



Ricerca di Sistema elettrico

## Modellazione e simulazione attraverso tecnica CPFD di un processo di calcinazione di un'unità CaL

Di Nardo Antonio, Calchetti Giorgio, Stendardo Stefano

## MODELLAZIONE E SIMULAZIONE ATTRAVERSO TECNICA CPFD DI UN PROCESSO DI CALCINAZIONE DI UN'UNITA CAL

Di Nardo A, Calchetti G, Stendardo S - ENEA

Settembre 2017

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici a Energia Quasi Zero (nZEB)

Obiettivo: Parte A - c.2 - Applicazione del processo di 'calcium looping' nell'industria di potenza ed 'energy intensive'

Task c.2.1 - Sperimentazione e simulazione di processi di Cattura della CO<sub>2</sub> in precombustione: Studi modellistici e simulazioni numeriche di un calcinatore a letto fluido in ambiente di O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, avendo come applicazione di riferimento la rigenerazione del sorbente in un processo di Calcium Looping

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

## Indice

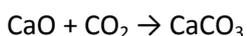
SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 APPROCCIO TEORICO.....	5
3 MODELLAZIONE E SIMULAZIONE DEL CALCINATORE DI VALCHIRIA ATTRAVERSO TECNICA CPFED.....	6
4 CONCLUSIONI.....	13
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	14

## Sommario

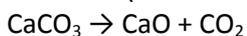
Sono stati condotti studi modellistici e simulazioni numeriche di un calcinatore a letto fluido in ambiente di  $O_2/CO_2$  per la rigenerazione del sorbente in un processo di Calcium Looping. Come riferimento è stato considerato il reattore a letto fluido presente sulla piattaforma di ricerca ENEA VALCHIRIA. In particolare, è stato analizzato l'effetto dell'atmosfera di combustione sulla rigenerazione del sorbente durante la decomposizione di  $CaCO_3$  in  $CaO$  ed è stata scelta una cinetica di calcinazione per la rigenerazione del materiale esausto. Le concentrazioni di  $O_2$  e di  $CO_2$  sono state scelte in maniera da ottenere la temperatura operativa di circa  $900\text{ }^\circ\text{C}$  all'interno del letto fluidizzato e un buon regime di fluidizzazione. Per questo motivo è stato usato un approccio Euleriano-Lagrangiano attraverso la piattaforma Barracuda in maniera da poter simulare in maniera adeguata la fase solida presente all'interno del reattore durante la rigenerazione del sorbente con la conseguente liberazione di  $CO_2$  e produzione di  $CaO$ .

## 1 Introduzione

Il processo di Calcium-Looping (Ca-looping CaL) rappresenta un tipo di approccio alla problematica della cattura della CO<sub>2</sub>, in rapido sviluppo. Sorbenti a base di calcio hanno dimostrato un buon compromesso tra costi, prestazioni e impatto ambientale. In particolare, la dolomite calcinata è stata selezionata in questo studio come materiale per la separazione della CO<sub>2</sub> in processi di pre e post combustione grazie alla sua capacità di reagire e poi rilasciare in fase di rigenerazione la CO<sub>2</sub>. Inoltre, tale materiale non risulta essere pericoloso né per l'uomo né per l'ambiente. Il CaL si basa su un ciclo nel quale il flusso di gas, uscente da un certo impianto, dal quale si vuole separare la CO<sub>2</sub> è dapprima fatto reagire in un reattore a letto fluido con Ossido di Calcio CaO per formare Carbonato di Calcio CaCO<sub>3</sub> (reazione di carbonatazione):



seguito da una fase in cui da un letto fluido contenente carbonato di calcio, proveniente dal carbonatore, viene rigenerato l'ossido di calcio, con la formazione di un flusso di CO<sub>2</sub> concentrato, che può essere catturato (reazione di calcinazione):



Il CaO viene reinviato al carbonatore per iniziare un nuovo ciclo.

Siccome la calcinazione per avvenire necessita di alte temperature (intorno ai 900 °C) è necessario fornire l'energia necessaria, generalmente per mezzo di un combustore ausiliario.

In questo report verrà studiato proprio il processo di calcinazione, relativamente ad un reattore cilindrico. L'analisi è stata effettuata mediante il codice di calcolo CPF<sub>D</sub> (ComputationalParticleFluid Dynamics) Barracuda™. Le simulazioni sono state effettuate su macchine dell'infrastruttura CRESCO® di ENEA, equipaggiate con GPU TESLA S2050 con 448 CUDA Cores da 515 Gigaflops in doppia precisione.

## 2 Approccio teorico

I flussi multifase, come ad esempio gas-solido, possono essere trattati numericamente mediante due tipi di modellistica. Un tipo di approccio detto euleriano-euleriano, modella le particelle della fase solida come un fluido che può penetrare all'interno della fase gassosa interagendo con questa. Questo approccio, essendo entrambe le fasi trattate come continue, presenta notevoli limitazioni per quanto riguarda, ad esempio, la modellazione fisica delle interazioni gas-particella, particella-particella e particella-pareti. Inoltre non può tenere in alcun conto la distribuzione granulometrica della fase solida. L'altro tipo di approccio, denominato euleriano-lagrangiano, considera le due fasi separate e diverse. Le particelle vengono raggruppate in "parcels" in base a caratteristiche comuni, come ad esempio diametro, composizione e densità. La posizione e la velocità di queste parcels all'interno del dominio di calcolo sono poi calcolate mediante le equazioni del moto di Newton [1]. Per poter calcolare le interazioni tra la fase solida e quella fluida nonché tra tra le particelle stesse, si utilizza il metodo MultiphaseParticle-In-Cell (MP-PIC) [2]. Il metodo MP-PIC calcola la fase fluida utilizzando una griglia computazionale euleriana e la fase solida usando l'approccio lagrangiano per le particelle computazionali (parcels). Questo approccio non risente delle limitazioni di quello lagrangiano classico, nel quale la frazione di volume della fase solida non può eccedere il 10%-12%, condizione questa troppo restrittiva nel caso di un letto fluido. Nello studio illustrato in questo report è stato utilizzato il software commerciale di tipo CPF<sub>D</sub>, Barracuda®, che utilizza proprio l'approccio euleriano-lagrangiano suddetto. Risulta così possibile modellare sistemi con un elevato numero di particelle con un onere computazionale contenuto, in quanto le collisioni non sono direttamente calcolate ma modellate come gradiente spaziale calcolato sulla griglia euleriana. Le fasi risultano completamente accoppiate in termini di interscambio di massa, quantità di moto ed energia. Barracuda® è inoltre in grado di sfruttare la potenza di calcolo delle schede GPU (Graphics Processing Unit) per parallelizzare il calcolo delle particelle. Le simulazioni sono state effettuate su macchine dell'infrastruttura CRESCO® di ENEA, equipaggiate con GPU TESLA S2050 con 448 CUDA Cores da 515 Gigaflops in doppia precisione.

### 3 Modellazione e simulazione del calcinatore di Valchiria attraverso tecnica CPFD

La prima fase delle simulazioni ha previsto la realizzazione del dominio di calcolo 3D. In figura 1 possiamo vedere la griglia computazionale, di circa 40000 celle di calcolo. Il calcinatore è stato schematizzato nei soli aspetti essenziali, utili ai fini dello studio da effettuare. Si tratta sostanzialmente di un reattore a letto fluido di geometria cilindrica con un diametro di 0.45m, alto 4m. È stata simulata anche la presenza del ciclone a valle del calcinatore. Il calcinatore, presente sulla piattaforma VALCHIRIA, è dotato anche di un bruciatore supplementare metano/aria, che serve per fornire l'energia necessaria al processo di calcinazione. Nella simulazioni non è stata considerata la presenza di tale bruciatore, ma è stata comunque presa in considerazione sia la composizione dei prodotti di combustione ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) che la loro entalpia. A questo scopo è stato effettuato un calcolo preliminare con un codice zero-dimensionale. I dati così ottenuti sono stati inseriti nel setup delle simulazioni CPFD nella determinazione della composizione e della temperatura del gas di fluidizzazione.

Il gas di fluidizzazione è stato immesso in modo uniforme dalla base del calcinatore, con una portata totale di 0.127 kg/s (457.2 kg/h) così ripartita:

- portata  $\text{CO}_2$  = 0.1174 kg/s (84.37% in volume)
- portata  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.008 kg/s (14.05% in volume)
- portata  $\text{O}_2$  = 0.0016 kg/s (1.58% in volume)
- temperatura = 1666 K



**Figura 1 Geometria e griglia di calcolo**

Il calcinatore è dotato di un ingresso per il sorbente esausto, situato ad una altezza di circa 1.5 m dalla base. Inoltre esso è riempito con una carica iniziale di una miscela formata dal catalizzatore e da particelle già calcinate, costituite da ossido di calcio e di magnesio. Sono state definite quindi tre tipi di particelle:

- particelle calcinate: formata da  $\text{CaO}$  (55.1% in massa) e  $\text{MgO}$  (44.9% in massa)
- catalizzatore: formato interamente da  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$
- sorbente esausto: formato da  $\text{CaO}$  (23% in massa),  $\text{MgO}$  (37% in massa) e  $\text{CaCO}_3$  (40% in massa)

Per quanto riguarda la carica iniziale del letto, abbiamo la seguente situazione:

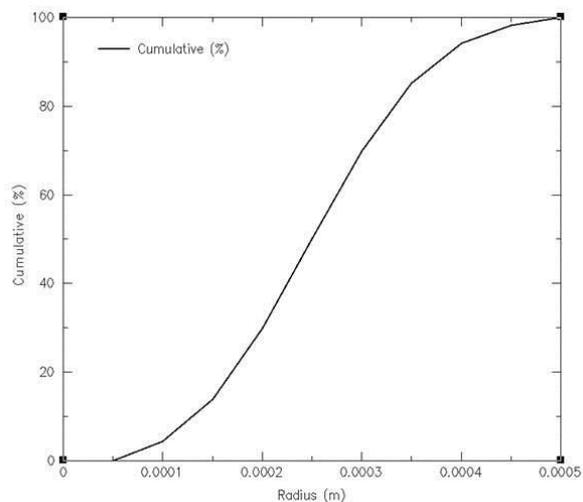
- hold-up particelle calcinate (CaO+MgO): 59.39 kg
- hold-up catalizzatore: 24.32 kg
- hold-up particelle sorbente esausto: 4 kg
- totale carica iniziale: 87.71 kg
- temperatura: 1173 K

Per le portate in ingresso di sorbente esausto e catalizzatore si ha:

- sorbente esausto (CaO+MgO+CaCO<sub>3</sub>): 0.06 kg/s
- catalizzatore: 0.025 kg/s
- temperatura di immissione: 923 K

Come condizione iniziale per la fase gas si è assunta una miscela di anidride carbonica e vapor d'acqua così suddivisa: (i) CO<sub>2</sub>: 93% in massa; (ii) H<sub>2</sub>O: 7% in massa; (iii) temperatura: 1173 K

Per tutte le tipologie di particelle è stata imposta una distribuzione granulometrica di tipo Rosin-Rammler, con valor medio del raggio pari a 250 μm, la cui distribuzione cumulativa è mostrata in figura 2. La pressione operativa del calcinatore è stata considerata pari a 101325 Pa (1 atm)



**Figura 2 Granulometria delle particelle**

Per quanto riguarda il modello cinetico della reazione di calcinazione, assumendo una struttura porosa della particella, il che è vero in particolare dopo diversi cicli di calcinazione/carbonatazione, si può ipotizzare che la reazione avvenga in maniera uniforme all'interna della particella stessa. Basandosi su quanto riportato in letteratura [3,4,5], è stata utilizzata un'espressione cinetica per la conversione del CaCO<sub>3</sub>, ottenuta utilizzando il "modello a grani". In tale modello si assume una struttura porosa della particella, che consiste in una matrice a grani risultante dai vari cicli di calcinazione. Per ciascun grano la reazione avviene secondo il modello "shrinking core", cioè il fronte di reazione si propaga dalla superficie del grano verso l'interno. La dimensione media dei grani influenza notevolmente la quantità di superficie attiva disponibile per la reazione. È stato osservato in modo sperimentale che [3], in queste condizioni, la reazione di calcinazione è controllata praticamente solo dalla chimica, in quanto la resistenza alla diffusione di massa all'interno delle particelle è trascurabile, per particelle non troppo grandi. Sostanzialmente la reazione di calcinazione dipende dalla temperatura e dalla pressione parziale della CO<sub>2</sub>, mentre non dipende dalla concentrazione di CaCO<sub>3</sub>. L'equazione del modello cinetico è la seguente:

$$\frac{d(X)}{dt} = k_c(1 - X)^2(C_{eq} - C_{CO_2}) \quad (1)$$

dove

$X$  è la conversione del CaCO<sub>3</sub>

$C_{eq}$  è la concentrazione della CO<sub>2</sub> all'equilibrio (kmol/m<sup>3</sup>),

$C_{CO_2}$  è la concentrazione della  $CO_2$  ( $kmol/m^3$ ).

$k_c$  ( $m^3 kmol^{-1} s^{-1}$ ) è una costante cinetica ricavata sperimentalmente ed ha una forma di tipo Arrhenius:

$$k_c = k_{c0} e^{\left(\frac{-E_{ac}}{RT}\right)} \quad (2)$$

dove  $k_{c0} = 2056970.3$  ( $m^3 kmol^{-1} s^{-1}$ ) e  $E_{ac} = 112.4$  (kJ/mol) [3].

La reazione di decomposizione è favorita alle alte temperature e procede solo se la pressione parziale dell'anidride carbonica alla superficie della particella è inferiore della pressione di decomposizione del carbonato di calcio. Una espressione tipica per la pressione di decomposizione (fig. 6) all'equilibrio è [6]:

$$P_{eq} = 4.137e7 \exp\left(\frac{-20474}{T}\right) atm \quad (3)$$

Il cui andamento è riportato in figura 3. Attraverso la (4) è possibile calcolare  $C_{eq}$ :

$$C_{eq} = P_{eq}/(RT)$$

Integrando la (1) per separazione di variabili e risolvendo l'equazione ottenuta rispetto a  $X$ , è possibile plottare (fig. 4-6) la variazione della conversione rispetto al tempo, fissata la temperatura e la concentrazione dell'anidride carbonica  $C_{CO_2}$ . Come si vede dai grafici, a 900 °C e per una concentrazione di  $CO_2$  uguale al caso in esame (84 kPa), i tempi per una calcinazione completa sono dell'ordine di 1-2 minuti. A 910 °C praticamente si dimezzano, mentre a 890 °C raddoppiano.

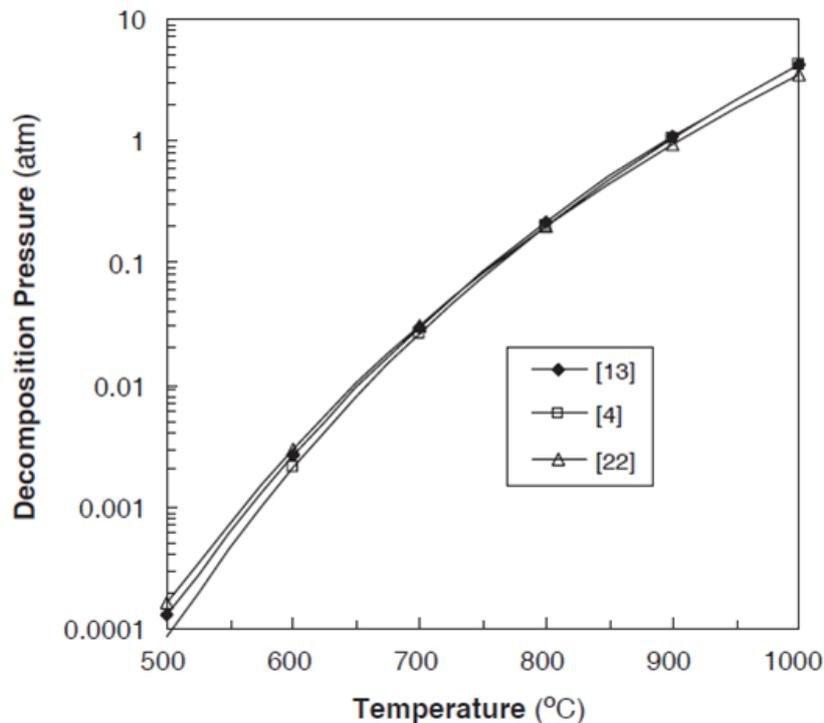


Figura 3 Andamento della pressione della  $CO_2$  di equilibrio [6]

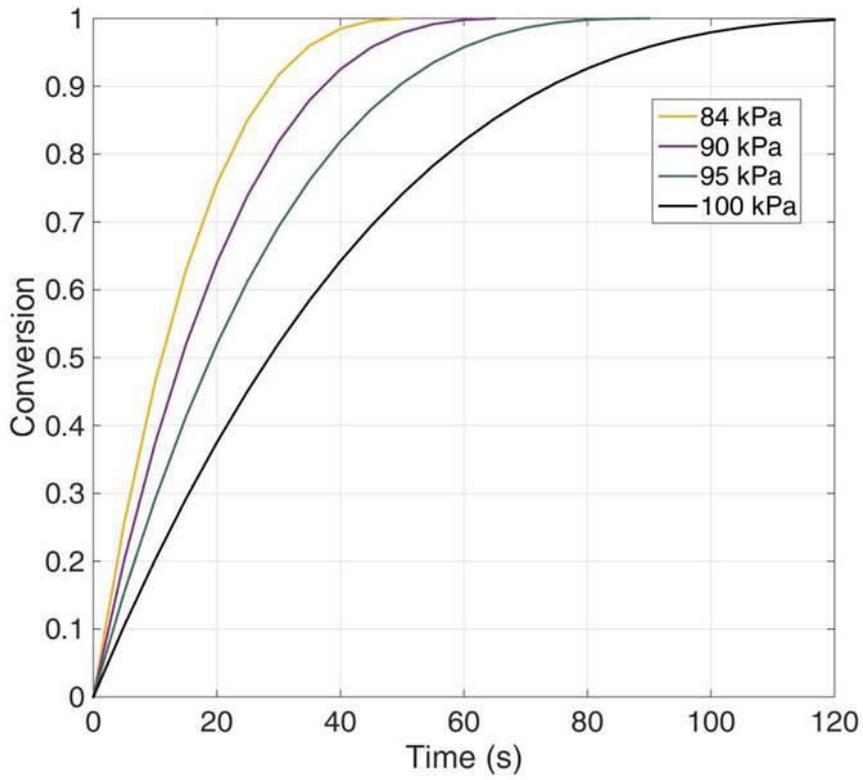


Figura 4 Andamento della conversione a 900 °C

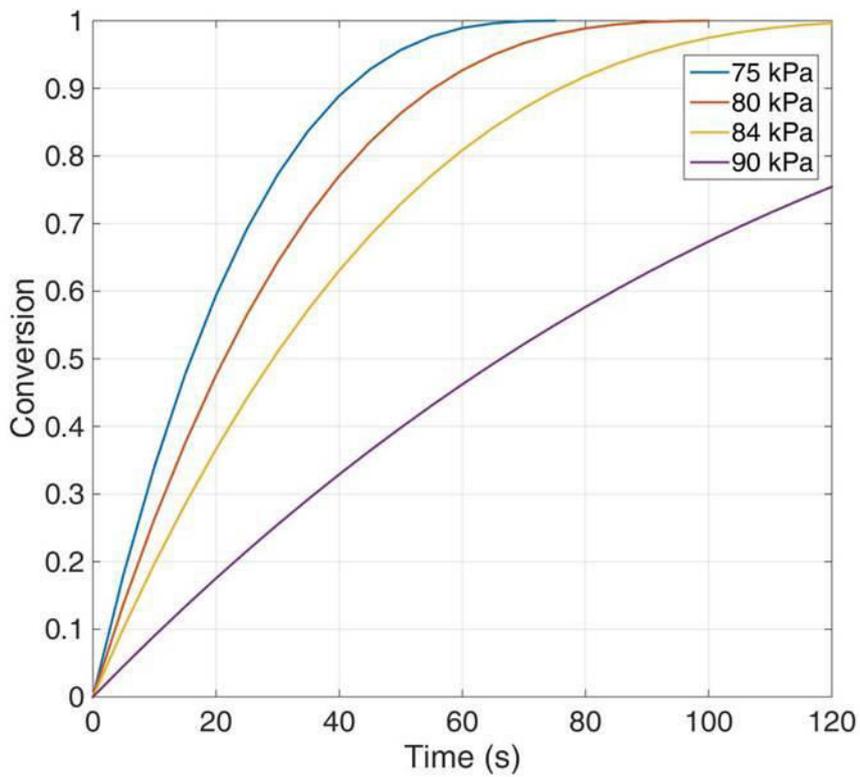


Figura 5 Andamento della conversione a 890 °C

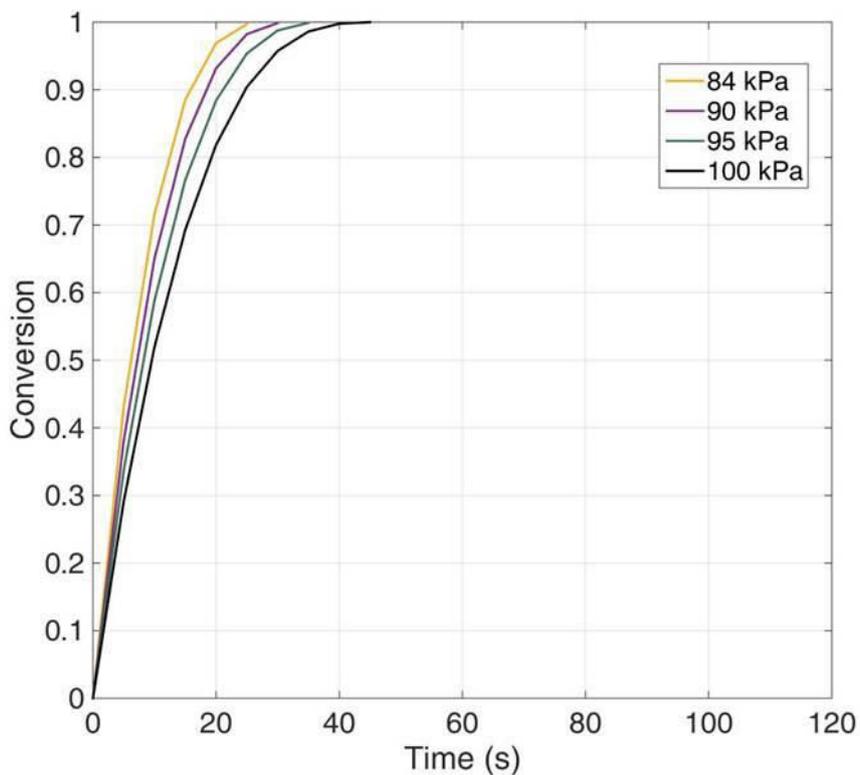


Figura 6 Andamento della conversione a 910 °C

Le espressioni (1)-(3) sono state utilizzate per la messa a punto dello schema cinetico implementato in Barracuda™. Lo schema cinetico così ottenuto è stato validato mediante una simulazione CPFDF di un reattore di tipo “batch” più semplice rispetto al caso completo, nella quale è stata immessa nel reattore una certa quantità di CaCO<sub>3</sub>, alla temperatura di 900 °C e ne è stata monitorata la conversione in funzione del tempo. I risultati sono in linea con quanto ottenuto sperimentalmente [3]. In figura 7 è mostrato il grafico dell’andamento della conversione del CaCO<sub>3</sub> in CaO.

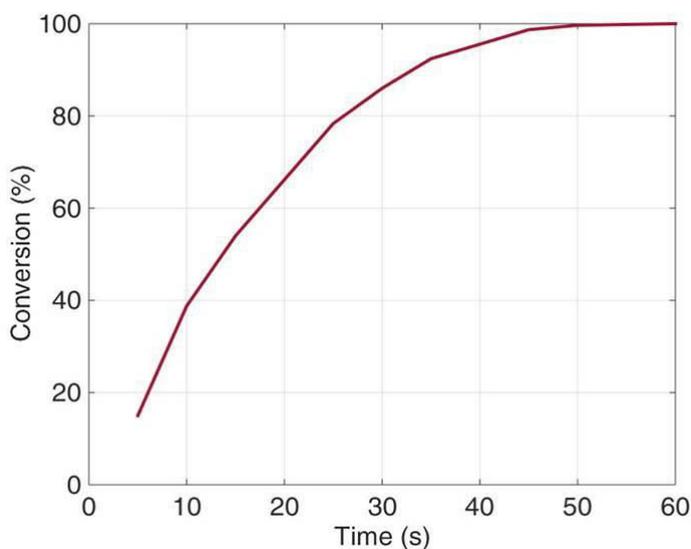
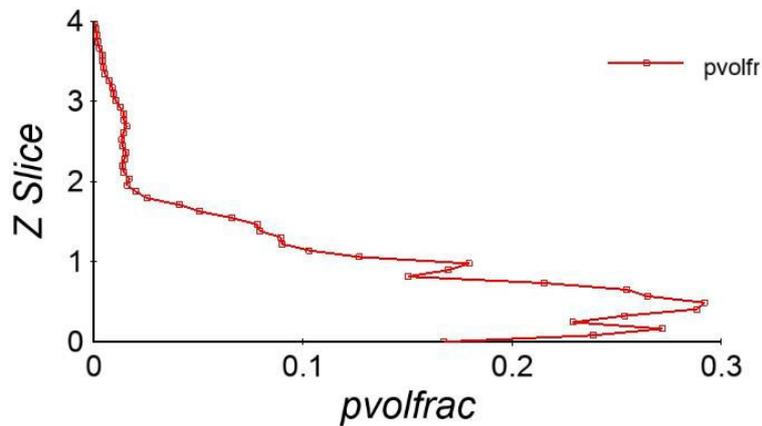
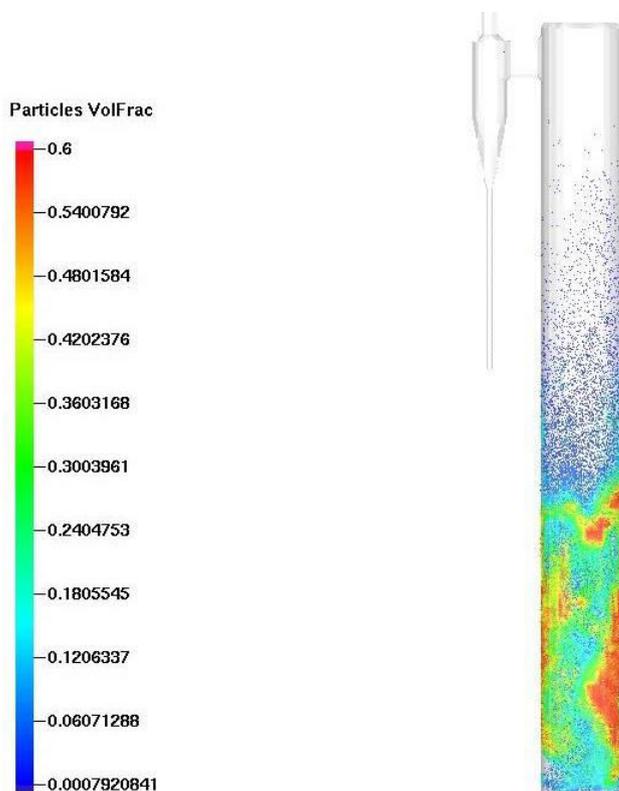


Figura 7 Andamento della conversione ottenuta dalla simulazione CPFDF

Come risulta dalle figure 8, 9 e 10, dopo 60 s, per il livello di riempimento e di fluidizzazione raggiunti, la fase solida si concentra nella prima metà del reattore. La fase gassosa chiaramente si arricchisce della CO<sub>2</sub> rilasciata dalla reazione di calcinazione (fig. 11 e 12). La portata e la temperatura del gas in ingresso sono tali da fornire un input termico tale da bilanciare il calore assorbito dalla reazione di calcinazione e da garantire il mantenimento della temperatura desiderata, di circa 1173 K nel reattore (fig. 13). La quantità di catalizzatore e sorbente esausto iniettati, arriva a pareggiare la quantità di particelle in uscita dal reattore dopo circa 6000 s, in corrispondenza di un hold-up complessivo che è circa il doppio del valore iniziale (fig. 14).



**Figura 8** Frazione di volume media della fase solida lungo il reattore dopo 60 s



**Figura 9** Frazione di volume della fase solida dopo 60 s

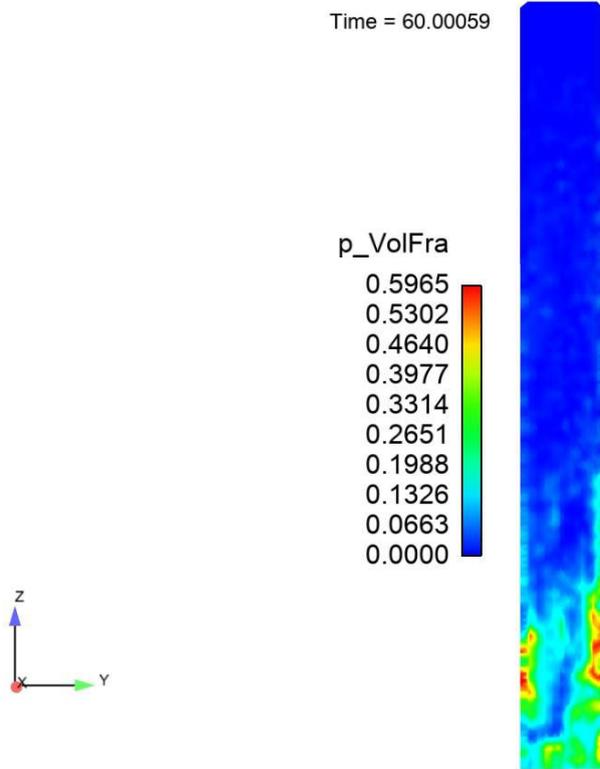


Figura 10 Frazione volumetrica della fase solida

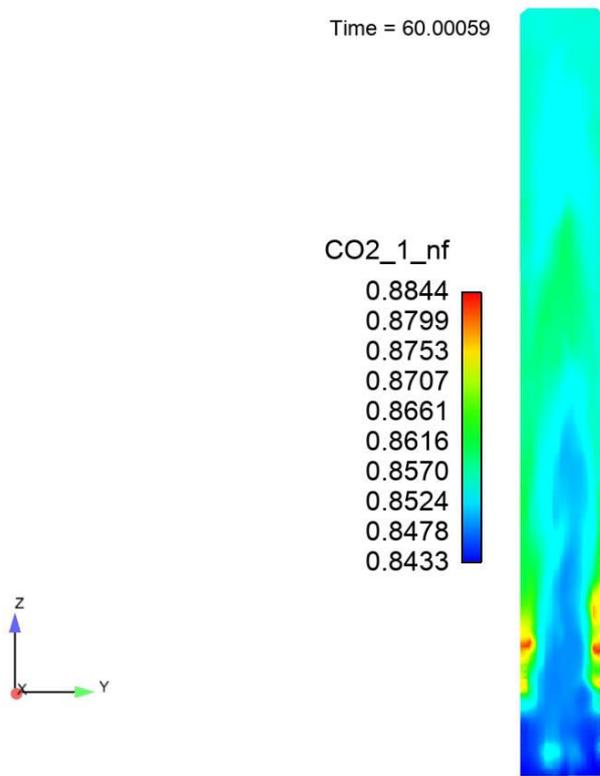


Figura 11 Frazione molare della CO<sub>2</sub>

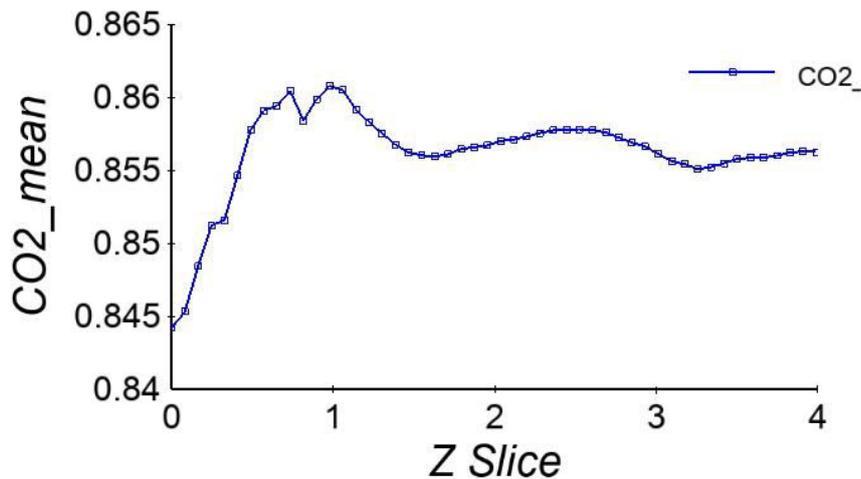


Figura 12 Concentrazione molare media della CO<sub>2</sub> lungo il reattore dopo 60 s

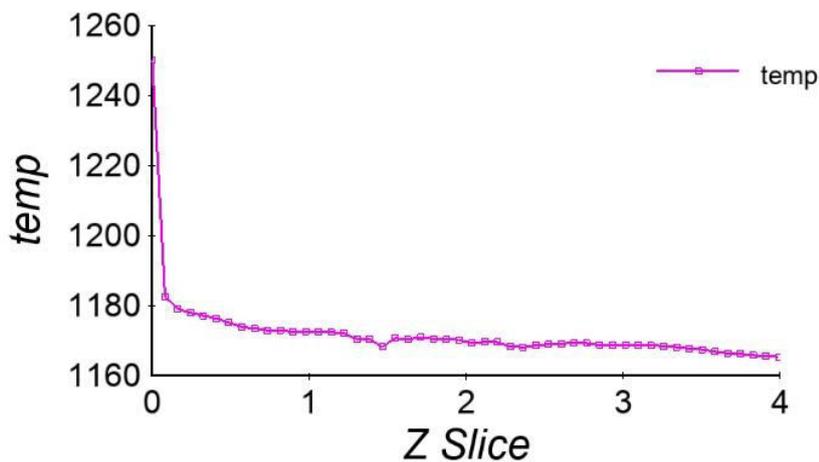


Figura 13 Temperatura(K) media lungo il reattore dopo 60 s

## 4 Conclusioni

Lo studio illustrato in questo report ha avuto lo scopo di mettere a punto un modello numerico del processo di calcinazione, utilizzando il codice CPFD Barracuda™. A tale fine è stato effettuato dapprima uno studio di carattere teorico, applicando il modello a grani e valutando la variazione della conversione rispetto al tempo, fissata la temperatura e la concentrazione dell'anidride carbonica. Una simulazione su un setup semplificato di calcinatore con Barracuda™, ha fornito risultati congruenti con tale schematizzazione e con dati sperimentali riportati in letteratura. Il modello suddetto è stato implementato in una prima simulazione di un calcinatore ipotetico, nel quale è previsto oltre che un letto iniziale anche un ingresso di materiale parzialmente calcinato (sorbente esausto). Lo studio aveva come scopo la valutazione dei tempi necessari al raggiungimento di una condizione stazionaria, per la quantità di materiale presente nel letto stesso. Si sono avute altresì indicazioni relative ai campi delle variabili significative al processo di calcinazione all'interno del reattore. Come sviluppi futuri si prevede di applicare quanto ottenuto dal presente studio per le simulazioni del comportamento del calcinatore installato presso l'infrastruttura sperimentale ZECOMIX.

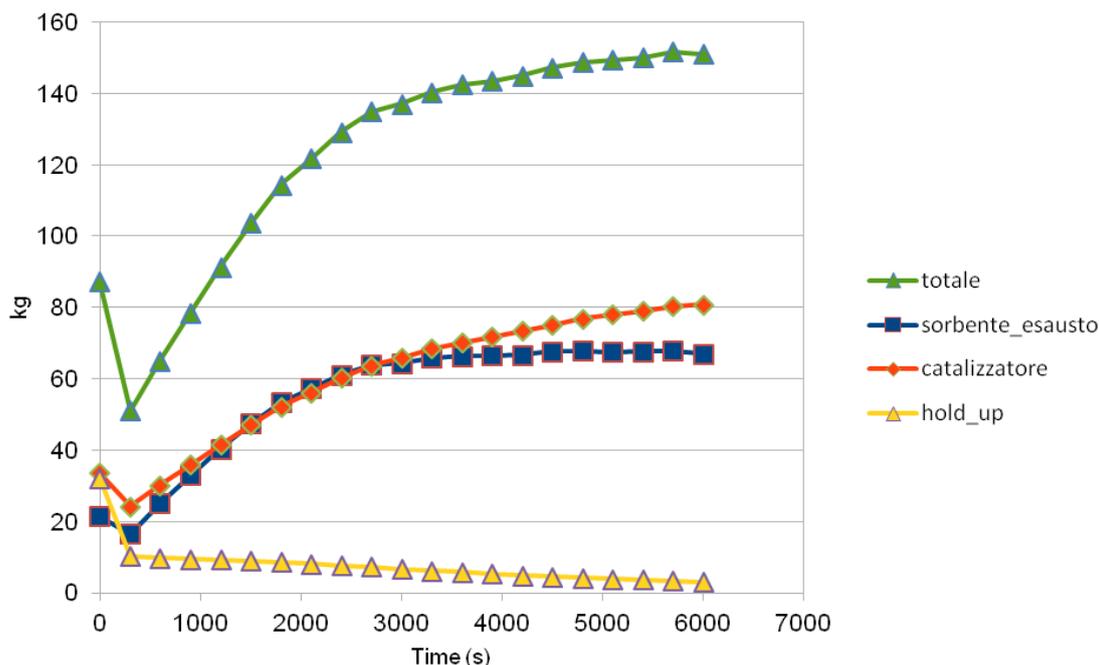


Figura 14 Andamento della massa del letto in funzione del tempo

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] N.A. Patankar, D.D. Joseph. *Modeling and numerical simulation of particulate flows by the Eulerian-Lagrangian approach*. International Journal of Multiphase Flow 27 (2001) 1659-1684.
- [2] D.M. Snider, P.J. O'Rourke, M.J. Andrews. *Sediment flow in inclined vessels calculated using a multiphase particle-in-cell model for dense particle flow*. International Journal of Multiphase Flow 24 (1998) 1359-1382.
- [3] I. Martínez, G. Grasa, R. Murillo, B. Arias, and J. C. Abanades. *Kinetics of Calcination of Partially Carbonated Particles in a Ca-Looping System for CO<sub>2</sub> Capture*. Energy Fuels 2012, 26, 1432–1440.
- [4] Fan Fang, Zhen-Shan Li, and Ning-Sheng Cai. *Experiment and Modeling of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gases at High Temperature in a Fluidized Bed Reactor with Ca-Based Sorbents*. Energy & Fuels 2009, 23, 207–216.
- [5] P. U. Foscolo, L. Di Felice, K. Gallucci, S. Stendardo. *Validazione modello a grani per l'assorbimento di CO<sub>2</sub> in una particella di dolomite calcinata: verifica della affidabilità del modello mediante dati sperimentali ottenuti su un ampio campo di variazione delle dimensioni delle particelle del sorbente*. Ricerca Di Sistema Elettrico Report RdS/2011/218.
- [6] B.R. Stanmore, P. Gilot. *Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration*. Fuel Processing Technology 2005, 86, 1707– 1743.