



Ricerca di Sistema elettrico

Prove sperimentali di gassificazione del carbone e separazione della CO₂ attraverso sorbenti solidi: esperienza condotta sulla piattaforma ZECOMIX

*S. Stendardo, G. Messina, S. Scaccia, G. Vanga, L. Pagliari, S. Cassani, M.
Nobili, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, I. Cassani, P.U. Foscolo*

PROVE SPERIMENTALI DI GASSIFICAZIONE DEL CARBONE E SEPARAZIONE DELLA CO₂ ATTRAVERSO SORBENTI SOLIDI: ESPERIENZA CONDOTTA SULLA PIATTAFORMA ZECOMIX

S. Stendardo, G. Messina, S. Scaccia, G. Vanga, L. Pagliari, S. Cassani, M. Nobili, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, (ENEA)

I. Cassani, P.U. Foscolo (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la cattura della CO₂ in pre-combustione

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA



Gli autori ringraziano G. Antonelli dell'Università degli Studi dell'Aquila per aver fornito le distribuzioni granulometriche di olivina e dolomite.

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 IMPIANTI CRIOGENICI E GENERATORE DI VAPORE	6
3 SISTEMA DI GASSIFICAZIONE DEL CARBONE.....	7
3.1 INTERVENTI SUL SISTEMA DI CARICAMENTO DEL CARBONE.....	7
3.2 INTERVENTI SULL'INVOLUCRO DEL GASSIFICATORE	8
3.3 PROVE SPERIMENTALI DI GASSIFICAZIONE DEL CARBONE	8
3.3.1 <i>Diametro medio dell'olivina granulare</i>	9
3.3.2 <i>Warm-up del letto e gassificazione del carbone</i>	10
4 UNITÀ DI SEPARAZIONE DELLA CO ₂	13
4.1 INTERVENTI SUL PIATTO FORATO DISTRIBUTORE DEL CARBONATATORE.....	13
4.2 AVVIAMENTO DEL CARBONATATORE.....	14
4.2.1 <i>Warm-up del rivestimento refrattario</i>	14
4.3 PROVE DI SEPARAZIONE DELLA CO ₂ ; LA TECNOLOGIA DEL CALCIUM LOOPING	16
4.3.1 <i>Caratterizzazione del sorbente solido: dolomite naturale</i>	16
4.3.2 <i>Prova sperimentale di cattura della CO₂</i>	17
5 REVISIONE DEL POWER MODULE DELLA MICROTURBINA TURBEC T100	21
6 CONCLUSIONI.....	21
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22

Sommario

Le attività sperimentali svolte sulla piattaforma ZECOMIX sono focalizzate sulle tecnologie relative a impianti integrati di gassificazione del carbone con cattura carbonica della CO₂ per la produzione di un gas sintetico ad alto contenuto di H₂ da utilizzare come combustibile in una microturbina T100. Durante questa annualità è stata dato grande risalto all'ottimizzazione dell'intera piattaforma ZECOMIX ed in particolare all'avviamento del sistema di gassificazione e di separazione della CO₂ attraverso letti fluidi bollenti. Le campagne sperimentali svolte durante questa annualità sono state, in particolare, inquadrare in particolare attorno alle seguenti attività:

- i. completamento della procedura di avviamento del reattore di gassificazione del carbone;
- ii. produzione di gas combustibile sintetico;
- iii. definizione di una procedura per l'avviamento della sezione di separazione della CO₂;
- iv. decarbonizzazione di miscele gassose sintetiche attraverso sorbenti solidi di origine naturale.

Inoltre sono state attuate profonde modifiche alla microturbina T100 dotando la stessa di un combustore 'dual fuel' in grado di alimentare il combustore sia con gas naturale sia con un syngas ad alto contenuto di idrogeno. In questo modo viene garantito in fase di avviamento, il passaggio graduale da un combustibile convenzionale come il gas naturale ad un gas combustibile sintetico decarbonizzato ad alto contenuto di H₂.

Parte del presente lavoro è stato utilizzato per la stesura di un articolo che sarà pubblicato nel volume speciale "Fossil Fuel" sulla rivista Natural Resources (Scientific Research)

1 Introduzione

La transizione verso un'energia a basse emissioni di anidride carbonica impone un utilizzo sempre più sostenibile e pulito dei combustibili fossili. Nel 2011 il laboratorio UTTEI-COMSO da inizio ufficialmente alle prime prove sperimentali sulla piattaforma sperimentale *Zero Emission Coal Mixed Technology* ZECOMIX propedeutiche alla gassificazione del carbone e la successiva decarbonizzazione del gas combustibile prodotto [1]. Con il termine gassificazione ci si riferisce a quei processi che convertono combustibili solidi o liquidi in un combustibile gassoso in condizione autotermica o allotermica. Tale tecnologia permette di utilizzare un combustibile fossile come il carbone per la produzione di vettori energetici puliti come l'idrogeno e l'energia elettrica, rendendola particolarmente interessante per i prossimi scenari energetici. Il processo di gassificazione, studiato nel Laboratorio, avviene attraverso un reattore a letto fluido bollente da 50 kg/h di carbone in condizione autotermica in cui il mezzo gassificante è quindi una miscela di H₂O e O₂. La reazione esotermica tra carbonio e O₂ serve a fornire il calore necessario per far avanzare le reazioni endotermiche per la gassificazione del carbone. Il materiale del letto è composto prevalentemente da olivina (doppio silicato di ferro e magnesio) granulare. L'olivina agisce anche da catalizzatore per le reazioni di reforming di TAR che si vengono a formare durante il processo di gassificazione del carbone. In [1] è stata determinata la rampa di riscaldamento del reattore di gassificazione per portare la fase di sostegno (olivina granulare) ad un regime adeguato di fluidizzazione per poter iniziare il caricamento del carbone. La procedura di avviamento del reattore è stata così definita:

- 1) *Riscaldamento del reattore*: aumento della temperatura fino 550 °C attraverso il bruciatore di metano;
- 2) *Caricamento dell'olivina*: la temperatura del reattore inizia a decrescere;
- 3) *Fluidizzazione del letto*: il materiale granulare inizia a fluidizzare e la temperatura del reattore aumenta;

In particolare è stata determinata l'hold-up iniziale di olivina, la portata di aria per la fluidizzazione e la temperatura di combustione del carbone. Il principale risultato ottenuto durante le prove preliminari di avviamento del gassificatore [1] mostra come per ottenere un buon grado di fluidizzazione la temperatura di ingresso dell'aria di fluidizzazione debba raggiungere un valore costante tra 300 °C e 350 °C. Tenuto conto di questo risultato l'*Equivalence Ratio* (ER) raggiunge circa il valore di ~0,39. Da un bilancio di forze risulta che l'altezza del letto durante lo start-up, T=550 °C, e durante la gassificazione rimane circa costante a 67 cm. Infine, sono necessarie dalle 3 alle 5 ore per portare il letto da temperatura ambiente alla temperatura di 500 °C-600°C. In questo lavoro si completa la procedura di start-up del gassificatore ponendo particolare attenzione alle seguenti fasi conclusive:

- 4) *Combustione del carbone*: in presenza dell'aria di fluidizzazione, inizia la combustione del carbone, la portata di metano viene interrotta, la temperatura del letto presenta un marcato aumento;
- 5) *Gassificazione del carbone*: alla temperatura di 700 °C la portata di aria è interrotta e la miscela di H₂O e O₂ viene iniettata nel letto. La temperatura del letto inizia a decrescere e a raggiungendo lo stato di autotermica ad una temperatura di 900 °C.

Infine, si riportano i risultati sperimentali sull'avviamento della sezione di separazione della CO₂ (carbonatore) attraverso la tecnologia del '*calcium looping*' facendo uso di un letto fluido di dolomite granulare calcinata. La tecnologia '*calcium looping*' fa uso della reazione tra l'anidride carbonica e l'ossido di calcio per poter superare i problemi riscontrati con l'uso dei solventi a base di ammine. In particolare l'ampia disponibilità ed il basso costo di sorbenti di origine naturale a base di calcio (dolomite, calcare), l'assenza di tossicità per l'uomo e l'ambiente, la possibilità di recuperi energetici, la bassa perdita di efficienza dell'impianto (circa 6-8 punti percentuali) in cui viene innestata, fanno del '*calcium looping*' la tecnologia più economicamente sostenibile tra le CCS. Inoltre l'ossido di calcio, una volta persa la sua capacità sorbente dopo un certo numero di cicli di cattura della CO₂, può essere utilizzato come materia prima nell'industria del cemento riducendo virtualmente a zero i prodotti solidi per lo smaltimento ed aumentando ancora di più l'economicità della separazione della CO₂ attraverso il '*calcium looping*'. In questo lavoro viene riportata, in particolare, la curva di *breakthrough* del reattore a letto fluido durante la separazione della CO₂ ad alta temperatura (~670 °C). Inizialmente il letto di materiale sorbente (dolomite naturale) è stato calcinato ad una temperatura tra gli 800 e 850 °C. In questo modo la dolomite viene calcinata per circa tre ore e decomponendosi in CaO e MgO è pronta alla fase di cattura della CO₂. Completata questa fase di rigenerazione

del sorbente, il letto di particelle viene raffreddato in corrente di N_2 , fino ad un valore di circa 700 °C preparando in tal modo il reattore alla cattura dell'anidride carbonica. In questo processo, l'ossido di calcio rappresenta la fase attiva del sorbente reagendo con la CO_2 per formare $CaCO_3$ mentre l'ossido di magnesio agisce da supporto inerte consentendo alla CO_2 di raggiungere, attraverso i pori della particella la parte interna della stessa. La concentrazione della CO_2 in ingresso al letto di sorbente è stata scelta in maniera tale da avere un contenuto di anidride carbonica che si avvicinasse il più possibile a quella misurata in un syngas da carbone sottoposto ad un primo stadio di concentrazione della CO_2 (CO-shift). La concentrazione di anidride carbonica misurata in uscita dal reattore ha messo in luce un abbattimento iniziale della CO_2 del 70%, con ampi margini di miglioramento. Per l'analisi dei gas sono stati impiegati due analizzatori di gas: un gas cromatografo Agilent (GC 6850) e uno spettrofotometro a infrarosso in trasformata di Fourier (FTIR) portatile Gasmeter DX 4000.

2 Impianti criogenici e generatore di vapore

Azoto. Il modulo di azoto è costituito da un serbatoio di stoccaggio liquido da 10000 litri. L'azoto liquido viene gassificato attraverso un riscaldatore atmosferico capace di erogare una portata di 240 m³/h. Il gas prodotto, prima di essere utilizzato, attraversa il D.P.F. (Dispositivo Protezione da Freddo), un sistema di sicurezza capace di interrompere il flusso in caso di eccessivo abbassamento della temperatura (e quindi presenza di liquido) a valle del riscaldatore atmosferico. L'azoto copre molteplici funzioni: partecipa al processo di miscelazione per la produzione di syngas; lava le linee gas e il miscelatore al termine del loro utilizzo; in caso di emergenza, lava e mette in sicurezza tutte le linee. Per poter compiere tutte le operazioni di sicurezza, oltre al serbatoio di stoccaggio liquido, il modulo conta anche di un pacco bombole di back-up. Il back-up è in grado di sopperire alla mancanza di liquido nel serbatoio (es. per mal funzionamento o emergenza) per un periodo di tempo di circa 5 ore. La distribuzione avviene a media pressione (10 bar). Invece, nei punti di utilizzo (miscelatore e secondo stadio di riduzione) la pressione viene ridotta a seconda delle esigenze di produzione. Si noti che, la pressione del serbatoio è regolata a circa 10/12 bar e in caso di sovrappressione viene azionata la valvola di sicurezza tarata a 15 bar; tuttavia è possibile ridurre la pressione anche aprendo la valvola di sfiato posta sulla sinistra del serbatoio. **Anidride carbonica.** Il modulo criogenico della CO_2 è costituito da un serbatoio di stoccaggio liquido da 5000 litri. Il gas viene gassificato attraverso il proprio riscaldatore atmosferico capace di erogare una portata di 100 m³/h. Anche la linea di produzione della CO_2 è provvista di opportuno D.P.F. a valle del riscaldatore atmosferico. La distribuzione avviene sempre a media pressione (10 bar), con riduzione opportuna nei diversi punti di utilizzo. Si noti che, la pressione del serbatoio è regolata tra 10 bar e 20 bar e in caso di sovrappressione viene azionata la valvola di sicurezza; tuttavia è possibile ridurre la pressione anche aprendo la valvola di sfiato posta sulla destra del serbatoio. **Ossigeno.** Anche il modulo criogenico dell'ossigeno è costituito da un serbatoio di stoccaggio liquido da 5000 litri. L'ossigeno liquido, come l'azoto, viene gassificato attraverso un riscaldatore atmosferico capace di erogare una portata di 120 m³/h. Anche l'ossigeno, prima di essere utilizzato, attraversa il D.P.F. (Dispositivo Protezione da Freddo), capace di interrompere il flusso in caso di eccessivo abbassamento della temperatura a valle del riscaldatore atmosferico. La distribuzione avviene a media pressione (10 bar), mentre nei punti di utilizzo la pressione viene ridotta a seconda delle esigenze di produzione. Si noti che, la pressione del serbatoio è regolata a circa 10 bar e in caso di sovrappressione viene azionata la valvola di sicurezza tarata a 15 bar; tuttavia è possibile ridurre la pressione anche aprendo la valvola di sfiato posta sulla destra del serbatoio. **Generatore di vapore.** Il sistema di generazione di vapore è costituito essenzialmente da tre componenti principali: (a) addolcitore; (b) caldaia; (c) rievaporatore. (a) L'addolcimento dell'acqua di reintegro avviene mediante una linea a scambio ionico, con resina cationica forte a ciclo sodico, rigenerata in equicorrente. L'acqua di alimento è prelevata a valle di filtri esistenti alla pressione stabilizzata di 3 bar; quindi viene fatta percolare attraverso le resine rigenerate (NaCl puro al 97%) alle quali cede gli ioni di calcio e magnesio disciolti in essa, scambiandoli con gli ioni sodio legati alle resine; l'acqua così ottenuta è praticamente priva di durezza. Terminata la capacità di addolcimento delle resine è necessario provvedere alla rigenerazione delle stesse. Per ripristinare la capacità di scambio ionico occorre effettuare un ciclo rigenerativo completo; questo può avvenire in modo completamente automatico e/o manuale. La soluzione di salamoia satura è garantita dal serbatoio di servizio, corredato di valvola a galleggiante, il cui volume è stato calcolato in funzione del carico di sale per più di una rigenerazione (circa 300 lt). Il trasferimento all'impianto di addolcimento è garantito da eiettore venturimetrico, direttamente installato sulla valvola centrale multivie idropneumatica. (b) La caldaia ha una struttura verticale con

circolazione forzata dell'acqua attraverso un serpentino monotubolare. La carpenteria è corredata da un bruciatore, completo di sistema di alimentazione dell'aria comburente, da un sistema di alimentazione dell'acqua e da un quadro elettrico generale di controllo che consente il funzionamento "in automatico". L'aria comburente viene fatta passare attraverso una doppia intercapedine tra il mantello esterno e la zona di passaggio dei fumi; ciò permette un parziale riscaldamento dell'aria prima dell'immissione in camera di combustione. La formazione di vapore avviene nel serpentino posto a contatto con i fumi di combustione. Questo tipo di caldaia è sprovvisto di alcuna riserva di acqua, pertanto, in relazione alla variazione di potenzialità del bruciatore, dovrà essere apportata una corrispondente variazione nella portata dell'acqua di alimento. La caldaia è anche provvista di un sistema di modulazione della potenza, la "regolazione a 2 fiamme"; ciò permette di ottenere una variazione della potenzialità massima erogabile del bruciatore, e quindi della producibilità di vapore, su due livelli, pari al 50% ed al 100%. La pressione del vapore prodotto viene mantenuta attorno al valore di lavoro, in relazione alla richiesta di utilizzo dell'utenza. Questa regolazione è ottenuta tramite la variazione contemporanea, tra i due livelli della "regolazione a 2 fiamme", della portata di acqua di alimento e della potenzialità erogata dal bruciatore. (c) Il rievaporatore costituisce un componente di estrema importanza per l'affidabilità del sistema di distribuzione ed utilizzo del vapore; ha infatti due funzioni principali: (i) permette di elevare notevolmente il titolo del vapore, al fine di minimizzare i pericoli di erosione dovuti alla presenza di particelle liquide all'interno della fase vapore; (ii) permette di ridurre le oscillazioni di pressione causate da improvvise variazioni della richiesta di vapore: con esso, il vapore viene fornito all'utenza alla pressione richiesta, mentre il generatore di vapore lavora ad un regime di produzione il più regolare possibile. A livello costruttivo, il rievaporatore è costituito da un serbatoio cilindrico ad asse orizzontale, in acciaio al carbonio, completo di passo d'uomo per ispezione, selle di sostegno, isolamento termico in lana di roccia e finitura in lamierino, attacchi per valvola di sicurezza, scarico di fondo, scarico di troppo pieno, prelievo vapore, ingresso vapore (completo di lancia di distribuzione), indicatore di livello e manometro. Il vapore prodotto in caldaia entra nel rievaporatore tramite l'apposita lancia di distribuzione, completamente immersa nella fase liquida, e quindi condensa, mantenendo "carico" il rievaporatore stesso. In base alle richieste dell'utenza, il vapore contenuto nella parte superiore (al di sopra dello specchio evaporante) attraversa i cestelli essiccatori e viene quindi inviato per l'utilizzo richiesto. Inoltre, onde evitare che il livello di liquido nel serbatoio aumenti eccessivamente, il rievaporatore è dotato di una linea di scarico di troppo pieno, corredata del relativo scaricatore di condensa. Di seguito in tabella alcune caratteristiche tecniche del rievaporatore.

3 Sistema di gassificazione del carbone

3.1 Interventi sul sistema di caricamento del carbone

Durante questa annualità sono state svolte ufficialmente le prime prove di gassificazione del carbone con una miscela H_2O/O_2 presso la piattaforma ZECOMIX in Casaccia svolte dal personale UTTEI-COMSO. A tale scopo si sono rese necessarie alcune diverse migliorie impiantistiche riguardanti il sistema di caricamento dei solidi e proponendo un nuovo sistema di isolamento termico della parte superiore del gassificatore. Il primo intervento impedisce la formazione di un possibile arco solido e/o di un *rat-holing* durante il caricamento dei solidi granulari attraverso un'adeguata iniezione di azoto durante le fasi operative del gassificatore. Questo intervento oltre ad essere necessario dal punto di vista impiantistico per un adeguato caricamento dei solidi granulari (carbone ed olivina) è indispensabile al fine di evitare la formazione di un *rat-holing* durante le operazioni di caricamento del solo carbone. Infatti mentre la formazione di un arco solido può essere tempestivamente individuato dalla mancanza di efflusso granulare, la presenza di un *rat-holing* durante le fasi di caricamento del carbone (con il conseguente accumulo di materiale combustibile granulare lungo il tubo di adduzione) non sempre è facilmente individuabile. A tal fine è stato previsto l'iniezione di circa 50-55 l/min di azoto per evitare l'eventuale accumulo di carbone o la formazione di un arco solido nel sistema di caricamento del carbone. Inoltre si viene ad instaurare una contropressione di circa 20-22 mbar che minimizza gli eventuali trafiletti di gas verso l'esterno. Si vede dalla Figura 1a che riducendo, fino ad annullare la contropressione, la pressione all'interno del gassificatore si annulla, dimostrando, quindi l'effetto positivo che ha questo intervento nella gestione del processo.

3.2 Interventi sull'involucro del gassificatore

Il secondo intervento riguardante il nuovo sistema di isolamento termico del gassificatore prevede la copertura della parte superiore del reattore attraverso un'unità coibente amovibile. Questo sistema realizzato in modo da garantire la sicurezza del personale, è composto da una parte inferiore ancorata al reattore e da una parte superiore rimovibile che copre l'accoppiamento flangiato superiore. Questa nuova soluzione se da un lato continua a garantire la minimizzazione delle perdite termiche del reattore, dall'altro consente l'ispezione dell'accoppiamento flangiato tra la parte superiore del gassificatore ed il corpo centrale del reattore stesso a fine di ogni prova di gassificazione. Quest'ultimo intervento tecnico nel reattore preesistente, rientra nell'ottica di ottimizzare da un lato la tenuta dell'intero sistema di gassificazione evitando quindi il calo di pressione all'interno dell'involucro del componente, dall'altro l'ispezione visiva dell'accoppiamento flangiato subito dopo ogni prova di gassificazione. Infatti a causa delle variazioni termiche subite dal gassificatore durante le fasi di avviamento e di spegnimento, le parti flangiate che compongono il reattore possono, probabilmente, incorrere a dilatazione di natura termica tali da compromettere il serraggio dei bulloni e quindi la tenuta nella successiva prova sperimentale. Infine per minimizzare le dilatazione termiche nel corpo del gassificatore, è stato previsto un adeguato compensatore assiale metallico a parete multipla a valle del ciclone. Tale componente (Figura 1b) costruito in AISI 321 permette la compensazione delle diverse dilatazione che l'involucro del gassificatore subisce durante i transitori termici: la parte centrale, infatti è interessata da una più rapida variazione di temperatura rispetto alla parte subito a valle del ciclone più distante dal letto fluido. Questa diversa velocità di raffreddamento/riscaldamento potrebbe portare alla nascita di tensioni interne all'involucro del gassificatore e quindi ad uno stato di deformazione tale da compromettere la funzionalità del componente in operazioni cicliche di riscaldamento e raffreddamento. La presenza del compensatore assiale garantisce una corsa assiale totale massima di circa 84 mm.

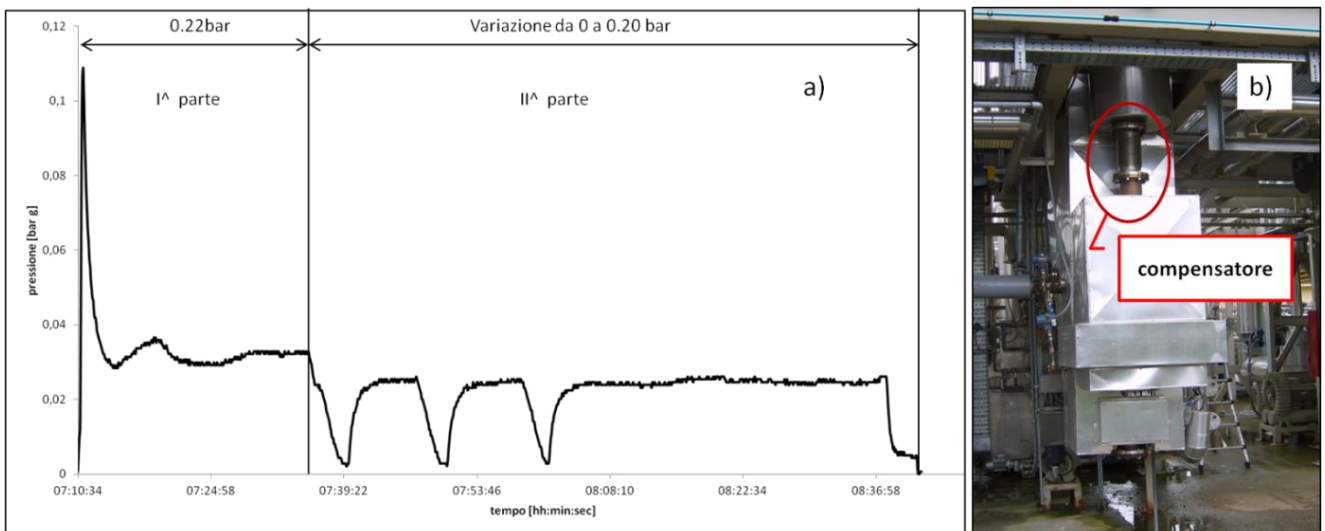


Figura 1 Prova di tenuta di pressione nel gassificatore (a) . Applicando una contropressione di 0.22 bar, la pressione si assesta ad un valore costante dopo un breve transitorio (I^a parte). Facendo variare la contropressione da zero a 0.20 bar la pressione all'interno del gassificatore varia rispettivamente da 0 ad un valore costante (II^a parte). Compensatore assiale innestato a valle del ciclone (b).

3.3 Prove sperimentali di gassificazione del carbone

A corredo dell'unità di gassificazione si hanno i seguenti componenti e sistemi ausiliari (i) preriscaldatori del fluido gassificante; (ii) bruciatore di metano per la procedura di avviamento del gassificatore; (iii) ciclone per la separazione del particolato elutriato in uscita dal gassificatore. Il sistema di alimentazione del gassificatore è stato progettato per garantire una portata nominale del carbone di circa 50 kg/h. Questo sistema è composto da un'unità di stoccaggio da 2 m³ che permette di poter alimentare insieme alle coclee di trasporto sotto battente di azoto, il gassificatore per circa 36 ore in modo continuo.

3.3.1 Diametro medio dell'olivina granulare

La fase di sostegno del letto dove il carbone viene disperso è composta da olivina granulare. La sua formula generale è un doppio silicato di ferro e magnesio: $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$, il contenuto di ferro (x) che può variare a seconda della sua provenienza, ma resta praticamente vicino a 0,1. L'olivina impiegata come materiale del letto del reattore, fornita da Minerali Industriali S.p.A ha la composizione [1] chimica seguente (determinata attraverso tecnica di fluorescenza XRF):

Tabella 1 Analisi chimica dell'olivina utilizzata nelle prove sperimentali.

Componente	% wt
SiO ₂	43
Al ₂ O ₃	0,6
Fe ₂ O ₃	8,5
TiO ₂	0,05
CaO	1,2
MgO	46
K ₂ O	0,2
Na ₂ O	0,1

Come si vede il materiale analizzato ha un buon contenuto di ferro tale da favorire le attività catalitiche dell'olivina senza ulteriore pretrattamento termico ad alta temperatura.

L'olivina è stata riconosciuta e studiata nelle annualità precedenti dell'Accordo di programma [1] come il materiale più promettente per il cracking del tar nel letto fluidizzato. Il diametro medio della fase di sostegno una volta nota la distribuzione granulometrica di questo solido è data dalla seguente formula:

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_{p,i}}}$$

Dove x_i è la frazione volumetrica (massica se tutte le particelle hanno la stessa densità) di una i-esima classe discreta di una classe di particelle sferiche di diametro $d_{p,i}$. La curva granulometrica dell'olivina è mostrata come grafico semilogaritmico in Figura 2. Tale curva riporta la distribuzione dei diametri delle particelle sferiche come funzione continua della classe dei diametri.

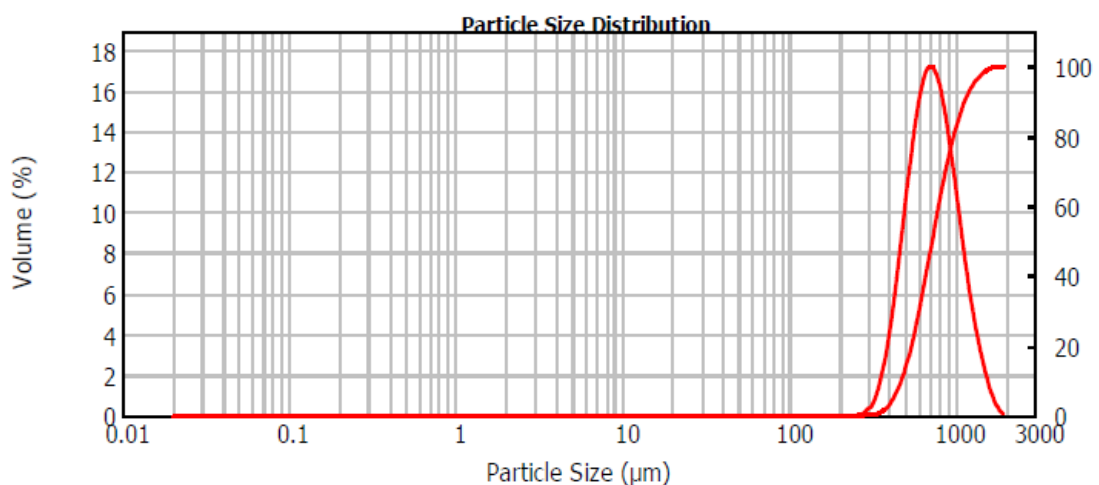


Figura 2 Distribuzione dei diametri delle particelle sferiche di olivina come funzione continua della classe dei diametri. Curva granulometrica misurata tramite Mastersizer 2000 Ver 5.60 (Malvern Instruments Ltd).

Calcolando l'integrale della distribuzione granulometrica si ricava un diametro medio $\bar{d}_p = 687 \mu m$. Essendo la dimensione del materiale di circa 3000 kg/m^3 , il diametro calcolato consente di classificare il materiale in

esame come di tipo B della mappa di Geldart. La fase bolle nel letto si forma quando la velocità superficiale supera la velocità di minima fluidizzazione. Questo suggerisce che scegliendo una velocità superficiale di circa 2.5 volte la velocità di minima fluidizzazione, questo garantirebbe un buon grado di fluidizzazione nel reattore. Il diametro medio, inoltre, consente di determinare la portata necessaria per la fluidizzazione dell'olivina granulare. Applicando l'algoritmo di risoluzione impiegato in [1] si ottiene una portata di aria di circa 236 kg/h per la fluidizzazione di un letto di particelle di olivina ad una temperatura di 500 °C [1] e a pressione atmosferica: inoltre supponendo una sfericità di circa $\phi=0.6$ [2] otteniamo gli altri principali parametri medi di fluidizzazione riportati in tab. 2

Tabella 2 Principali parametri del regime di fluidizzazione del letto di olivina a T=550 °C, p=1 atm.

δ (grado di bolle)	H_{mf} (altezza del letto)	U_{mf} (vel. min fluid.)	ϵ_f (grado di vuoto)	U (vel. bolle)	ΔP_f (perdita di carico)
[-]	[m]	[m/s]	[-]	[m/s]	[mbar]
0,25	0,50	0,22	0,64	0,56	74,14

Come riportato in tab. 2 l'altezza del letto in condizioni di minima fluidizzazione raggiunge l'altezza di circa 50 cm. All'aumentare della portata di gas attraverso lo spazio interstiziale, la perdita di carico inizia a crescere [1] a causa delle forze di trascinamento esercitata dal gas sulle particelle fino a raggiungere l'altezza di circa 94 cm: le particelle sono ben mescolate e la temperatura del letto risulta uniforme nel letto durante il processo di warm-up dello stesso.

3.3.2 Warm-up del letto e gassificazione del carbone

In assenza dello hold-up di olivina iniziale, vengono accesi i bruciatori ausiliari del metano fino ad ottenere una temperatura al di sopra del piatto distributore circa 500 °C [1]. Questo valore di temperatura garantisce la buona fluidizzazione dell'olivina, senza problemi di fusione della stessa, già con una portata di circa 236 kg/h di aria: la velocità superficiale è di circa 0,56 m/s (2,5 volte la velocità di minima fluidizzazione). I fumi di combustione del metano passano attraverso il recuperatore termico posto a valle del reattore per riscaldare la portata di aria che si porta ad un valore di temperatura compreso tra 100 e 200 °C. Per ridurre il tempo necessario per il riscaldamento del letto di olivina, viene introdotta il materiale con una piccola portata 10-20 kg/h. In tal modo si limita la quantità di materiale da scaldare e quindi il tempo necessario per il suo riscaldamento. Ovviamente una quantità limitata di olivina comporta una piccola altezza del letto e quindi un minore quantità a contatto con i fumi della combustione del letto: questo da un lato consente un minore surriscaldamento della superficie del letto (minore agglomerazione delle particelle) ma dall'altro rallenta il trasferimento di calore verso le particelle più fredde. Durante il caricamento del solido (circa 500 °C all'interno del reattore, 200 °C dell'aria comburente) si assiste ad una diminuzione della temperatura media (vedi punto (1) della Figura 3). La portata di olivina viene aumentata fino a 20-40 kg/h agendo attraverso opportuno inverter che regola la velocità di rotazione della coclea dosatrice. Tale portata garantisce da un lato una diminuzione controllata della temperatura dall'altro un accumulo continuo dell'olivina preparando in tal modo la fase di sostegno per il carbone che verrà in seguito caricato. All'aumentare dell'accumulo all'interno del reattore, la temperatura media del reattore continua a diminuire mentre l'altezza media del letto aumenta: parte del calore sensibile dei fumi di combustione del metano serve per aumentare la temperatura del materiale granulare caricato. La temperatura continua a decrescere fino a quando le particelle più calde che si trovano sul piatto distributore iniziano a mescolarsi alle particelle di olivina appena caricate e quindi ad una temperatura più bassa. Infatti, l'aria di fluidizzazione continua ad essere alimentata a 200 °C con una portata di 236 kg/h mentre i fumi di combustione rilasciano parte del calore sensibile all'emulsione (aria ed olivina). Come sottolineato prima (sezione 2.2.1), l'olivina utilizzata è di tipo B della mappa di Geldart: appena superata la velocità di minima fluidizzazione le bolle che si vengono subito a formare risalgono verso l'alto favorendo quindi lo scambio termico all'interno del letto. A questo punto la temperatura tende a uniformarsi all'interno del letto portando ad un aumento della temperatura media all'interno del reattore dopo aver raggiunto un minimo (punto (2) Figura 3). All'aumentare della temperatura del letto aumenta la velocità di fluidizzazione, le frazioni più fini dei solidi nel letto raggiungono la loro velocità terminale e iniziano ad essere trascinate, causando progressive perdite di materiale del letto (Figura 4). Avviene una progressiva

espansione del letto bollente, una frazione maggiore di particelle raggiunge la zona in prossimità del fronte di fiamma dove c'è alta velocità di trasferimento di calore, dopodiché le particelle ricadono nel bulk del letto per trasferire il loro calore con il resto del materiale solido. In parallelo a questa espansione del letto, aumenta il trascinamento del solido e quindi aumenta il calore portato via dal letto. La combinazione di questi due fenomeni opposti determina l'andamento della temperatura nel tempo riportata in Figura 3.

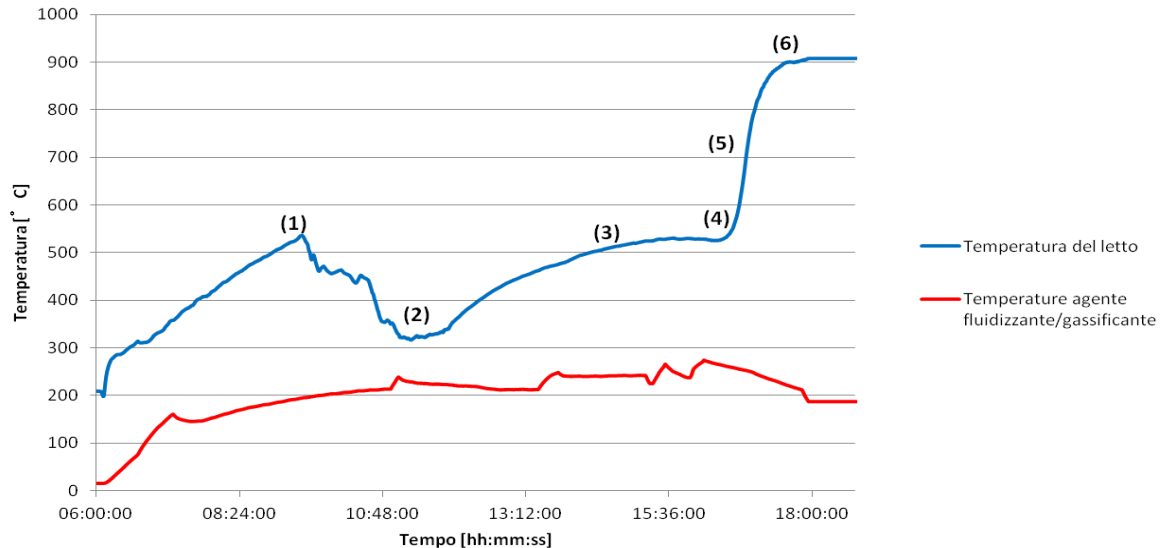


Figura 3 Prova di gassificazione del carbone: andamento della temperatura media all'interno del letto fluidizzato.

Il letto inizia, quindi, ad entrare nel regime di fluidizzazione bollente e la temperatura cresce grazie alla combustione del metano che continua a essere presente durante il caricamento dell'olivina. Inoltre, come riportato in Figura 4 la perdita di carico attraverso il letto inizia a crescere raggiungendo un valore costante che rimane anche con un rapido aumento della portata di fluidizzazione. La portata di aria viene quindi aumentata fino a 236 kg/h mentre la temperatura aumenta raggiungendo il valore di 520-530 °C.

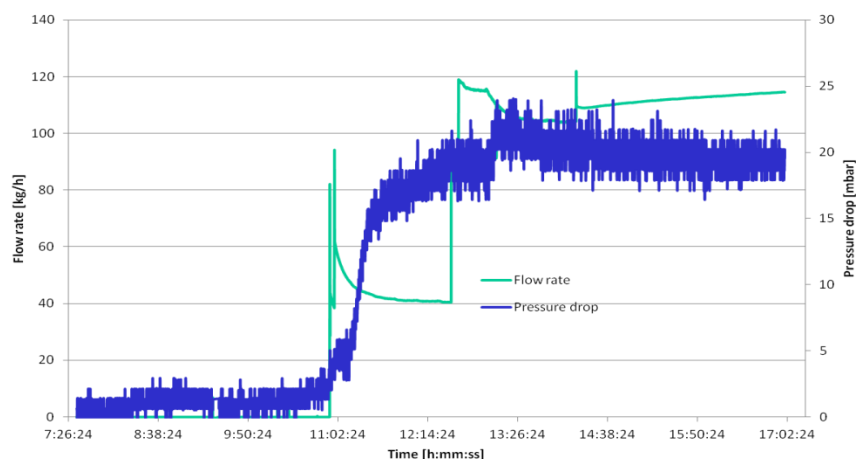


Figura 4 Aumento della perdita di carico attraverso il letto fluidizzato del gassificatore.

A questo punto i bruciatori ausiliari di metano vengono spenti ed il letto di olivina è nelle condizioni ideali di fluidizzazione e temperatura per il caricamento del carbone attraverso coclea dosatrice (punto (3) Figura 3) ad una portata di circa 20 kg/h. Per assicurare una corretta ed efficiente combustione iniziale nel letto, il combustibile deve essere compatibile con la dimensione e la densità del materiale inerte (olivina) del letto. Un

buon grado di miscelamento tra combustibile e materiale inerte si raggiunge con una velocità di fluidizzazione pari o maggiore al doppio della velocità di minima fluidizzazione [3] in modo tale che le bolle risalgano attraverso il letto e trasportino le particelle più pesanti verso l'alto. Il carbone utilizzato durante le prove di gassificazione è stato caratterizzato in [4]. Durante la devolatilizzazione del carbone viene prodotta un'ampia varietà di specie chimiche, inclusi tar, idrocarburi liquidi e gassosi, CO, CO₂, H₂, H₂O, HCN. Questi prodotti reagiscono con l'ossigeno in prossimità delle particelle di carbone, aumentando la temperatura. Questo processo complesso di reazioni è molto importante per il controllo della formazione della fuliggine e dell'accensione della particella di carbone. Data la bassa reattività del carbone utilizzato il contributo della combustione dei volatili al riscaldamento del letto potrà essere considerato trascurabile. In questo modo però si evitano eventuali improvvisi aumenti di temperatura che si potrebbero ottenere dalla combustione incontrollata dei combustibili volatili liberati durante il caricamento. A conferma di questo, si nota dalla Figura 3 che durante il caricamento del combustibile la temperatura all'interno del letto rimane nell'intervallo 520–530 °C come durante il primo caricamento. Il char che si viene così a produrre in questo ambiente inizia gradualmente ad accumularsi e a miscelarsi all'interno del letto grazie alla vigorosa e turbolenta fluidizzazione della fase di sostegno (olivina) precedentemente caricata. La fase bolle tende quindi a miscelare il char con l'olivina portando il solido devolatilizzato in contatto con l'ossigeno presente nell'aria dando inizio quindi al processo di ossidazione del carbonio fisso che compone il solido combustibile. Il regime di fluidizzazione, pertanto, influenzerà la diffusione dell'ossigeno all'interno della carbone determinando la velocità di ossidazione delle particelle. In particolare all'aumentare del tempo la combustione passa da un regime in cui è il processo di diffusione dell'ossigeno all'interno del materiale carbonioso a controllarne l'ossidazione ad un regime in cui è la reazione di superficie a controllarne il grado di avanzamento. Durante questa fase in cui non si registrano picchi improvvisi di temperatura la sinterizzazione delle ceneri e l'agglomerazione della fase inerte sono fenomeni poco importanti [4]. Pertanto non si assisterà alla formazione di particelle più pesanti che modificando la distribuzione delle particelle all'interno del letto potrebbero impedire la buona miscelazione del combustibile con la fase di sostegno: defluidizzazione del letto. Dopo circa 50 minuti di caricamento del carbone, viene registrato un aumento marcato della temperatura all'interno del letto (punto (4) della Figura 3) grazie alla sola combustione del char che fino ad allora è stato accumulato all'interno della camera di reazione. Il calore liberato dalla combustione, viene quindi, trasferito alle altre particelle di char grazie al trasporto della cenere calda verso le zone relativamente fredde operato dalla fluidizzazione turbolenta: tutto il volume del reattore è interessato quindi dalla reazione di combustione. L'apporto della combustione dei volatili che si liberano durante il processo di pirolisi continua ad essere trascurabile anche in questa successiva fase se confrontato al trasferimento di calore operato dal forte mescolamento della cenere e olivina calda con il char e/o il carbone incombusto. Quando la temperatura del letto raggiunge la temperatura di circa 700 °C (punto (5) Figura 3), l'aria di fluidizzazione viene gradualmente chiusa mentre viene iniettata la miscela di ossigeno e vapore la cui composizione (42 kg/h di O₂, 20 kg/h di H₂O) è stata precedentemente calcolata [1]. La temperatura della miscela gassosa registrata all'ingresso del gassificatore varia tra 200 °C e 300 °C. L'equivalent ratio del carbone pari circa a 0,40 è stato determinato in [1] grazie alla composizione del carbone. Da questo momento il calore liberato dalla combustione di parte del char con l'ossigeno presente nella miscela fornirebbe l'energia necessaria per portare avanti le reazioni endotermica di gassificazione tra la parte rimanente di char ed il vapore d'acqua iniettata insieme all'ossigeno e l'H₂O liberata durante i processi iniziali di essiccazione e devolatilizzazione del carbone. Le reazioni di gassificazione che sono state prese in considerazione per il calcolo delle condizioni di autotermicità sono le reazioni di water gas shift (WGS) tra il CO e H₂O e la reazione di metanazione tra il carbonio fisso e l'idrogeno che si viene a produrre dalla reazione di WGS. La presenza di queste due reazioni fortemente endotermica la prima, moderatamente la seconda porta ad una diminuzione di temperatura all'interno del letto fluidizzato. Da questo momento in poi (punto (6)) il gassificatore si trova in condizioni di autotermicità e la reazione di gassificazione del carbone continua a procedere da questo punto in poi grazie al calore rilasciato dalla combustione di parte del char. A fine prova, è stato drenato il letto attraverso opportuna rotocella e misurato il contenuto totale di carbonio presente. Attraverso opportuna tecnica [4] è stato misurato il contenuto di TOC per particelle comprese tra 425 µm e 600 µm di circa il 4% in linea con la tecnologia dei letti fluidi bollenti [3]. Le fly-ash raccolte all'uscita del ciclone hanno mostrato, invece, un più alto contenuto di TOC che va da un minimo di 32% ad un massimo di 66% indice del minore tempo di residenza per le ceneri fini rispetto alle ceneri grossolane del letto. Nella seguente Figura 5b viene riportato la foto di un campione di cenere raccolto dal fondo del reattore. L'agglomerazione

delle ceneri con la fase di sostegno potrebbe essere causato dal contatto con la fiamma del bruciatore di avviamento e/o dal raffreddamento dello stesso letto durante lo spegnimento del reattore.

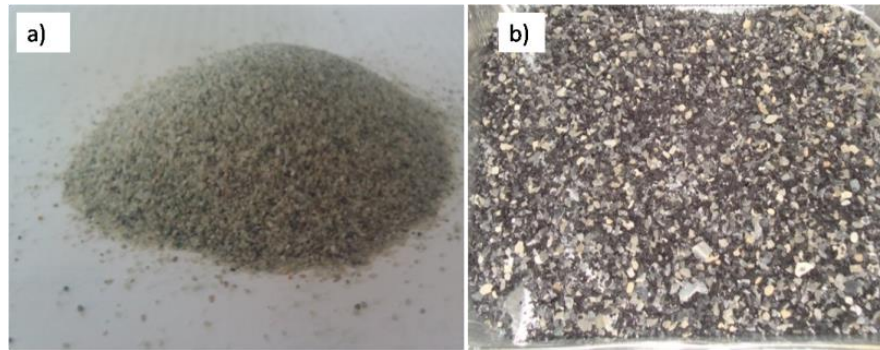


Figura 5 Campione di olivina prima del caricamento nel gassificatore (a). Campione di ceneri raccolte dal fondo del reattore [4]: l'agglomerazione delle ceneri e degli inerti potrebbe essere dovuta al contatto con la fiamma del bruciatore e/o al raffreddamento del letto durante lo spegnimento del reattore (b).

4 Unità di separazione della CO₂

4.1 Interventi sul piatto forato distributore del carbonatatore

Gli interventi migliorativi hanno riguardato l'introduzioni di particolari soluzioni tecniche implementate nel piatto forato distributore che garantiscono da un lato l'assenza di drenaggio di solido granulare attraverso i fori per il passaggio della fase fluidizzante dall'altro un aumento minimo della perdita di carico attraverso il piatto stesso. L'angolo di attrito (o angolo di riposo) del materiale granulare è stato misurato e varia da un minimo di 23,5° ad un massimo di 25°. Grazie a queste misure è stato previsto lungo i tubi che coprono la fila di fori una coppia di 'tegole' per evitare il passaggio delle particelle verso la parte inferiore del reattore e quindi l'occlusione dei tubi di adduzione dell'aria di fluidizzazione. La nuova geometria dei tubi di copertura è stata testata verificando la totale assenza di drenaggio dei solidi. E' stata misurata l'influenza che questa nuova configurazione ha sulla perdita di carico attraverso il letto a parità di pressione di alimentazione. In Figura 6a è riportato il confronto tra la perdita di carico prima e dopo la modifica. Si vede come l'introduzione di questa ulteriore copertura comporta un aumento percentuale della perdita di carico da un minimo di 23,5% ad un massimo di 46,8%. Le fluttuazione osservate e riportate in Figura 6a sono il risultato delle variazioni nella portata dell'aria compressa fornita dal Centro alla piattaforma Zecomix durante la prova in esame. L'aumento della perdita di carico è probabilmente dovuto alla maggiore tortuosità per il passaggio dell'aria: questo potrebbe portare ad un miglioramento nella distribuzione dell'aria attraverso il piatto migliorando, quindi, la fluidizzazione del letto di particelle di sorbente.

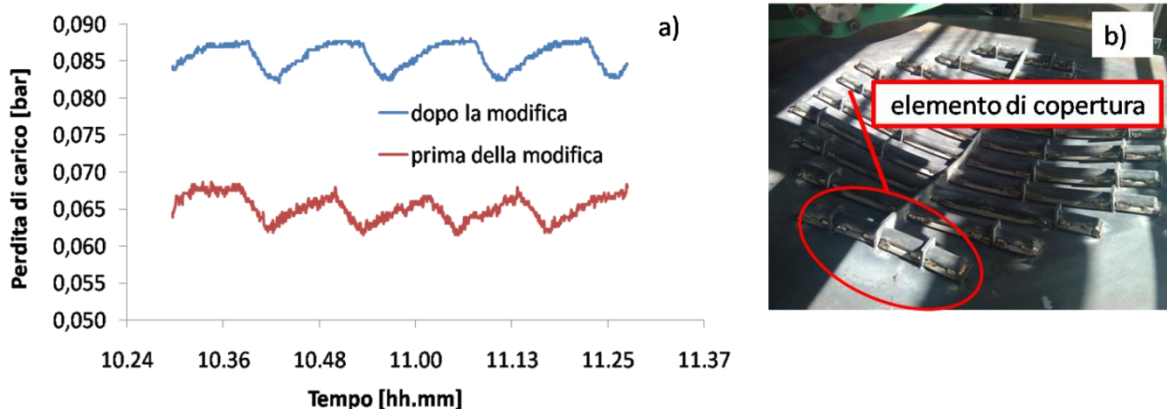


Figura 6 Influenza della nuova geometria dei tubi per la copertura dei fori del piatto distributore: (a) aumento della perdita di carico registrata, (b) elemento di copertura nella nuova geometria.

4.2 Avviamento del carbonatatore

Lo start-up dell'unità di cattura della CO₂ prevede diverse fasi, tra le quali anche quelle di riscaldamento e consolidamento del materiale refrattario che costituisce le pareti del reattore a letto fluido. Complessivamente si distinguono tre seguenti fasi: (i) warm-up del refrattario interno; (ii) formazione del letto fluido; (iii) calcinazione del letto; (iv) cattura della CO₂. Nelle fasi iniziali è importante verificare che tutta la strumentazione e i dispositivi di misura rispondano ai comandi del sistema *Distributed Control System* (DCS). Il carbonatatore è provvisto di due sistemi distinti per la combustione di metano. Il primo, consiste in due bruciatori da 130 kW ciascuno, posizionati al di sotto della griglia di distribuzione; esso viene utilizzato per il preriscaldamento del sistema e la procedura di warm-up e dry-out del refrattario. La procedura di accensione segue diverse fasi: inizialmente viene avviato, per la durata totale di 70 secondi, il controllo di tenuta delle valvole dei gas; successivamente, in caso di esito positivo, viene avviata la soffiante dei due bruciatori, in modo da portare avanti il "lavaggio" della camera di combustione (circa 90 secondi); a questo punto, terminata la procedura di lavaggio, inizia ad essere inviato metano per l'accensione prima di uno e poi dell'altro bruciatore. La procedura si considera conclusa con la visualizzazione della fiamma sul sinottico del DCS. È importante evidenziare che i bruciatori entrano in regolazione quando la temperatura supera di 250°C il set-point impostato attraverso il sinottico del DCS e si riaccendono nelle condizioni in cui la temperatura è scesa sotto il 5% del valore impostato. Inoltre, i due bruciatori lavorano in condizioni operative tali che la pressione in camera di combustione non supera i 250/300 mbar. Il secondo sistema per la combustione di metano consiste in un bruciatore da 130 kW immerso nella parte bassa della zona di realizzazione del letto fluido posta al di sopra della griglia di diffusione. Questo bruciatore, molto semplice nella sua forma e nel funzionamento (si tratta di un tubolare forato in cui viene inviato metano) si rende soprattutto utile in fasi critiche di alcuni processi, come il necessario innalzamento della temperatura del letto fluido durante il processo di calcinazione. La piattaforma Zecomix è corredata da tre serbatoi criogenici che forniscono una portata adeguata di N₂, O₂ e CO₂. Oltre che alimentare i gas puri, è possibile la formazioni di miscele sintetiche di questi gas emulando, ad esempio fumi di combustione miscelando in maniera adeguata CO₂ e N₂. All'uscita dalla stazione di miscelamento, una linea a bassa pressione (2 bar) distribuisce la miscela di gas fino ad un punto di utilizzo dove verrà ulteriormente ridotto a seconda delle esigenze di processo.

4.2.1 Warm-up del rivestimento refrattario

Come descritto precedentemente, la procedura di avviamento dell'unità di cattura della CO₂ prevede diversi step. Nella prima fase è necessario provvedere al consolidamento ed essiccamento (warm-up e dry-out) del materiale refrattario posto internamente al reattore. Questa fase viene effettuata attraverso l'utilizzo del flusso termico generato dal bruciatore posto a monte della griglia/piatto distributore. L'operazione va effettuata ogni volta che il carbonatatore viene esercito dopo lunghi periodi di sosta (oltre i 6 mesi di inattività). Generalmente, esistono due principali approcci per procedere che possono variare sensibilmente in funzione degli spessori dei materiali refrattari: (i) approccio di warm-up diretto; (ii) approccio di warm-up "a scala". Il primo è caratterizzato da due fasi distinte: 1) mantenimento della temperatura in prossimità della superficie del materiale refrattario a circa 100 – 200°C per 8 ore; 2) incremento della temperatura ad un tasso di circa 20-25°C/ora fino al raggiungimento della temperatura operativa desiderata. Il secondo è descritto da diverse fasi e risulta più completo ed efficiente: (i) mantenimento della temperatura in prossimità della superficie del materiale refrattario a circa 100 – 200°C per 8 ore; (ii) incremento della temperatura ad un tasso di circa 35-40°C/ora fino al raggiungimento di circa 650°C. Il processo di consolidamento del refrattario avviene attraverso il calore ceduto dai fumi di combustione del metano. Dalle prime prove fatte durante la cottura del refrattario nel tratto stabilizzato mostrato in Figura 7 la perdita di carico attraverso il distributore forato è di circa $\Delta P = 0.101$ mbar. Dato che la velocità attraverso uno dei fori è dato dalla formula $u_{or} = 0.6 \cdot (2 \cdot \Delta P / \rho_g)^{0.5}$ e che il rapporto tra u_s / u_{or} è noto e pari al rapporto a_{tot} / S (rapporto tra la superficie di tutti i fori del distributore e la sezione interna del carbonatatore), nota la temperatura e la pressione a monte del distributore si è potuto determinare la portata di fumi di combustione durante le operazioni di consolidamento: i risultati sono riportati in Figura 7.

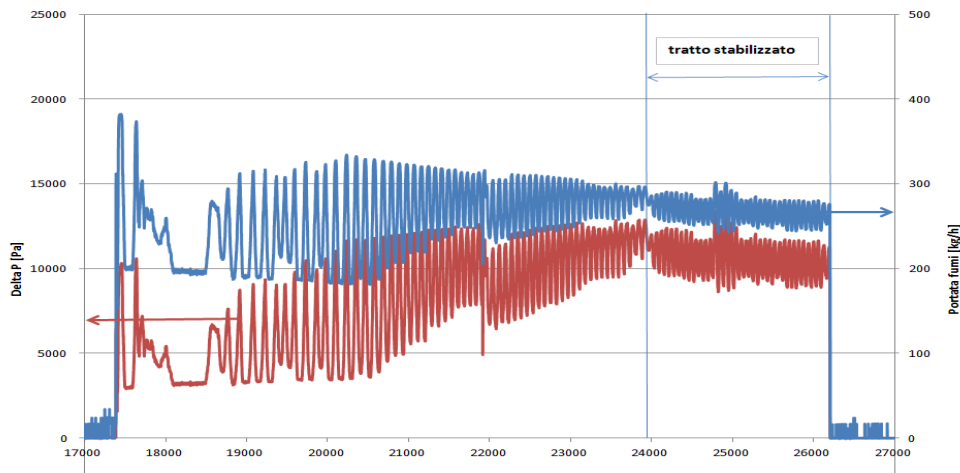


Figura 7 Perdita di carico e portata dei fumi di combustione attraverso il piatto forato durante le operazioni di consolidamento del rivestimento del refrattario.

Dato che la portata di metano misurata durante il tratto stabilizzato è di circa 12 kg/h, la portata di aria stechiometrica è circa 204 kg/h e che la portata dei fumi calcolata è mediamente pari a 260 kg/h, si può stimare il coefficiente dell'eccesso d'aria per la combustione EAC pari a 1.27. In particolare per un rivestimento refrattario multicomponente come nel caso del carbonatore, si preferisce intervenire con una procedura leggermente più lenta, sia per quanto riguarda lo step lungo di mantenimento che per quello lento di salita in temperatura [2]. L'unità di cattura della CO₂ è costituita globalmente da un reattore con diametro di 1 m e altezza 4,5 m

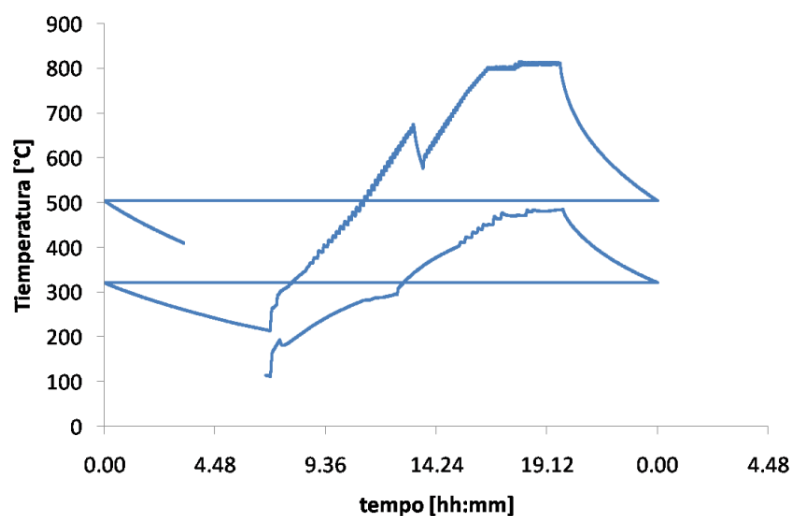


Figura 8 Doppio ciclo di consolidamento termo-meccanico del rivestimento refrattario del carbonatore.

Le pareti di contenimento hanno uno spessore di 30 cm, di cui: 12 cm interni di materiale refrattario, tipologia "ULTRA – GREEN 57A" con $\lambda=1,8$ W/mK; 18 cm. esterni di materiale coibente, tipologia "GREENCAST – 19 – L" con $\lambda=0,14$ W/mK. Il materiale utilizzato come refrattario, ha una composizione in massa di Allumina (Al₂O₃) che supera il 57% ed è adatto per temperature fino a 1650°C. Nel seguente grafico viene riportata la temperatura misurata sulla superficie interna del refrattario ad una distanza di circa metro dal piatto distributore. Come riportato in Figura 8, il ciclo di consolidamento è stato diviso in due lenti cicli di riscaldamenti intervallati da un raffreddamento in aria statica. Come si vede il primo ciclo di riscaldamento è stato portato avanti con un tasso di riscaldamento di 24 °C/h inferiore rispetto al primo 64 °C/h per evitare la formazione di frattura nella parete di refrattario.

4.3 Prove di separazione della CO₂: la tecnologia del calcium looping

Completato il consolidamento del refrattario, si è portato avanti la prima prova sperimentale di separazione della CO₂ attraverso sorbenti solidi di origine naturale (dolomite). Dalla letteratura scientifica si è visto come la dolomite mostra un buon grado di assorbimento della CO₂. Inoltre, l'ampia disponibilità ed il basso costo, l'assenza di tossicità per l'uomo e l'ambiente, fanno della dolomite il materiale sorbente naturale per la CO₂ più promettente. Inoltre l'ossido di calcio, una volta persa la sua capacità sorbente dopo un certo numero di cicli di cattura della CO₂, può essere utilizzato come materia prima nell'industria del cemento riducendo virtualmente a zero i prodotti solidi per lo smaltimento ed aumentando ancora di più l'economicità della separazione della CO₂ attraverso il 'calcium looping'. In questa sezione verrà presentato il comportamento del carbonatatore mostrando la curva di breakthrough della CO₂ durante la decarbonizzazione di fumi di combustione. Viene, pertanto, emulata la composizione di questi gas attraverso un opportuno miscelamento tra CO₂ e N₂ prelevati dai rispettivi stoccaggi criogenici (vedi sez. 2). Data la natura sperimentale della piattaforma ZECOMIX, la sezione di cattura ad alta temperatura verrà testata in modalità discontinua attraverso cicli di cattura della CO₂ e rilascio della stessa durante la fase di rigenerazione del materiale sorbente. La prima parte ha riguardato l'ottimizzazione del processo di riscaldamento e soprattutto di calcinazione del materiale naturale. Quest'ultimo processo risulta, infatti, necessario per poter decomporre, in regime di letto fluidizzato, i carbonati di calcio e magnesio che compongono la dolomite nei rispettivi ossidi e iniziare in tal modo il processo di cattura della CO₂. Il letto di particelle è stato raffreddato in corrente di N₂, fino ad un valore di 650 °C-700 °C preparando in tal modo il reattore alla cattura dell'anidride carbonica. In questo processo, l'ossido di calcio rappresenta la fase attiva del sorbente reagendo con la CO₂ per formare CaCO₃ mentre l'ossido di magnesio agisce da supporto inerte consentendo alla CO₂ di raggiungere, attraverso i pori della particella la parte interna della stessa.

4.3.1 Caratterizzazione del sorbente solido: dolomite naturale

Questa sezione viene dedicata alla caratterizzazione del sorbente in termini di distribuzione granulometrica e composizione. Anche in questo caso, analogamente a quanto fatto precedentemente per l'olivina, calcolando l'integrale della distribuzione granulometrica riportata in Figura 9, si ricava un diametro medio delle particelle $\bar{d}_p = 586 \mu m$.

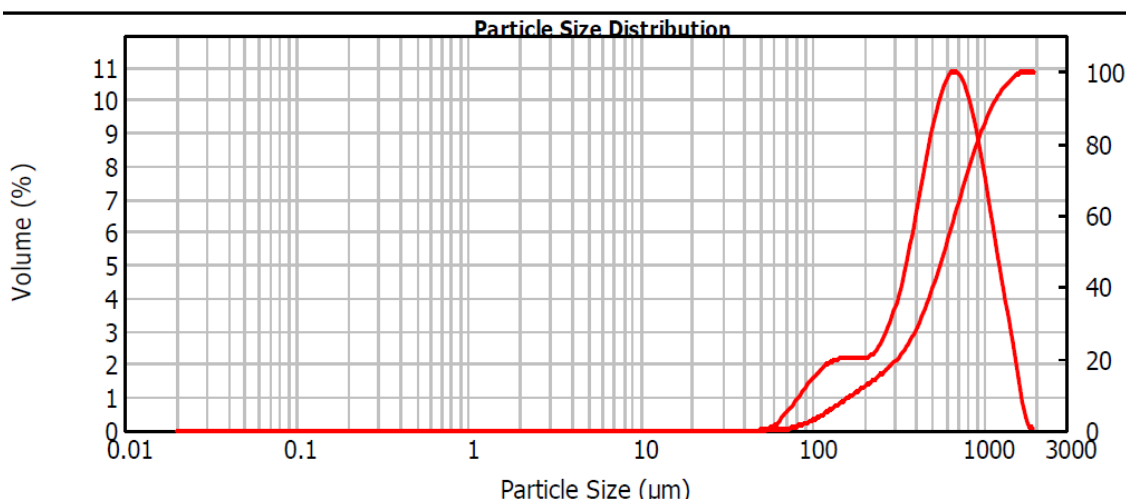


Figura 9 Distribuzione dei diametri delle particelle sferiche di olivina come funzione continua della classe dei diametri. Curva granulometrica misurata tramite Mastersizer 2000 Ver 5.60 (Malvern Instruments Ltd).

La fase bolle nel letto si forma, quindi, quando la velocità superficiale supera la velocità di minima fluidizzazione. Questo suggerisce di scegliere anche in questo caso una velocità superficiale di circa 2.5 volte la velocità di minima fluidizzazione, per garantire un buon grado di fluidizzazione nel reattore. Il diametro medio del materiale granulare, inoltre, consente di determinare la portata necessaria per la fluidizzazione della

dolomite granulare. In Figura 10 si riportano i valori dell'agente fluidizzante al variare della temperatura e della densità della fase di sostegno

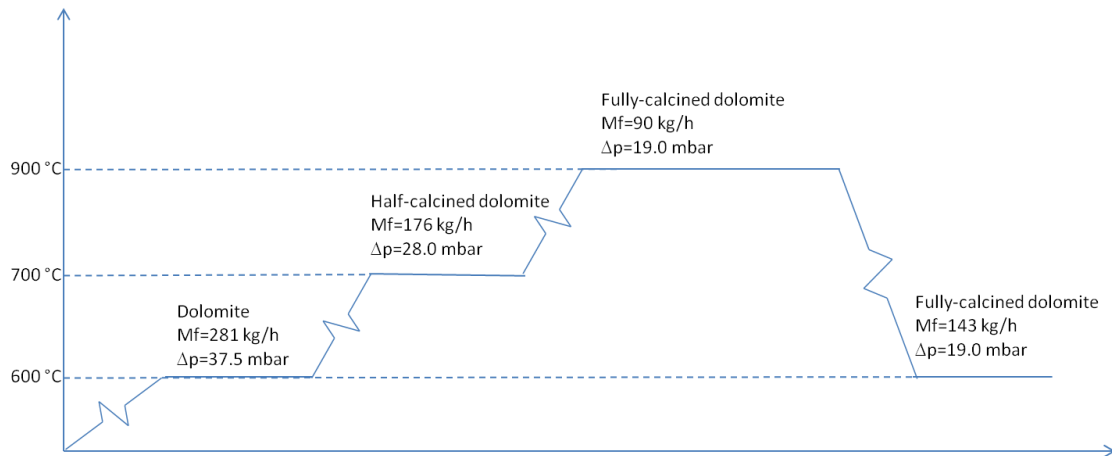


Figura 10 Portata dell'agente di fluidizzazione al variare della temperatura del letto: densità dolomite 2700 kg/m³, half-calcined 2010 kg/m³, fully-calcined 1369 kg/m³.

Essendo la densità del materiale di circa 2700 kg/m³, il diametro calcolato consente di classificare la dolomite granulare in esame come di tipo B della mappa di Geldart. Inoltre nella Figura 11 viene riportato la composizione delle fasi cristalline della dolomite prima delle prove di cattura della CO₂ ottenuta tramite tecnica XRD [5] confermando la totale presenza di dolomite (solo 2 % di MgO è presente nel materiale tal quale).

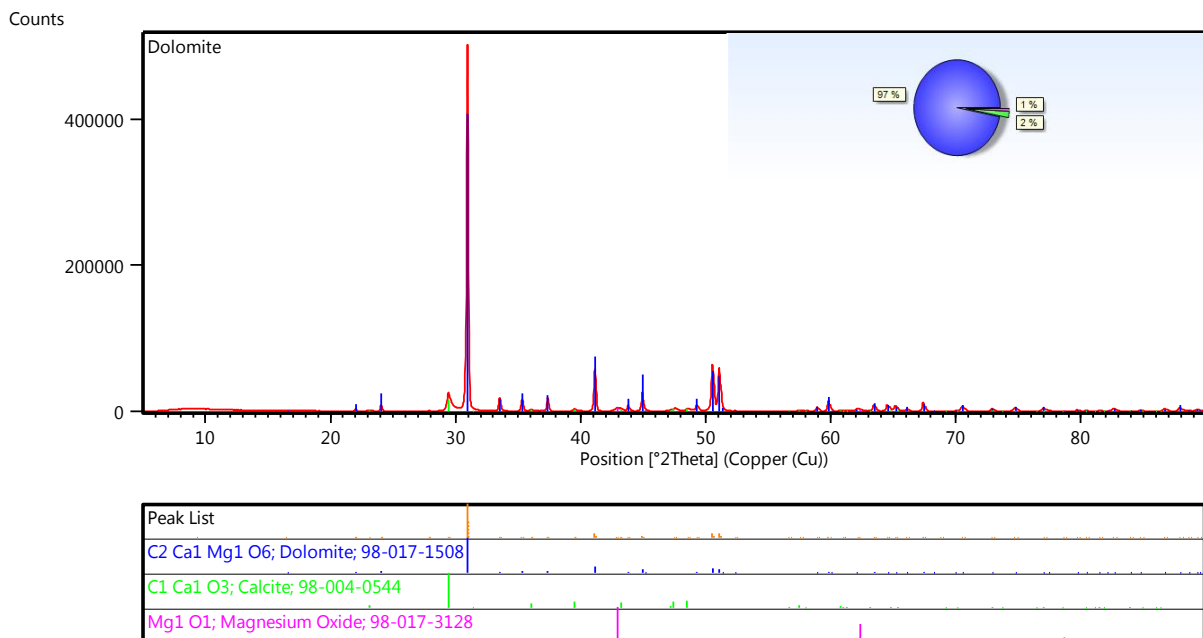


Figura 11 Analisi XRD effettuate sul campione sorbente prima della calcinazione: la principale fase cristallina individuata è la dolomite.

4.3.2 Prova sperimentale di cattura della CO₂

La prima parte della campagna sperimentale ha riguardato l'ottimizzazione del processo di riscaldamento e soprattutto di calcinazione del materiale sorbente. Quest'ultimo processo risulta, infatti, necessario per poter decomporre, in regime di letto fluidizzato, i carbonati di calcio e magnesio che compongono la dolomite nei

rispettivi ossidi e iniziare in tal modo il processo di cattura della CO₂. Il letto di particelle è stato raffreddato in corrente di N₂, fino ad un valore di 650 °C-700 °C preparando in tal modo il reattore alla cattura dell'anidride carbonica. In questo processo, l'ossido di calcio rappresenta la fase attiva del sorbente reagendo con la CO₂ per formare CaCO₃ mentre l'ossido di magnesio agisce da supporto inerte consentendo alla CO₂ di raggiungere, attraverso i pori della particella la parte interna della stessa. La concentrazione della CO₂ in ingresso al letto di sorbente è stata scelta in maniera tale da avere un contenuto di anidride carbonica che si avvicinasse il più possibile a quella misurata nei fumi di combustione. La procedura di avviamento testata è qui sinteticamente riportata (vedi Figura 13):

1. **Riscaldamento** fino a 520 °C (sopra piatto distributore) attraverso i bruciatori ausiliari di metano a monte del piatto distributore. Portata del medium fluidizzante (aria e/o fumi) 340 kg/h. Questa fase viene portata avanti attraverso l'accensione dei due sistemi ausiliari di combustione da 130 kW posti a monte del piatto distributore: vedi (sez. 4.2). A regime, il consumo di metano per scaldare le pareti refrattarie della camera di reazione è di circa 6 kg/h. All'interno di questa camera verrà raccolto il letto di dolomite naturale attraverso un opportuno sistema di caricamento;

2. **Caricamento** della dolomite: Il caricamento del solido granulare avviene per gravità attraverso un'adeguata valvola a settori. Come effettuato nell'unità di gassificazione, anche nel sistema di caricamento della dolomite è stato previsto una certa portata di azoto per evitare sia trafile di gas caldo attraverso la valvola di caricamento che la formazione di sistemi *rat-holing* o ad archi solidi nei tubi di adduzione del materiale sorbente. Avviato il caricamento del sorbente, la temperatura all'interno del reattore inizia leggermente a diminuire, a causa della più bassa temperatura del materiale solido che si carica. La portata della dolomite è di circa 20-30 kg/h, la temperatura registrata nella camera di reazione si assesta fino ad un valore costante di circa 500 °C per tutta la fase di caricamento (vedi Figura 13a);

3. **Fluidizzazione**: la perdita di carico attraverso il letto inizia a crescere fino a raggiungere un valore costante instaurandosi un regime di fluidizzazione a bolle e la temperatura inizia a crescere. Grazie alla turbolenza che si viene ad instaurare all'interno del reattore, la temperatura tende ad uniformarsi, le particelle solide più calde cedono calore a quelle più fredde migliorando quindi lo scambio di calore all'interno del letto che tende a fluidizzare;

4. **Accensione dei bruciatori sopra griglia**: a causa della crescente quantità di dolomite caricata, appena la temperatura di 600 °C nella camera di reazione, si prevede l'accensione dei bruciatori a canne immersi nel letto. Questa fase se da un lato aumenta la velocità di riscaldamento del materiale solido dall'altro favorisce la diminuzione del gradiente termico attraverso lo spessore del piatto distributore. Al crescere della temperatura sopra il piatto distributore, infatti, la differenza tra gli ambienti sopra e sotto tale componente tende a diminuire, diminuendo quindi le dilatazioni differenziali cui il piatto è sottoposto. La portata d'aria viene diminuita da un valore di ~340 kg/h fino ad un valore di ~281 kg/h che garantisce una velocità di 2.5 volte la velocità di minima fluidizzazione e quindi un buon grado di turbolenza durante la calcinazione del materiale sorbente;

5. **Calcinazione**: raggiunta la temperatura di calcinazione tra 800 – 850 °C si lascia il letto per un massimo di circa 2,5 ore fluidizzato con aria (portata: 90 kg/h). Durante questa, grazie alla turbolenza del letto, il contatto tra la fase solida e quella gasosa viene migliorato, aumentando quindi il trasferimento di calore tra i fumi caldi di combustione e la dolomite da calcinare. Durante questa fase si ha un aumento della concentrazione della CO₂ dovuto alla decomposizione del MgCO₃ prima e di CaCO₃ nei rispettivi ossidi come mostrato dalle analisi XRD effettuate su un campione raccolto dal ciclone durante questa fase (Figura 12/Figura 13). Si vede da questa analisi semi quantitativa come il 30 % in massa del campione risulta non calcinato presentando circa il 20 % di dolomite e il 10 % di calcite. La parte rimanente è composta principalmente da CaO, MgO provando quindi la buona rigenerazione del sorbente;

6. **Raffreddamento** a 700 °C riducendo la temperatura dell'aria attraverso il piatto distributore. Si aumenta, contemporaneamente la portata di azoto fino ad un valore di 143 kg/h che garantisce, anche in questo caso, una velocità di fluidizzazione di circa 2.5 volte la velocità di minima fluidizzazione a 700 °C). A questo punto la dolomite completamente calcinata durante lo step 5 (calcinazione), è pronta a reagire con la CO₂. Il tenore di CO₂, durante questa fase, tende a diminuire grazie alla diluizione attraverso la portata di N₂ (vedi Figura 13b). La temperatura dei due ambienti separati dal solo piatto distributore tendono a diminuire la temperatura ad una diversa velocità. L'ambiente superiore pieno del solido sorbente calcinato si raffredda ad una velocità minore rispetto all'ambiente inferiore privo di fase di sostegno.

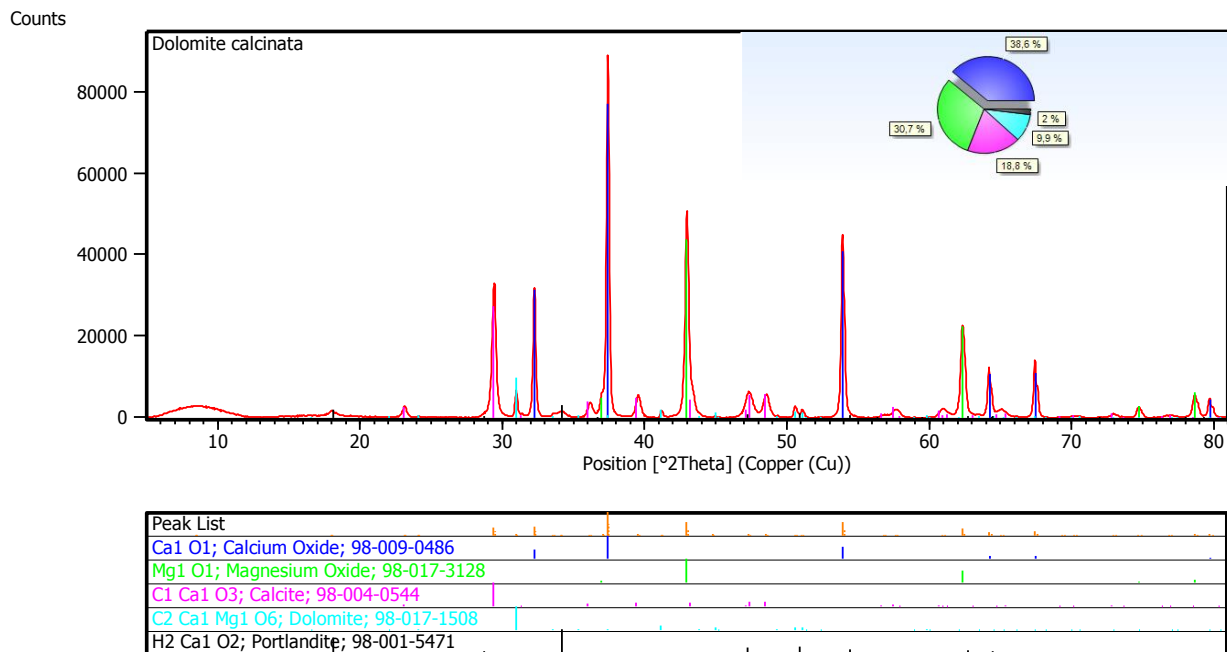


Figura 12 Fasi cristalline presenti nel campione di materiale sorbente raccolto dal ciclone durante l'operazione di rigenerazione del sorbente.

7. **Cattura CO₂**: a 700 °C avviene lo switching da aria ad una miscela di N₂ e CO₂ con una portata di 143 kg/h (composta da 103kg/h di N₂, 40 kg/h di CO₂ che garantiscono una composizione volumetrica di 80% N₂, 20% CO₂, vicina a quella di un gas da combustione). Questa miscela sintetica, viene scaldata attraverso un preriscaldatore ad una temperatura tra i 200 e i 230 °C. Inizia, così, la fase di cattura della CO₂ dal gas per circa 3 ore misurandone la concentrazione a monte e a valle del letto. La fase di pre-breakthrough della cattura viene completata in circa 100 minuti. Durante questo periodo il sorbente reagisce convertendosi in carbonato di calcio. Esaurita questa prima fase la concentrazione della CO₂ all'uscita del reattore inizia a crescere mostrando che la fase attiva del processo di separazione è conclusa. Durante la prima parte della curva di breakthrough si assiste ad un aumento repentino della concentrazione della CO₂ da un valore nullo (dovuto alla diluizione in fase di raffreddamento) ad un valore di circa il 6 % (Figura 13b), registrando quindi un abbattimento iniziale della CO₂ di circa il 70 %. La temperatura dell'ambiente a valle del piatto distributore (dove è presente il bruciatore ausiliario spento) tende a diminuire a causa del passaggio della miscela CO₂/N₂ più fredda delle pareti del refrattario. La temperatura del letto presente al di sopra del piatto distributore raggiunge, invece un valore costante (vedi Figura 13a) durante la separazione della CO₂. Questo diverso andamento rispetto alla parte inferiore è probabilmente dovuto al calore rilasciato dalla reazione tra l'ossido di calcio e la CO₂. La reazione di carbonatazione è una reazione esotermica e rilascia calore tendendo ad aumentare la temperatura dell'ambiente circostante. La temperatura e la portata della miscela sintetica (CO₂/N₂) è stata scelta al fine di ottenere, grazie al calore rilasciato dalla reazione esotermica di cattura della CO₂, una temperatura media del letto di circa 700 °C. Da notare, infine che col procedere della reazione, la temperatura media del letto tende, comunque a diminuire a causa del calore asportato dalla corrente gassosa. Questo fenomeno ha un effetto positivo sulla separazione della CO₂. Infatti la reazione di carbonatazione, essendo un processo esotermico viene favorito a più basse temperatura. Come conseguenza la percentuale di CO₂ all'uscita del reattore tende a diminuire fino a raggiungere un minimo: la diffusione della CO₂ all'interno della particella sorbente inizia a diventare il processo controllante. Da questo punto in poi la percentuale della CO₂ all'uscita del reattore di decarbonizzazione inizia a tendere alla concentrazione in ingresso e la reazione gas-solido tra CaO e CO₂ è governata dalla diffusione di quest'ultima attraverso lo strato di CaCO₃ che avvolge il CaO eventualmente non reagito. La capacità sorbente per unità di massa del sorbente è stata calcolata tramite la seguente formula:

$$E = \frac{\int_0^t (\dot{m}_{CO_2,in} - \dot{m}_{CO_2,out}) dt}{M_{Sor}}$$

dove $\dot{m}_{CO_2,in}$ e $\dot{m}_{CO_2,out}$ sono rispettivamente la portata di CO₂ in ingresso e all'uscita del reattore di separazione, mentre M_{Sor} è la massa di sorbente solido raccolto nella camera di reazione. Applicando la formula suddetta alla curva di breakthrough mostrata in Figura 13a, la capacità sorbente E del materiale in esame è di circa 234 g-CO₂/kg-sorbente.

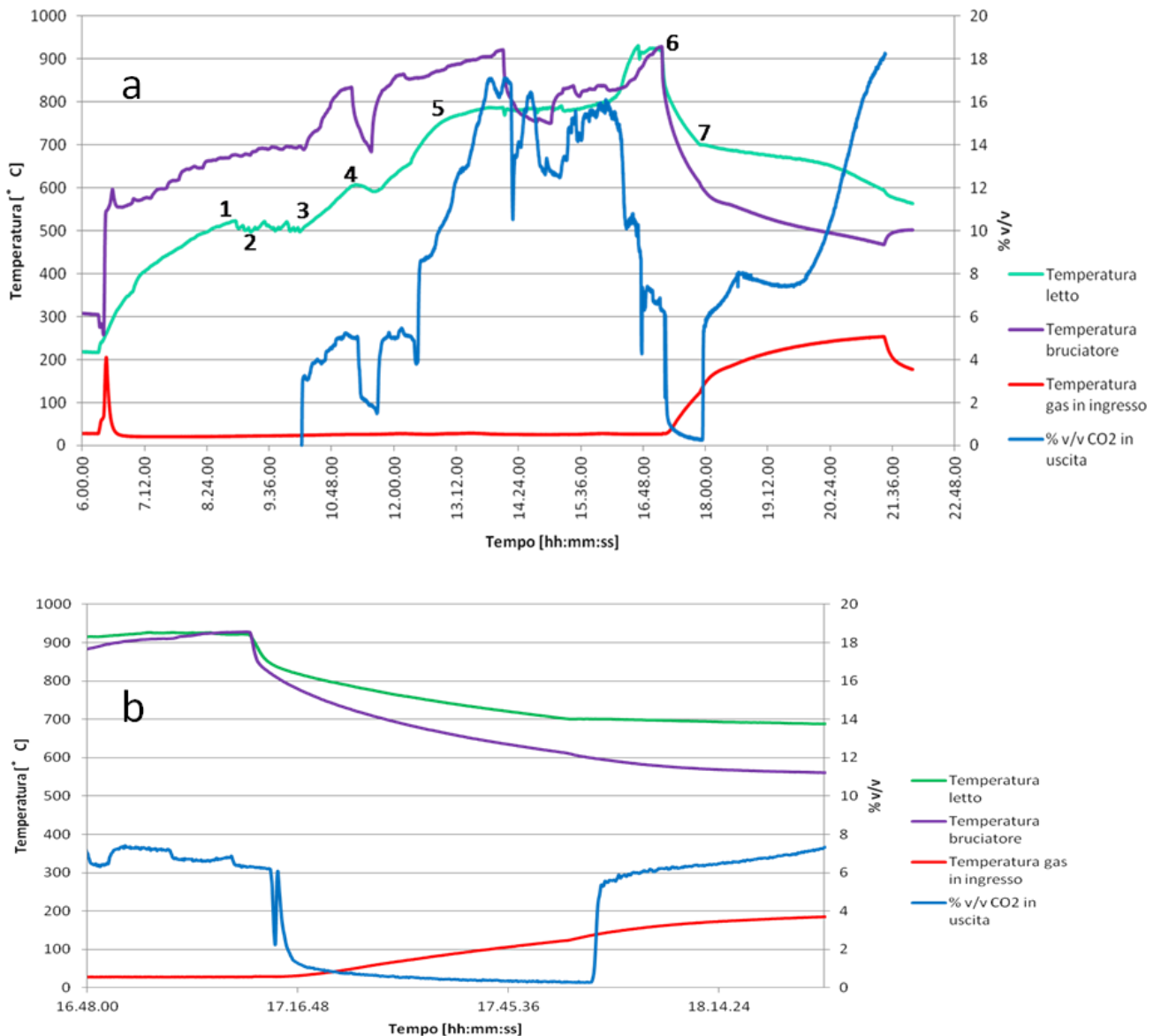


Figura 13 Temperature medie registrate e curva di breakthrough registrate nel carbonatore durante la fase di cattura della CO₂ (a). Il riquadro (b) rappresenta un particolare di (a) durante l'iniezione della miscela sintetica.

Completata la campagna sperimentale, è previsto lo spegnimento della piattaforma in condizioni normali. Questa procedura viene attivata dopo la fase di cattura della CO₂. Il reattore viene portato in condizione di sicurezza: la temperatura del letto viene diminuita attraverso il passaggio d'aria a più bassa temperatura mentre tutte le utenze vengono spente.

5 Revisione del power module della microturbina Turbec T100

La microturbina Turbec T100 costituisce la sezione di potenza della piattaforma ZECOMIX. La macchina è stata profondamente modificata nella sezione di combustione per ottemperare alle esigenze sperimentali peculiari della piattaforma. Nello specifico, la microturbina è stata equipaggiata con un combustore concepito per il funzionamento *dual fuel* (Figura 14 La Turbec T100 equipaggiata con il combustore dual fuel. per essere alimentata sia a gas naturale sia con un syngas ad alto contenuto di idrogeno. In particolare in Figura 15 Dettaglio del liner del combustore dual fuelviene riportato in dettaglio il liner del combustore *dual fuel*. L'obiettivo principale della modifica consiste nell'opportunità di avviare la macchina alimentandola a gas naturale e successivamente commutare gradualmente verso l'alimentazione con il syngas prodotto dal processo implementato sulla piattaforma ZECOMIX. Il sistema di alimentazione della macchina sarà in condizione di gestire simultaneamente entrambi i combustibili, in modo tale da coprire la richiesta di potenza termica della microturbina nella fase di transizione. La T100 è stata oggetto di una profonda revisione al modulo di potenza, effettuata dalla stessa casa costruttrice. La revisione ha coinvolto il sistema di lubrificazione, il rotore e il gas-path della macchina. Il gas-path in particolare, risultava danneggiato nella sezione rigenerativa a causa di alcune prove sperimentali condotte dalla precedente Proprietà. La microturbina è stata inoltre dotata di una specifica attrezzatura di filtraggio necessaria per l'installazione della macchina all'aperto. Per una serie di concause, tra cui il terremoto in Emilia Romagna dove ha sede la Ditta incaricata della revisione e, non ultima, la cessione della stessa Ditta ad altra Proprietà, il periodo di revisione, programmato in tempi strettissimi, si è protratto ben oltre la data preventivamente concordata. Prescindendo dall'attribuzione di responsabilità laddove si tratta di fatalità inevitabili, il ritardo accumulato nella consegna della macchina ha comportato, per forza di cose, lo slittamento di tutte le attività correlate.



Figura 14 La Turbec T100 equipaggiata con il combustore dual fuel.

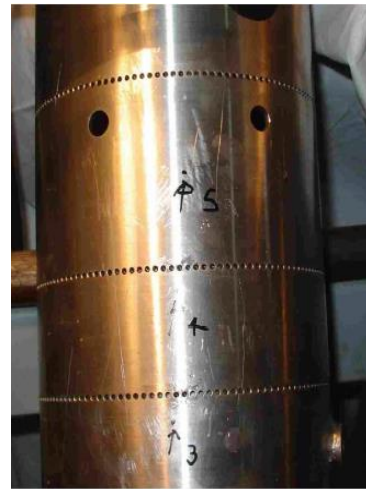


Figura 15 Dettaglio del liner del combustore dual fuel

6 Conclusioni

Sulla base delle campagne sperimentali concluse in questa annualità, è stato possibile definire un protocollo di avviamento del reattore di gassificazione del carbone e dell'unità di separazione della CO₂. In particolare sono stati individuati i principali parametri operativi sia per la produzione di gas combustibile da carbone che per la decarbonizzazione di fumi di combustione. Per quest'ultimo processo si è dovuto implementare una fase preliminare di consolidamento del materiale refrattario che costituisce l'involucro del reattore di carbonatazione. Questa fase risulta necessaria per evitare eventuali fratture dovute a stress termici cui è soggetto il reattore durante le fasi di avviamento e spegnimento dello stesso. In particolare, le pareti del carbonatore sono state soggette a due cicli di *drying out*: il primo ciclo con una rampa di riscaldamento di circa 24 °C/h mentre nel secondo ciclo la rampa è stata di circa 64 °C/h. Al fine di misurare e controllare la temperatura in maniera puntuale, entrambi i processi di gassificazione del carbone e separazione della CO₂

sono stati effettuati attraverso reattori a letto fluido bollente. I materiali granulari usati come fase di sostegno (olivina nel processo di gassificazione, dolomite nel processo di separazione della CO₂) sono stati classificati di tipo B secondo la mappa di Geldart. Di conseguenza per avere un buon grado di fluidizzazione è stato sufficiente ottenere una velocità di fluidizzazione di circa 2,5 volte la velocità di minima fluidizzazione. La gassificazione del carbone è stata condotta in modalità autotermica per la quale è stato calcolato un *equivalence ratio* di circa 0,39. Infine, il reattore di decarbonizzazione è stato caratterizzato determinandone la curva sperimentale di breakthrough durante le operazioni di cattura della CO₂ da una miscela di 20/80% v/v CO₂/N₂. In base a tale curva il materiale calcinato ha mostrato una capacità sorbente della CO₂ di circa 234 g-CO₂/kg-sorbente.

I risultati ottenuti in questa annualità, sono propedeutici ad una più ampia campagna sperimentale che prevede la produzione di idrogeno da carbone e da metano. Infatti nel primo caso, una volta gassificato il carbone, il gas combustibile così prodotto può essere avviato al reattore di decarbonizzazione a letto fluido in cui attraverso un processo di SE-WGS (*Sorption Enhanced Water Gas Shift*) si produce un gas sintetico ad alto contenuto di idrogeno. Infine, la piattaforma ZECOMIX si presta facilmente anche a poter implementare la produzione di idrogeno da metano attraverso un processo SE-SMR (*Sorption Enhanced Steam Methane Reforming*): il metano viene riformato ottenendo anche in questo caso una corrente gassosa ad alto contenuto di idrogeno.

7 Riferimenti bibliografici

1. S. Stendardo, L. Pagliari, S. Cassani, M. Nobili, G. Messina, G. Spinelli, P.U. Foscolo, “Avviamento del gassificatore della piattaforma Zecomix: fluidizzazione della fase di sostegno”, Report Ricerca di Sistema RdS/2012/184 (2012);
2. AA.VV “Recommended Firing Schedules for Castable Refractory Supplement DF-M3” May 2007;
3. D. Kunii e O. Levenspiel, Fluidization Engineering, Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1991.
4. R. Baciocchi, G. Costa, M. Morone, D. Zingaretti, “Valorizzazione delle ceneri prodotte dal processo ZECOMIX e integrazione del processo di carbonatazione per lo stoccaggio minerale di CO₂” Report Ricerca di Sistema RdS/2013/226 (2013);
5. I. Aloisi, G. Taglieri, P.U. Foscolo, “Caratterizzazione strutturale e morfologica di sorbenti dell’anidride carbonica” Report Ricerca di Sistema RdS/2013/210 (2013)