



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Progettazione e realizzazione di un modello  
freddo per lo studio idrodinamico e la  
simulazione di un calcinatore da integrare  
in un sistema a doppio letto fluido per la  
cattura della CO<sub>2</sub>

Elisa Savuto, Andrea Di Carlo



## PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DI UN MODELLO FREDDO PER LO STUDIO IDRODINAMICO E LA SIMULAZIONE DI UN CALCINATORE DA INTEGRARE IN UN SISTEMA A DOPPIO LETTO FLUIDO PER LA CATTURA DELLA CO<sub>2</sub>

Elisa Savuto, Andrea Di Carlo  
(UNIVAQ)

Dicembre 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA  
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 3 - Sviluppo di tecniche e soluzioni impiantistiche per l'efficiamento di processi industriali ad alta e bassa temperatura

Linea di attività: 3.12 - Progettazione e realizzazione di un modello freddo per lo studio idrodinamico di un sistema a doppio letto fluido per la cattura della CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work package (LA3.8-3.17, LA3.29): Stefano Stendardo, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Modellazione, simulazione e progettazione di un sistema a doppio letto fluido per la cattura della CO<sub>2</sub>”*

Responsabile scientifico ENEA: Stefano Stendardo

Responsabile scientifico UNIVAQ Prof. Andrea di Carlo

Gli autori ringraziano l'ing. Stefano Stendardo per la fattiva collaborazione alla stesura del presente rapporto.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 DESIGN DEL MODELLO FREDDO .....	7
2.2 MISURE DI DENSITÀ E GRANULOMETRIA DELLE PARTICELLE SOLIDE PER IL MODELLO FREDDO .....	8
2.3 REALIZZAZIONE DEL MODELLO FREDDO .....	10
2.4 PROVE PRELIMINARI DI FLUIDIZZAZIONE E CIRCOLAZIONE CON ARIA.....	13
2.5 PROVE DI FLUIDIZZAZIONE E CIRCOLAZIONE CON GAS E PARTICELLA DI DESIGN .....	15
2.6 SIMULAZIONI CPF.....	18
2.6.1 <i>Simulazione del calcinatore in condizioni isoterme.....</i>	<i>18</i>
2.6.2 <i>Simulazione del calcinatore con flusso termico .....</i>	<i>21</i>
3 CONCLUSIONI.....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	25
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26
SIMBOLI .....	26

## Sommario

Il lavoro svolto è stato basato su studi di progettazione e simulazione di un reattore di calcinazione da accoppiare ad un carbonatore, in modo da realizzare un impianto costituito da due reattori integrati che permetta di operare in continuo il reforming di  $\text{CH}_4$  (o gassificazione di biomassa) con cattura di  $\text{CO}_2$ , e la rigenerazione del sorbente solido a base di  $\text{CaO}$ . Le attività sono partite dai risultati ottenuti lo scorso anno, integrando nuovi strumenti per lo studio del calcinatore e attuando modifiche migliorative per ottenere risultati più puntuali e affidabili dalle simulazioni.

Un modello freddo in grado di rappresentare il funzionamento fluidodinamico del calcinatore reale è stato progettato e realizzato, in modo da studiare la circolazione di materiale solido tra i due reattori operando a scale minori ed a temperatura ambiente. Tra i vantaggi, oltre alla bassa temperatura ed alla ridotta dimensione, c'è la possibilità di osservare l'andamento dei flussi all'interno del modello realizzato in plexiglass, ed individuare eventuali criticità. Il rapporto di scala, il gas e la particella solida sono stati scelti in modo tale da ottenere la similitudine fluidodinamica desiderata. Dopo la progettazione e la realizzazione del modello, sono stati effettuati test e misure della portata di circolazione del materiale solido. Oltre a diverse osservazioni e modifiche operative sul modello, dalle prove sperimentali è stato dedotto l'andamento della circolazione di materiale solido in funzione del flusso di gas in ingresso al calcinatore. Dai test è stato dedotto che è necessario incrementare la portata di gas del 35% rispetto al valore preventivato per ottenere una circolazione stabile di materiale solido; inoltre la portata di solido misurata è risultata pari a 120 g/min, valore 2,5 volte maggiore rispetto alla portata di solido minima per garantire il corretto funzionamento del sistema a due reattori.

Le simulazioni CPFD con il software Barracuda®, già utilizzate lo scorso anno per l'ottimizzazione della geometria del calcinatore, sono state effettuate con nuovi parametri operativi che permettono di rappresentare più accuratamente e fedelmente il comportamento del calcinatore reale. In particolare, è stato adottato un nuovo modello cinetico più adeguato per la simulazione di reazioni chimiche di particelle solide; le simulazioni aggiornate con le modifiche correttive hanno fornito una conversione finale di  $\text{CaCO}_3$  pari al 95%. Ulteriori simulazioni sono state effettuate in condizioni non isoterme, quindi più realistiche e indicative del processo reale, considerando le temperature di ingresso di solidi e gas ed i flussi termici coinvolti nel processo. I risultati ottenuti hanno mostrato che, nonostante una minore omogeneità delle temperature nel letto del calcinatore, grazie al flusso termico impostato dall'esterno la conversione di  $\text{CaCO}_3$  raggiunge valori molto simili a quelli ottenuti in condizioni isoterme, pari a circa 92%.

## 1 Introduzione

Per affrontare i cambiamenti climatici, che costituiscono al giorno d'oggi una delle problematiche più urgenti a livello globale, è necessario riconsiderare le fonti energetiche utilizzate per soddisfare i fabbisogni di energia. In particolare è fondamentale sfruttare fonti energetiche rinnovabili, con il minore impatto ambientale e ridurre il più possibile le emissioni di CO<sub>2</sub>, gas tra i maggiori responsabili del riscaldamento globale e quindi dei cambiamenti climatici.

Recentemente è cresciuto l'interesse per l'H<sub>2</sub> che può essere prodotto a partire da fonti energetiche rinnovabili ed essere utilizzato come vettore energetico sostenibile, in alternativa ai combustibili fossili.

In quest'ottica le attività svolte sono state incentrate su processi di sorption enhanced reforming (SER) e sorption enhanced gasification (SEG) che permettono di combinare il reforming di CH<sub>4</sub> e la gassificazione di biomassa, rispettivamente, con la cattura di CO<sub>2</sub> tramite sorbenti solidi a base di CaO. La combinazione di questi processi permette di spostare sensibilmente gli equilibri chimici delle reazioni, portando ad elevati valori di conversione dei reagenti e ad alta produzione di un flusso ad elevato contenuto di H<sub>2</sub>.

Proseguendo le attività iniziate lo scorso anno dal titolo "Modellazione e simulazione di un calcinatore per un sistema a doppio letto fluido per la cattura della CO<sub>2</sub> mediante sorbenti solidi a base di calcio", è continuato quindi lo studio e l'ottimizzazione di un reattore di calcinazione per la rigenerazione del sorbente a base di CaO da accoppiare al reattore di reforming/gassificazione/carbonatazione (presente nel banco prova Valchiria) in modo da chiudere il ciclo del calcium looping e massimizzare la produzione di H<sub>2</sub>.

Grazie ai risultati prodotti nello scorso anno, focalizzati principalmente sullo studio della cinetica di calcinazione e su simulazioni chimiche e fluidodinamiche del calcinatore, è stato possibile affinare lo studio del calcinatore grazie alla realizzazione di un modello freddo (cold model), capace di riprodurre in scala ridotta e a temperatura ambiente il funzionamento idrodinamico del calcinatore. La realizzazione ed i test sul modello freddo hanno permesso di osservare sperimentalmente e validare il design del calcinatore, elaborato precedentemente sulla base delle simulazioni fluidodinamiche; è stato inoltre possibile studiare le condizioni operative che permettono di ottenere il desiderato tasso di circolazione delle particelle solide tra i due reattori, necessario per il corretto funzionamento dei due processi accoppiati.

In particolare, le principali fasi dell'attività svolta sul modello freddo sono state: (i) calcoli e design del modello freddo del calcinatore secondo relazioni di scala note in letteratura; (ii) scelta della particella e del gas da utilizzare nel modello freddo, adatti per rappresentare il funzionamento idrodinamico del calcinatore; (iii) realizzazione del modello freddo in plexiglas; (iv) prime prove di fluidizzazione e circolazione con aria; (v) prove di fluidizzazione e circolazione con il gas e la particella di design.

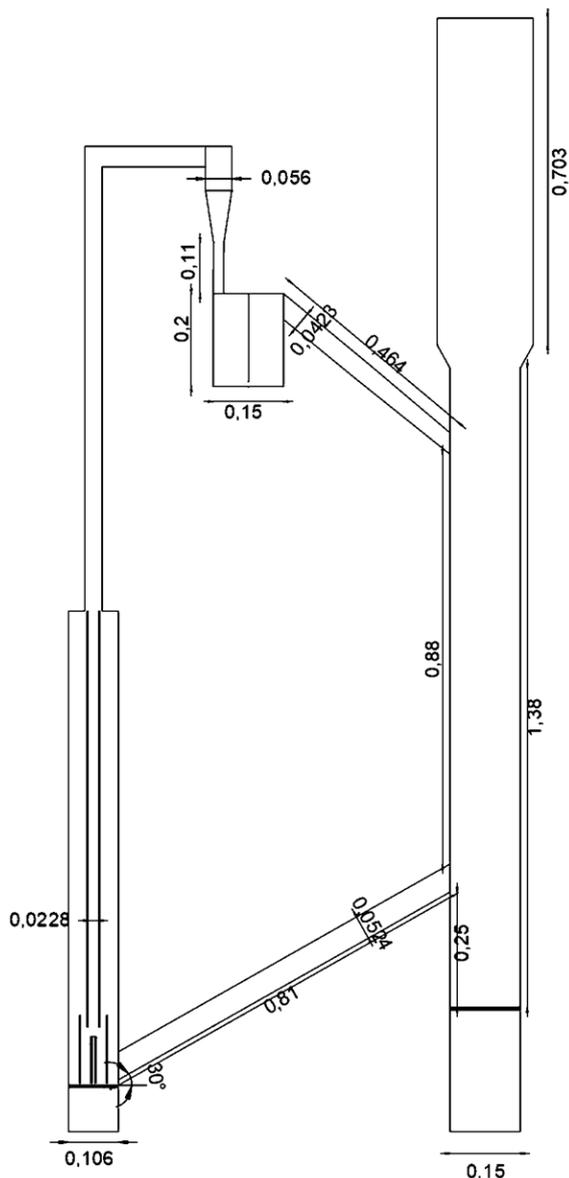
Sono inoltre proseguite le attività di simulazione del calcinatore, a partire dai risultati ottenuti lo scorso anno e con l'aggiunta di modifiche migliorative in modo da rendere il modello più preciso e fedele al reattore reale.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

L'attività svolta è stata incentrata sullo sviluppo di un modello freddo che possa riprodurre il comportamento fluidodinamico del calcinatore che, accoppiato al carbonatore/reformer presente nel banco prova Valchiria, operi la rigenerazione del sorbente solido a base di CaO, garantendo un ciclo continuo di reforming di metano o gassificazione di biomassa accoppiati con cattura della CO<sub>2</sub>.

I primi dati utilizzati per lo sviluppo del modello freddo del calcinatore sono stati i risultati dell'attività dello scorso anno [1], in particolare la geometria del calcinatore ottenuta dalle simulazioni fluidodinamiche ed i flussi di gas e solido necessari per garantire il corretto funzionamento del sistema a doppio reattore.

La geometria del calcinatore, ottimizzata grazie alle simulazioni, e le dimensioni principali del sistema a doppio reattore sono riportati in Figura 1.



**Figura 1 – Design del sistema a doppio reattore carbonatore-calcinatore con geometria ottimizzata (dimensioni in m)**

Come si può vedere dallo schema, il calcinatore riceve dal tubo inclinato (tubo connection) il sorbente carbonatato da rigenerare ( $\text{CaCO}_3$ ), proveniente dal reformer/carbonatore. Il solido presente nel calcinatore si trova in regime di fluidizzazione grazie ad un flusso di gas inviato dalla parte bassa del reattore, attraverso un piatto distributore poroso. In questa zona in cui il letto è in regime fluidizzato bollente (fluidizzato a circa  $3 \cdot u_{mf}$ ), il sorbente solido permane per un tempo tale da permettergli di reagire ed essere quindi rigenerato, producendo nuovamente  $\text{CaO}$  disponibile per la cattura di  $\text{CO}_2$  nel carbonatore. La geometria del calcinatore prevede inoltre un ugello che invia un flusso di gas ad alta velocità verso l'imbocco del tubo riser (tubo di diametro minore, interno e coassiale al calcinatore) attraverso il quale il sorbente solido, ormai rigenerato, viene trascinato verso la parte alta e l'uscita del calcinatore. Nella parte inferiore del calcinatore, intorno all'ugello, è presente un tubo-camicia che aumenta la tortuosità del percorso del solido, aumentando quindi il tempo di residenza delle particelle nel letto bollente e permettendo di raggiungere elevati tassi di rigenerazione del sorbente.

I principali flussi di gas e solido in input e output al calcinatore, estrapolati dalle simulazioni e calcolati dai bilanci di materia e di energia considerando l'intero sistema a doppio reattore [1], sono riportati in Tabella 1.

**Tabella 1 – Flussi di solido e di gas in input e output dal calcinatore**

<b>Flusso gas fluidizz (NI/min)</b>	<b>21</b>
<b>Flusso gas ugello (NI/min)</b>	<b>28</b>
<b>Flusso solido input (kg/s)</b>	<b>3.5 E-3</b>
<b>Flusso solido output (kg/s)</b>	<b>2.8 E-3</b>

La geometria ed i flussi di gas e solido del calcinatore reale dovranno essere quindi scalati con delle appropriate relazioni in modo da garantire una similarità fluidodinamica con il modello freddo da sviluppare.

## 2.1 Design del modello freddo

Il concetto di similarità fluidodinamica introdotto da Glicksman [2] è uno strumento importante nel design di reattori a letto fluidizzato, poiché fornisce relazioni affidabili per lo sviluppo di modelli freddi di reattori prototipali, di dimensioni ridotte e operanti a condizioni ambiente, che sono in grado di prevedere e riprodurre il comportamento fluidodinamico dei reattori reali. In particolare esistono delle leggi di scala per letti fluidizzati basati su dei parametri adimensionali [3]; sistemi fluidizzati con valori simili dei corrispondenti parametri adimensionali mostrano simili comportamenti fluidodinamici. Questo approccio è stato utilizzato e validato da una serie di sistemi fluidizzati, i cui risultati sono riportati in letteratura [4–7].

La similarità tra il calcinatore reale (CR) ed il corrispondente modello freddo (CM) è garantita se i seguenti parametri adimensionali assumono valori simili per entrambi i sistemi: il numero di lunghezza  $Le$  (relativo sia alle dimensioni del modello sia a quella delle particelle), il numero di Archimede  $Ar$ , il numero di densità  $De$  ed il numero di flusso  $Fl$  (Eq. 1-4).

$$\text{Numero di lunghezza: } Le = \frac{L}{d_p} \quad (1)$$

$$\text{Numero di Archimede: } Ar = \frac{(d_p^3 \rho_p (\rho_p - \rho_g) g)}{\mu_g^2} \quad (2)$$

$$\text{Numero di densità: } De = \frac{\rho_g}{\rho_p} \quad (3)$$

$$\text{Numero di flusso: } Fl = \frac{u_0}{u_{mf}} \quad (4)$$

I parametri relativi al CR, le dimensioni ( $L_{CR}$ ) e le caratteristiche del gas e delle particelle ( $\rho_g$ ,  $\mu_g$ ,  $\rho_p$ ,  $d_p$ ,  $U_{0|CR}$ ), sono fissati e noti. Per il CM si è innanzitutto scelto di operare a temperatura e pressione ambiente; si è inoltre deciso di realizzare il modello in scala 1:2 rispetto al calcinatore reale, fissando quindi anche i parametri  $L_{CM}$  per il modello freddo. Successivamente sono stati scelti il gas e la particella adatti, in modo tale che i parametri  $\rho_g$ ,  $\mu_g$ ,  $\rho_p$ ,  $d_p$ ,  $U_{0|CM}$  permettessero di ottenere valori dei 4 parametri adimensionali simili a quelli relativi al CR.

Nel prossimo paragrafo verranno illustrate le motivazioni e misure che hanno portato alle scelte di gas e particella da adottare per il modello freddo. Si illustrerà quindi che il gas scelto per essere utilizzato nel CM è una miscela in parti uguali di aria ed elio (Air+He 50%/50% vol), poiché i relativi valori di densità  $\rho_g$  e viscosità  $\mu_g$  soddisfano i requisiti di similitudine dei parametri adimensionali tra il reattore vero ed il modello freddo. La particella scelta è dolomite semi-calcinata, composta quindi da MgO e CaCO<sub>3</sub> poiché, come si vedrà nel prossimo paragrafo, la sua densità  $\rho_p$  risulta compatibile con quella necessaria per rispettare i criteri di similitudine. La granulometria della particella sarà selezionata in modo da ottenere il valore del diametro  $d_p$  pari a quello calcolato tramite le relazioni di scala.

Le caratteristiche di gas e particella per il CR e per il CM sono riassunte in Tabella 2.

**Tabella 2 – Caratteristiche di gas e particella per CR e CM**

	Calcinatore reale (CR)	Cold Model (CM)
Temperatura (°C)	950	20
Gas	CO <sub>2</sub>	Air+He (50%/50%)
Particella	Dolomite	Dolomite semi-calcinata
Densità gas (kg/m <sup>3</sup> )	0.44	0.66
Viscosità gas (Pa·s)	4.57 E-5	1.87 E-5
Densità particella (kg/m <sup>3</sup> )	1517	1788
Diametro particella (µm)	500	250
Rapporto di lunghezze ( $L_{CR}/L_{CM}$ )	2:1	
Rapporto di velocità del gas ( $U_{CR}/U_{CM}$ )	1.35:1	
Rapporto di flusso volumetrico ( $Q_{CR}/Q_{CM}$ )	5.40:1	
Rapporto di tempo ( $\tau_{CR}/\tau_{CM}$ )	1.48:1	

Come mostrato in Tabella 2, la densità delle particelle nel CM deve risultare maggiore rispetto al CR, mentre la dimensione media delle particelle è ridotta di un fattore 2; questa riduzione è applicata a tutte le dimensioni lineari del modello freddo. Infine, le velocità di fluidizzazione utilizzate per il CM sono inferiori del 35% dei corrispondenti valori per il CR, il che risulta in una riduzione dei flussi volumetrici di 5.4 volte (1.35x2x2).

La riduzione sia delle dimensioni che dei flussi volumetrici, in aggiunta al vantaggio di lavorare a temperatura ambiente, rende il modello freddo facilmente operabile in laboratorio per valutare il comportamento fluidodinamico del calcinatore prototipale prima ancora che venga realizzato.

## 2.2 Misure di densità e granulometria delle particelle solide per il modello freddo

Il gas e la particella da utilizzare per il modello freddo devono quindi avere caratteristiche (densità e viscosità per il gas, densità e diametro per la particella) che possano soddisfare le relazioni per la similitudine fluidodinamica.

Come già riportato, per il gas è stata scelta una miscela composta da aria ed elio in proporzione 50/50% in volume. Per la particella invece sono state eseguite misure di granulometria e densità in modo da selezionare un materiale con le caratteristiche adatte: diametro pari a 250 µm e densità pari circa a 1800 kg/m<sup>3</sup>.

In questo studio, ed in generale per le applicazioni fluidodinamiche, il diametro della particella a cui si fa riferimento è quello di Sauter, indicato come  $d_{3,2}$ .

Diverse particelle sono state considerate, e le relative densità sono state misurate in modo da valutare e selezionare quella con caratteristiche più simili a quelle desiderate.

La densità a cui si fa riferimento nei criteri di similitudine è quella di particella. Per la misura della densità di particella è stata presa come riferimento una sabbia con caratteristiche note, con granulometria simile a quella di design, di cui si conosce la densità di particella. Si è quindi misurata la densità di bulk della sabbia di riferimento e, dal rapporto tra densità di bulk e densità di particella, si è dedotto il grado di vuoto (complementare del grado di pieno) della sabbia. Per la sabbia di riferimento è stato ottenuto un grado di vuoto pari a  $\epsilon_v=0.402$ .

Assumendo quindi che il grado di vuoto del solido di cui si effettua la misura sia pari a quello ottenuto per la sabbia di riferimento, è stato possibile dedurre la densità di particella del solido in esame a partire da quella di bulk, facilmente misurabile. Si è quindi riempito un cilindro graduato con il solido in esame e se ne è misurata la massa; la densità di bulk è stata quindi ottenuta dal rapporto tra la massa del solido e il volume da esso occupato.

Le misure descritte sono state effettuate per diversi solidi, fino a che non si è trovato il solido per il quale si è ottenuta la densità di particella più simile a quella desiderata, ovvero dolomite semi-calcinata. I valori di densità misurati e calcolati per la dolomite semi-calcinata sono riportati nelle Eq. 5 e 6.

$$\rho_{bulk} = 1069.5 \frac{kg}{m^3} \quad (5)$$

$$\rho_p = \frac{\rho_{bulk}}{(1 - \varepsilon_v)} = 1788 \frac{kg}{m^3} \quad (6)$$

Una volta selezionata la dolomite semi-calcinata come solido per il modello freddo, si è proceduto con la selezione e la misura della granulometria adatta della particella.

Si è inizialmente effettuata un'analisi granulometrica con dei setacci, in modo da eliminare le particelle eccessivamente fine ed eccessivamente grossolane, per cercare di centrare la distribuzione su un diametro pari a circa 250  $\mu m$ . È stata usata una serie di setacci con le seguenti aperture: 125, 180, 212, 250, 300, 355 e 425  $\mu m$ . Le particelle con diametro <125  $\mu m$  e > di 425  $\mu m$  sono state eliminate. Lo studio granulometrico con i setacci è stato effettuato su quantità di solido pari circa a 100 g, e ripetuto per diversi batch di materiale. La distribuzione ottenuta con l'analisi granulometrica ai setacci, ed il conseguente calcolo del diametro  $d_{3,2}$  per un batch di dolomite semi-calcinata (a titolo di esempio) sono riportate in Tabella 3.

**Tabella 3 – Analisi granulometrica della dolomite semi-calcinata con setacci**

Intervalli setacci ( $\mu m$ )	$D_i$ ( $\mu m$ )	$M_{solido}$ (g)	$X_i$	$X_i/D_i$
125<d<180	152.5	15.2	0.188	1.23e-3
180<d<212	196	6.1	0.0755	3.85e-4
212<d<250	231	7.4	0.0916	3.96e-4
250<d<300	275	12	0.148	5.40e-4
300<d<355	327.5	15	0.186	5.67e-4
355<d<425	390	25.1	0.311	7.97e-4

( $D_i$ : diametro medio dell'apertura nell'intervallo dei setacci;  $M_{solido}$ : massa di solido nell'intervallo tra un setaccio e l'altro;  $X_i$ : frazione di solido nel relativo intervallo)

Dai dati ottenuti e riportati in tabella, è possibile calcolare il diametro  $d_{3,2}$  con la formula riportata in Eq. 7.

$$d_{3,2} = \frac{1}{\sum \frac{X_i}{D_i}} \quad (7)$$

Il valore di  $d_{3,2}$  della dolomite semi-calcinata è risultato pari a 255  $\mu m$ , molto simile al valore di 250  $\mu m$  ottenuto dai calcoli per il design del modello freddo.

Un'ulteriore misura della distribuzione granulometrica delle particelle di dolomite semi-calcinata è stata effettuata con un analizzatore a diffrazione laser Malvern Mastersizer. Il risultato dell'analisi è la particle size distribution (PSD) riportata in Figura 2.

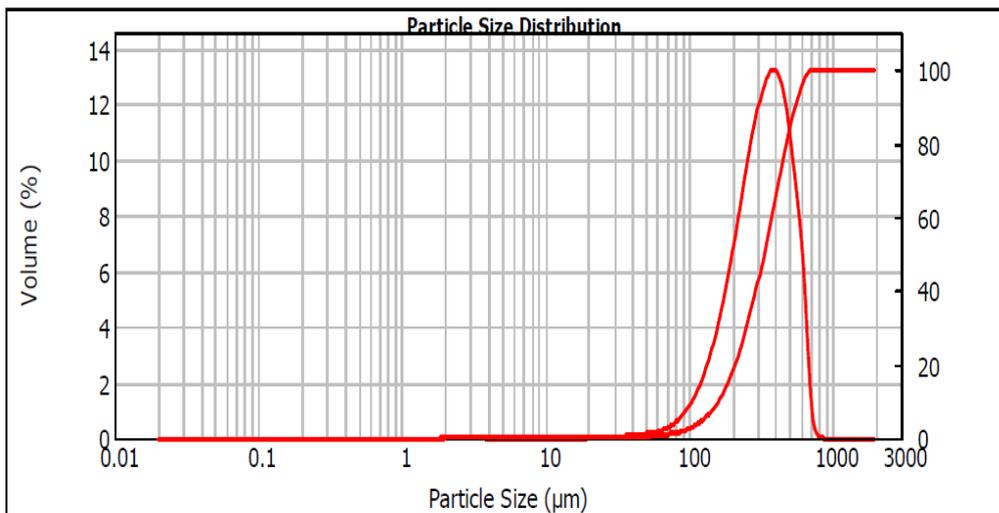


Figura 2 – Particle Size Distribution della dolomite semi-calcinata ottenuta dall’analizzatore a diffrazione laser Malvern

L’analisi della PSD fornisce come risultato anche il diametro  $d_{3,2}$ , che per la particella analizzata risulta 248.6 µm, valore coerente con quello ottenuto dall’analisi granulometrica effettuata con i setacci. Entrambe le analisi effettuate hanno dimostrato che la particella di dolomite semi-calcinata ha una granulometria molto simile al valore desiderato, ed è quindi adatta per essere utilizzata nelle prove sperimentali con il cold model.

### 2.3 Realizzazione del modello freddo

Il modello freddo è destinato allo studio fluidodinamico del calcinatore ma, essendo inserito in un sistema integrato con il carbonatore con del materiale solido circolante tra i due reattori, per condurre le prove in continuo è stato realizzato anche un secondo reattore cilindrico che facesse da serbatoio per raccogliere le particelle in uscita dal calcinatore, ed al contempo fornire materiale solido attraverso il tubo connection inclinato in ingresso al calcinatore. Il serbatoio ha dimensioni simili a quelle del carbonatore, scalate secondo le regole del modello freddo, ed è fluidizzato allo stesso regime del carbonatore (circa  $2,5 \cdot u_{mf}$ ), in modo da facilitare la discesa delle particelle solide attraverso il tubo connection verso il calcinatore.

All’uscita del calcinatore è stato previsto un ciclone, in modo da separare le particelle da inviare verso il serbatoio dal flusso di gas in uscita verso la parte alta del ciclone. All’uscita inferiore del ciclone, dove scorrono le particelle solide trascinate dal calcinatore, è stato previsto un sistema a due valvole per consentire il campionamento del materiale solido e quindi stimarne la portata di circolazione.

La Figura 3 mostra uno schema del modello freddo, comprendente i principali flussi di gas (frecche verdi), ed il percorso di ricircolo delle particelle solide (frecche rosse).

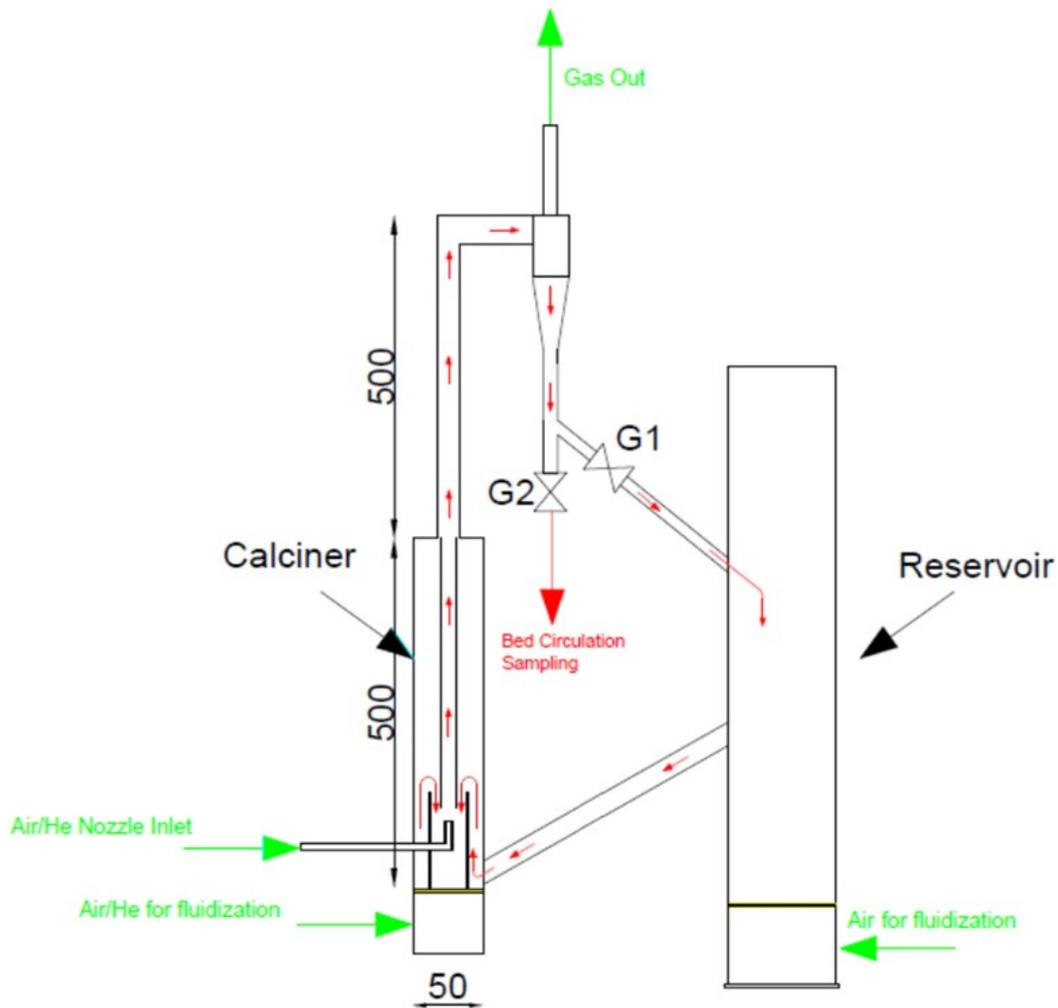


Figura 3 – Schema del modello freddo (dimensioni in mm)

Come mostrato in Figura 3, i flussi di gas (Air+He) verranno inviati al calcinatore da due ingressi: uno per la fluidizzazione del letto bollente e uno per l'ugello, in modo da trascinare il flusso di particelle solide nel tubo riser. Il serbatoio verrà fluidizzato con un flusso di aria.

Entrambe le camere del modello freddo sono state dotate di una pre-camera (windbox) in cui inviare i flussi di gas per la fluidizzazione che, passando attraverso piatti porosi in ottone, vengono poi distribuiti uniformemente nelle sezioni dei componenti cilindrici del modello.

L'ugello del calcinatore è stato realizzato con un tubo di acciaio da 6 mm, curvato in modo da puntare verso l'imbocco del tubo riser.

Per consentire la visualizzazione diretta del comportamento del letto fluidizzato, il modello freddo è stato realizzato in plexiglass trasparente. Alcuni componenti del sistema sono stati realizzati grazie a lavorazioni meccaniche (foratura, tornitura, taglio) e poi assemblati ai tubi cilindrici grazie all'uso di una colla apposita per plexiglass. Le connessioni tra i tubi e le camere cilindriche sono state effettuate con del tubo di silicone e fissate con fascette metalliche.

In Figura 4, Figura 5, Figura 6 e Figura 7 sono riportate delle foto che mostrano alcune fasi della realizzazione e dettagli del modello freddo.



Figura 4 – Realizzazione del modello freddo in plexiglass - serbatoio

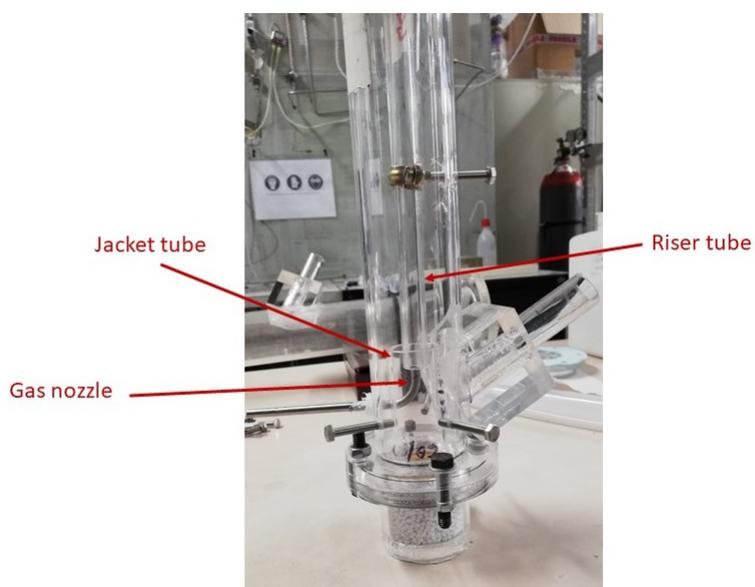
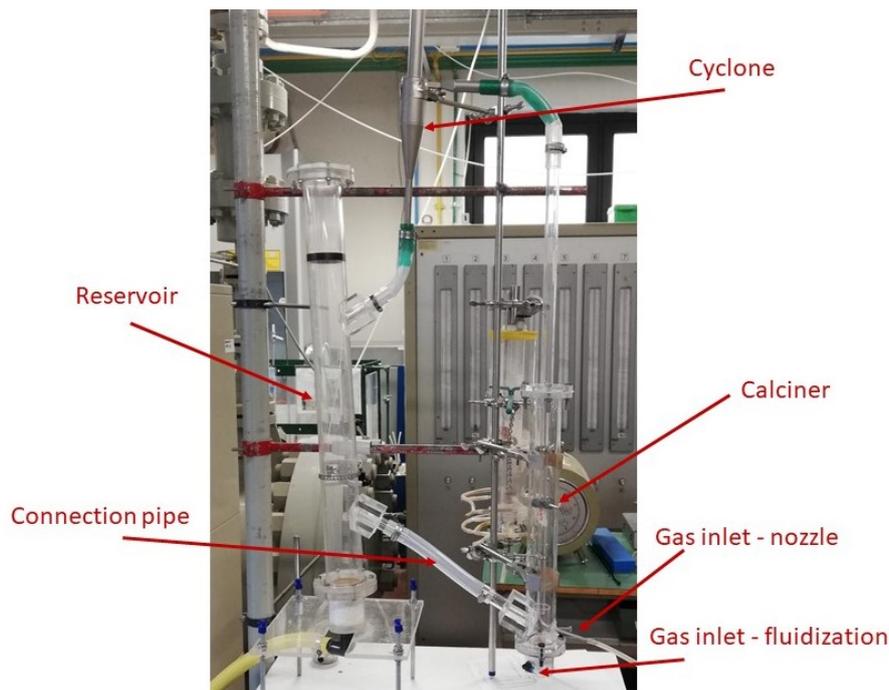


Figura 5 – Realizzazione del modello freddo in plexiglass – dettaglio parte inferiore del calcinatore



Figura 6 – Realizzazione del modello freddo in plexiglass – tubo ugello direzionato verso imbocco del tubo riser



**Figura 7 – Foto del modello freddo completo in plexiglass**

I calcoli di design basati sulle regole di scala dei modelli freddi hanno portato alla definizione delle portate di gas in ingresso ed alla portata di circolazione di solido desiderata. I valori sono riportati in Tabella 4.

**Tabella 4 – Flussi di gas da inviare al modello freddo e portata di solido circolante attesa**

<b>Flusso gas fluidizz calcinatore (NI/min) [Air+He]</b>	17,5
<b>Flusso gas ugello calcinatore (NI/min) [Air+He]</b>	23,4
<b>Flusso gas fluidizz serbatoio (NI/min) [Air]</b>	31,8
<b>Flusso solido circolante (g/min)</b>	46

#### **2.4 Prove preliminari di fluidizzazione e circolazione con aria**

Delle prove preliminari sul modello freddo sono state condotte utilizzando aria come gas, per semplicità, in modo da verificare il corretto funzionamento del modello. È stata quindi inserita la quantità totale di materiale solido (circa 1,150 kg), in parte nel calcinatore ed in parte nel serbatoio, in modo da avere l'altezza iniziale del letto del calcinatore desiderata (circa 10 cm).

È stata quindi inviata aria dagli input per la fluidizzazione del serbatoio, del calcinatore, e per l'ugello del calcinatore, secondo le portate indicate in Tabella 4. È risultato evidente che con i flussi impostati entrambe le camere del modello freddo erano in regime di fluidizzazione. Si è però osservato che il flusso di solido attraverso il tubo di connection tra i due cilindri non scorreva in maniera continua, bloccandosi in quel tratto di circuito.

È stato quindi modificato il tratto di tubo connection, sostituendo il tubo di silicone con un tubo in plexiglass, lasciando solo i tratti di connessione alle estremità in silicone. Successivamente a questa modifica è stato notato un parziale miglioramento della circolazione del solido nel tubo connection, precedentemente bloccato forse da un eccessivo attrito con il tubo di silicone.

Dopo ulteriori prove è stato però osservato che il solido si bloccava nuovamente nel tratto di tubo connection, rendendo necessaria un'ulteriore modifica al modello. Il tubo connection in plexiglass è stato

forato in modo da inserire un tubo ricurvo in acciaio da 6 mm, direzionato nello stesso verso del flusso di solido da far circolare nel sistema a due camere. In questo modo è stato possibile inviare un piccolo flusso di gas nel tubo connection, in modo da aiutare la circolazione di solido e da evitare blocchi di materiale nel circuito.

Alcune prove preliminari sono state effettuate per verificare l'efficacia della modifica, e per ottimizzare la portata da inviare nel nuovo input di gas. È stato trovato che la portata minima necessaria per garantire uno scorrimento continuo di materiale solido nella connection è circa 2 NI/min.

All'uscita del ciclone è stato inserito un sistema a due valvole per consentire il campionamento del materiale solido e quindi stimarne la portata di circolazione. A valle dell'uscita inferiore del ciclone è stato inserito un componente a Y in modo da realizzare due uscite a valle del ciclone; una delle due uscite è diretta verso il serbatoio, l'altra è destinata al campionamento di materiale solido per la misura della portata. Ad ognuna delle due uscite è stata inserita una valvola a ghigliottina; durante il normale funzionamento del sistema la valvola del ramo di campionamento viene mantenuta chiusa mentre il ramo diretto al serbatoio è aperto in modo da far circolare le particelle solide; quando si vuole effettuare il campionamento, la valvola del ramo diretto verso il serbatoio viene chiusa e viene aperta la valvola per la misura della portata. Il materiale raccolto nei primi secondi dalla valvola di campionamento non viene considerato, poiché contiene il materiale accumulatosi nel volume morto del componente a Y, che falserebbe la misura. Dopo qualche secondo dalla apertura della valvola di campionamento viene quindi fatto partire un cronometro e contemporaneamente inizia il raccoglimento del materiale solido in un beaker, successivamente pesato. Il campionamento viene effettuato per circa 40 s; campionamenti effettuati per tempi più lunghi hanno dimostrato che il regime di circolazione del materiale viene influenzato a causa del mancato riempimento del serbatoio ed, a cascata, del mancato rifornimento del letto del calcinatore.

Il modello freddo aggiornato con le suddette modifiche, l'aggiunta del nuovo ingresso di gas nel tubo connection e le valvole per il campionamento di solido, è mostrato in Figura 8.

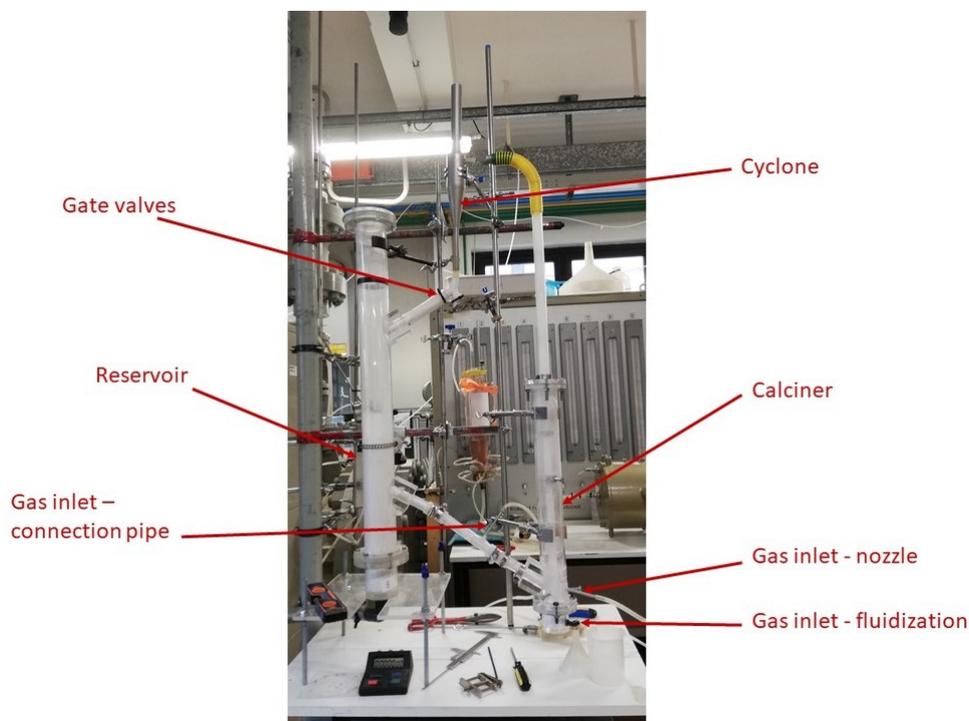


Figura 8 – Foto del modello freddo dopo alcune modifiche (ingresso gas connection e valvole di campionamento)

## 2.5 Prove di fluidizzazione e circolazione con gas e particella di design

Prima di effettuare le prove di fluidizzazione e circolazione sul modello freddo con il gas di design, cioè la miscela di aria ed elio, si è preparato il set-up sperimentale per il controllo di tutte le portate di gas da inviare al modello.

I flussi d'aria da inviare al sistema, quello per fluidizzare il serbatoio e quello in ingresso al tubo connection, sono stati inviati ad opportuni rotametri tarati per utilizzo con aria e successivamente collegati con i relativi ingressi. I flussi di gas costituiti da aria ed elio, quello per la fluidizzazione del calcinatore e per l'ugello, sono stati inviati misurando separatamente le portate di aria ed elio in flussimetri appositi, e successivamente unendo i flussi misurati. I contributi di flussi d'aria sono stati misurati con rotametri tarati per aria; per la misura delle portate d'elio invece sono state eseguite delle tarature dedicate sui rotametri, in modo da costruire la curva di taratura adatta per l'operazione con elio.

La taratura dei rotametri è stata eseguita utilizzando un contatore volumetrico, in modo da attribuire ad ogni posizione del galleggiante del rotometro il corrispondente valore di portata volumetrica, nel nostro caso di elio.

Il rotometro da tarare è stato quindi collegato al contatore volumetrico ed alimentato con elio, mantenendo una determinata posizione del galleggiante, corrispondente quindi ad una portata fissa. Dalla misura del tempo necessario per riempire il volume noto del contatore volumetrico, si è ricavata la portata di gas relativa alla posizione del galleggiante fissata inizialmente. Questa procedura è stata ripetuta per diverse posizioni del galleggiante, e per i diversi rotametri da tarare per il funzionamento con elio.

Una volta tarati i rotametri per elio ed impostato il set-up per inviare i vari flussi di gas ai rispettivi ingressi, sono iniziati i test sul modello freddo. I primi test di circolazione con il gas e la particella selezionati sono stati effettuati con le condizioni operative ed i flussi di gas fissati grazie ai risultati ottenuti dalle simulazioni, in modo tale da ottenere il tasso di circolazione di solido desiderato. In aggiunta è stato inviato un flusso di gas al tubo connection pari a 2 NI/min, per evitare il blocco del materiale solido; il serbatoio è stato fluidizzato con aria. I flussi inviati in ingresso sono riassunti in Tabella 5.

**Tabella 5 – Flussi di gas in ingresso al cold model**

<b>Flussi di gas in ingresso</b>	<b>NI/min</b>
Flusso gas fluidizz calcinatore [Air]	8,7
Flusso gas fluidizz calcinatore [He]	8,7
Flusso gas ugello calcinatore [Air]	11,7
Flusso gas ugello calcinatore [He]	11,7
Flusso gas fluidizz serbatoio [Air]	31,8
Flusso gas tubo connection [Air]	2

Con i flussi riportati in tabella, grazie alla trasparenza del modello in plexiglass, è stato osservato che i letti del calcinatore e del serbatoio sono in regime di fluidizzazione. Tuttavia si è notato che il solido non circola correttamente tra il calcinatore ed il serbatoio cadendo abbondantemente verso il basso lungo il tubo riser, probabilmente a causa di un flusso di gas all'ugello insufficiente.

Il flusso di gas all'ugello è stato quindi aumentato con l'obiettivo di trascinare una portata continua di materiale attraverso il tubo riser in direzione del serbatoio; le altre portate sono state lasciate invariate. La portata di gas all'ugello è stata quindi aumentata con incrementi progressivi del 5% fino a quando non si è osservato un omogeneo e continuo trascinamento di materiale solido e circolazione dal calcinatore verso il serbatoio. Quando si è notata una circolazione continua di materiale trascinato verso il serbatoio, si è osservato anche uno scorrimento continuo di materiale attraverso il tubo connection verso il calcinatore.

La corretta circolazione di materiale si è verificata per una portata all'ugello di aria ed elio pari a 31.6 NI/min, pari cioè ad un incremento del 35% rispetto alla portata inizialmente impostata.

La portata di solido circolante corrispondente alla minima portata di gas all'ugello che garantisca il trascinarsi del solido attraverso il riser è risultata pari a circa 120 g/min, La portata di solido ottenuta è circa 2.5 volte maggiore di quella strettamente necessaria per il corretto funzionamento del processo.

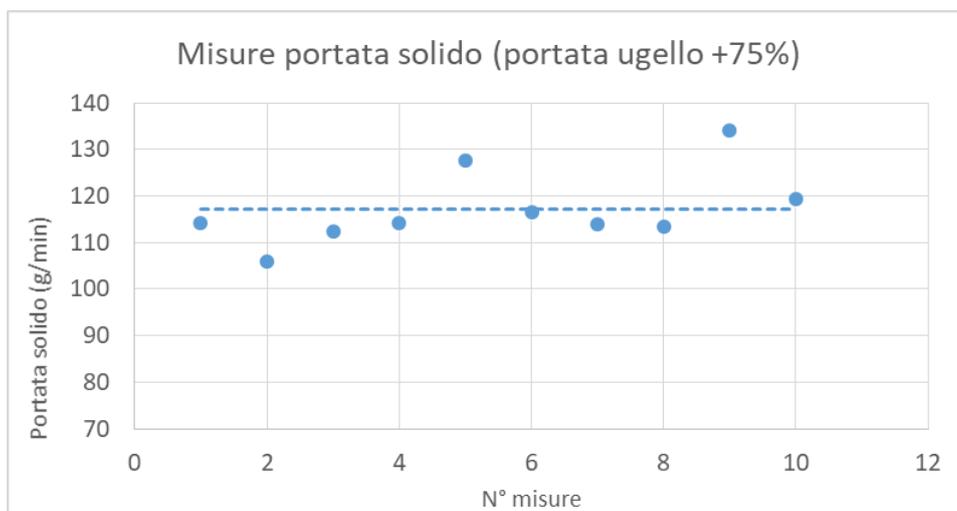
Una serie di misure sono state effettuate al variare della portata dell'ugello, misurando la corrispondente portata in massa di solido circolante nel sistema, in modo da ottenere una relazione di dipendenza tra queste due grandezze. Le portate di gas inviate all'ugello, ed i rispettivi incrementi rispetto alla portata nominale, sono riportati in Tabella 6.

**Tabella 6 – Portate di gas all'ugello e relativi incrementi percentuali rispetto al valore nominale**

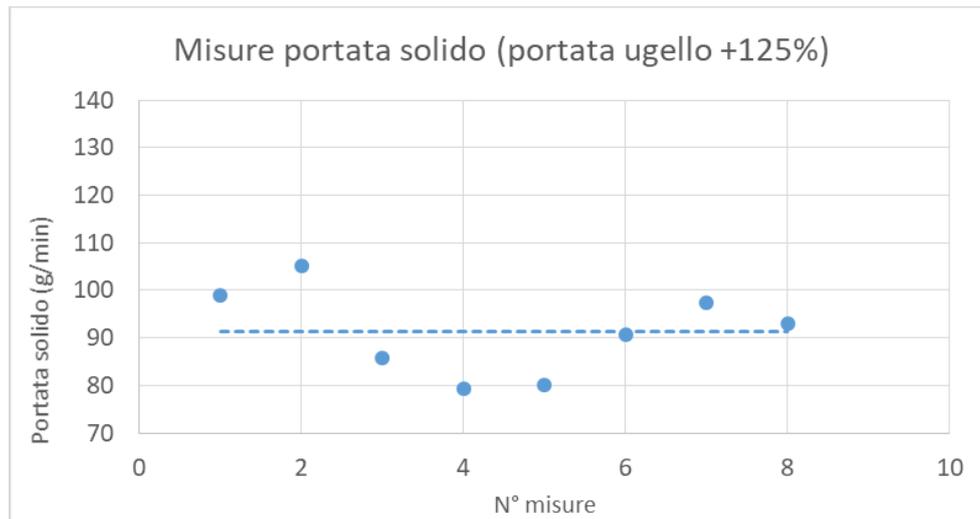
Incremento portata ugello (rispetto a valore nominale)	NI/min
0	23,4
35%	31,6
45%	34,0
60%	37,4
75%	41
100%	46,8
125%	52,6
135%	55,0

Una serie di misure sono state effettuate al variare della portata dell'ugello, misurando la corrispondente portata in massa di solido circolante nel sistema, in modo da ottenere una relazione di dipendenza tra queste due grandezze. Ogni misura di portata di solido, corrispondente ad un valore di portata di gas all'ugello, è stata ripetuta almeno 5 volte, in modo da verificare la ripetibilità del valore ottenuto.

A titolo di esempio si riportano in Figura 9 e Figura 10 le misure ripetute di portata di solido in funzione di diverse portate di gas all'ugello.



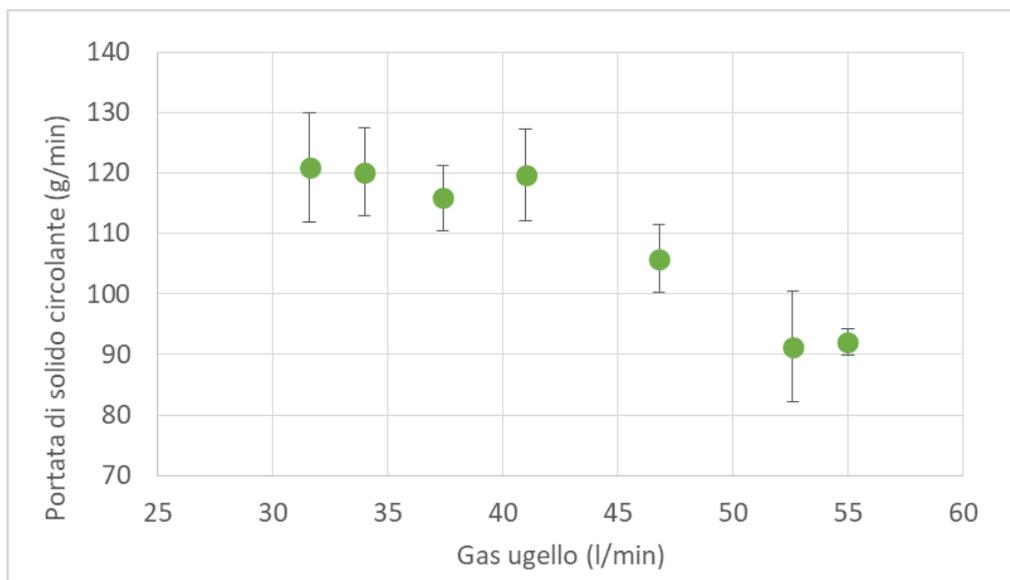
**Figura 9 – Misure di portata di solido per portata dell'ugello +75%**



**Figura 10 - Misure di portata di solido per portata dell'ugello +125%**

Dalle figure è possibile notare che le misure ripetute a parità di portata di gas all'ugello oscillano intorno ad un valore medio con ridotte variazioni; in particolare, per la portata di gas incrementata del 75% si ottiene un valore di portata di solido pari a circa 117 g/min, per portata di gas incrementata del 125% si ottiene una portata di solido pari a circa 91 g/min.

La relazione tra portata di gas all'ugello e portata di solido circolante, con i relativi valori di deviazione standard calcolati grazie alla ripetizione delle misure, è riportata in Figura 11.



**Figura 11 – Portata di solido circolante in funzione della portata di gas all'ugello**

Dalla figura è possibile notare che per portate di gas all'ugello comprese tra 30 e 40 l/min (incremento di portata tra 35 e 60%) la portata di solido è circa costante e pari a 120 g/min, circa 2,5 volte superiore rispetto alla minima portata necessaria per garantire il corretto funzionamento del sistema a due reattori. Per flussi di gas maggiori all'ugello la portata di solido diminuisce, raggiungendo valori di circa 90 g/min per una portata di gas pari a 55 l/min (+135% rispetto alla portata nominale).

Questo fenomeno può essere associato ad un valore di saturazione nella capacità del gas di trascinare particelle solide che si verifica oltre un determinato valore limite di velocità del gas nel riser; questo andamento è stato riscontrato in lavori simili in letteratura [8,9].

## 2.6 Simulazioni CPFDF

### 2.6.1 Simulazione del calcinatore in condizioni isoterme

Le attività di simulazione CPFDF (Computational Particle Fluid Dynamics) del calcinatore sono proseguite a partire dai risultati dell'attività dello scorso anno [1], in cui era stato individuato un design ottimale (Geometria 3, vedi Figura 12) che permettesse di massimizzare il tempo di residenza delle particelle di sorbente nella zona bubbling del calcinatore; in questo modo anche la conversione di  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CaO}$  risultava aumentata rispetto a quella osservata nel primo design (Geometria 1).

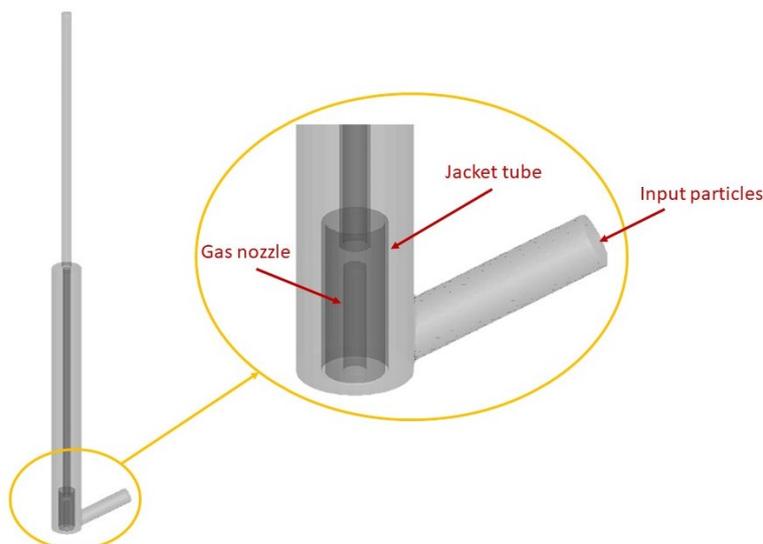


Figura 12 – Design ottimizzato del calcinatore (Geometria 3)

Utilizzando sempre la Geometria 3 ottimizzata del calcinatore, sono state effettuate ulteriori simulazioni CPFDF con il software Barracuda® con delle modifiche migliorative del modello. Per quanto riguarda il modello cinetico utilizzato per descrivere la reazione di calcinazione, nelle nuove simulazioni è stata adottata la tipologia Discrete Particle Reaction (a differenza delle simulazioni dell'anno scorso, in cui si era adottato il Volume Average Reaction), che permette di descrivere in modo più puntuale le reazioni dei solidi in forma di particelle. Per questo modello cinetico è necessario definire la velocità di reazione (reaction rate  $dx/dt$ , vedi Eq. 8) in cui compaiono il coefficiente di Arrhenius ( $k$ ), funzione dell'energia di attivazione ( $E$ ) e del fattore pre-esponenziale ( $A$ ), e l'ordine di reazione ( $n$ ) (vedi Eq. 9). Per i coefficienti  $E$ ,  $A$  ed  $n$  sono stati adottati i valori estrapolati dallo studio cinetico di calcinazione in TGA (analisi termo-gravimetrica) effettuato lo scorso anno [1]. Un'ulteriore modifica migliorativa delle simulazioni attuali rispetto a quelle dell'anno scorso è stato l'utilizzo del valore preciso (approssimato alla seconda cifra decimale) dell'ordine di reazione  $n=1.06$  estrapolato dagli studi cinetici sperimentali in TGA; il suddetto valore nelle simulazioni dello scorso anno era stato approssimato a 1. Per la definizione della cinetica sono inoltre state definite nel software le espressioni relative al consumo del reagente e alla formazione dei prodotti (vedi Eq. 10-12).

$$\frac{dx}{dt} = k (1 - x)^n = A e^{-E/RT} (1 - x)^n \quad (8)$$

$$\frac{dx}{dt} = 6.28 E + 25 \cdot e^{-77098/T} \cdot (m_{\text{CaCO}_3}/m_{0,\text{CaCO}_3})^{1.06} (m_{0,\text{CaCO}_3})^1 \quad (9)$$

$$\frac{d(\text{CaCO}_3)}{dt} = - \frac{dx}{dt} \quad (10)$$

$$\frac{d(\text{CaO})}{dt} = -0.56 \cdot \frac{d(\text{CaCO}_3)}{dt} \quad (11)$$

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = -0.44 \cdot \frac{d(\text{CaCO}_3)}{dt} \quad (12)$$

Le principali condizioni operative impostate per la simulazione sono riportate in Tabella 7.

**Tabella 7 – Condizioni operative impostate per la simulazione del calcinatore**

<b>Temperatura (K)</b>	1223
<b>Pressione (Pa)</b>	101325
<b>Gravità (asse y) (m/s<sup>2</sup>)</b>	-9.81

Come condizioni iniziali è stato previsto che il letto del calcinatore fosse inizialmente riempito di dolomite calcinata, in modo da rappresentare il sistema in una condizione di regime in cui il solido nel calcinatore sia già convertito, mentre dal tubo connection entra dolomite carbonatata, da rigenerare nel calcinatore. I dati principali delle particelle inserite nella simulazione sono riportati in Tabella 8.

**Tabella 8 – Dati delle particelle inserite nella simulazione**

<b>Dolomite carbonatata</b>	
	Mass fraction
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	0.42
<b>CaO</b>	0.26
<b>MgO</b>	0.32
<b>d<sub>p carb</sub> (μm)</b>	500
<b>ρ<sub>p carb</sub> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	1804
<b>Dolomite calcinata</b>	
	Mass fraction
<b>CaO</b>	0.60
<b>MgO</b>	0.40
<b>d<sub>p calc</sub> (μm)</b>	500
<b>ρ<sub>p calc</sub> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	1469

I flussi di gas in ingresso al calcinatore, quello di fluidizzazione del letto e quello relativo all'ugello, e la portata di dolomite in ingresso al sistema dal tubo connection inclinato sono riassunti in Tabella 9.

**Tabella 9 – Flussi di input per la simulazione del calcinatore**

<b>u<sub>bubbl</sub> (m/s)</b>	0.20
<b>Q<sub>bubbl</sub> (NI/min)</b>	22.20
<b>Q<sub>nozzle</sub> (NI/min)</b>	28.10
<b>Dolomite input flow (kg/s)</b>	3.5 E-3

I risultati di conversione del CaCO<sub>3</sub> ottenuti dalle simulazioni del calcinatore sono riportati in Figura 13.

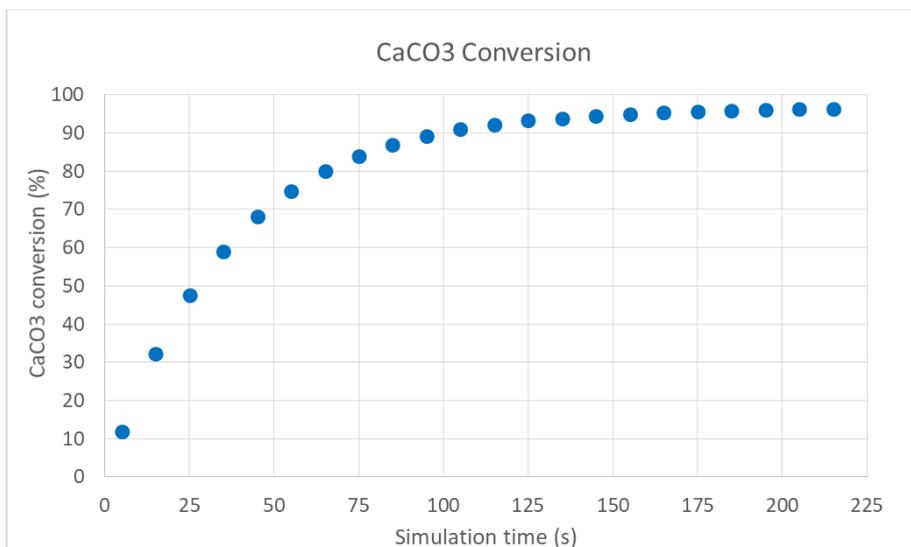


Figura 13 – Conversione di CaCO<sub>3</sub> ottenuta dalle simulazioni del calcinatore

È possibile notare che la conversione di CaCO<sub>3</sub> cresce fino a raggiungere un valore stabile di 95% dopo circa 220 s di simulazione. Il valore finale di rigenerazione del sorbente così ottenuto è coerente con i dati di letteratura [10,11]; i risultati ottenuti fanno dedurre quindi che il modello cinetico Discrete Particle Reaction adottato in queste simulazioni sia più affidabile rispetto al Volume Average Reaction adottato nelle precedenti simulazioni. Il tempo impiegato dal sistema per raggiungere una conversione stabile e approssimativamente completa è di 220 s, valore coerente con quello calcolato a partire dalla cinetica di calcinazione estrapolata dalle prove in TGA dello scorso anno [1].

Un fattore fondamentale per il raggiungimento dell’elevato tasso di conversione è sicuramente il tempo di residenza delle particelle nel calcinatore, massimizzato grazie all’aggiunta del tubo camicia aggiunto nel design ottimizzato del calcinatore (Figura 12); questa modifica crea infatti un ostacolo per le particelle in ingresso dal tubo connection impedendo di essere subito trascinate verso l’ugello ed aumentando quindi il loro tempo di residenza nella zona bubbling del calcinatore, dove possono reagire e rigenerarsi (Figura 14). In Figura 15 si riporta l’andamento del tempo di residenza medio delle particelle in uscita dal calcinatore.

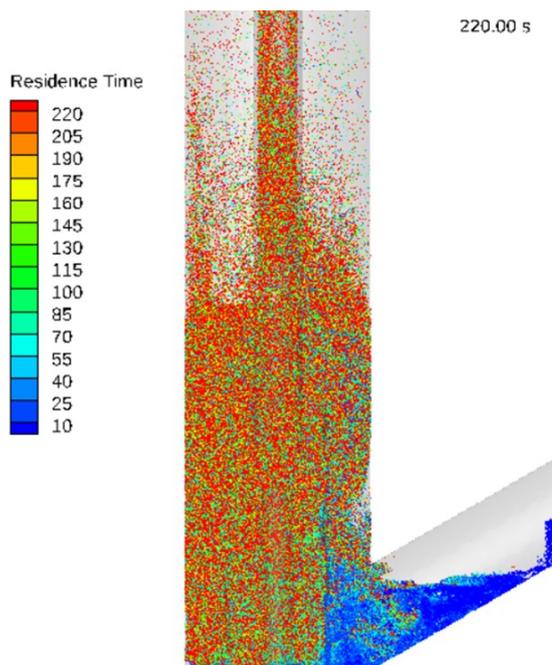
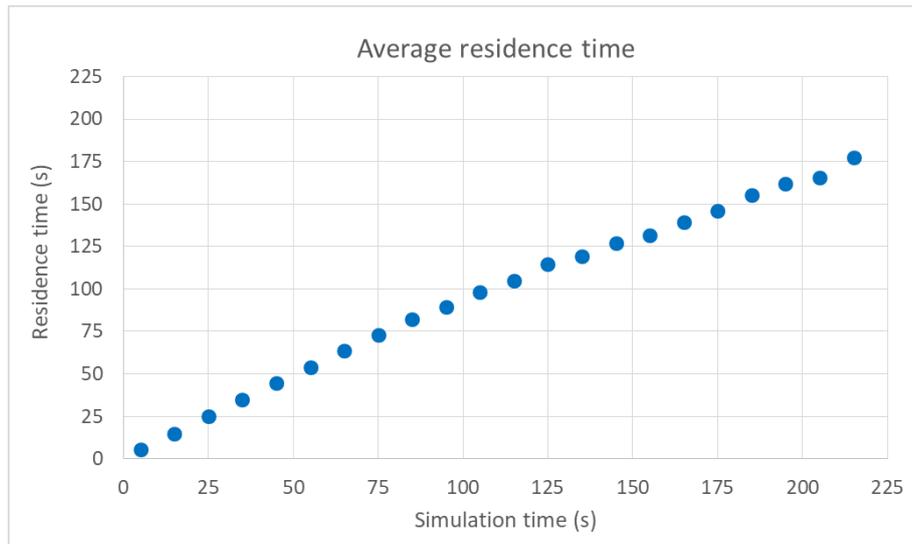


Figura 14 – Tempo di residenza delle particelle nella zona bubbling del calcinatore



**Figura 15 – Andamento del tempo di residenza medio delle particelle in uscita dal calcinatore**

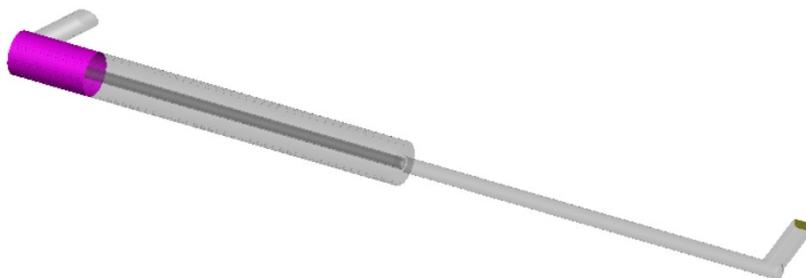
Come mostrato in Figura 15, il tempo di residenza medio delle particelle in uscita dal calcinatore dopo 220 s di simulazione è pari a circa 180 s; questo risultato conferma il design ottimale del calcinatore con tubo camicia, che è in grado di garantire elevati tempi di residenza delle particelle nella parte inferiore del calcinatore, e di conseguenza elevate conversioni di  $\text{CaCO}_3$ .

### 2.6.2 Simulazione del calcinatore con flusso termico

Le simulazioni del calcinatore mostrate nel paragrafo precedente sono state effettuate in condizioni isoterme, imponendo cioè di fornire dall'esterno il calore necessario per mantenere all'interno una temperatura di 950°C.

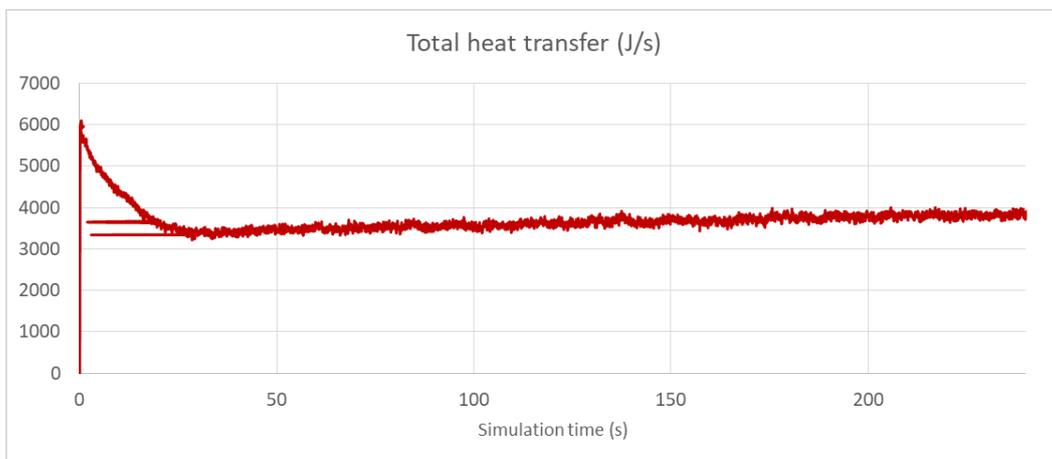
Ulteriori simulazioni del calcinatore sono state effettuate con delle modifiche tali da simulare un sistema più simile a quello reale, cercando di ottenere quindi risultati più fedeli e rappresentativi del sistema, rispetto alle simulazioni precedenti.

Una nuova simulazione del calcinatore è stata effettuata considerando i flussi termici nel calcinatore, comprendendo quindi il calore necessario per la reazione di calcinazione endotermica, il riscaldamento dei flussi in ingresso (solido e gas) ed il mantenimento della temperatura ottimale di 950°C. In questa simulazione infatti le particelle in ingresso dal tubo connection (nel sistema completo provenienti dal carbonatore) hanno una temperatura iniziale di 650°C, pari alla temperatura operativa del carbonatore; i gas in ingresso per la fluidizzazione e per l'ugello hanno una temperatura di 450 °C, valore verosimile a valle di un preriscaldamento dei flussi prima del loro ingresso nel reattore. È stata inoltre impostata una temperatura fissa di parete pari a 1400 K (1127 °C) nella zona inferiore del calcinatore in cui è presente il letto di sorbente da rigenerare, in modo da rappresentare gli elementi scaldanti che saranno presenti nell'impianto pilota per mantenere all'interno la temperatura desiderata e ottimale per la reazione di calcinazione. La temperatura di parete è stata scelta in modo da fornire al processo l'energia termica necessaria per mantenere la temperatura desiderata (circa 5 kW dai calcoli su Chemcad effettuati nello scorso anno). In Figura 16 è illustrata la zona del calcinatore in cui è stata impostata la temperatura fissa di parete.

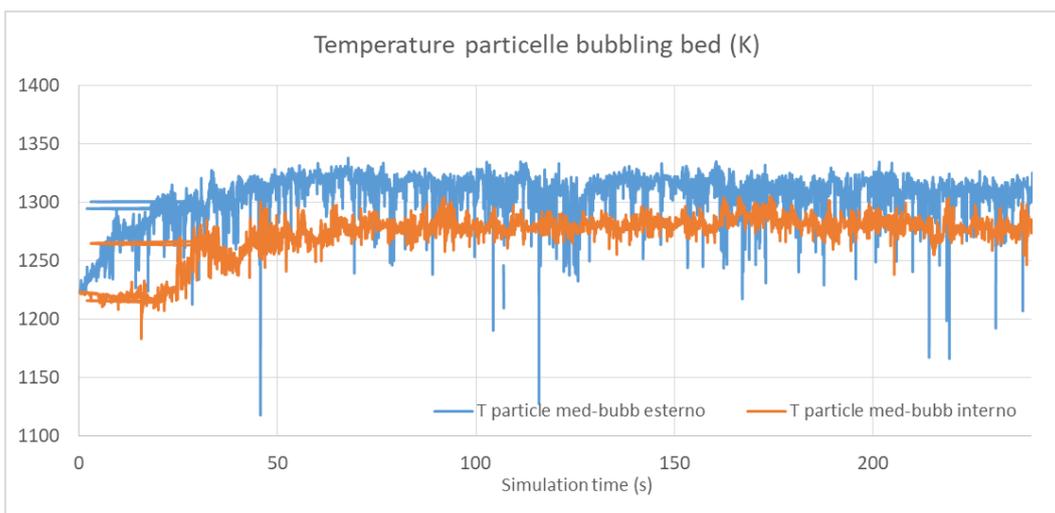


**Figura 16 – Zona inferiore del calcinatore in cui è stata impostata la temperatura di parete**

L’andamento del flusso termico trasmesso dalla parete a 1400 K è riportato in Figura 17; in Figura 18 si illustrano gli andamenti delle temperature nel bubbling bed del calcinatore, nella zona esterna ed interna al tubo camicia.



**Figura 17 – Flusso termico trasmesso dalla parete a 1400 K**



**Figura 18 – Temperature nel letto del calcinatore, all’esterno (blu) e all’interno (arancione) del tubo camicia**

Dalla Figura 17 è possibile notare che il flusso termico trasmesso, dopo i primi secondi di transitorio, raggiunge un valore stabile medio di circa 3660 W. Il calore trasmesso dalla parete al letto di particelle permette quindi di mantenere nel letto del calcinatore temperature stabili e pari mediamente a 1310 K (1037 °C) e 1280 K (1007 °C), rispettivamente all’esterno ed all’interno del tubo camicia, come mostrato in Figura 18.

Un'ulteriore modifica nella presente simulazione è stata quella di inserire in ingresso al calcinatore, invece che particelle di dolomite carbonatata con un'unica composizione media, una distribuzione di particelle di dolomite a diversi gradi di carbonatazione, ottenuta come output da una simulazione CPFED del solo carbonatore [12]. La composizione delle particelle di dolomite in ingresso e la loro frazione in massa nel flusso di solido in ingresso sono riportate in Tabella 10.

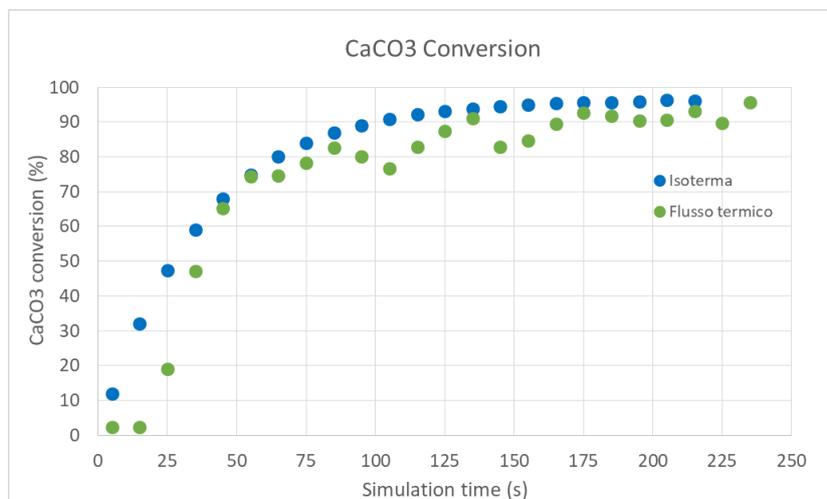
**Tabella 10 – Composizione delle particelle di dolomite parzialmente carbonatata e relativa frazione in massa nel flusso in ingresso**

Particelle	CaCO <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mass fraction
Particle_1	0,05	0,56	0,39	0,095
Particle_2	0,15	0,48	0,37	0,221
Particle_3	0,24	0,40	0,36	0,227
Particle_4	0,32	0,34	0,34	0,185
Particle_5	0,40	0,27	0,33	0,129
Particle_6	0,47	0,21	0,32	0,070
Particle_7	0,53	0,16	0,31	0,037
Particle_8	0,59	0,11	0,29	0,022
Particle_9	0,65	0,06	0,29	0,012
Particle_10	0,70	0,02	0,28	0,002

La media pesata dei contributi delle varie tipologie di particelle della distribuzione in ingresso fornisce un contenuto medio di CaCO<sub>3</sub> nella particella pari a 27,78%; la composizione della dolomite carbonatata inserita nelle precedenti simulazioni era invece costituita da 42% di CaCO<sub>3</sub>, ottenuta dall'ipotesi che il 50% del CaO nella dolomite fosse attivo nella cattura di CO<sub>2</sub>.

La portata in massa complessiva in ingresso al calcinatore è pari a quella impostata per le simulazioni precedenti, 3,5e-3 kg/s.

L'andamento della conversione di CaCO<sub>3</sub> nella simulazione con il flusso termico, confrontato con i risultati della simulazione isoterma, è riportato in Figura 19.



**Figura 19 – Conversione di CaCO<sub>3</sub> nelle simulazioni isoterma e con flusso termico**

Dalla figura si può notare che l'andamento delle conversioni nelle due simulazioni è globalmente molto simile, con crescita del valore fino circa all'istante t=220 s, in cui la conversione si stabilizza su valori maggiori

del 90%, per la simulazione con il flusso termico approssimativamente 92%. Nella simulazione con il flusso termico si nota, rispetto a quella isoterma, un andamento più fluttuante della conversione nel tempo. Le oscillazioni notate potrebbero essere dovute ad una non perfetta omogeneità della temperatura nel letto del calcinatore dovuta alle diverse condizioni di temperatura dei flussi in ingresso: la temperatura di ingresso delle particelle pari a 650°C, la temperatura di ingresso dei gas pari a 450°C, la temperatura del letto di particelle del calcinatore pari a 950°C; influisce inoltre la trasmissione del calore dalla parete del reattore alla temperatura di 1127 °C. Le diverse condizioni di gas e particelle nel calcinatore potrebbero contribuire a creare regimi di temperatura non perfettamente omogenei in tutti i punti del letto; inoltre le particelle carbonatate in ingresso a 650°C devono raggiungere temperature di almeno 900°C per poter reagire e calcinare, questo potrebbe spiegare le fluttuazioni di conversione osservate in Figura 19.

Tuttavia l'andamento globale delle conversioni nel tempo nelle due simulazioni è molto simile, con il raggiungimento della conversione quasi totale dopo 220 s circa. Questo risultato conferma che il flusso termico di 3660 W è sufficiente per mantenere nel calcinatore condizioni di temperatura che permettono di ottenere risultati di conversione assimilabili a quelli osservati in condizioni isoterme.

### 3 Conclusioni

Le attività svolte comprendono la progettazione, realizzazione e test su un modello freddo (cold model) di un calcinatore per la rigenerazione del sorbente a base di CaO dopo la cattura di CO<sub>2</sub> in un processo di SER. Sulla base della geometria ottimizzata grazie a simulazioni CFPD descritte nel report dello scorso anno, le dimensioni sono state scalate di un fattore 1:2 e sono state impostate le condizioni di lavoro adatte per rispettare le regole di scala ed i parametri adimensionali per la similarità fluidodinamica. Come gas è stata scelta una miscela di aria ed elio 50/50% e come particella solida una dolomite semi-calcinata; i materiali sono stati scelti per le loro caratteristiche (densità, diametro, viscosità) che garantiscono la similarità fluidodinamica necessaria per far sì che il modello freddo sia rappresentativo del calcinatore reale.

I test sul modello freddo sono stati effettuati per misurare la quantità di materiale solido circolante verso l'uscita del calcinatore, al variare della portata di gas inviato all'ugello. È stato osservato che è necessario inviare all'ugello un flusso di gas maggiorato del 35% rispetto alla portata di design (dedotta dalle simulazioni), in modo da trascinare correttamente un flusso di particelle solide verso l'uscita del calcinatore. La portata di circolazione del solido nelle condizioni di flusso all'ugello ottimizzate (incremento rispetto al flusso preventivato tra il 35% e il 60%) è pari a circa 120 g/min, valore superiore (di circa 2,5 volte) alla minima portata necessaria per garantire il corretto funzionamento del sistema di carbonatazione/calcinazione.

Inoltre è stato osservato che per valori di portata di gas maggiori di un certo valore di soglia, la portata di solido circolante diminuisce, come anche osservato in altri lavori di letteratura.

Sono state inoltre effettuate nuove simulazioni CFPD del calcinatore, a partire dai dati ottenuti lo scorso anno, integrando delle migliorie per rendere il modello più affidabile e rappresentativo del reattore reale. In particolare è stato adottato un nuovo modello cinetico per la reazione di calcinazione, più adatto per descrivere le reazioni di particelle solide; i risultati ottenuti nelle simulazioni in regime isotermico hanno infatti mostrato valori di conversione del CaCO<sub>3</sub> più elevati, coerentemente con i dati di letteratura, raggiungendo un valore stabile di circa 95% dopo 220 s di simulazione.

Nuove simulazioni sono state effettuate adottando condizioni operative più simili al funzionamento del calcinatore reale. Invece del regime isoterma, che rappresenta condizioni di funzionamento quasi ideali, sono stati previsti i flussi termici e le temperature specifiche dei solidi e dei gas in ingresso. È inoltre stato impostato un apporto di calore dall'esterno, necessario per il mantenimento della temperatura ottimale di calcinazione, come anche previsto per l'impianto pilota reale. Come ulteriore perfezionamento rispetto alle simulazioni precedenti, le particelle di dolomite in ingresso sono state definite tramite una distribuzione di composizioni ottenuta come risultato da simulazioni CFPD del carbonatore. La simulazione con le caratteristiche descritte ha fornito come risultato un andamento della conversione del CaCO<sub>3</sub> molto simile a quello ottenuto in condizioni isoterme, a parte qualche fluttuazione dei valori dovuta probabilmente al regime termico più realistico e quindi meno omogeneo. Dopo circa 220 s di simulazione, analogamente ai risultati in regime isoterma, si è ottenuto un valore medio di conversione pari a circa 92%.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] Savuto E, Di Carlo A. Modellazione e simulazione di un calcinatore per un sistema a doppio letto fluido per la cattura della CO<sub>2</sub> mediante sorbenti solidi a base di calcio. RdS/PTR2020/079 2020.
- [2] Glicksman LR. Scaling relationships for fluidized beds. Chem Eng Sci 1984. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(84\)80070-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(84)80070-6).
- [3] Foscolo PU, Di Felice R, Gibilaro LG, Pistone L, Piccolo V. Scaling relationships for fluidisation: the generalised particle bed model. Chem Eng Sci 1990;45:1647–51. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)80018-A](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)80018-A).
- [4] Di Felice R, Rapagnà S, Foscolo PU. Dynamic similarity rules: Validity check for bubbling and slugging fluidized beds. Powder Technol 1992. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(92\)88034-F](https://doi.org/10.1016/0032-5910(92)88034-F).
- [5] Foscolo PU, Germanà A, Jand N, Rapagnà S. Design and cold model testing of a biomass gasifier consisting of two interconnected fluidized beds. Powder Technol 2007;173:179–88. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.01.008>.
- [6] Pröll T, Rupanovits K, Kolbitsch P, Bolhàr-Nordenkamp J, Hofbauer H. Cold Flow Model Study on a Dual Circulating Fluidized Bed (DCFB) System for Chemical Looping Processes. Chem Eng Technol 2009. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800521>.
- [7] Johansson E, Lyngfelt A, Mattisson T, Johnsson F. Gas leakage measurements in a cold model of an interconnected fluidized bed for chemical-looping combustion. Powder Technol 2003. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(03\)00125-6](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(03)00125-6).
- [8] Bai DR, Jin Y, Yu ZQ, Zhu JX. The axial distribution of the cross-sectionally averaged voidage in fast fluidized beds. Powder Technol 1992;71:51–8. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(92\)88003-Z](https://doi.org/10.1016/0032-5910(92)88003-Z).
- [9] Shrestha S, Si Ali B, Jan BM, Lim MT, El Sheikh K. Hydrodynamic properties of a cold model of dual fluidized bed gasifier: A modeling and experimental investigation. Chem Eng Res Des 2016;109:791–805. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.04.002>.
- [10] Johnsen K, Grace JR, Elnashaie SSEH, Kolbeinsen L, Eriksen D. Modeling of sorption-enhanced steam reforming in a dual fluidized bubbling bed reactor. ACS Publ 2006;45:4133–44. <https://doi.org/10.1021/ie0511736>.
- [11] Díez-Martín L, López JM, Fernández JR, Martínez I, Grasa G, Murillo R. Complete Ca/Cu cycle for H<sub>2</sub> production via CH<sub>4</sub> sorption enhanced reforming in a Lab-Scale fixed bed reactor. Chem Eng J 2018;350:1010–21. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.06.049>.
- [12] F. Bozza, G. Calchetti, R. Chierchia, A. Di Nardo, M.L. Grilli, N. Lisi, I. Luisetto, M.R. Mancini SS. Progettazione e realizzazione di banchi prova per la cattura ed il riuso di CO<sub>2</sub> e ottimizzazione della sintesi dei relativi materiali sorbenti e catalitici. RdS/PTR2021/171 2021.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

SER: Sorption Enhanced Reforming  
SEG: Sorption Enhanced Gasification  
CR: Calcinatore reale  
CM: Cold model (modello freddo)  
 $Le$ : Numero di lunghezza  
 $Ar$ : Numero di Archimede  
 $De$ : Numero di densità  
 $Fl$ : Numero di flusso  
PSD: Particle Size Distribution  
TGA: Analisi termo-gravimetrica  
CPFD: Computational Particle Fluid Dynamics

### Simboli

$L$ : Lunghezza [m]  
 $d_p$ : Diametro particella [ $\mu\text{m}$ ]  
 $\rho_p$ : Densità particella [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]  
 $\rho_g$ : Densità gas [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]  
 $\mu_g$ : Viscosità gas [Pa s]  
 $u_{mf}$ : Velocità di minima fluidizzazione [m/s]  
 $u_0$ : Velocità superficiale gas [m/s]  
 $\varepsilon_v$ : Grado di vuoto  
 $d_{3,2}$ : Diametro di Sauter [ $\mu\text{m}$ ]  
 $\rho_{bulk}$ : Densità di bulk del solido [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]  
 $dx/dt$ : Velocità di reazione [kg/s]  
 $k$ : Coefficiente di Arrhenius [1/s]  
 $A$ : Fattore pre-esponenziale [1/s]  
 $E$ : energia di attivazione [J/mol]  
 $n$ : ordine di reazione  
 $u_{bubbl}$ : Velocità di fluidizzazione del calcinatore [m/s]  
 $Q_{bubbl}$ : Flusso di fluidizzazione del calcinatore [NI/min]  
 $Q_{nozzle}$ : Flusso ugello del calcinatore [NI/min]

## Curriculum del gruppo di lavoro

Il laboratorio di Fluidodinamica dei Reattori Chimici dell'Università dell'Aquila, il cui responsabile al momento è il Prof. Andrea Di Carlo, è attivo nella ricerca e sviluppo di reattori a letto fluidizzato da oltre 20 anni. Sono stati realizzati progetti di ricerca e innovazione su scala di laboratorio e pilota (compreso il coordinamento e la gestione generale di alcuni di essi), anche finanziati dall'Unione Europea come fra i più recenti:

- H2020- 101006656-GICO (2020-2024) Gasification Integrated with CO2 capture and conversion
- H2020-817841-CLARA (2018-2023) Chemical Looping gAsification foR sustainAble production of biofuels Remove
- H2020-815284-BLAZE (2019-2022) Biomass Low cost Advanced Zero Emission small to medium scale integrated gasifier fuelcell combined heat and power plant
- FP7- 608512-Ascent(2014-2018) Advanced Solid Cycles with Efficient Novel Technologies Remove
- UNIfHY 299732 FP7 FCH JU (2012-2015) UNIQUE gasifier for hydrogen production

Questo gruppo è anche membro di reti di ricerca permanenti su “biomasse per l'energia” e “sviluppo sostenibile” come il CIRBE (Centro di ricerca interuniversitario sulle biomasse per l'energia).

Le diverse aree tematiche portate avanti negli ultimi anni sia a livello di indagini di ricerca, sia teoriche che sperimentali, e di attività professionali (contratti industriali) sono:

- Gassificazione catalitica con vapore di biomasse.
- Integrazione di sistemi di gas cleaning and conditioning a caldo (da catrami e particolato) con reattori di gassificazione
- Comportamento fluidodinamico di reattori chimici a letto fluido, in diverse condizioni di temperatura e pressione.
- Sviluppo di modelli per catalizzatori e particelle sorbenti nei processi di Sorption Enhanced Steam Reforming di idrocarburi.
- Simulazione CFD di reattori a letto fluido e sistemi di reazione eterogenei