



## Ricerca di Sistema elettrico

# Progetto di una sezione di recupero di $H_2SO_4$

*Caterina Frau, Eusebio Loria, Francesca Ferrara*

## PROGETTO DI UNA SEZIONE DI RECUPERO DI H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Caterina Frau, Eusebio Loria (SOTACARBO)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Obiettivo: Parte B1 - b - Cattura della CO<sub>2</sub> in Ossi-Combustione

Task: b2- Progettazione di una sezione di recupero di acido solforico da fumi di ossi-combustione

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>"*

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 LA TECNOLOGIA DI OSSICOMBUSTIONE.....	6
3 IL PROGETTO DELL'IMPIANTO DIMOSTRATIVO CON OSSI-COMBUSTIONE IN PRESSIONE.....	7
3.1 IL PROGETTO PILOTA DIMOSTRATIVO DA 48 MW TERMICI.....	7
3.2 LE PRESTAZIONI AMBIENTALI.....	8
3.2.1 2.1 Emissioni Gassose.....	8
3.2.2 Bilancio dell'acqua.....	9
3.3 LA CONSISTENZA FISICA DEL PILOTA DA 48 MWT.....	9
3.3.1 Loop Gas.....	9
3.3.2 Logistica carbone.....	9
3.3.3 Neutralizzazione fumi.....	10
4 SEZIONE DI ABBATTIMENTO SO <sub>2</sub> E PRODUZIONE ACIDO SOLFORICO.....	10
4.1 REATTORE R-101.....	12
4.2 SCAMBIATORE DI CALORE E-101.....	12
4.3 SCAMBIATORE DI CALORE E-102.....	12
4.4 RISCALDATORE ELETTRICO E-103.....	12
4.5 SCAMBIATORE DI CALORE E104.....	12
4.6 COLONNA DI ASSORBIMENTO C-201.....	12
5 SPECIFICHE DELLA CORRENTE DI ALIMENTAZIONE.....	12
6 CONCLUSIONI.....	13
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	14

## Sommario

L'ossicombustione si configura quindi come l'opportunità di fare energia mediante un sistema complessivamente a bassissimo impatto ambientale e a costi competitivi.

ITEA Spa (del Gruppo Sofinter - Ansaldo Caldaie) è stata pioniera nella tecnologia di ossicombustione Pressurizzata senza fiamma e l'ha poi sviluppata in collaborazione con ENEA per il settore energia da rifiuti tossici sul pilota da 5 MW termici di Itea a Gioia del Colle.

Sotacarbo sta avviando, in collaborazione con ENEA e Itea (società italiana del gruppo Sofinter), un progetto per la realizzazione di un impianto pilota di ossi-combustione da 48 MW termici, che verrà installato nel Sulcis e sperimentato in scala significativa per la prima volta a livello mondiale. La tecnologia, sviluppata da Itea promette di essere una soluzione particolarmente interessante al problema della riduzione delle emissioni di anidride carbonica dagli impianti di generazione elettrica alimentati con combustibili fossili e potrebbe essere una delle soluzioni tecnologiche più convenienti per il progetto dimostrativo CCS Sulcis che si prevede di realizzare nei prossimi anni.

Scopo del presente lavoro è stato lo studio e la progettazione di una sezione in scala micro pilota di desolfurazione dei fumi di combustione e congiunta produzione di acido solforico. Per tale studio è stato avviato un contratto di collaborazione con la ditta Hysytech.

Il presente lavoro contiene al capitolo 2 alcuni cenni sulla tecnologia di ossicombustione, con particolare riferimento alla tecnologia sviluppata da Itea, azienda del gruppo Sofinter, già applicata ad un impianto pilota da 5 MW<sub>th</sub>.

Al capitolo 3 è riportata una descrizione del progetto dell'impianto pilota da 48 MW<sub>th</sub> che sarà realizzato nel Sulcis.

Ancora, il capitolo successivo è di introduzione al progetto della sezione di abbattimento SO<sub>2</sub> e recupero H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oggetto del presente lavoro, la cui documentazione tecnica è riportata in allegato al presente report.

## 1 Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA hanno stipulato data 4 marzo 2013 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale 2012-2014 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Il presente report tecnico afferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2013, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente"; nello specifico, si riferisce all'obiettivo della parte B1, del progetto B.2 "Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili".

I temi sviluppati nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. afferiscono al "Polo Tecnologico per il Carbone Pulito nell'Area del Sulcis", recentemente costituito con accordi siglati dalla Regione Autonoma Sardegna e MiSE. Tali attività sono finalizzate al perseguimento di un doppio interesse strategico, che si concretizza nel contribuire efficacemente alla riduzione delle emissioni italiane di CO<sub>2</sub> e nel consentire al sistema industriale nazionale di competere in campo internazionale con i principali attori tecnologici nel prossimo futuro. In particolare riguardano lo sviluppo e la messa a punto di studi e applicazioni sperimentali funzionali alla dimostrazione, nel sito del Sulcis nel Sud-Ovest della Sardegna, delle soluzioni tecnologiche più mature applicate ad impianti di produzione energetica equipaggiati con cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub>.

L'attività si inserisce nel Protocollo di Intesa, sottoscritto in data 2 agosto 2013 tra Regione Autonoma Sardegna (RAS) e MSE, nel quale si prevede lo sviluppo del "Polo Tecnologico per il Carbone Pulito" attraverso un programma pluriennale relativo allo sviluppo ed applicazione di tecnologie di cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>. Tale Protocollo prevede inoltre lo sviluppo di una tecnologia avanzata di ossi-combustione pressurizzata, con la realizzazione di un impianto pilota di potenza inferiore a 50 MWt. Le finalità del predetto Protocollo, sono state successivamente recepite in un Accordo Quadro di collaborazione tra ENEA e RAS, sottoscritto in data 20 dicembre 2013.

Il progetto esecutivo dell'impianto pilota ad ossi-combustione sarà basato su una tecnologia già testata, a livello sperimentale, in scala 5 MWth sull'impianto ISOTHERM-PWR di Gioia del Colle (BA), sviluppato e realizzato da SOFINTER SpA per la combustione di solidi e liquidi.

Con riferimento alla tecnologia prescelta, il sistema che si intende implementare nel Sulcis può essere considerato come l'unico esempio di applicazione del regime MILD alla combustione in ossigeno di carbone, tecnica che presenta significativi vantaggi, sia in termini di efficienza che di economicità, rispetto ad altre soluzioni più tradizionali.

Nel caso di un reattore ad ossi-combustione finalizzato alla cattura di CO<sub>2</sub>, le condizioni tipiche del regime MILD (cioè combustione in assenza di fronte di fiamma, ma "di volume", ottenuta diluendo fortemente il comburente con CO<sub>2</sub> inerte) sono realizzate sfruttando la ricircolazione esterna dei gas combusti.

L'ambiente di reazione che si crea è caratterizzato da un'elevata presenza di molecole triatomiche (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), conseguente all'assenza di azoto (la cui capacità termica è sostituita dalla corrente di ricircolo dei fumi) e dall'ingresso, nel sistema, di ingenti quantità di acqua utilizzata per il trasporto del carbone e per l'atomizzazione della miscela fangosa risultante (slurry). La miscela gassosa ha per conseguenza un potere emissivo molto elevato, amplificato peraltro dalle condizioni di pressurizzazione della camera (10 bar).

Il vantaggio in termini di efficienza, rispetto alle soluzioni convenzionali di ossi-combustione proposte in altri progetti, è relativo alla possibilità di diminuire le perdite termiche in caldaia e alla capacità di recuperare calore dai fumi in pressione. Il vantaggio economico, invece, è riconducibile alla possibilità di utilizzare grazie a questa tecnologia, tipologie di carboni, più economici di quelli usuali, che attualmente non vengono impiegati nelle tradizionali caldaie, per via della bassa temperatura di fusione delle loro ceneri che crea i ben noti problemi di slagging. Questi carboni si prestano bene all'utilizzo in questa tecnologia che prevede l'allontanamento delle ceneri allo stato fuso.

Fatte salve una serie di attività preliminari e di progettazione, svolte da SOTACARBO nel corso del l'anno 2014, e finanziate nell'ambito di altro programma di ricerca, interamente supportato dalla Regione Autonoma Sardegna, ENEA e SOTACARBO identificano una serie di azioni di ricerca a supporto della realizzazione di un impianto pilota, dimostrativo della tecnologia di ossi-combustione pressurizzata, relative

allo sviluppo di sistemi diagnostici, la definizione e il trattamento degli effluenti tipici del processo, l'analisi di ciclo per l'individuazione di soluzioni impiantistiche di maggiore efficienza.

Tra le suddette problematiche di interesse, vi è l'analisi ed il trattamento degli effluenti gassosi dal sistema "reattore", e, tra questi, la problematica relativa alla conversione di ossidi di zolfo in acido solforico. In particolare, circa quest'ultimo aspetto, l'attività ha riguardato lo sviluppo di un sistema di conversione degli ossidi di zolfo ( $\text{SO}_2$  e tracce di  $\text{SO}_3$ ) presenti negli effluenti gassosi dal reattore a ossi-combustione, che abbia il duplice vantaggio di eliminare tali composti, limitando l'impatto ambientale e rischi di corrosione, producendo al tempo stesso acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) di elevata purezza ed alto valore commerciale.

## 2 La tecnologia di ossicombustione

Nel mondo sono in corso diverse iniziative per lo sviluppo di tecnologie di ossi-combustione e, tra le varie opzioni analizzate, la "ossicombustione in pressione" appare la più interessante e potrebbe in brevi tempi fornire i risultati attesi per procedere alla sua applicazione alla scala industriale.

L'ossi-combustione pressurizzata senza fiamma apparente ("flameless") propone innovazioni già sperimentate a livello di ricerca ed esperienze pilota di piccola taglia.

Tali innovazioni, se applicate alla produzione di energia elettrica, possono diventare soluzioni industriali dei problemi derivanti dall'utilizzo del carbone, inclusi i carboni di basso rango, per ottenere costi dell'energia competitivi, contribuendo alla riduzione delle emissioni e permettendo la cattura ed il sequestro della  $\text{CO}_2$  a costi molto contenuti.

La tecnologia in oggetto si basa su un combustore che opera a temperatura alta ( $1400^\circ\text{C}$ ) e uniforme, per ottenere una combustione completa (come detto, senza fiamma apparente) e la separazione delle ceneri vetrificate, e dunque assolutamente inerti, generando fumi molto più puliti rispetto alle soluzioni convenzionali.

In particolare la tecnologia comporta la fusione delle ceneri che, una volta estratte, vengono solidificate in perle vetrificate, totalmente inerti e prive di rilascio di composti tossici, reimpiegabili nell'industria e comunque smaltibili senza problemi ambientali. Inoltre, l'impiego di ossigeno quasi puro come agente ossidante comporta la produzione di fumi composti quasi esclusivamente da  $\text{CO}_2$  e vapor d'acqua; l'anidride carbonica risulta quindi facilmente separabile mediante semplice condensazione del vapore. Ciò consente, in maniera semplice e poco dispendiosa dal punto di vista energetico, di ottenere una corrente concentrata di  $\text{CO}_2$  pronta per il confinamento (salvo alcuni post-trattamenti, eventualmente necessari quando si utilizzino particolari combustibili e comunque molto efficienti e poco onerosi per via dell'elevata concentrazione di  $\text{CO}_2$  nei gas da trattare).

I dati già raccolti proiettano la tecnologia flameless al vertice della competizione mondiale tra le tecnologie CCS (Carbon Capture and Storage), con un valore previsto del costo dell'energia elettrica inferiore a quello delle tecnologie concorrenti.

L'ossi-combustione si configura quindi come l'opportunità di produrre energia mediante un sistema complessivamente a bassissimo impatto ambientale e a costi competitivi. Sotacarbo insieme ad altri partner industriali intende condurre studi e progetti teorici e pratici per lo sviluppo di tale tecnologia.

Scopo principale del progetto di studio è la realizzazione di un impianto pilota da 50 MWth e lo sviluppo di una filiera italiana ad altissima trasferibilità per la produzione di energia elettrica da carbone (con particolare riferimento ai carboni di basso rango, i.e. il carbone Sulcis) a emissioni praticamente nulle. La taglia individuata è tale da permettere, in seguito, la progettazione di impianti industriali di grande taglia (10-20 volte più grandi).

### 3 Il progetto dell'impianto dimostrativo con ossi-combustione in pressione

L'ossicombustione si configura quindi come l'opportunità di fare energia mediante un sistema complessivamente a bassissimo impatto ambientale e a costi competitivi.

ITEA Spa (del Gruppo Sofinter - Ansaldo Caldaie) è stata pioniera nella tecnologia di ossicombustione Pressurizzata senza fiamma e l'ha poi sviluppata in collaborazione con ENEA per il settore energia da rifiuti tossici sul pilota da 5 MW termici di Itea a Gioia del Colle.

In collaborazione anche con ENEL Spa, oltre che con ENEA, la tecnologia è stata sviluppata specificatamente per l'applicazione carbone, con un programma triennale di ricerca sperimentale sul 5 MW, che si è concluso nel 2010, cui è seguito uno studio di ingegneria per un impianto industriale da 350 MW elettrici netti. A Sotacarbo sono affidati lo sviluppo della tecnologia per carbone di basso rango e il supporto alla disseminazione della tecnologia a livello mondiale.

#### 3.1 Il Progetto Pilota dimostrativo da 48 MW termici.

Lo scopo del pilota è sperimentare carboni di basso rango, e in particolare carbone ad alto tenore di zolfo, ad una scala di potenza (48 MWt) tale da permettere la progettazione di impianti industriali di grande taglia (10-20 volte più grandi) con rischi industriali accettabili. L'impianto pilota ricostruisce l'ossatura delle operazioni fondamentali del processo senza fiamma, critiche per lo sviluppo.

Si compone di:

un combustore pressurizzato, costituito da un mantello metallico resistente, refrattariato all'interno per l'isolamento termico e per la resistenza alle ceneri liquide separate dai fumi. Materiali e soluzioni tecniche prendono spunto da quanto ampiamente già dimostrato dal pilota da 5 MWt di ITEA (Gioia del colle) e vengono re-ingegnerizzate in vista delle grandi taglie;

- una caldaia di recupero termico dai fumi di combustione, con produzione di vapore surriscaldato, altamente innovativa, in grado di rendere flessibile la produzione di energia al punto tale da permettere, in prospettiva, di seguire le fluttuazioni di carico richieste dalla rete elettrica;
- un ventilatore di riciclo fumi, dopo recupero termico in caldaia, e le connessioni dei gas pressurizzati per l'atterramento e il controllo della temperatura del combustore e per la riduzione della temperatura dei fumi del combustore a valori compatibili con i materiali di costruzione delle caldaie;
- un sistema di recupero ceneri vetrificate, composto da un "anello" d'acqua per il raffreddamento, con separatori di accumulo di perle vetrose, scarico e movimentazione in uscita.

Al contorno si aggiungono le sezioni accessorie (ingressi-uscite):

- il sistema di alimentazione del carbone: lo stoccaggio in ingresso, la macinazione a umido, la formazione di sospensione di carbone in acqua (senza le problematiche di sicurezza della macinazione a secco e quindi in totale sicurezza) e, infine, l'introduzione nel combustore mediante pompe e lance di iniezione. L'impiego di slurry consente di localizzare la sezione anche remotizzata rispetto l'impianto. Nella sezione è compreso un serbatoio avente anche lo scopo di sperimentare la stabilità dello slurry nel tempo.
- il sistema di alimentazione ossigeno criogenico, con serbatoi di stoccaggio limitati a quanto necessario in base ad operatività e logistica (prevista la possibilità futura di installare un sistema di produzione);
- la colonna di neutralizzazione fumi con latte di calce (la neutralizzazione è l'unica operazione di post-trattamento fumi richiesta) e l'annessa vasca di raccolta e sedimentazione gessi (nel caso in cui non sia possibile o non si voglia - per scopi sperimentali - convogliare i fumi verso sistemi di abbattimento esistenti).

Correnti di derivazione (parziale) dei fumi prodotti sono utilizzate per le verifiche di fattibilità tecnica di due componenti innovativi, di impatto significativo sulla competitività della tecnologia:

- la sezione turbo espansore dei fumi pressurizzati prodotti, con il relativo treno di recupero termico finale;
- la sezione micro pilota di conversione dello zolfo ( $\text{SO}_2$  nei fumi), per il recupero dello Zolfo valorizzato sotto forma di acido solforico commerciale, al posto della discarica a terra di gessi.

L'impianto è ad elevata automazione, con controllo basato su DCS (controllo distribuito), su cui vengono caricate anche tutte le procedure avanzate di sicurezza intrinseca e di gestione. Controllo e sicurezza poggiano su una fitta rete di sensori di processo. Per il miglioramento del controllo, sono previste anche sperimentazioni di strumentazione avanzata, ma posta in ridondanza rispetto ai sensori base di uso sul 5 MWt. L'impianto il cui lay out è riportato in Figura 1, è equipaggiato sia di analizzatori dei fumi di processo, che di analizzatori dei fumi sulla via del camino.

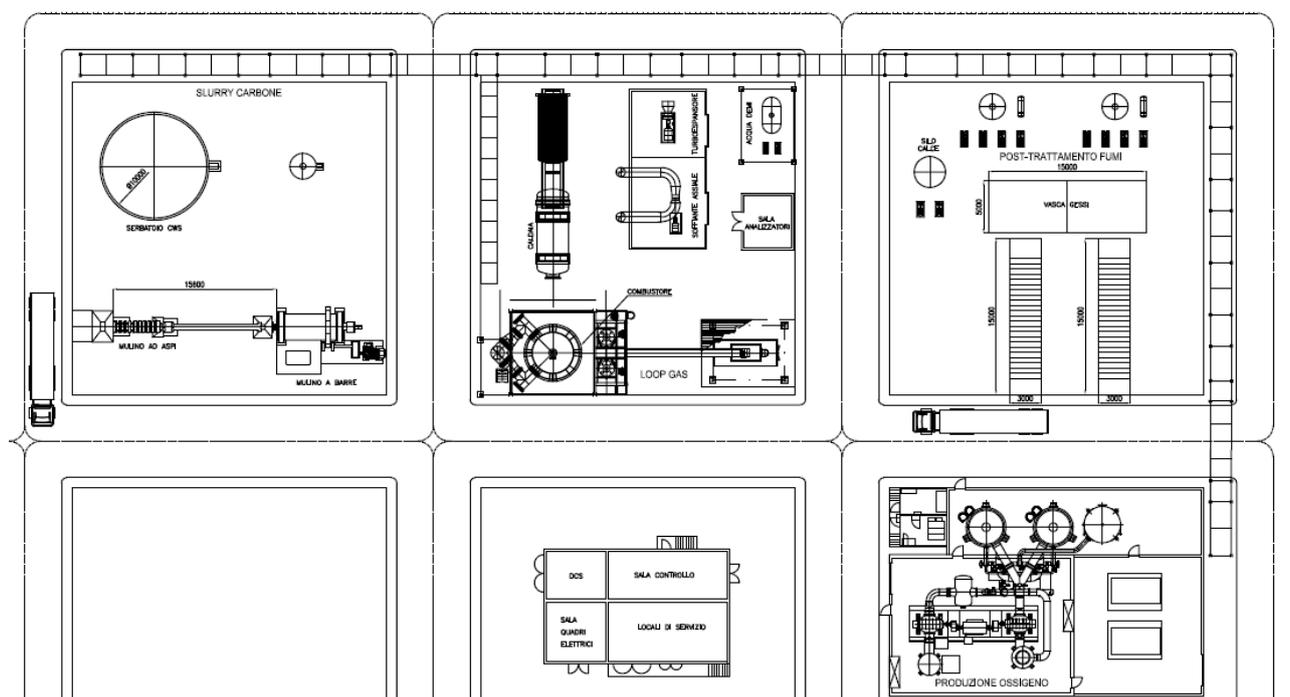


Figura 1. Lay out impianto pilota ossicombustione da 48 MWth

### 3.2 Le prestazioni ambientali.

Sono l'elemento distintivo del processo innovativo della combustione senza fiamma.

Le esperienze a consuntivo della combustione senza fiamma, sia del pilota da 5 MWt che dell'industriale per il trattamento rifiuti pericolosi da 15 MWt in attività a Singapore (comprensorio petrolchimico di Jurong Island), sono evidenziate dai sottostanti prospetti.

#### 3.2.1 2.1 Emissioni Gassose.

Per quanto concerne la produzione di  $\text{SO}_2$  si assume prudenzialmente che tutto lo zolfo venga convertito ad anidride solforosa. Vale appena la pena di far presente che, date le condizioni di reazione, sono del tutto assenti sia l'acido solfidrico che i solfuri.

La produzione di  $\text{SO}_3$ , ancorché favorita dalle condizioni di pressione, risulta comunque del tutto limitata dalla temperatura (si tratta di reazione esotermica). Il successivo attemperamento dei fumi, avvenendo in modo pressoché istantaneo, impedisce alla reazione di progredire successivamente (la temperatura a valle attemperamento è abbastanza bassa da bloccare la cinetica): la conversione di zolfo a  $\text{SO}_3$  risulta essere in definitiva dell'ordine dell'1% o meno. Il dato di concentrazione sperimentale della  $\text{SO}_3$  è quindi dell'ordine di 10 ppm<sub>vol</sub>, in linea con dati sperimentali relativi ad altre sperimentazioni.

Gli alogeni, qualora presenti, vengono convertiti quantitativamente negli acidi alogenitrici corrispondenti.

Un aspetto importante della tecnologia Isotherm concerne la bassa produzione di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>). A ciò concorrono la modesta presenza di azoto molecolare (dato che non si usa aria, ma ossigeno) e la mancanza di fronti di fiamma. Anche i fuel-NO<sub>x</sub> risultano essere ridotti a tenori di ossigeno standard per l'impianto (meno del 5÷6% nei fumi secchi e 2÷3% nei fumi tal quali).

Un'ulteriore riduzione degli NO<sub>x</sub> è conseguibile con tecniche di oxygen staging.

La quantità di polveri risulta essere di almeno tra uno e due ordini di grandezza inferiore a quanto riscontrabile negli impianti a carbone tradizionali.

Le polveri risultano essere inoltre di piccola dimensione e di forma tondeggianti: questo, unitamente all'esperienza accumulata sul ventilatore di riciclo e sulle valvole di laminazione consente di ipotizzare che una turbomacchina (turboespansore) sui fumi di combustione possa essere esercitata senza particolari problemi.

I metalli pesanti vengono fermati pressoché in modo completo con le scorie e i fumi a camino ne risultano pressoché assenti (si veda esempio in Tabella 1).

**Tabella 1. Componenti metallici nei fumi**

	Limite (mg/Nm <sup>3</sup> @6% O <sub>2</sub> )	Misurato (mg/Nm <sup>3</sup> @6% O <sub>2</sub> )
Be	0,05	0.0004
Cd + Hg + Tl (fraz. respirabile)	0,1	0,001
As + Cr(VI) + Co +Ni	0,5	0,299
Se + Te +Ni	1	0,016
Sb +Cr(III)	5	0,721

### 3.2.2 Bilancio dell'acqua.

I fumi contengono vapor d'acqua in elevata concentrazione (50-60% vol), proveniente sia dall'acqua impiegata, alimentata per la formazione dello slurry, che dall'acqua chimica di combustione.

Dopo il lavaggio alcalino per l'abbattimento dell'acidità, la condensazione del vapor d'acqua da fumi "puliti" genera una corrente di acqua che non contiene metalli pesanti e non contiene incombusti/parzialmente combustibili, a norma quindi come acqua addolcita.

Come tale viene innanzitutto recuperata per:

- riformare la sospensione acqua-carbone;
- il raffreddamento e trasporto delle perle vetrose.

Inoltre, in considerazione della bassa durezza, si può pensare ad un recupero per il reintegro acqua delle torri evaporative. Ciò consentirà di ridurre il consumo di acqua di superficie delle centrali future dagli attuali 10-18 m<sup>3</sup>/MW<sub>e</sub> a meno di 1/5.

### 3.3 La consistenza fisica del pilota da 48 MW<sub>th</sub>.

L'installazione dell'impianto pilota da 48 MW<sub>th</sub> è disposta su una area complessiva da: 9.100 m<sup>2</sup> presumibilmente collocata nelle adiacenze o all'interno del perimetro dell'attuale della Centrale a carbone ENEL di Porto Scuso.

#### 3.3.1 Loop Gas.

Il cuore dell'impianto (combustore e caldaia) occupa un'area netta di 900 m<sup>2</sup>. In alzata il componente di gran lunga più alto è il combustore verticale (23 m). Le parti rimanenti non superano i 5 m di altezza. Al piede del combustore, sotto lo scarico ceneri liquide del combustore, è installato il sistema di recupero perle vetrose (2 separatori, in parallelo, uno in esercizio ed uno in scarico), e il caricamento su mezzi stradali.

La caldaia altamente innovativa è realizzata in versione once - through orizzontale: un mantello cilindrico orizzontale di contenimento fumi, con un fascio di tubi acqua/vapore interamente estraibile per permettere agevolmente la manutenzione (senza ingressi in cavità del personale).

L'insieme Combustore-Caldaia risulta molto compatto, configurando un'area ristretta di sorveglianza e controllo. L'area comprende anche la soffiante di riciclo fumi e il prototipo di turbo espansore, alloggiati in un fabbricato.

#### 3.3.2 Logistica carbone.

Ricevimento e preparazione carbone occupano un'area netta di 900 m<sup>2</sup>. Porzione preponderante è occupata dal piazzale ricevimento carbone e trasferimento all'impianto.

Le installazioni tecniche (macinazione a umido, preparazione sospensione in acqua) sono posizionate a terra. Per la dimostrazione del componente critico della prevista nuova logistica del carbone (avente per obiettivo di rendere trascurabili le emissioni di polveri di carbone), viene realizzato anche lo stoccaggio di sospensione acqua-carbone in serbatoio di stoccaggio aperto a pareti di cemento.

### 3.3.3 Neutralizzazione fumi.

Neutralizzazione fumi e raccolta gessi occupano un'area netta di 900 m<sup>2</sup>.

Salvo che non si decida di inviare i fumi al trattamento della centrale a carbone, sul pilota si prevede di operare la neutralizzazione dei residui acidi nei fumi mediante lavaggio alcalino (sospensione di latte di calce) in una colonna. Comprende silo di ricevimento della calce ventilata, preparazione della soluzione alcalina e colonna di neutralizzazione.

Subito dopo il lavaggio alcalino vengono attuate la condensazione parziale e il recupero di acqua di processo, prima dell'invio all'atmosfera. La parte preponderante dell'area è occupata dalla vasca di sedimentazione gesso, due corpi alternativamente in riempimento/svuotamento, che permette l'ottenimento di fango palabile. Il recupero dello zolfo con produzione di acido solforico commerciale viene sperimentato a scopo dimostrativo solo alla scala micro pilota, su una frazione minoritaria dei fumi appositamente estratta.

Le tre aree tecniche sopra descritte sono ampiamente accessibili da tutti i lati grazie a due strade dorsali, una mediana e una periferica, intersecate da 3 traverse. specularmente, rispetto alla dorsale mediana, sono presenti ulteriori tre aree. Di queste, una viene occupata solo da un serbatoio di stoccaggio ossigeno criogenico, approvvigionato all'esterno. Si immagina che l'eventuale impianto autonomo di produzione ossigeno, mediante assorbimento selettivo su zeoliti, sia installato su quest'area.

L'area dirimpettaia centrale è occupata dalla sala quadri dell'impianto, sala DCS, cabina elettrica, locali di servizio uffici / spogliatoi / servizi igienici) per il personale di esercizio e tecnico.

L'ultima area resta completamente disponibile per eventuali ulteriori imprevedibili sviluppi.

## 4 Sezione di abbattimento SO<sub>2</sub> e produzione acido solforico

Come illustrato nel capitolo precedente, una corrente costituita da fumi di combustione (in cui presumibilmente non sono presenti incombusti) spillata a valle del turboespansore, a sua volta posizionato dopo la caldaia di recupero termico, verrà inviata ad una sezione di abbattimento dell'SO<sub>2</sub> che, contestualmente alla purificazione sarà preposta alla produzione di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Al fine di poter realizzare e condurre sperimentazioni preliminari sulla sezione, è stata affidata alla società Hysytech la progettazione della sezione in scala pilota. In particolare l'impianto è stato progettato per abbattere sia fumi di scarico provenienti dal gassificatore pilota Sotacarbo (utilizzato come combustore) sia da miscele di gas che simulano i fumi prodotti da un ossi-combustore di tipo flameless (presumibilmente senza incombusti) e provenienti da una caldaia di recupero termico. A seguito delle prove di appoggio che si effettueranno presso gli impianti Sotacarbo, l'impianto verrà collegato all'impianto pilota di ossicombustione da 48 MW<sub>th</sub>.

Il processo che si realizzerà nell'impianto consta di due sezioni principali: nella prima l'alimentazione, dopo essere stata appositamente disidratata (il contenuto d'acqua è molto elevato e potrebbe compromettere la reazione che avviene sul catalizzatore), passa in un reattore catalitico nel quale avviene la conversione dell'anidride solforosa (SO<sub>2</sub>) in anidride solforica (SO<sub>3</sub>); nella seconda l'alimentazione disidratata e contenente ora SO<sub>3</sub>, viene assorbita in una colonna contenente acqua, ottenendo quindi come prodotto acido solforico.

Tutte le reazioni che avvengono all'interno del processo sono esotermiche, sia l'ossidazione da SO<sub>2</sub> ad SO<sub>3</sub>, sia la reazione di SO<sub>3</sub> con H<sub>2</sub>O per formare il prodotto, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nel reattore, si rende necessario l'uso di un catalizzatore per la reazione di conversione da SO<sub>2</sub> ad SO<sub>3</sub>. Il platino (Pt), ha temperatura di soglia inferiore (300°C) rispetto ad altri catalizzatori normalmente utilizzati e ciò, considerata l'esotermicità della reazione,

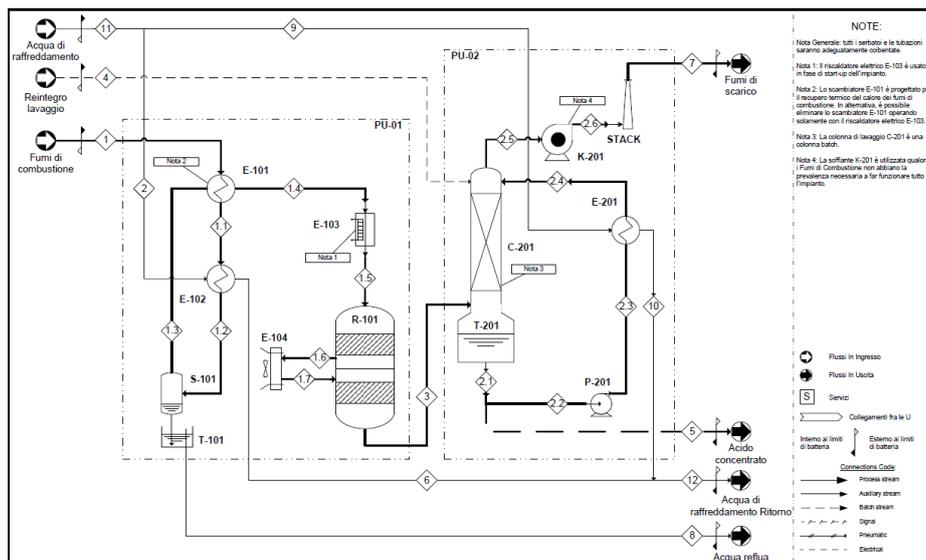
spiega perché sia effettivamente da preferire ad altri catalizzatori per un impianto su scala pilota. Al fine di attivare la reazione risulta necessario provvedere, dopo la fase di disidratazione e prima del reattore catalitico, a un sistema di riscaldamento opportuno che porti alla temperatura desiderata i fluidi.

L'acido prodotto nella colonna che opera l'assorbimento di  $\text{SO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  è fatto ricircolare insieme all'acqua residua all'interno della colonna tramite una pompa, fino al raggiungimento della concentrazione desiderata.

Secondo quanto detto, la sezione sarà quindi composta di due Package Units ("PU"), in particolare:

- "PU-101" – Reazione;
- "PU-102" – Assorbimento.

Uno schema della sezione è riportato in Figura 2.



**Figura 2. P&ID impianto di recupero di  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

La corrente da trattare, come specificata al paragrafo 4.1 verrà inizialmente raffreddata in modo da far condensare e separare l'acqua presente nei fumi di combustione, e quindi riscaldata prima di essere fatta passare in un reattore catalitico che opera tra  $300^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ . Durante questa fase si ha l'ossidazione di  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  e contemporaneamente una prima formazione di acido solforico per reazione di  $\text{SO}_3$  con acqua.

Uno scambiatore di calore rigenerativo sarà in grado di effettuare il recupero termico del calore dei fumi di combustione trasferendolo all'alimentazione disidratata.

Durante la breve fase di avviamento, vista la necessità di scaldare la corrente fino a una temperatura idonea per l'inizio della reazione d'ossidazione dell' $\text{SO}_2$ , si potrà utilizzare un riscaldatore elettrico.

I principali componenti che costituiscono l'impianto sono:

- reattore catalitico (R-101);
- scambiatore di calore (recupero termico) (E-101);
- scambiatore di calore (E-102);
- riscaldatore elettrico (E-103);
- scambiatore di calore (E-104);
- colonna di assorbimento (C-201);
- sistema di controllo;
- sistemi ausiliari.

Il tempo di ogni ciclo di produzione dipende dalla quantità e dalla concentrazione di liquido alimentato nella colonna. Ad esempio, iniziando con 10 kg di acqua pura in colonna si arriverebbe ad una produzione di circa 140 kg di acido al 98% in circa 700 ore. È possibile accorciare il tempo di produzione fermando l'impianto e svuotando la colonna al raggiungimento di una data concentrazione (più bassa rispetto a quella finale desiderata) e riempiendo nuovamente la colonna con la stessa quantità iniziale (in questo caso 10 kg) di acido prodotto: nel nostro caso si potrebbe svuotare la colonna quando l'acido prodotto ha una

concentrazione del 50% (dopo circa 48 ore) e riempire nuovamente la colonna con 10 kg di tale acido al 50%. In altre 347 ore si arriverebbe a produrre circa 75 kg di acido al 98%. In tal modo il tempo totale di produzione di acido al 98% sarebbe di circa 395 ore.

Una breve descrizione dei componenti è riportata di seguito:

#### 4.1 Reattore R-101

Il reattore R-101 è un reattore catalitico nel quale avviene la conversione di  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  e una prima formazione di acido solforico. Il catalizzatore utilizzato è il platino (Pt), data la sua bassa temperatura di soglia: esso funziona a partire da  $300^\circ\text{C}$ . Altri catalizzatori, quali l'ossido di vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) o l'ossido ferrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) possono essere utilizzati, ma hanno temperature di soglia superiori (circa  $400$  e  $500^\circ\text{C}$  rispettivamente). L'intervallo di temperatura all'interno del quale ci si può muovere è basso, dal momento che al di sopra dei  $450 - 500^\circ\text{C}$  la conversione della  $\text{SO}_2$  si abbassa notevolmente. Ciò impone che la reazione non avvenga in un unico stadio sul catalizzatore, e quindi il reattore sarà costituito da due strati di catalizzatore, tra i quali è posto un sistema di raffreddamento per mantenere la temperatura operativa all'interno del range sopra citato.

#### 4.2 Scambiatore di calore E-101

Tale scambiatore consente ai fumi di combustione (alimentazione) di raffreddarsi per far condensare e quindi separare la componente acquosa contenuta in essi, e contestualmente di recuperare tale calore per riscaldare la stessa corrente prima di entrare nel reattore, assicurando il raggiungimento della temperatura desiderata.

#### 4.3 Scambiatore di calore E-102

Lo scambiatore di calore E-102 assicura il raggiungimento della temperatura di condensazione dell'acqua presente nei fumi di combustione, secondo specifica definita in fase di progetto.

#### 4.4 Riscaldatore elettrico E-103

Il riscaldatore elettrico E-103 è usato in fase di start-up dell'impianto per riscaldare la corrente di alimentazione disidratata in ingresso al reattore

#### 4.5 Scambiatore di calore E104

Lo scambiatore di calore E-104 è utilizzato per raffreddare la corrente di gas all'interno del reattore. Tramite esso la temperatura del reattore è mantenuta all'interno del range utile per la reazione di ossidazione della  $\text{SO}_2$ . Il controllo della temperatura, difficile da effettuare all'interno del reattore, è quindi effettuato sullo scambiatore E-103.

#### 4.6 Colonna di assorbimento C-201

La colonna di assorbimento C-201 è una colonna in cui avviene la reazione di acidificazione a partire da  $\text{SO}_3$  e l'acqua. Tale colonna viene riempita d'acqua (o di acido ad una concentrazione minore di quella che si vuole ottenere alla fine) all'inizio del ciclo di lavoro dell'impianto e la corrente di fumi ossidati la attraversa: si ha formazione di acido (dalla reazione tra  $\text{SO}_3$  ed  $\text{H}_2\text{O}$ ) e la  $\text{CO}_2$  e l' $\text{O}_2$  gassosi che non reagiscono, contenuti nella corrente in ingresso, vengono spurgati dall'alto della colonna.

L'acido prodotto come liquido viene raccolto sul fondo della colonna e ricircolato in testa alla colonna: in questo modo la quantità di acqua contenuta nella colonna diminuisce sempre di più e l'acido prodotto è sempre più concentrato. Alla fine del ciclo di lavoro si ottiene un acido concentrato fino al 98%, secondo specifica.

La temperatura all'interno della colonna è tale da favorire la reazione esotermica di acidificazione. Le correnti in uscita da essa, sia quella gassosa che quella liquida, hanno una temperatura di circa  $40^\circ\text{C}$ .

## 5 Specifiche della corrente di alimentazione

Le caratteristiche della corrente gassosa, riportate in Tabella 2, in arrivo alla sezione di trattamento e produzione sono dettate dal processo subito a monte. In particolare i valori di T e P sono dettate dalle condizioni di uscita caratteristiche del turbo espansore, mentre la composizione della corrente è stata calcolata in base a bilanci di massa sul combustore, come meglio descritto nel capitolo 4 del Report "Caratterizzazione del coal slurry, definizione e trattamento degli effluenti tipici del processo" degli stessi autori.

**Tabella 2. Caratteristiche principale della corrente da trattare**

<b>“Fumi di combustione”</b>	
<i>Corrente gassosa in uscita dal processo di combustione del carbone</i>	
Portata totale (Max / Nor / Min)	4,5 / - / - kg/h
Temperatura (Max /Nor /Min)	450 / - / - °C
Pressione (Max / Nor / Min)	0,2 / - / - barg
<i>Composizione [%<sub>vol</sub>]</i>	
Particolato	assente
Metalli pesanti e alcalini	assenti
NO <sub>x</sub>	assenti
CO <sub>2</sub>	56%
SO <sub>2</sub>	2%
H <sub>2</sub> O	39%
O <sub>2</sub>	3%

Maggiori dettagli sono riportati nella documentazione tecnica allegata al presente report.

## 6 Conclusioni

L’ossicombustione si configura quindi come l’opportunità di fare energia mediante un sistema complessivamente a bassissimo impatto ambientale e a costi competitivi.

ITEA Spa (del Gruppo Sofinter - Ansaldo Caldaie) è stata pioniera nella tecnologia di ossicombustione Pressurizzata senza fiamma e l’ha poi sviluppata in collaborazione con ENEA per il settore energia da rifiuti tossici sul pilota da 5 MW termici di Itea a Gioia del Colle.

Sotacarbo sta avviando, in collaborazione con ENEA e Itea (società italiana del gruppo Sofinter), un progetto per la realizzazione di un impianto pilota di ossi-combustione da 48 MW termici, che verrà installato nel Sulcis e sperimentato in scala significativa per la prima volta a livello mondiale. La tecnologia, sviluppata da Itea promette di essere una soluzione particolarmente interessante al problema della riduzione delle emissioni di anidride carbonica dagli impianti di generazione elettrica alimentati con combustibili fossili e potrebbe essere una delle soluzioni tecnologiche più convenienti per il progetto dimostrativo CCS Sulcis che si prevede di realizzare nei prossimi anni.

Scopo del presente lavoro è stato lo studio e la progettazione di una sezione in scala micro pilota di desolfurazione dei fumi di combustione e congiunta produzione di acido solforico. Per tale studio è stato avviato un contratto di collaborazione con la ditta Hysytech.

La sezione sarà composta di due Package Units: la sezione di reazione (che lavora in continuo) e la sezione di assorbimento/produzione (che lavora in discontinuo).

Secondo quanto in progetto, i principali componenti che costituiscono l’impianto sono:

- reattore catalitico;
- Scambiatore di calore (recupero termico);
- Scambiatore di calore;
- Riscaldatore elettrico;
- Scambiatore di calore;
- Colonna di assorbimento;
- Sistema di controllo;
- Sistemi ausiliari.

Il tempo di ogni ciclo di produzione dipende dalla quantità e dalla concentrazione di liquido alimentato nella colonna. Secondo quanto calcolato, il tempo totale di produzione di 140 kg acido al 98% sarebbe di circa 395 ore.

### Riferimenti bibliografici

La presente relazione è stata eseguita sulla base di informazioni contenute in documenti interni ITEA-SOTACARBO-ENEA riguardanti il progetto di realizzazione dell'impianto da 48 MW<sub>th</sub>.