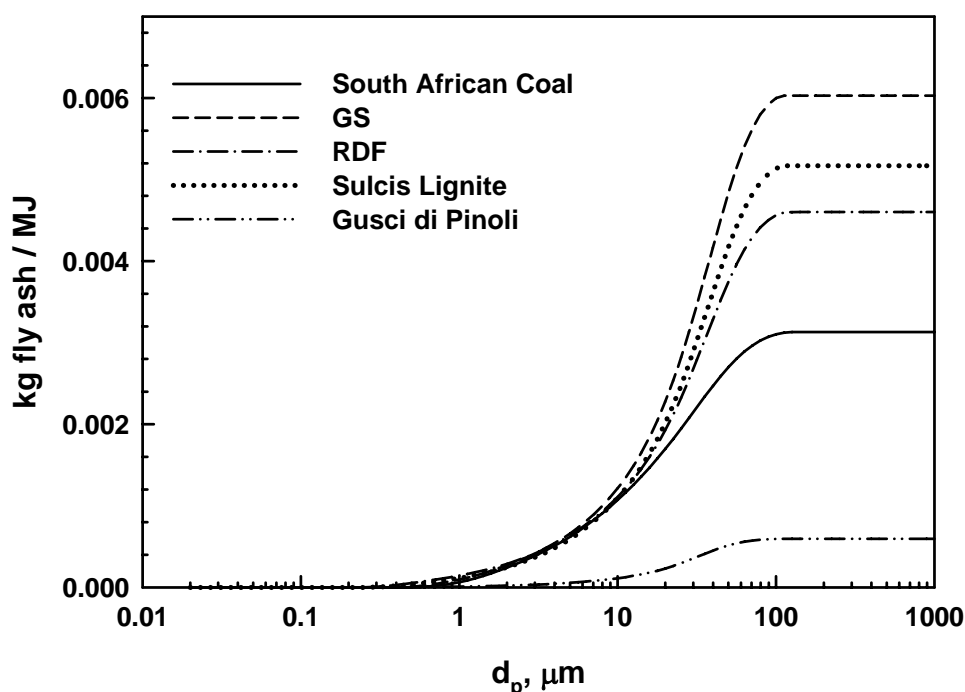


Figura 55 - Frazioni granulometriche delle ceneri raccolte nei cicloni divise per il contenuto totale di ceneri volanti

L'analisi della figura mostra che le percentuali di ceneri con granulometria maggiore di  $15\mu\text{m}$  rispetto alle fly ash totali sono 53, 69.5, 65.3, 68.3 e 70% rispettivamente per il carbone Sudafricano, il GS, l'RDF, la Lignite del Sulcis ed i gusci di Pinoli. Invece le percentuali di ceneri comprese nell'intervallo granulometrico 5 –  $15\mu\text{m}$  sono 27, 19.5, 20.7, 20 e 20.5% rispettivamente. Infine le percentuali con dimensioni minori di  $5\mu\text{m}$  sono 20, 11, 14, 11.7 e 9.5% rispettivamente.



**Figura 56 - Distribuzione cumulative delle fly ash per MJ di LHV**

I dati delle distribuzioni cumulative delle fly ash possono essere elaborati per ottenere dei risultati orientati ad applicazioni pratiche, come mostrato in Fig. 56. In questa figura sono riportate le distribuzioni cumulative delle ceneri volanti emesse durante i processi di combustione stazionaria dei vari combustibili testati per 1MJ di potere calorifico inferiore di ogni combustibile,  $M(d_p)$ , definite in modo che presi due



diametri  $d_i > d_j$ ,  $M(d_i)-M(d_j)$ , rappresenta la massa di particelle comprese nell'intervallo  $[d_j, d_i]$  per unità di MJ di LHV del combustibile. I diagrammi della Fig. 56 consentono un confronto diretto tra combustibili diversi sulla base di una pari quantità di calore generata. In definitiva, la quantità di ceneri volanti in uscita da un combustore può essere calcolata moltiplicando i dati della Fig. 56 per la quantità di calore generata per unità di sezione del combustore. Come si può notare, a parità di MJ termico prodotto, il GS è il combustibile che rilascia la maggior quantità di fly ash, mentre quello che ne rilascia una quantità minore sono i Gusci di Pinoli. Per quanto riguarda le emissioni di particolato PM10, il GS è ancora il combustibile che ne rilascia una quantità maggiore, infatti ne rilascia circa il 14% in più rispetto al Carbone Sudafricano. Infine per le emissioni di particolato PM2.5, l'RDF ed il GS ne emettono il 9% in più rispetto al Carbone Sudafricano. Si è riscontrato che i carboni fossili rilasciano una minore quantità di particolato PM10 e PM2.5 rispetto ai combustibili derivati dai rifiuti. Per quanto riguarda la biomassa analizzata, si è dimostrato il combustibile che rilascia in generale la minor quantità di ceneri volanti in tutti i tagli granulometrici.

La Tab. 6 riporta le quantità di ceneri volanti, per 1MJ termico, che sono state rilasciate dai materiali considerati, a seguito della loro combustione.

**Tab. 6.** Ceneri volanti emesse per MJ termico durante il processo di combustione.

Combustibile	Carbone Sudafricano	Lignite del Sulcis	GS	RDF	Gusci di Pinoli
$d_p > 15\mu\text{m}$ , g	1.6	3.5	4.2	3	0.6
$15 \leq d_p \leq 5\mu\text{m}$ , g	0.8	1	1.2	1	0.2
$d_p \leq 5\mu\text{m}$ , g	0.6	0.6	0.7	0.6	0.06

Si è poi fatto un confronto con i dati della PAPS<sub>D</sub> per vedere se questa proprietà del materiale potesse dare indicazioni anche sulle quantità di fly ash emesse nel processo di combustione, come riportato nella Tab. 7.

**Tab. 7.** Ceneri volanti emesse per MJ termico calcolate dalla PAPS<sub>D</sub>.

Combustibile	Carbone Sudafricano	Lignite del Sulcis	GS	RDF	Gusci di Pinoli
$d_p > 15\mu\text{m}$ , g	1.4	1	5.3	3.6	--
$15 \leq d_p \leq 5\mu\text{m}$ , g	1	0.2	0.5	0.7	--
$d_p \leq 5\mu\text{m}$ , g	0.9	0.1	0.4	0.5	--

Dal confronto dei dati riportati nelle due tabelle si evince che per il Carbone Sudafricano e l'RDF, i dati della PAPS<sub>D</sub> predicono abbastanza bene quello che può avvenire durante il processo di combustione. Infatti le quantità di ceneri che vengono emesse per i tre tagli considerati sono ampiamente confrontabili. Per il GS l'accordo fra i dati della PAPS<sub>D</sub> e quelli delle prove di combustione sono meno marcati rispetto a quelli per il carbone Sudafricano e l'RDF. Infine, come è già stato detto, per la Lignite del Sulcis e per i Gusci di Pinoli, non si possono fare confronti con i dati della PAPS<sub>D</sub>.

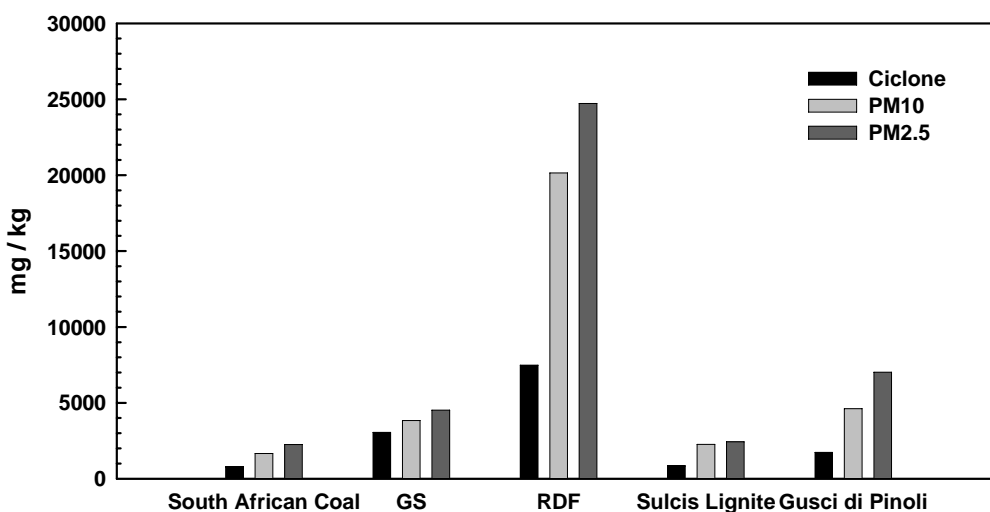
Dall'analisi all'ICP-MS si possono ricavare alcune interessanti informazioni sulle emissioni di metalli caratteristica di ogni combustibile e su come si distribuiscono nei vari tagli granulometrici.

Come è già stato detto in precedenza, per tutti i combustibili analizzati si è riscontrato un generale arricchimento della concentrazione dei metalli nelle frazioni granulometriche più piccole. Questo fenomeno potrebbe dipendere dal fatto che durante il processo di combustione i metalli vaporizzano e nella fase di condensazione,

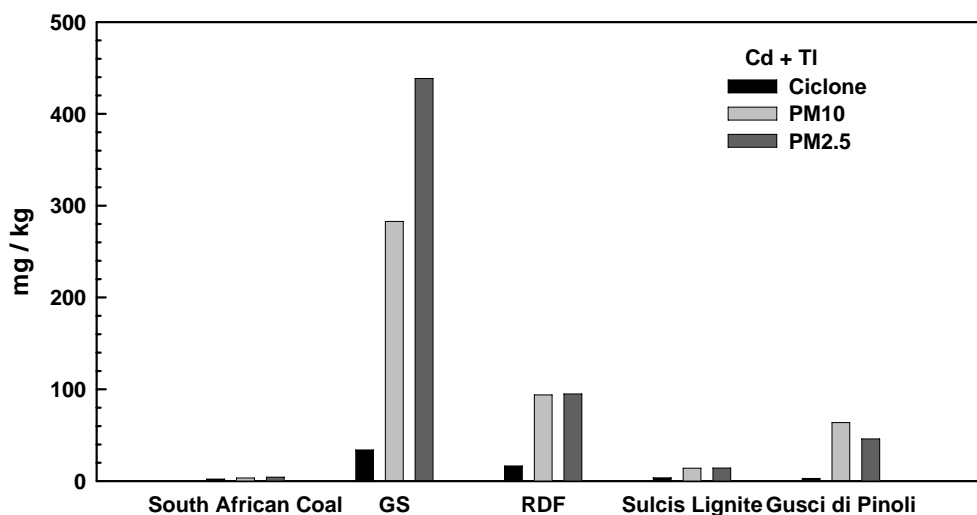
all'uscita dal reattore, si accumulano sulle frazioni granulometriche più piccole in quanto sono quelle con una superficie specifica più grande. Un altro dato molto evidente è la differente concentrazione di alcuni metalli nelle fly ash dei combustibili esaminati, che può variare anche di alcuni ordini di grandezza. Per esempio si passa dai 17000ppm di piombo nelle ceneri raccolte nel ciclone PM2.5 dell'RDF ai 200ppm riscontrati per il Carbone Sudafricano nello stesso taglio granulometrico. In generale, si è riscontrato dall'analisi delle ceneri volanti provenienti dalla combustione dei carboni fossili, che le concentrazioni dei metalli arriva al massimo a qualche centinaio di ppm, mentre per i combustibili alternativi si arriva anche a valori di qualche percento, escludendo naturalmente quei metalli che sono presenti in tutti i combustibili in grosse quantità: Na, Mg, Al, K, Ca e Fe.

La Fig. 57 riporta la concentrazione dei metalli pesanti nocivi nei vari tagli granulometrici catturati. I metalli considerati sono: Cr, As, Pb, Co, Cu, Mn, Ni, Sb e V, come riportato dalla direttiva 2000/76/CE. Dall'analisi della figura, si vede che la concentrazione dei metalli pesanti nelle ceneri volanti prodotte dalla combustione dei combustibili alternativi è sempre maggiore di quella che si ha bruciando un carbone fossile, per qualunque taglio granulometrico considerato. Inoltre fra i combustibili alternativi, quello che presenta emissioni più consistenti è l'RDF; confrontando il GS con i Gusci di Pinoli, si vede che quest'ultimi presentano concentrazioni maggiori di metalli pesanti solo nelle frazioni più piccole, quelle raccolte nei cicloni PM10 e PM2.5, mentre nella frazione raccolta al primo ciclone, la concentrazione è minore. Nella Fig. 58 sono riportate le concentrazioni di Tl e Cd, perchè vanno considerati separatamente dagli altri. Anche per questi due metalli, la concentrazione nelle ceneri dei combustibili

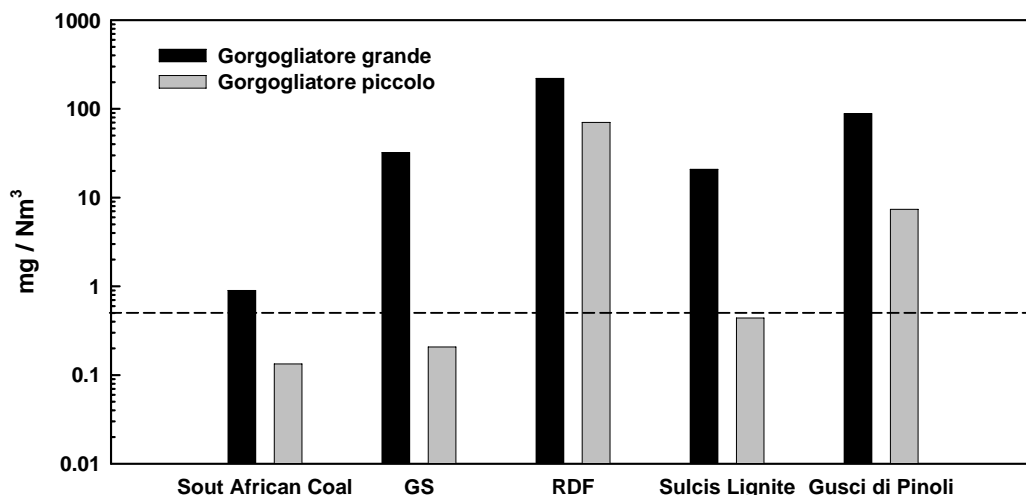
alternativi è sempre maggiore che in quelle dei carboni, e il GS è il combustibile che presenta emissioni più consistenti di Cd e Tl.



**Figura 57 – Concentrazione dei metalli pesanti nocivi nelle ceneri dei combustibili analizzati, raccolte nel primo ciclone, PM10 e PM2.5**



**Figura 58 - Concentrazione di Cd + Tl nelle ceneri dei combustibili analizzati, raccolte nel primo ciclone, PM10 e PM2.5**



**Figura 59 – Concentrazioni dei metalli pesanti nocivi nei gas di scarico confrontate con il limite di  $0.5\text{mg}/\text{Nm}^3$ , secondo la direttiva 2000/76/CE**

Nella Fig. 59 sono confrontate le concentrazioni dei metalli pesanti nei gas di scarico, raccolti nei gorgogliatori a valle del ciclone PM2.5, per ogni combustibile analizzato. Dall'analisi della figura si vede che la concentrazione dei metalli pesanti prodotti dalla combustione dei combustibili alternativi è sempre maggiore di quella che si ha bruciando un carbone fossile. Inoltre se si considera il ciclone PM2.5 alla stregua di un sistema di abbattimento del particolato utilizzato nei piccoli impianti a letto fluido bollente, si può constatare che non è mai rispettato il limite di emissione di  $0.5\text{mg}/\text{Nm}^3$ , fissato dalla direttiva 2000/76/CE del 11/05/2000. Nella Fig. 60 sono confrontate le concentrazioni di Cd e Tl nei gas di scarico, raccolti nei gorgogliatori. La somma delle concentrazioni di Cd e Tl prodotti dalla combustione dei combustibili alternativi è sempre maggiore di quella che si ha bruciando un carbone fossile. Inoltre si può constatare che per i combustibili alternativi considerati non è mai rispettato il limite di emissione di  $0.05\text{mg}/\text{Nm}^3$  mentre tale limite non viene superato utilizzando i carboni.

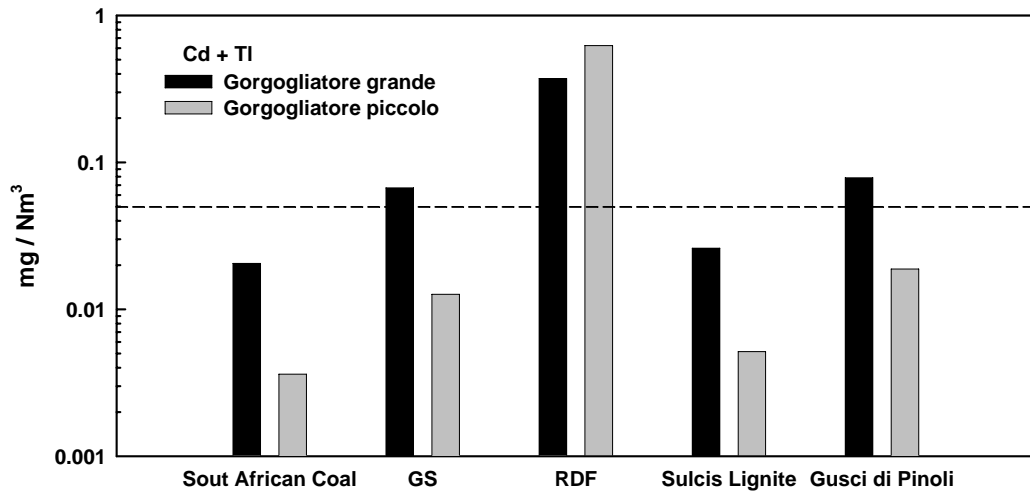


Figura 60 - Concentrazioni di Cd+Tl nei gas di scarico confrontate con il limite di  $0.05\text{mg}/\text{Nm}^3$ , secondo la direttiva 2000/76/CE

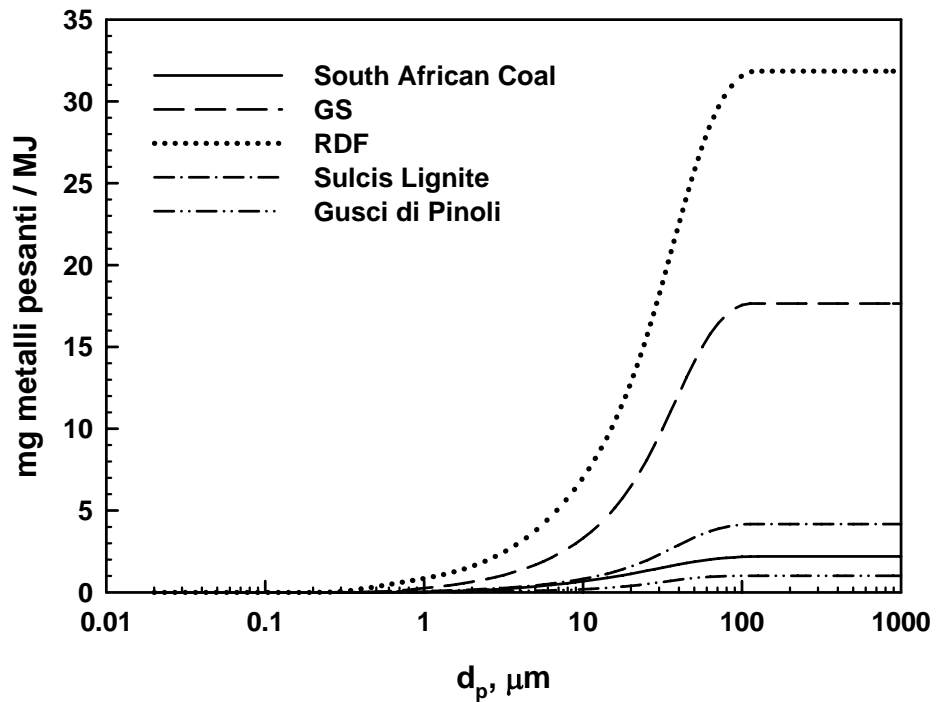
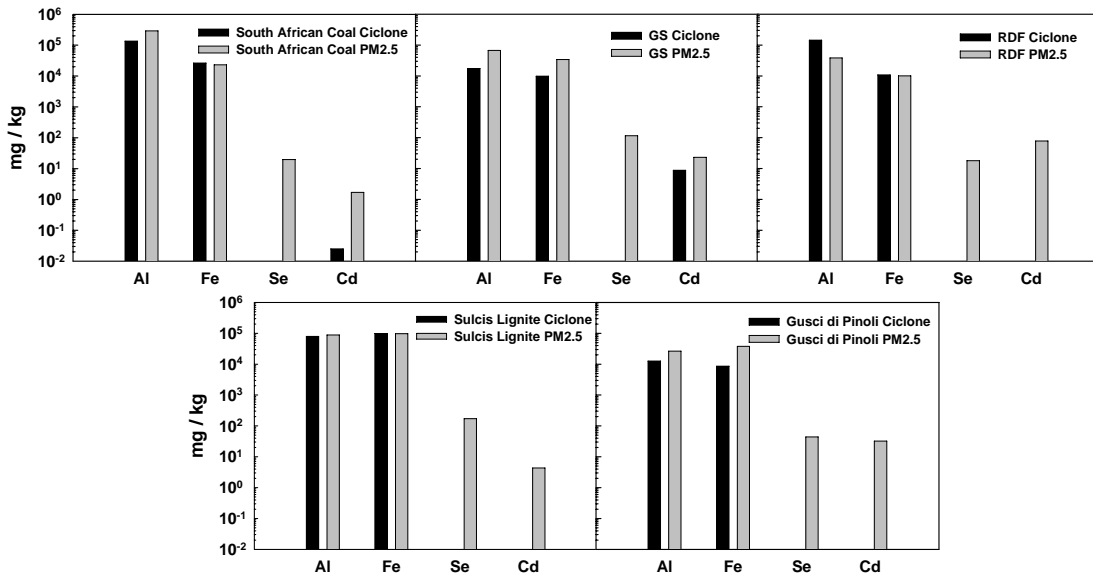


Figura 61 – mg di metalli pesanti emessi con le fly ash per MJ termico prodotto

La Fig. 61 riporta i mg di metalli pesanti nocivi emessi durante i processi di combustione stazionaria dei vari combustibili testati per 1MJ di potere calorifico inferiore di ogni combustibile. Presi due diametri  $d_i > d_j$ ,  $M(d_i)-M(d_j)$ , rappresenta la massa di metalli compresi nell'intervallo  $[d_j, d_i]$  per unità di MJ di LHV del combustibile considerato.

Si è scelto di includere nelle PM2.5 le fly ash comprese nell'intervallo granulometrico  $0 \div 5\mu\text{m}$ , per le PM10 quelle comprese nell'intervallo  $5 \div 15\mu\text{m}$  ed infine le restanti da  $15\mu\text{m}$  fino alla massima dimensione elutriata, nelle condizioni operative adottate. Dall'analisi delle distribuzioni granulometriche ricavate per le particelle raccolte nei cicloni, si è trovato che il ciclone PM2.5 ha catturato particelle con diametri  $\leq 5\mu\text{m}$ , mentre nel primo ciclone e nel PM10 si ritrovano frazioni di tutti e tre gli intervalli granulometrici considerati. I dati sulle concentrazioni dei metalli nei cicloni sono stati quindi rielaborati alla luce di questa analisi, allo scopo di determinare come i metalli si ripartiscono nelle varie distribuzioni granulometriche. Per mostrare l'attendibilità dei risultati, sono stati scelti due intervalli granulometrici:  $0 \div 5\mu\text{m}$  e da  $15\mu\text{m}$  fino alla massima dimensione elutriata; e quattro metalli: Fe e Al che hanno temperature di vaporizzazione di  $2735$  e  $2056^\circ\text{C}$  e Se e Cd con temperature di vaporizzazione di  $680$  e  $765^\circ\text{C}$ , rispettivamente. Dall'analisi della Fig. 62, si può vedere che Fe e Al si ritrovano nei vari tagli granulometrici ripartiti in maniera uniforme nelle ceneri, mentre Cd e Se si ritrovano nelle ceneri più piccole con maggiore abbondanza. Questo andamento può essere almeno in parte spiegato considerando le temperature di vaporizzazione degli elementi considerati: il Fe e l'Al non vaporizzano durante il processo di combustione e quindi non vi è una via preferenziale di ripartizione nelle ceneri; il Se ed il Cd, viceversa, vaporizzano e quando allo scarico ricondensano, lo

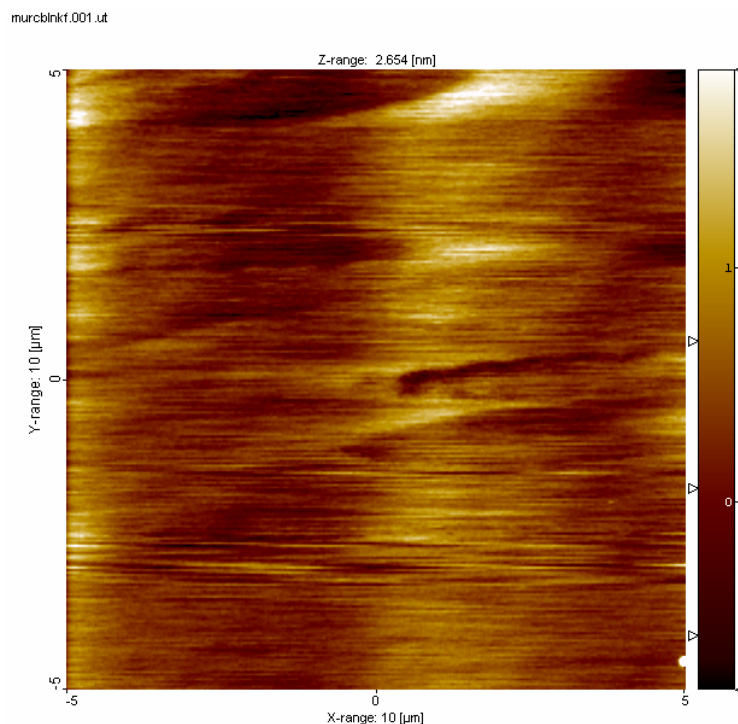
fanno con una probabilità maggiore sulle particelle più piccole perché trovano una superficie specifica più grande.



**Figura 62 – Concentrazioni di Fe, Al, Se, Cd per particelle con dimensione maggiore di 15µm e dimensioni minori di 5µm**

L'analisi all'AFM dei campioni raccolti allo scarico del combustore, ha mostrato che durante il processo di combustione si ha la formazione e, quindi, l'emissione di particolato nanometrico. Per confermare che tale emissione è da imputare al processo di combustione dei materiali analizzati, è stato effettuato un campionamento in condizioni di "bianco", cioè con il reattore esercito nelle condizioni di regime senza alimentare il combustibile. Si è potuto riscontrare, per questo caso, un'assenza di emissione di nanoparticelle, come si può vedere dall'immagine all'AFM mostrata nella Fig. 63.





**Figura 63 – Immagine all’AFM del campionamento eseguito senza alimentazione del combustibile**

Per i combustibili analizzati i risultati sono:

South African Coal: intervallo granulometrico abbastanza ristretto che va dai 2 ai 7nm con un picco intorno a 4nm. Non si sono riscontrate particelle con diametri superiori;

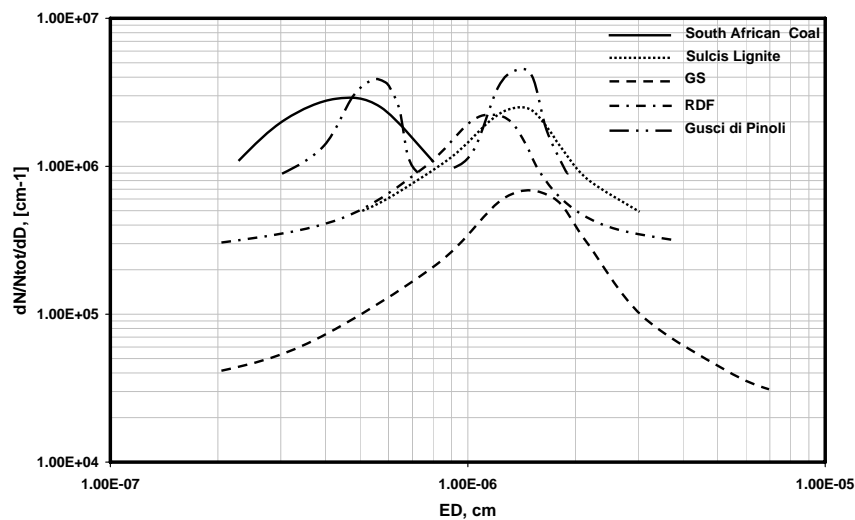
Sulcis Lignite: intervallo granulometrico dai 5 a 20nm con un picco intorno a 13nm. Non si sono riscontrate particelle con diametri superiori.;

GS: intervallo granulometrico da 1 a 34nm con un picco intorno a 18.6nm. In questo caso è stata rilevata la presenza di particelle più grandi fino ad un massimo di 600nm;

RDF: intervallo granulometrico da 1 a 22nm con un picco intorno a 12nm. Anche in questo caso è stata rilevata la presenza di particelle più grandi fino ad un massimo di 80nm;

Gusci di Pinoli: riscontrata una bimodalità negli intervalli granulometrici dai 3 a 7nm e da 10 a 15nm, con i due picchi a 5 e 13nm. Non si sono riscontrate particelle con diametri superiori.

La Fig. 64 riporta le distribuzioni delle nanoparticelle per i combustibili analizzati.



**Figura 64 – Distribuzioni granulometriche delle nanoparticelle emesse allo scarico dai combustibili testati**

Nella Tab. 7 sono riportate le analisi al SEM-EDX delle ceneri raccolte nel primo ciclone.

*Tab. 7. Analisi al SEM-EDX delle ceneri volanti catturate al primo ciclone.*

	<b>Carbone Sudafricano</b>	<b>Lignite del Sulcis</b>	<b>GS</b>	<b>RDF</b>	<b>Gusci di Pinoli</b>
<b>Na, %w</b>	<b>1.57</b>	<b>1.22</b>	<b>1.12</b>	<b>1.23</b>	<b>1.78</b>
<b>Mg, %w</b>	<b>2.18</b>	<b>3.23</b>	<b>3.06</b>	<b>3.53</b>	<b>3.13</b>
<b>Al, %w</b>	<b>24.82</b>	<b>13.67</b>	<b>11.86</b>	<b>14.11</b>	<b>4.47</b>
<b>Si, %w</b>	<b>47.02</b>	<b>24.42</b>	<b>22.35</b>	<b>15.7</b>	<b>60.78</b>
<b>P, %w</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>17.71</b>	<b>25.84</b>	<b>3.43</b>
<b>S, %w</b>	<b>6.99</b>	<b>6.63</b>	<b>2.85</b>	<b>0.87</b>	<b>2.38</b>
<b>K, %w</b>	<b>3.1</b>	<b>2.28</b>	<b>3.49</b>	<b>2.78</b>	<b>5.61</b>
<b>Ca, %w</b>	<b>7.28</b>	<b>9.64</b>	<b>27.93</b>	<b>28.61</b>	<b>10.85</b>
<b>Cl, %w</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>2.3</b>
<b>Ti, %w</b>	<b>1.91</b>	<b>0.99</b>	<b>1.79</b>	<b>1.45</b>	<b>-</b>
<b>Fe, %w</b>	<b>5.12</b>	<b>23.92</b>	<b>7.84</b>	<b>5.88</b>	<b>5.28</b>

## CAPITOLO VI – Modello

### VI.1 Modello teorico del destino delle ceneri

I dati della PAPS<sub>D</sub> sono stati utilizzati per definire un semplice modello matematico che permette di calcolare i flussi di materiali inerti, che a regime si generano in un reattore a letto fluidizzato ricircolante, come schematizzato in Fig. 65.

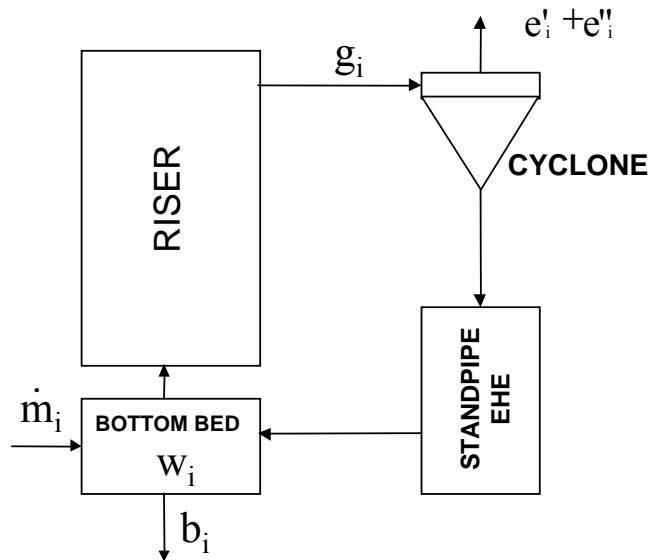


Figura 65 - Bilancio delle ceneri in un CFBC

L'analisi, che allo stato attuale riguarda solo la componente di solidi non reattivi presenti nel sistema, si basa sull'ipotesi semplificativa di accorpare la popolazione di inerti in tre classi granulometriche:

“fine” ash: ceneri che hanno una dimensione uguale o minore del diametro di cut-off del ciclone. Queste particelle sono caratterizzate da tempi di residenza molto bassi nella corrente di ricircolo.

“coarse” ash: particelle la cui dimensione/densità è talmente grande da non essere trasportate nella corrente di ricircolo e che risiedono essenzialmente al fondo del letto.

“circulating” ash: particelle di ceneri di dimensione intermedia che contribuiscono alla formazione di un flusso di solido che ricircola nel reattore.

Il bilancio su ogni classe di particelle è fatto considerando come termini in ingresso la generazione di ceneri ( $\dot{m}$ ), associata alla liberazione delle inclusioni minerarie presenti inizialmente nel combustibile, e come termini in uscita il flusso massico di particelle che lasciano il sistema in uscita dal ciclone ( $e$ ) e attraverso il drenaggio del letto ( $b$ ). Il flusso massico elutriato è stato ulteriormente suddiviso in due aliquote, una corrispondente alle particelle fini inerti native del combustibile ( $e'$ ), ed una corrispondente alle particelle fini generate a causa dell'ash attrition delle ceneri primarie grossolane ( $e''$ ). Per ogni classe di particelle solide si possono scrivere le seguenti equazioni:

$$\text{“fine” ash:} \quad \dot{m} \cdot z_1 = e \cdot y_1 = e \cdot (1 - y_2) \quad (18)$$

$$\text{“circulating” ash:} \quad \dot{m} \cdot z_2 = e \cdot y_2 + b \cdot x_2 \quad (19)$$

$$\text{“coarse” ash} \quad \dot{m} \cdot z_3 = b \cdot x_3 = b \cdot (1 - x_2) \quad (20)$$

dove  $z_i$ ,  $x_i$ , e  $y_i$  sono le frazioni massiche del generico componente  $i$  presente nelle particelle di cenere primarie, nel flusso di drenaggio e nel flusso elutriato al ciclone, rispettivamente. Le ulteriori semplificazioni adottate nella scrittura dei bilanci sono che le particelle fini non sono presenti nel flusso di drenaggio,  $x_1=0$ , le particelle grossolane

non sono presenti all'uscita del ciclone,  $y_3=0$ , il flusso di ricircolo è costituito essenzialmente alle ceneri circolanti:

$$e = g \cdot (1 - \eta) \quad (21)$$

Si definisce poi il diametro di cut-off del ciclone per calcolare un'efficienza media,  $\eta$ , riferita alle proprietà medie delle ceneri circolanti:

$$\eta(d_i) = \frac{1}{1 + \left(\frac{d_{co}}{d}\right)^2} \quad (22)$$

Infine, la relazione tra il flusso di ricircolo e il carico di ceneri presenti a regime nel letto è stabilita utilizzando l'espressione:

$$g = k_g \cdot W \cdot x_2 \quad (23)$$

Il set di equazioni 18-19-20-21-23, costituisce un sistema di cinque equazioni in cinque incognite,  $g$ ,  $e$ ,  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $b$ , che può essere risolto una volta assegnati i valori di  $\dot{m}$ ,  $z_i$ ,  $k_g$ ,  $W$ .

## VI.2 Modello completo

Il modello semplificato è stato implementato eliminando l'ipotesi semplificativa di accorpare la popolazione di inerti in tre classi granulometriche. Un programma scritto in Matlab<sup>®</sup>, calcola a partire dal bilancio:

$$\dot{m}_i = e'_i + e''_i + b_i + \frac{R_{a,i+1} W_{i+1}}{\Delta d} - \frac{R_{a,i} W_i}{\Delta d} \quad (24)$$

le seguenti quantità: il flusso di drenaggio, **b**, il flusso elutriato, **e**, ed il flusso di ricircolo nel reattore, **g**.

Il programma opera in questa maniera: in ingresso si deve fornire la PAPSD del materiale da analizzare,  $\dot{m}$ , il diametro di cut-off del ciclone,  $d_{co}$ , il carico di ceneri presenti a regime nel letto,  $W$ , la velocità primaria e totale,  $U_1$  e  $U$ , ed il valore della costante di abrasione  $k_a$ . Dalla relazione di Haider e Levenspiel (1989), si calcola la velocità terminale,  $u_t$ , per ogni diametro compreso nell'intervallo granulometrico della PAPSD per procedere con la relazione di Geldart (1980) al calcolo del valore della costante di elutriazione,  $k(d_i) = AU \exp\left(-\alpha \frac{u_t}{U}\right)$ . Nella Tab. 8 sono riportate tutte le equazioni utilizzate nel modello.

**Tab. 8. Equazioni del modello.**

<b>Bilancio di popolazione: formulazione continua</b>	<b>Bilancio di popolazione: formulazione discretizzata</b>
$M = E' + E'' + B + \frac{d(R_a W)}{dd}$	$\dot{m}_i = e'_i + e''_i + b_i + \frac{R_{a,i+1} w_{i+1}}{\Delta d} - \frac{R_{a,i} w_i}{\Delta d}$
$e'_i = [1 - \eta(d_i)] g_i$	$\eta(d_i) = \frac{1}{1 + \left(\frac{d_{co}}{d_i}\right)^2}$
$g_i = g_i(U, w_i, g_j, \dots)$	$g_i = k_g(d_i, U) w_i$ $k_g = AU \exp\left(-\alpha \frac{u_t}{U}\right), \alpha=5.4, A=0.05$ m <sup>-1</sup> e u <sub>t</sub> calcolata secondo Haider e Levenspiel (1989)
$\frac{b_i}{b} = \frac{w_i}{w}$	$\sum_i b_i = b$
$e''_i = k_a (U_I - U_{mf}) \frac{w_i}{d_i} \cong k_a U_I \frac{w_i}{d_i}$	$R_a \cong \frac{k_a U_I}{3}$
$b, b_i = B(d_i) \Delta d$	Flusso massico di drain per unità di sezione del riser (totale, nella classe i-esima), kg/m <sup>2</sup> s
$d_i$	Diametro della particella, m
$e', e'_i = E'(d_i) \Delta d$	Flusso massico di ceneri primarie perse allo scarico per unità di sezione del riser (totale, nella classe i-esima), kg/m <sup>2</sup> s
$e'', e''_i = E''(d_i) \Delta d$	Flusso massico di ceneri abrase perse allo scarico per unità di sezione del riser (totale, nella classe i-esima), kg/m <sup>2</sup> s
$g, g_i$	Flusso massico netto lungo il riser (totale, nella classe i-esima), kg/m <sup>2</sup> s
$k_a$	Costante di abrasione, -
$k_g$	Costante di elutriazione, 1/s
$\dot{m}, \dot{m}_i = M(d_i) \Delta d$	Flusso massico di ceneri primarie rilasciate nel letto per unità di sezione del riser (totale, nella classe i-esima), kg/m <sup>2</sup> s
$R_a$	Velocità di diminuzione del diametro delle ceneri per abrasione, m/s
$U_b, U, U_{mf}$	Velocità superficiale del gas: velocità primaria, totale e di minima fluidizzazione, m/s
$u_t$	Velocità terminale delle particelle, m/s
$w, w_i = W(d_i) \Delta d$	Massa di solido nel letto per unità di sezione del riser (totale, nella classe i-esima), kg/m <sup>2</sup>
$\eta$	Efficienza del ciclone, -



## VI.3 Risultati del modello

Nella Tab. 9, sono riepilogati i dati di input al modello, mentre la Tab. 10 riporta i risultati ottenuti per tutti i combustibili, espressi per unità di sezione del riser.

**Tab. 9.** Dati di input al modello.

VARIABILE	VALORE
$\dot{m}$ , kg/s m <sup>2</sup>	0.1
$U, U_t$ , m/s	5, 2.5
Efficienza del Ciclone	Diametro di cut-off = 25 $\mu$ m
$k_g(d, U)$ , 1/s	$AU \exp\left(-\alpha \frac{u_t}{U}\right)$ , con $\alpha=5.4$ , A=0.05 m <sup>-1</sup> e $u_t$ calcolata secondo Haider e Levenspiel (1989)
$k_a$ , -	$5 \cdot 10^{-9}$
$W$ , kg/m <sup>2</sup>	250

**Tab. 10.** Risultati del modello.

Combustibile	b, kg/m <sup>2</sup> ·s	e', kg/m <sup>2</sup> ·s	e'', kg/m <sup>2</sup> ·s	g, kg/m <sup>2</sup> ·s
Carbone Sudafricano	0.0213	0.0743	0.0044	1.9254
Carbone Colombiano	0.0615	0.0353	0.0032	2.0092
Carbone Polacco	0.0498	0.0455	0.0047	3.2530
Lignite del Sulcis	0.0750	0.0221	0.0028	1.2149
GS	0.0858	0.0125	0.0018	0.9476
MDS	0.0814	0.0161	0.0025	0.9570

I risultati del modello rispecchiano fedelmente quelli della PAPSD. Infatti dall'analisi dei dati della Tab. 10, si vede che la portata elutriata è massima quando si utilizza il Carbone Sudafricano, mentre, viceversa, la portata di drenaggio maggiore, si

ottiene con il GS. Per l'RDF è inutile far girare il programma in quanto come si è visto dai dati sperimentali le sue ceneri hanno un diametro inferiore a  $500\mu\text{m}$ . Essendo quindi tutte elutriabili, in un reattore a letto fluido ricircolante per i valori tipici di velocità superficiali ai quali vengono operati ( $5\text{m/s}$ ), non si può raggiungere una condizione di regime, in cui si forma un letto stabile.

## Conclusioni

La tesi di Dottorato è stata rivolta allo studio dei processi di formazione ed evoluzione del particolato solido in sistemi di combustione a letto fluidizzato, in dipendenza del combustibile utilizzato.

La distribuzione granulometrica del materiale inerte, presente a regime in un sistema a letto fluidizzato, è critica sia con riferimento all'esercizio dei reattori a letto fluidizzato ricircolante sia di quelli bollenti. La conoscenza di queste informazioni è, infatti, importante per definire l'effettivo regime fluidodinamico del sistema, stabilire l'effettivo scambio termico, dimensionare il ciclone in modo da ottenere un'alta efficienza di captazione e dimensionare opportunamente la portata di drenaggio delle bottom ash.

Nel presente lavoro di tesi si è comprovata l'importanza e l'utilità della misura della PAPSD (Primary Ash Particle Size Distribution) che è, a tutti gli effetti, una proprietà intrinseca del combustibile in esame. L'attività ha anche evidenziato che tale proprietà è specifica di ciascun combustibile e non può essere estesa neanche all'interno di una stessa classe o rango di combustibili. Quindi si è proceduto alla determinazione della PAPSD di **quattro combustibili tradizionali**: un carbone Sudafricano, una Lignite del Sulcis, un carbone Colombiano ed un carbone Polacco; **tre combustibili derivati da rifiuti**: un fango essiccato e granulato, GS, un fango essiccato meccanicamente, MDS, ed uno costituito dai rifiuti tessili carta, plastica a bassa densità ed una piccola quantità di materiali inerti, RDF; **due biomasse**: una sansa esausta di olive e dei gusci di pinoli. L'utilità della conoscenza della PAPSD al fine di predire il comportamento di un combustibile con riferimento a prove stazionarie di combustione

in reattori a letto fluidizzato bollente è stata verificata con una campagna di prove sperimentali condotte con un reattore a letto fluido bollente di 110mm ID.

Con riferimento alla determinazione della PAPSD, il protocollo utilizzato, che sfrutta l'utilizzo di un letto fluido da 41mm ID, si è dimostrato essere adeguato ed accurato per i quattro carboni e i tre combustibili alternativi.

E' stato possibile valutare la distribuzione granulometrica delle ceneri primarie presenti originariamente nel combustibile, il loro diametro medio, il diametro medio delle fly ash e delle bottom ash. Quindi sono stati ricavati, per ogni combustibile utilizzato, diagrammi della distribuzione cumulativa dei diametri delle particelle e diagrammi che riportano la quantità di ceneri che vengono alimentate per MJ di energia prodotta. Il carbone Colombiano, Polacco e la Lignite del Sulcis hanno circa la stessa frazione di bottom ash ( $d_p > 200\mu\text{m}$ ):  $\cong 70\%$ ,  $\cong 85\%$  and  $\cong 78\%$ , rispettivamente. Molto minore è il contenuto di bottom ash del Carbone Sudafricano  $\cong 34\%$ . Sia l'MDS che il GS, danno luogo ad una limitata formazione di ceneri primarie fini, mentre una grossa frazione ha dimensioni paragonabili a quelle del combustibile di partenza. Infine l'RDF ha una frazione molto grossa di particelle fini  $\cong 90\%$  ed una frazione trascurabile di particelle grossolane.

Per le biomasse, invece, la procedura non si è rivelata idonea a causa della presenza in questi materiali di una discreta concentrazione di sali basso-fondenti, che ha causato la formazione di aggregati quarzo-sali fusi, alterando completamente la distribuzione granulometrica delle ceneri rilasciate.

Sono state condotte delle prove di combustione stazionaria di materiali appartenenti a ciascuna classe di combustibili: il carbone Sudafricano per la classe dei carboni fossili, la lignite del Sulcis per la classe delle ligniti, il GS e l'RDF per la classe

dei combustibili derivati dai rifiuti ed infine dei Gusci di pinoli per la classe delle biomasse. Le prove di combustione stazionaria hanno permesso la caratterizzazione chimico/fisica del particolato fine ed ultrafine emesso allo scarico di reattori a letto fluido bollente.

Per le prove di combustione stazionaria, la sperimentazione è stata condotta con un reattore a letto fluido bollente di 110mm ID. Sono stati ricavati diagrammi della distribuzione cumulativa dei diametri delle particelle, diagrammi che riportano la quantità di ceneri che vengono elutriate per MJ di energia prodotta, la ripartizione dei metalli nei vari tagli granulometrici delle ceneri raccolte, il confronto delle concentrazioni dei metalli pesanti emessi allo scarico con i limiti imposti dalla legge e le distribuzioni granulometriche delle nanoparticelle emesse allo scarico. Infatti attraverso l'analisi all'AFM, si è visto che durante il processo di combustione si ha la formazione e, quindi, l'emissione di particolato nanometrico.

Il confronto dei risultati ottenuti applicando il protocollo della PAPSD con quelli ottenuti dalle prove di combustione mostra come la PAPSD possa dare ottime indicazioni su come si ripartiranno i flussi del particolato durante la combustione.

Le percentuali di ceneri con granulometria maggiore di 15 $\mu$ m rispetto alle fly ash totali sono 53, 69.5, 65.3, 68.3 e 70% rispettivamente per il carbone Sudafricano, il GS, l'RDF, la Lignite del Sulcis ed i gusci di Pinoli. Invece le percentuali di ceneri comprese nell'intervallo granulometrico 5 – 15 $\mu$ m sono 27, 19.5, 20.7, 20 e 20.5% rispettivamente. Infine le percentuali con dimensioni minori di 5 $\mu$ m sono 20, 11, 14, 11.7 e 9.5% rispettivamente.

Per tutti i combustibili analizzati si è riscontrato un generale arricchimento della concentrazione dei metalli nelle frazioni granulometriche più piccole, inoltre, la

concentrazione dei metalli pesanti nelle ceneri volanti prodotte dalla combustione dei combustibili alternativi è sempre maggiore di quella che si ha bruciando un carbone fossile, per qualunque taglio granulometrico considerato.

E' stato infine sviluppato un semplice modello descrittivo del destino delle ceneri prodotte in sistemi a letto fluidizzato che, nota la distribuzione primaria delle ceneri di un certo combustibile (PAPSD), è in grado di predire le distribuzioni ed i flussi di materiale inorganico che si instaurano a regime nelle diverse sezioni: letto denso, zona diluita e uscita dallo specifico sistema di captazione polveri utilizzato nel sistema a letto fluido.

## Bibliografia

Arena, U., Chirone, R., D'Amore, M., Miccio, M., Salatino, P., "Some issues in modelling bubbling and circulating fluidized-bed coal combustors", *Powder Technol.*, 82, 301, 1995.

Basu, P., and P.K. Nag, "Heat Transfer to Walls of a Circulating Fluidized-Bed Furnace", *Chem. Engng Science* 51, 1-26 (1996).

Bates, D. V. and Sizto, R., "Hospital admissions and air pollutants in Southern Ontario: the acid summer haze effect" *Environ. Health Perspect.* 79, 69, 1989.

Boëlle, A., Qian, M., Jaud, P., Chirone, R., Salatino, P., Winter, F., Liu, X., Olsson, D., Amand, L.E., Leckner, B.: *Coal Comminution Characterization for Industrial Scale Circulating Fluidized Bed*, IEA-FBC Task I - Final Report (2002).

Bursi, J.M., L. Lafanechere, and L. Jestin, "Basic design studies for a 600 MWe CFB boiler (270b, 2 x 600°C)", in "Proc. of 15<sup>th</sup> Int. Conf. on FBC", R.B. Reuther, Ed., ASME (NY), Savannah (GA) (1999) paper FBC99-0045.

Cammarota, A., R. Chirone, A. Marzocchella, and P. Salatino, "Assessment of Ash Inventory and Size Distribution in Fluidized Bed Coal Combustors", in "Proc. of 16<sup>th</sup> Int. Conf. on FBC", D.W. Geiling, Ed., ASME (NY), Reno (NV) (2001), paper 78.

Chandan Misra, Seongheon Kim, Si Shen, Constantinos Sioutas, "A high flow rate, very low pressure drop impactor for inertial separation of ultra fine from accumulation mode particles", *Journal of Aerosol Science*, 33, 735, 2002.

Chirone, R, Massimilla, L., Salatino, P, "Comminution of carbons in fluidized bed combustion", *Progr. in Energy and Combust. Sci.*, 17, 297, 1991.

Clarke, L. B., *Fuel* 72 (1993) 731.

Damle, A. S., Ensor, D. S., Ranade, M. B., *Aerosol Sci. Tech.* 1 (1982) 119.

Davison, R.L., Natusch, D.F.S., Fallace, J.R., and Evans, C.A., Jr, "Trace elements in fly ash - dependence of concentration on particle size", *Environ. Sci. Technol.*, 8, 1107, 1974.

Dockery, D. W., Speizer, F. E., Stram, D. O., Ware, J. H., Spengler, J. D. and Ferris, B. J. "Effects of inhalable Particles on respiratory health of children", *Am. Rev. Res. Dis.*, 139, 587, 1989.

Donaldson, K., Li, X. Y. and MacNee, W. "Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury", *J. Aerosol Sci.* 29,553, 1998.

- Donsì, G., Massimilla, L., Miccio, M., “Carbon fines production and elutriation from the bed of a fluidized coal combustor”, *Comb. And Flame*, 41, 57, 1981.
- Drinker, P., Thomson, R. M. and Finn, J. L., “Metal Fume Fever: II. Resistance acquired by inhalation of zinc oxide on two successive days” *J. Ind. Hyg. Toxicol.* 9(3), 98, 1927.
- Esmen, N. A., Corn, M., *Atmos. Environ.* 5 (1971) 571.
- Ferin, J., Oberdorster, G., Penney, D. P., Soderholm, S. C., Gelein, R. and Piper, H. C. “Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles? 1 Particle clearance, translocation, morphology”, *J. Aerosol Sci.*, 21, 384-387, 1991.
- Geldart, D., *Behavior of Fine Particles in a Fluidized Bed of Coarse Solids*, Electric Power Research Institute, Palo Alto (CA) Final Report EPRI CS2094, 1981.
- Germani, M. S., Zoller, W. H., *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1079–1085.
- Gordon, T., Chen, L. C., Fine, J. M., Schlesinger, R. B., Su, W. Y., Kimmel, T. A. and Amdur, M. O., “Pulmonary effects of zinc oxide in human subjects, guinea pigs, rats, and rabbits” *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 53, 503, 1992.
- Haider, A., and Levenspiel, O., *Powder Technol.*, **58**, 63, 1989.
- Hajicek, D.R., M.D. Mann, T.A. Moe, and A.K. Henderson, “The Effect of Coal Properties on CFBC Performance”, in “Proc. of 12<sup>th</sup> Int. Conf. on FBC”, L.N. Rubow Ed., ASME (NY), San Diego (CA) (1993), pp. 99-107.
- Herbertz, H., H. Lienhard, H.E. Barner, and P.L. Hansen, “Effects of Fuel Quality on Solids Management in CFB Boilers”, in “Proc. of 10<sup>th</sup> Int. Conf. on FBC – Technology for Today”, A.M. Manaker, Ed., ASME (NY), San Francisco (CA) (1989), pp. 1-8.
- Hinds, W. C., *Aerosol Technology*. Wiley, New York, 1982.
- Kauppinen, E. I., Pakkanen, T. A., *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1811.
- International Commission on Radiological Protection (1994) Human respiratory tract model for radiological protection; A Report of Committee 2 of the ICRP. Pergamon Press, Oxford.
- Kleinman, M. T., Bhalla, D. K., Mautz, W. J. and Phalen, R. F., “Cellular and immunologic injury with PM-10 inhalation” *Inhal. Toxicol.* 7, 589, 1995.
- Kleinman, M. T., Bhalla, D. K., Ziegler, B., Bucher-Evans, S. and McClure, T., “Effects of inhaled fine particles and ozone on pulmonary macrophages and epithelia” *Inhal. Toxicol.* 5, 371, 1997.



Leckner, B., and Andersson, B.A., "Characteristic Features of Heat Transfer in Circulating Fluidized Bed Boilers", *Powder Technol.* 70, 303-314 (1992).

Lippmann, M., "Airborne acidity: estimates of exposure and human health effects. *Environ. Health Perspects*" 63, 63, 1989.

Muschelknautz, U., and E. Muschelknautz, "Improvements of Cyclones in CFB Power Plants and Quantitative Estimations of their Effects on the Boilers Solids Inventory", in "Circulating Fluidized Bed Technology VI", J. Werther, Ed., Dechema, Wuerzburg, (1999) pp. 761-767.

Oberdorster, G., Ferin, J., Gelein, R., Soderholm, S. C. and Finkelstein, J., "Role of alveolar macrophage in lung injury; studies with ultrafine particles" *Environ. Health Perspect.* 97, 193, 1992.

Rozelle, P.L., S.V. Pisupati, and A.W. Scaroni, "The Effect of Fuel Properties on the Bottom Ash Generation Rate by a Laboratory Fluidized Bed Combustor", in "Proc. of 16<sup>th</sup> Int. Conf. on FBC", D.W. Geiling Ed., ASME (NY), Reno (NV) (2001), paper 174.

Schwartz, J. and Dockery, D. W. "Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentrations" *Am. J. Epidemiol.*, 135, 12, 1992.

Shendrikar, A. D., Ensor, D. S., Cowen, S. J., Woffinden, G. J., *Atmos. Environ.* 17 (1983) 1411.

Sioutas, C., Kim, S. and Chang, M., "Development and evaluation of a prototype ultrafine particle concentrator", *J. Aerosol Sci.*, 30, No. 8, 1001, 1999

Sioutas, C., Koutrakis, P., "Inertial separation of ultrafine particles using a condensational growth/virtual impaction system", *Aerosol Science and Technology*, 25, 424, 1996.

Swaine, D. J., *Fuel Process. Technol.* 39 (1994) 121.

Tang, Z., G. Yue, M. Qian, and P. Jaud, "The Experimental Investigation on the Coal Ash Formation in CFB Combustion", in "Proc. of 16<sup>th</sup> Int. Conf. on FBC", D.W. Geiling Ed., ASME (NY), Reno (NV) (2001), paper 60.

Thurston, Ito, K., Hayes, C. G., Bates, D. V. and G., Lippmann, M. , "Respiratory hospital admissions and summertime haze air pollution in Toronto, Ontario: consideration of the role of acid aerosols" *Environ. Res.* 65, 270, 1994.

Wilson WE, Suh HH. "Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies" *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 47, 1238-1249, 1997.

Wirth, K.-E., "Heat Transfer in Circulating Fluidized Beds", *Chem. Engng Science* 50, 2137-2151 (1995).

Wu, R.L., C.J. Lim, J.R. Grace, and C.M.H. Brereton, "Instantaneous Local Heat Transfer and Hydrodynamics in a Circulating Fluidized Bed", *Int. J. Heat Mass Transfer* 14, 2019-2027 (1991).