



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi e modellazione di impianti di produzione elettrica a carbone equipaggiati con sistemi CCS

A. Viscogliosi, C. Bassano, P. Deiana

ANALISI E MODELLAZIONE DI IMPIANTI DI PRODUZIONE ELETTRICA A CARBONE
EQUIPAGGIATI CON SISTEMI CCS

Alessandro Viscogliosi, Claudia Bassano, Paolo Deiana

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

INDICE

1. Premessa.....	5
2. Introduzione	6
3. Il carbone come opzione strategica nel settore energia.....	9
Storia dell'uso del carbone.....	14
Produzione e consumi attuali	16
Mercato del carbone.....	18
Origini e classificazione del carbone	19
La classificazione ASTM.....	19
Composizione e proprietà del carbone.....	20
Analisi immediata	21
Analisi elementare.....	22
Analisi delle ceneri.....	23
Altre proprietà dei carboni	23
Normativa sulle emissioni.....	23
4. Impiego del carbone nel settore energetico.....	26
Impianti di combustione del carbone	26
Impianti a vapore avanzati	28
Impianti a letto fluido.....	31
Impianti a ciclo combinato a combustione esterna	36
Combustione del polverino di carbone	37
Devolatilizzazione.....	37
Ossidazione dei volatili	38
Ossidazione del char	39
Descrizione del caso in esame	40
Schema impianto.....	42

5. Gassificazione del carbone.....	44
Reattori e chimica della gassificazione	45
Gassificatori a letto fisso o mobile.....	48
Gassificatori a letto fluido.....	50
Gassificatori a letto trascinato.....	52
Sistemi avanzati di gassificazione.....	54
Processi di depurazione del syngas	54
Trattamento del syngas a bassa temperatura.....	55
Rimozione del particolato	55
Rimozione dei composti dello zolfo	56
Rimozione degli altri inquinanti	59
Trattamento del syngas a alta temperatura.....	59
Impianti combinati integrati con gassificazione del carbone IGCC	61
Prestazioni di un IGCC	64
Produzione di idrogeno da carbone.....	66
Sistemi di separazione a membrana	68
Sistemi di separazione per assorbimento	69
Sistemi di separazione per adsorbimento – i processi PSA	69
Prospettive di impiego dell'idrogeno	69
6. Carbon capture and storage.....	72
Tecnologie CCS e stato dell'arte	72
Tecniche di cattura dell'anidride carbonica	77
Decarbonizzazione con dolomite calcinata.....	78
Decarbonizzazione con ammine	80
Trasporto e stoccaggio	88
Confinamento della CO2	88
Usi a fini produttivi :	89

Storage nelle profondità oceaniche	89
Mineralizzazione	89
Biofissazione	89
7. Il codice di calcolo CHEMCAD	92
8. Elaborazione dell'impianto supercritico	101
Composizione del carbone	101
Sezione caldaia.....	103
Sezione trattamento fumi – desolforazione.....	107
Lato vapore	111
Sezione di decarbonizzazione	114
Considerazioni sul rendimento.....	123
9. Elaborazione degli impianti IGCC.....	130
Sezione di gassificazione	135
Scrubber e primo shift.....	139
Prima colonna di cattura (Selexol).....	141
Sezione Claus.....	144
Secondo shift.....	147
Seconda colonna, cattura CO2	148
Rigenerazione del solvente e separazione della CO2	150
Sezione di potenza	153
GVR e lato vapore.....	156
Valutazione delle emissioni	158
Considerazioni sul rendimento.....	159
10. Analisi economica preliminare	162
11. Conclusioni	170

1. PREMESSA

La riconsiderazione del carbone come fonte energetica, avvenuta negli ultimi anni per motivi economici e geopolitici, ha indirizzato l'interesse della ricerca verso il superamento di quelli che sono i punti deboli di questo combustibile. La scelta del carbone, infatti, deve essere in sintonia con la crescente necessità di sostenibilità, che conferisce all'aspetto ambientale la stessa importanza di quelli prestazionale e economico.

In questo contesto si inserisce lo sviluppo delle cosiddette "Clean Coal Technologies" (CCT), ovvero quelle tecnologie volte all'estrazione, trattamento e utilizzo del carbone in maniera efficiente e con un ridotto impatto ambientale. Attualmente le vie possibili per raggiungere lo scopo sembrano essere costituite da misure specifiche per il controllo degli inquinanti, dall'aumento dell'efficienza termodinamica attraverso soluzioni impiantistiche innovative e dalla cattura ed il sequestro della CO₂ in configurazioni integrate. In particolare controllare gli inquinanti significa capire e ottimizzare i complessi fenomeni che contraddistinguono i processi di conversione del carbone in energia utile.

In questo ambito è stato realizzato il seguente lavoro con lo scopo di realizzare un confronto diretto tra i due principali metodi di conversione del carbone per la generazione elettrica: la combustione che utilizza le tecniche più avanzate e la più recente gassificazione; tale confronto prende in considerazione tanto l'area prestazionale-economica quanto quella ambientale.

Per quanto riguarda la combustione del carbone è stato studiato un impianto termoelettrico supercritico di tecnologia esistente al quale viene in seguito aggiunta la sezione di cattura di CO₂; per contro è stato simulato un impianto di gassificazione integrato in ciclo combinato (IGCC) ove si opera con una cattura pre-combustione. Il dato comune ai due impianti, che costituisce la base su cui effettuare il confronto, è la quantità di combustibile in ingresso.

Per la modellazione delle varie soluzioni impiantistiche è stato utilizzato il codice di calcolo ChemCAD, in uso presso ENEA, che consente di simulare in modo molto realistico il normale funzionamento della centrale termoelettrica.

Il lavoro è articolato nel modo seguente: in un primo capitolo viene fornito un quadro generale relativo alla disponibilità, alla distribuzione geopolitica, ai prezzi e agli utilizzi delle diverse qualità di carbone; nel secondo capitolo sono state prese in considerazione le possibili configurazioni d'impianto legate alla combustione del carbone che rientrano nelle CCT, evidenziandone l'attuale livello di sviluppo e le prospettive future; nel terzo capitolo si è invece focalizzata l'attenzione sugli impianti basati sulla gassificazione del carbone, studiandone in particolar modo i limiti relativamente ad efficienza di conversione e a flessibilità di alimentazione; nel quarto capitolo si è accennato al tema del sequestro dell'anidride carbonica, in particolare di quei metodi utilizzati per le simulazioni; nel quinto capitolo, dopo una breve spiegazione sul funzionamento del metodo di calcolo, si illustrano le modellazioni delle soluzioni impiantistiche in esame e vengono analizzati i risultati ottenuti dalle simulazioni, sui quali si basano le conclusioni della tesi.

2. INTRODUZIONE

Nel corso della storia l'uomo ha imparato a utilizzare l'energia in maniera sempre più efficiente, realizzando un progresso che è andato di pari passo con le scoperte di nuovi fonti energetiche. Cronologicamente il percorso delle energie primarie è iniziato con il fuoco, seguito da agricoltura, legno, carbone, petrolio, gas naturale e uranio. Si sono susseguite nel tempo fasi di stazionamento, in cui si può facilmente riconoscere una fonte predominante, intervallate da fasi di transizione, turbolente non solo dal punto di vista energetico [1].

Tuttavia questo modello di sviluppo, ad alto consumo di materiali e di energia, ha mostrato negli ultimi decenni tutti i suoi effetti collaterali. Infatti l'attuale società vive la contraddizione tra i vantaggi che il progresso le assicura e il degrado dell'ambiente derivante dallo sfruttamento delle risorse, che non possono essere rinnovate con la stessa velocità con la quale sono utilizzate. La consapevolezza dei limiti del nostro pianeta, acquisita da pochi anni, introduce un vincolo forte per le scelte energetiche attuali e future, che dovranno essere orientate al risparmio e alla sostenibilità.

Un altro elemento da considerare è che la stessa accelerazione che il progresso ha apportato in tutte le attività antropiche, la si ritrova nelle dinamiche energetiche globali; infatti le fasi precedentemente descritte hanno avuto durate sempre più brevi, fino ad avere l'impressione, allo stato attuale, di un mutamento continuo e repentino.

In questo particolare periodo storico si sta assistendo al tramonto della fase del petrolio, iniziata meno di cento anni e aumentata esponenzialmente per tutto il XX secolo: recenti studi effettuati sulle riserve mondiali di petrolio concordano nel collocare attorno all'anno 2030 il raggiungimento del massimo livello di estrazione (picco della curva di Hubbert). A partire dal quel momento, a fronte di un continuo aumento della domanda, si registrerà un decremento sempre più veloce della produzione di greggio, con conseguente incremento incontrollato del prezzo. Stesso discorso vale per il gas naturale, la cui fase si affianca di recente a quella del petrolio, sta attraversando in questo momento il periodo di massima espansione e vedrà presumibilmente il picco di produzione intorno al 2040 [3].

Di fronte al futuro incerto di queste due fonti fossili (che rappresentano rispettivamente il 35 e il 24% circa dell'energia primaria consumata nel 2009), si prospetta invece una domanda di energia a livello globale che presumibilmente tornerà a crescere a ritmi più alti una volta passata l'attuale crisi economica.

Per il futuro si ha quindi la necessità di un combustibile che consenta di raggiungere il gradino successivo nella scala delle fonti primarie, con alta intensità energetica e basso impatto ambientale; questi due elementi portano a pensare logicamente all'idrogeno.

L'idrogeno non può essere considerato una fonte di energia, in quanto va prodotto mediante la conversione delle fonti energetiche primarie, è piuttosto un vettore energetico, cioè un sistema per accumulare o trasportare energia. L'idrogeno è un vettore ideale per un modello energetico sostenibile, dato che può essere prodotto da una pluralità di fonti, sia fossili che rinnovabili, e può essere impiegato per applicazioni diversificate, dal trasporto alla generazione di energia elettrica, con un impatto ambientale nullo o estremamente ridotto sia a livello locale che globale.

Un altro elemento che gioca a favore di questa scelta è la possibilità, attraverso la tecnologia delle fuel cells, di realizzare la generazione distribuita; questa viene considerata sempre più un'alternativa al sistema attuale, che prevede poche centrali di grande taglia. La scelta della

generazione distribuita ha come svantaggio la perdita dell'effetto scala per ridurre i costi, ma è incoraggiata da tre aspetti: la liberalizzazione del mercato elettrico in molte nazioni permette l'ingresso di nuovi produttori, i quali, per essere competitivi, non possono affrontare gli investimenti necessari per la costruzione di una centrale tradizionale; inoltre le fonti rinnovabili risultano più vantaggiose se sfruttate in prossimità del luogo dove la risorsa naturale è disponibile; infine la riduzione del rischio di black-out, dovuti a infrastrutture elettriche inadeguate a sostenere i crescenti consumi, e dell'estensione delle aree interessate dagli stessi.

Accanto ai vantaggi, l'introduzione dell'idrogeno presenta ancora numerosi problemi connessi allo sviluppo delle tecnologie necessarie per rendere il suo impiego economico ed affidabile. Quest'aspetto è oggi al centro dei programmi di ricerca di molti paesi. Uno dei problemi più critici è sicuramente quello della produzione; in prospettiva l'idrogeno si potrà ottenere dall'acqua (elettrolisi) ad emissioni zero sfruttando le energie rinnovabili. Attualmente però l'opzione più adoperata è rappresentata dai combustibili fossili (carbone tramite gassificazione, gas naturale tramite reforming). Inoltre le particolari caratteristiche di questo gas condizionano pesantemente la scelta di sistemi opportuni che consentano di raggiungere facilità di stoccaggio e trasporto nel rispetto di requisiti quali la sicurezza, la tutela dell'ambiente e l'economicità di tali processi. Nonostante le complesse problematiche coinvolte nelle varie fasi della filiera tecnologica dell'idrogeno, al momento esso rappresenta la speranza più concreta per la realizzazione di un sistema energetico non incentrato sui combustibili fossili. La condizione fondamentale, affinché ciò si verifichi, è che l'idrogeno si affermi al più presto come carburante nel settore dei trasporti.

Negli anni avvenire si prospetta quindi un delicato periodo di transizione verso un'economia dell'idrogeno, la cui durata, stimata tra i venti e i quaranta anni, dipenderà dagli sforzi congiunti tanto del mondo scientifico quanto di quello politico. Per affrontare questa fase, ogni Nazione sta cercando di organizzarsi a seconda delle proprie disponibilità di risorse, possibilità e necessità, ma è comune l'abbandono progressivo di petrolio e gas naturale, almeno nel settore della generazione elettrica. Se infatti una centrale termoelettrica ha una vita utile media di quaranta anni, realizzare oggi un impianto nuovo a gas naturale o olio combustibile sarebbe accompagnato dall'incertezza dei prezzi del carburante nella fase finale del suo funzionamento.

La soluzione più conveniente risulta quindi quella di realizzare, in questo settore, il giusto mix tra centrali a carbone e nucleari di grossa taglia, e fonti rinnovabili per la mini e micro generazione.

Per quanto riguarda le fonti rinnovabili si assiste, in questi anni, a una crescita e una diffusione notevole, spinta dalla sempre maggiore attenzione ai problemi ambientali e dalla necessità di maggiore indipendenza energetica da parte dei Paesi poveri di risorse. Nonostante questo non è pensabile, allo stato attuale, riuscire a utilizzare tali tecnologie per coprire in maniera significativa il fabbisogno energetico mondiale; tali fonti, pertanto, non possono ancora intendersi come fonti "alternative", bensì come fonti "integrative", attraverso il contributo di qualche punto percentuale (10-20%) al fabbisogno complessivo [1].

Anche l'argomento nucleare è soggetto sia a vantaggi che svantaggi; da una parte c'è l'approvvigionamento della materia prima, disponibile e distribuita in modo equilibrato, e la completa assenza di sostanze inquinanti riversate in atmosfera. Inoltre la tecnologia dei reattori autofertilizzanti, in fase di sviluppo, promette di abbattere sia la quantità di combustibile utilizzato, sia la quantità di scorie prodotte. Punti a sfavore si presentano nell'ambito economico, a causa degli ingenti costi di impianto e ai rischi dell'investimento che penalizzano i tassi di interesse, e nell'ambito dell'accettabilità sociale. Infatti non è ancora del tutto risolto il problema sicurezza; se

infatti sono stati fatti grandi progressi con la terza generazione avanzata di reattori, non sono da escludere incidenti provocati volontariamente dall'uomo.

E' prevedibile quindi che le centrali a carbone rivestano sempre più un ruolo di protagonista nel settore della generazione di energia elettrica, sia nel presente che nel prossimo futuro.

3. IL CARBONE COME OPZIONE STRATEGICA NEL SETTORE ENERGIA

L'utilizzo dei combustibili fossili nella generazione elettrica nazionale è al momento una necessità imprescindibile per soddisfare il crescente fabbisogno di energia elettrica e per mantenere il sistema economico italiano a livelli competitivi con quelli delle altre economie sviluppate. L'utilizzo "pulito" di queste fonti è quindi l'obiettivo primario di tutto il sistema energetico.

Inoltre una valutazione dello scenario energetico mondiale per i prossimi decenni non può prescindere dalla constatazione che l'attuale incremento demografico interessa principalmente le aree caratterizzate dai maggiori tassi di sviluppo, come Cina, India e Sud-Est Asiatico; anche se rallenterà il ritmo della crescita economica, questi Paesi, aspirando al miglioramento delle condizioni di benessere, si aggiungeranno ai maggiori consumatori mondiali di risorse, oggi rappresentati dai Paesi industrializzati. Obiettivo irrinunciabile per ciascuna Nazione sarà quindi la sicurezza degli approvvigionamenti, più facilmente garantibile con la diversificazione delle fonti primarie e della dislocazione geopolitica di tali forniture. La politica energetica di ogni Paese (purtroppo in Italia non ancora considerata una priorità dalle Istituzioni) si troverà quindi di fronte a problemi su scala globale, e dovrà inserirsi in un disegno strategico di livello internazionale che individui un idoneo modello di sviluppo compatibile con l'equilibrio tra società e ambiente.

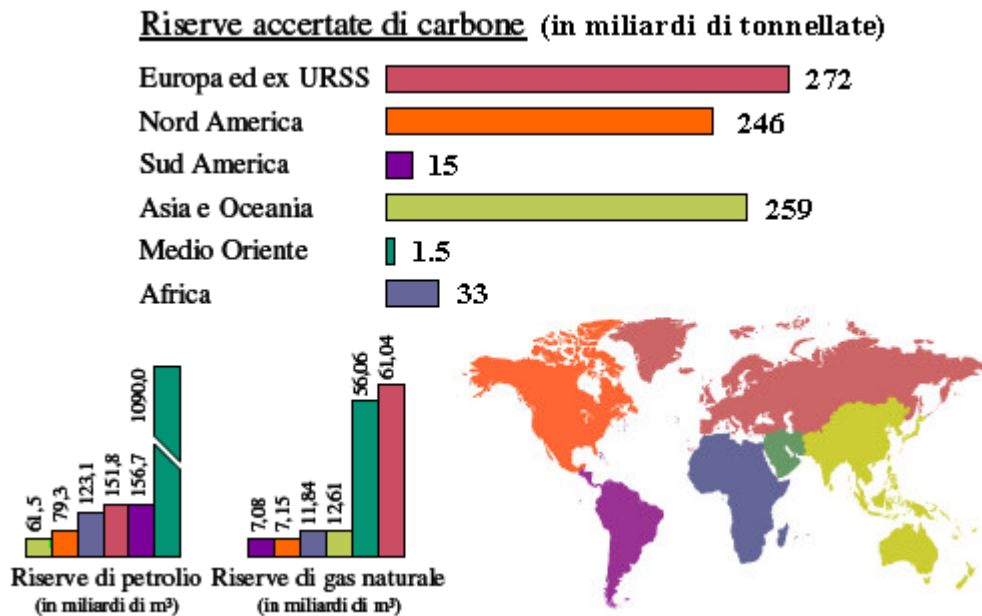


Figura 3.1 – Riserve dei principali combustibili fossili alla fine del 2009- distribuzione mondiale

In tale contesto l'utilizzo del carbone è stato notevolmente riconsiderato negli ultimi anni, essenzialmente per motivi di carattere economico e geopolitico. È noto a tutti infatti che i prezzi del petrolio e del gas naturale stanno ultimamente crescendo in maniera piuttosto preoccupante e che risultano determinati principalmente da una complessa serie di fattori geopolitici; come risulta dalla figura 1.1 oltre il 70% delle riserve *(nota riserve/risorse) mondiali di petrolio e gas naturale sono concentrate in Medio Oriente Sovietica o in alcuni Paesi dell'Africa Centrale, ovvero zone ad alto rischio di conflitto e instabilità politica, a differenza del carbone, che è molto meglio distribuito a livello mondiale.

In secondo luogo, le riserve accertate di carbone superano di gran lunga quelle delle altre fonti fossili, per cui la durata convenzionale di tali riserve risulta essere maggiore (tabella 1.2).

Million tonnes	Anthracite and bituminous	Sub-bituminous and lignite	Total	Share of total	R/P ratio
US	108950	129358	238308	28.9%	245
Kazakhstan	28170	3130	31300	3.8%	308
Russian Federation	49088	107922	157010	19.0%	*
Ukraine	15351	18522	33873	4.1%	460
South Africa	30408	-	30408	3.7%	122
Australia	36800	39400	76200	9.2%	186
China	62200	52300	114500	13.9%	38
India	54000	4600	58600	7.1%	105
Total World	411321	414680	826001	100.0%	119

Tabella 3.1 – Riserve provate a fine 2009 per Paese in milioni di tonnellate fonte [4]

A differenza della durata convenzionale (R/P nella tabella precedente), definita come rapporto tra le riserve provate e la produzione annua, la durata fittizia è data dal rapporto tra le stesse riserve e la produzione totale; in altre parole tale parametro equivale alla durata delle riserve se tutto l'attuale fabbisogno energetico da fonti fossili fosse ricavato dal solo combustibile in questione.

Da tale analisi risulta evidente che il carbone è attualmente la fonte meno soggetta a rischi dal punto di vista della vulnerabilità degli approvvigionamenti, ed è la meno esposta alle perturbazioni geopolitiche e di mercato.

	Riserve	Produzione	Durata convenzionale	Durata fittizia
	[Mtep]	[Mtep/anno]	[anni]	[anni]
Petrolio	175000	3820	46	18
Gas naturale	170000	2696	63	17
Carbone	406000	3408	119	41
Totale		9924		

Tabella 3.2 - Riserve provate e durate previste per i combustibili fossili

D'altra parte l'utilizzo del carbone presenta una serie di svantaggi ancora irrisolti, gli stessi che nel secolo scorso ne hanno causato il declino in favore di petrolio e gas naturale; infatti lo sfruttamento di questo combustibile con tecnologie di tipo tradizionale presenta delle inevitabili complicazioni, sia per ciò che riguarda le performance di conversione energetica (combustione), sia per le problematiche ambientali.

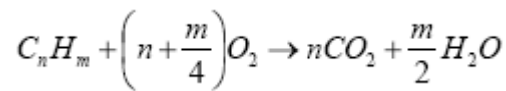
La combustione dei solidi in genere, è caratterizzata da più complesse esigenze di miscelazione tra combustibile e comburente, il che genera condizioni di reazione non uniformi all'interno dei reattori con una inevitabile scadenza dell'efficienza; la necessità di un trattamento preventivo di

essiccazione e macinazione comporta operazioni dispendiose dal punto di vista energetico. Inoltre, per quanto riguarda la generazione termoelettrica da carbone, si aggiungono i problemi relativi alle infrastrutture necessarie per la gestione di milioni di tonnellate all'anno di materiali solidi, che restringono il numero dei siti idonei alla costruzione di centrali di grande taglia.

Dal punto di vista ambientale l'impiego di carbone è caratterizzato da emissioni inquinanti macro e micro, sia in termini di polveri fini e ultrafini e metalli pesanti (mercurio), che di emissioni di CO₂, davvero rilevanti rispetto alle altre due fonti fossili considerate.

In particolare, nella combustione del carbone si rende necessario una sezione aggiuntiva di desolforazione prima del camino, a causa della presenza non trascurabile di zolfo, che può superare nel peggiore dei casi il 5% in massa. Prendendo in considerazione un carbone di scarsa qualità, con il 3% di zolfo, questo produrrà circa 2 grammi di SO₂/MJ. La quantità che si riversa in atmosfera è meno dell'uno per cento di quella prodotta, ma questo comporta un aumento dei costi di impianto.

In riferimento alla CO₂, il processo di combustione del carbone è particolarmente sensibile al suo rilascio perché tale combustibile è ricco di carbonio. La formula della reazione stechiometrica di combustione degli idrocarburi, di seguito riportata, pone in evidenza la relazione tra queste due specie chimiche nel processo suddetto:



Il gas naturale, composto quasi totalmente da metano (CH₄), genera una mole di anidride carbonica per ogni mole bruciata. Il petrolio e il carbone sono invece costituiti da mix di idrocarburi, per cui la loro composizione in carbonio e idrogeno sarà una media indicativa delle masse separate, di solito C₁₂H₂₅ per il petrolio e C₃₀H₂₀ per il carbone; le moli di CO₂ generate dalla combustione di una mole risultano rispettivamente 12 e 30. Riferendo tutto all'energia ottenibile da un chilo di combustibile si ottiene in seguente grafico:

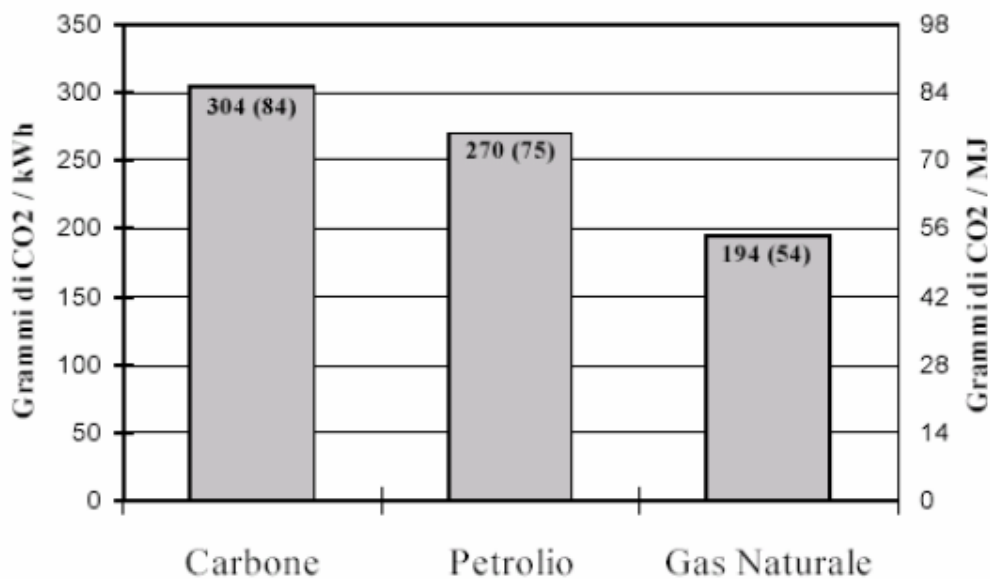


Figura 3.2 – Produzione di CO₂ per combustione dei fossili – Fonte [2]

L'incremento del ricorso al carbone a scapito delle altre fonti fossili, che è in atto già da qualche anno e che dovrebbe aumentare nei prossimi, potrebbe quindi aggravare il problema della concentrazione dell'anidride carbonica in atmosfera (misurata in ppm), e quindi dell'effetto serra ad esso legato. Questo scenario non è accettabile vista la già grave situazione attuale, che si manifesta con un anormale innalzamento delle temperature e una frequenza sempre maggiore di fenomeni particolari come la siccità, le inondazioni, le ondate di calore e gli incendi boschivi.

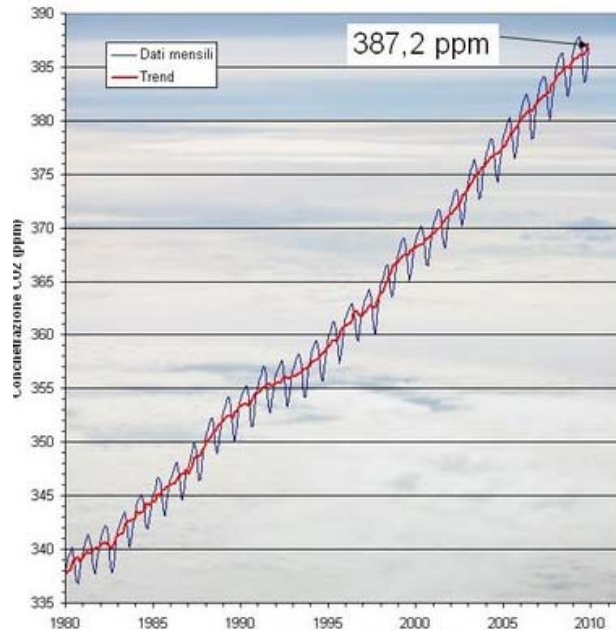


Figura 3.3 – Concentrazione di CO2 in atmosfera – fonte NOAA

Il grafico mostra, al Novembre 2009, una concentrazione di 387,2 parti per milione di anidride carbonica, con una trend crescente che non ha risentito della crisi economica degli ultimi 2 anni. Il valore è aumentato di più di 100 punti dal valore pre-rivoluzione industriale (280 ppm) e negli ultimi 50 anni, ovvero dal momento in cui la concentrazione viene misurata in modo diretto, di 72 ppm; la crescita media si attesta quindi a 1,44 ppm/anno, 80 volte più alta della più veloce crescita naturale dopo l'ultima glaciazione, ovvero 18 millesimi di ppm per anno.

Attraverso dei semplici calcoli si può vedere qual è il contributo del carbone a tali emissioni, sia con riferimento al 2009 che nell'ipotesi di completo esaurimento delle riserve. Nei calcoli vanno assunti alcuni dati importanti [1]:

- la quantità necessaria per aumentare di un ppm la concentrazione di CO2 in atmosfera è 2,12 Gton di carbonio;
- non tutta la CO2 emessa va a intensificare l'effetto serra, la metà circa viene metabolizzata dall'ecosistema (airborne fraction = 0.5);
- dal grafico precedente si prende il valore di emissione per il carbone : 84 gCO2/MJ;
- percentuale di carbone soggetto a combustione: 80% del totale;
- 1 tep = 4,187 MJ; p.m. C =12; p.m. CO2 = 44.

Dai calcoli risulta che i 3408 MJ di carbone consumati nel 2009 hanno comportato un aumento di circa 0,62 ppm l'anidride carbonica in atmosfera; se si considera tutto il fabbisogno mondiale di combustibili fossili del 2009 come coperto dal solo carbone si ottengono, procedendo con lo stesso calcolo, circa 1,8 ppm. Infine, nell'ipotesi di completo sfruttamento delle riserve del carbone per coprire l'intero fabbisogno globale di fossili, si ottiene che in 41 anni (tabella 1.2) la concentrazione aumenterebbe di 73,4 ppm, passando dagli attuali 387,2 a 460,6 ppm! Inoltre questi calcoli approssimativi non tengono conto della crescita prevista della domanda di energia primaria, ipotizzando una crescita del 2% annuo si potrebbe ottenere un valore di concentrazione che si avvicina ai 1000 ppm.

Il valore ottenuto nel calcolo ottimistico sarebbe già al di sopra dell'obiettivo posto dall'IEA, secondo cui la quota limite per evitare danni irreversibili al pianeta è di 450 ppm, in quanto l'aumento di temperatura media atmosferica sarebbe inferiore ai 2°C rispetto ai valori del XIX secolo.

Tirando le somme, dal punto di vista economico è conveniente tornare al carbone, mentre considerazioni ambientali tendono a sconsigliarlo; è evidente quindi che le modalità dell'utilizzo di tale fonte devono essere diverse da quelle prettamente consumistiche degli anni della rivoluzione industriale, ma devono utilizzare tecnologie sempre più avanzate per la salvaguardia ecologica.

Le suddette considerazioni hanno portato recentemente a un notevole sviluppo delle "clean coal technologies", che concretizzano da un lato i risultati del progresso tecnologico nel campo dei processi di abbattimento degli inquinanti prodotti dalle centrali, e d'altro canto si giovano del miglioramento delle efficienze energetiche legate all'innovazione dei cicli termodinamici.

Tra tali tecnologie, quelle che rivestono il ruolo principale nel settore della generazione elettrica possono essere suddivise in tre grosse categorie: gli impianti a vapore supercritici a polverino di carbone, i processi di combustione in letto fluido e i processi di gassificazione; tali tecnologie, che saranno descritte in modo dettagliato nei prossimi capitoli, consentono al giorno d'oggi una produzione di energia elettrica con efficienze generalmente comprese tra il 40 e il 50%, quindi con minori emissioni grazie al minor consumo di carbone.

La scelta della strategia di riduzione delle emissioni specifiche dipende in larga misura dalle caratteristiche del sistema di generazione esistente, dai prezzi dei combustibili e dai costi delle tecnologie disponibili. L'approccio alla riduzione delle emissioni di CO₂ prodotta da impianti di generazione di energia elettrica alimentati con combustibili fossili non può che essere di tipo integrato, potendo contare su un ventaglio di tipologie di intervento legato sia all'aumento dell'efficienza di conversione e l'utilizzo di biocombustibili (solidi, liquidi e gassosi) in co-combustione, che soprattutto, in una prospettiva temporale più ampia, alle tecnologie CCS (carbon capture & storage) con cattura e confinamento di parte o tutta la CO₂ prodotta.

Come si vedrà meglio in seguito, la cattura dell'anidride carbonica si addice particolarmente ad impianti a carbone per due motivi dati essenzialmente dal minor costo della fonte rispetto agli altri fossili consente di tollerare maggiormente i costi aggiuntivi e dalla maggiore intensità del carbonio pesante nel combustibile che porta a emissioni e concentrazioni più elevate di CO₂, la cattura risulta più efficace e diminuisce il suo costo specifico (per ton CO₂ evitata).

Storia dell'uso del carbone

Le più antiche tracce dell'uso del carbone fossile come combustibile risalgono al periodo di transizione fra l'età della pietra e quella del bronzo (II millennio a.C.) rinvenuti in Italia e Grecia. Ne furono trovate anche in Cina risalenti al 1000 a.C. e dell'epoca romana in Britannia. Il combustibile fossile fu usato dal Medioevo nelle zone in cui erano presenti giacimenti affioranti come in Inghilterra per il riscaldamento al posto del legname. Nel sec. XIII, sempre in Inghilterra, esisteva una primitiva industria estrattiva per alimentare fornaci da calce e mattoni e altre lavorazioni minori [6].

L'era del carbone è cominciata nella metà del 1600 per il verificarsi contemporaneo di vari eventi: le attività minerarie, artigianali, industriali fino ad allora usavano il legno come principale fonte di energia e come materiale da costruzione. A partire dalla metà del 1600 crebbe rapidamente la domanda di legno sia per la costruzione di abitazioni, navi, ponti, sia come combustibile e per la produzione della "carbonella", il carbone di legna. Questo era il materiale utilizzato da sempre per la trasformazione dei minerali di ferro in ferro metallico, richiesto anch'esso in quantità crescenti per la fabbricazione di macchine e di armi. L'eccessivo sfruttamento per fini economici dei boschi portò ben presto, in molti paesi europei, alla progressiva distruzione delle foreste e il legno cominciò a scarseggiare.

Questo primo vistoso esempio di penuria di una risorsa naturale indusse gli imprenditori a cercare altre fonti di energia e altri agenti per la fabbricazione del ferro.

Fra la fine del 1600 e l'inizio del 1700 l'afflusso di nuove merci nei paesi industriali, la nascita di una borghesia imprenditoriale sempre più avida di profitti, di innovazione, di invenzioni, di nuovi manufatti, spinsero in molti paesi, soprattutto Inghilterra, Francia, Paesi Bassi, gli studiosi a esplorare il mondo della natura con occhio attento a fini pratici.

La curiosità scientifica verso le risorse naturali era ispirata dalla voglia di capire come erano fatte, ma anche di capire se le conoscenze fisiche e chimiche potevano servire nelle fabbriche e nell'economia.

A partire dai primi anni del 1700, si cominciò ad usare in quantità crescenti, al posto del legno, il carbone fossile che era presente nel sottosuolo di molti paesi europei e che si prestava bene come fonte di calore e quindi di energia nelle prime rudimentali macchine a vapore che azionavano pompe, mulini e magli.

I naturalisti cercarono di capire come era fatto il carbone, e ben presto scoprirono che il carbone, quando viene scaldato ad alta temperatura, si scompone in un residuo solido duro e resistente, che fu chiamato coke, e in una miscela di gas anch'essi combustibili.

La scoperta fu fatta in Inghilterra nel 1688 e nel 1709 il coke cominciò ad essere usato nel trattamento dei minerali di ferro; il ferro poteva così essere prodotto a basso prezzo, di migliore qualità, adatto per la fabbricazione di macchine a vapore più grandi e potenti che richiedevano crescenti quantità di carbone. Finiti i giacimenti superficiali, soprattutto in Inghilterra, ma anche in Francia e Germania, bisognava andare a scavare il carbone in pozzi sempre più profondi che spesso erano invasi dalle acque; l'acqua doveva essere pompata continuamente in superficie mediante macchine a vapore.

Nel 1765 l'inglese James Watt introdusse dei perfezionamenti nella macchina a vapore: le nuove macchine, a parità di potenza, consumavano meno carbone e il carbone poteva essere estratto dalle

miniere a costi minori. Non bisogna dimenticare si sta parlando di eventi che precedevano di un secolo la scoperta del petrolio e di un secolo e mezzo la scoperta dei motori a combustione interna..

In pochissimi decenni la richiesta di carbone aumentò in modo incredibile, così come, in una reazione a catena, aumentò la produzione di ferro e acciaio, il numero delle macchine a vapore, il numero delle macchine tessili, la produzione di tessuti di cotone.

Nei paesi in cui furono più rapidi tali mutamenti --- Inghilterra, Francia, Germania, Belgio - aumentò la disponibilità di merci a basso prezzo, la domanda di mano d'opera, aumentò la ricchezza dei proprietari delle fabbriche e delle miniere. Si afferma, nel corso del 1700, la maniera capitalistica di produzione, la nascita di improvvise ricchezze, ma si diffonde anche lo sfruttamento dei lavoratori, nel fondo delle miniere sotterranee, nelle filande, nelle ferriere.

I salari delle fabbriche, pur miserevoli, sono più elevati di quelli ricavabili nelle povere campagne e milioni di persone migrano nelle città industriali, fumose e inquinate, con le fognie che scorrevano in mezzo alle strade. E' una rivoluzione nei costumi, nel modo di vivere, nella struttura delle città, la "rivoluzione industriale", come la chiamò Engels nei primi del 1800. La voce di una nuova classe, la borghesia, propone nuovi diritti che sfoceranno nella rivoluzione americana contro l'Inghilterra e nella Rivoluzione francese.

Si può ben dire che tutto questo non si sarebbe verificato senza il carbone. Negli ultimi anni del 1700 il carbone fa un altro regalo all'umanità: la luce artificiale. I gas che si formano, insieme al coke, durante il riscaldamento del carbone, opportunamente depurati, bruciano con una fiamma luminosa e possono essere distribuiti, mediante tubazioni, nelle strade e nelle case: le lampade alimentate a gas di carbone, a partire dal 1800, sostituiscono le candele e le lampade ad olio nell'illuminazione delle strade delle città, dei teatri e delle aule universitarie e delle case.

Ma il carbone, a partire dal 1800, mostra anche altre importanti potenzialità; da tempo aveva avuto un impiego "chimico" nella trasformazione dei minerali di ferro in ferro e acciaio; con l'aumento delle conoscenze chimiche il carbone si rivela un ingrediente essenziale in molte altre lavorazioni. Dal lavaggio del gas di carbone si ottiene come sottoprodotto una materia catramosa e sono ancora i chimici nei loro laboratori a rivelare che il legno, spalmato con catrame, diventa inattaccabile all'acqua e ai microbi. Il trattamento con catrame delle traversine ferroviarie è essenziale per la diffusione delle ferrovie; se sono trattati con catrame i pali di legno delle reti telegrafiche e telefoniche possono resistere decenni nel terreno e questa apparentemente modesta scoperta permette una rivoluzione nelle comunicazioni a distanza.

Il carbone consente inoltre di "fissare" l'azoto atmosferico trasformandolo in concimi chimici che permettono di aumentare le rese dei campi coltivati, oppure trasformandolo in acido nitrico; questo, reagendo con altre molecole ottenute anch'esse dalla raffinazione del catrame, consente di preparare esplosivi mille volte più potenti della polvere da sparo. Il lungo XIX secolo, con la sua serie infinita di guerre imperialistiche e di indipendenza nazionale, ha bisogno di crescenti quantità di esplosivi ed è ancora il carbone che offre le materie prime per questa corsa.

Agli inizi del sec. XIX la quantità totale estratta si aggirava intorno ai 20 milioni di tonnellate annue, di cui la metà in Gran Bretagna; nel 1850 era già salita a 100 milioni, nel 1870 a 300 milioni. Dall'inizio del '900 gli USA divennero i principali produttori e la produzione mondiale superò il miliardo di tonnellate, per arrivare a 1,4 mld alla vigilia della seconda guerra mondiale. Nel 1960, nonostante la scoperta di altre applicazioni (materie plastiche, fibre sintetiche), il carbone, che aveva dominato per circa tre secoli, viene raggiunto dal petrolio che era stato scoperto da meno di un secolo, attestandosi entrambi al 40% del mercato delle fonti energetiche.

Produzione e consumi attuali

La recessione economica ha generato una diminuzione dei consumi di energia primaria dell' 1,1% a livello mondiale, ottenendo il primo segno negativo dal 1982. Tale declino riguarda principalmente i Paesi OECD, con un calo del 5%, il più alto mai registrato, mentre l'area asiatica registra valori di crescita, guidata dalla Cina con un +8,7%.

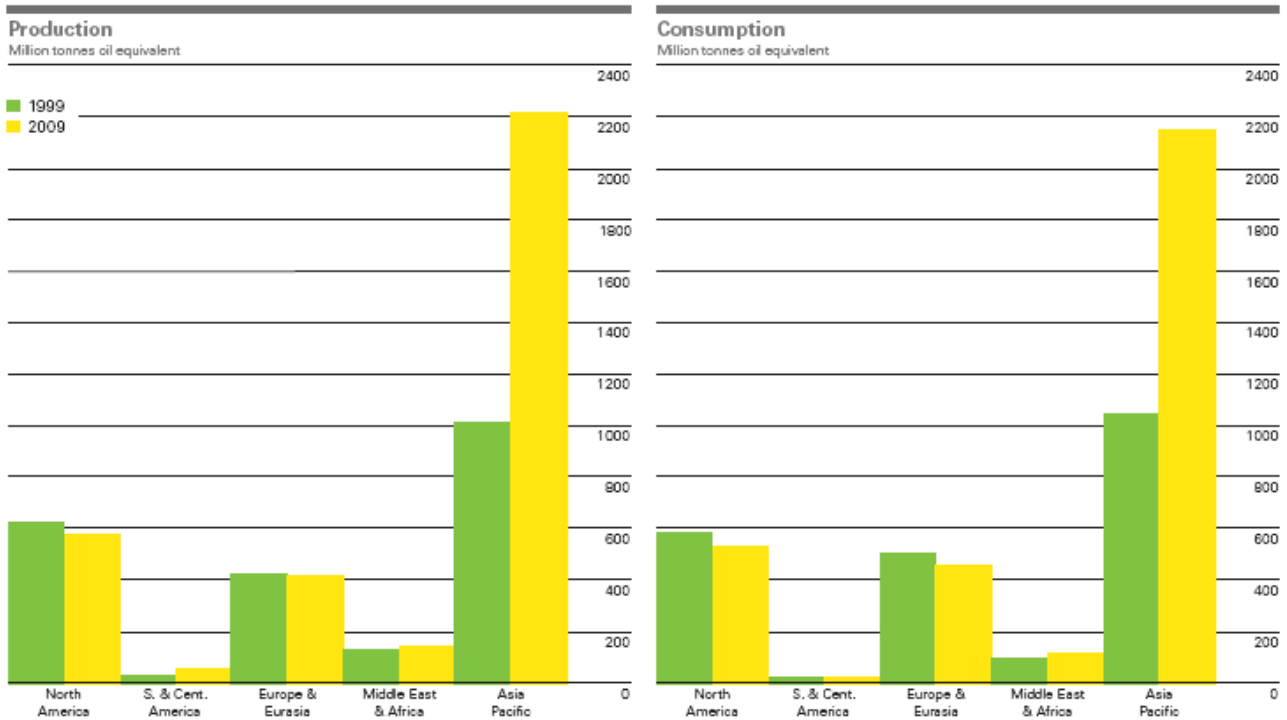


Figura 3.4 – Produzione e consumo di carbone per regione in Mtep – Fonte [4]

Anche gli andamenti delle fonti fossili risulta alquanto diversificato, infatti il petrolio registra una diminuzione di produzione del 2,6%, tornando al di sotto della soglia degli 80 milioni di barili al giorno superata nel 2004; il gas naturale ha riportato a fine 2009 il dato peggiore mai registrato, - 2,1%.

Il consumo globale di carbone è rimasto sostanzialmente invariato nel 2009, interrompendo una crescita importante che durava dal 2000; il sostanziale pareggio è dovuto al segno negativo delle regioni America e Eurasia, -11,5% dovuto alla recessione e alla concorrenza del gas naturale, e al +7,4% dell'Asia, il 95% del quale dovuto alla Cina. Questo andamento si nota confrontando i dati 1999-2009 (figura 2.4). Nello scenario post-crisi sono previsti segni positivi nei consumi di carbone per tutte le regioni, guidati sempre dai Paesi in via di sviluppo.

Produzione

Million tonnes oil equivalent	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2009	Change 2009 over 2008	2009 share of total
US	584.3	570.1	590.3	570.1	553.6	572.4	580.2	595.1	587.7	596.7	539.9	539.9	-9.3%	15.8%
Total North America	627.1	611.6	632.2	609.5	589.9	610.9	618.8	634.5	629.7	637.5	578.1	578.1	-9.1%	17.0%
Colombia	21.3	24.9	28.5	25.7	32.5	34.9	38.4	42.6	45.4	47.8	46.9	46.9	-1.6%	1.4%
Total S. & Cent. America	28.7	33.9	36.8	33.9	39.9	43.0	46.3	50.8	53.6	57.1	52.9	52.9	-7.1%	1.6%
Germany	59.4	56.5	54.1	55.0	54.1	54.7	53.2	50.3	51.5	47.7	44.4	44.4	-6.7%	1.3%
Kazakhstan	30.0	38.5	40.7	37.8	43.3	44.4	44.2	49.1	50.0	56.8	51.8	51.8	-8.6%	1.5%
Poland	77.0	71.3	71.7	71.3	71.4	70.5	68.7	67.0	62.3	60.5	56.4	56.4	-6.6%	1.7%
Russian Federation	112.1	116.0	122.6	117.3	127.1	131.7	139.2	145.1	148.0	153.4	140.7	140.7	-8.1%	4.1%
Ukraine	42.3	42.0	43.5	42.8	41.7	42.2	41.0	41.7	39.9	41.3	38.3	38.3	-7.0%	1.1%
Total Europe & Eurasia	425.3	428.6	438.2	424.6	436.7	438.2	438.2	444.9	446.3	452.6	420.4	420.4	-6.9%	12.3%
Total Middle East	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3%	*
South Africa	125.6	126.6	126.1	124.1	134.1	137.2	137.7	138.0	139.6	142.4	140.9	140.9	-0.7%	4.1%
Total Africa	130.1	130.6	130.1	127.9	137.4	140.8	140.7	140.4	141.9	144.5	143.0	143.0	-0.7%	4.2%
Australia	160.6	166.5	180.2	184.3	189.9	198.5	205.8	210.3	217.2	220.3	228.0	228.0	3.7%	6.7%
China	645.9	656.7	697.6	733.7	868.4	1012.1	1120.0	1205.1	1282.4	1425.6	1552.9	1552.9	9.2%	45.6%
India	124.4	132.2	133.6	138.5	144.4	155.7	162.1	170.2	181.0	195.6	211.5	211.5	8.4%	6.2%
Indonesia	45.3	47.4	56.5	63.6	70.3	81.4	93.9	119.2	133.4	140.8	155.3	155.3	10.6%	4.6%
Total Asia Pacific	1012.6	1041.3	1108.4	1161.0	1316.5	1497.2	1637.3	1764.3	1871.5	2044.2	2213.3	2213.3	8.6%	64.9%
Total World	2224.6	2246.7	2346.5	2357.7	2521.1	2731.0	2882.0	3035.9	3144.0	3336.9	3408.6	3408.6	2.4%	100.0%

Consumo

Million tonnes oil equivalent	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2009	Change 2009 over 2008	2009 share of total
US	544.9	569.0	552.2	552.0	562.5	566.1	574.2	565.7	573.3	564.1	498.0	498.0	-11.5%	15.2%
Total North America	581.4	606.9	593.0	591.1	604.5	603.0	614.9	606.1	614.7	602.1	531.3	531.3	-11.5%	16.2%
Total S. & Cent. America	20.1	20.1	19.0	18.0	19.6	20.5	21.2	21.0	22.6	24.0	22.5	22.5	-6.1%	0.7%
France	14.3	13.9	12.1	12.4	13.3	12.8	13.3	12.1	12.3	11.9	10.1	10.1	-14.8%	0.3%
Germany	80.2	84.9	85.0	84.6	87.2	85.4	82.1	83.5	85.7	80.1	71.0	71.0	-11.1%	2.2%
Italy	11.6	13.0	13.7	14.2	15.3	17.1	17.0	17.2	17.2	16.7	13.4	13.4	-20.0%	0.4%
Kazakhstan	19.8	23.2	22.5	22.8	25.2	26.5	27.2	28.1	30.8	34.0	33.0	33.0	-2.4%	1.0%
Poland	61.0	57.6	58.0	56.7	57.7	57.3	55.7	58.0	57.9	56.0	53.9	53.9	-3.5%	1.6%
Russian Federation	101.0	105.2	102.4	103.0	104.0	99.5	94.2	96.7	93.5	100.4	82.9	82.9	-17.2%	2.5%
Spain	20.5	21.6	19.5	21.9	20.5	21.0	21.2	18.5	20.2	15.6	10.6	10.6	-31.9%	0.3%
Turkey	22.6	25.5	21.8	21.2	21.8	23.0	26.1	28.8	31.0	30.9	27.2	27.2	-11.9%	0.8%
Ukraine	38.5	38.8	39.4	38.3	39.0	39.1	37.5	39.8	39.7	40.3	35.0	35.0	-12.9%	1.1%
United Kingdom	34.3	36.7	38.9	35.7	38.1	36.6	37.4	40.8	38.2	35.5	29.7	29.7	-15.9%	0.9%
Total Europe & Eurasia	504.5	525.6	518.7	518.6	533.9	527.8	513.6	526.8	528.3	516.7	456.4	456.4	-11.4%	13.9%
Total Middle East	6.7	7.3	8.3	8.7	9.0	9.0	9.1	9.1	9.3	9.2	9.2	9.2	0.7%	0.3%
South Africa	82.3	81.9	80.6	83.5	89.3	94.5	91.9	93.8	97.7	102.8	99.4	99.4	-3.0%	3.0%
Total Africa	90.4	90.2	89.8	93.0	97.9	103.8	101.1	102.6	106.0	111.1	107.3	107.3	-3.1%	3.3%
Australia	46.0	46.7	48.2	51.0	49.8	52.7	53.6	55.6	54.2	51.4	50.8	50.8	-0.9%	1.6%
China	656.2	667.4	681.3	713.8	853.1	983.0	1100.5	1215.0	1313.6	1406.1	1537.4	1537.4	9.6%	46.9%
India	135.8	144.2	145.2	151.8	156.8	172.3	184.4	195.4	210.3	230.9	245.8	245.8	6.8%	7.5%
Japan	91.5	98.9	103.0	106.6	112.2	120.8	121.3	119.1	125.3	128.7	108.8	108.8	-15.2%	3.3%
South Korea	38.2	43.0	45.7	49.1	51.1	53.1	54.8	54.8	59.7	66.1	68.6	68.6	4.1%	2.1%
Taiwan	24.8	28.7	30.6	32.7	35.1	36.6	38.1	39.6	41.8	40.2	38.7	38.7	-3.5%	1.2%
Total Asia Pacific	1045.8	1087.4	1120.0	1173.8	1330.2	1499.8	1644.0	1773.6	1903.2	2023.4	2151.6	2151.6	6.6%	65.6%
Total World	2248.9	2337.6	2348.7	2403.1	2595.0	2764.0	2904.0	3039.1	3184.1	3286.4	3278.3	3278.3	*	100.0%

Tabella 3.3 – Produzione e consumo globale di carbone dal 1999 – Fonte [4]

Mercato del carbone

I futures sul carbone vengono scambiati alla borsa americana di New York, nella sezione dedicata alla compravendita di energia, il Nymex. Il prezzo dei futures è espresso in dollari americani per tonnellata, la quantità minima negoziabile (trading unit) è di 1550 tonnellate. Nella schermata dedicata al carbone (figura 2.5) si nota la variazione giornaliera e mensile, inoltre la previsione per i prossimi mesi. In particolare gli andamenti risultano poco movimentati; quelli giornalieri raramente hanno delle variazioni in corso, a differenza degli indici del petrolio che subiscono modifiche ogni minuto. Inoltre, per motivi speculativi, le previsioni dei futures petroliferi arrivano fino a Dicembre del 2011.

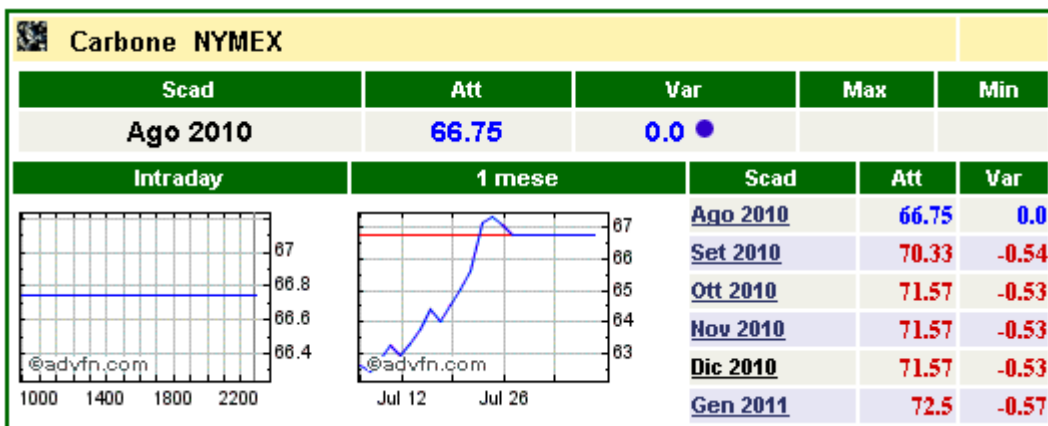


Figura 3.5 – Futures carbone sul mercato

All'interno del mercato dei futures si distinguono diversi indici, a seconda della qualità e della provenienza del carbone. In particolare il Northwest Europe market price presenta prezzi alti a causa delle difficoltà di estrazione, il US Central Appalachian valori più bassi in quanto può contare su vaste riserve, mentre i prezzi di importazione Japan coking e Japan steam rappresentano rispettivamente carbone ad alto PCI (antracite, bituminoso) e gli altri tipi di carbone di qualità inferiore.

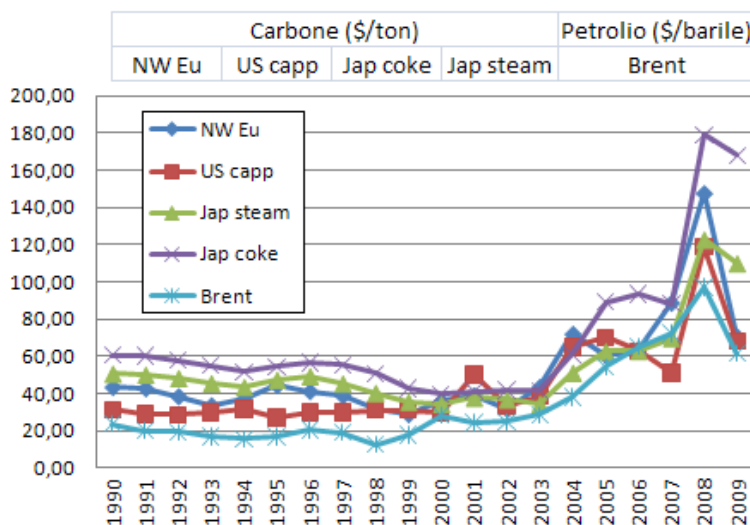


Figura 3.6 – Principali indici sul mercato e andamento negli ultimi anni – Fonte [4]

L'andamento del prezzo del carbone negli ultimi venti anni dimostra una grande affinità con il prezzo del petrolio, infatti tutti gli indici presentano un andamento stazionario fino alla crescita vertiginosa culminata con il picco nel 2008, e in seguito una diminuzione nell'anno successivo. Nel grafico successivo è da notare che il carbone è espresso in tonnellate, mentre il carbone in barili; il confronto tra i prezzi vale quindi in termini relativi, non assoluti.

Origini e classificazione del carbone

Il carbone trae la sua origine dalla vegetazione esistente sulla Terra nel lasso di tempo a cavallo tra il periodo Carbonifero (tra 360 e 286 milioni di anni fa) e il periodo Terziario (tra 65 e 1,8 milioni di anni fa), quando vaste aree ricoperte da foreste subirono un rapido processo di sprofondamento, cosicché la vegetazione si ritrovò improvvisamente in un ambiente sotterraneo ricco di acqua e privo di ossigeno [2].

Il processo di trasformazione della vegetazione nell'attuale carbone viene convenzionalmente suddiviso in due fasi principali: una fase biochimica e una fase geochimica. Nella prima il materiale organico venne trasformato dapprima in torba con processi microbiologici avvenuti alle normali condizioni di pressione e temperatura e, successivamente, a seguito di ulteriori sprofondamenti, in lignite. Durante la fase geochimica la stessa lignite, morfologicamente e chimicamente disomogenea, si trasformò in carbone bituminoso a una profondità di circa 5000 metri e con temperature dell'ordine di 150 °C. Si ritiene che la grafite presente nell'attuale carbone sia proprio il prodotto finale di tali trasformazioni.

La classificazione ASTM

Il carbone giunto fino ai giorni nostri è una roccia sedimentaria composta prevalentemente da sostanze organiche, minerali e acqua. Può essere classificato in base a varie caratteristiche, tra le quali rivestono particolare importanza la composizione e le proprietà chimiche, fisiche e meccaniche. Al giorno d'oggi non esiste un sistema di classificazione universalmente adottato, ma una vasta gamma di nomenclature utilizzate in vari Paesi. Il sistema maggiormente diffuso è comunque quello sviluppato dall'ASTM (American Society for Testing and Materials), che suddivide i carboni in quattro grandi classi: ligniti, carboni sub-bituminosi, bituminosi e antraciti. Ciascuna classe viene poi divisa in sottoclassi, a seconda del contenuto di elementi volatili e del potere calorifico (tabella 1.4). Già da vari anni l'ISO è impegnata nello sviluppo di sistemi di classificazione del carbone da diffondere a livello internazionale.

A prescindere dal sistema di classificazione adottato, una proprietà fondamentale nella caratterizzazione del carbone è il rango; questo indica lo stadio raggiunto dal carbone nel corso del processo di formazione, in altre parole rappresenta il suo grado di maturità geologica. Esistono opinioni divergenti riguardo al parametro che lo dovrebbe rappresentare, ma in generale si può porre in relazione con altri parametri quali il contenuto di elementi volatili, di carbonio fisso, di umidità e di ossigeno [2].

	Gruppo	Abb.	Proprietà (su base secca e senza minerali)						Caratter. di agglomeraz.
			Carbonio fisso [%]		Volatili [%]		Pot. Calorif. [MJ/kg]		
			≥	<	>	≤	≥	<	
Antraciti	1 <i>meta-anthracite</i>	ma	98			2			Non agglomeranti
	2 <i>anthracite</i>	an	92	98	2	8			
	3 <i>semi-anthracite</i>	sa	86	92	8	14			
Carboni bituminosi	1 <i>low volatile bituminous coal</i>	lvb	78	86	14	22			comunemente agglomeranti
	2 <i>medium volatile bituminous coal</i>	mvb	69	78	22	31			
	3 <i>high volatile A bituminous coal</i>	hvAb		69	31		32,56		
	4 <i>high volatile B bituminous coal</i>	hvBb					30,24	32,56	
	5 <i>high volatile C bituminous coal</i>	hvCb					26,75	30,24	agglomeranti
						24,42	26,75		
Carboni sub-bituminosi	1 <i>subbituminous A coal</i>	subA					24,42	26,75	non agglomeranti
	2 <i>subbituminous B coal</i>	subB					22,10	24,42	
	3 <i>subbituminous C coal</i>	subC					19,31	22,10	
Ligniti	1 <i>lignite A</i>	ligA					14,65	19,31	
	2 <i>lignite B</i>	ligB						14,65	

Tabella 3.4 - Classificazione ASTM dei carboni (Carpenter, 1988)

Composizione e proprietà del carbone

La caratterizzazione del carbone avviene mediante tre differenti analisi chimiche:

- analisi immediata, tramite la quale si determinano i contenuti di umidità, elementi volatili, ceneri e carbonio fisso;

- analisi elementare, che quantifica la presenza dei singoli elementi chimici nella frazione organica del carbone (in particolare carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno);
- analisi delle ceneri, che fornisce la composizione elementare delle stesse.

I risultati di tutte le analisi effettuate vengono riportati con riferimento a differenti basi di valutazione, tra le quali quelle maggiormente impiegate nei sistemi di classificazione sono le seguenti [2]:

base secca (dry basis), con i dati riferiti al carbone totalmente privo di umidità;

base secca e senza ceneri (dry ash-free basis), riferiti a carbone privo di ceneri e umidità;

base secca e senza minerali (dry mineral matter-free), riferiti al carbone privo di ceneri, di umidità e di elementi minerali, con riferimento alla sola frazione organica;

base umida e senza ceneri (moist ash-free), privo di ceneri con umidità;

base umida e senza minerali (moist mineral matter-free) riferito a frazione organica più umidità.

Analisi immediata

L'analisi immediata rappresenta il più utilizzato tra i metodi di valutazione delle caratteristiche di un carbone, grazie principalmente alla semplicità della strumentazione necessaria (bilancia termo gravimetrica). Tale analisi è orientata principalmente alla valutazione del contenuto di umidità, di elementi volatili, di ceneri e di carbonio fisso.

L'umidità di un carbone è particolarmente importante, in quanto influenza notevolmente il potere calorifico e altri parametri. Generalmente si valuta l'umidità totale, somma dell'umidità superficiale e dell'umidità inerente; la prima è dovuta al sottile strato d'acqua ritenuto sulla superficie del carbone, mentre la seconda rappresenta l'acqua presente al suo interno, in particolare nei capillari e nei pori. L'umidità totale non tiene comunque conto dell'acqua di decomposizione (quella combinata chimicamente con i composti organici) e dell'acqua di idratazione (associata ai composti minerali del carbone). L'umidità del carbone è spesso adottata come parametro caratterizzante il rango; si è osservato che, all'aumentare dell'età si ha una riduzione del contenuto d'acqua, dovuto alla diminuzione della porosità. L'umidità del carbone, inoltre, condiziona notevolmente le operazioni di preparazione dello stesso.

Il contenuto di elementi volatili è impiegato in gran parte dei sistemi di classificazione ed è anch'esso utilizzabile per caratterizzare il rango (in particolare diminuisce all'aumentare del rango). Esso è definito come somma dei contenuti di idrogeno, ossidi di carbonio, metano, vapor d'acqua e altri idrocarburi a bassa massa molecolare, sostanze che tendono a separarsi quando il carbone viene opportunamente riscaldato. La presenza di elementi volatili è inoltre legata al contenuto di carbonio fisso e alla reattività del carbone.

Le ceneri non sono altro che il residuo della combustione completa dei composti organici e della decomposizione dei composti minerali presenti nel carbone; il contenuto di ceneri fornisce pertanto una misura della quantità di materiale inerte in esso contenuto.

Il carbonio fisso rappresenta, infine, il residuo solido ottenuto asportando dal carbone gli elementi volatili e le ceneri. Poiché esso deriva dalla decomposizione della frazione organica, contiene spesso apprezzabili quantità di azoto, zolfo, idrogeno e ossigeno. La determinazione del carbonio fisso non viene effettuata in maniera diretta, ma come differenza tra la massa originaria del carbone grezzo e la massa complessiva degli altri componenti precedentemente misurati. Tale parametro, che aumenta all'aumentare della maturità geologica del carbone, viene generalmente utilizzato nella classificazione ASTM per la determinazione del rango. Esso, inoltre, è estremamente importante nell'ambito dei processi di gassificazione, in quanto condiziona la produzione di char e il consumo di ossigeno.

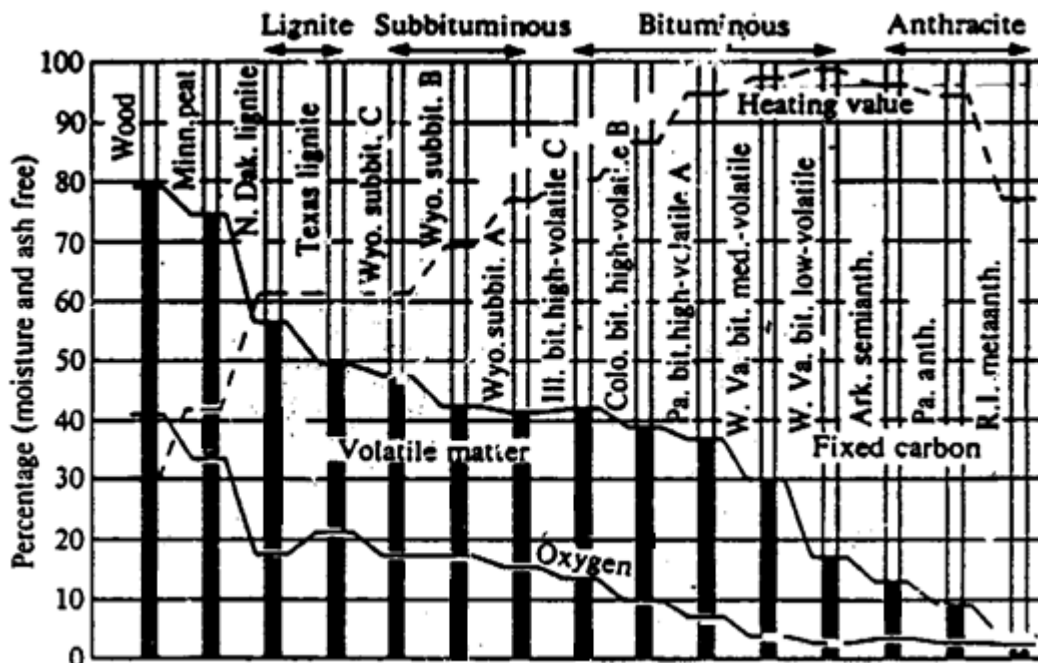


Figura 3.7 - Analisi immediata in funzione della classificazione ASTM - Fonte [7]

Analisi elementare

L'analisi elementare di un carbone consente di valutarne in dettaglio la frazione organica, ovvero, oltre al contenuto di ceneri e umidità, le percentuali di carbonio, idrogeno, zolfo e ossigeno.

Il contenuto di carbonio condiziona in potere calorifico e, nell'ambito della gassificazione, fornisce indicazioni in merito alla quantità di syngas ottenibile. L'idrogeno, che diminuisce all'aumentare della maturità geologica del carbone, influenza notevolmente il potere calorifico e, nella gassificazione, la composizione del syngas prodotto. L'azoto si trova prevalentemente legato con i composti organici; conoscerne il contenuto è importante per poter limitare le emissioni di NOx. Lo zolfo si trova nel carbone sotto due differenti forme: zolfo organico, incorporato nelle molecole degli idrocarburi complessi che formano la struttura del carbone stesso, e zolfo contenuto nel materiale inorganico, sotto forma di solfuri e solfati; il contenuto di zolfo, indipendente dall'età del carbone, è di fondamentale importanza nel controllo delle emissioni inquinanti, tanto da essere considerato un indice di qualità al pari del potere calorifico. Nei processi di combustione lo zolfo si ossida formando SOx, mentre nella gassificazione si ritrova nel syngas in forma ridotta (H2S); in entrambi i casi va rimosso in quanto pericoloso. Per quanto riguarda l'ossigeno, infine, si osserva

che all’aumentare del contenuto dello stesso aumenta la reattività del carbone; inoltre ne influenza l’idrofilicità, per cui risulta determinante nei processi di combustione o gassificazione alimentati a slurry.

Analisi delle ceneri

Oltre alla quantità di ceneri contenute nel carbone, risulta interessante conoscerne la composizione. Essa infatti influenza vari parametri, tra cui la temperatura di combustione, la scelta dei materiali di cui è rivestita la caldaia e i fenomeni di deterioramento degli scambiatori di calore. Le ceneri sono composte prevalentemente da alluminosilicati e da ossidi derivanti dagli elementi minerali, tra cui CaO, MgO, Fe₂O₃ etc. Le temperature di fusione di tali composti sono molto diverse tra loro, per cui la temperatura di fusione globale delle ceneri è legata al rapporto reciproco tra i diversi composti.

Altre proprietà dei carboni

Per una caratterizzazione completa dei carboni, oltre alle analisi precedentemente elencate, è necessario valutare altri parametri; tra questi assumono particolare interesse la densità apparente, la distribuzione granulometrica, la macinabilità, il potere calorifico e la tendenza all’agglomerazione.

Normativa sulle emissioni

Gli impianti termoelettrici a carbone, essendo causa di emissioni e inquinamento atmosferico, sono soggetti a normativa e controlli molto rigidi. I valori limite di emissioni per l’impianto studiato in questo lavoro di tesi si trovano nel DL 152/2006, allegato II parte 5 nella “sezione grandi impianti di combustione”, nella categoria degli impianti nuovi (più recenti del 2006) e di grande taglia (superiori a 50 MW) [8].

Prima di riportare le tabelle con i valori limite, è necessario precisare che i numeri riportati dalla norma valgono solo sotto determinate condizioni, ovvero “i valori limite di emissione e il tenore volumetrico dell’ossigeno di riferimento si riferiscono al volume di effluente gassoso rapportato alle condizioni normali, previa detrazione del tenore volumetrico di vapore acqueo”. Per avere un confronto rigoroso tra le emissioni misurate e quelle riportate nella norma si deve passare dalle condizioni reali alle condizioni di riferimento, tramite opportune normalizzazioni. Se la concentrazione di un inquinante in aria è espressa in parti per milione (ppm, ovvero volume/volume) bisogna normalizzare l’umidità e l’ossigeno, in modo da avere il giusto grado di diluizione dei fumi; se la concentrazione è espressa in massa-sostanza/volume-fumo, allora oltre al vapore acqueo e all’ossigeno bisogna normalizzare anche temperatura e pressione, in quanto ne risulta dipendente, e riportare tutto a condizioni standard come stabilito dalla norma [8].

Le normalizzazioni di pressione e temperatura si fanno con una semplice proporzione tra la situazione del caso reale e quella normale di riferimento (0 °C, 1 atm), per normalizzare l’umidità si deve usare la formula [9]

$$C_n = C / (1 - U/100) \quad \text{dove} \quad U = (V_{\text{totale}} - V_{\text{secco}}) / V_{\text{totale}} \cdot 100$$

per cui risulta che nel fumo secco le concentrazioni di inquinanti sono sempre maggiori.

Per la normalizzazione dell’ossigeno la formula da utilizzare è :

$$C_n = C \cdot (21 - O_{2r}) / (21 - O_2)$$

dove C e O₂ sono rispettivamente concentrazione dell'inquinante e dell'ossigeno misurati nel fumo secco e O_{2r} è il valore di riferimento da immettere; tale valore dipende dal tipo di combustione (si sceglie di solito un valore vicino ai livelli medi effettivi):

3% per le centrali termoelettriche alimentate a combustibile liquido o gassoso

6% per le centrali termoelettriche alimentate a carbone

15% per le centrali termoelettriche alimentate a metano

11 % per gli inceneritori di rifiuti.

La norma specifica inoltre che a partire dall'entrata in vigore del decreto, negli impianti di potenza termica nominale pari o superiore a 300 MW le misurazioni delle concentrazioni di biossido di zolfo, ossidi di azoto e polveri nell'effluente gassoso, devono essere effettuate in continuo. Inoltre i criteri di conformità ai valori limite sono più complessi del semplice confronto tra il valore istantaneo misurato e il valore tabellato; infatti "in caso di misurazioni continue, i valori limite di emissione indicati si considerano rispettati se la valutazione dei risultati evidenzia che, nelle ore di normale funzionamento, durante un anno civile:

- nessun valore medio mensile supera i pertinenti valori limite di emissione;
- il 97% di tutte le medie di 48 ore non supera il 110% dei valori limite di emissione previsti per il biossido di zolfo e le polveri, ed il 95% di tutte le medie di 48 ore non supera il 110% dei valori limite di emissione previsti per gli ossidi di azoto".

Si riporta quindi la tabella dei limiti di emissione previsti per impianti nuovi e funzionanti con combustibili solidi (tenore di ossigeno di riferimento 6%):

[mg/Nm ³]	Categoria	Valore limite
SO ₂	P > 500	200
NO _x	P > 300	200
Polveri	P > 100	30
Cd + Hg + Tl	P > 100	0,1
CO	P > 50	250
H ₂ S	P > 50	5
NH ₃ + HCl	P > 50	100

Tabella 3.5 – Limiti emissioni di riferimento- Fonte [8]

Nella norma i limiti di emissioni variano a seconda della taglia dell'impianto, quantificata attraverso il valore P che compare nella tabella 1.5, questa rappresenta la potenza termica nominale in MW dell'impianto. Nel nostro caso, date le dimensioni degli impianti studiati, si fa sempre riferimento alla categoria più alta.

4. IMPIEGO DEL CARBONE NEL SETTORE ENERGETICO

Sullo scenario energetico mondiale ormai da diverso tempo si parla di un utilizzo pulito del carbone in riferimento ad una serie di tecnologie dall' acronimo Clean Coal Technologies, ovvero quelle tecnologie che consentono di estrarre, trattare e utilizzare (in particolare per la generazione elettrica) il carbone in maniera efficiente e con emissioni limitate [10].

Le principali tipologie d impianto che rientrano di tipo Clean Coal sono le seguenti:

- a) impianti termoelettrici supercritici (SC) e ultra supercritici (USC);
- b) impianti a letto fluido AFBC e PFBC;
- c) impianti IGCC (Integrated Gasification Combined Cycles);
- d) impianti a oxy-combustione;
- e) impianti di gassificazione del carbone con separazione e stoccaggio definitivo della CO₂, cioè impianti zero emission.

Nella sostanza tali cicli prevedono l'utilizzo diretto del carbone in impianti a cicli termodinamici ad alto rendimento, o la gassificazione dello stesso, e l'utilizzo del syngas prodotto come vettore energetico.

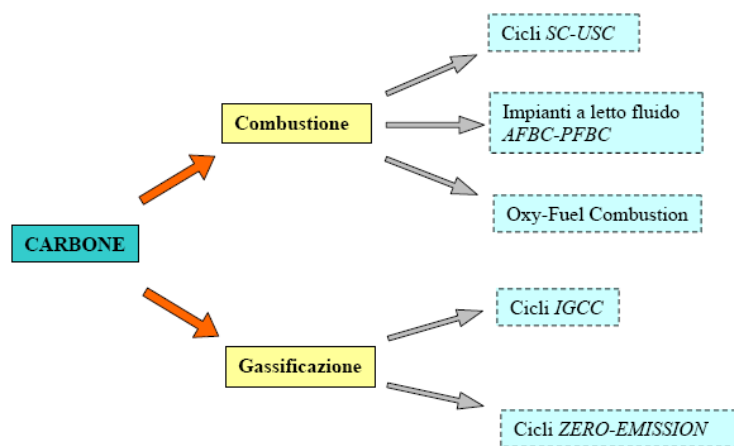


Figura 3.1 – Tipologie di CCT – Fonte [3]

Impianti di combustione del carbone

Al giorno d'oggi, nei Paesi dell'Unione Europea, la generazione elettrica da combustibili fossili solidi rappresenta il 37,9% della produzione totale. La tecnologia di conversione più utilizzata è rappresentata dai tradizionali impianti a vapore alimentati con polverino di carbone, con oltre un

migliaia di impianti funzionanti su scala globale. Per quanto riguarda le emissioni di inquinanti la situazione è la seguente : per gli ossidi di zolfo i sistemi di rimozione attualmente utilizzati sono caratterizzati da efficienze sufficientemente elevate per rientrare nei limiti normativi, ma anche da costi piuttosto alti; degli ossidi di azoto viene invece limitata la formazione, mediante l'utilizzo di opportuni bruciatori e l'adozione di particolari accorgimenti per limitare le temperature in fase di combustione; la produzione di CO₂ è infine strettamente legata all'efficienza dell'impianto, infatti processi poco efficienti necessitano, a parità di energia prodotta, di portate di combustibile maggiore.

La scelta della strategia di riduzione delle emissioni specifiche dipende in larga misura dalle caratteristiche del sistema di generazione esistente, dai prezzi dei combustibili e delle tecnologie disponibili.

L'approccio alla riduzione delle emissioni di CO₂ prodotta da impianti di generazione di energia elettrica alimentati con combustibili fossili non può che essere di tipo integrato, potendo contare su due tipologie di intervento date dall'aumento dell'efficienza di conversione e soprattutto – in una prospettiva temporale più ampia – dal ricorso alle tecnologie CCS con cattura e confinamento di parte o di tutta la CO₂ prodotta.

La UE ritiene che con un impegno continuo e definendo condizioni di mercato che rispecchino vincoli chiari e ambiziosi in termini di emissioni di carbonio, si potranno rendere praticabili sotto il profilo commerciale le tecnologie del carbone sostenibile nel giro di 10-15 anni [11]. Ciò richiederà però coraggiosi investimenti industriali per finanziare una serie di impianti di dimostrazione, all'interno e all'esterno dell'UE, e iniziative politiche connesse per un periodo relativamente prolungato, da adesso fino al 2020 e forse anche oltre. Anche quando tali progetti saranno in corso, serviranno comunque altre attività di ricerca e sviluppo che dovranno essere realizzate in parallelo durante tutta la fase di dimostrazione.

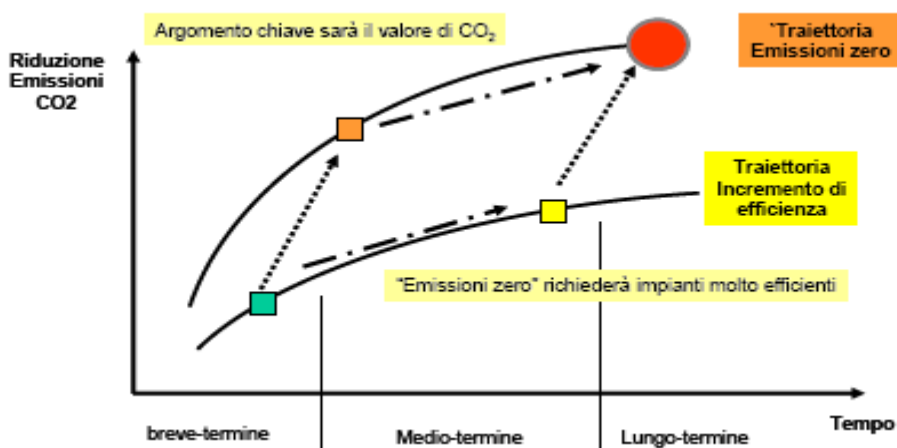


Figura 3.2 – Prospettive di riduzione di emissioni da impianti tradizionali – Fonte [11]

La modernizzazione del parco di centrali a carbone attualmente operative nell'UE è un altro passo tempestivo per la diffusione dei combustibili fossili sostenibili in Europa. In base alle stime disponibili, più di un terzo della capacità a carbone esistente dovrebbe giungere al termine del ciclo di vita tecnico nei prossimi 10-15 anni. In Italia si è concretizzata una ipotesi simile, consistente nella proposta di sostituire vecchie centrali a olio combustibile con nuove centrali a carbone.

Se per la sostituzione degli impianti esistenti (e per gli impianti nuovi) si investe nelle migliori tecnologie di conversione disponibili e in quelle più efficienti sotto il profilo energetico, è già possibile ottenere una prima riduzione delle emissioni di CO₂ prodotte dagli impianti di generazione dell'elettricità a carbone pari al 20% entro il 2020.

Tale concetto è evidenziato in modo qualitativo nel grafico seguente, dove vengono riportate due “traiettorie” alternative per attuare la riduzione delle emissioni di carbonio nell’ambiente, ossia quella dell’incremento dell’efficienza e quella dell’applicazione delle tecnologie CCS:

Il grafico mostra due diversi percorsi corrispondenti ad altrettante strategie per arrivare all’obiettivo finale :

- la prima (curva superiore) è quella di applicare subito le tecnologie CCS; è essenziale lavorare per diminuire i costi, le penalizzazioni in termini di rendimento e migliorarne l’affidabilità e le prestazioni;
- la seconda è quella di agire sull’aumento dell’efficienza degli impianti, migliorando nel contempo le tecnologie CCS. La convenienza di una scelta rispetto ad un'altra dipenderà soprattutto dal bilancio tra i costi di impianto e di esercizio per applicare subito le CCS e i costi associati all'emissione della CO₂ nell’ambiente, questi ultimi determinati sostanzialmente dal valore dell’Emission Trading (ET): se il valore dell’ET si manterrà basso, altrettanto basso potrebbe essere l’incentivo a seguire il primo percorso a favore del secondo e viceversa.

La strada più immediata verso la produzione “zero emission” di energia consiste nel puntare all’aumento di efficienza degli impianti termoelettrici, per diminuire la quantità di combustibile utilizzato. Le tecnologie impiantistiche attuali hanno un diverso grado di maturità ed hanno avuto nel recente passato una continua evoluzione verso prestazioni energetiche via via migliorate. L’esperienza dell’evoluzione nel tempo e i limiti tecnologici fanno prevedere che la tendenza ad una lenta ma continua evoluzione verso efficienze più elevate continuerà anche nel prossimo futuro.

Vediamo in dettaglio quali sono le tipologie attuali di conversione di carbone per combustione ad alta efficienza:

Impianti a vapore avanzati

Gli impianti a vapore avanzati operano con vapore surriscaldato caratterizzato da valori di pressione e temperatura superiori a quelli relativi al punto critico dell’acqua (221,287 bar e 647,3 K oppure 374,15 °C). Le prime applicazioni di tali sistemi risalgono ai primi anni '60 e operavano con pressioni leggermente superiori al valore critico. Successivamente la tecnologia supercritica fu gradualmente abbandonata a causa di problemi tecnici ed economici per tornare ai subcritici, caratterizzati da efficienze minori ma da costi inferiori e da una tecnologia consolidata. Il problema principale che si presentava era la corrosione dei tubi sul lato fumi, dovuta alla fusione dei sali del vanadio; questi aderiscono alle pareti del generatore di vapore formando ossidi molto aggressivi.

Negli ultimi due decenni, invece, la sempre più pressante necessità di ridurre le emissioni e i notevoli sviluppi nel campo dei materiali, hanno consentito il superamento dei limiti, con pressioni e temperature decisamente superiori a quelle adottate negli impianti convenzionali.

Cycle	Conv.SubCrit.	Conv.SuperCrit	Adv. SuperCrit.	UltraSuperCrit.
Steam Press.	170 bar	250 bar	300 bar	350 bar
Steam Temp.	540°C	540°C	600°C	650°C
Reheat Temp.	540°C	540°C	610°C	650°C
No. of Reheat	Single	Single	Single or Double	Single or Double
FW Temp.	250°C	290°C	310°C	350°C
Net Efficiency	39%	42%	47%	50%

Tabella 3.1 – Parametri funzionali degli impianti convenzionali e avanzati a carbone – Fonte [12]

L'obiettivo prefissato per il prossimo futuro è quello di raggiungere efficienze di conversione dell'ordine del 50%, utilizzando leghe a base di nichel e cromo (materiali austenitici) per la realizzazione dei componenti soggetti alle temperature maggiori, che verrebbero incrementate fino a 700°C. Per raggiungere tale obiettivo esistono a livello mondiale diversi progetti ambiziosi. Un esempio in questo senso è fornito dal progetto AD700 (Advanced 700°C Pulverized Coal-Fired Power Plant) al quale prendono parte numerose aziende europee ed a cui partecipano anche ENEA (nel campo dei materiali) e CESI RICERCA con l'obiettivo di incrementare la temperatura massima del ciclo fino a 700°C e la pressione a 375 bar, ed un aumento dell'efficienza fino al 50÷55% su taglia commerciale compresa tra 400 e 1000 MWe [11].

L'aumento del rendimento di impianto all'aumentare delle condizioni termodinamiche è dovuto essenzialmente al fatto che il calore ottenuto dalla combustione del carbone viene fornito al fluido di processo a una temperatura mediamente superiore, con conseguente aumento della qualità del calore stesso e quindi aumento dell'efficienza di trasformazione in energia primaria (secondo principio della termodinamica).

Ci si concentrerà in seguito sulla categoria degli impianti supercritici, sia perché costituisce la tecnologia attualmente più richiesta in termini di impianti realizzati o in fase di costruzione, sia perché ne fa parte l'impianto studiato e modellizzato nel presente lavoro di tesi, con lo scopo di accertare la fattibilità di una cattura di anidride carbonica post-combustione, e in seguito di confrontare tale impianto con un IGCC di stessa taglia operante con e senza cattura pre-combustione.

Lo schema generale di un impianto supercritico è riportato in figura 2.3. L'unica differenza visibile rispetto a uno schema subcritico sta nella caldaia, che non prevede la sezione di vaporizzazione e inoltre ha una diversa disposizione per RH e SH, che, dovendo raggiungere temperature maggiori, devono intercettare il fumo in zone più vicine alla combustione. Una differenza non visibile nello schema sta nei materiali, che, nella zona di scambio termico più calda, devono essere più resistenti a picchi di temperatura, sollecitazioni termiche e pressioni superiori a 200 bar.

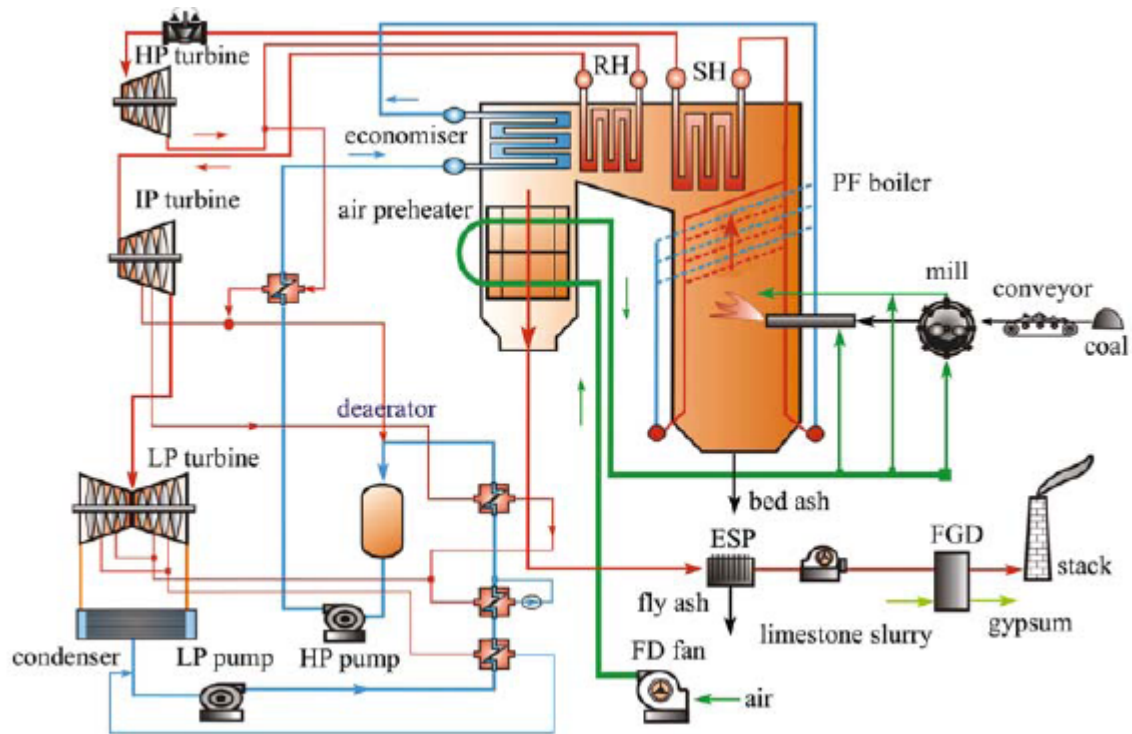


Figura 3.3 – Diagramma schematico di un impianto SC senza cattura di CO₂ – Fonte [3]

Nella parte sinistra dello schema è rappresentato il lato vapore nelle varie fasi termiche e meccaniche, nel lato destro c'è il lato fumo; questo, dopo aver ceduto calore all'acqua e preriscaldato l'aria, deve essere sottoposto a ciclo catalitico per la rimozione degli ossidi di azoto (assente nello schema), depolverato attraverso meccanismi di separazione (in figura l'elettroprecipitatore ESP) e desolfurato, solitamente mediante il processo che consente di ottenere gesso dalla reazione tra calcare e ossidi di zolfo. Tutte queste sezioni saranno meglio illustrate in seguito, anche attraverso i modelli ottenuti.

Feature		Range
Thermal efficiency		
Steam cycle efficiency	%	43.57 – 52.13
Net efficiency	%HHV	32.39 – 43.19
Coal consumption	kg/s	30.01 – 56.38
Combustion zone temperature	°C	1697 – 1940
Preheated air temperature	°C	300 – 350
Excess air	%	14 – 15
Boiler efficiency	%	92 – 94
CO ₂ emission rate	kg/MWh	747.1 – 975.1
SO ₂ emission rate	tonne/hr	0.34 – 0.54
%Flue gas composition		
O ₂	mole%	2.63 – 3.36
CO ₂	mole%	14.25 – 14.84
H ₂ O	mole%	6.02 – 6.27
N ₂	mole%	75.73 – 75.86
SO ₂ , NO and others	mole%	0.51 – 0.53

Tabella 3.2 - Caratteristiche tecniche, range per impianti SC

Impianti a letto fluido

La combustione in letto fluido consiste nel bruciare il carbone ridotto in pezzatura ridottissima (diametri di pochi millimetri) all'interno di un letto reso fluido dall'aria comburente. Il letto di particelle solide contiene, oltre al carbone, un materiale inerte (di solito sabbia silicea) che favorisce l'uniformità del letto stesso, e calcare, il quale da luogo a fenomeni di calcinazione che liberano CaO in grado di reagire con lo zolfo formando gesso. Si può giungere a catturare circa il 90% dello zolfo contenuto nel carbone se si opera con eccessi di calcare, anche se i sistemi di abbattimento delle polveri dovranno essere più sofisticati, a causa del trascinamento delle particelle, tanto maggiore quanto più è elevata la velocità di immissione del comburente. Le condizioni di mescolamento e di uniformità della temperatura nel letto risultano decisamente ottimizzate, il che genera un aumento nell'efficienza della combustione stessa. E possibile pensare, in tal modo, all'utilizzo di combustibili solidi difficili da bruciare come le ligniti e i Rifiuti Soldi Urbani.

AFBC (Atmospheric Fluidized Bed Combustion). In questi processi il carbone, insieme con una certa quantità di calcare, viene finemente macinato e immesso all'interno del letto fluido.

Quest'ultimo è costituito da una miscela di polverino di carbone, ceneri ed un materiale inerte (sabbia silicea) ed è mantenuto fluido da getti d'aria comburente, opportunamente insufflata.

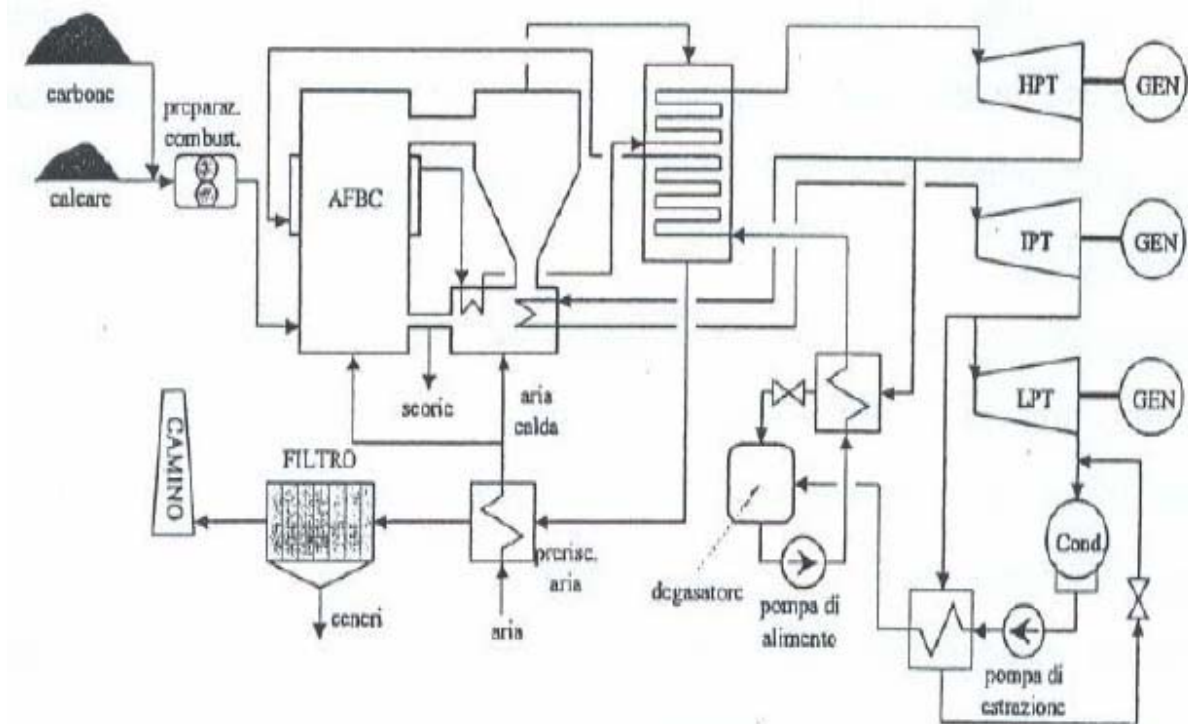


Figura 3.4 - Schema generale impianto AFBC – Fonte [7]

Le piccole dimensioni e il continuo moto turbolento delle particelle di carbone all'interno del letto favoriscono una rapida ed efficiente combustione con temperature relativamente basse, dell'ordine degli 800-900°C. Proprio le basse temperature limitano la formazione, in fase di combustione, degli NOx termici, mentre la conversione dell'azoto organico nel carbone è compresa tra il 5 e il 20%. Inoltre, per tali valori della temperatura, il calcare presente nel letto dà origine a reazioni di calcinazione:



la seconda reazione porta alla formazione di uno strato molto compatto di solfato, che da una parte impedisce la diffusione dell'SO2 all'interno della particella (i consumi di calcare risultano quindi sono superiori a quelli previsti dalla stechiometria della reazione), d'altra parte favorisce la rimozione insieme alle ceneri allo stato secco, in corrispondenza del fondo del reattore. Durante la combustione il calore prodotto viene trasferito al ciclo a vapore per mezzo di fasci tubieri interni allo stesso fluido e convertito in energia elettrica mediante cicli convenzionali.

Si può introdurre, all'interno di questa categoria di combustori, una ulteriore suddivisione, ottenendo processi "bollenti" (ABFBC) e "circolanti" (ACFBC). Il sistema a fluido bollente è stato il primo ad essere utilizzato per bruciare combustibili solidi a bassa temperatura con contemporaneo adsorbimento dell'anidride solforosa. In questo il flusso d'aria, a velocità relativamente bassa, è regolato in maniera tale che il letto si mantenga compatto e che le reazioni e gli scambi di calore abbiano luogo all'interno dello stesso letto o in prossimità di esso. Quando una maggiore quantità di aria per unità di superficie trasversale è fornita al letto le velocità lineari del fluido crescono e un

flusso considerevole di materiale viene trasportato lontano dalla zona più densa del letto. La sospensione di particelle occupa tutto il volume della camera di combustione con una densità di particelle che diminuisce verso l'alto; si dice che il letto in queste condizioni fluidodinamiche è posto in circolazione. Le particelle trasportate dal gas escono dal combustore e vengono separate in un ciclone o un sistema analogo. Dal separatore le particelle sono reintrodotte nella parte inferiore del reattore in modo che il letto inferiore sia mantenuto costante dalla recircolazione esterna. L'elevata velocità delle particelle solide comporta, rispetto agli impianti bollenti, una maggiore efficienza di conversione una migliore rimozione dei composti solforati, ma dà anche luogo a problemi di erosione, con la necessità di adottare accorgimenti che aumentano leggermente i costi di impianto. Due ulteriori vantaggi del sistema circolante è la diminuzione degli NOx per effetto della combustione parzializzata e una maggiore flessibilità di impianto. Anche in questo caso l'energia termica viene estratta con fasci tubieri e sfruttata per la generazione elettrica di tipo convenzionale. Sono riportati in figura i reattori ABFBC e ACFBC e in tabella i parametri caratteristici dei due processi:

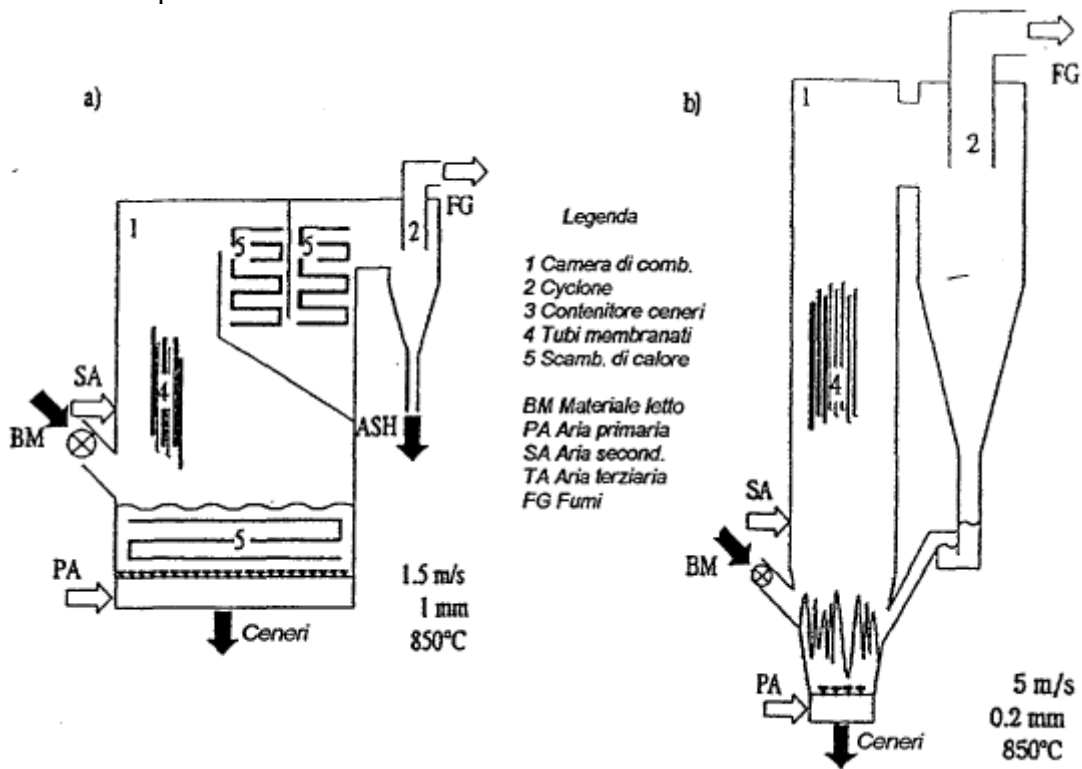
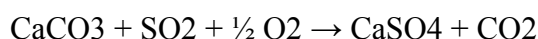


Figura 3.5. - Schemi sistemi a letto fluidizzato atmosferico a) ABFBC; b) ACFBC – Fonte [7]

PFBC (Pressurized Fluidized Bed Combustion), è uno dei metodi più efficienti per bruciare combustibili solidi, sia carbone che altri con potere calorifici bassi, con ampio spettro di caratteristiche e composizioni e rispettando i più stringenti limiti ambientali. Riunisce infatti alcuni dei punti di forza che sono separatamente presenti in vari impianti di produzione di energia quali l'alta efficienza dei cicli combinati e la combustione a letto fluido. Inoltre aumenta l'effetto di desolforazione durante la combustione tramite la pressurizzazione del letto, creata dal compressore legato alla turbina a gas, che permette di eliminare la maggior parte del processo di calcinazione dell'adsorbente (calcare), in virtù delle diverse pressioni parziali rispetto alla semplice combustione atmosferica. In particolare l'elevata pressione parziale di CO2 presente nell'atmosfera del letto impedisce la calcinazione del calcare e la reazione avviene direttamente :



le ceneri non contengono quindi ossido di calcio libero non reagito e inoltre l'interferenza del CaO sulla formazione degli NOx è minima. La pressurizzazione permette di mantenere una altezza maggiore del letto fluido (maggiori densità), che permette di modulare il carico dal 100% al 40% e infine la temperatura dei gas che lasciano il letto permette l'applicazione della riduzione non catalitica degli ossidi di azoto mediante iniezione di ammoniaca (SNCR). Il risultato complessivo è un impianto efficiente, flessibile, compatto e con limitate emissioni.

	ABFBC	ACFBC	
Dimensione max combustibile	20 - 50	3 - 9	mm
Temperatura letto	800 - 900	850 - 900	°C
Velocità nel letto	1.2 - 3.3	5.9 - 6.6	m/s
Perdita di incombusti	2.5 - 5	1 - 2.5	%
SO ₂	< 300	< 100	ppm
CO	< 250	< 100	ppm
NO _x	< 150	< 50	ppm

Tabella 3.3 - Condizioni di processo a confronto- Fonte [7]

Il PFBC si compone di una turbina a gas, il cui compressore fornisce l'aria di combustione per il reattore dove ha sede il processo principale. Nel reattore ha sede la caldaia a letto fluido dove viene alimentato il combustibile. Il letto occupa la parte inferiore della caldaia e la sua temperatura è mantenuta a 800-850°C per mezzo di fasci tubieri immersi nello stesso. Il livello del letto è mantenuto all'altezza desiderata attraverso l'estrazione del materiale dal fondo, in un apposito contenitore. I prodotti di combustione sono depurati all'uscita della caldaia per mezzo di cicloni ad alta temperatura (due stadi di cicloni separano e scaricano le ceneri e una parte dell'adsorbente trascinato all'esterno del reattore) e, a valle di questi, espandono nella turbina a gas producendo energia. A valle dell'espansore i fumi, alla temperatura di 400°C circa, preriscaldano l'acqua di alimento della caldaia.

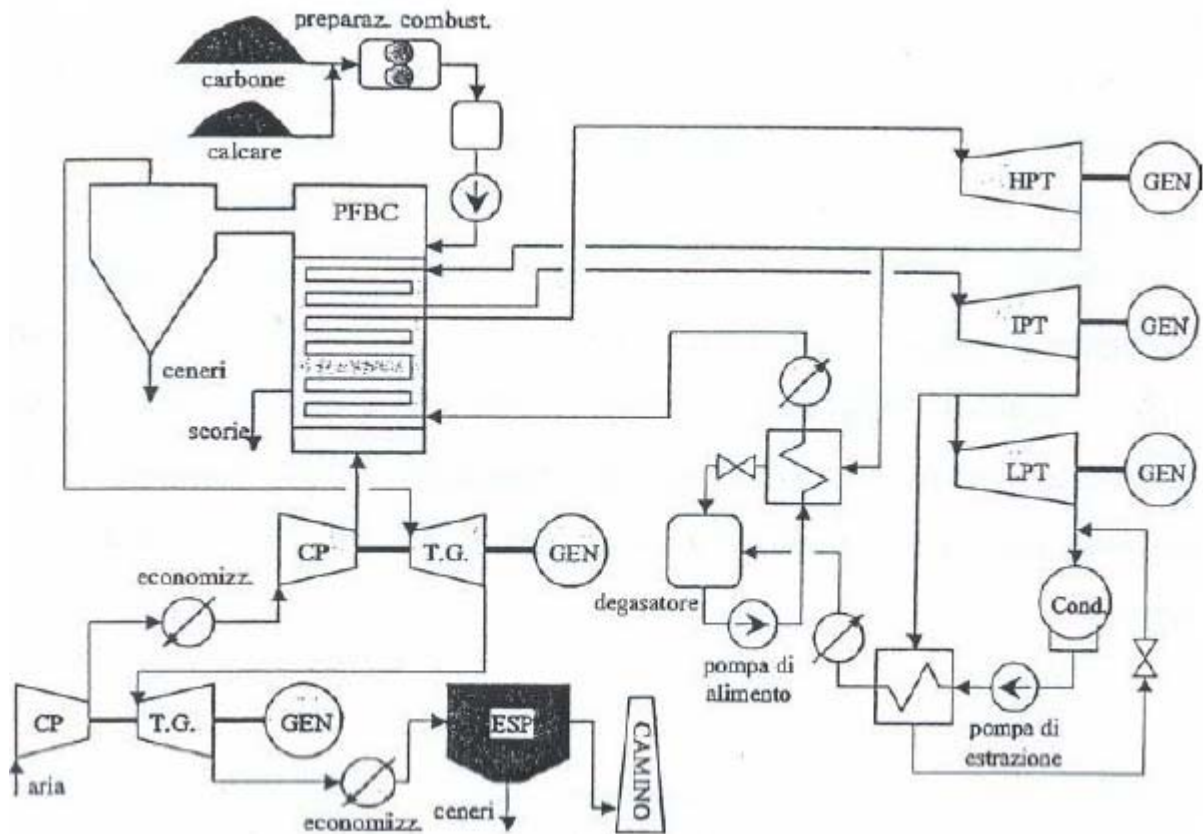
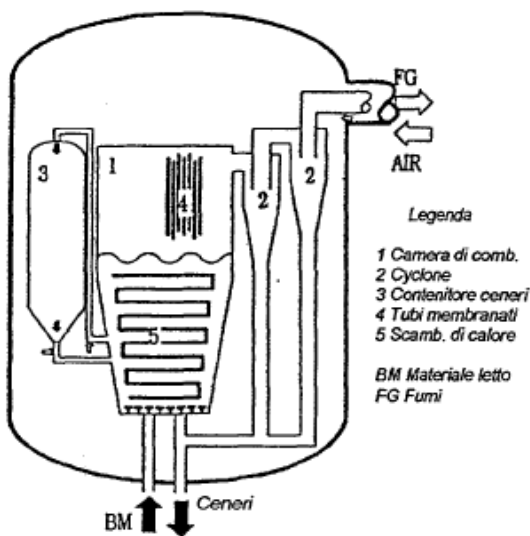


Figura 3.6 - Schema generale impianto PFBC- Fonte [7]

Anche i processi in letto fluido pressurizzato possono essere scomposti, come nel caso precedente, in processi bollenti e circolanti, anche se questi ultimi necessitano ancora di un notevole sviluppo tecnologico. Vengono quindi riportati caldaia e parametri di funzionamento del solo PBFBC.



Legenda
 1 Camera di comb.
 2 Cyclone
 3 Contenitore ceneri
 4 Tubi membranati
 5 Scamb. di calore
 BM Materiale letto
 FG Fumi

	PBFBC	
Dimensione max combustibile	< 10	mm
Temperatura letto	800 - 900	°C
Velocità nel letto	1 - 2	m/s
Ceneri	< 20	%
SOx	110 - 450	ppm
DeDolforazione	90 - 98	%
NOx	140 - 240	ppm

Figura 3.7 - Combustore PBFBC e parametri operativi- Fonte [7]

Esiste anche la possibilità di integrare i processi PFBC con la gassificazione del carbone, metodo che viene chiamato "PFBC di seconda generazione", che sarà meglio descritto dopo aver trattato la gassificazione.

Impianti a ciclo combinato a combustione esterna

Gli EFCC (Externally Fired Combined Cycles) sono stati sviluppati già a partire dal 1930 ma solo recentemente hanno raggiunto livelli di efficienza tali (almeno da un punto di vista teorico) da renderli interessanti nel settore del carbone e di altri combustibili di bassa qualità.

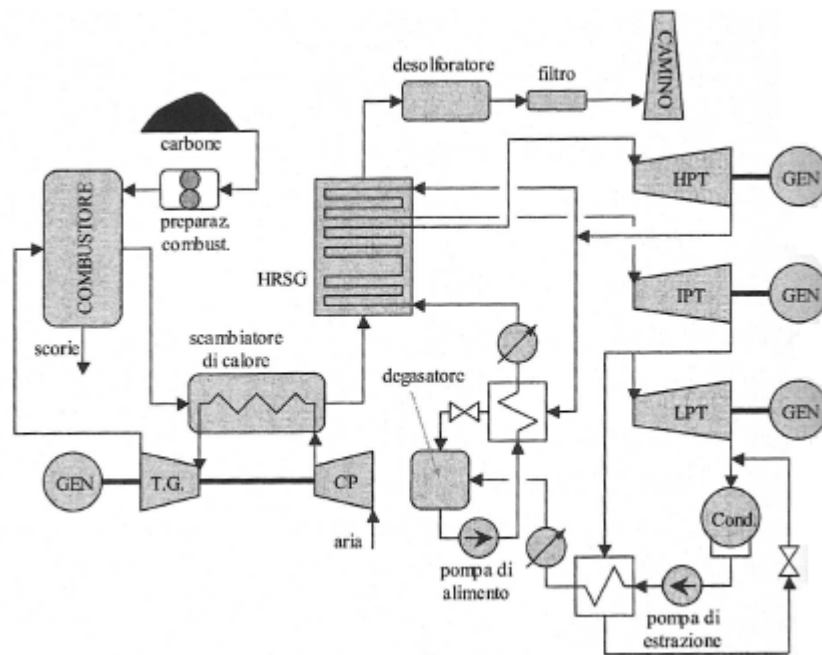


Figura 3.8 – Schema generale impianto EFCC– Fonte [2]

Il carbone viene bruciato all'interno di un combustore e il calore così prodotto viene ceduto, tramite scambiatori, all'aria compressa nel gruppo turbogas, che viene riscaldata fino a una temperatura dell'ordine dei 1000÷1100°C (abbastanza difficile da realizzare per via dei materiali ceramici); l'aria espande quindi in turbina e viene successivamente impiegata come comburente nello stesso combustore. I gas, dopo aver attraversato lo scambiatore, vengono inviati al generatore di vapore a recupero di un impianto a vapore sottoposto, dopodiché vengono desolforati, depolverizzati e inviati al camino. Impianti di questo tipo possono raggiungere efficienze del 40÷45% e con l'ulteriore vantaggio che la turbina a gas è attraversata solamente da aria compressa, per cui non è soggetta a tutte le problematiche relative all'utilizzo dei gas combusti.

I sistemi HIPPS (High Performance Power Systems) costituiscono un miglioramento dei processi appena descritti, infatti lo scambio termico tra i fumi di combustione e l'aria del gruppo turbogas avviene direttamente all'interno della caldaia, evitando tutti i problemi relativi agli scambiatori; inoltre, se necessario, c'è la possibilità di effettuare una combustione interna di gas subito a monte della turbina a gas. Con questi accorgimenti si riesce ad ottenere una temperatura di ingresso in turbina di 1260°C e un rendimento del 47%, con ampie possibilità di miglioramento per il futuro.

Combustione del polverino di carbone

La combustione di polverino è il sistema più utilizzato per la generazione di elevate potenze, ma determina emissioni di NO_x e SO₂ più elevate rispetto ai sistemi a letto fluido o fisso. Il combustibile è alimentato in camera di combustione tramite un getto di aria di trasporto: le particelle di carbone, che devolatilizzano mentre si scaldano, rendono il getto molto simile ad uno spray. Ogni singola particella è soggetta ad una prima fase di riscaldamento, seguita dalla devolatilizzazione, combustione dei volatili ed ignizione ed ossidazione del char residuo:

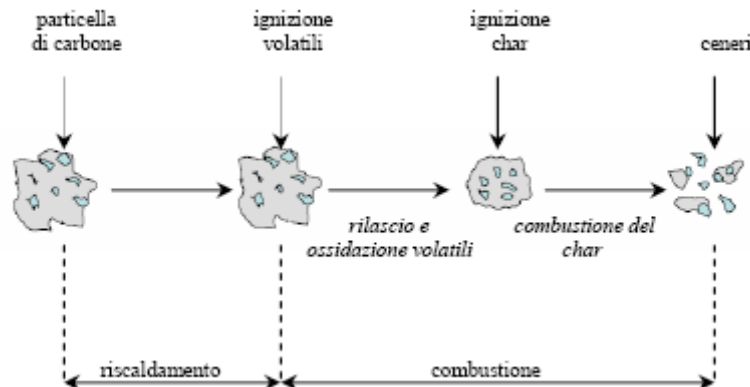


Figura 3.9 - Schema semplificato di combustione- Fonte [12]

Le particelle in ingresso alla camera di combustione sono soggette a condizioni termiche molto severe, con tempi di riscaldamento dell'ordine di 100°C/s e tempi di residenza di pochi secondi. L'umidità viene rilasciata alle basse temperature (100 °C) e durante la fase di riscaldamento, la particella può rammollire (softening), rigonfiare (swelling), e subire cambiamenti strutturali (area superficiale e distribuzione dimensionale della porosità). La devolatilizzazione avviene a temperature più elevate (a partire da 350-400 °C) e i prodotti rilasciati sono costituiti principalmente da CO₂, CO, CH₄, H₂, idrocarburi leggeri e tar (prodotti a maggiore peso molecolare, sorgente primaria della fuliggine). I prodotti gassosi reagiscono con l'ossigeno ossidando in fase omogenea.

La combustione dei volatili (molto rapida) non è influente ai fini della velocità globale del processo, ma è determinante nel controllo dei meccanismi di formazione di NO_x e fuliggine e per quanto riguarda la stabilità di fiamma e l'ignizione della reazione eterogenea. Ciò che rimane dopo il processo di devolatilizzazione è il char: la particella di char è in genere molto porosa, con caratteristiche che variano a seconda del tipo di carbone e delle condizioni di devolatilizzazione. Ha un contenuto di carbonio fisso molto elevato e la reazione eterogenea per la sua ossidazione, che dipende dalla quantità e dalle caratteristiche strutturali e morfologiche del char stesso, è lo stadio lento del processo.

Una descrizione dettagliata del processo di combustione richiede l'analisi delle due fasi distinte di devolatilizzazione del carbone e di ossidazione del char.

Devolatilizzazione

La devolatilizzazione del carbone determina la produzione di tre classi di prodotti:

Volatili (H_2O , CO_2 , H_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , CH_2O ,...): i prodotti gassosi possono essere condensabili o meno a temperatura ambiente ma nelle condizioni di reazione rimangono in fase gassosa;

Tar: costituito generalmente da sostanze come idrocarburi pesanti con un rapporto $H/C > 1.0$.

Char: un residuo solido poroso, ricco di materiale carbonioso, con basse frazioni di idrogeno e ossigeno.

Le temperature alle quali ha inizio la devolatilizzazione sono diverse in base al combustibile considerato, generalmente intorno ai $450-500^\circ C$. La devolatilizzazione è influenzata fortemente (per quanto riguarda la frazione e la composizione di volatili prodotti, la cinetica globale di reazione ecc..) dalla storia termica della particella (temperatura del reattore e tempi caratteristici di riscaldamento), dalle dimensioni e dalla natura del combustibile. Durante la devolatilizzazione, il combustibile può subire trasformazioni di tipo plastico, con rigonfiamento del volume e formazione di particelle internamente vuote (Figura 2.10).

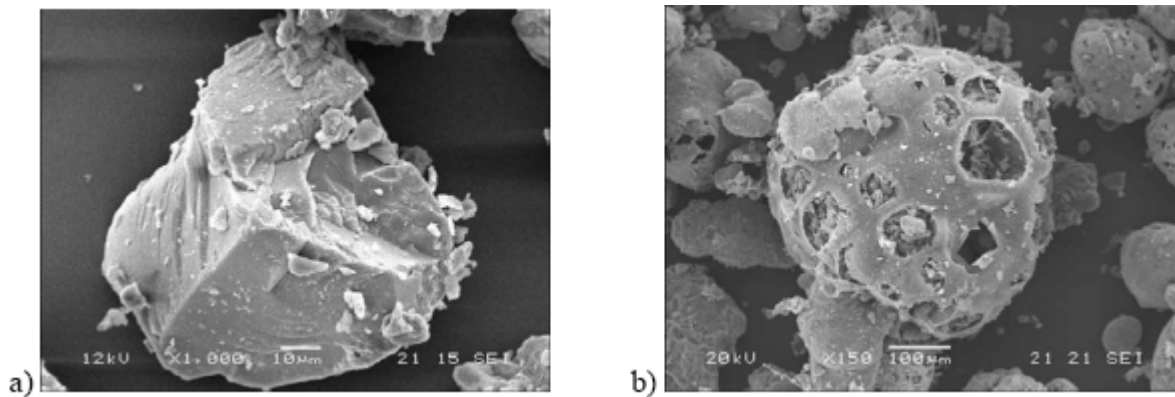


Figura 3.10 – Immagini al microscopio a scansione di una particella di carbone non combusta (a), e dopo parziale devolatilizzazione (b) Fonte [12]

La modellazione del processo è estremamente complessa e sono stati sviluppati numerosi schemi per la descrizione dei fenomeni connessi. Il più semplice è il modello SFOR (Single First Order Reaction) attraverso il quale si suppone che il processo di devolatilizzazione avvenga seguendo una cinetica globale del primo ordine. Questo modello prevede che, a basse temperature, prevalga la reazione di pirolisi con produzione di volatili bassobollenti, mentre ad alte temperature si abbia l'incremento nella produzione di volatili altobollenti. In questo modo la produzione di volatili risulta legata alla storia termica della particella.

Esistono poi modelli di tipo strutturale che sono in grado di analizzare la devolatilizzazione del carbone sulla base dei processi che coinvolgono la rottura dei legami chimici e la frammentazione della sua struttura macromolecolare. La devolatilizzazione prevede, infatti, la rottura pirolitica dei legami chimici e la degradazione della complessa struttura del combustibile, in composti più leggeri che, a seconda della loro natura e delle condizioni termiche, sono rilasciati in fase vapore.

Ossidazione dei volatili

I volatili liberati nel corso della devolatilizzazione subiscono una serie di reazioni di ulteriore frammentazione, con formazione di specie radicaliche reattive che a loro volta reagiscono con l'ossigeno contenuto nell'aria comburente per produrre CO_2 , H_2O e altri prodotti di combustione. I

meccanismi di ossidazione radicalica dei volatili, essendo simili a quelli di combustione di miscele idrocarburiche, sono largamente sviluppate in letteratura.

Ossidazione del char

L'ossidazione del char è una reazione eterogenea, la cui descrizione è estremamente complessa a causa dei numerosi fattori che ne influenzano il processo. La reazione può essere schematizzata considerando i diversi fenomeni connessi:

- diffusione dell'ossigeno ed altri reagenti verso la particella;
- diffusione attraverso i pori;
- assorbimento sulla superficie interna;
- ossidazione del carbonio;
- diffusione dei prodotti di combustione secondo il cammino inverso;
- ossidazione del monossido di carbonio all'interno della particella o nello strato limite intorno ad essa.

Nella figura successiva è riportata una rappresentazione schematica del processo. La reazione comporta, quindi, oltre a fenomeni strettamente chimici, l'analisi di fenomeni di trasporto di specie gassose in un mezzo poroso (ossigeno e prodotti di ossidazione) e di trasferimento di materia e calore.

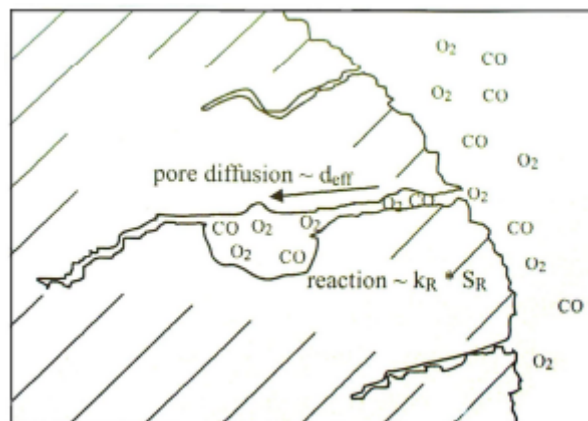


Figura 3.11 – Rappresentazione schematica della combustione del char - Fonte [12]

Questa serie di processi è in genere molto più lenta della devolatilizzazione (i tempi caratteristici sono dell'ordine della decina di millisecondi per la devolatilizzazione, di qualche secondo per l'insieme dei fenomeni suddetti) e quindi determina la durata dell'intero processo di combustione. A seconda del fenomeno controllante la velocità di ossidazione, si possono individuare tre fasi o zone:

- Zona I, controllo chimico: la diffusione dell'ossigeno è rapida, mentre la reazione chimica è lenta; è quindi la velocità di ossidazione il fenomeno controllante. E' favorito alle basse temperature.

- Zona II, controllo diffusivo interno: la diffusione dell'ossigeno all'interno dei pori è il fenomeno controllante.
- Zona III, controllo diffusivo esterno: la cinetica della reazione è veloce, ciò che controlla è la diffusione dell'ossigeno; è favorito alle alte temperature.

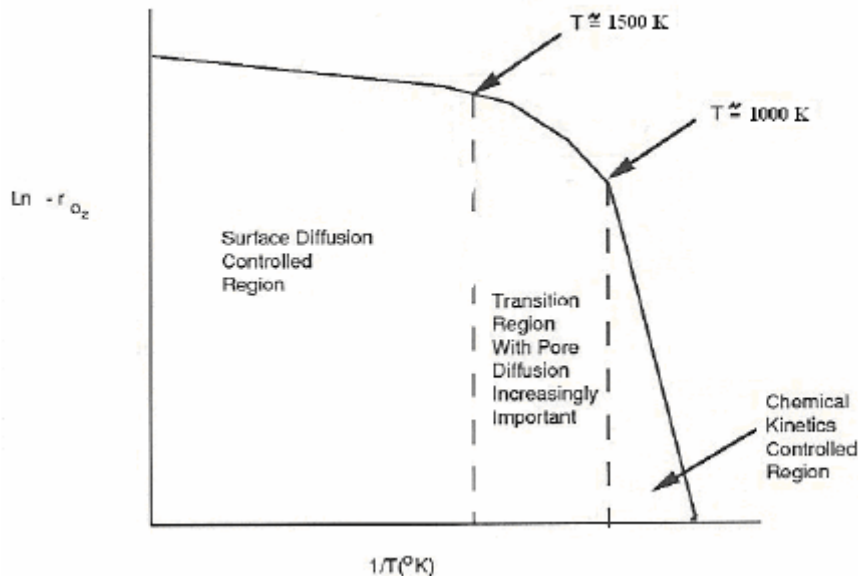
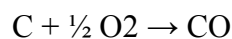
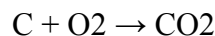


Figura 3.12 – Dipendenza delle zone di combustione in funzione della temperatura Fonte [14]

Gli schemi di reazione semplificati proposti comunemente per la combustione del char prevedono reazioni del tipo:



La reazione di produzione del monossido di carbonio è seguita dall'ossidazione dello stesso in fase gassosa a CO_2 .

Descrizione del caso in esame

La centrale termoelettrica di Torre Valdaliga Nord è situata in un'area di proprietà dell'Enel Produzione di circa 975.000 m², situata nel comune di Civitavecchia a circa 6 km a N-NW della città, tra la costa tirrenica e la linea ferroviaria Roma-Pisa. Si tratta di un impianto a carbone supercritico ad alta efficienza costituito da tre gruppi da 660 MW per una potenza complessiva di 1.980 MW.

Per il complesso di tecnologie, strutture e apparecchiature utilizzate a vantaggio dell'efficienza di produzione e dell'impatto sull'ambiente, rappresenta uno degli impianti a carbone più avanzati al mondo. L'attuale centrale sostituisce l'impianto a olio combustibile, entrato in esercizio tra il 1984 e il 1986, costituito da 4 sezioni per 2.640 MW complessivi. Il progetto di riconversione è stato avviato da Enel nel 2003, con un duplice obiettivo: da una parte contribuire all'incremento di

efficienza del sistema di generazione elettrica nel nostro Paese, dall'altra migliorare le prestazioni ambientali dell'impianto attraverso le tecnologie più avanzate.



Figura 3.13 - Impianto Torre Valdaliga (Civitavecchia) Fonte [15]

La nuova centrale produce a pieno regime circa 12.000 GWh all'anno, pari alla metà del fabbisogno elettrico dell'intera regione Lazio.

Potenza lorda ai morsetti	660	MWe
Potenza termica	1420	MWt
Rendimento netto	44,7	%
Potenza termica sorgente inferiore	663	MWt
Consumo di carbone al carico nominale	200	t/h

Tabella 3.4 - Dati generali per sezione- Fonte [15]

L'energia prodotta è destinata a coprire la base del diagramma di carico giornaliero della rete; inoltre l'impianto può partecipare alla ripartizione del carico fra il minimo tecnico e il carico

nominale continuo, funzionare su rete isolata, partecipare alla regolazione primaria e secondaria della frequenza di rete.

Schema impianto

Il carbone importato di alta qualità (BTZ) arriva via mare sulle banchine, viene trasportato dentro nastri ermetici, immagazzinato in serbatoi a cupola sigillati (i coal dome). Per essere macinato, trasportato e bruciato il carbone viene essiccato e riscaldato nel mulino stesso con un flusso di aria calda (aria primaria). L'aria asporta il polverino prodotto dalla macinazione e dopo aver attraversato il classificatore, dove le particelle meno fini sono separate e riciclate al mulino, provvede anche al trasporto in tubazioni a ciascun singolo bruciatore. L'aria primaria è fornita al mulino da un ventilatore centrifugo, e in uscita dal mulino viene miscelata a una corrente di aria fredda per regolare la temperatura del polverino. L'aria comburente (aria secondaria) viene prelevata dall'ambiente mediante i ventilatori e inviata in caldaia dopo essere stata preriscaldata prima dai riscaldatori aria-vapore e successivamente dagli scambiatori rigenerativi aria-gas di tipo Ljungstroem.

Le tre caldaie in fase di avviamento sono alimentate a gas naturale; quando il regime termico della caldaia raggiunge il valore corrispondente a circa il 20% del carico nominale, viene avviata la sequenza per la combustione a carbone. Questa considerazione non è stata fatta il fase di modellazione dell'impianto, infatti l'interesse si è concentrato sul funzionamento a regime.

Le tre sezioni sono equipaggiate con generatori di vapore per ciclo termico supercritico a circolazione forzata, del tipo a torre con bilanciamento (camera di combustione in leggera depressione) dotata di catalizzatore DeNOx con relativo by-pass e riscaldatori rigenerativi aria-fumi sistemati nel secondo giro fumi (parte discendente della caldaia). I bruciatori, del tipo a bassa produzione di NOx, sono dotati di rilevatore di fiamma, torcia di accensione a gas naturale, regolazione automatica della portata dell'aria e sistema di controllo e protezione.

Il vapore surriscaldato prodotto dalla caldaia alla pressione di circa 250 bar e temperatura di 600°C, viene inviato alla turbina di alta pressione per poi rientrare nel generatore per subire un risurriscaldamento e ritornare alla turbina di media pressione. Il vapore in uscita dall'ultima turbina, a una pressione inferiore a 0.005 MPa, lambisce la superficie esterna dei fasci tubieri, cede calore e condensa. Il condensatore è collegato agli scarichi dei corpi BP della turbina mediante due colli indipendenti che fanno capo ad un'unica camera vapore, il condensato raccolto nel pozzo caldo viene inviato mediante pompe di estrazione al sistema di trattamento e successivamente al ciclo rigenerativo di bassa pressione.

L'acqua di refrigerazione è prelevata dal Mar Tirreno tramite un'opera di presa profonda ubicata ad una distanza di circa 500 metri dalla battigia e convogliata, con condotte sottomarine, alle vasche di filtrazione e da qui ai condensatori, per poi essere rimandata al mare tramite un'opera di restituzione. Poiché tutto il circuito dell'acqua di refrigerazione non è stato modificato nella conversione della centrale, la portata di acqua è rimasta invariata rispetto al precedente prelievo (circa 24 m³/s); in compenso il nuovo ciclo termico, grazie al miglior rendimento, determina una diminuzione del carico termico scaricato al condensatore, per cui l'incremento di temperatura dell'acqua allo scarico è inferiore agli 8°C massimi consentiti per legge.

Per quanto riguarda il lato fumi, una volta ceduto il calore all'acqua supercritica, è soggetto a diversi trattamenti al fine di portare le concentrazioni degli inquinanti entro i limiti di normativa. Il

primo sistema di abbattimento prevede la denitrificazione catalitica, e interviene prima dell'uscita dalla caldaia attraverso il denitrificatore catalitico (SCR) in posizione "high-dust", ovvero inserito a valle dell'economizzatore sulla parte discendente della caldaia, prima del Ljungstroem. Il processo di rimozione si basa sulla reazione chimica tra NO_x, ammoniaca (NH₃) e ossigeno a formare azoto molecolare e acqua. Tale reazione, che richiederebbe elevate temperature, può avvenire alle temperature dei fumi in uscita dalla caldaia grazie alla presenza di opportuni catalizzatori costituiti da ossidi di vanadio, tungsteno e titanio, che hanno la loro massima efficienza catalitica tra 320 e 400°C e vengono inseriti a strati all'interno del reattore. L'ammoniaca invece viene immessa in equicorrente nel condotto di adduzione al reattore NO_x attraverso griglie di iniezione opportunamente progettate in modo da avere una completa miscelazione tra i fumi. Tutta l'ammoniaca necessaria ai DeNO_x viene prodotta all'interno dell'impianto a partire da urea granulata secondo il principio dell'idrolisi.

A valle del DeNO_x i fumi attraversano lo scambiatore rigenerativo dove vengono raffreddati a spese dell'aria prima di giungere ai filtri a manica per l'abbattimento del particolato solido, questi consentono di ottenere elevate prestazioni (cattura di particolato pari al 99,9%) con dimensioni più contenute rispetto ai classici precipitatori elettrostatici. I filtri sono costituiti da un involucro metallico, una piastra porta-maniche per il fissaggio, le maniche filtranti in tessuto (fibra sintetica tipo feltro), apparecchiature ausiliarie per la rigenerazione del mezzo filtrante e le tramogge di raccolta delle polveri nella parte inferiore dell'involucro.

Il funzionamento è molto semplice, i fumi da depolverare attraversano perpendicolarmente le maniche dall'esterno verso l'interno, mentre le polveri si depositano sulle pareti esterne; all'interno delle maniche i fumi depurati escono dall'alto e vengono raccolti in un plenum per essere convogliati all'uscita del filtro. La cenere depositata all'esterno delle maniche viene rimossa periodicamente (fase di controlavaggio) mediante un impulso in controcorrente di aria compressa ad alta velocità e pressione, con la quale si realizza un effetto di scuotimento del mezzo filtrante e quindi il distacco della polvere accumulata e la caduta nella tramoggia sottostante.

Due ventilatori sono posizionati a valle dei filtri a manica e hanno la funzione di bilanciare la caldaia e fornire la prevalenza ai fumi per compensare le perdite di carico dei vari trattamenti.

Il desolfatore, di tipo ad umido, consiste in una torre di assorbimento dove i fumi, dopo essere stati lavati e saturati con acqua, entrano in contatto con la soluzione acquosa di calcare spruzzata attraverso degli ugelli. Nella reazione all'interno della torre si forma lo ione solfito di calcio, che successivamente viene ossidato a solfato di calcio bi-idrato (gesso comune) mediante insufflaggio di aria nella parte inferiore della torre. Il calcare arriva via nave e viene poi mandato al sistema di preparazione della sospensione con acqua. Questo sistema di desolfazione, consolidato in ambito internazionale, ha elevata efficienza di rimozione degli SO_x, abbatte il particolato sfuggito alla sezione precedente e infine produce gesso con grado di purezza elevato e quindi idoneo ad essere immesso sul mercato.

L'impianto ad oggi non prevede la sezione di cattura di CO₂, per cui i fumi uscenti dal DeSO_x vengono inviati al camino e riversati in atmosfera.

5. GASSIFICAZIONE DEL CARBONE

Tra le tecnologie pulite del carbone, la gassificazione è quella su cui si concentra maggiormente l'attenzione della ricerca a livello mondiale; pur essendo nota da secoli, solo negli ultimi anni è stato intensificato lo studio di un'integrazione per la produzione di potenza. L'origine dei processi di gassificazione risale alla fine del diciassettesimo secolo, quando il ricercatore inglese Becher realizzò sperimentalmente la pirolisi (carbone riscaldato in assenza di aria). Molto tempo più tardi (1800) il gas di pirolisi venne introdotto per l'illuminazione cittadina, mentre solo dopo la prima guerra mondiale la gassificazione ebbe uno sviluppo notevole, legato alla disponibilità di impianti per la produzione di ossigeno a basso costo. A tale periodo risalgono i primi processi di gassificazione, alcuni dei quali ancora esistenti, seppur con larghe modifiche. Successivamente l'accresciuta disponibilità di petrolio e gas naturale spostò l'attenzione su altri tipi di tecnologie, ma negli anni '80 la crisi energetica riaccese l'interesse per tutte quelle tecnologie che, come la gassificazione, consentivano di svincolarsi dall'utilizzo dei combustibili fossili più pregiati, e la stessa situazione si sta ripetendo in questi anni.

La gassificazione consiste in un processo in cui il combustibile, in presenza di ossigeno (o più raramente aria) e vapore, libera una corrente gassosa detta Syngas costituita in prevalenza da idrogeno, monossido di carbonio, metano, anidride carbonica e acqua. Il principio su cui si fonda è la conversione del contenuto energetico del combustibile in due termini, una parte è l'energia chimica associata alla corrente gassosa liberata, una parte è impiegata nella produzione di calore necessario al processo stesso, essendo le reazioni complessivamente endotermiche. Nella gassificazione tradizionale, come sarà meglio spiegato nei paragrafi successivi, le portate di ossigeno determinano il rapporto di conversione tra energia chimica e termica, mentre la portata di vapore svolge un ruolo determinante nel controllo della temperatura del processo e inoltre è il componente che fornisce l'apporto necessario di idrogeno, anche se legato nella molecola di acqua.

Esistono metodi alternativi di gassificazione, alcuni già sperimentati, altri solo teorici, in cui l'apporto energetico necessario alla gassificazione non è fornito dal combustibile, ma dall'esterno: idrogassificazione, in cui si immette nel reattore una parte dell'idrogeno prodotto, il risultato è un gas con potere calorifico elevato e alte concentrazioni di metano (tale da essere spesso chiamato Substitute Natural Gas); catalitica, in cui oltre all'idrogeno si utilizza un catalizzatore, ottenendo lo stesso risultato ma con maggiore efficienza e minori temperature; bagno fuso, in cui l'apporto è il calore sensibile rilasciato dai metalli o i sali fusi in circolazione; solare; elettrotermica; nucleare; sotterranea, che viene effettuata direttamente in profondità, evitando i costi di estrazione del carbone e facilitando la cattura di CO₂.

Il syngas ottenuto, opportunamente trattato, può essere destinato a diversi utilizzi, che vanno dalla generazione di energia elettrica (come l'impianto IGCC studiato) alla sintesi di altri vettori energetici di alta valenza ambientale, tra cui idrogeno, metanolo, dimetiletere e benzine sintetiche; l'interesse per tali combustibili è oggi sempre maggiore per una lunga serie di ragioni, tra le quali tre rivestono un'importanza fondamentale. Anzitutto tali combustibili, derivanti dal carbone, possono essere usati come sostituti dei prodotti derivati dal petrolio o dal gas naturale (soprattutto benzina, gasolio e nafta), con notevoli vantaggi, in prospettiva, dal punto di vista economico. In secondo luogo, il recente mutamento del mercato dell'energia sta rendendo sempre più interessante il concetto di generazione distribuita, per la quale assumono notevole importanza tutti quei combustibili che consentano un trasporto efficiente ed economico. Infine, l'attenzione sempre

maggiore per i problemi ambientali, soprattutto nei centri abitati, sta rendendo sempre più interessante, in chiave futura, la possibilità di utilizzare idrogeno o altri combustibili "puliti" per l'autotrazione. Per le ragioni sopra indicate si prevede, per il prossimo futuro, un notevole incremento nell'applicazione delle tecnologie di gassificazione e di produzione di idrogeno e altri vettori energetici a partire dal carbone, le cui possibilità di utilizzo sono schematicamente illustrate nella figura

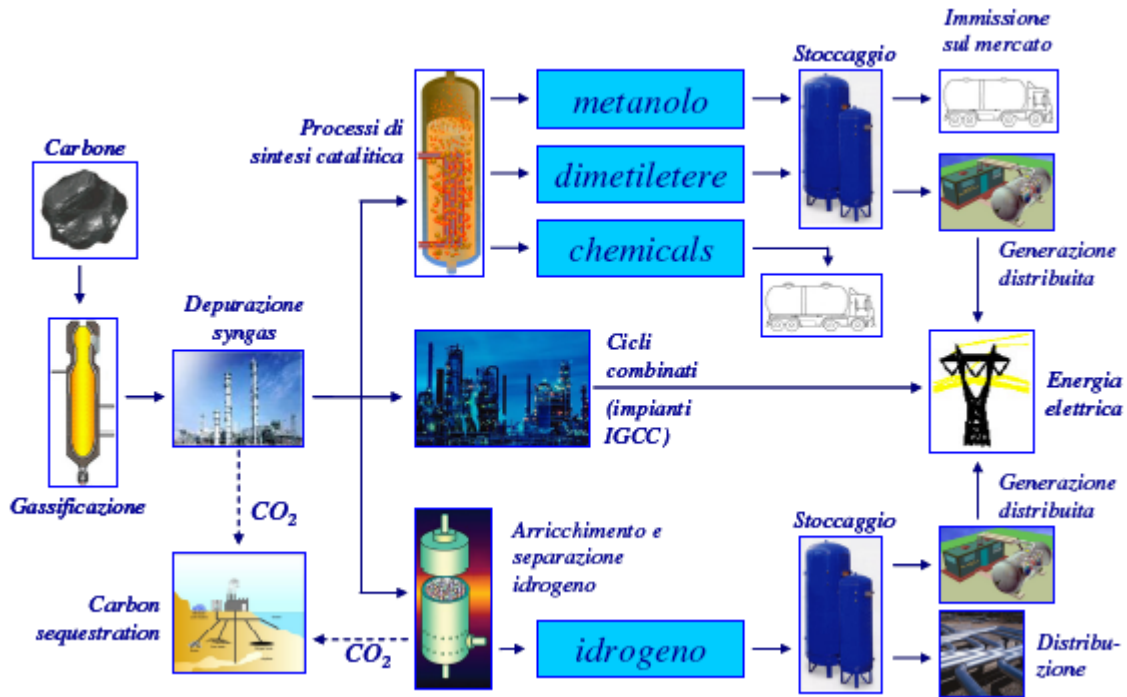


Figura 5.1. – Tecnologie di produzione di idrogeno e altri vettori energetici – Fonte [3]

Reattori e chimica della gassificazione

Il carbone all'interno del reattore subisce una serie di trasformazioni, principalmente ossidazioni parziali; alle basse temperature (circa 200-300°C) si libera dell'umidità e delle sostanze gassose volatili, formando il cosiddetto gas di pirolisi, costituito prevalentemente da idrocarburi a bassa massa molecolare. Per temperature superiori (tra 300 e 500°C) si ha liberazione di fenoli e soprattutto del TAR (topping atmospheric residue), una miscela liquida di idrocarburi pesanti; tutte queste sostanze si ritrovano nel syngas stesso e vanno rimosse subito dopo il reattore. Infine il char è costituito dai composti organici del carbone che rimangono allo stato solido dopo la separazione dei composti volatili e del tar, chimicamente è composto da carbonio e una piccola parte di ceneri. Il char subisce in seguito i processi di gassificazione e combustione, producendo ossidi di carbonio, idrogeno e metano; le parti fluide subiscono invece gassificazione e cracking (rottura dei legami chimici) con produzione di monossido di carbonio, metano e idrogeno. Lo scarto del processo è costituito da un rifiuto solido costituito dalle ceneri, le quali, se portate a temperature oltre i 1200°C fondono per poi riaggregarsi in particelle di dimensioni maggiori durante il raffreddamento, formando un agglomerato detto slag facilmente smaltibile.

All'interno del gassificatore, il combustibile primario subisce quattro processi successivi che, soprattutto nei reattori operanti in controcorrente, hanno luogo in zone ben definite del reattore:

periscaldamento ed essiccazione, pirolisi, gassificazione e combustione. Durante l'intero processo si sviluppano numerose reazioni che influiscono notevolmente sulla composizione del syngas prodotto. Tra queste, le principali sono quelle di seguito riportate:

- $Composti\ organici \leftrightarrow tar + char + gas$ *pirolisi (1.1)*
- $Composti\ minerali \leftrightarrow ceneri$ *decomposizione (1.2)*
- $C + O_2 \leftrightarrow CO_2 + \Delta H$ *combustione\ totale (1.3)*
- $C + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO + \Delta H$ *combustione\ parziale (1.4)*
- $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 - \Delta H$ *gassificazione (1.5)*
- $C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2 - \Delta H$ *gassificazione (1.6)*
- $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO - \Delta H$ *gassificazione (1.7)*
- $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + \Delta H$ *idrogassificazione (1.8)*
- $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 + \Delta H$ *shift\ conversion (1.9)*
- $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O + \Delta H$ *metanazione (1.10)*
- $C_nH_m + \frac{4n-m}{2} H_2 \leftrightarrow nCH_4 + \Delta H$ *hydrocracking (1.11)*
- $C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + \frac{2n+m}{2} H_2 - \Delta H$ *gassificazione (1.12)*

Le reazioni di combustione, fortemente esotermiche, liberano il calore necessario per innalzare la temperatura del reattore a valori tali da rendere possibili le reazioni di gassificazione vere e proprie. Da un punto di vista energetico, la combustione parziale del carbonio produce solamente il 20÷30% del calore ottenibile mediante una combustione totale dello stesso. Il restante 70÷80% è così disponibile sotto forma di potere calorifico del syngas.

La reazione di shift conversion riveste notevole interesse per la determinazione del rapporto fra idrogeno e monossido di carbonio contenuti nel syngas, rapporto che è di fondamentale importanza per il funzionamento di diversi apparati dell'impianto (come la sezione di condizionamento del syngas o le eventuali unità di produzione di idrocarburi sintetici).

La reazione di metanazione è apprezzabile solamente nel caso di reattori che operino a bassa temperatura. Essa risulta fondamentale se il processo di gassificazione viene utilizzato per la produzione del cosiddetto gas naturale di sintesi (SNG, Substitute Natural Gas) anziché in impianti IGCC.

Ciascuna delle suddette reazioni dipende chiaramente dal particolare tipo di gassificatore e dalle condizioni di funzionamento. In base alla particolare composizione del combustibile da gassificare avvengono inoltre numerose reazioni secondarie, i cui prodotti si ritrovano nel gas di sintesi. I componenti fondamentali che originano queste reazioni sono lo zolfo e l'azoto. In particolare, lo zolfo, in atmosfera povera di ossigeno, si converte in idrogeno solforato (o solfuro di idrogeno, H₂S) e, in minima parte, in solfuro di carbonile (COS); l'azoto, nel gas di sintesi, si ritrova invece quasi interamente in forma molecolare (N₂), ma sono generalmente presenti anche tracce di ammoniaca (NH₃) e di acido cianidrico (HCN). Altre sostanze inquinanti spesso presenti nel gas di sintesi sono i composti alogenati (come HCl), il già citato tar (che non gassifica completamente), gli alcali (sali di sodio e di potassio), i fenoli e il particolato. La presenza di tali sostanze nel gas di sintesi rende indispensabile, subito a valle del gassificatore, un sistema di condizionamento e depurazione del syngas.

Fra i vari parametri che caratterizzano il processo di gassificazione rivestono notevole importanza i rapporti massici tra ossigeno e carbone e tra vapore e carbone, oltre che la purezza dell'ossidante:

α = massa di ossigeno / massa di combustibile

μ = massa di vapore / massa di combustibile

ϕ = massa di ossigeno / massa di ossidante (purezza dell'ossidante)

In particolare, all'aumentare del rapporto α aumenta il contributo delle reazioni di combustione rispetto alla gassificazione, e quindi diminuiscono le frazioni molari di H₂, CO e CH₄ mentre aumentano quelle di CO₂ e di H₂O; all'aumentare di μ , invece, vengono favorite le reazioni di gassificazione e di shift conversion, per cui aumentano le percentuali di CO₂, H₂O e H₂ mentre diminuiscono quelle di CO e di CH₄; il valore di ϕ , infine, condiziona fortemente la dinamica del processo e la percentuale di azoto nel syngas prodotto.

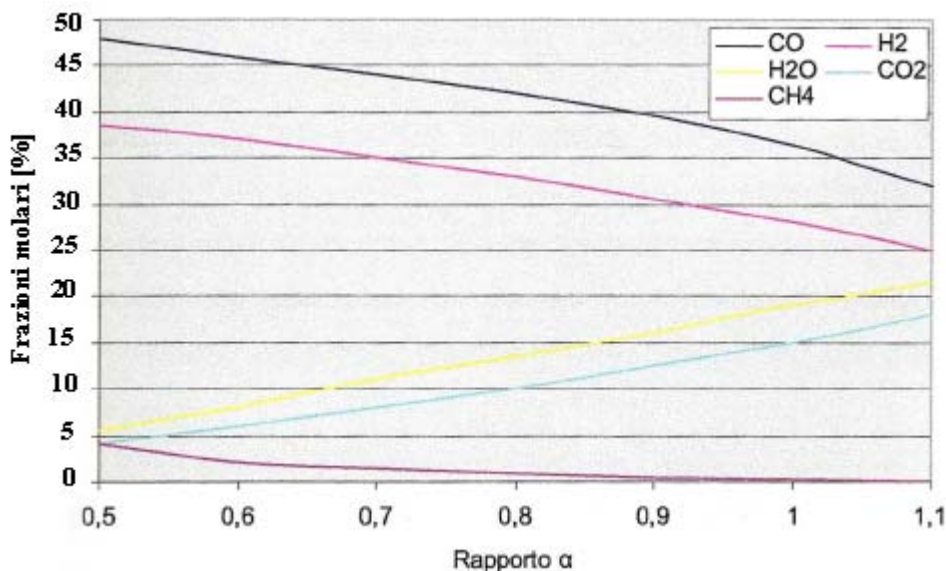


Figura 5.2 – Composizione del syngas in funzione di α – Fonte [2]

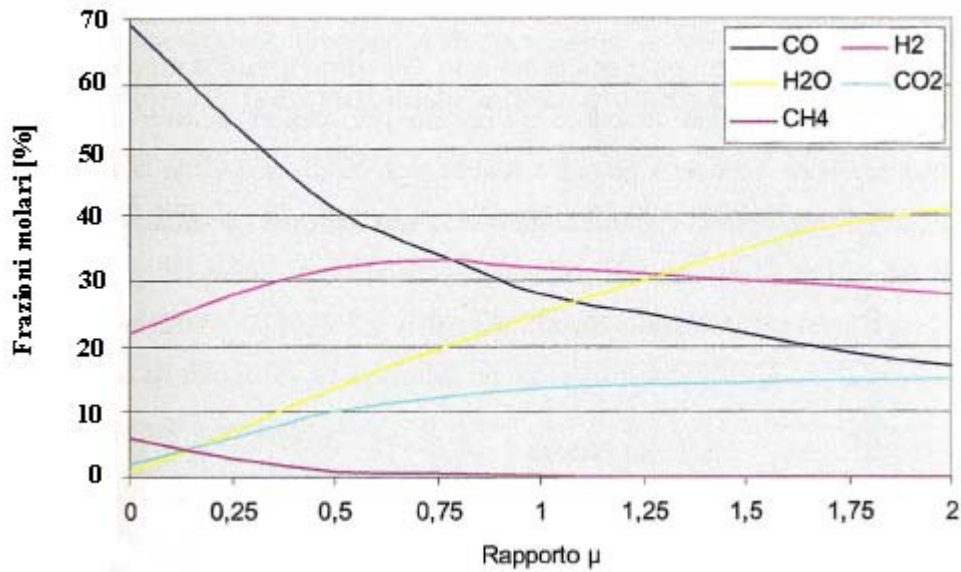


Figura 5.3 – Composizione del syngas in funzione di μ - Fonte [2]

Tra i vari criteri utilizzabili per la classificazione dei processi di gassificazione il più usato è quello della classificazione secondo l'assetto fluidodinamico, cioè secondo la modalità con cui combustibile e fluido gassificante attraversano il reattore. Si distinguono essenzialmente tre tipologie di gassificatori:

1. Gassificatori a letto fisso o mobile;
2. Gassificatori a letto fluido;
3. Gassificatori a letto trascinato.

Gassificatori a letto fisso o mobile

Nei gassificatori a letto fisso o mobile il combustibile solido è disposto al di sopra di una griglia che può essere rispettivamente fissa oppure mobile (in tal caso essa scorre lentamente, verso il basso, in controcorrente con i gas caldi prodotti dal letto). Attraverso tale griglia vengono anche scaricate le ceneri prodotte dal letto. Gli agenti gassificanti, costituiti da vapore e ossigeno (o aria), vengono introdotti all'interno del reattore attraverso appositi ugelli disposti al di sotto della griglia o comunicanti direttamente con la zona centrale del reattore. Non appena il combustibile fa il suo ingresso nel gassificatore, da esso si liberano subito gli elementi volatili, che si ritroveranno nel gas di sintesi sotto forma di tar e fenoli.

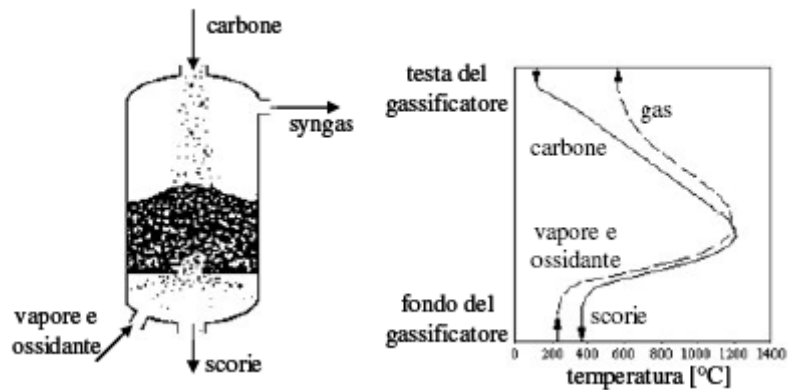


Figura 5.4 – Schema funzionale e distribuzione di temperatura in gassificatore a letto fisso- Fonte [3]

Il passaggio in controcorrente favorisce lo scambio termico fra il carbone (che si riscalda) e il syngas prodotto (che, conseguentemente, si raffredda), per cui l'efficienza energetica del processo è piuttosto elevata. Nella zona superiore del reattore si verifica il preriscaldamento del carbone, a spese del calore sensibile posseduto dal gas in uscita; subito al di sotto si ha la zona di pirolisi, seguita, nella zona centrale, dalle reazioni di gassificazione e di combustione, con il raggiungimento dei valori più alti della temperatura (questa deve essere limitata nel caso si voglia evitare la fusione delle ceneri) ; infine, nella parte inferiore del reattore, si realizza il preriscaldamento degli agenti gassificanti, mediante la sottrazione di una parte del calore sensibile posseduto dalle ceneri.

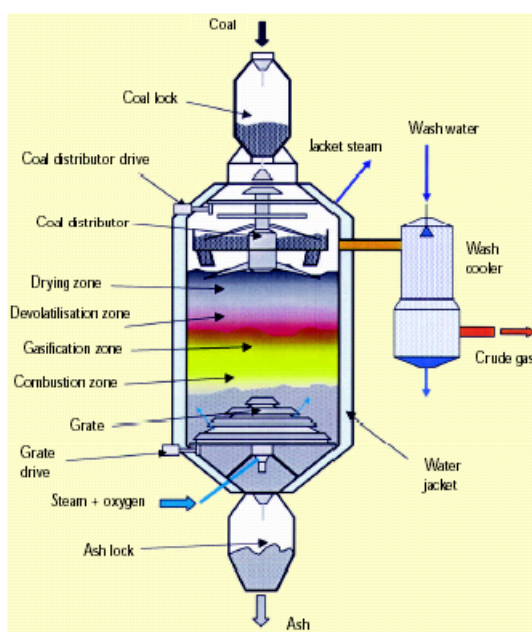
Il syngas prodotto si trova a temperature moderate, tra 300 e 600°C a seconda del combustibile, condizione che favorisce la metanazione, per cui il syngas risulta ricco di metano e povero di idrogeno e monossido di carbonio, inoltre contiene una notevole quantità di idrocarburi in fase gassosa, mentre è relativamente povero di polveri e di residui carboniosi. A valle del reattore è necessario operare un lavaggio del syngas per eliminare le polveri e gli idrocarburi liquidi in esso sospesi, che vengono poi separati e in genere riciclati; tali processi di depurazione complicano notevolmente l'impianto e ne costituiscono pertanto un punto critico.

Una problematica particolarmente importante nel campo dei gassificatori a letto fisso o mobile riguarda i cosiddetti "fini di carbone", definiti convenzionalmente come quelle particelle aventi diametro inferiore ai sei millimetri. Generalmente il contenuto massimo ammissibile di fini di carbone è compreso tra il 10 e il 35% della carica totale.

Grazie all'elevata efficienza energetica del reattore, dovuta fondamentalmente agli scambi termici in controcorrente, i gassificatori a letto fisso o mobile richiedono modeste quantità di ossidante e, di conseguenza, il syngas presenta un elevato potere calorifico; d'altra parte tali processi richiedono rilevanti quantità di vapore. Il grosso limite dei reattori in questione è dato dalla bassissima potenzialità, legata al fatto che il combustibile permane nel reattore per un tempo compreso fra una e tre ore, mentre hanno il vantaggio di essere adatti a tutti i tipi di carbone, anche a quelli bituminosi.

Le più diffuse tecnologie di gassificazione a letto fisso sono i processi Lurgi e British Gas – Lurgi (BGL). Il processo Lurgi utilizza un gassificatore a letto fisso con mescolamento, dotato di una griglia rotante che sostiene il letto di carbone e le ceneri. Il carbone è alimentato al gassificatore per mezzo di un sistema di tramogge ermetiche e di un sistema di distribuzione, per uniformare la disposizione del carbone stesso all'interno dell'impianto; una griglia girevole consente

l'introduzione, dal fondo del reattore, degli agenti gassificanti e l'eliminazione delle ceneri, che vengono inviate a un'ulteriore tramoggia situata sul fondo del reattore stesso. Il gas grezzo, contenente tracce di tar, oli leggeri, fenoli, ammoniaca e piccoli residui di carbonio e ceneri, fuoriesce dal gassificatore a una temperatura compresa tra 370 e 600 °C, a seconda delle caratteristiche del carbone utilizzato. Il processo British Gas – Lurgi utilizza un gassificatore a letto fisso che necessita di basse quantità di vapore e che è dotato di un sistema, situato sul fondo del reattore, che rimuove le ceneri sotto forma di scorie allo stato fuso (liquid slag). La temperatura operativa del processo è piuttosto elevata, senz'altro superiore alla temperatura di fusione delle ceneri, con un conseguente aumento dell'efficienza termica, ma anche del consumo di ossigeno



	<i>Lurgi dry-bottom</i>	<i>BGL</i>	
Temperatura di gassificazione [°C]	800÷1200	1200÷1600	
Pressione di gassificazione [bar]	24÷31	20÷28	
Pezzatura del carbone [cm]	0,5÷5,0	0÷5,0	
Tempo di permanenza [minuti]	60	30÷60	
Rapporto massico ossigeno/carbone	0,25÷1,0	0,5÷1,0	
Rapporto massico vapore/carbone	1,0÷4,0	1,0÷1,25	
Stato di rimozione delle ceneri	Secco	Fuso	
Composizione tipica del syngas [% in volume su base secca]			
	Rosebud	Illinois, #6	Pittsburgh #8
CO	30,4	31,2	54,9
CO ₂	15,1	17,3	3,4
H ₂	41,1	39,1	28,9
CH ₄	11,2	9,4	7,1
N ₂	1,2	1,2	4,4
H ₂ S + COS	0,5	1,1	0,5
Tar	0,5	0,7	0,8

Figura 5.5 – Gassificatore Lurgi e confronto tra i due processi – Fonte [3]

Gassificatori a letto fluido

Questa tipologia di reattori è caratterizzata dall' immissione del carbone in pezzatura molto fine (si possono raggiungere diametri dell'ordine di pochi millimetri) insieme ad un inerte che può essere sabbia silicea. Le condizioni di mescolamento del letto, particolarmente omogeneo, favoriscono una distribuzione uniforme della temperatura, per cui non si verifica la stratificazione vista nel caso precedente. I valori indicativi di tale grandezza sono circa 800 - 900°C. L'alimentazione può avvenire sia in forma secca che mediante trasporto con acqua (slurry); quest'ultima soluzione è molto efficace in quanto i sistemi di pompaggio dello slurry sono più semplici e energeticamente più efficienti rispetto ai sistemi di tramogge in pressione dell'alimentazione a secco.

Il consumo di ossidante è contenuto, ma si rende necessaria una sezione di preparazione del combustibile che deve essere finemente macinato, oltre ad un sofisticato apparato per la cattura e la ricircolazione delle polveri trascinate (costituite in prevalenza da sabbia silicea). Nella maggior parte dei casi è necessario evitare che le ceneri raggiungano il punto di fusione; in tal caso si formerebbero degli agglomerati di materiale inerte e ceneri fuse che provocherebbero una diminuzione della fluidità del processo, riducendone notevolmente l'efficienza. Alcuni processi,

invece, sfruttano invece la tendenza all'agglomerazione delle ceneri per l'eliminazione delle scorie dal reattore.

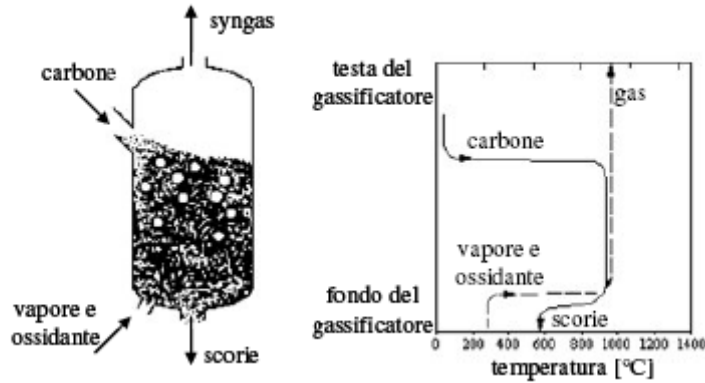


Figure 5.6 - Schema funzionale e distribuzione di temperatura – Fonte [3]

Questo tipo di gassificatori è adatto a carboni molto reattivi, principalmente per le basse temperature, e caratterizzati da un'elevata temperatura di fusione delle ceneri. I sistemi in questione possono impiegare, come ossidante, sia ossigeno che aria: nel secondo caso la presenza diluente dell'azoto abbassa notevolmente il potere calorifico. Il contenuto di metano è modesto, come bassa è la concentrazione di idrocarburi pesanti. D'altra parte il gas, uscendo dal reattore, porta con sé una grande quantità di particolato solido (costituito principalmente dall'inerte), che rende necessario l'utilizzo di sistemi di rimozione spesso costituiti da un ciclone seguito da un sistema di lavaggio.

La potenzialità di tali reattori è decisamente superiori rispetto a quelli a letto fisso e il tempo di permanenza del combustibile all'interno del reattore è compreso tra 30 e 60 minuti. Le principali tecnologie di gassificazione a letto fluido sono i processi Winkler, High Temperature Winkler, Kellogg Rust Westinghouse e U-gas

	<i>Winkler</i>	<i>HTW</i>	<i>KRW</i>	<i>U-Gas</i>
Temperatura di gassificazione [°C]	900÷1100	900÷1100	950÷1000	1050÷1100
Pressione di gassificazione [bar]	Atmosferica	3÷10	9	25
Pezatura del carbone [cm]	0÷1	0÷1	0÷0,3	0÷0,6
Rapporto massico ossigeno/carbone	2÷3	2÷3	1,1÷1,5	1,0÷1,5
Rapporto massico vapore/carbone	3÷4	3÷4	0,6÷1,3	0,4÷0,6
Stato di rimozione delle ceneri	Secco	Secco	Agglomerati	Agglomerati

Tabella 5.1 - Confronto tra i processi a letto fluido- Fonte [3]

Nel processo Winkler, il più comune, il polverino di carbone e gli agenti gassificanti (ossigeno e vapore) sono immessi in corrispondenza della parte bassa del reattore, il quale è dotato, nella zona superiore, di un sistema di fasci tubieri vaporizzatori che operano un recupero termico producendo vapore ad alta pressione. Le ceneri più pesanti, che rimangono allo stato solido, precipitano verso il fondo del reattore, da cui vengono rimosse; le particelle più leggere, invece, fuoriescono dall'alto

del reattore insieme con il syngas grezzo, dal quale vengono successivamente rimosse mediante appositi sistemi di depolverazione. Complessivamente il 50÷75% delle ceneri e tutto il char non gassificato rimangono sospesi nel gas e con esso fuoriescono dal gassificatore.

Gassificatori a letto trascinato

I gassificatori a letto trascinato sono reattori che lavorano in difetto di ossigeno. Possono essere utilizzati per gassificare combustibili solidi (finemente macinati, con granulometria dell'ordine di 50÷100 µm) o liquidi, che vengono immessi nel reattore (allo stato secco o sotto forma di slurry) in equicorrente con l'ossidante e il vapore.

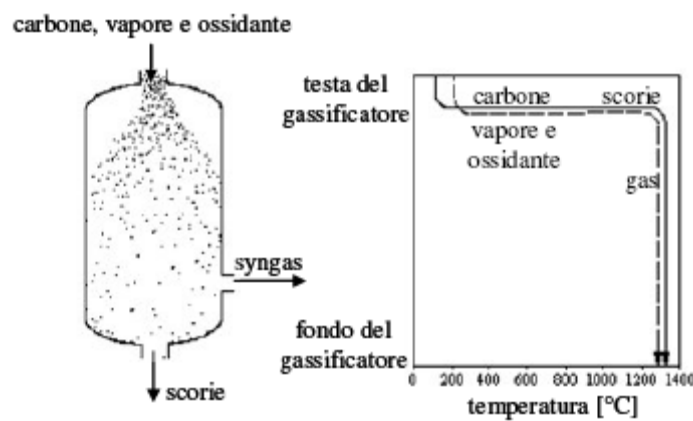


Figura 5.7 - Schema funzionale e distribuzione di temperatura- Fonte [3]

Tali reattori, per ottenere una cinetica di reazione molto veloce, operano a temperature piuttosto elevate (comprese, in generale, tra 1200 e 1600 °C); in tal modo, si supera la temperatura di fusione delle ceneri, le quali, all'uscita del reattore, vengono gettate bruscamente in una vasca d'acqua fredda, andando a formare un materiale vetroso totalmente inerte e, di conseguenza, facilmente smaltibile in discarica o riciclabile.

I reattori a letto trascinato sono estremamente semplici (basti pensare che al loro interno sono praticamente vuoti), accettano qualsiasi tipo di combustibile da gassificare e sono caratterizzati da una potenzialità piuttosto elevata (il tempo di permanenza del combustibile all'interno del gassificatore è di pochi secondi); pertanto, nelle applicazioni commerciali di media e larga scala, essi costituiscono la categoria più diffusa di gassificatori.

La quantità di vapore immessa nel reattore è notevolmente inferiore rispetto a quella necessaria nella gassificazione a letto fluido²⁷ e, a maggior ragione, in quella a letto fisso. D'altra parte, però, a causa delle elevate temperature operative, è necessaria una notevole quantità di ossidante. Il principale problema di tali processi è costituito dalla necessità di operare un notevole recupero termico dal gas di sintesi, prodotto a temperatura molto elevata; in tal modo si hanno notevoli complicazioni impiantistiche. Proprio per questo motivo, in numerose applicazioni industriali, si preferisce rinunciare (almeno parzialmente) a tale recupero raffreddando il gas per quench con acqua, con una conseguente riduzione del rendimento complessivo dell'impianto di uno o due punti

percentuali. Per quench si intende l'iniezione diretta di acqua allo stato liquido nella corrente di syngas, allo scopo di ridurne la temperatura grazie alla vaporizzazione dell'acqua stessa.

Le più importanti tecnologie di gassificazione a letto trascinato sono: Texaco, Shell, E-Gas (detta in passato Destec), Koppers-Totzek e Prenflo. In figura 3.8 sono riportati gli schemi funzionali di alcuni dei suddetti processi, mentre le principali caratteristiche operative sono riportate nella tabella 3.2

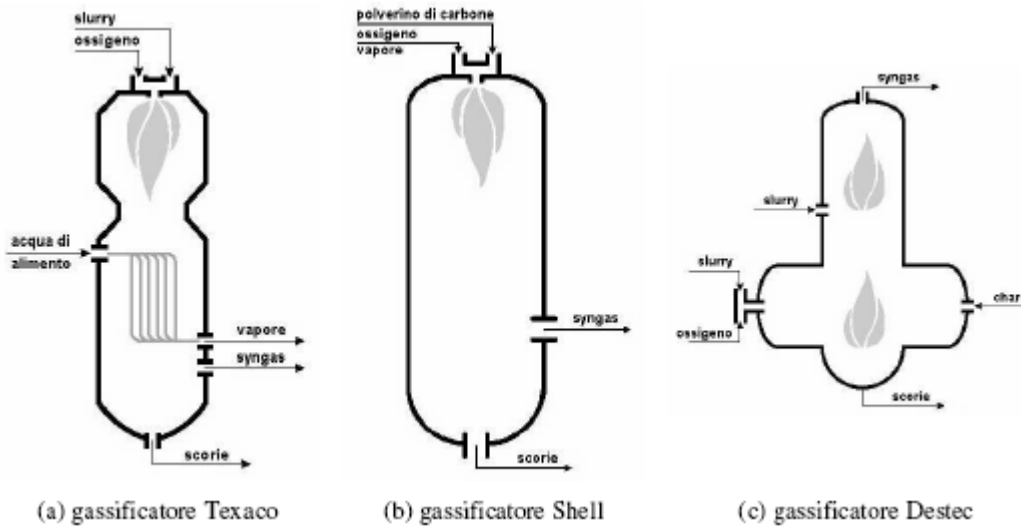


Figura 5.8 - Schema funzionale dei principali processi a letto trascinato- Fonte [3]

	<i>Texaco</i>	<i>Shell</i>	<i>K-T</i>	<i>Prenflo</i>
Temperatura di gassificazione [°C]	1200÷1500	1400÷1700	1800÷1900	1350÷2000
Pressione di gassificazione [bar]	25÷85	20÷40	Atmosferica	30÷40
Pezzatura del carbone [µm]	50÷100	50÷100	50÷100	50÷100
Tempo di permanenza [minuti]	N.D.	1÷2	1÷2	1÷2
Rapporto massico ossigeno/carbone	0,9÷1,5	0,65÷1,0	0,6÷1,0	1,0
Rapporto massico H ₂ O/carbone ³⁰	0,8÷3,0	0÷0,2	0,5÷1,0	0,1
Stato di rimozione delle ceneri	Secco	Scorie fuse	Scorie fuse	Scorie fuse
Composizione tipica del syngas [% in volume su base secca] ³¹				
CO	42,0	65,6	55,9	59,6
CO ₂	20,8	1,5	7,2	3,7
H ₂	36,0	31,3	35,4	26,0
CH ₄	0,4	0,4	N.D.	N.D.
N ₂ + inerti	N.D.	0,8	1,1	10,0
H ₂ S + COS	0,8	0,4	0,4	0,7

Tabella 5.2 – Confronto dei parametri di funzionamento e del syngas ottenuto da carbone bituminoso

In generale si può dire che passando dal gassificatore a letto fisso a quello fluido e infine al letto trascinato si ha una graduale diminuzione della granulometria del combustibile ed un aumento delle temperature di esercizio. Le potenzialità più elevate sono quelle del letto trascinato, che risulta anche il più semplice dei tre ma che presenta un elevato consumo di ossigeno, visto che non è previsto il funzionamento ad aria. Inoltre in tale tipologia si possono trattare anche materiali liquidi (come il TAR da raffineria) che sono combustibili a basso costo.

Sistemi avanzati di gassificazione

I processi descritti nei precedenti paragrafi sono quelli che hanno trovato, e tutt'ora stanno trovando maggiore applicazione in ambito industriale. Tuttavia i processi di gassificazione, al giorno d'oggi, sono più che mai oggetto di studio e di sviluppo, grazie soprattutto alla possibilità di ottenere energia elettrica e/o combustibili sintetici "puliti" a partire da combustibili primari di bassa qualità. Per tale motivo sono stati recentemente sviluppati, o in fase di sviluppo, particolari sistemi avanzati di gassificazione, spesso derivati dai processi tradizionali, alcuni dei quali hanno ampie prospettive.

Gli impianti di gassificazione parziale e combustione in letto fluido (chiamati "second-generation PFBC"), consentono di riunire in un unico processo i vantaggi caratteristici delle due tecnologie dalle quali hanno origine, infatti i processi di gassificazione sono piuttosto efficienti, ma richiedono notevoli investimenti, legati principalmente ai sistemi di trattamento del syngas; d'altra parte, la tecnologia PFBC è molto più semplice, in termini di processo e di controllo delle emissioni, ma non è generalmente adatta all'integrazione con impianti di generazione elettrica avanzati o con sistemi di produzione di idrogeno o di altri combustibili di sintesi.

Tali sistemi prevedono quindi una gassificazione parziale del carbone, con la conseguente produzione di un combustibile gassoso con il quale è possibile alimentare un ciclo turbogas avanzato. Il char, ossia il residuo di tale conversione parziale, viene poi inviato a un processo di combustione in letto fluido (eventualmente pressurizzato), integrato con un ciclo a vapore. Sia il gassificatore che il combustore utilizzano aria come ossidante e la rimozione dei composti dello zolfo (sia dal syngas che dai fumi della combustione) viene effettuata per adsorbimento mediante opportuni solventi.

Processi di depurazione del syngas

Il gas di sintesi in uscita dai processi di gassificazione è costituito fondamentalmente da monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno, vapor d'acqua e metano, ai quali, nel caso della gassificazione con aria, va aggiunto l'azoto. Oltre a queste sostanze, sono sempre presenti anche composti, per lo più indesiderati, come particolato, composti dello zolfo (H_2S e COS) e dell'azoto (NH_3 e HCN), composti alogenati (HCl), tar, alcali, fenoli e altri composti di importanza secondaria. Tali impurità, la cui concentrazione nel syngas grezzo dipende dalla particolare tecnologia di gassificazione e dal combustibile impiegato, devono essere necessariamente rimosse, in maniera tale da evitare l'emissione di inquinanti in atmosfera e il danneggiamento delle apparecchiature attraversate dal gas di sintesi. I fondamentali sistemi di rimozione delle sostanze inquinanti sono quelli dedicati al particolato e ai composti dello zolfo.

La sezione di trattamento del gas di sintesi prodotto dalla gassificazione del carbone si colloca, nella quasi totalità delle applicazioni, subito a valle del gassificatore. In tal modo è possibile operare con

portate piuttosto ridotte, dal momento che i gas non sono diluiti con l'azoto contenuto nell'aria comburente.

Attualmente vengono utilizzati processi di depurazione del syngas operanti a bassa temperatura, da tempo disponibili a livello commerciale, ampiamente sperimentati e collaudati e caratterizzati da efficienze di rimozione elevate. Tali processi necessitano però di un raffreddamento del syngas, operazione che comporta inevitabili irreversibilità (che si riflettono sull'efficienza globale dell'impianto) e notevoli complicazioni a livello impiantistico.

Le problematiche ora esposte costituiscono il principale motivo per il quale, allo stato attuale, sta riscuotendo un enorme interesse lo sviluppo di tecniche di depurazione dei gas ad alta temperatura che consentirebbero, oltre a una notevole semplificazione impiantistica, di far evolvere attraverso entrambe le sezioni del ciclo combinato tutta l'energia posseduta dai gas, realizzandone la conversione in energia meccanica e poi elettrica con la massima efficienza. La rimozione degli inquinanti ad alta temperatura, inoltre, consente un trattamento dei gas "a secco", con conseguente riduzione dei costi di depurazione delle acque di scarico, altrimenti piuttosto elevati.

Trattamento del syngas a bassa temperatura

Nel presente paragrafo è fornito un quadro generale dei processi utilizzati per il trattamento a freddo del syngas, con particolare riferimento alla rimozione degli inquinanti principali: le polveri e i composti dello zolfo.

Rimozione del particolato

Il controllo delle emissioni di particolato si rende necessario sia per garantire la salubrità dell'aria (e chiaramente per mantenersi nel rispetto delle normative a riguardo, sempre più restrittive), sia per proteggere efficacemente le apparecchiature attraversate dal syngas, evitando problemi di deposito, erosione e corrosione. In particolare, nel caso dell'utilizzazione del gas di sintesi nelle turbine a gas, esistono limiti tecnologici ristrettissimi relativamente alla concentrazione di particolato (le particelle superiori a 20 μm non sono ammesse affatto). Tali limiti divengono ancora più restrittivi nel caso in cui il syngas venga utilizzato per alimentare sistemi di celle a combustibile.

La rimozione del particolato, negli impianti di gassificazione attualmente esistenti, viene effettuata principalmente mediante apparecchiature convenzionali. Nella maggior parte delle applicazioni, il sistema di depolverazione del syngas utilizza torri di lavaggio (scrubber), generalmente di tipo Venturi, che, oltre all'accurata rimozione del particolato, consentono anche il raffreddamento e la saturazione del syngas. Il componente fondamentale dello scrubber è un condotto convergente-divergente attraverso cui viene fatto passare il gas da depurare insieme con acqua opportunamente nebulizzata. Nella sezione di gola, in virtù delle alte velocità, si ottiene una completa atomizzazione dell'acqua e il contatto tra questa e il gas porta all'inglobamento delle particelle solide all'interno delle goccioline. Nel divergente tendono ad aggregarsi formando gocce di dimensioni maggiori separate nella sezione finale per via centrifuga. Il rapporto tra la massa d'acqua e il volume di gas vale $0.8 \div 2 \text{ kg/m}^3$.

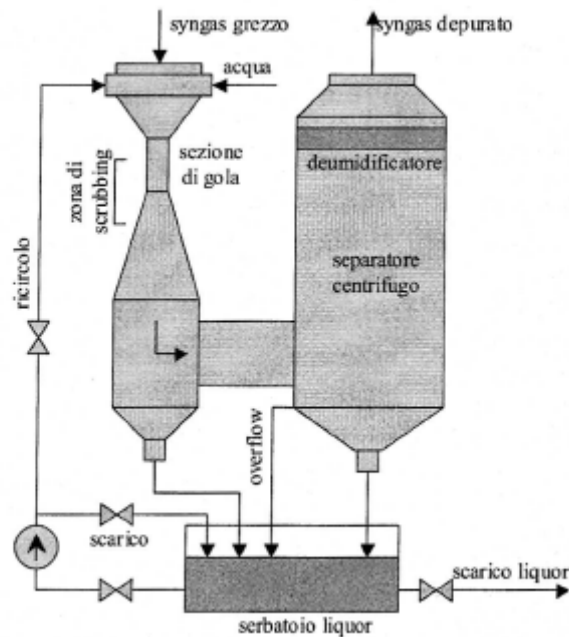


Figura 5.9 - Schema funzionale Venturi scrubber - Fonte [2]

In molte applicazioni a monte dello scrubber sono disposti uno o più cicloni per una prima grossolana depolverazione.

Rimozione dei composti dello zolfo

Lo zolfo, inizialmente contenuto nel combustibile primario, si ritrova nel gas di sintesi principalmente nelle due forme chimiche ridotte H₂S (solfuro di idrogeno o idrogeno solforato) e COS (solfuro di carbonile); la concentrazione di tali sostanze nel syngas è generalmente dell'ordine dell'1÷2%. Una parte significativa dello zolfo contenuto nel combustibile viene invece neutralizzata dai composti basici presenti nelle ceneri (come, ad esempio, CaO e MgO) e viene eliminata con esse dal fondo del gassificatore.

La presenza, nel syngas grezzo, dei composti solforati è problematica principalmente per due ragioni: da un lato, utilizzando tale gas come combustibile, i suddetti composti darebbero luogo alla formazione di ossidi di zolfo, irritanti e nocivi per l'organismo umano e causa dell'ormai noto fenomeno delle "piogge acide"; d'altra parte i composti dello zolfo sono generalmente mal tollerati dalle apparecchiature attraversate dal syngas (per esempio i catalizzatori a base di ossidi metallici), che possono essere negativamente condizionate in termini di funzionamento e durata nel tempo.

I processi di desolforazione comunemente impiegati nell'ambito degli impianti di gassificazione rimuovono quasi completamente l'H₂S e buona parte del COS, nonché una certa quantità, più o meno rilevante, di CO₂. Il sistema di rimozione dei composti dello zolfo è composto essenzialmente da tre parti: la sezione di desolforazione vera e propria del gas di sintesi, comprendente anche il sistema di rigenerazione del solvente; la sezione di recupero dello zolfo elementare dai gas in uscita dalla rigenerazione stessa; la sezione di trattamento finale di tali gas (detti "gas di coda") prima della loro immissione in atmosfera.

La sezione di desolfurazione opera a basse temperature e preferibilmente ad alte pressioni, utilizzando solventi selettivi in grado di rimuovere dal gas di sintesi quasi esclusivamente i composti prestabiliti. Tali processi, il cui schema funzionale è presentato in figura 3.10, sono di tipo rigenerativo, allo scopo di minimizzare il consumo di solvente. La fase di assorbimento avviene all'interno di una colonna a piatti o a riempimento, nella quale il solvente, entrando in contatto con il gas da trattare, assorbe i composti da rimuovere; il gas depurato fuoriesce dalla testa della colonna, mentre il solvente saturo viene estratto dal fondo della stessa, per essere poi depressurizzato, riscaldato e inviato alla sezione di rigenerazione (operazione che prende il nome di "stripping").

Il solvente rigenerato viene ricompresso e raffreddato e successivamente inviato nuovamente all'assorbitore, mentre i gas estratti dalla colonna di rigenerazione vengono inviati a un'apposita sezione di trattamento.

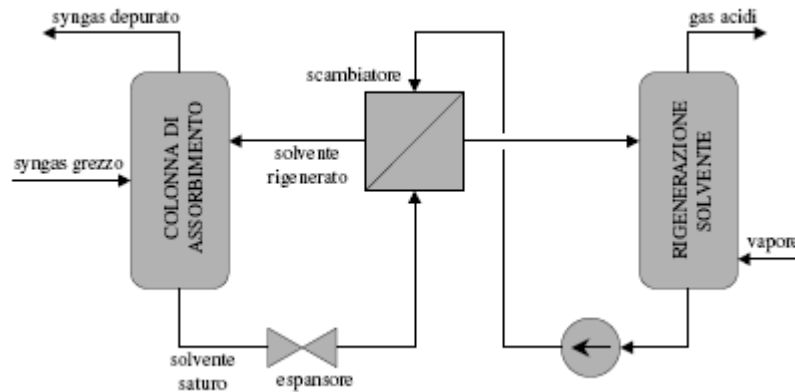
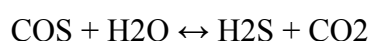


Figura 5.10 - Schema semplificato della sezione di desolfurazione - Fonte [3]

In base alla interazione tra il solvente e il composto solforato si fa una distinzione fra processi chimici e processi fisici. Nei primi il solvente, a contatto con il composto da rimuovere, reagisce con esso formando altri composti o insiemi di composti instabili. Nei processi fisici, invece, l'interazione fra il solvente e i composti dello zolfo è esclusivamente di natura fisica. Esistono inoltre processi misti. In generale, se nel syngas i composti dello zolfo sono caratterizzati da una elevata pressione parziale, è conveniente utilizzare processi di tipo fisico; altrimenti sono più convenienti i processi di tipo chimico, dato che il volume di solvente da utilizzare risulta minore.

Tra i processi fisici i più utilizzati sono il processo Rectisol, Purisol e Selexol.

In particolare, il processo Selexol utilizza come solvente il DMPEG (dimetiletere di glicopolietilenico), molto selettivo nei confronti dei composti dello zolfo, diluito con acqua a causa dell'alta viscosità. Il processo Selexol è caratterizzato da costi operativi piuttosto elevati, da efficienze di rimozione dell'H₂S dell'ordine del 97% e dalla capacità di rimuovere circa il 10% della CO₂ contenuta nel syngas. Il solvente non è invece molto efficace nei confronti del COS, ne rimuove solo il 20÷30 %, motivo per cui deve essere preventivamente convertito in idrogeno solforato tramite idrolisi, reazione che avviene a temperature dell'ordine di 200÷300°C secondo la formula:



	Rectisol	Purisol	Selexol
Efficienze tipiche di rimozione dell'H ₂ S	> 99%	99%	97%
Temperatura operativa [°C]	-73÷-18	4÷43	-7÷71
Pressione operativa [bar]	22÷140	32÷84	35÷98
Solvente	Metanolo	NMP	DMPEG
Massa molecolare [kg/kmol]	32	99	178÷442
Temperatura di ebollizione a 1 bar [°C]	64	202	213÷467
Massa volumica [kg/m ³]	790	1027	1031

Tabella 5.3 - Proprietà dei principali processi fisici - Fonte [3]

In generale, nei processi di tipo fisico, la fase di rigenerazione del solvente viene attuata attraverso una semplice riduzione della pressione, con il vantaggio di ottenere costi operativi relativamente contenuti. Nei processi chimici, invece, la rigenerazione del solvente viene effettuata attraverso un opportuno aumento della temperatura; tale procedura può risultare conveniente quando si hanno a disposizione sufficienti quantità di energia termica di recupero. I processi chimici utilizzano generalmente solventi a base di soluzioni acquose di ammine (nota ammine) e sali alcalini, che reagiscono con i composti da rimuovere dando origine ad altri composti che poi si scindono in fase di rigenerazione. Nella fase di assorbimento le temperature sono in genere dell'ordine dei 25÷50 °C e la pressione è piuttosto bassa, mentre la fase di rigenerazione del solvente opera a temperature dell'ordine dei 120 °C (in genere con utilizzo di vapore). L'efficienza di rimozione dei composti dello zolfo, in tali processi, raggiunge il 99%.

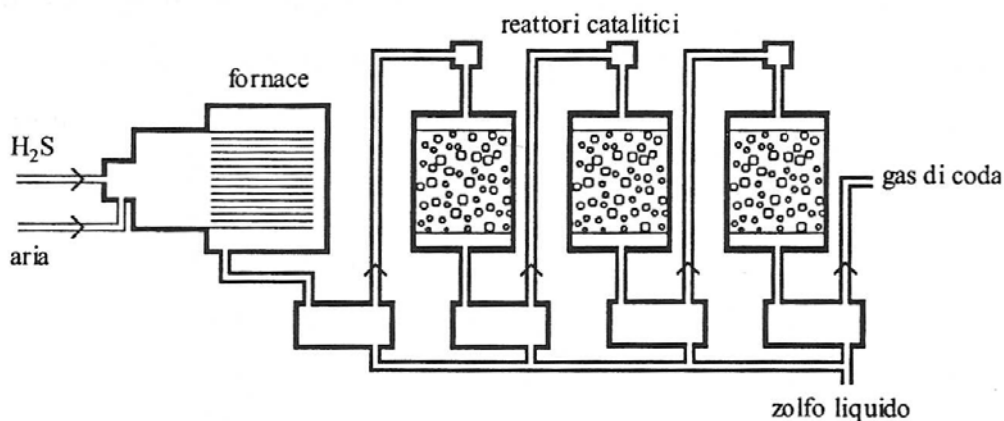
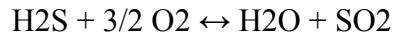


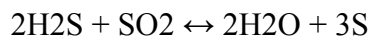
Figura 5.11 - Schema funzionale del processo Claus - Fonte [2]

Sia per processi fisici che chimici, all'uscita della sezione di rigenerazione del solvente di un processo di desolfurazione si ha una corrente gassosa ricca di composti dello zolfo che, evidentemente, non può essere immessa in atmosfera. Tale corrente, dunque, viene inviata a un'apposita sezione che opera una conversione dei composti solforati in zolfo elementare, commercializzabile; il sistema maggiormente utilizzato a tale scopo è il processo Claus.

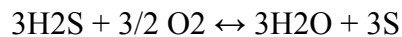
In tale processo i gas contenenti alte percentuali di H₂S vengono fatti passare attraverso uno stadio termico e successivamente attraverso uno o più stadi catalitici, dai quali si forma lo zolfo elementare. Nello stadio termico avviene una prima reazione di ossidazione:



Questa reazione è veloce e avviene a temperature dell'ordine di 1260÷1370°C, il calore necessario ad aumentare la temperatura viene fornito dalla combustione di una certa quantità di gas naturale, inserito direttamente nel gas da trattare. La reazione prima descritta avviene all'interno della fornace in cui il comburente, di solito solo ossigeno, deve ossidare circa un terzo dell'H₂S trasformandolo in SO₂. La corrente gassosa così prodotta viene raffreddata e inviata al primo stadio catalitico, dove, a una temperatura di circa 200°C, una parte dell'H₂S reagisce con l'SO₂ precedentemente formato, dando origine a zolfo elementare e acqua secondo la reazione:



Infine il gas viene nuovamente raffreddato in modo che lo zolfo condensi e possa essere rimosso. Se nel gas residuo la concentrazione dei composti dello zolfo è ancora elevata, allora questo può essere riscaldato e inviato ad un altro stadio catalitico. Complessivamente si ha:



L'efficienza di rimozione del processo Claus si attesta a circa il 98%, i gas in uscita, detti "gas di coda", contengono ancora tracce dei composti dello zolfo, e quindi non possono essere immessi in atmosfera. Quando possibile i gas di coda vengono fatti ricircolare inviandoli all'ingresso dell'unità di desolfurazione, altrimenti si rende necessaria una sezione dedicata: la principale tecnologia per questo scopo è il processo SCOT, che si integra perfettamente con la sezione Claus a monte.

Rimozione degli altri inquinanti

La presenza di altre specie inquinanti nel gas di sintesi dipende fortemente dalla tecnologia di gassificazione utilizzata. Le specie chimiche di maggior interesse sono soprattutto ammoniaca (NH₃), acido cianidrico (HCN), tar, alcali, fenoli e composti alogenati (in particolare acido cloridrico HCl). Alcune di queste specie (in particolare NH₃, HCN, tar e fenoli) sono presenti in quantità significative solamente nel syngas prodotto da gassificatori a letto fisso. Sostanze come NH₃, HCN e HCl, essendo solubili in acqua, vengono rimosse insieme al particolato all'interno delle torri di lavaggio. Durante tali processi si ha anche una quasi totale rimozione degli alcali, che condensano sulla superficie del particolato e con esso vengono rimossi. Infine tar e fenoli vengono generalmente fatti condensare in un'apposita sezione di raffreddamento per quench, situata subito a valle del gassificatore, oppure nell'eventuale torre di lavaggio.

Per quanto riguarda i metalli pesanti, tra cui il mercurio, i sistemi di rimozione sono basati principalmente sull'assorbimento su carboni attivi e operano a pressioni elevate (80 bar) e a basse temperature (30 °C). Le efficienze di rimozione sono generalmente comprese tra il 90 e il 98%.

Trattamento del syngas a alta temperatura

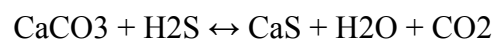
Come precedentemente accennato, la maggior parte dei recenti studi sulla depurazione del syngas riguarda i sistemi di trattamento ad alta temperatura, che consentono, in generale, di avere numerosi vantaggi: oltre alle questioni prettamente energetiche, la desolforazione a caldo consente un minore consumo di energia elettrica e di acqua di raffreddamento, produce vapore anziché consumarne e consente di ottenere efficienze di rimozione superiori rispetto ai tradizionali processi a freddo.

Il primo passo verso l'utilizzo di processi di depurazione del syngas a elevata temperatura consiste nel riuscire a effettuare una efficiente depolverazione del gas stesso. Gli unici sistemi tradizionali di rimozione del particolato capaci di operare ad alte temperature sono i cicloni, che però non sono generalmente in grado di garantire un'efficienza di rimozione sufficiente. Pertanto essi possono essere utilizzati come sistemi primari di rimozione ma rendono necessaria, subito a valle, un'ulteriore sezione che operi una depolverazione più efficace.

Attualmente la soluzione più interessante (e pertanto maggiormente studiata e sperimentata) è rappresentata dalla filtrazione con materiali ceramici porosi, resistenti alle elevate temperature e all'ambiente fortemente aggressivo specifico del syngas da carbone. Tali sistemi di depolverazione sono generalmente indicati con l'acronimo HGF, Hot Gas Filters. I sistemi che, al giorno d'oggi, riscuotono il maggiore interesse sono i filtri ceramici a candela, il cui elemento attivo è costituito da un cilindro cavo in materiale poroso. Il gas attraversa gli elementi filtranti dall'esterno verso l'interno e le particelle solide, che si depositano sulla superficie esterna di ciascun elemento, vengono rimosse periodicamente mediante getti d'aria in pressione. Sistemi di questo tipo possono operare una efficiente depolverazione anche a temperature dell'ordine di 850÷950 °C. Il problema principale di questo tipo di filtri (comune, d'altra parte, a tutti i sistemi di filtraggio) riguarda le elevate perdite di carico.

Per quanto riguarda la desolforazione a elevata temperatura, i processi attualmente conosciuti possono suddividersi in due grandi categorie: desolforazione interna e desolforazione esterna al gassificatore.

La desolforazione a caldo interna al gassificatore viene effettuata mediante l'introduzione, all'interno dello stesso, di sorbenti a base di calcio o di calcio-magnesio. In particolare, i più utilizzati sono il calcare (CaCO₃) e la dolomite (CaCO₃-MgCO₃), estremamente abbondanti in natura e pertanto abbastanza economici. La reazione semplificata dell'intero processo si può scrivere come:



Il solfuro di calcio (CaS), è un sale in forma ridotta, che viene scaricato insieme alle ceneri; queste ultime comportano quindi problemi di smaltimento, dato che risultano pericolose dal punto di vista ambientale. Pertanto è necessario prevedere un trattamento che converta tale sostanza in solfato di calcio (CaSO₄), composto praticamente inerte.

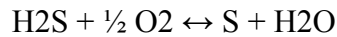
La gassificazione interna risulta avere i migliori risultati nell'ambito dei gassificatori a letto fluido; ma comunque le basse efficienze di rimozione rendono indispensabile uno stadio di desolforazione esterno.

Similmente ai sistemi a bassa temperatura, nella desolforazione esterna a alta temperatura l'idrogeno solforato presente nel syngas reagisce con il sorbente formando un solfuro; il sorbente saturo viene poi rigenerato attraverso opportuni processi di ossidazione producendo, allo scarico, un gas ricco di H₂S o di SO₂; tale gas può essere successivamente utilizzato per la produzione di zolfo elementare o di acido solforico, commercializzabili, oppure, nei processi in cui si opera anche una

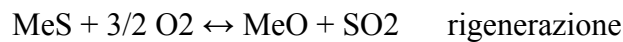
desolforazione interna, può essere ricircolato al gassificatore. In funzione delle modalità di rimozione si possono distinguere tre categorie di desolforazione esterna:

Adsorbimento su metalli : utilizzano come sorbente il ferro, sono adatti per temperature operative inferiori a 500°C e permettono di ottenere concentrazioni residue di H₂S di circa 100 ppm.

Adsorbimento con reazioni catalitiche : temperature piuttosto basse (150÷200°C), utilizza come catalizzatori le zeoliti e si basa sull'ossidazione dell'H₂S secondo la



Adsorbimento con ossidi metallici : rappresentano la categoria più studiata e si possono complessivamente rappresentare con le formule generalizzate:



dove Me è il generico metallo. Nella tabella 3.4 si riportano i risultati delle sperimentazioni attuali con i sorbenti di maggior interesse.

Sorbente	Temperatura di assorbimento [°C]	Temperatura di rigenerazione [°C]	Utilizzazione del sorbente [%]	Concentrazione H ₂ S all'uscita [ppmv]
Ossido di stagno	350÷500	400÷500	85	<100
Ossido di rame	350÷550	650	70	<20
Ossido di manganese	350÷870	900	50	<10
Ossido di ferro	360÷500	500÷650	25÷45	<100
Ossido di zinco	480÷540	500÷700	50÷70	<1
Zinco ferrite	450÷600	600	20÷80	<20

Tabella 5.4 - Dati sperimentali sulla desolforazione con ossidi metallici - Fonte [3]

Se per la depolverazione e la desolforazione sono già note le tecnologie ad alta temperatura (anche se non ancora messe in pratica su larga scala), risulta molto più problematica la rimozione degli altri inquinanti. Per quanto riguarda l'ammoniaca e i composti del cloro sono ancora in fase di studio possibili soluzioni, per i composti più pesanti come il tar o gli idrocarburi l'unica alternativa sembra essere il cracking.

Impianti combinati integrati con gassificazione del carbone IGCC

Attualmente la principale applicazione commerciale dei processi di gassificazione riguarda l'integrazione con cicli combinati gas-vapore per la produzione di energia elettrica. In tali impianti, detti IGCC (Integrated Gasification Combined Cycles), il gas di sintesi prodotto nella sezione di gassificazione, dopo essere stato adeguatamente trattato, è utilizzato come combustibile in un impianto a ciclo combinato. Oltre a questa, sono possibili numerose altre integrazioni. Ad esempio, l'energia termica generata all'interno del gassificatore può essere utilizzata per produrre vapore in

appositi scambiatori a recupero, così come avviene nei syngas coolers; tale vapore può essere fatto espandere in turbina, in integrazione con quello prodotto nel ciclo combinato vero e proprio. Inoltre è possibile utilizzare il compressore dell'impianto turbogas per alimentare l'unità di separazione dell'aria.

A livello mondiale sono attualmente in esercizio numerosi impianti IGCC (aventi generalmente potenze commerciali dell'ordine di 250÷550 MW), mentre altri sono in fase avanzata di realizzazione. Come combustibile primario essi utilizzano fundamentalmente carbone, biomasse oppure residui della raffinazione del petrolio. Gli impianti IGCC non sono ancora, al giorno d'oggi, largamente diffusi (rispetto agli impianti tradizionali per la generazione elettrica), principalmente a causa degli elevati costi di installazione. In prospettiva, l'impiego di tali tecnologie dovrebbe risultare però più conveniente, per via soprattutto degli alti rendimenti e della possibilità di utilizzare combustibili primari di bassa qualità, oltre che per la maggiore efficacia delle apparecchiature per la rimozione delle sostanze inquinanti. A causa degli elevati costi di investimento e della scarsa flessibilità intrinseca del gassificatore, i sistemi integrati IGCC sono competitivi solamente per elevati fattori di utilizzazione; pertanto l'utilizzo di tale tecnologia ha senso principalmente se destinata alla copertura del carico elettrico di base. Tale condizione non è in sintonia con l'attuale mercato dell'energia, in cui il regime di concorrenza richiede per i produttori impianti di generazione elettrica con bassi costi di produzione e ampia flessibilità sulla variazione del carico.

La possibilità di utilizzare su larga scala la tecnologia IGCC è legata fundamentalmente a due grandi aree di sviluppo: la risoluzione dei problemi critici delle tecnologie commerciali e lo studio di configurazioni di processo innovative.

La configurazione di un impianto IGCC non è mai la stessa, varia a seconda dello scopo dell'impianto; in generale ci sono tre alternative di base:

Vettore energetico finale in uscita dall'impianto, può essere solo energia elettrica, solo idrogeno (con diversi gradi di purezza) o entrambi;

Anidride carbonica, può essere riversata completamente in atmosfera, essere catturata completamente (zero emission) oppure in percentuali inferiori al 100%; inoltre può essere separata come pura o insieme agli inquinanti;

Raffreddamento del syngas per quench o con scambiatori a superficie.

Le diverse combinazioni tra queste tre alternative danno luogo a infinite configurazioni di impianto, e attualmente ancora non è chiaro quale sia quella ottimale. Tenendo conto delle possibili alternative si può costruire un diagramma a blocchi generale che le comprenda tutte, ne risulta lo schema in figura 3.12

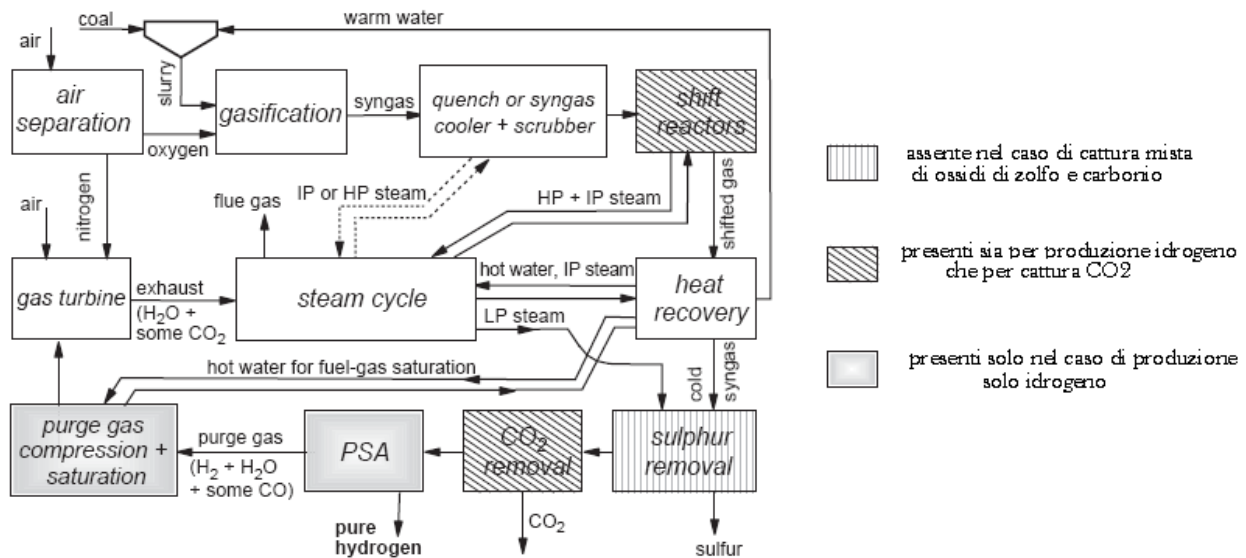
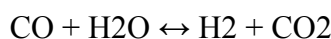


Figura 5.12 - Diagramma a blocchi generale di un IGCC - Fonte [16]

La sezione di produzione di ossigeno (Air Separation Unit) costituisce un elemento fondamentale dell'impianto, infatti oltre ad essere il comburente necessario per la gassificazione, l'ossigeno è necessario anche nei processi di separazione dell'anidride carbonica e dello zolfo in quanto fornisce l'apporto di calore necessario alla rigenerazione del sorbente. Allo stato attuale, l'unico metodo per produrre economicamente, su scala industriale, ossigeno di elevato grado di purezza (> 95%) è il frazionamento criogenico dell'aria, che può essere considerato composto da tre fasi fondamentali: purificazione dell'aria da CO₂, vapore e idrocarburi; liquefazione tramite raffreddamento fino a superare la temperatura critica (-140.65°C); distillazione frazionata dell'aria liquida. La sezione ASU comporta un elevato assorbimento energetico, infatti i più alti rendimenti del processo si attestano intorno all'11÷13%, con consumi energetici dell'ordine di 1,4÷1,7 MJ/kg di ossigeno prodotto. In uscita dalla sezione ASU si ottiene anche un flusso di azoto disponibile a basse temperature; questo può essere inviato alla camera di combustione della sezione turbogas in modo da moderare la temperatura di combustione e quindi la formazione degli ossidi di azoto.

Passando alla sezione di condizionamento del syngas, illustrata nei paragrafi precedenti, essendo le pressioni in gioco elevate, si può effettuare un recupero energetico facendo espandere il syngas in un turbo espansore invece che in una semplice valvola di laminazione. Inoltre il raffreddamento necessario a raggiungere temperature basse per il trattamento produce le linee di bassa e media pressione di vapore saturo, successivamente surriscaldato nel generatore a recupero principale.

La sezione di shift si rende necessaria per impianti di produzione di idrogeno, se è prevista cattura di CO₂ oppure se il gas deve essere inviato a una cella a combustibile. La reazione



è esotermica e (44 kJ/mole) e viene mantenuta a una temperatura prossima a 400° C, il calore sottratto viene utilizzato per produrre vapore ad alta pressione. Le dinamiche di reazione sono molto lente, quindi si opera in presenza di catalizzatori al fine di migliorare la resa, che può essere indicata con il rapporto ΔCO₂/CO. Nella seguente figura si mostra l'andamento della resa al variare della temperatura di equilibrio, partendo dalla condizione iniziale del 13% in mole di CO all'ingresso del reattore

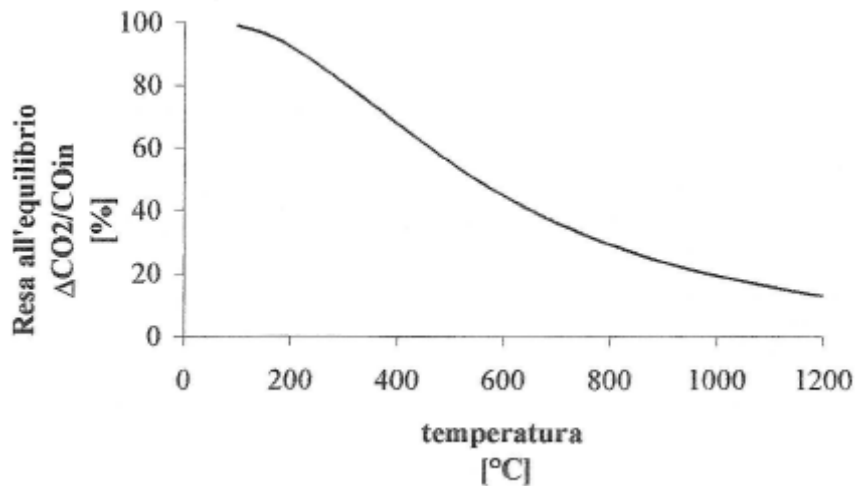


Figura 5.13 - Effetto della temperatura sullo shift all'equilibrio - Fonte [25]

La conversione assume valore unitario a temperature vicine ai 200°C, ma per la conversione completa sono necessarie grandi quantità di catalizzatore. Risulta economicamente più conveniente far avvenire il grosso della reazione a 400°C ed affidare ad un secondo reattore la conversione del CO residuo a temperatura inferiore. La pressione non risulta invece avere influenza sulla resa dell'equilibrio; all'aumentare della pressione aumenta però la velocità di reazione e quindi le dimensioni del reattore catalitico si riducono.

Prestazioni di un IGCC

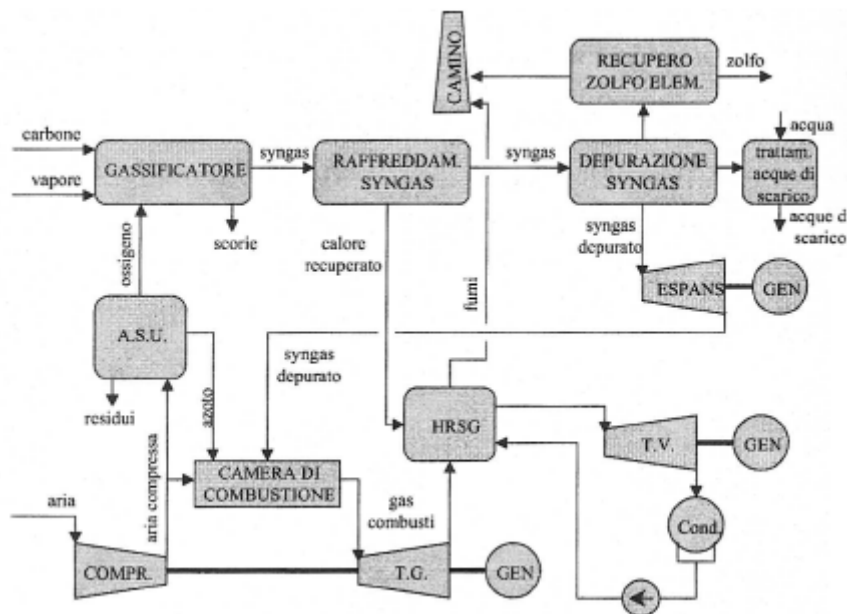


Figura 5.14 - Schematizzazione di un impianto IGCC con produzione di sola energia elettrica e assenza di cattura CO₂ [3]

Nella valutazione delle prestazioni di un impianto IGCC si può fare riferimento alle varie definizioni di rendimento, ciascuna delle quali dà un'idea di un particolare aspetto di interesse.

Una prima definizione di rendimento, molto utilizzata negli impianti di gassificazione, è il rendimento di gas freddo, definito come il rapporto fra l'energia chimica del syngas e quella del combustibile primario:

$$\eta_{gf} = \frac{M_g * H_{tg}}{M_c * H_{tc}}$$

Tale indice fa riferimento esclusivamente alla variazione di energia chimica del combustibile durante il processo di gassificazione, ma non tiene conto né delle altre forme di energia introdotte a monte del processo insieme al combustibile primario (vapore e ossigeno), né dell'energia sensibile posseduta dal syngas in uscita (recuperata con produzione di vapore e facendo espandere il syngas in un turbo espansore). Attualmente si arriva a valori di questo rendimento compresi tra 75 e 85 %. I parametri che più lo influenzano sono i valori di α e μ per quanto riguarda la gassificazione, il tenore e la temperatura di fusione delle ceneri per quanto riguarda il combustibile. Inoltre il η_{gf} aumenta all'aumentare della temperatura e al diminuire della pressione di gassificazione, mentre risulta modesta l'influenza della purezza dell'ossidante ϕ .

Il rendimento di gas caldo, rispetto al precedente, considera oltre alla variazione di energia chimica, anche le altre forme di energia in ingresso al gassificatore e in uscita con il syngas. E' definito dalla relazione :

$$\eta_{GC} = \frac{M_G * (H_{iG} + h_G) + M_V * (h_V - h_A)}{M_C * H_{iC} + Q_p + \frac{L_p}{\eta_e}}$$

dove h rappresenta l'entalpia, Q_p e L_p rispettivamente l'energia termica e quella meccanica introdotte nel processo e η_e è un rendimento equivalente. I pedici G, C, V e A riguardano rispettivamente il syngas, il combustibile primario, il vapore e l'acqua; in particolare si osservi che Q_p è l'energia termica relativa alla portata M_V di vapore prodotto raffreddando il gassificatore. I parametri che lo influenzano cambiano leggermente dal caso precedente, infatti nel rendimento di gas caldo non ha influenza la temperatura di gassificazione, in quanto, a parte le perdite, l'energia primaria non convertita in energia chimica del gas di sintesi risulta essere presente sottoforma di energia termica recuperata e energia sensibile del syngas. Rispetto al caso precedente risulta inoltre essere più consistente l'influenza della purezza dell'ossidante e della pressione operativa; un aumento di tali parametri comporta infatti maggiori assorbimenti energetici e quindi una riduzione del η_{GC} .

Il rendimento dell'impianto integrato IGCC può essere espresso, in riferimento ai principali flussi energetici, come rapporto tra il lavoro netto complessivo LN prodotto dall'impianto e l'energia chimica EC fornita attraverso il combustibile primario. Per poter calcolare effettivamente tale rendimento è necessario analizzare i flussi energetici principali dell'impianto IGCC, rappresentati schematicamente in figura:

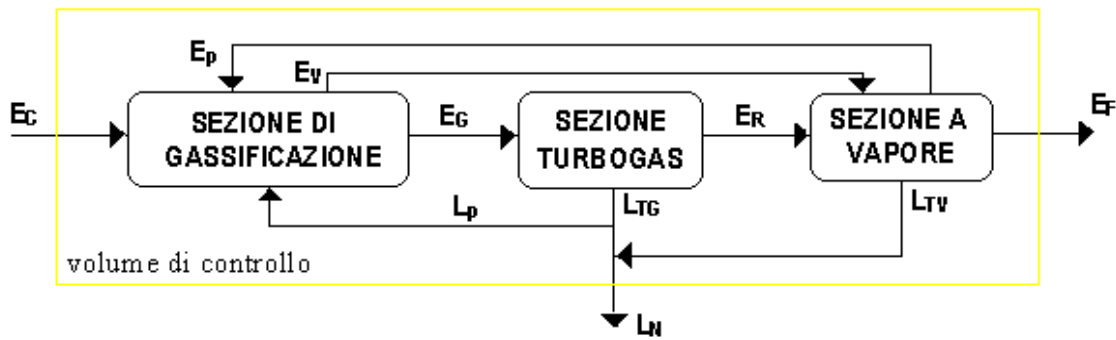


Figura 5.15 - Principali flussi energetici in un impianto IGCC – Fonte [12]

E_p , vapore che alimenta il gassificatore;

E_G , energia del syngas prodotto;

E_R , energia posseduta dai gas che escono dalla camera di combustione della sezione turbogas e che alimentano il generatore di vapore a recupero;

E_f , energia termica dei fumi al camino, che non può più essere recuperata;

LT_G , lavoro netto dell'impianto turbogas;

LT_V , lavoro netto dell'impianto a vapore;

L_p , lavoro assorbito dagli ausiliari del processo di gassificazione.

Considerando anche i rendimenti delle sezioni di potenza $LT_G = E_G \cdot \eta_{TG}$ e

$LT_V = (E_V + E_R) \cdot \eta_{TV} = E_V \cdot \eta_{TV} + E_G \cdot (1 - \eta_{TG}) \cdot \eta_{TV}$ da sostituire in $LN =$

$= LT_G + LT_V - L_p$.

Assumendo, a titolo di esempio, un impianto turbogas e uno a vapore di rendimenti rispettivamente 36% e 32%, si ottiene un rendimento dell'impianto combinato pari a 56,5%. Per quanto riguarda la sezione di gassificazione, si può assumere un rendimento relativo al syngas pari al 12%. Ipotizzando perdite per circa il 7% dell'energia chimica del carbone, dalle relazioni precedenti si arriva a un rendimento dell'impianto integrato di circa 45%, che rappresenta un valore tipico dello stato attuale dell'arte in questo settore (in assenza di cattura di anidride carbonica).

Produzione di idrogeno da carbone

La produzione industriale di idrogeno si basa su procedimenti ben noti che sono utilizzati da circa un secolo. Attualmente, su scala mondiale, vengono prodotte industrialmente circa 45 milioni di tonnellate / anno di idrogeno, il 90% circa delle quali da base combustibile fossile (petrolio, carbone, gas naturale).

Pur ammettendo che la produzione di idrogeno da fonti rinnovabili possa non divenire economicamente competitiva nell'immediato futuro, resta il fatto che produrre idrogeno in

condizioni controllate (magari accompagnando il processo a procedimenti di sequestro della CO₂) permetterebbe una diminuzione dell'emissione di sostanze inquinanti, soprattutto nelle zone ad elevata urbanizzazione, caratterizzate da un'elevata circolazione di veicoli per autotrazione. Questo contribuirebbe al raggiungimento dei limiti imposti dal protocollo di Kyoto oltre, naturalmente, a rendere più respirabile l'aria delle nostre città.

E' importante comunque sottolineare come l'idrogeno sia un vettore energetico, e non un "fonte energetica alternativa" come spesso viene erroneamente affermato. Deve quindi essere chiaro che parlare di economia dell'idrogeno significa comunque affrontare non solo le problematiche relative all'individuazione dell'utilizzo ottimale dell'idrogeno (sia dal punto di vista tecnico che da quello economico), ma anche della sua produzione e dell'impatto ambientale connesso a tale attività.

L'idrogeno è stato utilizzato per più di un secolo come combustibile destinato all'uso domestico: il cosiddetto "gas di città", infatti, era costituito principalmente da idrogeno miscelato circa al 50 % circa con ossido di carbonio. La diffusione di questo gas è stata poi limitata dalla pericolosità del monossido di carbonio e dall'affermarsi del metano come combustibile. Attualmente, i maggiori utilizzatori di idrogeno sono le industrie dei fertilizzanti e quelle petrolchimiche. Il consumo mondiale di idrogeno viene coperto per circa il 50% dalla produzione di ammoniaca, segue poi il ~37% per l'utilizzo da parte delle raffinerie di petrolio, un ~8% per la produzione di metanolo, un ~4% di utilizzo di carattere generale, e infine un ~1% per l'utilizzo nell'attività aerospaziale. Negli ultimi 5 anni il volume delle vendite di idrogeno ha visto un incremento di circa il 6% / anno, per lo più indotto dalla richiesta, da parte dell'utenza, di carburanti migliori dalle industrie petrolifere.

Per quanto riguarda i processi di produzione il metodo più utilizzato risulta essere lo steam methane reforming, che copre circa la metà della produzione mondiale, in quanto il più economico e caratterizzato da alti rendimenti (> 70%); altri processi noti e consolidati sono l'ossidazione parziale degli idrocarburi e l'elettrolisi dell'acqua, quest'ultima risulta il processo più costoso ma raggiunge purezze maggiori.

Col passare del tempo i processi di gassificazione rivestono un ruolo sempre maggiore anche in questo settore dal momento che il syngas, a valle della sezione di condizionamento e depurazione, non è altro che una miscela di gas composta prevalentemente da idrogeno, monossido di carbonio e anidride carbonica e tracce di altre sostanze, le cui concentrazioni dipendono dal particolare processo di gassificazione utilizzato. Sottoponendo il syngas alla reazione di shift conversion, eventualmente combinata con una reazione di steam reforming se sono presenti significative quantità di metano, è possibile modificare notevolmente la composizione del gas stesso, che alla fine sarà costituito prevalentemente da una miscela di H₂, CO₂ e vapor d'acqua.

I sistemi di separazione dell'idrogeno dal syngas impiegabili in campo industriale sono diversi. Tra essi si possono citare i seguenti:

- separazione con membrane;
- separazione per assorbimento fisico, chimico o entrambi;
- separazione per adsorbimento;
- separazione criogenica.

Allo stato attuale quelli maggiormente interessanti per applicazioni industriali sono le membrane (adatte principalmente per elevate concentrazioni di CO e basse concentrazioni di CO₂), i sistemi di

assorbimento chimico o fisico della CO₂ (nel caso in cui le concentrazioni di tale componente siano elevate, come avviene a valle dei reattori di shift conversion) e i sistemi di adsorbimento.

Sistemi di separazione a membrana

Possono essere classificati in base al tipo di membrana; si possono distinguere in organiche (realizzate in materiali polimerici) e inorganiche (metalliche o ceramiche).

Una membrana di separazione, in generale, è un sottile strato di un certo materiale che consente un flusso selettivo di alcuni componenti di una miscela. La selettività è dovuta alla differente solubilità dei vari componenti nel materiale costituente la membrana stessa. Il meccanismo di separazione è di soluzione-diffusione: il gas entra in soluzione nella membrana e, successivamente, fluisce per diffusione attraverso di essa.

Le membrane organiche, economiche e poco ingombranti, funzionano correttamente per bassi valori di temperatura (non superiore a 100 °C) e pressione (10÷30 bar); inoltre la presenza di alcune impurità nella miscela in ingresso può danneggiare i materiali, causando una rapida degradazione del sistema di separazione.

Le membrane inorganiche, al contrario, resistono abbastanza bene, grazie alla loro stabilità e alla presenza, nella miscela, di specie chimiche indesiderate; inoltre esse possono operare a pressioni più elevate (oltre i 30 bar), ottenendo un fattore di recupero dell'H₂ del 100% e una purezza dell'H₂ permeato maggiore del 90%. Nelle membrane porose (ceramiche) la separazione avviene per diffusione, in base a differenze di massa e grandezza tra le molecole delle diverse specie.

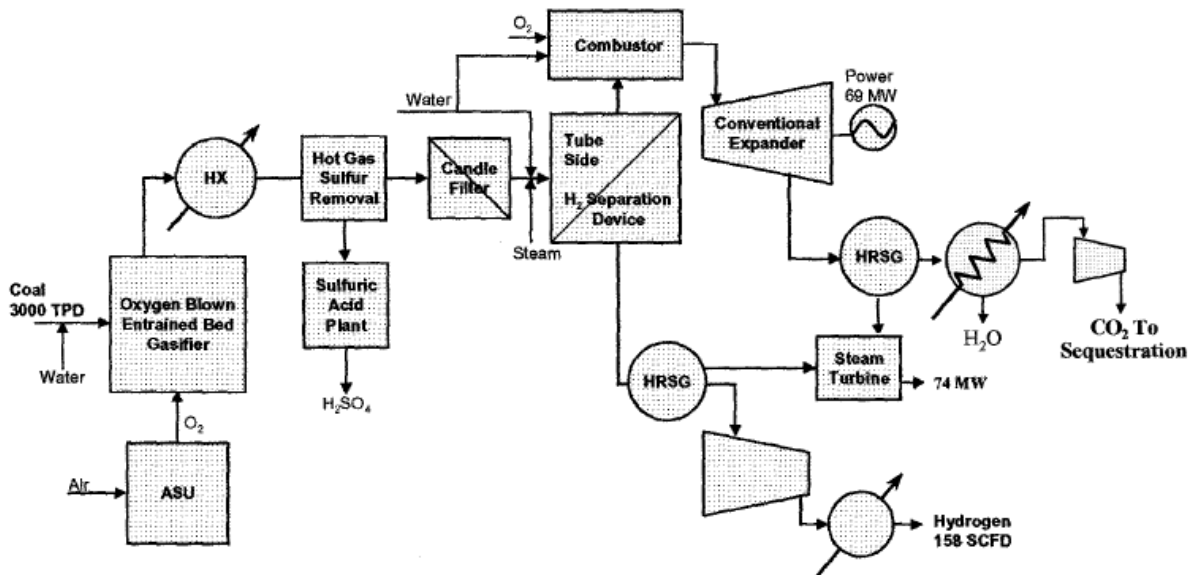


Figura 5.16 - Impianto di produzione idrogeno con sistema di separazione a membrana – Fonte [18]

Nella configurazione mostrata in figura un gassificatore E-gas avanzato (letto trascinato) è seguito da un sistema di trattamento a caldo dei gas e un sistema di separazione a membrana ceramica che consente di operare a circa 600°C uno shift e una separazione dell'idrogeno dal syngas pulito. Valori tipici sono dell'ordine del 90% in mole di conversione da syngas a idrogeno. Quest'ultimo viene separato a bassa pressione a cause delle perdite di carico del sistema di separazione (circa 7

bar), che si vanno ad aggiungere alle perdite dei filtri a monte, per questo l'idrogeno deve essere compresso come mostrato.

La rimanente parte del gas di sintesi contiene principalmente anidride carbonica, unita al monossido di carbonio e l'idrogeno non separato, quindi può essere portata a combustione insieme a ossigeno puro. Il risultato della combustione è composto da anidride carbonica e vapore, viene fatto espandere in una turbina a gas con generazione di energia elettrica, raffreddato per separare la condensa e mandato al sequestro come CO₂ pura. Il calore viene recuperato dai gas in uscita della turbina a gas e dall'idrogeno caldo, il vapore prodotto viene mandato nella turbina a vapore per energia elettrica addizionale.

Sistemi di separazione per assorbimento

Consistono nel mettere in contatto la miscela gassosa con un opportuno solvente, all'interno di un'apposita colonna. Il processo, che non opera la separazione diretta dell'idrogeno ma assorbe l'anidride carbonica, motivo per cui sarà discusso nel capitolo delle tecnologie ccs. In questo ambito si può comunque dire che tali processi, sia chimici che fisici, sono più adatti nel caso di syngas composto quasi esclusivamente da H₂ e CO₂ e, se la purezza richiesta per l'idrogeno prodotto è elevata, necessitano, a valle, di ulteriori processi di purificazione (come i sistemi di adsorbimento).

Sistemi di separazione per adsorbimento – i processi PSA

Sfruttano la maggiore diffusività di un componente della miscela gassosa nella matrice di un solido. A seconda del tipo di rigenerazione del sorbente, si fa distinzione tra Pressur Swing Adsorption (PSA), Temperature Swing Adsorption (TSA) ed Electrical Swing Adsorption (ESA), questi ultimi ancora in una fase preliminare di sviluppo.

I processi PSA sono esotermici, per cui necessitano di un sistema capace di asportare il calore prodotto. Generalmente le sostanze adsorbenti utilizzate per la separazione della CO₂ dall'idrogeno sono le zeoliti e i carboni attivi; esse vengono rigenerate o riducendone la pressione oppure aumentandone la temperatura. Tali processi operano generalmente a pressioni comprese tra 10 e 40 bar e a basse temperature di alimentazione (5÷40 °C); essi consentono di separare tra il 60 e il 92% dell'idrogeno contenuto nella miscela in ingresso, con una purezza della corrente separata che può raggiungere il 99,9999%.

Prospettive di impiego dell'idrogeno

Se è vero che l'utilizzo dell'idrogeno in celle a combustibile è il principale obiettivo futuro per le ben note caratteristiche di elevatissimo rendimento elettrico di tali sistemi, è altresì vero che le problematiche legate allo sviluppo tecnologico ed ai costi delle celle a combustibile ha fatto sì che molta della ricerca sia stata svolta sull'uso dell'idrogeno per combustione, tanto nei motori a combustione interna che nelle turbine a gas. Del resto, se le celle a combustibile hanno un rendimento elettrico quasi doppio di quello tipico di un motore a combustione interna, il loro maggior peso tende a penalizzarle ed a limitarne l'autonomia nelle applicazioni al settore trasporti.

Dal punto di vista del potere calorifico, l'idrogeno si attesta a 120 MJ/kg, contro i 50 MJ/kg. La densità dell'idrogeno, però, è estremamente bassa (0.084 g/litro a condizioni standard - 0° C e pressione atmosferica - rispetto a 0.65 g/litro del metano); dunque, mentre il metano ha un

contenuto energetico per unità di volume pari a 21,1 MJ/Nm³, l'idrogeno ha solamente 8,5 MJ/Nm³.

La combustione di idrogeno puro in turbina a gas è una applicazione molto interessante ed attuale, esistono da poco dimostrativi al riguardo, mentre non è ancora in fase di commercializzazione. Anche relativamente all'uso dell'idrogeno in sistemi stazionari per la generazione di energia elettrica, per ovvie ragioni di rendimento, la strada più indicata sembrerebbe quella delle fuel cells. Nonostante ciò, però, questo richiede una costosa e delicata fase di purificazione ed estrazione dell'H₂, in quanto le celle possono essere facilmente avvelenate da impurezze. Una alternativa possibile è l'uso di gas ricchi in idrogeno in turbine a gas, che hanno ormai raggiunto un grado di maturità tecnologica sufficiente a garantire elevate prestazioni, efficienza, affidabilità compattezza e capacità di regolazione. Nel contempo, per quanto attiene le emissioni, i turbogas offrono garanzie di soluzioni idonee a soddisfare le limitazioni previste dalle normative attuali e previste negli anni avvenire già con l'uso di combustibili della famiglia degli idrocarburi, mentre le potenzialità derivanti dall'impiego di H₂ sono ancor più ottimistiche.

Prima di illustrare alcune configurazioni per cicli avanzati alimentati con idrogeno, bisogna ricordare alcuni aspetti fondamentali che caratterizzano la combustione dell'idrogeno stesso: le temperature caratteristiche di combustione sono molto alte, questo rende necessario un efficiente sistema per la moderazione della temperatura stessa e per il controllo della formazione di NO_x; la temperatura di ignizione dell'H₂ è più bassa rispetto a quella del gas naturale, questo impedisce alcune pratiche come la combustione premiscelata o catalitica tipiche per il gas naturale; la combustione di H₂ produce vapor d'acqua comportando, rispetto ai combustibili tradizionali, differenti caratteristiche dei fumi in termini di calore specifico, massa molecolare e coefficienti di scambio termico. E' inoltre necessario ricorrere anche a modifiche a livello di bruciatore a causa delle diverse velocità di fiamma dell'idrogeno rispetto al metano.

Queste differenze della combustione dell'idrogeno rispetto a quella di combustibili tradizionali, rendono complicato un suo utilizzo nelle macchine progettate per il gas naturale. L'utilizzo di idrogeno, tuttavia, apre interessanti prospettive per lo sviluppo di cicli avanzati. Risultati interessanti si ottengono utilizzando ossigeno puro come ossidante (in questo caso non si pone il problema della formazione di ossidi di azoto, perlomeno NO_x termici) e vapor d'acqua per moderare la temperatura di combustione. Allora la reazione di H₂ con O₂ avverrebbe nella camera di combustione di una turbina a gas, e il vapore necessario a moderare la temperatura verrebbe prodotto in maniera rigenerativa a valle della turbina stessa. In questo modo il ciclo a gas sovrapposto e quello a vapore sottoposto non potrebbero essere più divisi, e il risultato sarebbe un ciclo a vapore a combustione interna, riportato in figura

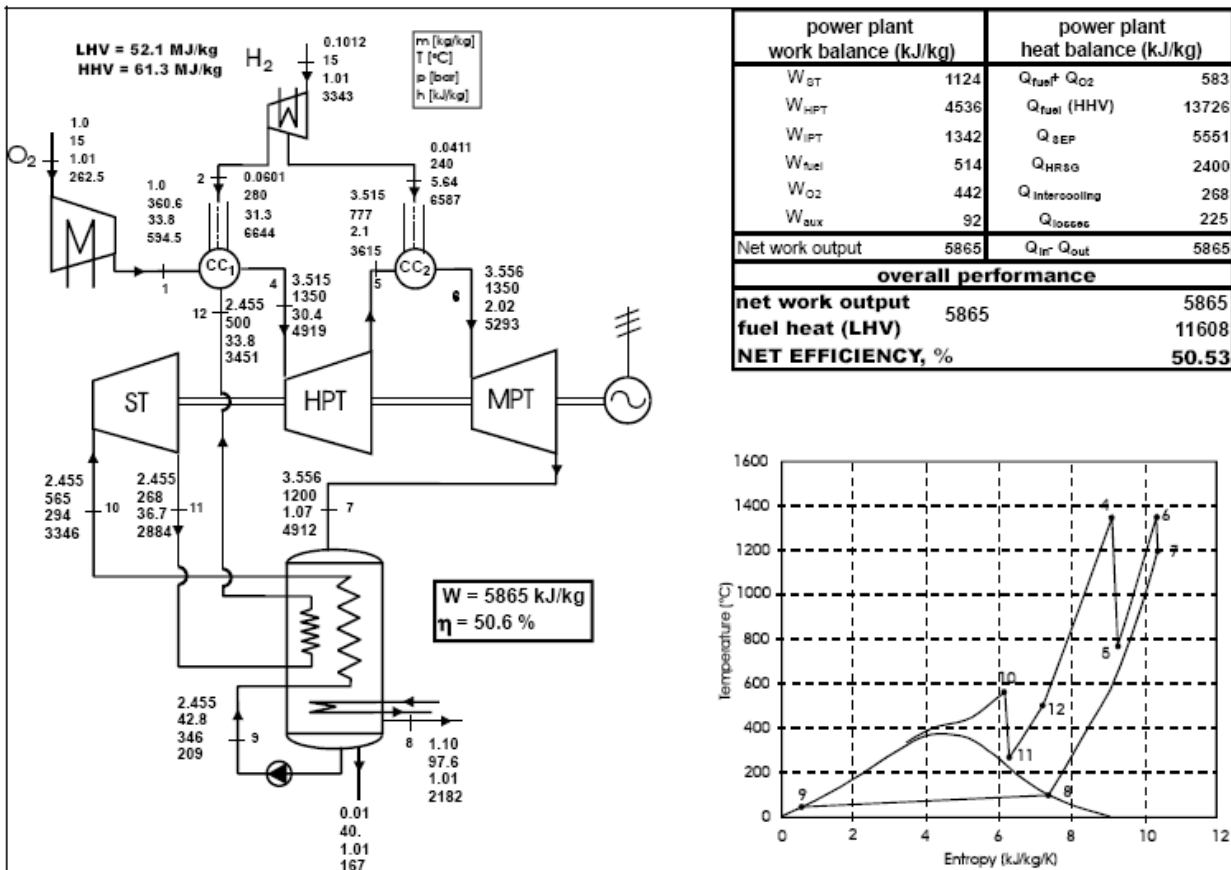


Figura 5.17 - Schema e ciclo termodinamico di un impianto a vapore a combustione interna – Fonte [19]

Come si può vedere dalla figura si può parlare chiaramente di un ciclo a emissioni zero, infatti l'unico flusso di materia immesso nell'ambiente è l'acqua di combustione estratta liquida dal generatore di vapore a recupero. Il fluido di lavoro è composto essenzialmente da acqua e da una quantità di O₂ che dipende dalle condizioni operative. I rendimenti del ciclo sono alti ma non migliori rispetto a quelli di un ciclo combinato tradizionale alimentato a gas naturale e operante con le stesse condizioni di temperatura e pressione. Inoltre, in questi calcoli, non si tiene conto della spesa energetica per la produzione di idrogeno e ossigeno. Da quanto visto si può notare che, se il fluido di lavoro fosse composto quasi esclusivamente da acqua, si potrebbe pensare di operare un'espansione nel campo delle basse pressioni e condensare il vapore ad una temperatura prossima a quella ambiente.

Questo in analogia con i cicli a vapore tradizionali dove si raggiungono valori di pressioni minime di circa 0.05 bar con chiari guadagni in termini di lavoro utile. Ovviamente la pressione minima ottenibile dipende dalla quantità di gas incondensabili presenti nel vapore e dalla temperatura minima di raffreddamento. Ammettendo questa possibilità si potrebbe collocare una turbina di bassa pressione a valle del generatore di vapore a recupero e, a seguire, un condensatore tradizionale.

6. CARBON CAPTURE AND STORAGE

L'utilizzo dei combustibili fossili nella generazione elettrica nazionale è al momento una necessità imprescindibile per soddisfare il crescente fabbisogno di energia elettrica e per mantenere il sistema italiano a livelli competitivi con le altre economie sviluppate. L'obiettivo primario di tutto il sistema energetico diventa la qualità dello sfruttamento di tali fonti.

Mentre sono ormai consolidate e pienamente operative le tecnologie per la rimozione degli inquinanti dai fumi di combustione, non si può dire la stessa cosa per l'anidride carbonica; questa infatti non presenta rischi diretti alle cose e agli esseri viventi e non comporta effetti nella breve scala spazio-temporale, motivi per cui è stata sempre riversata in atmosfera tal quale. L'impiego di tecnologie di cattura e stoccaggio della CO₂ si configura come una opzione indispensabile per far fronte ai cambiamenti climatici globali legati all'aumento della concentrazione dei gas serra in atmosfera. Ovviamente la sezione addizionale per la separazione dell'anidride carbonica prevede dei costi di impianto e di gestione aggiuntivi notevoli; per giustificare un tale investimento e per mantenere il costo finale dell'energia prodotta competitiva sul mercato, è necessario che esista un sistema retributivo per l'emissione evitata. A questo scopo le possibilità sarebbero due:

- possibilità per le tecnologie di partecipare al meccanismo di emission trading (certificati blu) definiti dal protocollo di Kyoto
- introduzione di una carbon tax, cioè un costo supplementare proporzionale alla quantità di CO₂ emessa per la produzione di energia.

La separazione della CO₂ dai gas di combustione è una delle più grandi sfide tecnologiche del nostro tempo. Infatti, prima di tutto, i due maggior componenti del gas di combustione (N₂ e CO₂) hanno dimensioni molto simili; è difficoltoso separarli basandosi sui classici principi di separazione. In secondo luogo, il gas derivante dalla combustione di carbone è caldo ed è auspicabile separare la CO₂ dal gas ad alta temperatura, senza raffreddarlo. Tuttavia, le esistenti tecniche di separazione, come l'assorbimento e la distillazione, non sono adatte ad operare ad alta temperatura. L'adsorbimento, invece, è una tecnologia relativamente nuova con la capacità di separare la CO₂ ad alta temperatura e di soddisfare le esigenze legate alle caratteristiche delle correnti uscenti ad esempio dai turbogas.

Un aspetto fondamentale da tenere in considerazione è la rigenerazione del composto impiegato per la cattura della CO₂. Questa fase risulta essere necessaria sia per rendere economicamente sostenibile il processo, grazie al riutilizzo dei materiali e al conseguente abbattimento dei costi delle materie prime, sia per risolvere i problemi riguardo l'impatto ambientale, grazie alla riduzione drastica di produzione di residui da processo. Dalla decarbonatazione si ottiene la liberazione di CO₂ allo stato gassoso praticamente pura e il ripristino delle superfici di assorbimento alle condizioni iniziali in modo da poter essere nuovamente utilizzate.

Tecnologie CCS e stato dell'arte

Il processo globale di cattura e stoccaggio della CO₂, indicato spesso con il termine sequestro, si attua in tre diverse fasi:

1. estrazione dell'anidride carbonica dal mix di gas nel quale è contenuta

2. trasporto, generalmente tramite pipeline, verso il sito di stoccaggio
3. immagazzinamento definitivo in siti geologici o con trattamenti chimici

Nei processi di generazione elettrica la CO₂ può essere separata dagli altri effluenti sia con metodi di cattura pre-combustione, grazie ad un trattamento del combustibile di origine fossile a monte della combustione, che con metodi di cattura post-combustione che si applicano sui fumi. Esiste poi una terza possibilità, che è rappresentata dall'utilizzo di sistemi a oxycombustione, che impiegano come comburente ossigeno invece che aria, e che dà luogo ad un flusso di CO₂ molto concentrata nei gas esausti a valle della combustione.

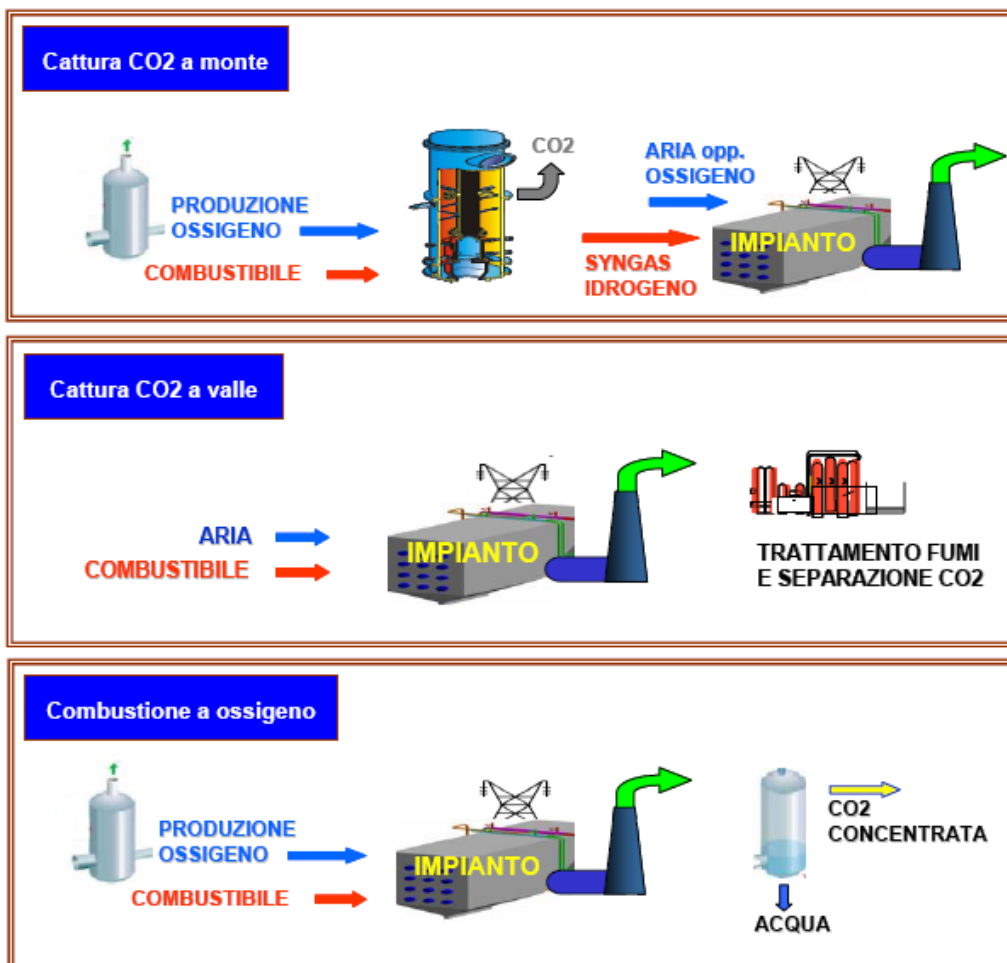


Figura 6.1 – 3 diverse possibilità di cattura dell'anidride carbonica – Fonte [11]

Le varie soluzioni impiantistiche appena menzionate presentano sia vantaggi che svantaggi e non esiste ad oggi una tecnologia ottimale; la scelta della soluzione migliore non è né ovvia né facile, dipendendo da diversi fattori quali l'attuale sviluppo tecnologico, i costi, la predisposizione impiantistica ad eventuale adattamento agli impianti esistenti.

Alcune di queste considerazioni vengono affrontate nel capitolo successivo; lo scopo della tesi è, infatti, un confronto simulato tra una centrale di combustione del polverino e una che opera la gassificazione in ciclo combinato, sia in assenza che in presenza della sezione di cattura di anidride carbonica. La tecnologia di oxi-combustione non è stata considerata in quanto non è ancora una

tecnologia completamente sviluppata. Nei risultati finali si darà un'idea di massima su quale tra post e pre-combustione è la tecnologia migliore, sotto quali aspetti e in quali condizioni operative.

In generale si può dire che dal punto di vista della difficoltà di separazione della CO₂, l'energia necessaria per realizzarla è superiore quando la concentrazione è minore, e quindi nei sistemi post combustione, in cui i fumi risultano diluiti da una grande quantità di azoto (figura 4.2)

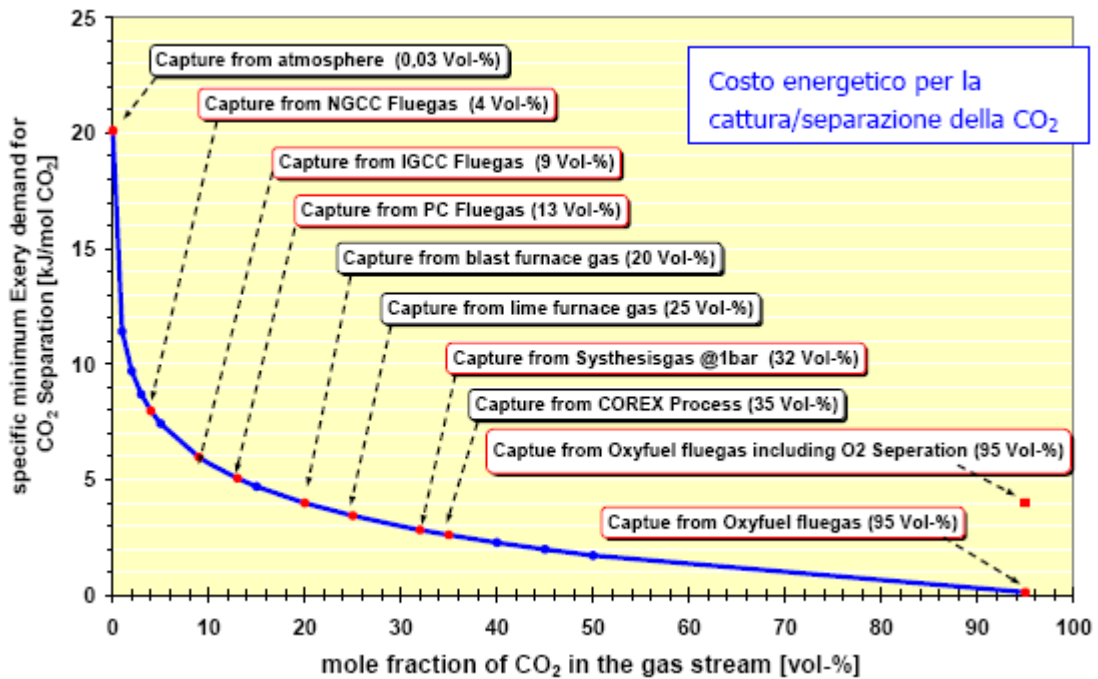


Figura 6.2 – Costo energetico di separazione CO₂ in funzione della sua concentrazione molare – Fonte [11]

Da questo punto di vista i sistemi oxyfuel sono avvantaggiati poiché la CO₂ allo scarico è molto concentrata e facilmente separabile per condensazione del vapore. In questo caso occorre però tenere conto anche della penalizzazione per la produzione dell'ossigeno, così come per i sistemi IGCC alimentati ad ossigeno.

Dal punto di vista della maturità tecnologica, i sistemi post combustione sono sicuramente quelli più avvantaggiati grazie all'esperienza acquisita nei settori oil&gas e in quello del trattamento di gas esausti su scala modesta. Sono i più adatti ad essere applicati ad impianti esistenti (retrofitting), previa naturalmente verifica delle disponibilità di spazio visto gli elevati volumi necessari. Anche se non ottimizzati per l'impiego in impianti CCS, tutti i componenti sono al momento commercialmente disponibili. Ulteriori miglioramenti sono richiesti per abbattere a monte la concentrazione di SO_x, NO_x e particolato, in quanto riducono l'efficienza di assorbimento dei solventi (processi di cattura chimici).

E' comunque necessaria una dimostrazione della tecnologia con un significativo aumento di scala dell'impianto fino a 20-50 volte le applicazioni attuali. Il punto cruciale, che determina la convenienza economica, è comunque legato allo sviluppo di nuovi solventi che riducano significativamente il costo energetico dovuto alla rigenerazione termica, questo determina una forte penalizzazione al rendimento complessivo dell'impianto. Un altro svantaggio sta nelle ingenti quantità di gas trattato, in gran parte costituito da azoto, che fa aumentare le dimensioni necessarie e quindi i costi di impianto.

Le tecnologie di cattura pre-combustione elaborano il combustibile fossile a monte della combustione rilasciando un gas ad alto contenuto di idrogeno che poi può essere utilizzato come combustibile in impianti di produzione elettrica o in usi alternativi (trazione, chimica di base). In generale non sono tecnologie applicabili in retrofit, ma dal punto di vista energetico la penalizzazione dovuta al loro utilizzo è ridotta sia perché si opera su flussi in quantità limitate sia perché si opera in pressione, condizione che facilita la cattura e rende meno dispendiosa la rigenerazione (minori portate, minori volumi, quindi minori costi di impianto).

Il punto di sviluppo cruciale è quello della sua combustione in sistemi a turbina a gas. Comunque è richiesta la dimostrazione di queste tecnologie su scala allargata. Altri punti che necessitano di ulteriore sviluppo sono quelli relativi alle dimensioni dei gassificatori a carbone, al miglioramento dei sistemi di produzione dell'ossigeno (ASU) e all'aumento della disponibilità degli impianti che risultano molto complessi e costosi.

Le tecnologie oxyfuel hanno il pregio di una maggiore semplicità impiantistica, minori costi di impianto e maggiore flessibilità di esercizio, condizione sempre più importante nell'attuale mercato liberalizzato dell'energia. Non esistono attualmente impianti su scala industriale, trattandosi di tecnologie ancora allo studio in impianti di piccola taglia o in ambiti alternativi a quelli di generazione elettrica. Anche se si necessita di ulteriori studi sui meccanismi di irraggiamento e sulla formazione degli inquinanti il suo utilizzo in impianti a vapore non dovrebbe modificare troppo il sistema globale. L'opzione retrofit, su pre-esistenti caldaie ad aria comburente dovrebbe essere quindi possibile ed è al momento oggetto di sperimentazione, mentre l'applicazione su sistemi turbogas invece è tutta da sviluppare. La realizzazione di bruciatori e caldaie adatte allo scopo rappresenta il punto cruciale di sviluppo per questa tecnologia. Ulteriori studi devono concentrarsi sui sistemi di rimozione dei composti dello zolfo e su quelli di produzione dell'ossigeno che ancora rappresentano (ancor più che negli impianti IGCC) una voce di costo energetico/economico notevole.

L'utilizzo di tecnologie CCS può ridurre le emissioni di CO₂ dagli impianti di potenza dell'80 - 90%, con una riduzione di efficienza energetica pari a circa 8-12 punti percentuali. Secondo la IEA, la CCS applicata alla generazione elettrica e alla produzione industriale può contribuire per il 20-28% alla riduzione delle emissioni globali entro il 2050.

Poiché gli impianti di generazione elettrica hanno una vita abbastanza lunga (30-50 anni), una rapida espansione delle tecnologie CCS implica nel breve periodo l'esecuzione di retrofitting su impianti esistenti, opzione in genere più costosa rispetto al costruire da zero

un impianto equipaggiato con CCS. Una soluzione nel breve-medio termine potrebbe essere la costruzione di impianti "capture ready", ossia già predisposti per l'inserimento di sistemi di cattura, addirittura potrebbe essere resa obbligatoria per gli impianti da realizzare nel prossimo decennio.

Le maggiori barriere allo sviluppo e alla diffusione di queste tecnologie sono rappresentate principalmente dal costo dei progetti dimostrativi (dell'ordine delle centinaia di M€/impianto), dai costi di gestione, dalla necessità che lo stoccaggio sia permanente e sicuro. Altri ostacoli sono relativi alla mancanza di politiche governative volte alla regolamentazione e all'incentivazione di tali sistemi. L'applicazione di permessi, licenze, diritti è necessaria per favorire gli investimenti privati e l'accettabilità da parte dell'opinione pubblica. I meccanismi di mitigazione delle emissioni come l'emission trading dovrebbero quindi includere l'opzione della CCS.

Stato dell'arte	Laboratorio	Dimostrativo	Commerciale
Post-combustione			
Caldaia e impianto di potenza	SI	SI	SI/NO
Desolforazione	SI	SI/NO	NO
DeNOx	SI	SI	NO
Cattura CO2	SI	SI	NO
Nuovi solventi	SI/NO	NO	NO
Pre-combustione			
ASU	SI	SI	SI/NO
Gassificazione	SI	SI/NO	NO
Reforming	SI	SI	NO
Trattamento syngas	SI	SI	NO
Cattura CO2	SI	SI	NO
Turbine a H2	SI/NO	NO	NO
Oxi-combustione			
ASU	SI	SI	NO
Caldaia e impianto di potenza	NO	NO	NO
Ciclo vapore/depolverazione	SI	SI	SI/NO
Desolforazione	SI	SI	NO
Condensazione fumi	SI	SI	NO
Trattamento CO2	SI	SI	NO

Tabella 6.1 – Stato dell'arte delle sezioni che compongono le 3 tecnologie di cattura CO2 – Fonte [11]

Tecniche di cattura dell'anidride carbonica

Esistono svariati metodi per separare l'anidride carbonica dal gas in cui si trova, tutti riassunti nel diagramma 4.3. Anche in questo caso non esiste un metodo migliore in senso assoluto, anche se alcuni metodi appaiono particolarmente adatti in determinate situazioni.

I metodi più diffusi e conosciuti sono di assorbimento, in quanto utilizzati per altri scopi nelle industrie chimiche e petrolifere. In questo ambito la distinzione tra processi chimici e fisici è molto simile a quella fatta per i processi di desolforazione, addirittura i processi fisici sono esattamente gli stessi, in quanto realizzano una separazione dipendente solo da pressione e temperatura. Fanno parte di questa categoria i processi Selexol, che utilizza come solvente il DMPEG (dimetiletere di glicolpolietilenico), e il Rectisol, che utilizza metanolo. I processi chimici si basano sulla reazione di neutralizzazione acido/base utilizzando solventi basici quali ammine o soluzioni contenenti ammoniacale.

In generale, nei processi di tipo fisico la fase di rigenerazione del solvente viene attuata attraverso una semplice riduzione di pressione, con il vantaggio di ottenere costi operativi relativamente contenuti.

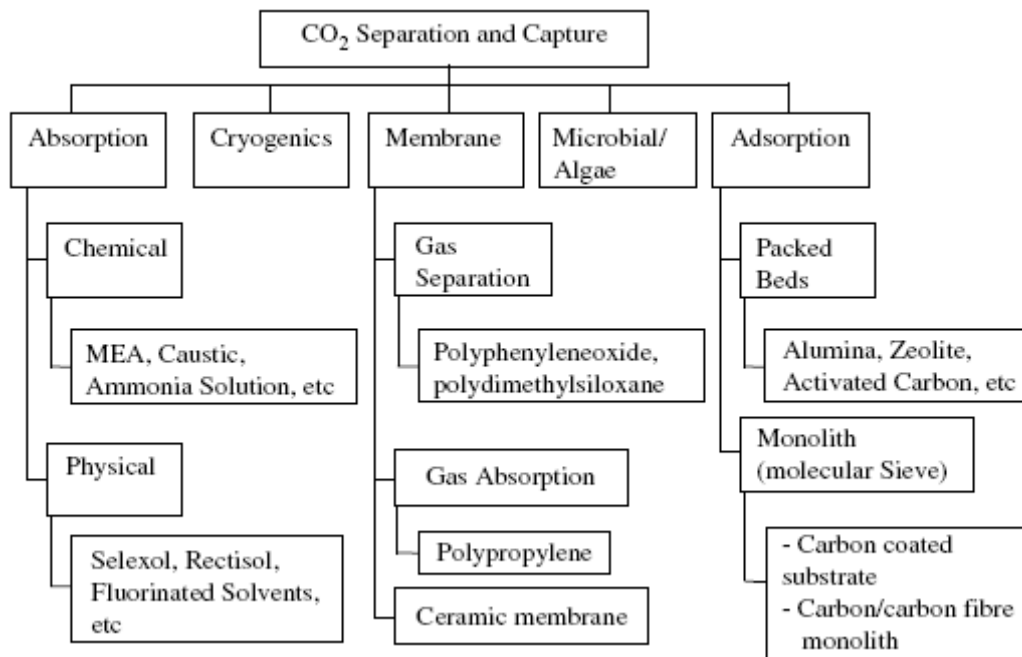


Figura 6.3 – Differenti metodi di rimozione di CO2 - Fonte [25]

Nei processi chimici, invece, la rigenerazione viene effettuata attraverso un opportuno aumento della temperatura; tale procedura può risultare conveniente quando si hanno a disposizione sufficienti quantità di energia termica di recupero.

La separazione criogenica opera secondo raffreddamenti e condensazioni, richiede quindi una grande quantità di energia; diventa una tecnica competitiva solo in caso di alte concentrazioni di CO2, più alte dei valori tipici per un impianto di generazione elettrica.

Il metodo delle membrane è relativamente nuovo e, come il precedente, diventa competitivo solo per concentrazioni alte (>10%), in generale però il consumo di energia è alto a fronte di una

difficoltà di ottenere un alto grado di separazione e una elevata purezza della CO₂ allo stesso tempo. Il principio su cui si basa il metodo non è così banale, infatti non è sufficiente agire sulla geometria dei pori per il filtraggio (CO₂ e N₂ hanno dimensioni simili), i materiali devono essere anche selettivi a livello chimico.

Per quanto riguarda l'adsorbimento, questo si realizza attraverso il fissaggio delle molecole di CO₂ sulle superfici interne e esterne di una sostanza solida, come carboni attivi, silicati mesoporosi, allumina e ossidi metallici. Tali materiali di varie forme e mono-blocco (monolith) per evitare gli spazi tra le particelle; in particolare le fibre di carbonio presentano una notevole capacità di setaccio.

Decarbonizzazione con dolomite calcinata

Questo tipo di separazione di CO₂ può essere utilizzato in impianti destinati alla produzione di idrogeno attraverso la gassificazione del carbone; questo perché la reazione chimica tra anidride carbonica e il sorbente nella sezione di cattura dà origine a una grande quantità di calore, che può essere utilizzato in una sezione adiacente per trasformare il metano in idrogeno tramite reforming. Come sorbente solido si utilizza una roccia, la dolomite calcinata, composta essenzialmente da ossidi di calcio e ossidi di magnesio, che tendono a separarsi quando si raggiunge una temperatura prossima a 1000 °C; per aumentare la superficie di contatto tra solido e flusso gassoso il sorbente viene ridotto in sferette di diametro inferiori al millimetro. È il calcio, presente con una concentrazione di circa il 20% nella dolomite, a realizzare la cattura secondo la formula



Accompagnata da altre reazioni, sempre esotermiche



L'ossido di magnesio contenuto nella dolomite calcinata non contribuisce direttamente a catturare la CO₂ in quanto il carbonato di magnesio si decompone a temperature più basse rispetto a quelle di esercizio del reattore di decarbonazione.

Per realizzare condizioni autotermiche di funzionamento, si combinano le precedenti reazioni con quella endotermica di steam reforming del metano:



Tale reazione necessita di catalizzatori al Nichel per poter avvenire a valori di temperatura non troppo elevati e con cinetiche industrialmente interessanti, in rapporto di 0.5 kg di catalizzatore per kg di dolomite. Il sorbente solido e il catalizzatore a base di Nichel rimangono miscelati insieme durante tutto il processo che si svolge (quando si opera a pressione ambiente) tra la T di 600-650°C del reattore di decarbonazione e quella di circa 850-900°C del calcinatore, ovvero la sezione di rigenerazione che opera la reazione inversa CaCO₃ → CaO, con liberazione di CO₂.

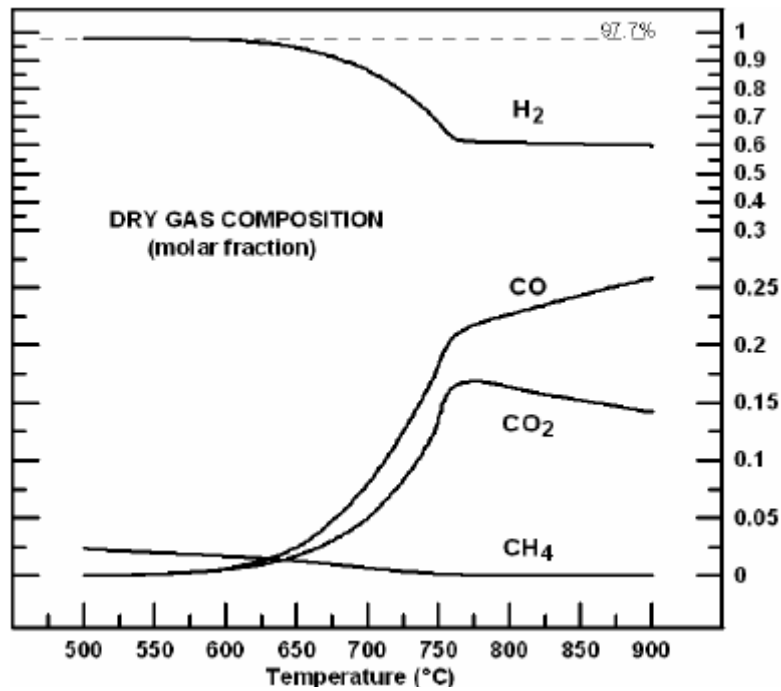


Figura 6.4 – Composizione gas in uscita dal decarbonatore in funzione di T (valori calcolati) – Fonte [20]

La capacità media di assorbimento della CO₂ da parte della dolomite tende a diminuire ad ogni ciclo a causa di fenomeni di sinterizzazione e riduzione della superficie attiva; questo significa, in processi multi ciclici, un progressivo incremento della quantità di solido necessaria per “decarbonizzare” un determinato volume di gas.

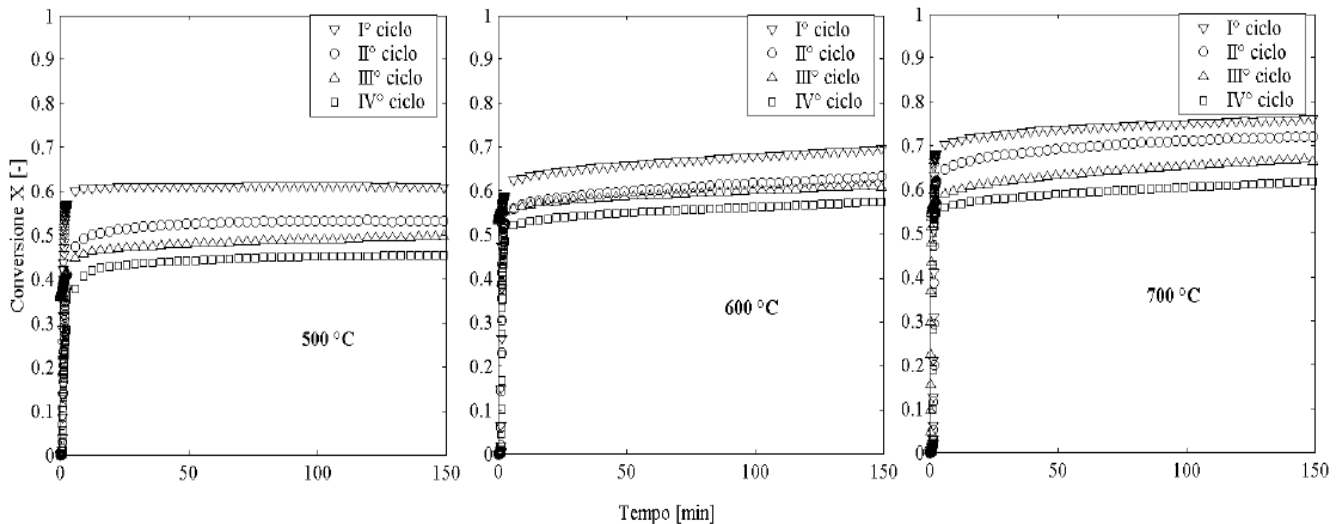


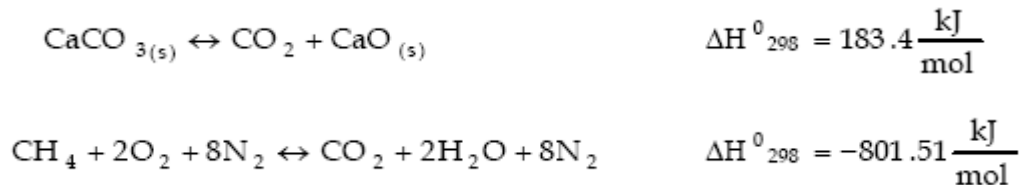
Figura 6.5 – Influenza di temperatura e numero di cicli sulla cattura - Fonte [21]

Si passa quindi alla successiva fase di calcinazione in cui, tramite apporto di calore, viene realizzata la rigenerazione del solido, attraverso la reazione inversa della decarbonatazione. Pertanto in tale fase bisogna fornire il calore necessario a:

- riscaldare il letto solido fino alla temperatura desiderata
- calcinare tutte le moli di CaCO₃ presenti nel letto.

Questa quantità di calore viene fornita mediante combustione di metano, che ha luogo nel letto di solidi del reattore, dove il metano alimentato mediante ugelli disposti lungo la parete laterale si mescola con l'aria. Naturalmente, poiché i fumi di combustione lasciano il reattore alla temperatura di circa 850°C, una parte non trascurabile dell'energia termica fornita rimane disponibile per ulteriori utilizzi e/o recuperi.

Nel calcinatore avvengono essenzialmente due reazioni:

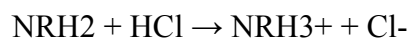


La reazione di combustione del metano prevede il consumo, in condizioni stechiometriche, di 10 kmol di aria per kmol CH₄; tuttavia in genere si alimenta un certo eccesso di aria, per limitare la T massima raggiungibile nel reattore.

In alternativa al metano, per la calcinazione si può utilizzare anche il syngas: esso risulta avere un potere calorifico inferiore più basso, per cui servono circa 4 moli di syngas per sostituire una mole di metano.

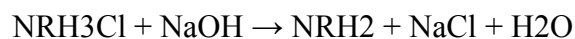
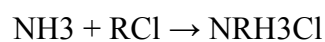
Decarbonizzazione con ammine

Le ammine (o amine) sono composti organici contenenti azoto; si possono considerare composti derivati dall'ammoniaca per sostituzione di uno, due o tre atomi di idrogeno con altrettanti gruppi alchilici. In base al numero di sostituzioni vengono classificate in primarie, secondarie o terziarie. Come l'ammoniaca la struttura è piramidale a base quadrata e sono basiche. Le ammine formano facilmente sali solubili con gli acidi minerali (acido cloridrico o acido solforico) e spesso vengono commercializzate in tale forma. Ad esempio, una ammina primaria reagisce con acido cloridrico secondo la reazione:



Le ammine hanno generalmente punti di ebollizione più elevati degli alcani aventi peso molecolare simile, per via dei legami a idrogeno che le molecole si scambiano reciprocamente. L'intensità del legame è però meno forte di quanto osservato negli analoghi composti ossigenati (alcoli, acidi carbossilici). Inoltre, la possibilità di formare legami a idrogeno rende le ammine solubili in solventi polari, come l'acqua.

Le ammine possono essere sintetizzate trattando l'ammoniaca con un alogenuro alchilico e successivamente con una base forte tipo idrossido di sodio secondo le reazioni:



e lo stesso procedimento si può usare per passare dall'ammina primaria alla secondaria.

Il metodo di rimozione con ammine ha il grande vantaggio di ottenere una capacità di separazione notevole anche a basse pressioni, per questo si adatta particolarmente ad essere inserita nel lato fumi di un impianto a combustione tradizionale, che ha valori di pressione intorno a un'atmosfera. La sezione di decarbonatazione si inserisce quindi a valle del sistema di trattamento dei fumi (depolverazione e desolfurazione), senza bisogno di elementi intermedi, anche se a volte si possono trovare ventilatori che servono a recuperare le perdite di carico precedenti.

Lo schema ricorrente della sezione di decarbonatazione è riportato in figura 4.6, e risulta diviso in due zone ben distinte: l'absorber è la colonna in cui vengono a contatto in controcorrente il fumo contenente anidride carbonica, entrante dal basso, e la soluzione acquosa di ammine, che scendendo dall'alto si arricchisce di CO₂ stabilendo con essa dei legami chimici.

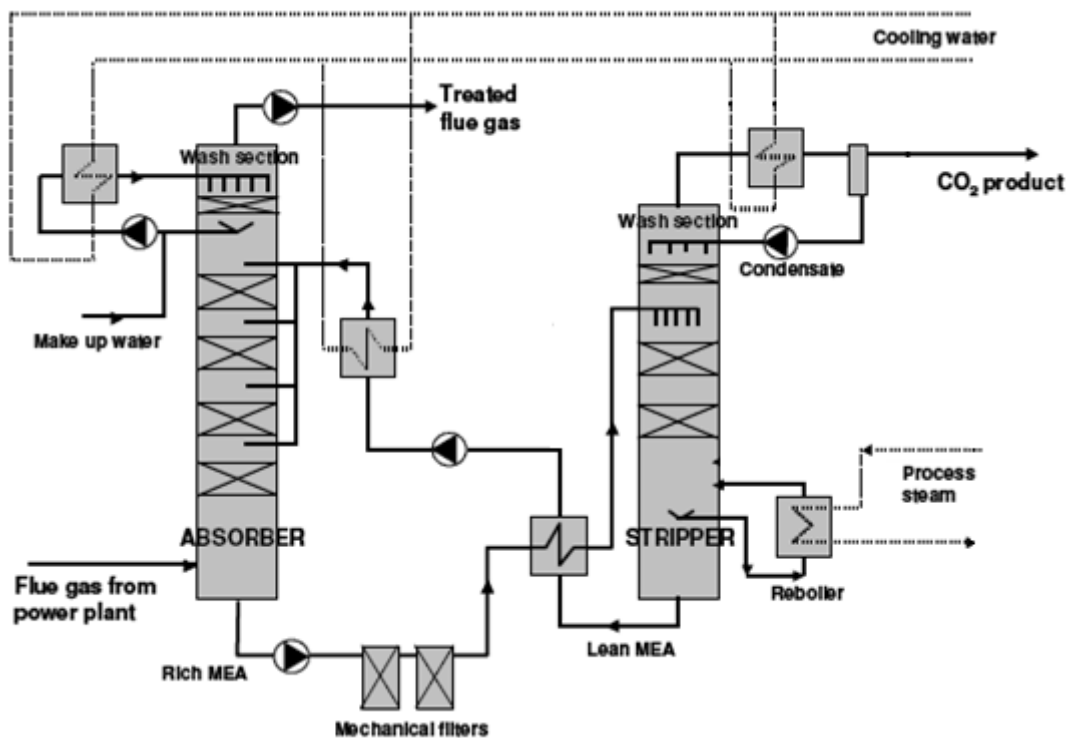
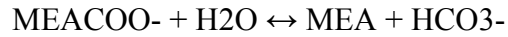
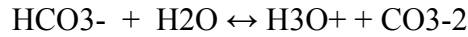
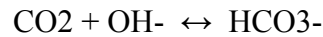
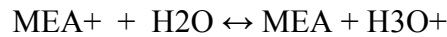


Figura 6.6 – Schema semplificato della sezione di cattura con ammine - Fonte [23]

La colonna in figura presenta 4 piatti per l'assorbimento e una sezione di lavaggio con acqua alla sommità; la presenza di quest'ultima dipende dal grado di pulizia del fumo riversato in atmosfera che si vuole ottenere, inoltre riduce la fuoriuscita di ammine dall'alto; il numero di piatti è in numero variabile da tre a dieci a seconda della percentuale di cattura richiesta e del tipo di ammina utilizzata.

La reattività della ammina a formare nuove specie chimiche è legata alla stabilità dei legami molecolari: le ammine primarie (MEA), che presentano due legami idrogeno, tendono più facilmente a reagire chimicamente con la CO₂, per cui, a parità di portate di reagenti, è necessario un tempo di contatto minore, quindi una colonna più corta e meno costosa. D'altra parte i legami così formati risultano essere più forti di quelli che si sviluppano con ammine di tipo DEA o MDEA, per cui in fase di rigenerazione del solvente c'è bisogno di una potenza termica maggiore, con conseguente spesa energetica.

Nel caso di ammine primarie le reazioni che avvengono nell'absorber sono:



Le ammine risultano inoltre reattive ai composti dello zolfo; in particolare si ottiene un grado di rimozione notevole nei confronti dell'idrogeno solforato (H_2S), mentre risulta meno efficace nei confronti degli ossidi SO_x . I composti ridotti dello zolfo si ritrovano a valle dei processi di gassificazione, mentre i composti ossidati si ottengono dalla combustione, a causa degli eccessi d'aria. Questo significa che una sezione di cattura con ammine posta a valle della gassificazione potrebbe svolgere la doppia funzione di desolforazione e decarbonatazione, mentre a valle di una caldaia a polverino di carbone non riuscirebbe a rimuovere abbastanza SO_2 da rispettare i limiti imposti dalla normativa (questo aspetto sarà mostrato meglio nel capitolo successivo).

La miscela liquida ricca di ammine legate chimicamente viene convogliata verso uno scambiatore di calore a superficie (ci possono essere anche dei filtri meccanici in precedenza), in cui riceve calore dal liquido uscente dallo stripper portandosi a una temperatura compresa tra 70 e 100°C a seconda della disponibilità termica. La seconda colonna, di dimensioni simili alla prima (circa un metro di diametro, diversi metri di altezza), prevede un solo ingresso e due uscite: dall'alto esce l'anidride carbonica, dal basso la miscela rigenerata di acqua e ammine.

In realtà nello stripper sono presenti due sezioni che costituiscono due loop interni alla colonna, un condensatore in alto e un ribollitore in basso. Una certa frazione del gas uscente dall'alto viene raffreddata attraverso una certa portata di acqua di refrigerazione e la parte condensata viene reinserita nella colonna, si ha in questo modo un triplice vantaggio: aumenta la purezza dell'anidride carbonica ottenuta dal processo, viene recuperata molta acqua che in caso contrario doveva essere reintegrata, si può recuperare anche il calore asportato durante la refrigerazione.

Il ribollitore permette il procedimento inverso, ovvero aumenta la temperatura in modo da liberare l'anidride carbonica ancora legata e impedire che una grande quantità di questa defluisca dall'uscita in basso verso il ricircolo. La temperatura in questa sezione viene portata intorno ai 120 °C, e ogni aumento di grado consente di "striappare" una percentuale maggiore. D'altra parte, per ottenere l'aumento di temperatura, si deve utilizzare o energia termica recuperata in altre sezioni di impianto, o attraverso uno spillamento di vapore dalle turbine LP o IP; in entrambi i casi si tratta di una penalizzazione energetica notevole e rappresenta, insieme all'energia elettrica necessaria per comprimere la CO_2 , quella diminuzione del rendimento complessivo di cui si accennava all'inizio del capitolo, quantificata nei dati di letteratura tra 8 e 12 punti percentuali.

Nella figura successiva si vede come, rimanendo sempre ad un numero limitato di piatti della colonna (N), per avere una percentuale bassa di CO_2 che sfugge dalla parte bassa dello stripper è richiesta sempre più energia, con andamento esponenziale verso le ordinate; per non avere una richiesta eccessiva di energia termica al reboiler si tollera una certa quantità di anidride carbonica che ricircola insieme al flusso "lean ammine".

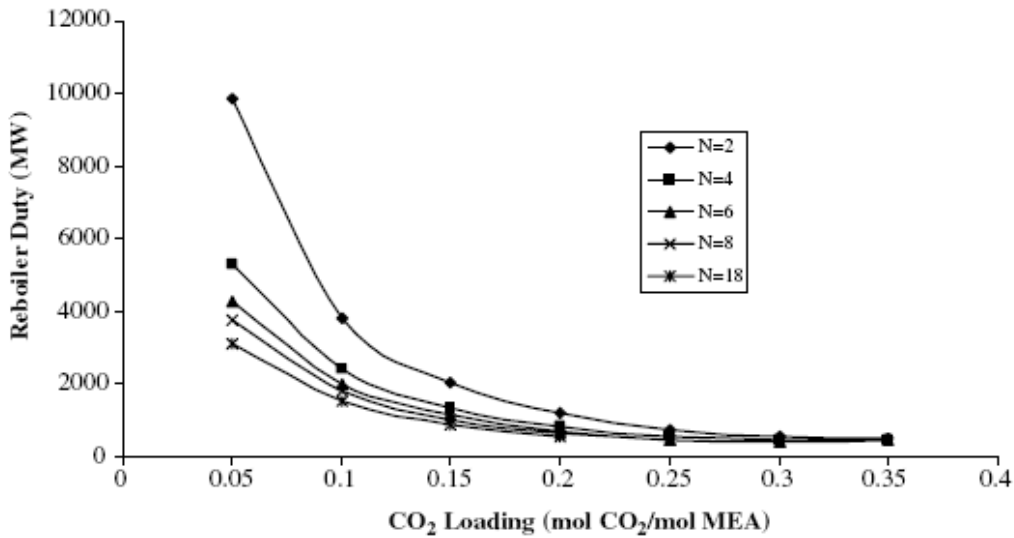


Figura 6.7 – Efficacia del reboiler in funzione del numero di piatti - Fonte [22]

Nella figura 4.8 si riporta l'andamento qualitativo del rendimento globale in funzione della percentuale di CO₂ rimossa, a sinistra i parametri che variano sono la qualità del carbone, e la presenza o meno della compressione del flusso diretto allo stoccaggio (la pressione richiesta varia da 90 a 110 bar)

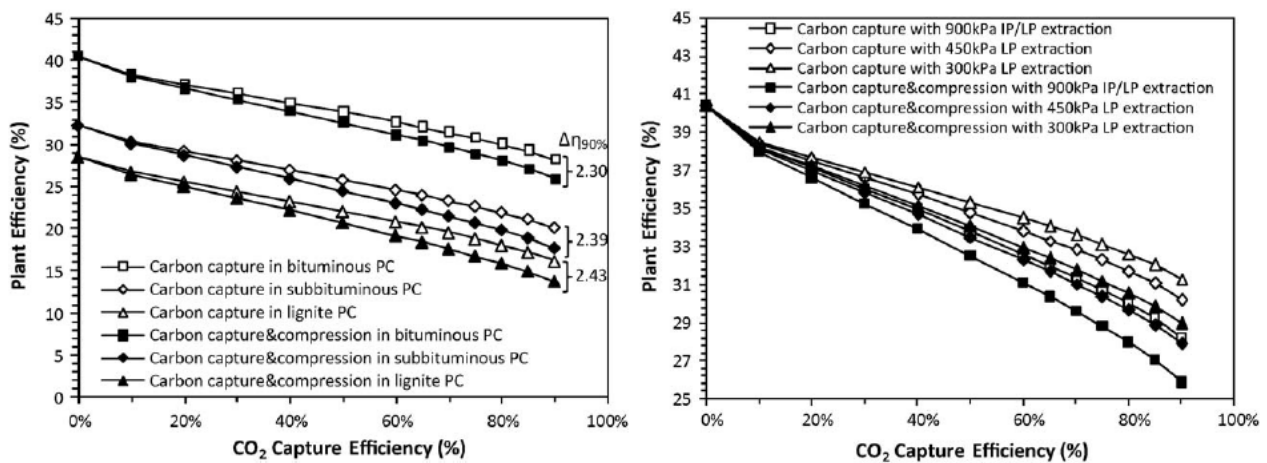


Figura 6.8 – Penalizzazioni sul rendimento globale di impianto - Fonte [24]

A destra invece si vede che lo spillamento, per non penalizzare troppo il rendimento, deve essere fatto il più vicino possibile al condensatore nel ciclo vapore, compatibilmente con le temperature a cui si deve portare il reboiler; è preferibile quindi spillare una maggior quantità di vapore a basse pressioni che viceversa.

Si nota inoltre che all'aumentare della pressione migliorano tutti i parametri della sezione, dalla cattura all'energia richiesta dal reboiler; d'altra parte il processo di rimozione con ammine dimostra di raggiungere prestazioni accettabili anche a pressione ambiente, motivo per cui è indicato per elaborare i fumi di un impianto a combustione. Il rapporto L/G che compare in ascissa ha al numeratore la massa della miscela acqua-ammine povera di CO₂, al denominatore la massa del fumo da lavare; ovviamente all'aumentare di questo rapporto aumenta la cattura e diminuisce il calore da fornire per la rigenerazione.

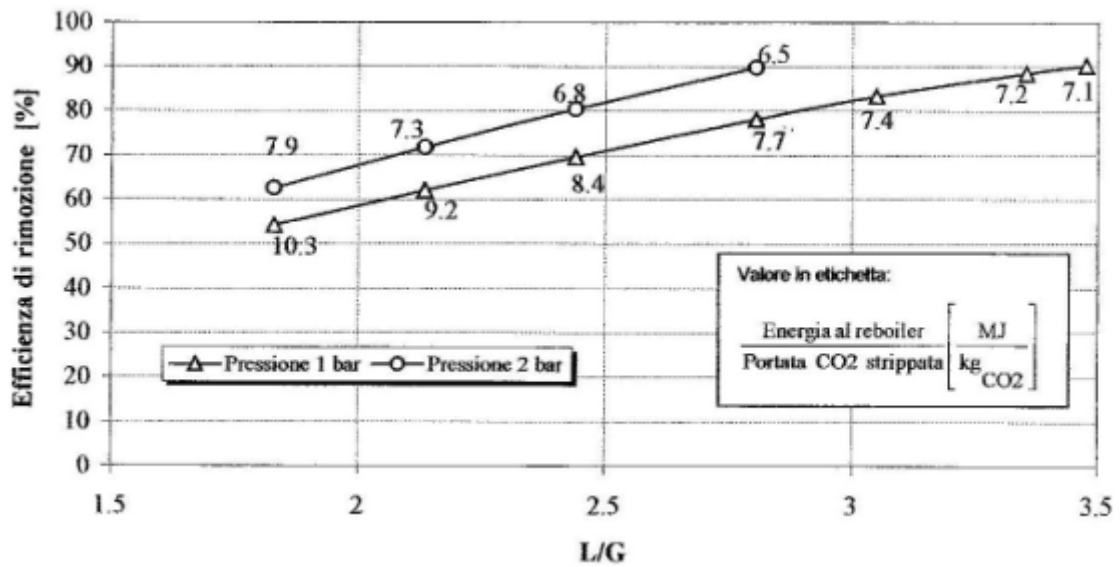


Figura 6.9 – Efficienza di rimozione in varie condizioni termodinamiche – Fonte [25]

Per quanto riguarda la composizione della miscela acqua-ammine, questa influenza molto la cattura di CO₂. Se si utilizza la MEA, che presenta i maggiori valori di reattività, c'è un limite alla sua concentrazione in soluzione acquosa: per evitare problemi di corrosione nella colonna di assorbimento, il valore di concentrazione in peso di MEA non si spinge oltre il 30%. Dalla figura seguente, si evince che un aumento di concentrazione a parità di portata di soluzione ha come effetto un aumento di resa di rimozione ed una diminuzione della richiesta energetica per la rigenerazione di etanoloammina per unità di CO₂ rimossa. Invece, a parità di resa, un aumento della concentrazione di MEA (sempre considerando il limite), riduce la portata di soluzione e quindi la domanda energetica alla colonna di stripping; questo porta alla conclusione che la miscela liquida utilizzata deve presentare valori di MEA al 30% w/w, o comunque il più possibile prossimi ad esso.

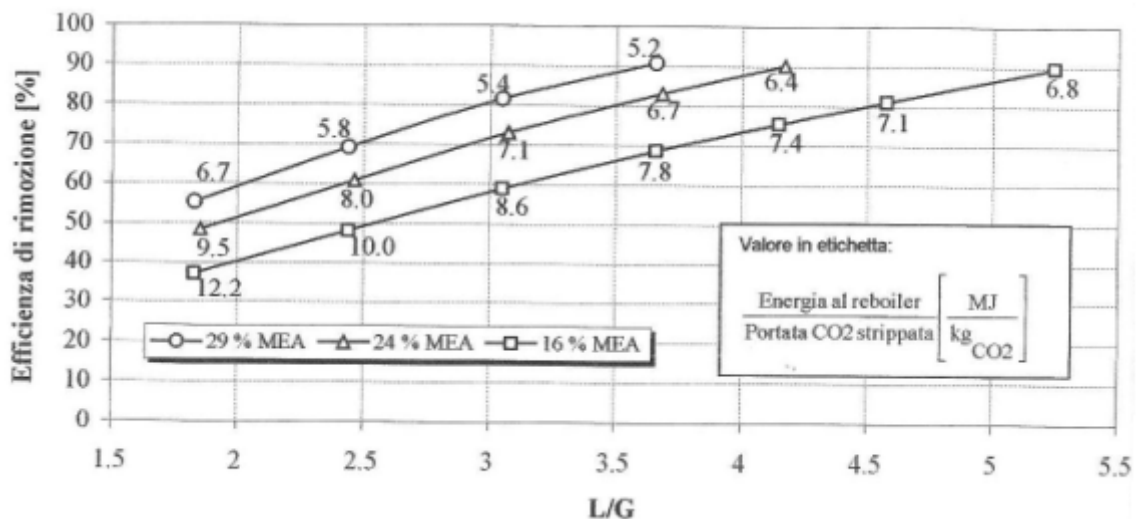


Figura 6.10 – Efficienza cattura e parametri in funzione della concentrazione di MEA - Fonte [25]

Provando ad utilizzare un altro tipo di ammina, per esempio una miscela acquosa contenente il 25% di DEA e 25% di MDEA in peso, si ottiene il seguente confronto:

Soluzione lavaggio	di	30% MEA	25% DEA, 25% MDEA
L/G		4,76	6,21
Et/QCO2 [MJ/kgCO2]		4,68	2,34

Tabella 6.2 – Confronto tra soluzioni di ammine, rimozione CO2 al 97% [25]

La prima soluzione richiede portate minori per ottenere lo stesso grado di cattura, nonostante la seconda soluzione abbia una concentrazione complessiva di ammine del 50%; questa maggiore reattività si paga in fase di stripping, con una richiesta di energia specifica doppia da parte della miscela contenente MEA.

Oltre al problema dell'energia termica necessaria, la MEA ha anche lo svantaggio di avere n'alta tensione di vapore rispetto alle altre etanolo ammine con conseguente maggiore volatilità e quindi una maggiore quantità di reintegro della stessa. Per ovviare a questo problema si può prevedere all'uscita dell'assorbitore un ulteriore lavaggio con acqua del fumo purificato.

Un'altra caratteristica negativa della MEA è quella di reagire con COS. Questo rappresenta un problema se la cattura avviene a valle della gassificazione e si risolve prevedendo un'unità di rimozione dello stesso, non è necessario in impianti a combustione.

La tecnologia di assorbimento fisico Selexol è attualmente di proprietà della Union Carbide Coporation. Questo solvente fisico viene usato nei processi di gassificazione da anni e attualmente risulta tra i metodi più indicati per la rimozione di gas acidi. Il solvente consiste in un mix di dimetilesteri di glico-polietile, rappresentati dalla formula chimica $CH_3O(C_2H_4O)_xCH_3$ dove x va da 3 a 9; tra questi nella lista dei componenti di ChemCAD è presente il penta etilene, ovvero il composto che presenta $x = 5$, anche noto con l'abbreviazione DME-PEG. Si può utilizzare questo solvente nelle simulazioni visto che esso risulta essere la parte più consistente del mix (94 % in massa) [selex3]. L'acqua in questa soluzione è presente in minima parte, a differenza delle ammine in cui l'acqua doveva essere almeno il 50% della miscela utilizzata nel processo.

Il processo Selexol si adatta particolarmente a lavorare come sezione posta a valle della gassificazione essenzialmente per due motivi:

la gassificazione avviene a pressioni e temperature piuttosto elevate, le condizioni termodinamiche del gas in uscita favoriscono l'assorbimento aumentandone l'efficienza fino a livelli confrontabili con i processi chimici;

il solvente risulta reattivo anche nei confronti dei composti dello zolfo quali H2S e COS, che si formano per riduzione dello zolfo nella gassificazione, contrariamente alla combustione in cui lo zolfo è soggetto a ossidazione. Questi composti sono altamente pericolosi data la reattività e la possibilità di formare acido solfidrico, la rimozione deve essere molto spinta dato che la norma fornisce un valore limite di H2S quaranta volte inferiore al limite per l' SO2.

La disposizione della sezione Selexol all'interno dell'IGCC non è univoca, si possono ottenere varie configurazioni:

due colonne distinte per la cattura di H₂S e CO₂. In questo caso si ottengono due flussi distinti; il primo, contenente idrogeno solforato, viene inviato alla sezione Claus per il recupero dello zolfo, il secondo contiene anidride carbonica. Il vantaggio è che la sezione Claus lavora con portate molto basse, con notevoli risparmi energetici. Anche la disposizione delle due colonne è variabile, si possono trovare entrambe dopo la sezione di shift (figura 4.11), oppure lo shift può seguire la separazione di H₂S ed essere seguito dalla cattura di CO₂ [selexol3]. La differenza sostanziale tra i due casi appena descritti è nel modo di funzionare dello shift: se questo lavora in presenza dei composti dello zolfo si parla di "sour shift" ovvero di shift acido; se i composti dello zolfo vengono separati prima dello shift questo funzionerà in condizioni "sweet", cioè dolci, e quindi i catalizzatori nello shift saranno diversi.

La rimozione di H₂S e CO₂ avviene nella stessa colonna, l'impianto di semplifica quindi in componentistica ma la portata inviata alla sezione Claus risulta maggiorata dalla presenza di anidride carbonica e in uscita da essa richiede un lavoro maggiore per essere compressa. In questo caso la cattura avviene dopo lo shift. In alcuni casi dopo un primo shift, la cattura viene eseguita in due step intervallati dal secondo shift (soluzione adottata nelle simulazioni degli IGCC date le dimensioni dell'impianto). La scelta di operare la separazione di CO₂ e H₂S contemporaneamente diventa obbligata quando la sezione Claus è assente, in questo caso l'impianto opera in co-cattura, ovvero verso lo stoccaggio non va solo anidride carbonica pura ma mescolata con una significativa quantità di idrogeno solforato, che rende ancora più delicato il trattamento della corrente gassosa.

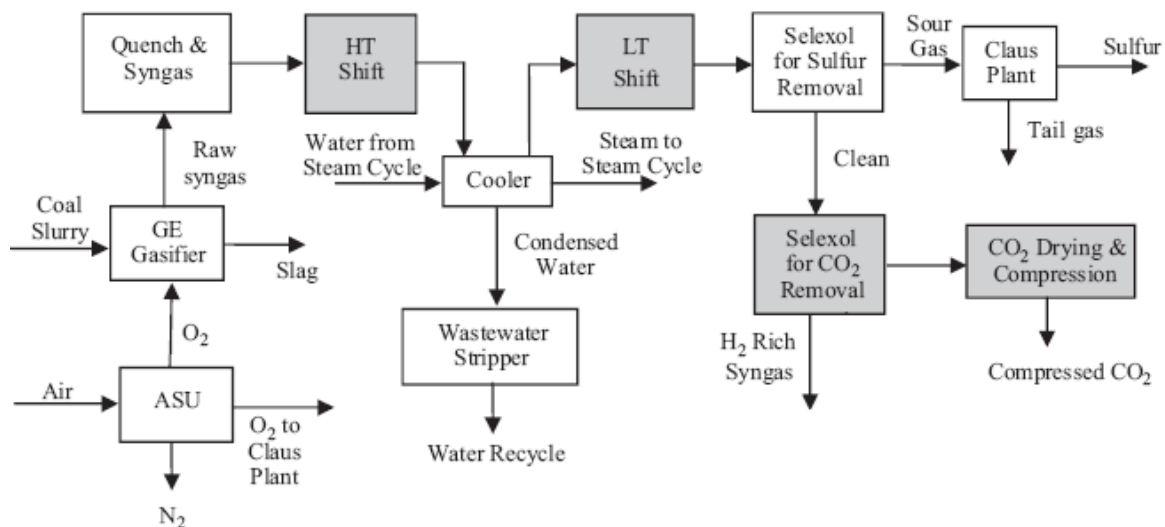


Figura 6.11 – Inserimento del processo Selexol in un impianto IGCC [selexol4][28]

Il processo di separazione di CO₂ dal gas tramite assorbimento fisico si differenzia dal chimico soprattutto nella parte di rigenerazione del solvente; infatti, la sezione di cattura avviene sempre in una colonna a piatti in cui il fumo proveniente dal basso incontra la miscela liquida in controcorrente, solo la pressione richiesta è maggiore. La sezione di rigenerazione non avviene, come nel caso precedente, in una colonna e tramite cessione di calore, ma attraverso una serie di step di decompressione ognuno dei quali intervallato da una separazione (flash) tra liquido e solido (figura 4.12).

Nei primi stadi di separazione la parte gassosa che si ottiene è costituita principalmente da elementi leggeri, in primis l'idrogeno, quindi viene compressa e reimessa nel ciclo. La separazione

dell'anidride carbonica si fa sempre più consistente con il passare degli stadi; quando la sua concentrazione raggiunge livelli elevati la fase gassosa separata può essere inviata alla zona di sequestro. In questa parte tutte le miscele derivanti dagli ultimi stadi di separazione vengono sottoposte a compressioni e refrigerazioni successive per rimuovere l'acqua in eccesso e ottenere una corrente di CO₂ con purezza elevata a 110 bar, pronta per lo stoccaggio.

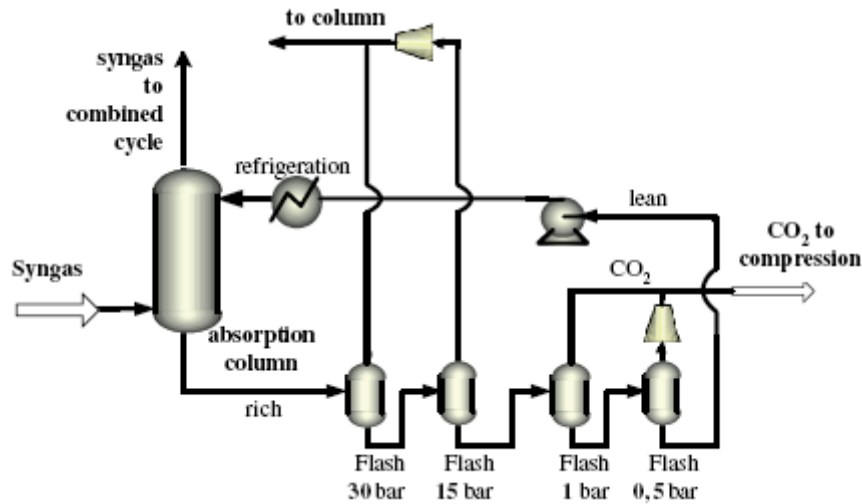


Figura 6.12 – Schema generale processo Selexol [selexol2][27]

Come per il sequestro con ammine, il saldo energetico del processo Selexol è negativo e costituisce quindi una penalizzazione al rendimento globale di impianto. La rigenerazione del solvente costituisce anche in questo caso il punto critico: la separazione richiede una diminuzione di pressione ottenibile tramite turbine, ma tale guadagno viene annullato dalla necessità successiva di riportare tutti i prodotti della separazione a pressioni elevate, ottenendo un bilancio complessivo in perdita.

Nella figura seguente è riportata la differenza nelle penalizzazioni energetiche su due impianti IGCC che operano una cattura dell'85% della CO₂ rispettivamente con Selexol e con ammine tipo MDEA. Come previsto, per le ammine risulta notevole la perdita per spillamento di calore necessario alla rigenerazione nel reboiler; nel processo fisico, invece, la rigenerazione del solvente richiede energia elettrica (compressori e pompe), per cui si accorcia la penalizzazione legata al vapore spillato.

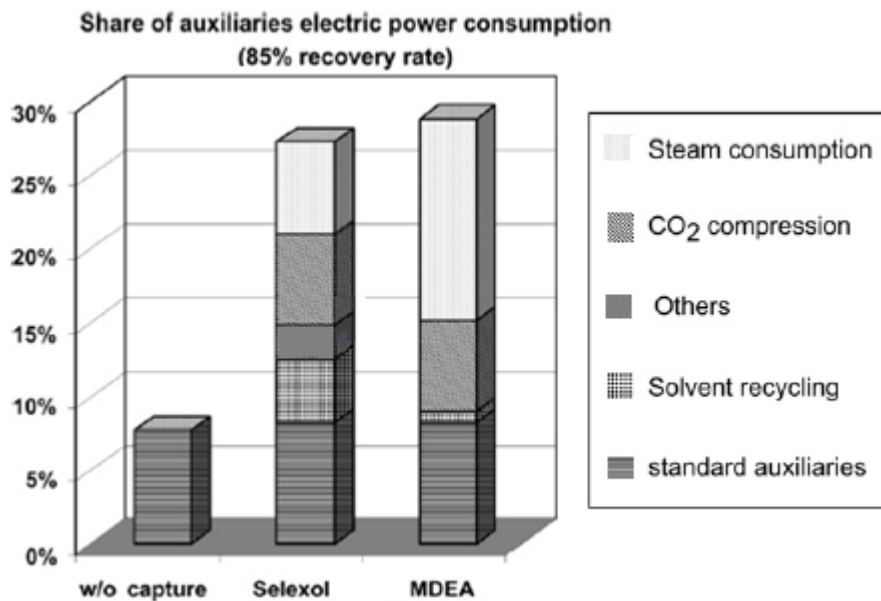


Figura 6.13 – Penalizzazioni energetiche per destinazione in cattura fisica e chimica [Selexol2][27]

Trasporto e stoccaggio

Le tecnologie di trasporto della CO₂ dai punti di produzione ai punti di stoccaggio sono abbastanza note e testate, ma non esistono ancora sistemi integrati di scala commerciale. Numerosi studi internazionali (IPCC) e uno specifico progetto realizzato per il VI Programma Quadro U.E. hanno evidenziato che il trasporto di CO₂ è possibile nelle fasi gassosa, liquida e solida, mediante navi cisterna, autobotti e pipelines. Le applicazioni ad oggi presenti sono molto rare, l'esempio più significativo si trova negli USA, in cui esiste un condotto lungo circa 1600 km per rifornire di anidride carbonica un giacimento petrolifero da rivitalizzare con tecniche EOR (vedi successivamente). Il trasporto mediante trazione attualmente esiste ma solo per piccoli quantitativi, mentre sono ancora in fase di studio progetti per la realizzazione di navi cisterna in grado di trasportare CO₂ liquida.

Anche per il trasporto di CO₂ si deve affrontare il problema sicurezza, nonostante non sia un composto esplosivo o nocivo per la salute. Una eventuale perdita genererebbe la fuoriuscita di una grande quantità di gas (le pressioni all'interno del condotto sono prossime ai 100 bar) e quindi un aumento vertiginoso della sua concentrazione nell'aria a livello locale, oltre al danno economico in quanto si vanifica tutta l'energia necessaria alla cattura. Il costo di trasporto stimato via condotto è relativamente modesto, circa 1÷4 \$/ton di CO₂ per chilometro di linea, dovuti alle opere civili necessarie, in piccola quantità dal sistema di monitoraggio.

Confinamento della CO₂

Per evitare che l'anidride carbonica sia immessa nell'atmosfera bisogna intrappolarla in depositi (naturali o artificiali) o trasformarla tramite reazioni chimiche; i metodi attualmente conosciuti sono i seguenti:

- Storage geologico :
- in formazioni saline profonde;
- in pozzi esauriti di petrolio e gas;
- in giacimenti di carbone non sfruttabili;
- in campi geotermici non sfruttabili.

Usi a fini produttivi :

Enhanced Oil & Gas Recovery (EOR ed EGR), in cui viene iniettata CO₂ in pressione al fine di prolungare la vita dei giacimenti di petrolio/gas naturale o aumentare la loro produttività, questa pratica è già attuata nell'industria petrolchimica.

Enhanced Coal Bed Methane (ECBM), è la tecnologia che prevede il recupero del metano dai giacimenti di carbone in sottosuolo: la CO₂, iniettata nel letto di carbone, si adsorbe preferenzialmente sulla matrice dello stesso, liberando il metano presente che quindi diffonde fino ai pozzi di produzione.

Storage nelle profondità oceaniche

Gli oceani rappresentano un potenziale enorme per lo stoccaggio della CO₂ prodotta dall'attività umana. Già oggi gli oceani contengono l'equivalente di circa 140.000 Gton di CO₂. Una volta liquefatta l'anidride carbonica può essere facilmente trasportabile via pipeline ed essere reiniettata nel sottosuolo, dispersa nei fondali marini a profondità tra 1000 e 1500 metri, ritenuti sufficienti per escludere la possibilità di ritorno in superficie (rif. ruffini [21]). Il passaggio della CO₂ dall'atmosfera terrestre negli oceani avviene naturalmente, ma in modo molto lento, quindi l'iniezione di anidride carbonica nei fondali profondi rappresenterebbe l'accelerazione di un processo naturale. Si pensa che iniettando CO₂ nelle profondità degli oceani, questa potrebbe rimanervi per oltre 1000 anni. Tuttavia non si può prescindere da studi sull'effettiva capacità di stoccaggio e di mantenimento, e da valutazioni di carattere ambientale sull'influenza che la CO₂ potrebbe avere sulla vita marina.

Mineralizzazione

In questo caso la CO₂ reagirebbe con dei minerali (ad esempio silicati di magnesio) per formare carbonati. La reazione di carbonatazione è spontanea ed esotermica, è un processo naturale che avviene con la semplice esposizione all'aria di alcuni minerali. L'energia liberata dalla reazione potrebbe essere sfruttata per produrre energia, riducendo così i costi di stoccaggio.

Biofissazione

produzione di biomassa con microalghe o ciano-batteri;

formazione di idrati.

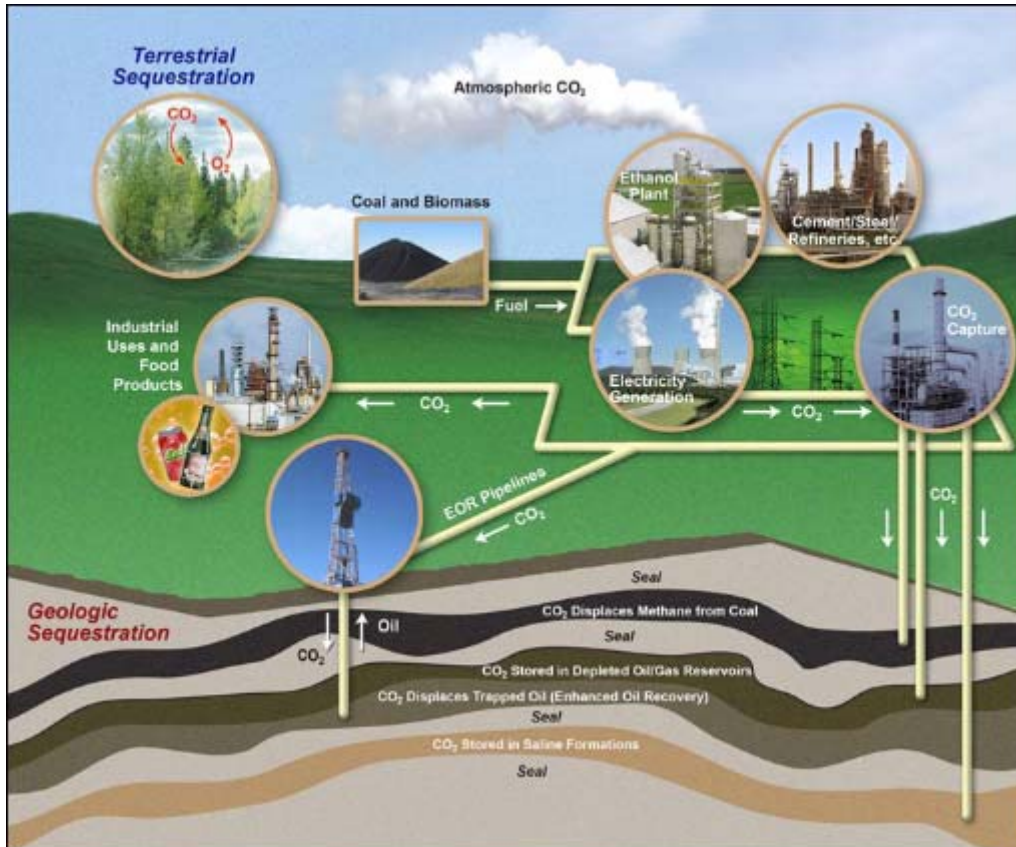


Figura 6.14 – Diverse possibilità di stoccaggio CO2- Fonte [10]

Tra i metodi sopra elencati, quello più promettente risulta essere l'immagazzinamento geologico: secondo uno studio elaborato dalla piattaforma tecnologica europea ZEP, si possono calcolare i potenziali relativi di confinamento, in modo da poter confrontare i vari metodi tra loro. Assegnato il valore unitario alle reazioni mineralogiche, risulta pari a 10 il potenziale dei giacimenti non coltivabili di carbone, a 100 quello dei giacimenti esauriti di olio e gas, e infine pari a 1000 il potenziale degli acquiferi salini profondi. D'altra parte gli utilizzi chimici (minerali e fissazione) sono garantiti da tecnologia e conoscenze consolidate, tanto che sono già in funzione nei propri settori industriali. Il confinamento geologico da questo punto di vista presenta diversi punti interrogativi come la non completa conoscenza della geologia delle aree interessate (aspetti mineralogici, idrologici e geochimici); conoscenze non sufficienti in merito al comportamento della CO2 immagazzinata; gli ostacoli normativi, relativi alla gestione dei rifiuti, all'uso del sottosuolo e del mare; l'accettabilità sociale, in relazione ai rischi di effetti locali dannosi.

Esistono diverse stime sulla capacità di confinamento a livello mondiale, in generale tale capacità può essere considerata una risorsa geologica, quindi espressa secondo il concetto della piramide risorsa/riserva, in cui viene messa in relazione diretta con il costo legato allo stoccaggio.

La tabella seguente riporta la capacità globale e nazionale secondo le stime IPCC:

Potenzialità di stoccaggio			
Globali (Gt CO ₂)		Italia (Mt CO ₂)	
Acquiferi salini profondi	6.000÷10.000	Acquiferi on-shore	353
Giacimenti di petrolio e gas	900÷1.300	Acquiferi off-shore	84
Miniere di carbone	60÷150	Giacimenti di olio e gas	1.790

Tabella 6.3 – Potenzialità stimate di stoccaggio globali e nazionali[10]

Altre stime indicano per i soli campi esausti ad olio e gas una capacità di stoccaggio di oltre 1.800 Gt CO₂: tale quantità potrebbe coprire la produzione mondiale di anidride carbonica per un arco di tempo superiore ai prossimi 20 anni, e ben superiore sembra il potenziale degli acquiferi salini. Tali numeri incoraggiano a proseguire la ricerca verso questa direzione.

7. IL CODICE DI CALCOLO CHEMCAD

L'elevata complessità di un impianto per la generazione di energia elettrica, nonché le tante interconnessioni tra le varie sezioni, rende necessario l'utilizzo di un modello fisico-matematico che consenta di stabilire, attraverso opportuni bilanci di energia e di massa, le principali caratteristiche delle trasformazioni che interessano l'intero processo in esame.

Ogni processo è caratterizzato da parametri propri che ne definiscono la condizione di funzionamento e le performance in termini di portate, temperature, composizioni chimiche e rendimenti appropriati. E dunque rilevante determinare le dipendenze al fine di individuare i limiti entro cui i parametri possono variare e al di fuori dei quali i relativi regimi di funzionamento sono ritenuti inadeguati. L'ulteriore necessità di interconnessione tra i diversi processi, che nel funzionamento globale dell'impianto finiscono con il condizionarsi reciprocamente, è fortemente legata alla conoscenza di tali limiti.

Per poter indagare questi aspetti è stata condotta un'analisi di sensitività con lo scopo di determinare le caratteristiche peculiari dei vari processi chimici, sia per l'impianto supercritico esistente, sia per l'impianto fittizio di gassificazione e elaborazione del syngas.

Le trasformazioni che caratterizzano lo studio nella sua interezza, sono, nella maggior parte dei casi, assimilabili a quelle di processi già noti nell'industria chimica e in quella energetica, pertanto ci si è avvalsi spesso di risultati riscontrabili nella letteratura tecnica.

La grande mole di calcoli relativa alla termodinamica di tutte le sezioni e i processi studiati, impossibile da affrontare manualmente per quantità e qualità, è stata snellita notevolmente grazie all'ausilio del software di calcolo ChemCAD versione 5.2 della società americana Chemstations Inc., per il cui utilizzo è licenziato il C.R. ENEA. Questo programma contiene una banca dati con migliaia tra elementi e composti chimici, ed è in grado di eseguire qualsiasi trasformazione chimica e/o fisica semplicemente specificando reagenti e condizioni al contorno. Pensato inizialmente per modellare impianti chimici, si può utilizzare anche per la termodinamica e l'energetica, sfruttando però solo una parte delle sue potenzialità. ChemCAD è caratterizzato da una interfaccia grafica molto semplice, il che lo rende di immediata comprensione, da una grande possibilità di interconnessione tra i blocchi disponibili, la parte impegnativa diventa quindi trovare la soluzione migliore per realizzare un modello fedele al processo reale; dipende quindi dall'esperienza dell'utente e dalla conoscenza dei processi la bontà del risultato, attraverso la scelta dei modelli di calcolo disponibili e dei principali parametri di utilizzo. Mostriamo in figura 5.1 un esempio di interfaccia grafica che permette la schematizzazione visiva di un processo: gli elementi vengono selezionati da un menu e posti nella finestra di progetto, nella quale è poi possibile intervenire a modificare interattivamente i dati numerici dei componenti e connetterli tra loro secondo le proprie esigenze.

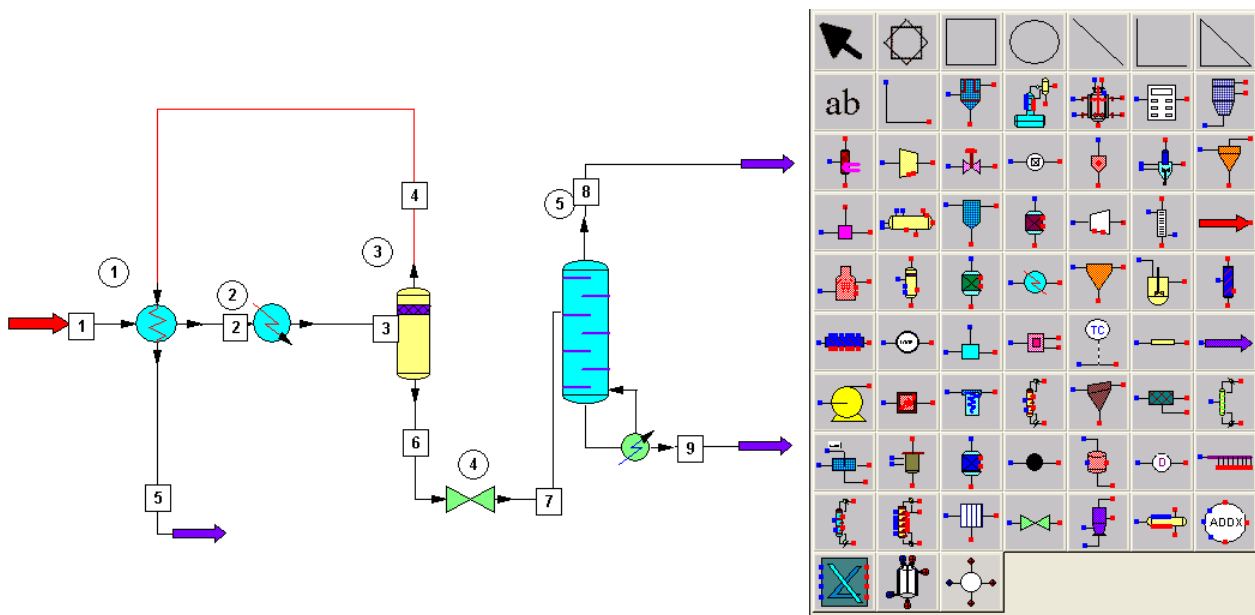


Figura 7.1 – Esempio di processo in ambiente di lavoro ChemCAD

Di seguito viene illustrato il funzionamento del codice di calcolo, i principali modelli teorici sui quali esso si basa e la scelta di quelli più adatti allo scopo del presente lavoro.

- CHEMCAD Simulazione di processi continui, calcolo di proprietà fisiche, dimensionamento e costi di apparecchiature e altri calcoli tipici dell'ingegneria chimica. E' costituito da un'insieme di moduli operanti all'interno di un singolo programma ma ognuno con una propria licenza d'uso. In questa versione i moduli presenti sono i seguenti:

CC-BATCH Simulazione di colonne di distillazione batch

CC-ReACS Simulazione di reattori batch

CC-DCOLUMN Simulazione dinamica di colonne di distillazione

CC-THERM Progettazione, classificazione e simulazione di scambiatori di calore

CC-PROPS Calcolo delle proprietà fisiche e termodinamiche delle miscele

CC-POLYMERS Simulazione dei sistemi reattivi con polimeri

CC-LANPS Gestione dei prodotti CHEMCAD su rete locale

I diversi moduli sono integrati tra loro, ed hanno implementati al proprio interno dei robusti algoritmi che permettono una rapida convergenza e quindi tempi di calcolo relativamente ridotti. Il sistema da calcolare viene definito modularmente specificando tipo, caratteristiche e interconnessioni di un gran numero di componenti alcuni dei quali, essenzialmente quelli più utilizzati nelle simulazioni condotte in questo studio, sono riportati di seguito in figura 5.2. Una volta definito il sistema da calcolare, inseriti i dati necessari e verificata la coerenza delle

caratteristiche dei componenti e delle interconnessioni, è possibile lanciare la simulazione, ed in breve tempo il programma calcola sequenzialmente i bilanci di massa ed energia per tutti i componenti dell'impianto fino alla convergenza delle condizioni termodinamiche e delle caratteristiche dei componenti calcolate a ciascuna iterazione. Alla fine di ogni simulazione di processo viene inoltre generato un protocollo di output che sintetizza le operazioni svolte in fase di simulazione (tempi di calcolo, variabili in gioco ed equazioni, convergenza, etc.).

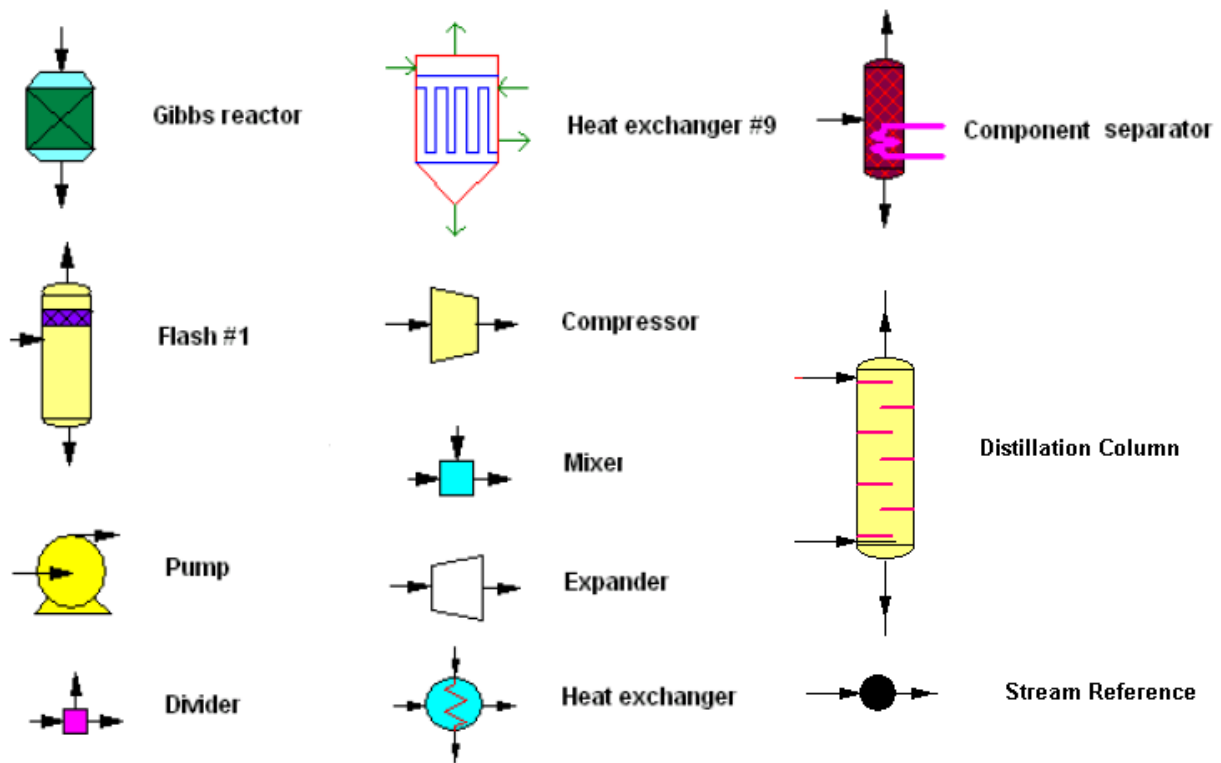


Figura 7.2 – Alcuni componenti presenti nella libreria di ChemCAD

Il codice permette anche la creazione di nuovi componenti, specificando le equazioni e le dinamiche che lo governano, tuttavia la vasta possibilità di scelta tra i componenti presenti e le loro possibili combinazioni, ha consentito di simulare in modo soddisfacente le trasformazioni che caratterizzano il presente studio. Inoltre ogni modulo consente di individuare il livello di accuratezza della simulazione stessa, segnalando nel testo, quando necessario, l'approssimazione introdotta dal modello di calcolo, e l'entità dell'errore commesso. Tuttavia si vedrà che le approssimazioni introdotte dall'utilizzo dei moduli presenti nel codice CHEMCAD sono di importanza secondaria e del tutto accettabili per il tipo di studio che si conduce in questa sede.

A seguire viene riportata una descrizione più dettagliata degli elementi più utilizzati nei modelli realizzati.

Reattore di Gibbs

CHEMCAD riesce a risolvere una larga varietà di problemi concernenti la chimica dei reattori, dalle semplici reazioni stechiometriche alle reazioni cinetiche multiple. Il reattore cinetico riesce a trattare anche una limitata serie di reazioni catalitiche. All'interno di questi estremi è possibile trattare reazioni omogenee all'equilibrio e minimizzare l'energia libera di reazioni multifase.

Il modello di reattore di Gibbs può essere usato per la risoluzione di bilanci di energia e di materia nei reattori. La valutazione dei prodotti, la loro composizione e temperatura sono calcolati minimizzando l'energia libera di Gibbs, rispettando sempre il bilancio di massa. Al principio di ogni nuovo lavoro va definita una lista dei componenti che interessano il processo da simulare, successivamente va specificato quale tra essi è allo stato solido. La lista dei componenti deve includere tutte le specie che intervengono nel processo sia come reagenti che come prodotti, vanno inoltre indicati eventuali elementi inerti, che anche essendo presenti non partecipano alle reazioni. Questo modello utilizzerà tutte e sole le specie inserite nella apposita lista.

Il reattore di Gibbs è basato sul principio che all'equilibrio chimico l'energia libera del sistema globale raggiunge il valore minimo. Nel tentativo di minimizzare l'energia totale del sistema non sono considerate le costanti di equilibrio di ogni singola reazione, bensì la distribuzione delle possibili specie in gioco nella reazione è stabilita usando una tecnica matematica per calcolare l'energia libera minima del sistema considerato. Di conseguenza, per ogni sistema reattivo, tutte le specie che plausibilmente si formano sono previamente listate e la soluzione è calcolata senza la conoscenza a priori delle reazioni in gioco. Pertanto è necessario che l'utente conosca le principali reazioni che entrano in gioco nel processo, e inserisca quindi le specie coinvolte in dette reazioni tralasciando quelle che potrebbero essere coinvolte in reazioni di secondaria importanza. Infatti, essendo il calcolo basato sulla minimizzazione della funzione di Gibbs, inserire nella lista delle specie che, in base all'esperienza, non vengono coinvolte nel processo, potrebbe indurre in errori nel calcolo della composizione finale. È quindi opportuno non considerare, ad esempio, le specie che andrebbero a formarsi a seguito di reazioni caratterizzate da tempi molto lunghi. Questo metodo assicura che le reazioni importanti non siano inavvertitamente escluse in quanto sono considerate tutte le reazioni possibili.

La minimizzazione dell'energia libera si svolge attraverso un metodo iterativo dai seguenti passi:

vengono sviluppate delle espressioni per l'energia libera del sistema;

viene calcolato un valore per l'energia libera di GIBBS per la miscela base, assunto come valore di partenza;

l'espressione che rappresenta l'energia libera in funzione della miscela di tutti i composti è minimizzata tenendo bloccato il vincolo del bilancio di massa usando i moltiplicatori di Lagrange;

si ottiene così un sistema lineare di molte incognite. Una volta risolto, esso fornisce una nuova approssimazione della composizione finale a cui è associata l'energia minima;

questo valore rappresenta il nuovo valore base, e si procede iterativamente attraverso i passi illustrati fino a quando due valori successivi dell'energia non coincidono (a meno della tolleranza fissata di default o impostata dall'utente);

È opportuno precisare che il metodo della minimizzazione dell'energia libera non è un modello dipendente dal tempo e il risultato rappresenta l'ipotetica miscela all'equilibrio dopo un tempo infinito.

Bisogna in fine selezionare alcuni parametri obbligatori ed altri opzionali:

Il reattore può funzionare in 3 modalità : adiabatico, il codice calcolerà quindi la temperatura finale considerando nullo il calore scambiato con l'esterno; isoterma, in cui deve essere specificata la temperatura a cui portare il reattore, che coincide anche con quella dei prodotti in uscita, il codice stima il calore scambiato per mantenere invariata la temperatura; calore scambiato, in cui si fissa il calore scambiato dal reattore, positivo se è entrante.

Si specifica inoltre la fase della reazione che può essere:

- Liquida
- Fase vapore o mista

Altri parametri da specificare sono:

- pressione entrante: se il campo non viene compilato il programma usa la pressione della corrente entrante;
- caduta di pressione: nelle simulazioni qui condotte essa viene considerata trascurabile;
- approssimazione dT: questo valore è usato per determinare la temperatura usata per risolvere l'equazione di minimizzazione come segue : $T_{equilibrio} = T_{reazione} + dT$;
- componenti solidi: si indicano i componenti che si comportano come solidi; essi non influenzano la minimizzazione dell'energia;
- componenti inerti: si indicano i componenti che non partecipano alla reazione e questo influenza la minimizzazione dell'energia libera;
- numero di iterazioni: si specifica il numero massimo di iterazioni per minimizzare l'energia libera, per default il numero è 10;
- tolleranza: si specifica l'errore massimo per la convergenza. Per default il valore è $1E-5$.

Il reattore di Gibbs può avere più di un ingresso e fino a tre correnti uscenti.

Se ci sono più uscite, la prima è in fase vapore, se non diversamente specificato, mentre le altre due sono in fase liquida. Per le specie chimiche CO₂ e H₂O, uniche a poter essere presenti in due fasi distinte (liquida e gassosa), il programma è in grado di valutare l'equilibrio liquido-vapore in miscele multifase e multicomponente.

Il codice ChemCAD consente di condurre degli studi di sensibilità analizzando l'andamento di una variabile particolare al variare di parametri selezionati.

Tutti i reattori presenti nel sistema energetico oggetto del presente lavoro di tesi sono stati modellizzati come reattori di Gibbs in cui le reazioni avvengono in fase gassosa o mista, per esempio la combustione del carbone, del syngas, la gassificazione e lo shift.

Scambiatori di calore e condensatore

Il modello “scambiatore di calore” (a superficie) può essere utilizzato in diverse configurazioni:

Elaborazione di un solo fluido, che uscirà raffreddato o riscaldato;

Scambio di calore tra due fluidi, in cui uno cede calore all'altro, in questo caso il software consente di specificare se i flussi sono contro o equicorrente, mentre l'utente deve evitare mal funzionamenti nella zona del pinch point (in fase di simulazione viene segnalato come warning).

Una speciale configurazione dello scambiatore consente di realizzare un condensatore, in cui uno dei due fluidi è soggetto a passaggio di stato. Il modello prevede, oltre ai due ingressi e le due uscite principali, anche un'ulteriore uscita nel caso si volesse tener conto dei gas in condensabili; nelle nostre simulazioni tali gas sono stati trascurati.

I modi operativi del modello sono i seguenti:

- L'operatore specifica le condizioni di una delle correnti uscenti, oppure il calore complessivamente scambiato oppure la minima differenza di temperatura tra le due correnti. Il programma calcola le condizioni delle altre correnti in modo da rispettare il bilancio di massa e il bilancio energetico. Se si specifica uno tra coefficiente di scambio termico U e area di scambio A , il programma è in grado di calcolare l'altro termine non specificato.
- L'operatore specifica il prodotto $U \cdot A$ e il programma, in base al valore dato, calcola le condizioni delle correnti uscenti.

CHEMCAD costruisce la curva [lunghezza scambiatore, temperatura] per i flussi che scambiano calore e, da questa, si può capire se si hanno incroci di temperatura.

Equazioni usate

- conservazione della massa, $M_{out} - M_{in} = 0$
- conservazione dell'energia, $Q = H_{out} - H_{in}$
- scambio termico, $Q = U \cdot A \cdot LMTD$

Scelta dei parametri

L'utente deve specificare solo alcuni tra i seguenti parametri, non tutti sono infatti indipendenti, in base alla conoscenza delle condizioni operative o alle specifiche.

- caduta di pressione, per default pari a 0
- temperatura dei flussi uscenti
- frazione di vapore dei flussi uscenti
- sottoraffreddamento dei flussi uscenti
- surriscaldamento dei flussi uscenti
- calore scambiato
- differenza di temperatura ($T_{out} - T_{in}$)

- coefficiente di scambio termico (U)
- area di scambio (A)

Colonna di distillazione

Strumento molto ricorrente negli impianti chimici, nel nostro caso verrà utilizzato nelle sezioni di desolfurazione e de carbonatazione, ovvero nei casi in cui due fluidi vengono messi a contatto per far avvenire delle reazioni, in questo caso di cattura da parte del solvente. I due fluidi sono sempre uno in fase vapore (contenente la sostanza da rimuovere) e uno in fase liquida (perlopiù acqua e solvente), e vengono inseriti rispettivamente nella parte inferiore e superiore della colonna, in modo che il contatto avvenga longitudinalmente per tutta la lunghezza della colonna. In uscita avremo due flussi, quello alla sommità della colonna è un gas la cui composizione sarà diversa rispetto all’ingresso, quello in basso è il liquido che ha trascinato con sé la sostanza da rimuovere, tutta o in parte.

Il modello della colonna, dovendo realizzare sia reazioni che scambi di calore, risolve la simulazione in modo iterativo; inoltre vanno specificate il numero di sezioni di cui è composta la colonna (stage), in quanto, essendo una distillazione, la reazione avviene su più livelli in senso longitudinale. Il numero di stage inseriti parte sempre da un numero alto (10 – 20) in modo di avere la certezza di aver completato la reazione, in seguito i risultati della simulazione mostrano quanti stadi effettivamente lavorano e si possono rimuovere quelli superflui.

I parametri da specificare per questo modello sono tutti facoltativi (infatti l’inserimento di vincoli rende sempre più complessa la convergenza dei risultati), e riguardano le pressioni e le temperature in punti caratteristici della colonna, e l’eventuale presenza di zone di ricircolo dei flussi in uscita, che possono essere interrefrigerati o compressi.

Compressore e turbina

Il modello simula una compressione / espansione adiabatica-isentropica o politropica. L’utente può agire su quattro parametri: la pressione di uscita, il rapporto di compressione, il lavoro richiesto e il rendimento; fissandone due ed essendo note le caratteristiche del fluido in ingresso, il calcolatore ha tutti i dati necessari per ricavare i due parametri mancanti. L’operatore può inoltre fissare una curva di lavoro della macchina, definendo i vari step dell’operazione, e sarà il programma a calcolare l’energia richiesta e la pressione finale. Il modello ha una sola corrente di ingresso ma può avere più di un flusso uscente se dopo l’operazione si ha un cambiamento di fase. Non è disponibile il modello di compressore refrigerato, e non è possibile effettuare degli spillamenti o iniezioni, tuttavia introducendo più moduli in serie intervallati da scambiatori di calore o separatori di flusso o miscelatori è possibile creare il modello desiderato. Non è possibile tuttavia simulare il raffreddamento dei primi stadi della turbina a gas attraverso lo spillamento di opportune portate di aria dal compressore. Quest’approssimazione può causare un errore di alcuni punti percentuali nel rendimento della turbina a gas stessa; si vedrà, tuttavia, che questo errore può essere in parte compensato da un’opportuna scelta dei valori dei rendimenti che accompagnano le trasformazioni di compressione ed espansione. Per i calcoli effettuati in questo lavoro si è scelto il modello di

compressione/espansione isentropica, fissando il rendimento isentropico e la pressione di uscita della macchina selezionata. In questo caso il codice, per il conteggio del lavoro effettuato dalla macchina o svolto su di essa, calcola il lavoro relativo ad una trasformazione isentropica e lo moltiplica (o divide nel caso del compressore) per il valore del rendimento isentropico introdotto dall'utente. Calcolato il nuovo valore del lavoro il codice provvede a ricalcolare, in base ad esso, le condizioni termiche del flusso in uscita dalla macchina.

Un calcolo più raffinato sarebbe stato possibile utilizzando il modello di compressione/espansione politropica. Questa scelta avrebbe garantito certamente risultati più accurati, tuttavia essa sarebbe dovuta essere supportata da una scelta accurata dei valori del rendimento politropico, anche tenendo conto di fattori tipo la taglia della macchina. Questa maggiore accuratezza dei risultati non sarebbe stata giustificata in questo lavoro anche considerato che essa avrebbe perso valore rispetto ad altre approssimazione, come quella dell'assenza del raffreddamento delle pale dell'espansore della turbina a gas.

Per quanto riguarda la scelta del valore del rendimento isoentropico da immettere, sono state fatte alcune valutazioni di tipo tecnico; è noto che i rendimenti caratteristici delle macchine termiche sono fortemente dipendenti sia dal tipo di macchina (i rendimenti dei compressori sono sempre minori rispetto a quelli delle turbine a parità di taglia) sia dalle dimensioni delle macchine stesse, a causa di fattori legati alle portate volumetriche di gas, degli sforzi viscosi sulle pareti delle macchine stesse e di fattori legati all'accuratezza nella progettazione e nella realizzazione di tutti i componenti, certamente migliore nel caso di grandi taglie.

A questo punto, vista la grande mole di turbine e compressori utilizzati nelle simulazioni, e considerando che ognuno di questi modelli lavora in condizioni operative diverse, si è deciso di valutare un rendimento globale su base statistica; in tutte le simulazioni condotte si sono utilizzati valori di rendimenti isentropici pari a 0.85 nel caso dei compressori, e 0.90 nel caso delle turbine.

Separatore

Il modello separatore funziona come una black box in cui entra una corrente ed escono due flussi con composizione e condizioni termiche diverse, definite attraverso punto di ebollizione, punto di rugiada, sottoraffreddamento e surriscaldamento dei flussi uscenti. Il programma sviluppa un bilancio di calore ponendo il calore scambiato dall'unità uguale alla differenza tra l'energia associata al flusso entrante e l'energia associata al flusso uscente. La fattibilità dell'operazione di separazione in esame deve essere valutata dall'operatore. Durante i vari studi e le varie simulazioni si è usato questo componente in qualità di ciclone per la separazione di ceneri e particolato solido dai gas uscenti dalla gassificazione o dai fumi di combustione del carbone.

I parametri da specificare possono essere la temperatura delle correnti uscenti, la pressione in uscita (se il campo non viene compilato si assume la stessa pressione della corrente entrante), la caduta di pressione (per default pari a zero), o la pura separazione di componenti (per ogni componente del flusso, la frazione o il flusso molare che va nella corrente uscente inferiore o in quella superiore).

Degasatore (flash)

Il modello "flash" comprende varie operazioni tra cui flash isoterma, adiabatico, isoentropico e frazione di vapore a differenti condizioni di temperatura e pressione. Il modello può avere fino a 13 ingressi e da uno a tre flussi uscenti. Nel caso si abbia una sola corrente uscente, questa avrà la stessa composizione e la stessa portata di quella entrante, ma le sue condizioni (temperatura, pressione, frazione di vapore, entalpia etc.) dipenderanno dalle opzioni scelte dall'operatore. Nel caso si abbiano due flussi uscenti, il primo è considerato sempre vapore mentre il secondo è considerato liquido. Nel caso si abbiano tre flussi uscenti, il primo è considerato vapore, il secondo è la fase liquida leggera e il terzo è composta dalla fase liquida pesante.

Pompa

L'elemento pompa è utilizzato per aumentare la pressione di un flusso liquido, il calcolo è effettuato in base all'ipotesi di fluido incompressibile. Si può specificare sia la pressione uscente che l'aumento di pressione rispetto all'ingresso (da non usare nel caso di loop) e, in ognuno dei due casi, il programma calcola il lavoro necessario. Il modello ha un solo ingresso e una sola uscita. Per ciascuna pompa utilizzata nei modelli è stato assegnato un rendimento pari a 0.8, senza distinzione di taglia o condizioni operative.

Ripartitore di flusso

L'elemento ripartitore ha il compito di dividere la corrente in ingresso in due o più (fino a tredici) flussi uscenti con la stessa composizione e le stesse proprietà intensive del flusso entrante. Il modello simula un'operazione isoterma e isobara.

Miscelatore

Questo elemento consente di miscelare fino a tredici flussi distinti tra loro e simula un'operazione adiabatica alla pressione fissata all'uscita dal miscelatore. Se esistono più flussi uscenti il miscelatore può essere considerato come un separatore di fase. Il programma impone la conservazione dell'entalpia e può capitare che la temperatura dei due flussi non siano uguali. Nel caso la pressione di uscita non sia specificata, il flusso uscente ha pressione pari alla minore tra le pressioni in ingresso.

Flusso di riferimento

Serve per trasferire un flusso da una parte all'altra del foglio di calcolo senza la necessità di un collegamento. Si può specificare se trasferire solo la composizione chimica e la portata totale, solo l'entalpia totale posseduta o entrambe le cose; si può inoltre introdurre un fattore di scala e decidere se cambiare unità di misura

8. ELABORAZIONE DELL'IMPIANTO SUPERCRITICO

Attraverso i componenti descritti nel paragrafo precedente, disponibili nella libreria del codice di calcolo ChemCAD, è possibile modellare una qualsiasi trasformazione termodinamica, e per estensione, un qualsiasi impianto di generazione elettrica comunque complesso.

Attraverso i modelli ottenuti è possibile valutare le prestazioni tecnologiche e ambientali dei vari impianti studiati, nonché avere un'idea preliminare sui costi di impianto e di gestione, in modo da rendere possibile un confronto su tutti i fronti.

L'impianto tipo ENEL TVN, descritto nel secondo capitolo, è un impianto esistente e tutt'ora operante; i risultati delle simulazioni, quindi, devono risultare il più possibile vicini ai parametri reali dell'impianto, anche questi messi a disposizione dall'ENEA. Diversa è la situazione degli impianti IGCC, in cui non si ha un riferimento reale che opera alle stesse condizioni termodinamiche; per controllare la fattibilità degli impianti si devono studiare le singole sezioni, ognuna delle quali è nota sia a livello teorico che sperimentale.

L'impianto termoelettrico supercritico a combustione del polverino di carbone prevede due sezioni distinte: il lato fumi e il lato vapore. Nel lato vapore c'è il classico ciclo dell'acqua, che riceve energizzazione meccanica tramite una pompa e termica tramite la caldaia, si ottiene vapore surriscaldato (senza passaggio di stato) che viene fatto espandere in turbina e infine restituisce calore a bassa temperatura nel condensatore. Il lato fumi parte dall'immissione di carbone in caldaia, questa prevede la zona di combustione vera e propria, la zona di scambio termico con l'acqua, il catalizzatore SCR e la zona di preriscaldamento dell'aria comburente. I fumi di combustione passano per la sezione di desolfurazione prima di essere convogliati al camino. L'impianto attualmente non prevede la sezione ulteriore di cattura di anidride carbonica; attraverso il simulatore è stato aggiunto il processo di decarbonatazione allo scopo di studiare come questa modifica all'impianto influenza il rendimento complessivo e i costi fissi, e di vedere se i risultati ottenuti si allineano a quelli disponibili in letteratura.

Composizione del carbone

Per il studio svolto in questa tesi risulta particolarmente importante la classificazione del carbone utilizzato; infatti per poter confrontare l'impianto supercritico e l'impianto combinato con gassificazione il presupposto è che ci sia in ingresso la stessa quantità e qualità di carbone. Inoltre il prodotto tra la massa di carbone e il suo potere calorifico inferiore (in seguito PCI o LHV) costituisce in entrambi i casi il denominatore nel calcolo del rendimento complessivo di impianto.

Il carbone utilizzato dall'impianto è del tipo sudafricano di importazione, con un contenuto di zolfo prossimo all'1% e un potere calorifico di 27,2 MJ/kg. Viene riportata in seguito la composizione secondo i vari tipi di analisi descritti nel primo capitolo

Analisi immediata % peso dry			Analisi volatile %	
Umidità	8,00%	0,00%	gas	35,00%
Volatili	23,00%	25,00%	CO	23,40%
Fisso	54,00%	58,70%	CO2	12,00%
Ceneri	15,00%	16,30%	H2	9,70%
totale	100,00%	100,00%	CH4	54,90%
Analisi elementare	totale % peso	dry	tot C	54,48%
Umidità	8,00%	0,00%	tot H	23,43%
Ceneri	15,00%	16,30%	tot O	22,10%
Carbonio	65,84%	71,57%	totale	1
Idrogeno	3,71%	4,03%	H2O	15,00%
Azoto	1,50%	1,63%	H	2,00%
Zolfo	0,55%	0,60%	O	88,89%
Ossigeno	5,35%	5,82%	Tar	50,00%
Cloro	0,05%	0,05%	C	88,32%
totale	100,00%	100,00%	H	11,68%

Tabella 8.1 – Analisi immediata, elementare e dei volatili per il carbone utilizzato nelle simulazioni

In base alla percentuale di carbonio fisso, volatili e potere calorifico il carbone può essere classificato nella scala ASTM come carbone bituminoso 5C (sigla hvCb). Per avere il modello del carbone può essere utilizzata sia l'analisi immediata (figura 6.1) che l'analisi elementare:

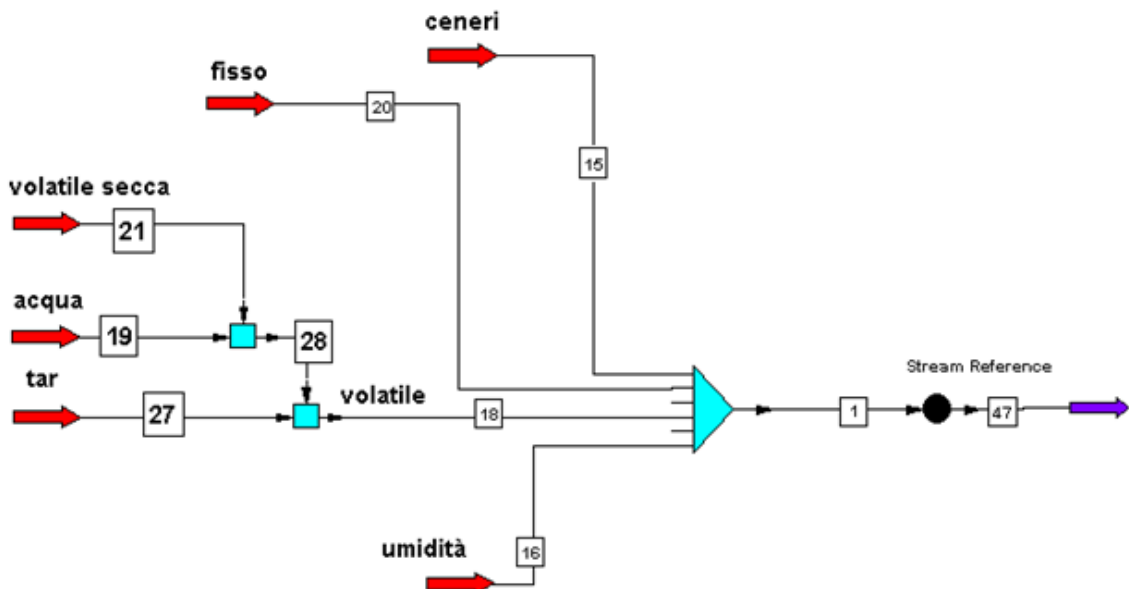
COMPOSIZIONE CARBONE


Figura 8.1 – Composizione del carbone secondo l'analisi immediata

Il risultato finale è una portata di 200.000 kg/h di carbone a pressione e temperatura ambiente composta da :

Ceneri : carbonio	24.027 kg/h
azoto	527 kg/h
diossido di silicio	3295 kg/h
zolfo	2133 kg/h
cloro	18 kg/h
Fisso : carbonio	108.000 kg/h
Volatile : metano	8844 kg/h
idrogeno	1560 kg/h
monossido di carbonio	3765 kg/h
diossido di carbonio	1931 kg/h
acqua	6900 kg/h
isobutilstirene 1	23000 kg/h
Umidità : acqua	16000 kg/h

Sezione caldaia

Il modello della caldaia rispecchia lo schema in figura 2.3 del capitolo 2. Il carbone opportunamente macinato entra in camera di combustione insieme all'aria preriscaldata, realizzando la combustione. In uscita si hanno le ceneri, che si raccolgono sul fondo, e il fumo caldo che va a scambiare calore con il circuito acqua. In chemCAD la combustione si realizza semplicemente con un reattore di Gibbs, nel quale vanno impostati i seguenti parametri: reattore di tipo adiabatico (infatti non è questa la zona di scambio termico), fase mista (sono presenti sia elementi solidi che gassosi), tra gli elementi solidi in uscita vanno specificati il diossido di silicio e il carbonio presente nelle ceneri, tra gli elementi inerti solo il diossido di silicio (sabbia), anche questo si ritrova nelle ceneri. Il reattore si porta in questo modo a una temperatura prossima ai 1800 °C. Per quanto riguarda la portata di aria in ingresso, il valore dichiarato è di circa 2.000.000 m³ ogni ora; considerando una densità media di 1,25 kg/m³ si ottengono approssimativamente 2.500 ton/ora.

1 : il tar è composto da una vasta gamma di idrocarburi, ne è stato scelto uno con caratteristiche tali da poter rappresentare il mix, l'isobutilstirene ha composizione C₁₂H₁₆ .

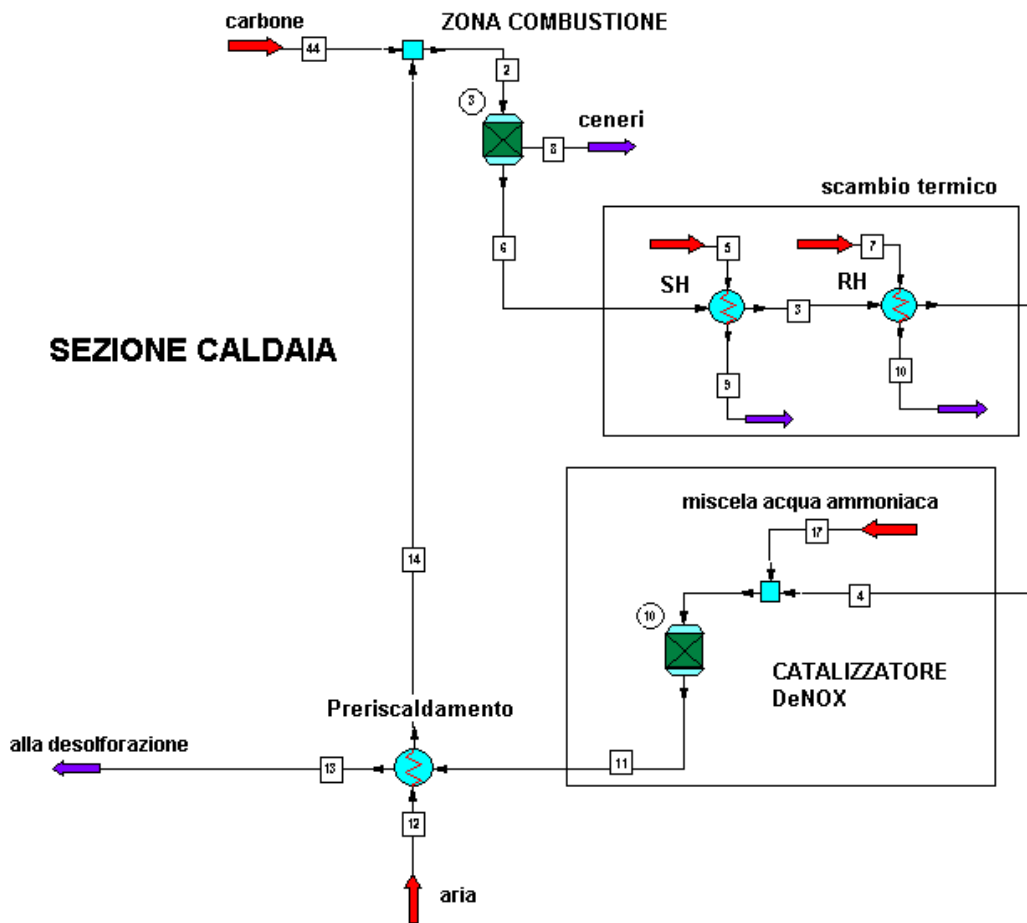


Figura 8.2 – Lato fumi - sezione caldaia

Le tre sezioni caratteristiche della caldaia possono essere studiate separatamente. Nella zona di combustione si ottengono i seguenti risultati:

Stream No.	44	14	2	6	8
Stream Name	carbone	aria surr	mix aria car	fumo	residuo
Temp C	16,0317	300	251,1799	1800	1800
Pres bar	1	1	1	1	1
Vapor mole fraction	0,52697	1	1	1	0
Total kg/h	200000	2500000	2700000	2697370	3294
Component mole fractions					
Carbon	0,782316	0	0,109118	0	0
Methane	0,039234	0	0,005472	0	0
Oxygen	0	0,207294	0,178381	0,032729	0
Water	0,090474	0	0,012619	0,048013	0
Nitrogen	0,001339	0,792706	0,682325	0,764285	0
Carbon Monoxide	0,009566	0	0,001334	0,002023	0
Carbon Dioxide	0,003123	0	0,000436	0,148179	0
Sulfur Dioxide	0	0	0	0,000787	0
Silicon Dioxide	0,003903	0	0,000544	0	0,999999
Sulphur	0,004735	0	0,00066	0	0,000001
Hydrogen	0,055078	0	0,007682	0,000129	0
Chlorine	0,000018	0	0,000003	0	0
HydrogenChloride	0	0	0	0,000027	0
4-ISOBUTYLSTYRE	0,010215	0	0,001425	0	0
Nitric Oxide	0	0	0	0,003827	0
Nitrogen Dioxide	0	0	0	0,000001	0

Tabella 8.2 – Composizione chimica in punti caratteristici della caldaia (in moli %)

L'aria comburente, attraverso il preriscaldatore rigenerativo tipo Ljungstroem, viene elevato dalla temperatura ambiente fino a 300 °C, con lo scopo di aumentare il rendimento della caldaia. La miscela che forma con il carbone polverizzato è soggetto a combustione e dà luogo a fumo a una temperatura vicina a 1800 °C, dalla seguente composizione:

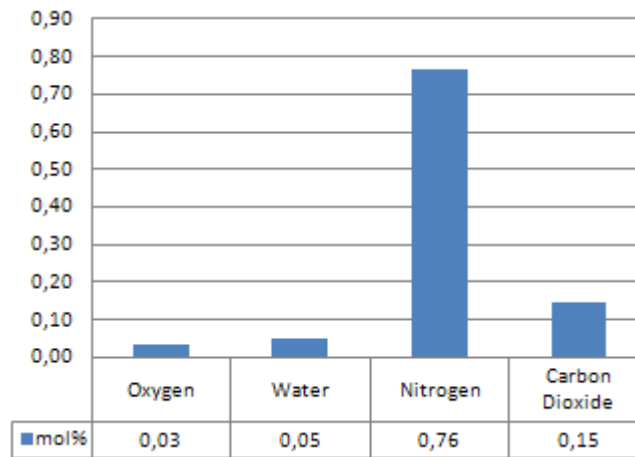


Figura 8.3 – Composizione fumo di combustione

Oltre ai macrocomponenti, le cui percentuali si allineano ai dati disponibili in letteratura, nel fumo si ritrovano percentuali di inquinanti pari allo 0,2% di CO (~ 150 kg/h), 0,38% di NOx (~ 10300 kg/h quasi totalmente NO) e 0,08% di SO2 (4520 kg/h). Le sezioni successive di DeNOx e desolfurazione abbassano notevolmente tali valori e consentono di rispettare i vincoli della normativa.

I fumi formati dalla combustione passano attraverso la zona degli scambiatori, posta nella parte più alta della caldaia. La condizione di supercriticità fa sì che le sezioni del lato vapore, in ordine di posizione il surriscaldamento e il risurriscaldamento. Il primo deve cedere tutto il calore necessario al fluido per passare da liquido saturo a vapore surriscaldato, rimanendo sempre nella zona di gas, senza passare all'interno della zona di saturazione, le potenze in gioco sono quindi molto alte e lo scambio termico è facilitato dalle alte pressioni. La sezione RH provvede ad un ulteriore riscaldamento del vapore uscente dalla turbina AP, quindi avviene a una pressione minore della sezione precedente.

Le prestazioni degli scambiatori a superficie possono essere valutate attraverso il grafico temperatura – flussi di entalpia; quest'ultimo, calcolabile come il prodotto tra la portata del fluido, il suo calore specifico e l'escursione termica, rappresenta il massimo calore scambiabile dal fluido stesso. Dal grafico, ottenuto dal software ChemCAD, si vede che la sezione SH lavora con grande differenza di temperatura tra i due fluidi, e questo causa irreversibilità di prima specie, mentre nella sezione RH il ΔT è compreso tra 15 (pinch point) e 50 °C.

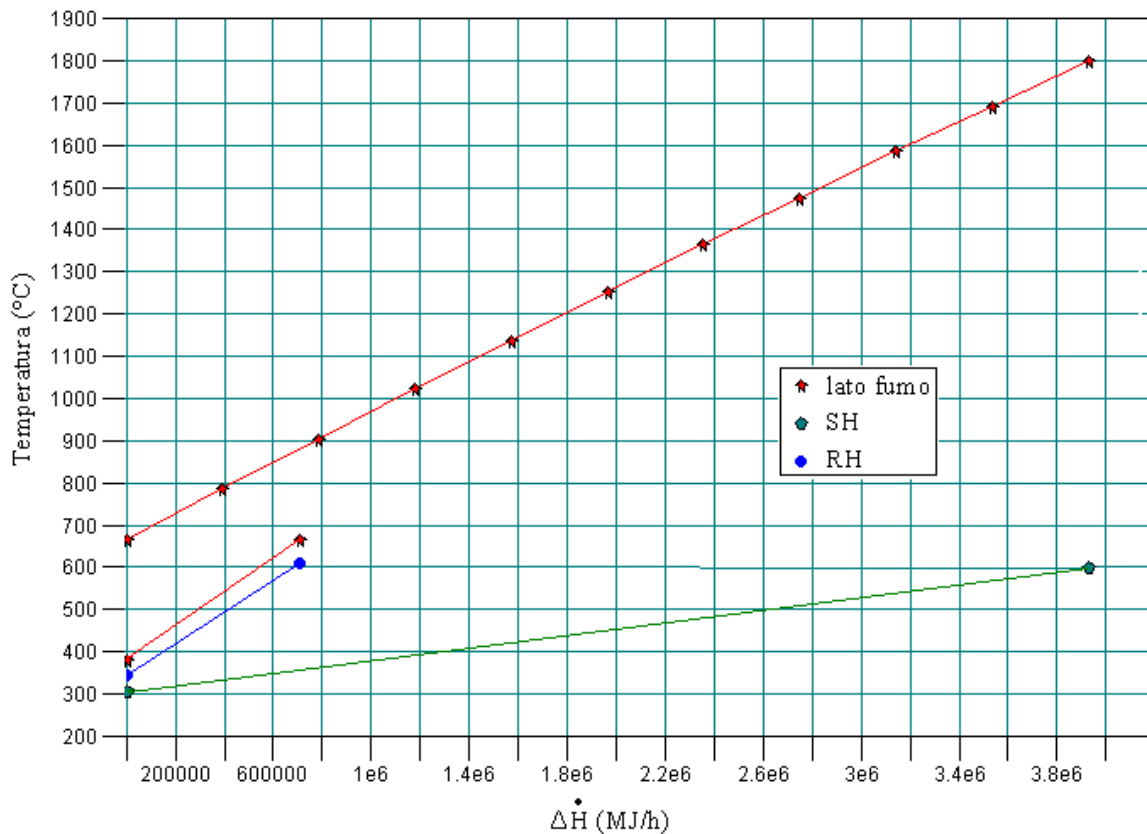
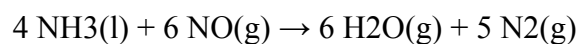


Figura 8.4 – Diagrammi degli scambi termici in caldaia

Alla fine della zona di scambio termico il fumo esce a ~ 387 °C mentre il vapore, come sarà mostrato nella sezione dedicata, si porta a 600 e 610 °C, valori tipici dei moderni impianti supercritici.

La denitrificazione si ottiene immettendo una miscela di acqua e ammoniaca (rispettivamente 75 e 25% in moli) in equicorrente ai fumi attraverso dei getti che favoriscono il miscelamento. La quantità di miscela immessa si calcola in modo proporzionale alla quantità di NOx da abbattere. La reazione che avviene è :



Tale reazione può avvenire alle temperature dei fumi in uscita dalla caldaia grazie alla presenza di opportuni catalizzatori costituiti da ossidi di vanadio, tungsteno e titanio, che hanno la loro massima efficienza catalitica proprio tra 320 e 400°C e vengono inseriti a strati all'interno del reattore. I risultati della simulazione sono i seguenti:

Stream No.	4	17	11
Stream Name	in deNOx	acqua+ammonica	out deNOx
Temp C	387,8878	300	480,8509
Pres bar	1	1	1
Total kg/h	2697371	62650	2760066
Component mole fractions			
Oxygen	0,033	0	0,026
Water	0,048	0,75	0,089
Nitrogen	0,736	0	0,740
Carbon Dioxide	0,148	0	0,142
Ammonia	0	0,25	0
Nitric Oxide	0,004	0	0,0000010
Flowrates in kg/h			
Oxygen	93953,03	0	78281
Water	77595,2	47638	149080
Nitrogen	1920764	0	1937948
Carbon Monoxide	150,8329	0	150,8329
Carbon Dioxide	585034	0	585034,1
Ammonia	0	15012	0
Nitric Oxide	10303	0	2,7358
Nitrogen Dioxide	6,128	0	4,009

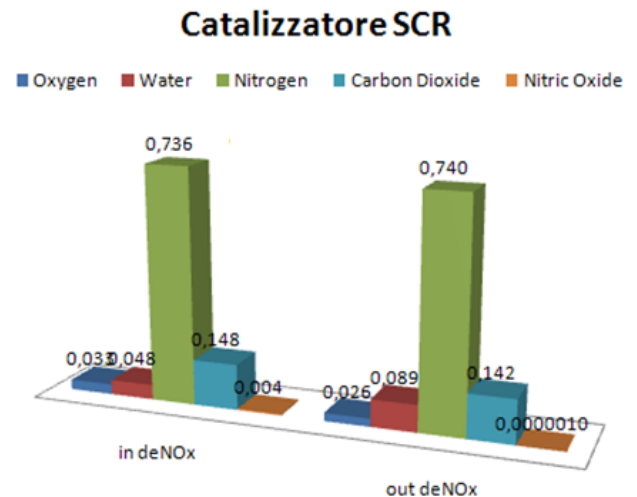


Figura 8.5 – Caratteristiche sezione di denitrificazione

La cattura di NOx ha un'efficienza calcolata del 99,9%, valore che va oltre i valori reali di tale sistema, che si attestano all'80 – 90%. Il motivo sta nel funzionamento del reattore di Gibbs, che risolve le reazioni all'equilibrio, ovvero senza limiti di tempo; in realtà il fumo impiega solo qualche secondo ad attraversare il catalizzatore. Il reattore è impostato su adiabatico, non presenta elementi solidi e sono stati specificati come inerti tutti gli elementi inerenti al carbonio e allo zolfo, in quanto non partecipano alla reazione. I risultati mostrano che sia in massa che in frazione molare aumentano solo acqua e azoto, l'ammoniaca si consuma completamente, gli altri elementi sono costanti in massa ma la loro frazione in massa diminuisce, essendo aumentate le moli complessive del fumo.

Prima di uscire dalla caldaia il fumo cede calore all'aria portandosi da 480 a 250 °C.

Sezione trattamento fumi – desolfurazione

Il fumo uscente dalla caldaia presenta concentrazioni di composti dello zolfo troppo alte per essere riversato in atmosfera; è necessaria una sezione dedicata di desolfurazione. Come spiegato nei capitoli precedenti, le tecnologie più utilizzate per il trattamento dei fumi sono quelle a bassa temperatura, in quanto più affidabili (grazie all'esperienza maturata) e più economiche. Operare a freddo implica la necessità di raffreddare il fumo da trattare da 250 °C di uscita dalla caldaia a 50 °C a cui avviene la cattura e in seguito riscaldare il fumo trattato fino a una temperatura minima di 120 °C, limite tecnologico per evitare la condensazione dell'acqua e quindi problemi di corrosione. Combinando opportunamente le due correnti gassose si riesce ad avere uno scambio termico interno alla sezione, tale che non sono necessari apporti termici esterni.

La sezione di desolfurazione modellata attraverso il codice di calcolo si presenta in questo modo:

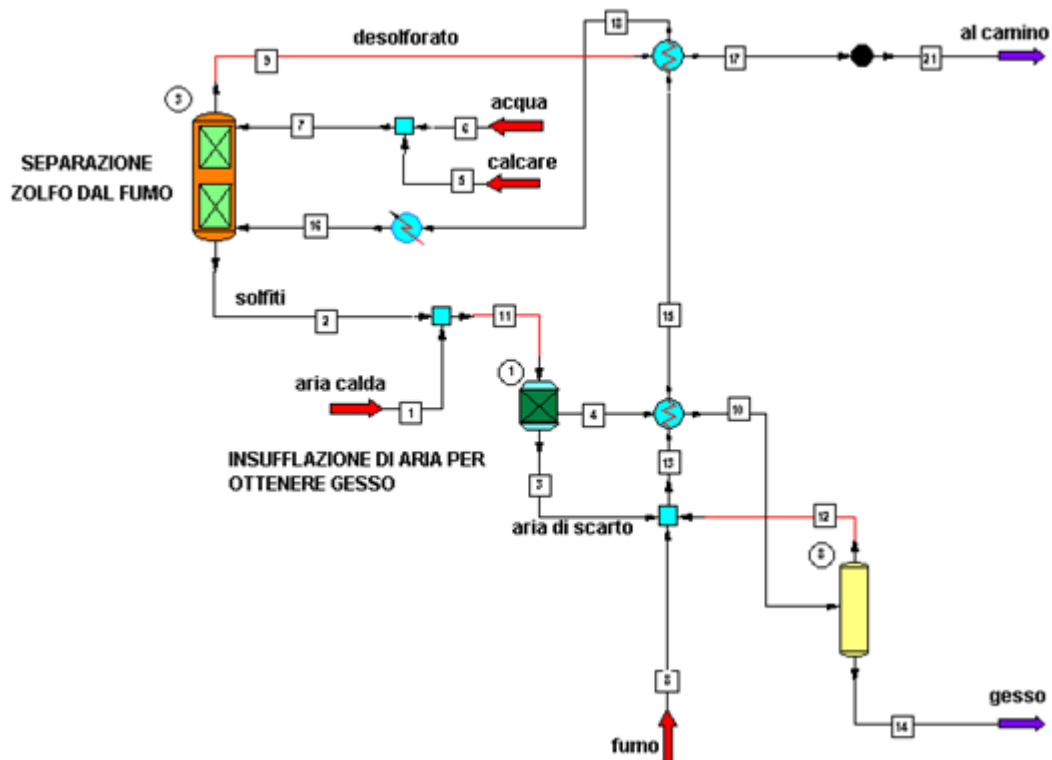


Figura 8.6 – Trattamento fumi con calcare per la desolforazione

In estrema sintesi il processo si compone in due fasi: nella prima si ha la separazione della maggior parte degli ossidi dello zolfo dal fumo, attraverso reazioni chimiche che scompongono il calcare in ingresso (CaCO_3) in ioni Ca^{++} e HCO_3^- , fissando lo zolfo negli ioni SO_3^- e HSO_3^- , questi ultimi chiamati genericamente solfiti. Nella seconda parte i solfiti vengono fatti reagire con aria calda in modo da restituire neutralità ai componenti, gli ioni si trasformano quindi in gesso (CaSO_4); la miscela finale presenta anche una grande quantità di acqua, motivo per cui serve un flash finale a $120\text{ }^\circ\text{C}$ per avere in uscita solo gesso, utilizzabile commercialmente.

Il fumo proveniente dalla caldaia si mescola all'aria di scarto del processo di insufflazione e con l'acqua proveniente dal blocco di separazione finale, cede calore alla miscela di acqua e gesso e al fumo che si avvia al camino. Il gas così ottenuto si trova ancora a una temperatura superiore a $100\text{ }^\circ\text{C}$, quindi deve essere raffreddato ulteriormente fino a $50\text{ }^\circ\text{C}$ per essere mandato in colonna, si può utilizzare acqua refrigerante. Nella parte superiore della colonna esce il fumo desolforato, dalla sezione inferiore la miscela di solfiti e acqua, come meglio specificato nella tabella seguente:

	Separazione fumo-zolfo					Insufflazione di aria calda		
	ingresso			uscita		ingresso	uscita	
	5	6	8	2	9	11	3	14
Stream No.	5	6	8	2	9	11	3	14
Stream Name	calcare	acqua	fumo	solfiti	desolforato	solfiti+aria	aria scarto	gesso
Temp C	20	20	250	52	51	46	70	120
Pres bar	1	1	1	1	1	1	1	1
Enth MJ/h	-85659	-1,35E+06	-6,58E+06	-1,42E+06	-8,31E+06	-1,42E+06	-67788	-99941
Vapor mass fraction	0	0	1	0	1	0,1279	1	0
Ph value	0	7,0835	0	4,7821	0	4,8003	0	-1,768
Ionic strength molal	0	0	0	2,5104	0	2,5164	0	29,3102
Total kg/h	6700	85000	2755033	95960	2850573	108960	19403	9129
Flowrates in kg/h								
Sulfur Dioxide	0	0	4520,436	3,8873	225,1691	34,9721	3576,7045	0
Carbon Dioxide	0	0	585033	9,8934	587997,402	11,1756	29,6287	0
Calcium Carbonate	6700	0	0	0	0	0	0	0
Water	0	85000	149076,3	83035,441	234020,607	83044,712	3869,4889	0,9569
Nitrogen	0	0	1937893	0,6833	1947902,99	10010,683	10010,2724	0
Oxygen	0	0	78248,04	0,0544	80164,8679	2990,0541	1916,7449	0
Calcium Sulfate	0	0	0	0	0	0	0	9127,89
Carbon Monoxide	0	0	150,84	0,0001	150,8399	0,0001	0	0
Hydrogen	0	0	23	0	23	0	0	0
HydrogenChloride	0	0	88,0502	0,051	88,0502	0,051	0,0484	0
SO3--	0	0	0	611,1207	0	652,2959	0	0
HSO3-	0	0	0	9614,0737	0	9533,0436	0	0
HCO3-	0	0	0	1,7849	0	0,0074	0	0
Ca++	0	0	0	2683,0263	0	2683,0263	0	0

Tabella 8.3 – Portate in massa nei punti caratteristici del processo

La miscela contenente solfiti entra in contatto con una piccola portata di aria a 50 °C e pressione ambiente. La reazione che avviene tra le due portate è stata modellata nel software con un reattore di Gibbs; la reazione spontanea si porta a una temperatura vicina a 70 °C ed ha in uscita due correnti distinte: una gassosa e una liquida (esce lateralmente da Gibbs). La parte gassosa, definita in tabella aria di scarto, è costituita dall'aria, una piccola quantità di acqua trascinata dalla corrente e SO₂, quest'ultima riformata per ossidazione di una piccola parte dei solfiti a causa del contatto con l'aria. A causa della presenza degli ossidi di zolfo questa miscela non può essere smaltita in atmosfera ma va re immessa ne ciclo mescolandola con il fumo in ingresso.

La maggior parte dei solfiti, invece, si lega con lo ione calcio formando CaSO₄. Il gesso così ottenuto è però disciolto in una grande quantità di acqua. I due componenti vanno separati, si riscalda quindi la miscela a 120 °C in modo che l'acqua evapori lasciando il gesso quasi puro. Anche il vapore ottenuto dalla separazione presenta impurità, motivo per cui va ricircolato.

Tutta la sezione di desolfurazione opera a pressione ambiente, per cui non sono necessarie pompe o compressori; i componenti necessari a movimentare i flussi e a vincere le perdite di carico sono ausiliari trascurabili in prima approssimazione. Anche per quanto riguarda l'energia termica, la sezione non ha bisogno di apporti esterni di calore, per cui si può dire che il processo di desolfurazione ha impatto prossimo allo zero sulle penalizzazioni del rendimento. Sono invece interessati sia i costi fissi (colonna di distillazione e scambiatori), in modo minore i costi di gestione visto che il costo di acquisto del calcare viene bilanciato dalla vendita del gesso.

In generale, si può osservare che il processo di desolfurazione prevede 3 ingressi, ovvero miscela acqua – calcare, aria calda e fumo da trattare, e 2 uscite, il fumo desolforato e il gesso. Si può quindi facilmente tracciare il percorso dello zolfo nei suoi componenti:

Zolfo	Fumo in	Fumo out	Gesso
Composto	SO ₂	SO ₂	CaSO ₄
Kg	4520	227	9128
% massa	0,16	0,008	99,9

Tabella 8.4 – Composti dello zolfo in ingresso e in uscita dalla sezione

Dalla tabella si può ricavare l'efficienza di rimozione della sezione:

$$[(4520 - 227) / 4520] * 100 = 95 \%$$

mentre per la conservazione della massa dello zolfo :

$$(4520 - 227) * 32/64 = 9128 * 32/136 = 2146 \text{ kg S}$$

Cioè tutto lo zolfo (peso atomico 32) rimosso sottoforma di SO₂ (p.a. 64) dà luogo al gesso

(p.a. 136).

In uscita dalla desolfurazione il fumo, dalla composizione molare riportata in tabella 6.5, viene inviato al camino e quindi in atmosfera. Si deve verificare che le emissioni ottenute dalle simulazioni rispettano la normativa vigente, come descritto nel primo capitolo.

Component mole fractions	
Sulfur Dioxide	0,000036
Carbon Dioxide	0,135773
CalciumCarbonate	0
Water	0,131927
Nitrogen	0,706611
Oxygen	0,025459
Calcium Sulfate	0
Carbon Monoxide	0,000055
Hydrogen	0,000116
HydrogenChloride	0,000025

Tabella 8.5 – Composizione molare del fumo al camino in assenza di cattura CO₂

Per confrontare le concentrazioni di inquinanti con la normativa di riferimento si fa un calcolo in due passi:

trovare le concentrazioni "misurate" in milligrammi di sostanza diviso metri cubi normali di fumo;

moltiplicare la concentrazione misurata per i termini di normalizzazione, in modo da avere i termini "corretti" da confrontare con i valori limite.

Attraverso il software è nota la portata massica di fumo emesso in atmosfera in kg/h a 120°C e 1 atmosfera; per trasformare la portata in volumetrica a condizioni normali (0 °C e 1 atmosfera) bisogna calcolare la densità normale del fumo (a 0 °C) che si ottiene dividendo il peso molecolare del mix per il vale caratteristico 22,4 (derivante dalla legge di Avogadro). Il peso molecolare del fumo si ottiene moltiplicando la concentrazione molare di ogni componente (nella tabella precedente) per il proprio peso molecolare. Si ottiene :

$$\rho_N = P.M.mix / 22,4 = 29,5 / 22,4 = 1,317 \text{ kg/m}^3$$

Dividendo i kg/h di fumo dati da ChemCAD per la densità appena calcolata si ottiene una portata volumetrica pari a 2.164.333 Nm³/h di fumo riversato in atmosfera. Per completare il primo passo e trovare le concentrazioni “misurate” basta dividere le quantità di inquinante per il volume complessivo dei fumi. I valori ottenuti sono riportati nella tabella 6.6.

I termini di normalizzazione necessari sono CT, CU e CO₂, tengono rispettivamente conto della temperatura, dell’umidità e dell’ossigeno e si calcolano con le formule riportate nel paragrafo 1.5.

$$CT = \frac{(120+273)}{273} = 1,439 \quad ; \quad CU = \frac{1}{1 - \frac{v}{100}} = \frac{1}{1 - 0,132} = 1,152 \quad ; \quad CO_2 = \frac{21 - 6}{21 - 2,5} = 0,81$$

Per avere le concentrazioni corrette si moltiplicano le concentrazioni misurate per il coefficiente C = CT * CU * CO₂ = 1,342.

Concentrazioni mg/Nm ³	misurate	corrette	limite	dichiarate
SO ₂	104	139,6	200	100
NO _x	3,1	4,1	200	100
CO	69,7	93,5	250	100
HCl	40,6	54,5	100	50

Tabella 8.6 – Confronto tra le concentrazioni in mg/Nm³

Le concentrazioni ottenute con il software sono inferiori ai limiti di legge e abbastanza simili ai valori dichiarati nel documento ENEL. L’unica eccezione è la concentrazione di NO_x, molto più bassa del valore reale a causa del funzionamento del catalizzatore: come già accennato, il reattore che lo modella opera concedendo alle reazioni un tempo infinito, mentre nella realtà la reazione avviene solo nella zona catalizzata, che il fumo attraversa in pochi secondi.

Lato vapore

Il ciclo dell’acqua realizza la trasformazione da energia termica, ricevuta dal generatore di vapore, in energia meccanica attraverso le turbine. Le due zone di energizzazione termica sono intervallate dalla turbina ad alta pressione, poi le altre due turbine di media e bassa pressione fino ad arrivare al condensatore. Allo scopo di aumentare il rendimento, il ciclo presenta numerosi spillamenti, sia ad alta che a bassa pressione. Nel software ChemCAD, l’elemento turbina ha due uscite aggiuntive poste lateralmente apposite per eventuali spillamenti; in questo modo però non si riesce a visualizzare bene la portata circolante il salto entalpico delle varie sezioni della turbina, per questo motivo si è scelto di separare le sezioni delle turbine ad ogni spillamento, realizzato quindi esternamente attraverso un semplice separatore di flusso. Si distinguono inoltre la pompa di

estrazione a bassa pressione subito dopo il condensatore e la pompa di alimentazione ad alta pressione a valle del degasatore. Il modello realizzato rispecchia fedelmente la situazione reale, riportata nell'allegato I.

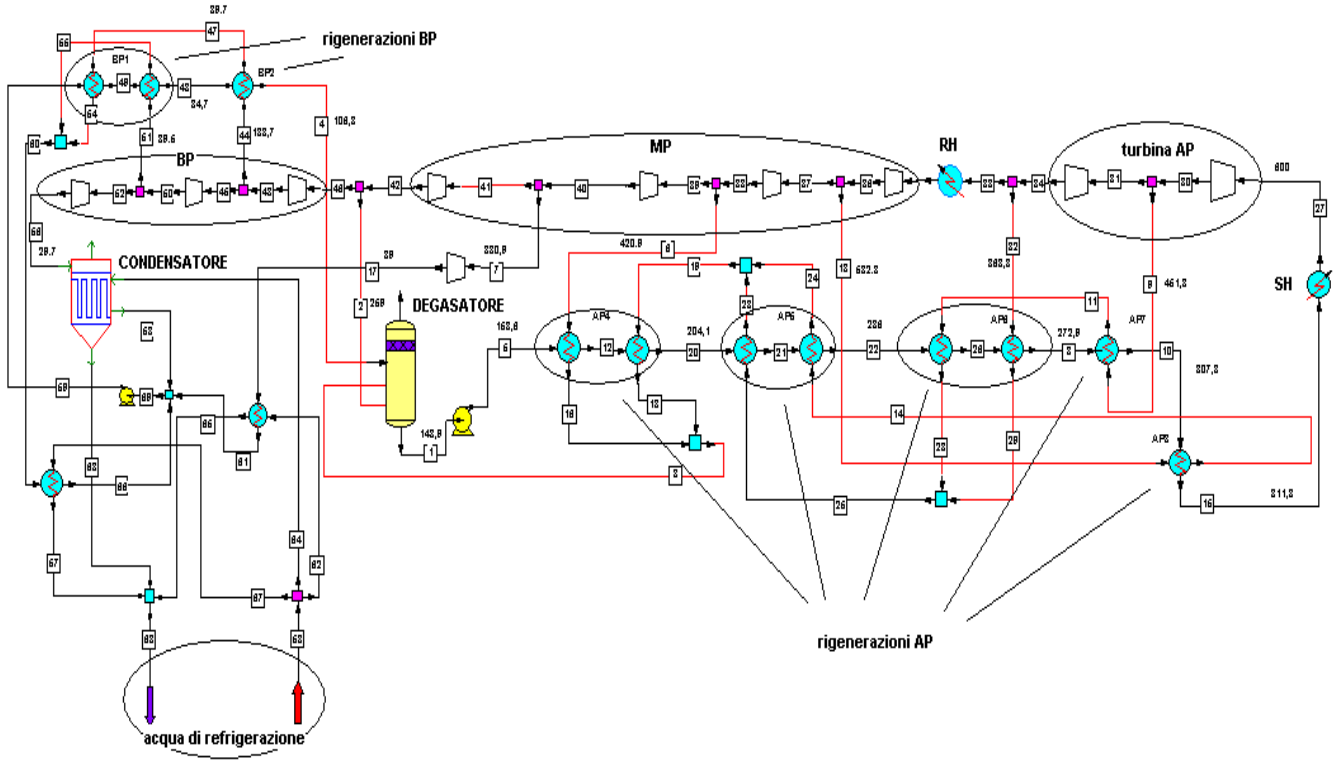


Figura 8.7 – Modello ChemCAD generale lato vapore

Parametri termodinamici lato vapore impianto supercritico								
Name	ingresso caldaia	SH- in HP	uscita HP	RH	uscita MP	uscita LP - in condensatore	H2O refrigerazione	H2O scarico
Mass flow kg/h	1886220	1886220	1696380	1553380	1217440	982290	86400000	86400000
Temp C	310,5	600,0	373,4	610,0	264,6	29,7	15,0	21,7
Pres bar	247,1	247,1	58,2	58,2	4,96	0,042	1	1
Vapor mole fraction	0	1	1	1	1	0,8962	0	0

Tabella 8.7 – Tabella riassuntiva dei parametri termodinamici

Sono presenti 2 scambiatori rigenerativi di passa pressione a superficie, un degasatore, che oltre a essere uno scambiatore rigenerativo a miscela serve per rimuovere i gas disciolti (trascurati nelle simulazioni), e cinque scambiatori di alta pressione, che portano l'acqua fino a 310 °C. Nello schema precedente si nota che alcuni scambiatori sono rappresentati attraverso l'apposita icona, per altri invece ne sono necessarie due, sono quegli scambiatori rigenerativi che raccolgono il condensato della sezione precedente (AP6, AP5, AP4 e BP1).

Anche nella zona dello scambiatore compaiono due scambiatori addizionali, servono a permettere che anche il condensato del BP1 e lo spillamento della turbina di servizio siano interessati dallo scambio termico con l'acqua refrigerante; nella realtà i due fluidi vengono convogliati nella parte bassa del condensatore ma questi ingressi non sono previsti dal condensatore ChemCAD (sono indicati nella tabella come COND1 e COND2).

Heat Exchanger Summary																
Name	AP7	AP8	AP4		AP5		AP6		SH	RH	BP2	BP1		COND	COND1	COND2
T Out Str 1 C		323,8							600	610				29,7	29,7	
T Out Str 2 C	277,9		160,8	160,8	209,6	209,6	244,3	244,3			89,7	34,7	34,7			29,7
Calc Ht Duty MJ/h	380635	47532	319216	94734	54879	213839	32292	292893	3,93E+06	879309	114215	262617	11114	2140300	3213	265554
LMTD (End points) C	48,5	80,4	63,5	6,2	16,6	5,1	22,3	36,2			17,6	4,7	21,4	11,0	13,9	16,1
Str1 Pout bar	247,1	34,1	247,1	247,1	247,1	247,1	247,1	247,1	247,1	58,2	5	5	5	0,042	0,92	1
Str2 Pout bar	96,1	247,1	16,7	65,8	77	34,1	96,1	58,2			1,45	0,688	1,45	1	1	0,07

Tabella 8.8 – Parametri termodinamici degli scambiatori di calore

Il dato più interessante della tabella degli scambiatori è il calore SH e RH, la somma dei due termini costituisce l'energia termica complessiva in ingresso Q_i ed è utile per calcolare il rendimento del ciclo reale mettendolo a rapporto con il lavoro utile netto.

Name	Expander Summary										Pump Summary	
	SERV	AP1	AP2	MP1	MP2	MP3	MP4	BP1	BP2	BP3	AP	BP
Pressure in bar	8,76	247,1	96,1	58,2	34,1	16,7	8,76	4,96	1,45	0,688	4,96	0,15
Pressure out bar	0,07	96,1	58,2	34,1	16,7	8,76	4,96	1,45	0,688	0,042	247,1	5
Efficiency	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8
Actual power MJ/h	-78557,5	-481173	-215321	-248845	-313373	-227023	-172631	-275586	-118874	-329189	62115,17	717,1382
Mass flow rate kg/h	114410	1886220	1696380	1553380	1453580	1331850	1217440	1135790	1087630	982290	1886200	1250200

Tabella 8.9 - Parametri termodinamici degli organi meccanici

Il lavoro utile di ogni organo meccanico viene automaticamente calcolato dal software una volta impostate le condizioni termodinamiche e la portata, il dato fornito è già al netto del rendimento, impostato a 0.9 per le turbine e 0.8 per le pompe. La somma algebrica dei lavori nella tabella 6.9 dà come risultato:

$$2.397.740 \text{ MJ/h} * 1/3600 = 665 \text{ MJ/s} = 665 \text{ MWe}$$

Il valore ottenuto si avvicina molto a quello dichiarato di 660 MW di potenza ai morsetti. Con questo dato si possono calcolare il rendimento del ciclo reale e il rendimento globale di impianto, rispettivamente con le seguenti formule:

$$\eta_r = \frac{L_u}{Q_i} ; \quad \eta_g = \frac{L_u}{q * H_i}$$

Dalla tabella :

$$Q_i = (3.927.640 + 879.309) \text{ MJ/h} = 4.806.949 \text{ MJ/h} * 1/3600 = 1335 \text{ MWt}$$

$$q * H_i = 200.000 \text{ kg/h} * 27,2 \text{ MJ/kg} * 1/3600 = 1511 \text{ MW}$$

Da cui $\eta_r = 49,8\%$ e $\eta_g = 44\%$. La differenza tra i due sta nel rendimento del generatore di vapore e nelle perdite per attrito negli elementi meccanici. Ipotizzando per questi ultimi un rendimento $\eta_m = 0.98$ si ottiene che in rendimento η_{gv} vale circa 0.9, valore verosimile dato il tipo di caldaia e le condizioni in cui opera.

$$\eta_g = \eta_{gv} * \eta_r * \eta_m$$

I flussi di energia e i rendimenti possono essere rappresentati in modo più immediato attraverso il diagramma di Sankey; questo è un diagramma di flusso direzionale in cui la grandezza delle frecce

è proporzionale alla quantità di flusso, inoltre serve a visualizzare l'entità delle perdite e dove si verificano.

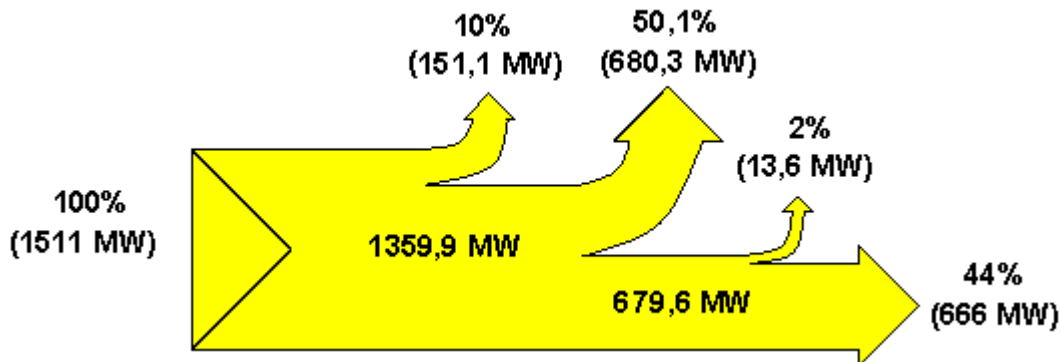


Figura 8.8 – Diagramma di Sankey dell'impianto supercritico

Gli ultimi due componenti da analizzare sono il condensatore e il degasatore

	Condensatore				Degasatore			
Stream Name	H2O ciclo in	H2O refr in	H2O ciclo out	H2O refr out	in1	in2	in3	out
Temp °C	29,7	15,0	29,7	21,7	264,6	160,8	103,7	146,5
Pres bar	0,042	1	0,042	1	4,96	53,9	5	4,96
Enth MJ/h	2,26E+06	4,80E+06	1,22E+05	6,94E+06	2,44E+05	3,77E+05	5,44E+05	1,17E+06
Vapor mass fraction	0,896	0	0	0	1	0	0	0
Total kg/h	982290	76429901	982290	76429901	81650	554370	1250200	1886220

Tabella 8.10 – Portate entranti e uscenti nel condensatore e nel degasatore

In particolare si nota che l'acqua refrigerante passa da 15 a 21,7 °C, compiendo un'escursione inferiore al limite massimo di 8 °C previsto dalla norma. Questo perché l'impianto, prima della conversione a carbone aveva un rendimento inferiore, il che comportava un maggiore carico termico al condensatore e quindi la portata di acqua veniva sfruttata appieno. Con la conversione l'impianto dell'acqua non è stato modificato per evitare i costi necessari ai lavori; questo contribuisce a ridurre l'inquinamento termico dell'impianto. Altro particolare da notare è il valore di pressione molto basso raggiunto nel condensatore (0,042 bar contro i 0,05 tradizionali), questo miglioramento tecnologico contribuisce non poco all'aumento di rendimento.

Sezione di decarbonizzazione

In questo paragrafo si studia la fattibilità tecnologica del sequestro della CO₂ applicata a un impianto di combustione del carbone di grande taglia. Attualmente non esistono applicazioni di questo genere, tuttavia numerose sono le iniziative internazionali che si propongono, attraverso anche la realizzazione di impianti pilota avanzati, di studiare e dimostrare la funzionalità di tali sistemi. La sezione di decarbonatazione va inserita a valle del lato fumi dell'impianto appena descritto, subito dopo la sezione di desolfurazione, attraverso un'operazione di retrofitting che comporti il minor costo possibile di adeguamento. In previsione della commercializzazione e della diffusione dei processi di sequestro di CO₂, è in fase di discussione, da parte della Commissione Europea l'obbligo, per le nuove centrali elettriche a combustibili fossili, di essere progettate secondo la logica del "capture ready" cioè tali da consentire un'installazione successiva delle

tecniche di cattura del carbonio. Lo scopo di questo studio è modellare la sezione di sequestro, quantificare la penalizzazione energetica sulle prestazioni globali di impianto, vedere come si modificano le emissioni in uscita dal nuovo camino (in particolare le concentrazioni degli inquinanti), e in ultimo luogo stimare l'incremento dei costi e il conseguente aumento del costo dell'energia.

Come già accennato nel capitolo precedente, il processo che più si adatta ad essere inserito nel lato fumi di un impianto a combustione è la separazione con ammine, visto che questo sistema garantisce buoni risultati anche a pressioni basse. D'altra parte, però, si tratta di un processo a freddo, in cui la colonna di assorbimento (figura 4.6) lavora a temperature comprese tra 40 e 50 °C. Dalla sezione di desolfurazione il fumo, destinato usualmente al camino, esce a una temperatura di 120 °C, grazie a uno scambio termico interno alla sezione. Senza apportare modifiche alla sezione esistente, è stata inserita una zona intermedia tra la desolfurazione e la decarbonatazione, in cui il fumo viene raffreddato. Durante questo processo può anche essere separata una grande quantità di acqua, in modo da avere una portata minore di fumo elaborato nelle colonne. Inoltre è ipotizzabile che per portare il fumo nella nuova sezione siano necessari dei ventilatori; questi sono stati simulati attraverso un semplice compressore che porta i fumi a 2 bar, tutta la sezione a valle opera quindi a questa pressione. La compressione riscalda il fumo, è necessario un secondo raffreddamento in cui si separa nuovamente acqua (figura 6.9)

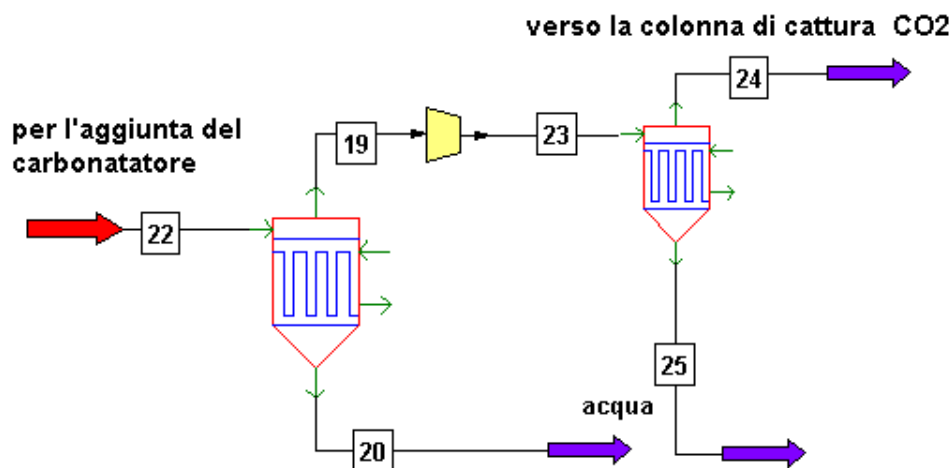


Figura8..9 – Preparazione del fumo alla sezione di decarbonatazione

I due scambiatori mettono a disposizione una grande quantità di calore, anche se è reso disponibile a una temperatura piuttosto bassa ($T_{media} = 80\text{ °C}$), mentre il compressore richiede un lavoro energia meccanica per circa 60 MJ ogni secondo, e costituisce quindi il primo termine da sottrarre al lavoro utile dell'impianto. In compenso la compressione dà luogo a un doppio beneficio:

aumenta la pressione nell'assorbitore, quindi aumenta l'efficacia della cattura;

permette la seconda separazione dell'acqua, in modo da avere una portata ancora inferiore e una concentrazione molare dei fumi in uscita diversa; in particolare la percentuale in moli di CO₂ aumenta, e con essa l'efficienza della cattura (tabella 6.11).

Stream Name	ingresso		uscita	
Temp C	120		40	
Pres bar	1		2	
Enth MJ/h	-8,10E+06		-6,02E+06	
Total kg/h	2850427		2675692	
Components	% mol	kg/h	% mol	kg/h
Sulfur Dioxide	0,000036	227,1	0,000038	216,8
Carbon Dioxide	0,135773	587998,1	0,150606	587961,0
Water	0,131927	233872,4	0,037038	59188,1
Nitrogen	0,706611	1947903,0	0,783859	1947900,5
Oxygen	0,025459	80164,9	0,028242	80164,7
Carbon Monoxide	0,000055	150,8	0,000061	150,8
Hydrogen	0,000116	23,0	0,000129	23,0
HydrogenChloride	0,000025	88,1	0,000027	87,9

Tabella 8.11 – Composizione del fumo nella sezione di preparazione

Il fumo così ottenuto viene mandato nella parte bassa della colonna di cattura. Nella parte alta viene invece immessa la soluzione liquida contenente acqua e ammine. Mantenendo costante la composizione del fumo e le condizioni operative della colonna sono state provate varie miscele, costruendo così un grafico che mostra la portata necessaria ad ottenere una certa efficienza di cattura (le percentuali sono frazioni in massa).

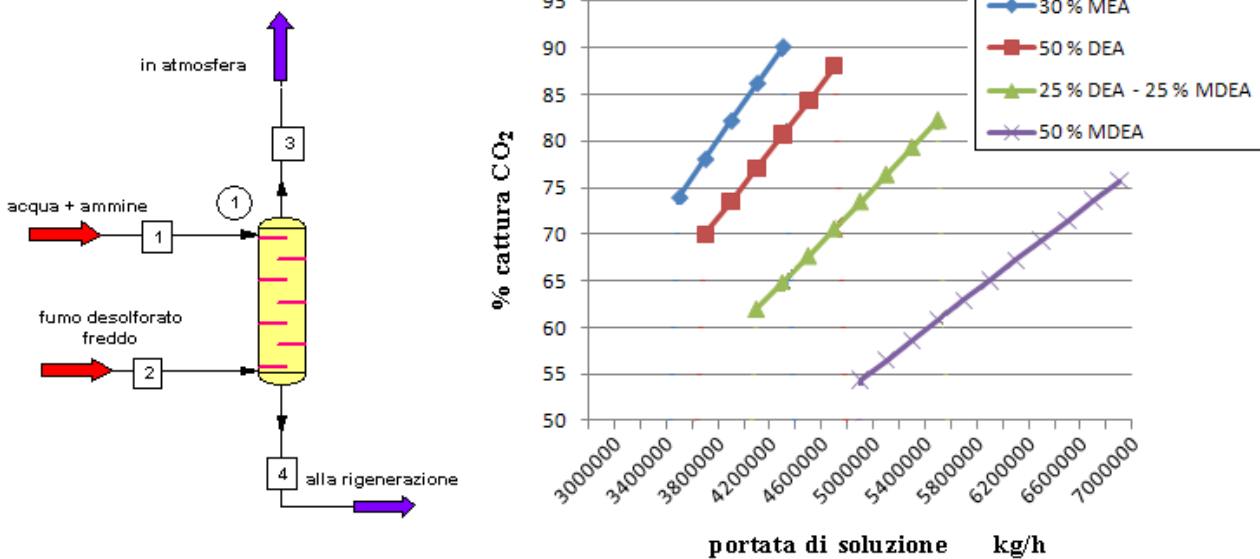


Figura 8.10 – Carbonatore e efficacia di cattura con varie soluzioni attive

La miscela contenente MEA risulta la più attiva, nonostante contenga una quantità inferiore di ammine (per motivi di corrosione); la miscela peggiore risulta quella contenente MDEA, addirittura confrontando le due si nota che per ottenere come risultato 75% è necessaria una portata doppia di miscela e una portata di ammine quasi tripla. Questo tipo di ammina, infatti, non viene utilizzata per la cattura della sola CO₂, risulta invece la più conveniente quando si devono separare contemporaneamente CO₂ e H₂S, vista la reattività per entrambi i composti. La miscela contenente

DEA mostra buone prestazioni, poco inferiori alla MEA a parità di portata, molto di più se si considera in modo specifico la quantità di ammine.

La scelta del fluido di processo ricade quindi sulla miscela acqua – mea, anche se, come spiegato nel capitolo precedente, i legami chimici formati da questo tipo di ammina con la CO₂ sono forti e la loro rottura in fase di stripping richiede un'elevata quantità di calore; per questo motivo, tra le varie alternative possibili, questa scelta comporta la penalizzazione più alta sul rendimento.

D'altra parte la minor quantità di ammine comporta una inferiore spesa di impianto (per acquistare il fluido di processo) e di gestione (per il reintegro); inoltre le minori portate in gioco permettono un grande risparmio sul dimensionamento.

In termini economici, l'elemento più pesante della sezione di decarbonatazione sono le colonne di distillazione in cui fumo e solvente vengono a contatto. Anche sotto questo aspetto le ammine di tipo MEA sono le migliori in quanto, a causa della maggiore reattività, si riesce ad avere la cattura in tempi e spazi più brevi; questo significa la possibilità di una colonna più piccola e quindi meno costosa.

Una verifica può essere effettuata utilizzando il software; si pone a contatto il fumo sopra descritto e una miscela MEA 30% w/w in due diverse colonne, una da 10 piatti e una da 3. Nel primo caso la parte liquida (diretta alla rigenerazione) e quella gassosa (diretta al camino) si portano subito a una situazione di equilibrio oscillando intorno ad essa dallo stage 2 fino al 10. La conferma si ottiene simulando una colonna a 3 stadi, i risultati mostrano che al terzo stadio i valori sono simili a quelli che si avrebbero al 10 stadio, rendendo quindi superflui i 7 stadi intermedi e i tanti metri di colonna che questi richiedono.

MEA 10 stadi

Stg	Temp C	Pres bar	* Net Flows *	
			Liquid kg/h	Vapor kg/h
1	45.1	2.00	4440486.50	
2	45.6	2.00	4486356.03	2631151.22
3	45.6	2.00	4488651.66	2677020.75
4	45.5	2.00	4488619.91	2679316.61
5	45.5	2.00	4488378.60	2679284.85
6	45.4	2.00	4488005.75	2679043.09
7	45.2	2.00	4487400.20	2678670.69
8	44.9	2.00	4486421.80	2678065.14
9	44.5	2.00	4484832.42	2677086.75
10	43.8	2.00		2675497.36

MEA 3 stadi

Stg	Temp C	Pres bar	* Net Flows *	
			Liquid kg/h	Vapor kg/h
1	44.8	2.00	4439350.71	
2	44.8	2.00	4483351.44	2629470.66
3	43.9	2.00		2673471.84

MDEA 10 stadi

Stg	Temp C	Pres bar	* Net Flows *	
			Liquid kg/h	Vapor kg/h
1	43.1	2.00	4206583.35	
2	43.5	2.00	4209579.30	2625835.57
3	43.6	2.00	4212097.30	2627288.65
4	43.6	2.00	4250724.32	2651424.32
5	43.6	2.00	4256308.95	2664462.59
6	43.5	2.00	4257175.31	2670047.67
7	43.5	2.00	4257310.48	2670914.03
8	43.3	2.00	4257443.84	2671049.66
9	43.2	2.00	4257666.10	2671182.79
10	43.0	2.00		2671404.82

MDEA 3 stadi

Stg	Temp C	Pres bar	* Net Flows *	
			Liquid kg/h	Vapor kg/h
1	42.9	2.00	4205543.07	
2	43.2	2.00	4209664.17	2624835.21
3	43.0	2.00		2628498.75

Tabella 8.12 – Reazioni di cattura per MEA e MDEA con colonna di 3 o 10 piatti

Utilizzando la stessa portata di soluzione ma ammine di tipo MDEA 50% w/w la condizione di equilibrio in colonna si raggiunge tra il sesto e settimo stadio; tagliando la colonna al terzo stadio la soluzione in uscita è molto distante ottenendo una reazione di cattura parziale, che si va ad aggiungere all'efficienza già di per sé peggiore rispetto alle ammine primarie.

Per motivi economici, quindi, si è scelto di simulare la decarbonatazione utilizzando MEA come solvente; questa scelta permette inoltre di valutare la massima penalizzazione sul rendimento. Inoltre l'obiettivo della sezione è quello di rimuovere dal fumo l'80% dell'anidride carbonica e mandarla al sequestro in condizioni di purezza elevata (>99%) e a pressione pari a 110 bar. Queste condizioni sono quelle più ricorrenti negli studi e negli articoli presenti in letteratura; la tecnologia, infatti, non è ancora matura per poter ambire a una rimozione totale della CO₂, l'80% rappresenta un valore molto elevato ma comunque realistico per le prime applicazioni.

La sezione completa, così come modellata con ChemCAD, si presenta nel modo seguente:

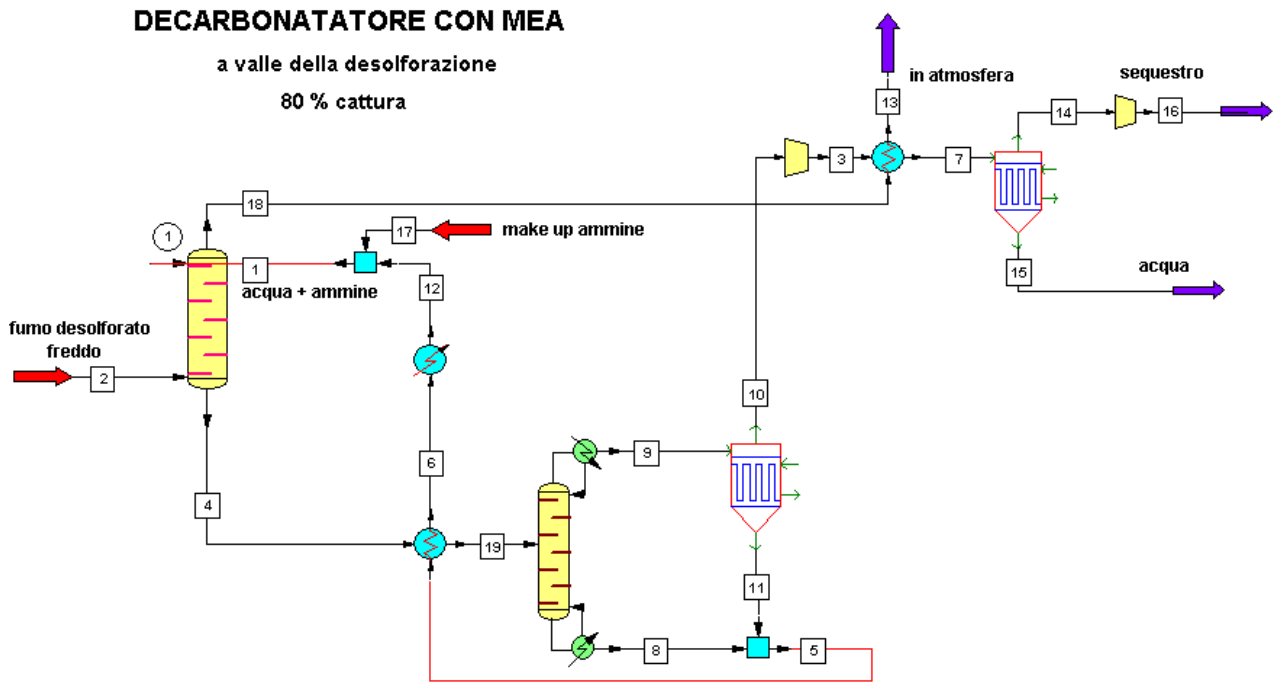


Figura 8.11 – Modello sezione di decarbonatazione

Il processo, già descritto nel quarto capitolo, risulta simile a quello rappresentato in figura 4.6. Tutti gli organi meccanici presenti in figura hanno il solo scopo di recuperare le perdite di carico; la sezione, infatti, opera sempre a 2 bar. Il contributo delle pompe in prima approssimazione può essere trascurato.

Le simulazioni relativamente alla colonna di assorbimento danno luogo ai seguenti risultati:

	sezione di cattura							
Stream No.	1		2		18		4	
Stream Name	acqua + ammine		fumo desolfurato		in atmosfera		alla rigenerazione	
Temp C	40		40		43,837		43,4536	
Pres bar	2		2		2		2	
Vapor mass fraction	0		0,99651		1		0	
Total kg/h	5127103		2675691		2201389		5601404	
Flowrates kg/h	*		*		*		*	
Compon. mole fraction	*		*		*		*	
Hydrogen	0	0	23	0,000129	22,9987	0,000147	0,0013	0
Nitrogen	0,0017	0	1947900	0,783859	1947819	0,894457	81,1254	0,000012
Oxygen	0,0003	0	80164	0,028242	80157,42	0,032225	6,5834	0,000001
Water	3491239,92	0,875165	59188	0,037038	53294,33	0,038057	3497133	0,835259
Carbon Monoxide	0	0	150,84	0,000061	150,8307	0,000069	0,0093	0
Carbon Dioxide	135850,603	0,01394	587960	0,150606	119626,5	0,034967	604184,1	0,059069
Sulfur Dioxide	0,7892	0	216,8	0,000038	197,248	0,000004	20,3413	0,000001
Monoethanolamine	1500011,94	0,110895	0	0	34,0494	0,0000007	1499978	0,105658
HydrogenChloride	0,0004	0	88	0,000027	87,3151	0,000031	0,6854	0

Tabella 8.13 – Risultati simulazione dell'assorbitore

La tabella mostra valori leggermente diversi dallo studio fatto in precedenza sulle varie miscele. In questo caso, infatti, la sezione di cattura fa parte di un ciclo chiuso e quindi è influenzata anche

dalla presenza della sezione di recupero. La soluzione di acqua e ammine in ingresso non è pura come nella figura 6.10, ma deriva dalla rigenerazione e risulta qualitativamente inferiore a causa della presenza di CO₂ ancora legata alle ammine. Come sarà mostrato in seguito, nella rigenerazione si accetta una certa quantità di CO₂ sfuggita e ricircolata, per avere il recupero completo delle ammine le perdite energetiche aumenterebbero esponenzialmente.

Tornando alla sezione di cattura, la presenza di CO₂ in ingresso con la miscela diminuisce l'efficacia della stessa, motivo per cui serve una portata maggiore di soluzione per avere la stessa percentuale di cattura (80%) a parità del fumo trattato; la portata necessaria passa da meno di 4 milioni di kg/h (figura 5.11) a più di 5 milioni.

Il fumo uscente dalla parte superiore della colonna a una temperatura di circa 44 °C deve essere riscaldato prima di essere inviato al camino; tutte i composti di cui è formato rimangono pressoché invariati in massa, ad eccezione della CO₂, che passa da 588 ton/h a 119 ton/h, ovvero rimane nel fumo una quantità vicina al 20%, mentre le restanti 469 ton/h corrispondenti all'80% rimangono intrappolate nel ciclo e inviate alla rigenerazione. A causa della separazione dell'anidride carbonica la sua percentuale in moli scende dal 15 al 3,5%, mentre tutte le altre aumentano, in particolare l'azoto passa dal 78,3 al 89,4%; anche l'acqua aumenta la sua concentrazione molare, nonostante la diminuzione di massa, e questo, insieme all'ossigeno, risulta importante quando si calcoleranno le concentrazioni degli inquinanti. Il fumo trascina con sé anche una modesta quantità di ammine (34 kg/h), che vanno reintegrati nel ciclo prima della colonna di cattura (make up).

La miscela liquida estratta dalla parte bassa della colonna, di solito definita "rich mea" in quanto le ammine sono legate alla CO₂, il sale così formato è disciolto in una grande quantità di acqua. La rigenerazione avviene a temperature alte, per le ammine tipo MEA intorno ai 100 - 120 °C; risulta conveniente in termini energetici effettuare un preriscaldamento della miscela in ingresso alla seconda colonna attraverso uno scambio termico con il fluido caldo (lean mea) uscente dalla parte bassa dello stripper. In questo scambiatore di calore, con pinch point fissato a 15 °C, la soluzione lean passa da 126 a 58°C mentre la soluzione rich viene portata fino a 96 °C.

Stg	Temp C	Pres bar	* Net Flows *		Duties MJ/h
			Liquid kg/h	Vapor kg/h	
1	105.9	2.00	153993.63		-3.448E+005
2	113.8	2.00	5690077.24	929902.00	
3	119.4	2.00	5652382.81	857745.00	
4	121.2	2.00	5622072.86	820051.00	
5	121.9	2.00	5601185.83	789740.09	
6	122.3	2.00	5585209.86	768854.00	
7	122.6	2.00	5571296.37	752878.00	
8	122.9	2.00	5557336.61	738965.00	
9	123.1	2.00	5543128.28	725005.00	
10	124.0	2.00		710796.00	1.482E+006

Tabella 8.14 – Simulazione della colonna di strippaggio

A questo punto può essere inserita la colonna di separazione, che per le modalità operative deve essere diversa dalla colonna precedente. Nella parte superiore deve essere prevista la condensazione di una parte del flusso, in modo da recuperare ammine che altrimenti andrebbero disperse nello stoccaggio, nella parte inferiore deve trovarsi un reboiler, la cui temperatura stabilisce il grado di separazione dell'anidride carbonica dalle ammine. La colonna inoltre deve disporre di alto numero

di stadi vista le difficoltà della rigenerazione, dalla tabella seguente si nota che l'equilibrio non viene raggiunto neanche dopo 10 stadi.

Il software fornisce in uscita anche i flussi di energia necessari al funzionamento della colonna, si tratta di calore disponibile quello al condensatore (indicato col segno negativo) e di calore richiesto al reboiler, di tali quantità si terrà conto nei calcoli del rendimento.

I parametri impostati per la colonna sono :

of stages : 10; (numero di piatti)

feed tray for stream : 2; (posizione in cui viene immessa la miscela da trattare)

condenser type : partial ; (il condensatore elabora solo una parte del flusso)

condenser mode : reflux ratio : 0.3;

reboiler mode : bottom product temperature : 124°C.

Con queste assunzioni i risultati ottenuti sono i seguenti:

Stream No.	sezione di separazione					
	19		8		9	
Stream Name	ingresso		ricircolo		verso lo stoccaggio	
Temp C	96		124		106	
Pres bar	2		2		2	
Vapor mass fraction	0,018		0		1	
Total kg/h	5608235		4832333		775909	
Flowrates kg/h	*		*		*	
Compon. mole fraction		*		*		*
Hydrogen	0,0013	0	0	0	0,0013	0
Nitrogen	81,2574	0,000012	0	0	81,2576	0,000105
Oxygen	6,5941	0,000001	0	0	6,5941	0,000007
Water	3503885	0,835517	3197260	0,865305	306624,643	0,614821
Carbon Monoxide	0,0093	0	0	0	0,0093	0
Carbon Dioxide	604264,1	0,058981	135239,8	0,014982	469031	0,384969
Sulfur Dioxide	20,3748	0,000001	0	0	20,3749	0,000011
Monoethanolamine	1499977	0,105487	1499833	0,119713	143,9622	0,000085
HydrogenChloride	0,6851	0	0	0	0,6851	0,000001

Tabella 8.15 – Risultati simulazione dello stripper

La portata destinata al ricircolo contiene una quantità significativa di anidride carbonica, d'altra parte per rimuoverla bisogna aumentare la temperatura al reboiler, con conseguente aumento vertiginoso del calore necessario; il risultato ottenuto costituisce un buon compromesso.

Stream Name	uscita strip	condens 1		compr 1	condens 2		compr2
Tin - Tout °C	105,9	105,9 → 50		50 → 487,7	151,7 → 50		50 → 98
Pin - Pout bar	2	2		2 → 60	60		60 → 110
Duties MJ/h	-	753920 MJt/h		175880 MJe/h	72580 MJt/h		16257 MJe/h
Total kg/h	775909	482535	304000		469528	13007	469528
Flowrates kg/h	*	*	*		*	*	
Compon. mole fraction		gas	liq	*	gas	liq	*
Hydrogen	0,0013	0,0014	0	0	0,0014	0	0
Nitrogen	81,2576	81,4153	0,0018	0,000169	81,4129	0,0023	0,000173
Oxygen	6,5941	6,602	0,0003	0,000014	6,6016	0,0004	0,000014
Water	306624,64	12680,509	293944	0,026279	387,8962	12292,61	0,000826
Carbon Monoxide	0,0093	0,3133	0	0,000001	0,3133	0	0,000001
Carbon Dioxide	469031	468398,35	633,8806	0,973537	468384	14,7736	0,998984
Sulfur Dioxide	20,3749	0,0181	0,0007	0	0,0171	0,0009	0
Monoethanolamine	143,9622	0	153,7967	0	0	0	0
HydrogenChloride	0,6851	0,6825	0,0004	0,000001	0,682	0,0005	0,000001

Tabella 8.16 – Sezione di preparazione allo stoccaggio

La portata destinata allo stoccaggio contiene CO₂ solo al 38,5% v/v, risulta costituita in larga parte dall'acqua. Per lo stoccaggio vero e proprio sono necessari una serie di scambiatori a condensazione, intervallati dai compressori innalzano la pressione da 2 a 110 bar. La prima separazione avviene raffreddando il flusso a 50 °C, il condensato risulta composto per la quasi totalità da acqua, ma con quantità di ammine e anidride carbonica tali da dover essere reimmesse nel ciclo insieme alla portata di lean mea. La parte gassosa viene invece condotta al compressore che porta la pressione a 60 bar; il fluido subisce anche un incremento di temperatura tale che può essere utilizzato per riscaldare fino a 120°C il fumo diretto al camino.

La purezza raggiunta dalla CO₂ (97,3% v/v) non è ancora sufficiente, per cui si effettua una seconda separazione portando di nuovo la corrente a 50 °C, questa volta il condensato contiene quantità trascurabili di sostanze diverse dall'acqua, per cui non è necessario il ricircolo, mentre il gas, che è praticamente CO₂ pura (99,8% v/v) a 110 °C e può essere sequestrata. Anche il bilancio in massa della CO₂ della sezione complessiva risulta rispettato, visto che la somma tra l'anidride carbonica riversata in atmosfera e quella mandata allo stoccaggio risulta essere uguale a quella in ingresso alla sezione; questo conferma il fatto che nella decarbonatazione la CO₂ non viene trasformata ma semplicemente separata in due flussi.

Vediamo ora come l'aggiunta della decarbonatazione influenza le emissioni degli inquinanti. In generale si può dire che questi composti rimangono abbastanza inerti alle reazioni di cattura e rigenerazione delle ammine, per cui i valori delle concentrazioni misurate non subiscono grandi variazioni rispetto allo studio precedente. Il fumo in uscita risulta avere, però, una diversa composizione chimica, in particolare in quanto a contenuto di acqua e ossigeno, per cui risulteranno diversi i coefficienti di normalizzazione necessari a passare alle concentrazioni corrette. Questa considerazione porta a richiedere una investigazione sulle emissioni, che devono sempre risultare inferiori alla già citata norma di riferimento.

Per calcolare le concentrazioni si seguono i due passi descritti nel paragrafo 6.4; dalla tabella 6.13 si ricava la portata massica di fumo in kg/h e la sua concentrazione molare, utile a calcolare in peso molecolare del mix. Il primo valore risulta 2.201.389 kg/h mentre PM_{mix} = 28.16 risulta inferiore al PM dell'aria vista la più alta concentrazione di azoto; il fumo risulta quindi meno denso dell'aria a parità di temperatura, essendo inoltre i fumi a 120 °C il tiraggio risulta favorito.

La densità a condizioni normali, ottenuta dividendo PM_{mix} per il valore caratteristico 22,4, risulta 1,257 kg/Nm³, e viene utilizzata per passare dalla portata massica dei fumi al valore di 1.751.105 Nm³/h. Combinando le quantità di inquinante derivanti dalla tabella 6.13 e la portata volumetrica si ottengono le concentrazioni misurate. Ai coefficienti già descritti di normalizzazione di temperatura, umidità e ossigeno va aggiunto il coefficiente di pressione, in quanto i fumi non si trovano a pressione ambiente ma a 2 bar (2.000 kPa).

$$\begin{aligned}
 CP &= \frac{1013}{2000} = 0,5065 & ; & \quad CT = \frac{(120+273)}{273} = 1,439 & ; & \quad CU = \frac{1}{1 - \frac{V}{100}} = \frac{1}{1 - 0,038} = 1,039 & ; \\
 CO_2 &= \frac{21-6}{21-3,2} = 0,842
 \end{aligned}$$

Il coefficiente di correzione $C = CP * CT * CU * CO_2 = 0,638$.

Concentrazioni mg/Nm ³	senza decarbonatore		con decarbonatore		limite
	misurate	corrette	misurate	corrette	
SO ₂	104	139,6	112,6	71,8	200
NO _x	3,1	4,1	3,8	2,4	200
CO	69,7	93,5	86,1	54,9	250
HCl	40,6	54,5	49,8	31,8	100

Tabella 6.17 – Confronto tra le emissioni in assenza e in presenza della sezione di cattura CO₂

Le concentrazioni misurate risultano leggermente superiori con l'aggiunta della decarbonazione, questo perché l'assenza dell' 80% di CO₂ riduce il volume complessivo del fumo. I valori corretti, d'altra parte, risultano inferiori per via del coefficiente di correzione < 1, che rende le concentrazioni molto più basse della norma.

Considerazioni sul rendimento

La sezione di decarbonazione richiede notevoli quantità di energia elettrica e termica, rispettivamente per i compressori e per il reboiler in fase di strippaggio. Per quantificare la penalizzazione dovuta all'energia elettrica basta sottrarre il lavoro richiesto dagli organi meccanici aggiuntivi al lavoro utile dell'impianto; risulta un po' più complesso il calcolo per l'energia termica, essendo energia di seconda specie. Il fabbisogno di calore a una temperatura fissata (nel nostro caso 124 °C) si può essere ricavato da recuperi energetici interni all'impianto e/o attraverso uno spillamento di vapore ad alta temperatura. Ovviamente, se possibile, risulta conveniente evitare lo spillamento, in quanto ridurre la portata di vapore elaborata nelle turbine significa lavoro utile e rendimento più bassi; d'altra parte il recupero di calore comporta costi aggiuntivi per scambiatori e tubazioni coibentate. Inoltre da un confronto preliminare tra il calore richiesto dal reboiler e il

calore disponibile risulta chiaro che il solo recupero di calore non è sufficiente a coprire tutto il carico, quindi lo spillamento è inevitabile.

Sono quindi possibili due soluzioni al problema, la soluzione adottata sarà come sempre legata a fattori più economici che tecnologici: la prima consiste nell'effettuare il massimo recupero energetico e affidare la parte di energia termica mancante allo spillamento, la seconda consiste nel coprire tutto il fabbisogno con uno spillamento di maggiore entità senza alcun recupero energetico; quest'ultima soluzione è più immediata e economica a livello impiantistico, ma comporta la maggiore perdita prestazionale.

Nella soluzione del massimo spillamento sarà necessaria una certa portata di vapore preso dalla zona delle turbine a vapore, a temperatura sufficiente da permettere al reboiler di mantenersi a una temperatura di 124 °C. Tra i punti caratteristici del ciclo vapore si individua subito il punto migliore in cui prendere vapore per il reboiler: prima dell'ingresso della turbina di bassa pressione il vapore si trova a una temperatura di 264,5 °C e una pressione di 4,96 bar; nel punto successivo la temperatura vale 137,6 °C, troppo bassa per lo scambio termico. Adottando questa soluzione solo la turbina di bassa pressione risulta interessata dalla penalizzazione. Il vapore cede al reboiler prima il calore sensibile, a valle del quale il vapore si porta da surriscaldato a saturo secco ($x = 1$) attraverso una trasformazione isobara. Al termine di questa trasformazione la temperatura si porta a 151,6 °C e inizia a cedere calore latente di vaporizzazione fino a portarsi in condizioni di liquido saturo. Il condensato ottenuto non può essere inviato direttamente nel condensatore per via della pressione troppo alta, deve essere inviato in uno degli scambiatori rigenerativi che prevedono anche la parte liquida; dalle condizioni termodinamiche il più indicato sembra essere il BP1.

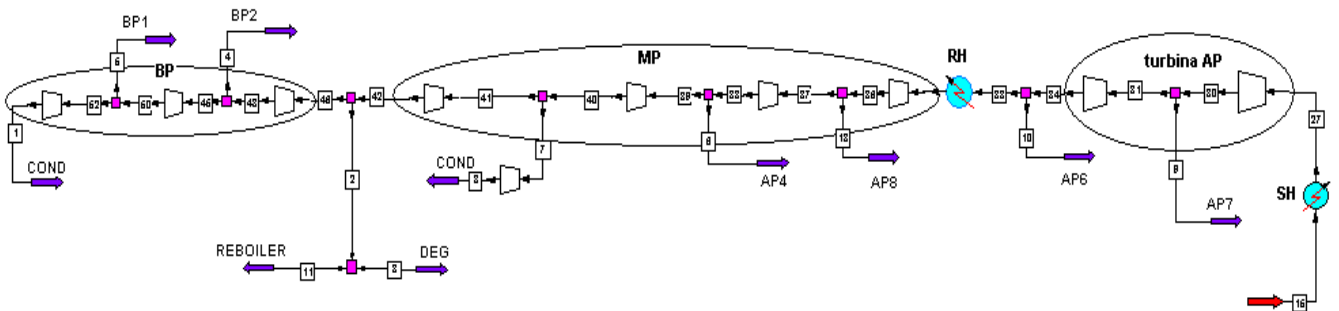


Figura 8.12 – Sezione di potenza con spillamento aggiuntivo

Noto il fabbisogno di calore da parte del reboiler, risulta semplice calcolare la portata di vapore da spillare: il calore ceduto dall'unità di massa di vapore è pari al salto entalpico tra inizio e fine trasformazione, comprendente prima il raffreddamento e poi la vaporizzazione. L'entalpia dei punti caratteristici può essere ricavata tramite il software CATT2 (computer-aided thermodynamic tables) conoscendo due variabili termodinamiche del punto in questione, per esempio temperatura, pressione o titolo.

	Temp	Pressure	Specific Volume	Internal Energy	Specific Enthalpy	Specific Entropy	Quality Phase
	C	MPa	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg/K	
1,	264,5	0,496	0,4924	2747	2991	7,331	Superheated Vapor
2,	151,6	0,496	0,3777	2561	2748	6,824	1 Saturated Vapor
3,	151,6	0,496	0,001092	638,4	638,9	1,858	0 Saturated Liquid
4,	170	0,5	0,3942	2593	2790	6,916	Superheated Vapor
5,	20	0,5	0,001002	83,91	84,41	0,2965	Compressed Liquid

Tabella 6.18 – Parametri termodinamici dello spillamento

Complessivamente il valore passa isobaricamente, all'interno dello scambiatore di calore, dal punto 1 (spillamento) al punto 3, uscendo in condizioni di liquido saturo ($x = 0$), con salto entalpico pari a $(2991 - 638,9) = 2352,1$ MJ/kg. Trascurando le perdite dovute alla non perfetta adiabaticità dello scambio, questo è il calore che ogni chilogrammo di vapore spillato cede al reboiler; facendo il rapporto con il calore necessario (1.481.680 MJ/h) fornito da ChemCAD si ottiene la portata da spillare, ovvero circa 630.000 kg/h.

Con questo spillamento i risultati forniti dal software relativamente alle turbine sono i seguenti :

Name	servizio	alta pressione		media pressione				bassa pressione			Σ
Pressure out bar	0,07	96,1	58,2	34,1	16,7	8,76	4,96	0,688	1,45	0,042	
Temp out °C	38,9	446,5	373,3	530,6	423,5	337,2	264,5	137,6	89,5	29,7	
Mass flow kg/h	114410	1886220	1696380	1553380	1453580	1331850	1217440	505790	457630	352290	
Actual power MJ/h	-78557,5	-481173	-215321	-248845	-313373	-227023	-172631	-50015,2	-122724	-118063	-2027726

Tabella 6.19 – Sezione delle turbine a vapore modificata dallo spillamento

La potenza ottenuta dalle turbine costituisce il termine utile lordo, per il valore netto vanno sottratte le potenze degli organi meccanici, ovvero le pompe di alta e bassa pressione del lato vapore, i compressori del fumo desolfurato e della CO₂ verso lo stoccaggio. Dividendo il lavoro utile netto per la potenza termica disponibile in caldaia (rimasta invariata) si ottiene il nuovo rendimento del ciclo reale. Per il rendimento globale di impianto bisogna moltiplicare il rendimento del ciclo per i rendimenti della caldaia e degli organi meccanici, anche questi rimasti invariati, che valgono rispettivamente 0,9 e 0,98.

-2027726	lavoro utile lordo	MJ/h
717	pompa bp	MJ/h
62115	pompa ap	MJ/h
-1964894	Σ lato vapore	MJ/h
175880	compr 1	MJ/h
16257	compr 2	MJ/h
214085	compr fumo	MJ/h
-1558672	Σ con cattura	MJ/h
4806809	Potenza termica in caldaia	MJ/h
32,4%	rendimento ciclo reale	%
28,6%	rendimento globale	%

Tabella 6.20 – Rendimenti dell'impianto supercritico con l'aggiunta della sezione di cattura CO₂

L'aggiunta in retrofitting della sezione di decarbonatazione con ammine, con efficienza di rimozione della CO₂ pari all'80%, comporta una modifica al rendimento globale di impianto, che passa dal 44% al 28,6%, con una diminuzione di 15,4 punti percentuali in termini assoluti e del 35% in termini relativi.

Si può pensare di migliorare il rendimento operando un recupero interno di calore, tale da dare un contributo all'energia termica necessaria al reboiler e quindi diminuire l'entità dello spillamento; per ottenere il miglioramento si deve agire sulla struttura dell'impianto, ma senza modifiche troppo

invasive che farebbero aumentare i costi fissi e renderebbero meno competitiva l'introduzione della sezione di decarbonatazione.

Anche nella sola sezione di cattura CO₂ c'è una grande disponibilità di calore, in particolare nel condensatore interno e in quello a valle della colonna di stripping. Tutta l'energia termica disponibile non si traduce tuttavia in una possibilità di recupero, a causa della temperatura a cui è resa disponibile, mediamente inferiore della richiesta di 124°C del reboiler. In realtà, il recupero è tecnicamente possibile, attraverso pompe di calore ad assorbimento o trasformatori di calore, ma economicamente sconsigliato, considerando le complicazioni impiantistiche e le potenze in gioco (servirebbe pompe di calore da centinaia di MW).

L'unica possibilità di recupero termico è fornita dalla sezione di desolfurazione. Si può, infatti, evitare il riscaldamento del fumo trattato ad opera del fumo da trattare, in quanto non più destinato al camino ma alla sezione di decarbonatazione a bassa temperatura

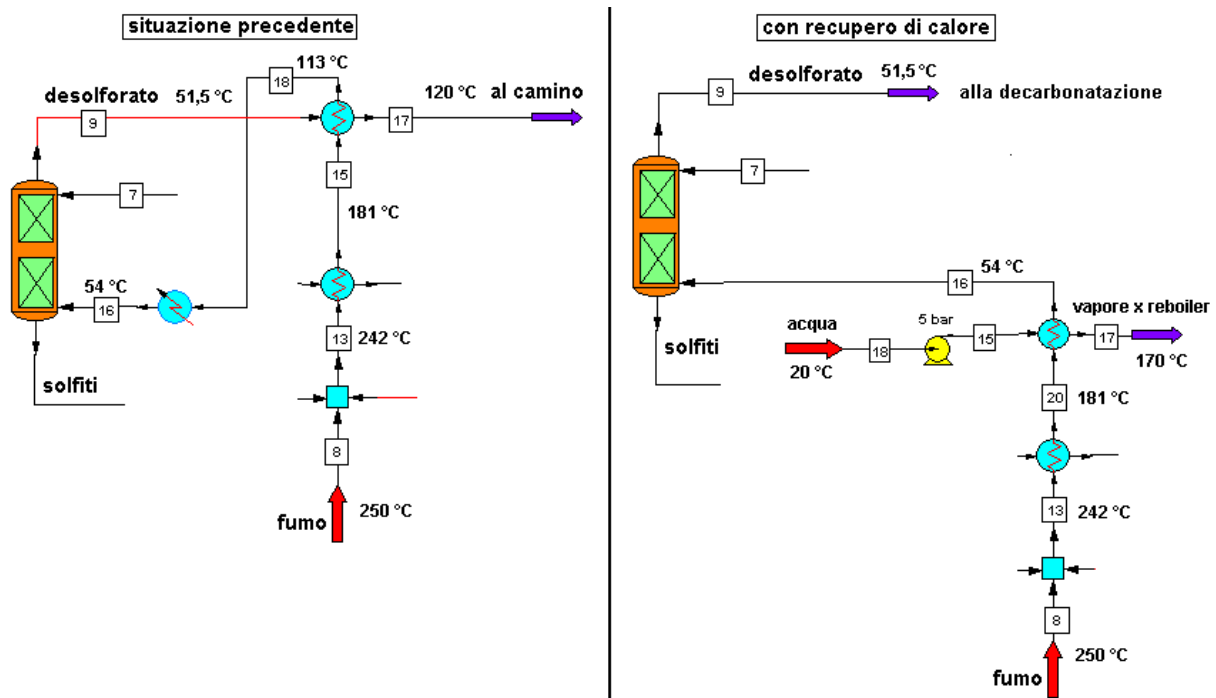


Figura 6.13 – Modifiche alla sezione di desolfurazione per il recupero di calore

Il calore non più necessario a riscaldare il fumo da mandare al camino può essere utilizzato per generare vapore da sostituire parzialmente allo spillamento. Partendo da acqua in condizioni ambiente, si porta a 5 bar con una pompa e dallo scambiatore di calore può uscire alla temperatura massima di 170 °C in condizioni di vapore surriscaldato, mantenendo un pinch point di 10 °C.

La pressione di 5 bar è stata scelta per rendere il vapore recuperato simile al vapore spillato, infatti anche questo, se raffreddato isobaricamente, raggiunge le condizioni di saturazione a 151,6 °C e poi condensa cedendo ulteriore calore. Note le condizioni termodinamiche di ingresso e uscita dell'acqua dallo scambiatore e la potenza termica disponibile fornita dal fumo da trattare nel passaggio da 181 a 54 °C (394.646 MJ/h, fornita dal software), si può calcolare la portata di vapore che il recupero è in grado di produrre.

Dal software CATT2 (tabella 6.18), immettendo i valori di pressione e temperatura degli estremi della trasformazione (punti 4 e 5) si può ricavare il salto di entalpia specifica richiesta dalla

trasformazione: $(2790 - 84,4) = 2705,6$ MJ/kg. Il rapporto tra la potenza termica disponibile e la variazione di entalpia dà luogo alla portata di vapore massima generabile, pari a circa 145.400 kg/h. La portata così ottenuta (a 170 °C e 5 bar) viene inviata al reboiler, dove cede calore sensibile e latente di condensazione, dando un contributo all'energia termica richiesta. Per quantificare questo contributo basta moltiplicare la portata massica per il salto entalpico sfruttabile, ovvero da vapore surriscaldato a liquido saturo (dal punto 4 al punto 3 della tabella 6.18). Il risultato è di :

$145.400 \text{ kg/h} * (2790 - 638,9) \text{ MJ/kg} = 312.770 \text{ MJ/h}$ di potenza termica recuperata.

La potenza termica richiesta dal reboiler meno la potenza recuperata appena quantificata fornisce il nuovo valore di potenza termica da fornire attraverso lo spillamento, passata quindi da 1.481.680 a 1.168.910 MJ/h. La portata di vapore spillato necessario per coprire questo fabbisogno si calcola come nel caso precedente, ovvero attraverso il rapporto con il salto entalpico disponibile (262,5 °C e 4,96 bar \rightarrow 151,6 °C e $x = 0$). La nuova portata di vapore da spillare è pari a circa 497.000 kg/h, contro i 630.000 kg/h del caso senza recupero.

Inserendo il nuovo valore dello spillamento nella sezione riportata in figura 6.12 e avviando una nuova simulazione si ottengono i seguenti valori di lavoro utile :

Name	servizio	alta pressione		media pressione				bassa pressione			Σ
Pressure out bar	0,07	96,1	58,2	34,1	16,7	8,76	4,96	0,688	1,45	0,042	
Temp out °C	38,9	446,5	373,3	530,6	423,5	337,2	264,5	137,6	89,5	29,7	
Mass flow kg/h	114410	1886220	1696380	1553380	1453580	1331850	1217440	638790	590630	485290	
Actual power MJ/h	-78557,5	-481173	-215321	-248845	-313373	-227023	-172631	-64548,5	-154994	-162636	-2119103

Tabella 6.21 – Sezione delle turbine a vapore con il nuovo valore di spillamento

Rispetto al caso precedente cambiano solo i valori di portata e lavoro relativi alla turbina di bassa pressione, le altre turbine infatti non sono interessate dallo spillamento e continuano a lavorare in condizioni di progetto.

Per arrivare al rendimento globale bisogna sottrarre i termini legati agli organi ausiliari, molti dei quali rimasti invariati dal caso precedente, e moltiplicare il rendimento del ciclo reale per gli altri rendimenti di impianto, ottenendo una tabella simile alla 6.20:

-2119103	lavoro utile lordo	MJ/h
717	pompa bp	MJ/h
62115	pompa ap	MJ/h
-2056271	Σ lato vapore	MJ/h
175880	compr 1	MJ/h
16257	compr 2	MJ/h
235963	compr fumo + pompa acqua	MJ/h
-1628171	Σ con cattura	MJ/h
4806809	Potenza termica in caldaia	MJ/h
33,9%	rendimento ciclo reale	%
29,9%	rendimento globale	%

Tabella 6.22 – Rendimento globale con sezione di cattura CO2 e ottimizzazione

L'ottimizzazione introdotta consente, a fronte di costi aggiuntivi e modifiche all'impianto di bassa entità, di incrementare il rendimento globale dell'impianto da 28,6% a 29,9%, con un aumento assoluto di 1,3 punti percentuali e del + 4,5 % in termini relativi. In questa nuova configurazione, quindi, l'introduzione della sezione di decarbonatazione introduce una penalizzazione sull'impianto di 14,1 punti (da 44 a 29,9%), con un -32% . Poiché la quantità di combustibile in ingresso rimane invariata, alla diminuzione di rendimento consegue una perdita di potenza dell'impianto, che passa da 666 MWe calcolati in assenza della decarbonatazione a 452 MWe, con un decremento sempre del 32%.

	Bituminous Pittsburg#8	Subbituminous Spring Creek
Plant efficiency without CO ₂ capture and compression (% HHV)	40.38	32.32
Power output without CO ₂ capture and compression (MWe)	797.94	797.94
Amount of coal used (kg/s)	60.66	82.15
Auxiliary work (MWe)	42.13	47.00
Energy penalty of CO ₂ capture (kWh _e /tonne CO ₂)	392.68	382.67
Plant efficiency after CO ₂ capture (% HHV)	28.17	20.06
Power output after CO ₂ capture (MWe)	567.35	508.82
Energy penalty of CO ₂ compression (kWh _e /tonne CO ₂)	73.41	73.41
Plant efficiency after CO ₂ capture and compression (% HHV)	25.87	17.67
Power output after CO ₂ capture and compression (MWe)	524.24	453.36
Extracted steam use (kg steam/kg CO ₂)	1.415	1.402

Tabella 8.23 – Parametri tecnici dell'impianto dimostrativo

Il miglioramento è notevole e economicamente fattibile, per cui si farà riferimento ai dati ottimizzati in sede di confronto con gli impianti di gassificazione. Per verificare la validità dei risultati ottenuti si può fare un confronto con altri studi disponibili in letteratura: si deve trattare di un impianto supercritico, alimentato a polverino di carbone, nella configurazioni di assenza e presenza di cattura di CO₂ in postcombustione, in quest'ultimo caso realizzata tramite assorbimento con ammine di tipo MEA.

	Carbone sudafricano	PCI = 27,2 MJ/kg
Efficienza di impianto senza cattura (% PCI)		44
Potenza uscente senza cattura (MWe)		666
Portata di carbone in ingresso (kg/s)		55,55
Quantità di CO ₂ allo stoccaggio (kg/h)		467707
Lavoro ausiliari (MWe)		17,4
Potenza richiesta dalla cattura (MWe)		143,3
Penalizzazione energetica dovuta alla cattura (kWh _e / ton CO ₂)		306,8
Potenza richiesta dalla compressione (MWe)		53,3
Penalizzazione energetica dovuta alla compressione (kWh _e / ton CO ₂)		114,1
Efficienza di impianto dopo cattura e compressione (% PCI)		29,9
Potenza uscente dopo cattura e compressione (MWe)		452
Utilizzazione del vapore di spillamento (kg vapore/kg CO ₂)		1,06

Tabella 6.24 – Tabella riassuntiva dell'impianto supercritico – con e senza sezione di cattura CO₂

In letteratura viene presentato un impianto dimostrativo con potenza di picco superiore al caso di studio, che realizza una cattura del 90%, tutti gli altri parametri di funzionamento risultano essere molto simili. Lo studio inoltre analizza il funzionamento con 2 tipi di carbone, i dati utili al confronto sono quelli relativi al tipo sub-bituminoso (seconda colonna della tabella 6.23)

Anche se i rendimenti sono espressi in riferimento al potere calorifico superiore, si può vedere come l'introduzione della sezione di cattura della CO₂ e la successiva compressione porti una riduzione compresa tra 14 e 15 punti. Sul modello della tabella precedente, si può descrivere l'impianto elaborato al software con una tabella riassuntiva

9. ELABORAZIONE DEGLI IMPIANTI IGCC

Nel campo dei processi di gassificazione, la soluzione impiantistica attualmente più utilizzata è rappresentata dagli impianti IGCC (Integrated Gasification Combined Cycles). A livello mondiale sono attualmente in esercizio numerosi impianti IGCC (aventi generalmente potenze commerciali dell'ordine di 250 ÷ 550 MW), mentre altri sono in fase avanzata di realizzazione. Come combustibile primario essi utilizzano fundamentalmente carbone, biomasse oppure residui della raffinazione del petrolio. Gli impianti IGCC non sono ancora, al giorno d'oggi, largamente diffusi (rispetto agli impianti tradizionali per la generazione elettrica), principalmente a causa degli elevati costi di installazione. In prospettiva, l'impiego di tali tecnologie dovrebbe risultare però più conveniente, per via soprattutto degli alti rendimenti e della possibilità di utilizzare combustibili primari di bassa qualità, oltre che per la maggiore efficacia delle apparecchiature per la rimozione delle sostanze inquinanti. A causa degli elevati costi di investimento e della scarsa flessibilità intrinseca del gassificatore, i sistemi integrati IGCC sono competitivi solamente per elevati fattori di utilizzazione; pertanto l'utilizzo di tale tecnologia ha senso principalmente se destinata alla copertura del carico elettrico di base. L'efficienza di utilizzazione è molto elevata, e centrali che arrivano ad una efficienza di circa il 50% sono già disponibili nel mondo (circa 160). Secondo alcune stime, la produzione di energia prodotta da IGCC negli Stati Uniti raggiungerà circa i 16.000 MW nel 2020 [14].

La possibilità di utilizzare su larga scala la tecnologia IGCC è legata fundamentalmente a due grandi aree di sviluppo: la risoluzione dei problemi critici delle tecnologie commerciali e lo studio di configurazioni di processo innovative.

L'impianto IGCC da elaborare non segue un modello esistente, infatti l'unica caratteristica che deve soddisfare è quella di avere in ingresso una portata di carbone pari a quella dell'impianto supercritico e operare una cattura di CO₂ in pre-combustione, in modo da permettere un confronto tra le due tecnologie di utilizzo del carbone e valutare gli output in termini di energia e emissioni derivanti dal consumo della stessa quantità di combustibile. Inoltre l'impianto ha come unico effetto utile l'energia elettrica mentre non è prevista la produzione di idrogeno; il confronto, infatti, deve essere tra due impianti di potenza.

Data comunque la portata di 200 tonnellate ogni ora di carbone, l'impianto in questione è considerato, per la sua categoria, un impianto di grandi dimensioni. La fattibilità tecnologica di un impianto simile è provata dall'esistenza di impianti dimostrativi nel mondo di taglia simile, ad esempio gli impianti di Demkolek (Olanda), Wabash River (Stati Uniti) e Puertollano (Spagna) lavorano tutti portate di carbone superiori a 100 tonnellate l'ora, e ancora meglio fanno i moderni impianti americani di Excelsiors Mesaba (Minnesota) e Edwardsport (Indiana), entrambi superano i 600 MWe di potenza di picco [3].

L'assenza di un modello di riferimento ha permesso uno studio più eterogeneo dell'impianto: globalmente sono state provate diverse configurazioni possibili, mentre a livello delle singole sezioni uno studio di sensibilità permette di far lavorare l'impianto in condizioni ottimali.

Le configurazioni dell'impianto risultano essere simili per le sezioni di gassificazione e di potenza, le diversificazioni riguardano il trattamento del syngas grezzo: in particolare sono state simulate 3 possibilità:

Assenza della sezione di cattura, indicato successivamente con "0%" : il syngas ottenuto dalla gassificazione viene mandato in una colonna per la separazione di H₂S; la corrente contenente l'inquinante va verso la sezione Claus per la rimozione dello zolfo, il syngas viene mandato in combustione nella sezione di potenza. Questo schema è caratterizzato dall'assenza degli shift, mentre la rigenerazione del solvente si ottiene con una diminuzione di pressione a singolo stadio prima dell'ingresso della sezione Claus [schema 1].

Cattura CO₂ e rigenerazione del solvente (processo Selexol): il syngas in uscita dalla gassificazione viene sottoposto a 2 step di cattura simultanea di CO₂ e H₂S; il flusso così ottenuto viene mandato in parte alla sezione Claus da cui viene rimosso lo zolfo, in parte alla rigenerazione, da cui si ottiene anidride carbonica da inviare allo stoccaggio. Dalla seconda cattura si ottiene syngas trattato da inviare alla sezione di potenza. In questa configurazione sono stati fatti 2 modelli, definiti in base alla percentuale di CO₂ evitata "80%" e "90%", che sono uguali dal punto di vista strutturale e si differenziano solo per le portate circolanti nelle varie sezioni (quantità e composizione). [schema 2].

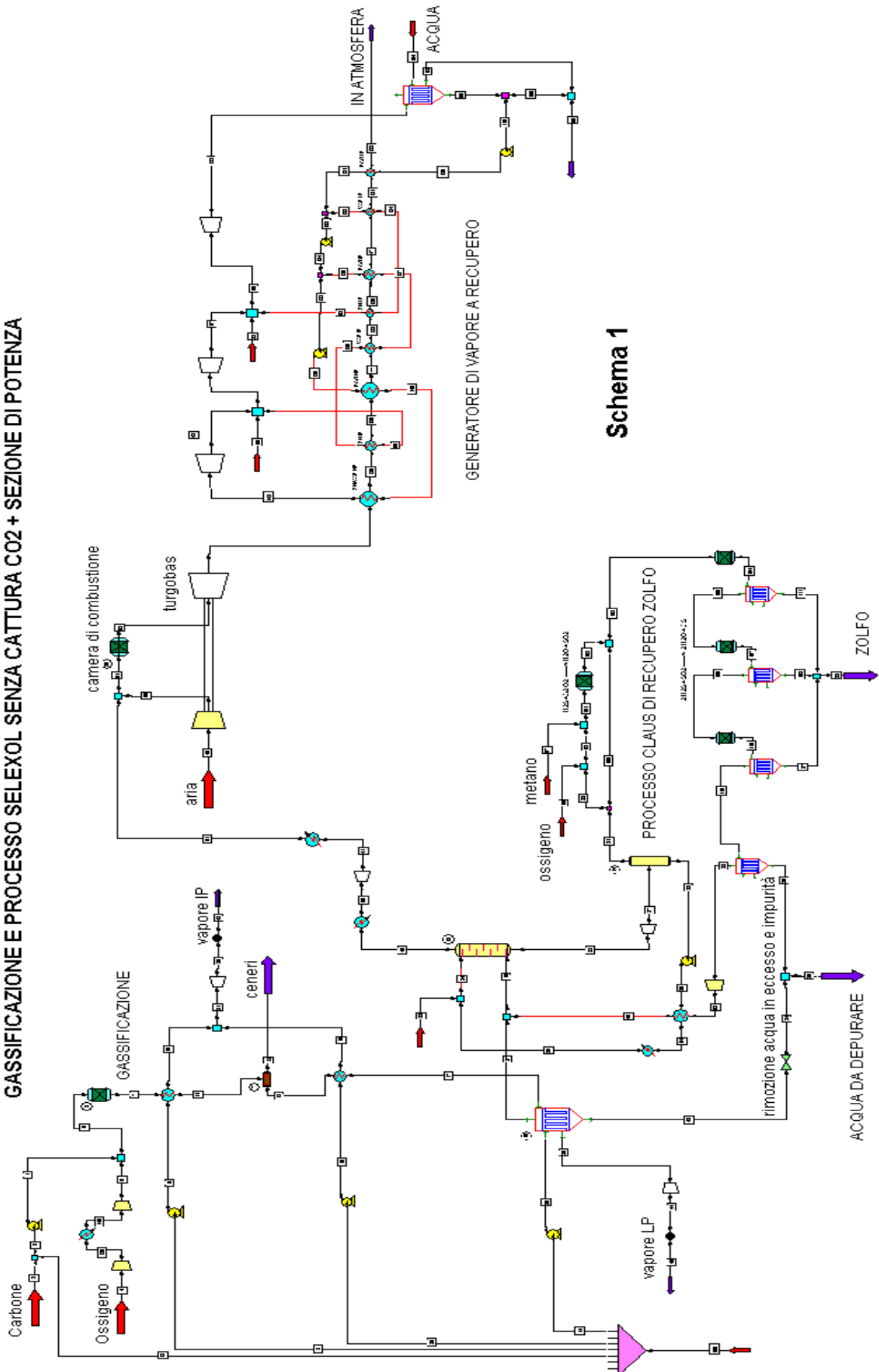
Cattura CO₂ e rigenerazione del solvente (Selexol), in assenza della sezione Claus : in questo caso i composti dello zolfo, che non possono essere immessi completamente in atmosfera, seguono lo stesso percorso della CO₂, fino ad essere inviati insieme allo stoccaggio, si parla quindi di co-cattura. In questa configurazione sono stati provati 4 modelli, identificati dalla percentuale di CO₂ evitata e accompagnati da un asterisco per ricordare la presenza di H₂S, "70% *", "75% *", "80% *" e "85% *"; anche questi si differenziano solo dalle portate circolanti. [schema 3].

La parte che va dalla composizione del carbone al primo shift è in comune per tutti gli impianti, si tratta infatti della stessa quantità di combustibile, di ossigeno proveniente dalla sezione ASU, e di acqua. La sezione Air Separation Unit non è stata modellata con il software, per contabilizzare nei bilanci dell'impianto la quantità di energia necessaria ad ottenere l'ossigeno è stato utilizzato un valore fisso molto ricorrente in letteratura:

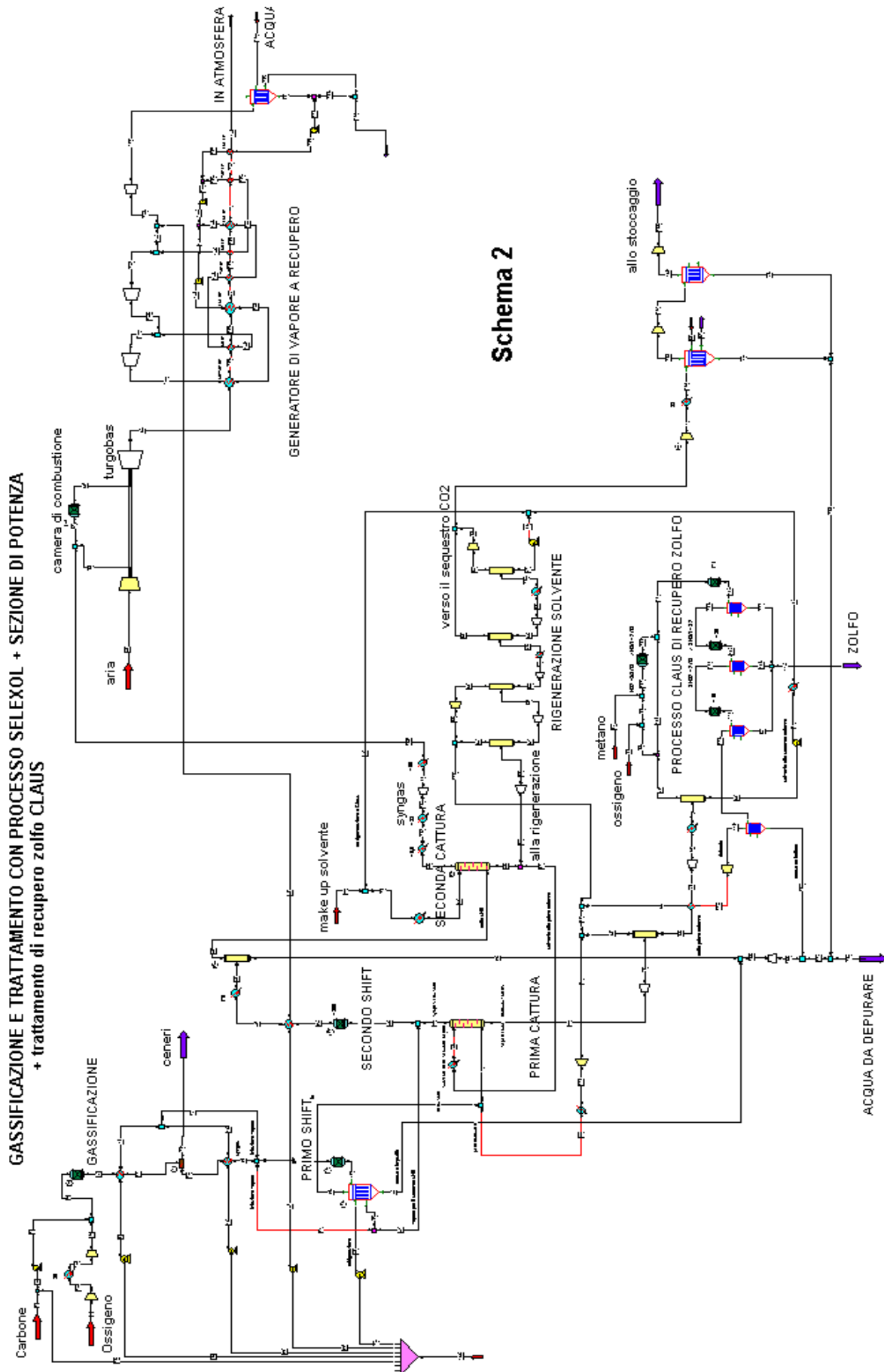
0,9 MJ/kgO₂ [32, hong analisys]. Oltre alla gassificazione, una quantità non trascurabile di ossigeno è necessaria anche nella sezione Claus. La presenza di tale sezione richiede inoltre una certa quantità di gas naturale, che interviene nel calcolo del rendimento in quanto potenza chimica in ingresso all'impianto.

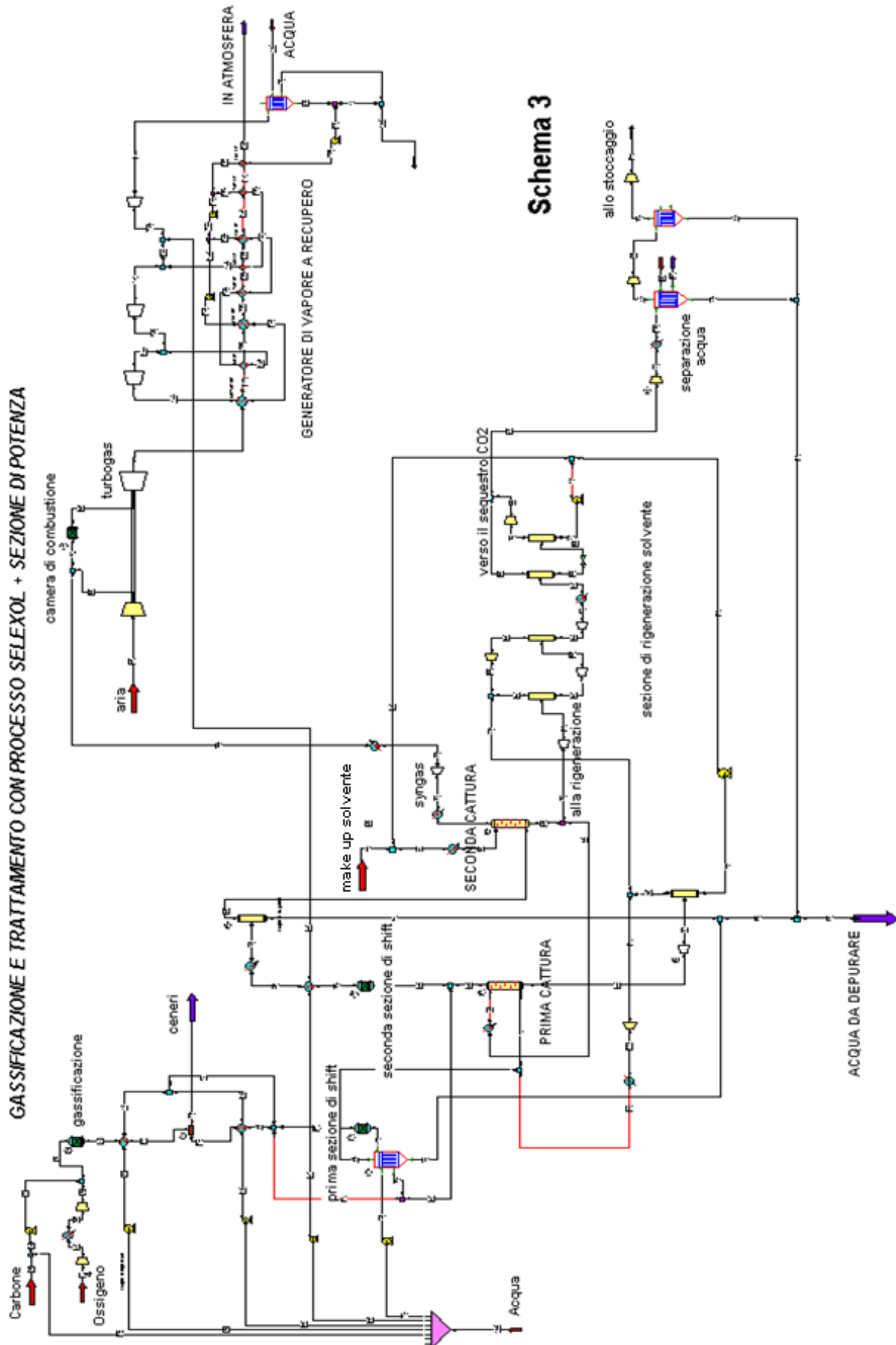
Il solvente nel software prende il nome di tetraglyme.

GASSIFICAZIONE E PROCESSO SELEXOL SENZA CATTURA CO2 + SEZIONE DI POTENZA



Schema 1





Sezione di gassificazione

Modellare la gassificazione attraverso un software di calcolo non è semplice, in primo luogo perché, a differenza della combustione, partecipano alla reazione composti in tutte e tre le fasi: il combustibile macinato finemente (solido) è immesso all'interno del reattore mescolato a una certa quantità di acqua (liquida) a formare slurry, in modo da rendere più efficiente e controllata l'immissione in pressione (paragrafo 3.2.2.); a questo si aggiunge il comburente (gassoso), in quantità tali da creare la situazione di difetto di ossigeno.

La seconda difficoltà deriva dallo strumento utilizzato: il reattore di Gibbs presenta delle limitazioni in quanto la risoluzione delle reazioni chimiche è basata sulla minimizzazione dell'energia libera, inoltre non è in grado di distinguere i diversi comportamenti dei componenti, per esempio tra il carbonio fisso e il carbonio delle ceneri. Per un'analisi più approfondita della sezione di gassificazione, a scopo di ricerca in ambito industriale, si può ricorrere a un reattore cinetico (elemento disponibile nella libreria di ChemCAD), oppure a una serie di reattori di Gibbs intervallati da scambiatori e separatori; in questo modo si possono simulare gli scambi termici e fenomeni quali la deumidificazione e devolatilizzazione, che avvengono a diverse quote del gassificatore. Nel nostro caso, in cui la gassificazione è inserita in un impianto, l'unico dato di interesse è che il syngas in uscita abbia caratteristiche termodinamiche e chimiche realistiche, ovvero che rispecchiano il reale funzionamento della sezione. La simulazione è stata quindi realizzata attraverso un reattore di Gibbs, due scambiatori (syngas coolers) e un separatore per le ceneri.

Il sistema di gassificazione scelto per l'impianto è di tipo a letto fluido, la portata di combustibile pari a 200.000 kg/h (per composizione uguale a quella descritta nel paragrafo 6.2) contiene già la quantità di sabbia silicea necessaria al processo, e viene mescolata a 170.000 kg/h di acqua a condizioni ambiente, in modo da ottenere lo slurry. Tale miscela viene mandata in pressione tramite la pompa di alimentazione. Come comburente è stato scelto ossigeno puro al 95% proveniente dalla sezione di separazione dell'aria; questa scelta è legata alle dimensioni e alla tipologia di impianto: utilizzando come comburente l'aria, ci sarebbe bisogno di una portata 5 volte superiore per avere la stessa quantità di ossigeno, essendo la restante parte composta da azoto, con un aumento spropositato del dimensionamento del sistema di trattamento del syngas, nonché una perdita di efficienza del sistema stesso, a causa della maggiore diluizione del syngas ottenuto.

Il reattore di Gibbs adibito alla gassificazione viene impostato in modalità adiabatica e vengono specificate la fase (mista), gli elementi solidi in uscita (carbonio, zolfo e diossido di silicio che costituiscono le ceneri) e l'elemento inerte (diossido di silicio). Con queste assunzioni sono state fatte delle analisi di sensibilità del processo, in particolare è stata studiata la temperatura in uscita e la composizione molare del syngas in funzione di 3 parametri in ingresso: pressione, temperatura e quantità di ossigeno.

Run #	bar	temp °C	idrogeno	vapore	monossido	anidride carbonica
0	20	1400.92	0.228619	0.28368	0.349993	0.127207
1	25	1400.92	0.228624	0.283674	0.349997	0.127204
2	30	1397.9	0.228814	0.28348	0.349783	0.127417
3	35	1397.9	0.228816	0.283475	0.349786	0.127415
4	40	1397.9	0.22881	0.283477	0.349781	0.12742
5	45	1395.41	0.228962	0.283319	0.3496	0.127601
6	50	1395.41	0.228961	0.283316	0.3496	0.127601
7	55	1395.41	0.228951	0.28332	0.349594	0.127607
8	60	1395.41	0.22894	0.283325	0.349587	0.127614

Tabella 9.1 – Risultati simulazione gassificazione in funzione della pressione

Dalla tabella 7.1 si nota che la pressione all'interno del reattore non modifica il risultato finale in modo apprezzabile. D'altra parte aumentare la pressione dello slurry con una pompa e comprimere l'ossigeno risulta più conveniente che comprimere tutto il syngas a valle della gassificazione (il processo di trattamento successivo deve avvenire a pressioni elevate per avere buona efficienza).

Per quanto riguarda la temperatura in ingresso, la tabella 7.2 mostra che preriscaldare i reagenti porta un aumento eccessivo della temperatura in uscita e una composizione del syngas meno favorevole in quanto diminuisce l'idrogeno; inoltre avere più monossido a scapito dell'anidride carbonica conviene solo se il syngas è subito mandato in combustione, in caso di trattamento del syngas questa situazione porta solo ad un lavoro maggiore da parte dello shift.

Run #	C	temp C	idrogeno	vapore	monossido	anidride carbonica
0	25	1339.94	0.232806	0.279415	0.345611	0.131597
1	50	1366.32	0.230925	0.281319	0.347545	0.129659
2	75	1393.77	0.229042	0.283221	0.349468	0.127732
3	100	1423.78	0.227068	0.285211	0.351473	0.125722
4	125	1458.7	0.224877	0.287418	0.353689	0.123499
5	150	1501.89	0.222314	0.289998	0.356272	0.120907
6	175	1557.44	0.219236	0.293095	0.359366	0.117799
7	200	1644.45	0.214838	0.297524	0.363761	0.113376
8	225	1798.08	0.20813	0.304311	0.370485	0.106576
9	250	1844.53	0.206326	0.30615	0.372315	0.104712

Tabella 9.2 – Risultati simulazione gassificazione in funzione della temperatura in ingresso

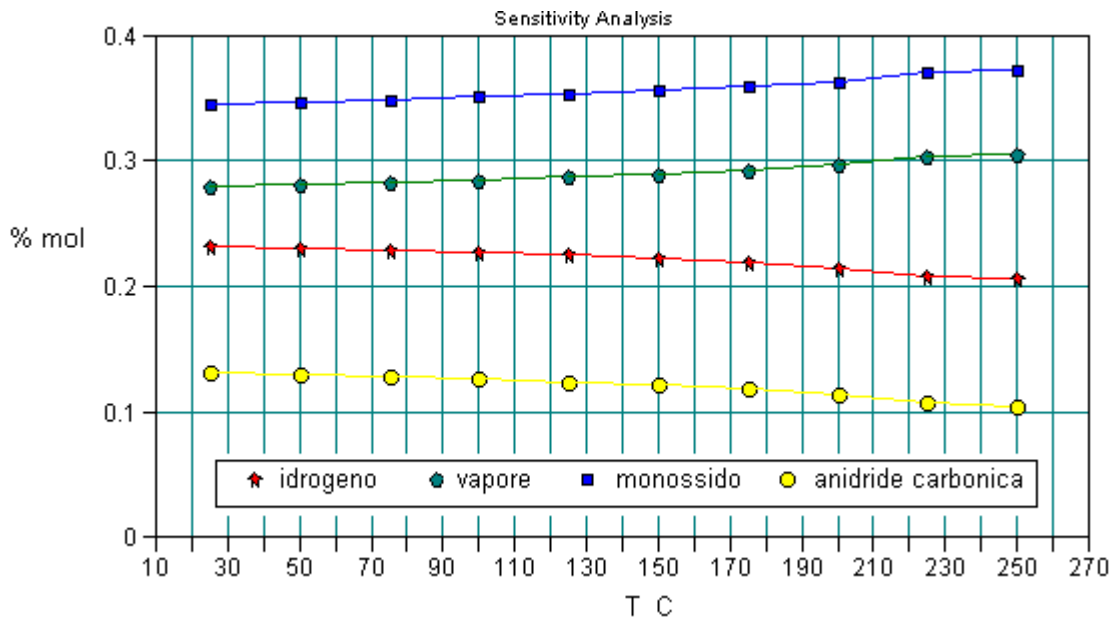


Figura 9.1 – Grafico simulazione gassificazione in funzione della temperatura

La quantità di ossigeno nel reattore è molto importante; per far avvenire la gassificazione l'ambiente interno deve essere riducente, ovvero asfittico di comburente. L'ossigeno in eccesso brucia immediatamente, infatti non ne rimane traccia in uscita, andando a consumare l'idrogeno e in modo minore il monossido.

Sensitivity Analysis Report

Run #	kg O2 /h	temp C	idrogeno	vapore	monossido	anidride carbonica	ossigeno
0	180000	1044.99	0.286733	0.218062	0.340142	0.13676	6.61009e-018
1	190000	1141.42	0.273843	0.236937	0.346664	0.130517	1.73807e-015
2	200000	1267.17	0.251437	0.260621	0.349568	0.12765	1.64585e-013
3	210000	1393.98	0.229012	0.28325	0.34947	0.127729	4.96286e-012
4	220000	1517.93	0.208151	0.304176	0.347389	0.129775	8.33065e-011
5	230000	1638.07	0.188804	0.323579	0.343736	0.133379	9.70497e-010
6	240000	1754.19	0.170802	0.341658	0.338761	0.13828	8.06997e-009
7	250000	1865.3	0.154007	0.358562	0.332549	0.144382	5.13116e-008

Tabella 9.3 – Risultati simulazione gassificazione in funzione della portata di ossigeno

E' riportata quindi una descrizione della sezione di gassificazione simulata con il software, tale parte dell'impianto IGCC è comune a tutti gli impianti studiati in seguito:

La miscela acqua carbone viene portata a 60 bar, pressione di lavoro scelta per il processo Selexol; l'ossigeno uscente dall'ASU a condizioni ambiente viene compressa in due step interrefrigerati,:

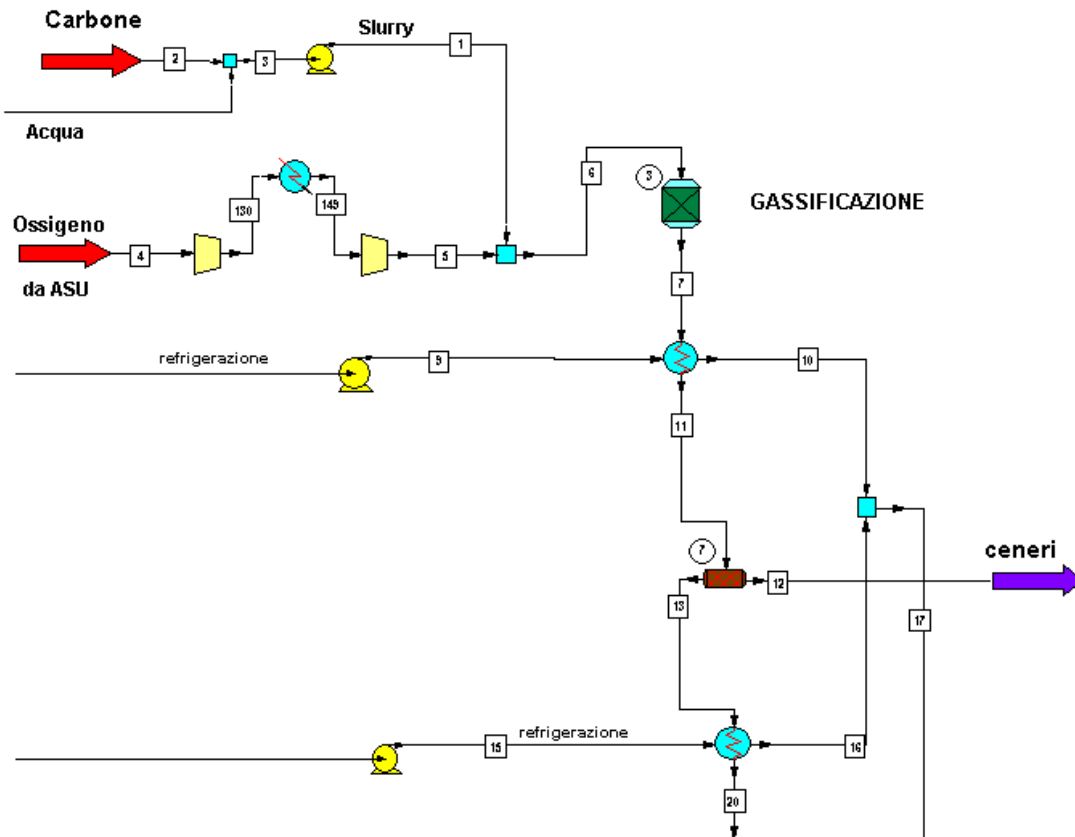


Figura 9.2 – Simulazione della sezione di gassificazione

Stream Name	Carbone	Acqua	Slurry	Ossigeno	Mix	syngas	
Temp C	25	25	34,7378	291,4725	75,2388	1393,9198	
Pres bar	1	1	60	60	60	60	
Total kg/h	200000	170000	370000	210000	580000	580000	
Flowrates in kg/h							% mole
Carbon	155707	0	155707	0	155707	~ 0	~ 0
Hydrogen	7420	0	7420	0	7420	12534,08	0,229029
Nitrogen	3527	0	3527	0	3527	3528,914	0,00464
Chlorine	118	0	118	0	118	~ 0	~ 0
Sulphur	3233	0	3233	0	3233	~ 0	~ 0
Oxygen	10700	0	10700	210000	220700	~ 0	~ 0
Water	16000	170000	186000	0	186000	138525,6	0,283231
Silicon Dioxide	3295	0	3295	0	3295	3295	0,00202
Methane	0	0	0	0	0	16,8155	0,000039
Carbon Monoxide	0	0	0	0	0	265758,4	0,349477
Carbon Dioxide	0	0	0	0	0	152607	0,127722
Hydrogen Sulfide	0	0	0	0	0	3206,507	0,003466
Hydrogen Chloride	0	0	0	0	0	125,0903	0,000126
Carbonyl Sulfide	0	0	0	0	0	407,1401	0,00025

Tabella 9.4 – Risultati simulazione gassificazione

Il syngas ottenuto risulta composto di una buona percentuale di monossido e idrogeno, la presenza di vapore è causata dal fatto che l'alimentazione del combustibile è di tipo slurry, sarà comunque separata in seguito, prima della sezione di cattura. Il syngas ottenuto non è destinato alla combustione, ma dovrà subire ancora molte trasformazioni, motivo per cui la sua composizione non è ancora molto significativa. Il syngas così ottenuto subisce un primo raffreddamento, ad opera di

acqua refrigerante, fino alla temperatura di 700 °C, viene inviato al separatore, che simula il deposito delle ceneri pesanti nella parte inferiore del reattore. In questa fase viene separata soprattutto la sabbia silicea utilizzata per mantenere il letto fluido, insieme a piccole quantità di carbonio e zolfo incombusti, che si separano in quanto solidi. La seconda refrigerazione porta il syngas a 400 °C, temperatura alla quale solitamente si effettua il primo shift. L'acqua di refrigerazione, in entrambi gli scambiatori, arriva in condizioni ambiente, in quantità rispettivamente di 260 e 100 tonnellate l'ora, viene pompata a 60 bar, subisce negli scambiatori il passaggio di stato fino a ottenere vapore a una temperatura in entrambi i casi vicina ai 350 °C, tale vapore non contribuisce alla generazione elettrica ma sarà utilizzato in seguito nello scrubber.

Il bilancio energetico della sezione di gassificazione è riportato nella tabella seguente:

Flussi di energia	MJe/h	MJt/h
Pompa slurry	-4132	/
Compr1 O ₂	-61794	/
Refrigerazione O ₂	/	+ 57367
Compr2 O ₂	-48481	/
Pompa refr 1	-1925	/
Pompa refr 2	-740	/
Totale MW	-32,5	15,9

Tabella 9.5 – Bilancio energetico della sezione di gassificazione

Risulta una richiesta di energia elettrica dovuta a pompe e compressori e una disponibilità di calore dovuta all'interrefrigerazione dell'ossigeno. Il reattore di gassificazione non scambia con l'esterno in quanto specificatamente adiabatico, mentre il consumo della sezione ASU è contabilizzato a parte.

Scrubber e primo shift

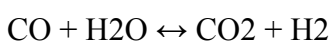
Lo scrubber è un sistema molto utilizzato negli impianti IGCC, ha la doppia funzione :

raffreddare e saturare il gas attraverso l'introduzione di acqua;

operare una depolverazione molto accurata.

L'acqua in eccesso e le impurità che essa trascina vengono rimosse per condensazione, il gas così ottenuto risulta in composizione più ricco di idrogeno e monossido di carbonio.

La reazione di CO-shift,



viene condotta in impianti di trattamento dei gas di sintesi al fine di aumentare la produzione di idrogeno e di convertire il monossido presente nella composizione del syngas in CO₂, per poi rimuoverla in modo adeguato attraverso il processo fisico Selexol. Come già spiegato nel capitolo 3, risulta conveniente operare lo shift in due passi, il primo a alta ed il secondo a bassa temperatura. La sezione di shift non è necessaria nel caso di assenza di cattura di CO₂, mentre ha un funzionamento simile nei casi di cattura di CO₂ pura e di co-cattura.

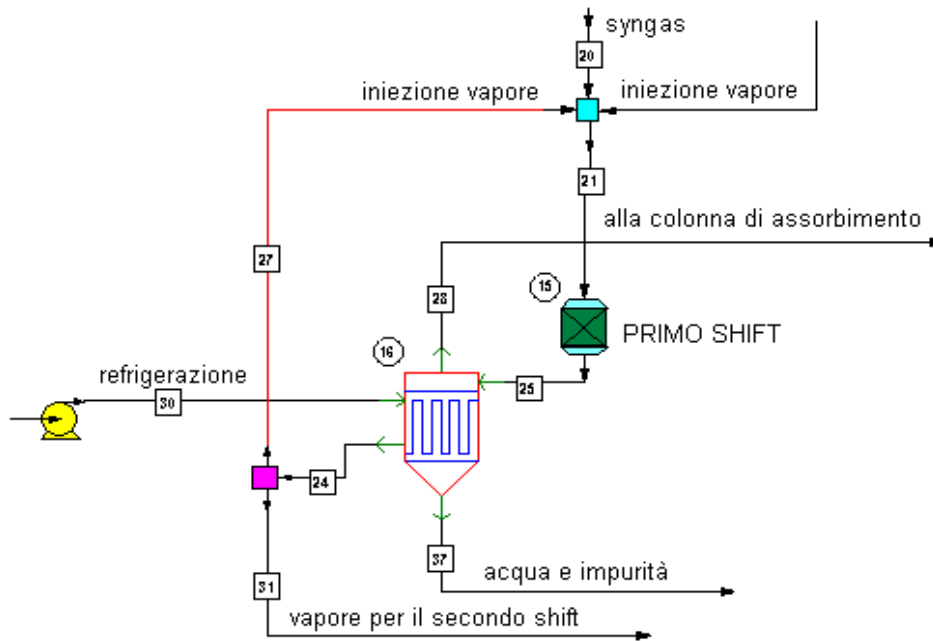


Figura 9.3 – Modello sezione scrubber + shift

L'analisi di sensibilità sul primo shift realizzata con ChemCAD conferma la teoria che si ha una resa maggiore alle basse temperature. In uscita dal reattore di Gibbs, impostato su isoterma, variando la temperatura a cui avviene la reazione, a parità di composizione del syngas in ingresso, più si va verso le alte temperature, più monossido risulta in uscita

Sensitivity Analysis Report

Run #	Temp shift C	heat duty MJ/h	idrogeno	vapore	monossido	anidride carbonica
0	220	-1.06044e+006	0.249918	0.539464	0.000737228	0.206133
1	240	-609718	0.249607	0.539775	0.00104801	0.205823
2	260	-547259	0.249205	0.540177	0.00145009	0.205421
3	280	-488764	0.248697	0.540684	0.00195748	0.204913
4	300	-432632	0.248071	0.54131	0.00258334	0.204288
5	320	-377906	0.247315	0.542067	0.00333926	0.203532
6	340	-323985	0.246417	0.542964	0.00423461	0.202636
7	360	-270697	0.245368	0.544014	0.00527601	0.201595
8	380	-217700	0.244158	0.545224	0.00646685	0.200404
9	400	-164835	0.242788	0.546593	0.00780731	0.199063
10	420	-111718	0.241283	0.548095	0.0092958	0.197574
11	440	-58548.5	0.239627	0.549744	0.0109252	0.195943

Tabella 9.6 – Analisi di sensibilità del primo shift in base alla temperatura fissata

La scelta di operare il grosso della reazione di CO-shift ad alte temperature è legato a motivi di tipo economico (quantità di catalizzatore).

Nelle simulazioni dell'impianto IGCC il reattore che simula lo shift è impostato su isoterma a 420 °C; tra gli elementi solidi sono stati specificati il carbonio, lo zolfo e il diossido di silicio; tra gli inerti, oltre agli elementi appena elencati, tutti gli elementi della lista componenti che non intervengono nella reazione di shift, allo scopo di evitare reazioni parassite da parte del software che non avvengono nella realtà.

Come mostrato nella figura 7.3 il syngas a 400 °C dalla sezione di gassificazione viene mescolato con il vapore ad alta temperatura prodotto sia in precedenza che durante la condensazione successiva, in questo modo lo shift lavora in eccesso di acqua e la reazione risulta più efficace. In uscita dallo shift la corrente a 420 °C viene raffreddata tramite acqua, dando luogo a una corrente fredda a 60 bar destinata alla colonna di cattura, e una portata di condensato che trascina tutte le impurità formate. Una parte del vapore formato da questo scambio torna indietro, un'altra va verso il secondo shift, dove assume la stessa funzione.

Stream Name	syngas	syngas + vapore		out shift		alla colonna		condensato	al 2° shift
Temp C	400	337,4361		420		50		50	289,6765
Pres bar	60	60		60		60		60	60
Total kg/h	576726	1216726		1216937		600046		616891	555000
Flowrates in kg/h			% mol		% mol		% mol		
Hydrogen	12532,3	12532,3	0,099	30469,8	0,241	30469,8	0,533	0	0
Nitrogen	3529,9	3529,9	0,002	3547,4	0,002	3547,4	0,004	0	0
Water	138533,4	778534,0	0,690	618206,0	0,548	1319,0	0,003	616887,0	555000
Methane	16,8	16,8	0,000	16,8	0,000	16,8	0,000	0,0	0
Carbon Monoxide	265736,1	265736,2	0,152	16315,0	0,009	16315,0	0,021	0,0	0
Carbon Dioxide	152624,5	152624,6	0,055	544521,0	0,198	544521,0	0,436	0,0	0
Hydrogen Sulfide	3212,8	3212,8	0,002	3212,8	0,002	3212,8	0,003	0,0	0
Carbonyl Sulfide	408,0	408,0	0,000	408,0	0,000	408,0	0,000	0	0
HydrogenChloride	127,6	127,6	0,000	218,9	0,000	218,9	0,000	0	0

Tabella 9.6 – Risultati simulazione scrubber e shift

L'efficacia dello shift si vede confrontando le quantità, sia in massa che in frazione molare, dei composti interessati alla reazione. Il monossido di carbonio risulta ossidato in anidride carbonica per il 93,8% , passando dal 15,2 allo 0,9% in moli, l'anidride carbonica risulta più che triplicata, l'idrogeno passa dal 9,9 al 24,1%. Il successivo raffreddamento porta alla separazione di quasi tutta l'acqua contenuta in precedenza, aumentando la concentrazione dell'idrogeno fino al 53,3%, in queste condizioni in gas arriva alla sezione di cattura.

Per quanto riguarda il bilancio energetico, questa sezione presenta una pompa, con una potenza richiesta di circa 1,7 MWe e una disponibilità di calore nel reattore di shift di 30,6 MWt a 420°C.

Nel caso "0 cattura il vapore ottenuto attraverso il calore di condensazione viene espanso da 60 a 6 bar, con un lavoro utile di 10.794 MJ ogni ora (~ 3 MW), e poi mandato alla turbina di bassa pressione.

Prima colonna di cattura (Selexol)

La prima sezione di cattura mette a contatto il gas con il solvente, allo scopo di rimuovere la maggior parte dell'H₂S presente nella corrente, mentre la seconda è adibita alla separazione di una certa percentuale di CO₂, motivo per cui nella seconda colonna le portate di solvente sono molto maggiori. Poiché il solvente reagisce con entrambi i composti, anche nella prima colonna ci sarà una certa quantità di CO₂ asportata, questa deve essere necessariamente reimpressa nel ciclo.

Nel caso di assenza si cattura (schema 1), in uscita dalla prima (e unica) colonna si ottiene dalla parte superiore il syngas già pronto per essere mandato in camera di combustione, dalla parte inferiore una soluzione contenente il solvente e le sostanze rimosse; riducendo bruscamente la pressione si possono separare la parte liquida del solvente, rimandato alla colonna, e la parte

gassosa inviata alla sezione Claus. Nel caso di cattura CO₂ pura (schema 2) si ha lo stesso percorso appena descritto per la soluzione uscente dalla parte bassa della colonna, mentre il syngas prodotto viene mandato al secondo shift. Infine nel caso di co-cattura (schema 3), il syngas è destinato al secondo shift, mentre nella parte bassa, dopo la separazione a bassa pressione, la parte gassosa viene mandata alla prima colonna per essere ri-trattata, mentre il solvente recuperato viene mandato alla seconda colonna.

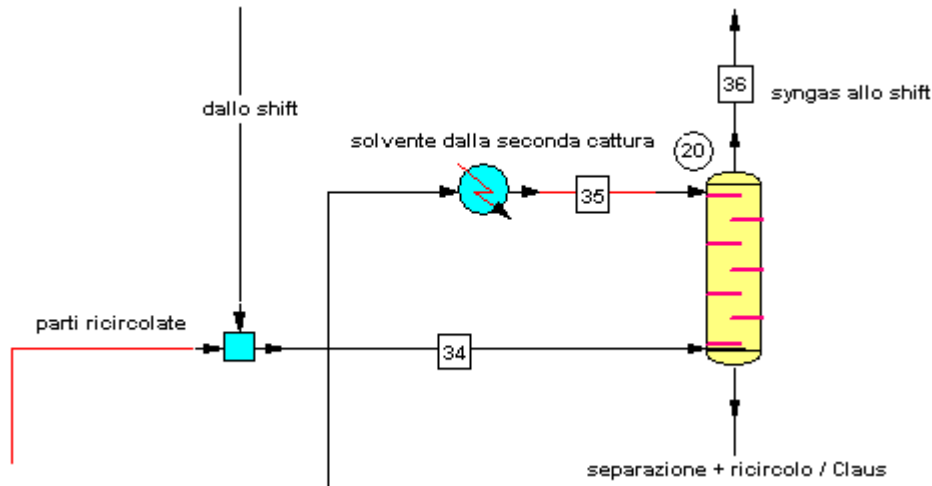


Figura 9.4 – Modello prima sezione di cattura

Stream Name	dallo shift	dal ricircolo	mix		solvente dalla 2°		syngas		solvente rich	
Temp C	50	40	36,0		40		45,5		44,6	
Pres bar	60	60	60		60		60		60	
Total kg/h	600046	3360426	3960473		9090788		3325104		9726131	
Flowrate/ mol comp	kg/h	kg/h	kg/h	% mol	kg/h	% mol	kg/h	% mol	kg/h	% mol
Hydrogen	30470	1957	32427	0,15054	931	0,00666	32404	0,17623	955	0,00557
Nitrogen	3547	524	4072	0,00136	223	0,00012	4053	0,00159	242	0,0001
Water	1319	34954	36273	0,01884	1853	0,00148	1138	0,00069	36988	0,02415
Carbon Monoxide	16315	1332	17647	0,0059	372	0,00019	16988	0,00665	1031	0,00043
Carbon Dioxide	544521	3316180	3860697	0,82093	1530000	0,50097	3267350	0,8139	2123330	0,56736
Hydrogen Sulfide	3213	1483	4697	0,00129	243	0,0001	379	0,00012	4561	0,00157
Carbonyl Sulfide	408	193	601	9,4E-05	233	5,6E-05	149	2,7E-05	685	0,00013
HydrogenChloride	219	3790	4013	0,00103	1317	0,00052	2583	0,00078	2752	0,00089
Tetraglyme	0	6	6	0	7553544	0,48969	37	2E-06	7553507	0,39961

Tabella 9.7 – Risultati simulazione prima cattura per impianto 90% cattura CO₂ – schema 2

I dati della tabella 7.7 si riferiscono allo schema 2, impianto "90%". La quantità di CO₂ proveniente dalla gassificazione si unisce alla CO₂ proveniente dal ricircolo, quest'ultima ne costituisce l'85% del totale entrante nella parte bassa della colonna. Per l'idrogeno solforato invece la parte proveniente dalla gassificazione è maggiore di quella intrappolata nel ciclo, a causa dell'azione della sezione Claus, che costituisce una valvola di uscita per lo zolfo. Anche il solvente, proveniente dal fondo della seconda colonna, trascina con sé una grande quantità di CO₂ e altri inquinanti. Confrontando il gas in ingresso alla sezione con quello uscente si può calcolare un'efficienza di rimozione dell'H₂S dell'88%; in termini assoluti la quantità di H₂S risulterebbe ancora eccessiva, la successiva cattura di CO₂, trascinando anche una discreta quantità di idrogeno solforato, porta i valori di emissione al di sotto dei limiti normativi.

Il processo Selexol è un sistema di trattamento a freddo, con temperatura caratteristica pari a 40 °C; nelle simulazioni, quindi, il valore della temperatura è vincolato per motivi tecnologici. Per quanto riguarda la pressione non esiste un valore univoco, in letteratura si trovano esempi in cui la pressione oscilla tra i 30 e i 60 bar; attraverso un'analisi di sensibilità si può vedere come la pressione influenza il caso di studio:

Sensitivity Analysis Report

Run #	press bar	CO2 top	H2S top	H2S top kg/h	CO2 bottom	H2S bottom	solvente
0	30	0.821931	0.000145645	474.603	0.544348	0.0016255	0.42148
1	35	0.820724	0.000141482	457.712	0.548109	0.00161782	0.417907
2	40	0.819486	0.000137443	441.379	0.551851	0.0016099	0.414353
3	45	0.8182	0.000133485	425.424	0.555614	0.00160167	0.410778
4	50	0.816847	0.000129567	409.67	0.559446	0.00159301	0.407136
5	55	0.815418	0.00012569	394.117	0.563359	0.00158388	0.403417
6	60	0.813906	0.000121852	378.756	0.567354	0.00157426	0.399618

Tabella 9.8 – Influenza della pressione sulla colonna di cattura, impianto "90%" – schema 2

Mantenendo invariate le condizioni termodinamiche e chimiche in ingresso e facendo variare solo la pressione all'interno della colonna, si ottiene, come previsto, che un aumento della stessa comporta un miglioramento delle prestazioni di cattura. A 30 bar l'efficienza di cattura è dell'85%, l'H2S ha una concentrazione nel gas uscente pari a 145 ppm, contro i 121 ppm ottenuti a 60 bar. Anche per la CO2, si nota come la sua concentrazione all'uscita della colonna abbia variazioni contenute. Anche se i risultati porterebbero a scoraggiare l'aumento di pressione di lavoro dell'impianto, il fatto che l'alimentazione dell'impianto sia a slurry (liquido) rende questa soluzione conveniente, in quanto si possono raggiungere pressioni elevate tramite pompe con un dispendio energetico molto basso.

Nella tabella 7.9 si riporta un riassunto per la colonna di cattura H2S in tutti gli impianti studiati. In tutti i casi è stata simulata una colonna a 10 piatti, operante a temperatura prossima a 40 °C e 60 bar di pressione.

1° cattura	str.unit	0 cattura	70% *	75% *	80% *	80%	85% *	90%
portata solvente	kg/h	6.002.780	7.552.077	12.073.880	14.601.850	6.798.710	20.476.700	7.553.544
CO2 top	% mol	0,23	0,297	0,196	0,159	0,796	0,123	0,814
H2S top	% mol	0,000157	0,00097	0,000788	0,000591	0,000127	0,000464	0,000121
H2S top	kg/h	103	823	601	443	359	348	379
solvente bottom	% mol	0,402	0,637	0,701	0,732	0,407	0,78	0,399
CO2 bottom	% mol	0,243	0,339	0,275	0,243	0,557	0,194	0,567
H2S bottom	% mol	0,0023	0,0031	0,0026	0,002	0,0015	0,0016	0,00157

Tabella 9.9 – Tabella riassuntiva della prima cattura per tutti gli impianti IGCC studiati

I valori ottenuti caso per caso sono molto diversi tra loro. La portata di solvente va dalle 6.000 ton/h in assenza di cattura a 20.000 ton/h dell'85% di co-cattura. Nel primo caso, anche se non si cattura CO2, la portata risulta comunque elevata in quanto non c'è una seconda colonna, quindi l'H2S deve risultare già entro i limiti. Si nota inoltre che nel caso di co-cattura la portata risulta essere molto maggiore, questo perché, mancando la sezione Claus, l'inquinante separato viene ricircolato, accumulandosi nel ciclo.

Anche la quantità di CO₂ nel gas uscente dalla colonna risulta variabile, nei casi di cattura semplice rappresenta circa l'80% della composizione, nel caso di co-cattura è invece l'idrogeno a prevalere, questo è dovuto alla diversa configurazione degli impianti.

Il bilancio energetico della sezione di cattura verrà descritto dopo aver considerato anche la seconda colonna di cattura.

Sezione Claus

Come descritto nel paragrafo 3.3.1. la sezione Claus è composta da uno stadio termico iniziale seguito da più stadi catalitici interrefrigerati. Nello stadio termico deve essere ossidato almeno un terzo dell'H₂S presente nella corrente entrante formando SO₂. Tale reazione necessita di ossigeno e di alte temperature, ottenute bruciando metano immesso direttamente nella corrente.

Dalla prima colonna di cattura si procede con un doppio flash (figura 7.5), per ottenere una portata in ingresso alla sezione Claus il più possibile concentrata in H₂S. Dalla seconda separazione, a 1 bar e 50 °C si separa una grande quantità di solvente da inviare alla seconda colonna di cattura. Il gas entrante nella sezione viene diviso in due correnti, un terzo della portata va verso lo stadio termico (necessita infatti di un terzo dell'H₂S totale), mentre i due terzi procedono senza trasformazioni fino al rimescolamento. Nello stadio termico c'è l'immissione in corrente di ossigeno e metano, il mix ottenuto viene inviato al reattore di Gibbs. Questo è impostato su adiabatico, sono assenti elementi in fase solida e come inerte è stato specificato solo il solvente, infatti nella reazione è presente sia la combustione del metano, sia la trasformazione dell'H₂S in SO₂. Dopo il mescolamento la corrente gassosa si trova a temperatura elevata (> 1000 °C) e contiene sia zolfo ossidato

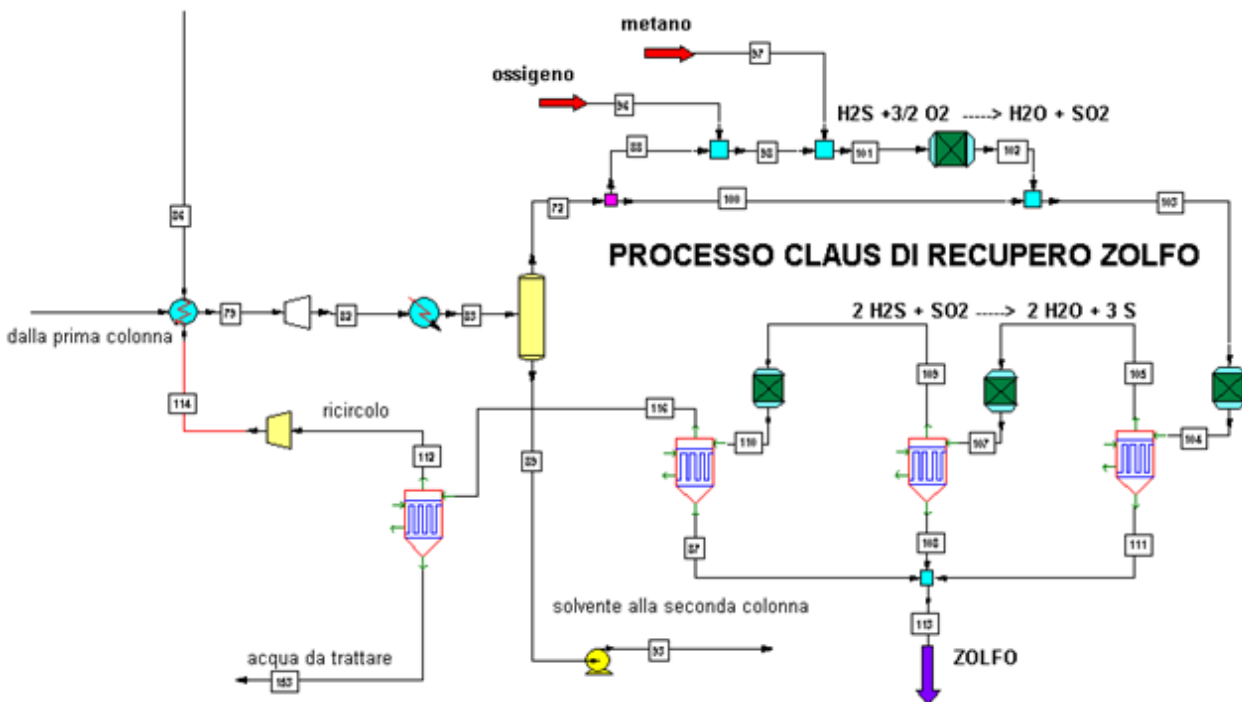


Figura 9.4 – Modello sezione Claus, impianto con cattura CO₂ (schema 2)

che ridotto, in particolare deve risultare che le moli di H₂S siano all'incirca doppie di SO₂, in modo da avere la massima efficacia dalla reazione seguente ($2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$).

Tale reazione viene eseguita per gradi in stadi catalitici successivi operanti in modo isoterma a temperature stabilite, intervallati da raffreddamenti necessari a separare lo zolfo.

I 3 reattori di Gibbs in serie sono tutti impostati su isoterma, rispettivamente a 280 , 210 e 190 °C, deve essere specificato lo zolfo tra gli elementi solidi, mentre l'unico inerte rimane il solvente. Dalle simulazioni risulta che il primo reattore rende disponibile energia termica, mentre i due successivi la richiedono (tabella 7.11). I tre condensatori sono impostati alle temperature di 160, 160 e 140 °C, tutti prevedono quindi una dissipazione di energia termica, a una temperatura media abbastanza elevata (da 210 a 170°C)

Infine, in uscita dalla sezione, un ultimo raffreddamento fino a 35 °C permette di separare una grande quantità di acqua e impurità, la restante parte viene compressa e ricircolata verso la prima colonna.

Nei modelli ChemCAD la sezione Claus non compare nello schema 3, in cui lo zolfo non viene separato ma catturato nella sua forma ridotta insieme all'anidride carbonica. Si rende necessario negli schemi 1 e 2 in quanto le emissioni dei composti dello zolfo sono soggetti a normativa in quanto inquinanti, sia nel caso di cattura CO₂ che in assenza di essa.

Dalle simulazioni risulta che la quantità di zolfo prodotto, e quindi l'efficienza della sezione, è molto sensibile alle portate di ossigeno e metano. L'efficienza aumenta in generale all'aumentare delle due quantità, ma per l'ossigeno esiste un limite superiore, dato

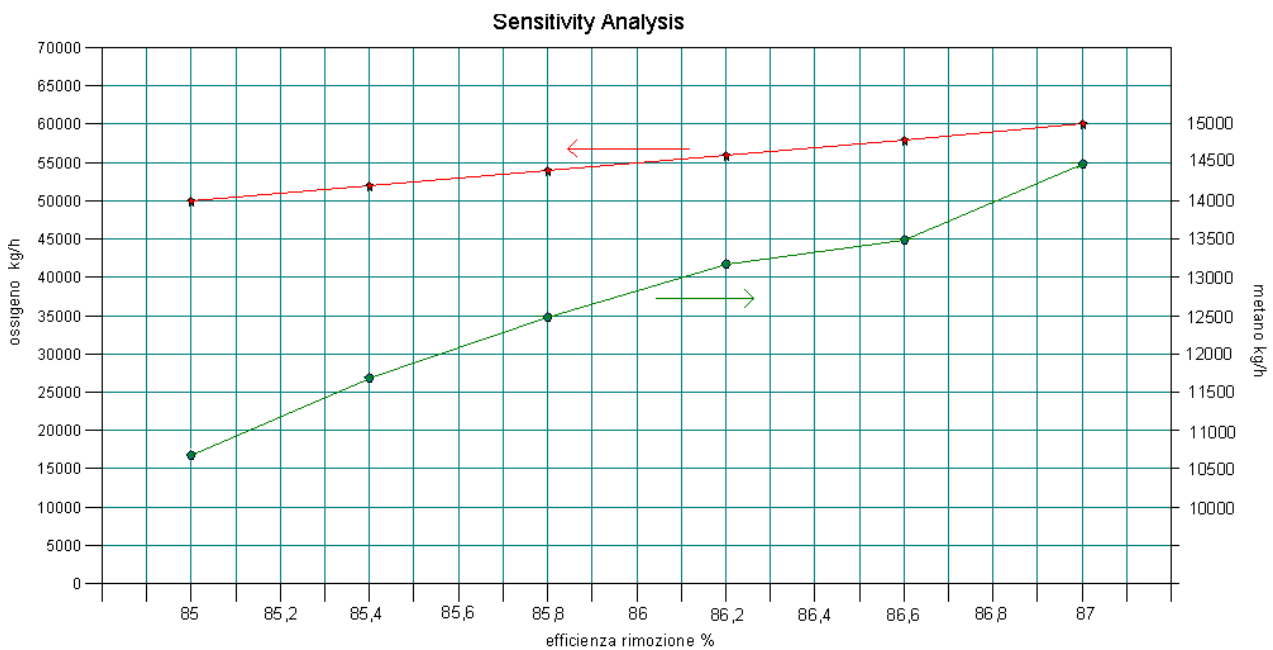


Figura 9.5 – Influenza della quantità di ossigeno e metano sul funzionamento della sezione

dalla quantità di SO₂ prodotta, se questa è eccessiva prevale sull'H₂S risultando in uscita dalla sezione Claus, cosa indesiderata nel funzionamento dell'intero impianto.

Vengono quindi riportati i dati relativi alla sezione Claus dell'impianto 90% di cattura CO₂, ogni flusso è riportato nell'unità di misura considerata più significativa. I dati più importanti sono indicati in grassetto, e riguardano la quantità di H₂S in ingresso e uscita dalla sezione, la quantità di zolfo prodotta nei tre stadi di separazione e le moli di SO₂ e H₂S nella miscela ottenuta dopo il rimescolamento dei due flussi dopo lo stadio termico.

Stream Name	in Claus	2/3 flusso	1/3 + O ₂ + CH ₄	out comb	mix in 1° stadio	zolfo 1	in 2° stadio	zolfo 2	in 3° stadio	zolfo 3	out 3° stadio	condensato	out Claus
Temp °C	50	50	45,7	1146,6	509,1	160	160	160	160	140	140	35	35
Total kg/h	1366810,7	915764,0	522548,0	522616,0	1438378,7	2604,2	1435965,6	363,2	1435777,4	285,9	1435665,3	34960,6	1400704,8
Stream units	kg/h	% mol	kg/h	kg/h	kmol/h	kg/h	% mol	kg/h	% mol	kg/h	% mol	kg/h	kg/h
Hydrogen	49,3	0,000758	16,3	3,3	18,0	0	0,000036	0	0,00008	0	0,00005	0	3,5
Nitrogen	27,4	0,00003	9,0	12,8	1,1	0	0,000042	0	0,000052	0	0,000062	0	60,4
Sulphur	0	0	0	0	0	2604,2	0	363,2	0	285,9	0	0	0
Oxygen	0	0	57500,0	0,3	0,0105	0	0	0	0	0	0	0	0
Water	35000,8	0,060231	11550,3	43731,4	3729,2	0	0,108484	0	0,108686	0	0,108898	34896,2	33528,8
Methane	0,9	0,000002	14000,3	0	0,0385	0	0	0	0	0	0	0	0,048
Carbon Monoxide	115,9	0,000128	38,2	476,4	19,8	0	0,000005	0	0,000003	0	0,000001	0	1,3
Carbon Dioxide	1325625,3	0,933775	437456,4	475330,0	30981,6	0	0,888979	0	0,888989	0	0,888994	4,7	1364613,8
Hydrogen Sulfide	3520,4	0,003203	1161,7	0,0003	69,2	0	0,000918	0	0,000623	0	0,00039	0,004	463,9
Carbonyl Sulfide	551,8	0,000285	182,1	0,0003	6,2	0	0,000012	0	0,000003	0	0,000001	0	3,0
Sulfur Dioxide	0,5	0	0,2	2409,3	37,6	0	0	0	0	0	0	0	0
HydrogenChloride	1858,1	0,00158	613,2	632,6	51,5	0	0,001516	0	0,001556	0	0,001596	0,0091	2029,4
Tetraglyme	60,3	0,000008	19,9	19,9	0,3	0	0,000008	0	0,000008	0	0,000008	59,7	0,6

Tabella 9.10 – Flussi caratteristici della sezione Claus, impianto 90% cattura, schema 2

Il bilancio energetico della sezione risulta essere abbastanza complesso, in quanto c'è ossigeno proveniente dalla sezione ASU, combustibile bruciato, zolfo puro in uscita che ha anch'esso valenza economica, oltre a energia elettrica e termica. Per semplicità l'ossigeno viene contabilizzato nell'ASU, il metano nel calcolo del rendimento finale e lo zolfo nelle

Bilancio sezione Claus	Str.unit	0 cattura	80%	90%
Metano in	kg/h	4000	13000	14000
Ossigeno in	kg/h	30000	54500	57500
Turbina	MWe	+41,3	+55,5	+62,6
Compressore	MWe	-93,5	-120,4	-135,6
Pompa	MWe	-13,1	-14,3	-15,8
Totale	MWe	-65,3	-79,2	-88,8
Reattore 1° stadio	MWt	+70,7	+107,3	+107,4
Condensatore 1° stadio	MWt	+26,7	+45,1	+50,6
Reattore 2° stadio	MWt	-10,4	-18	-20,2
Condensatore 2° stadio	MWt	+10,9	+18,4	+20,6
Reattore 3° stadio	MWt	-6,3	-10,6	-11,8
Condensatore 3° stadio	MWt	+10,7	+18,1	+20,3
Condensatore finale	MWt	+28,9	+57,8	+63,6
Efficienza rimozione	%	91,9	83,5	86,8
Zolfo	kg/h	3134	2622	3253

Tabella 9.11 – Tabella riassuntiva della sezione Claus per gli impianti in cui è presente

considerazioni economiche. Per quanto riguarda la potenza elettrica il saldo risulta negativo, con una richiesta abbastanza elevata in tutti e 3 i casi studiati. Per l'energia termica non si può fare una somma algebrica in quanto il calore è disponibile a differenti temperature, in generale però i flussi

di calore disponibili sono quelli maggiori e sono anche alle temperature più alte, per cui si può dire che la sezione Claus può fornire potenza termica.

Secondo shift

Il primo shift esegue il grosso della trasformazione di CO-shift ad alta temperatura, al secondo spetta di compito di convertire il rimanente monossido di carbonio, più difficile da eseguire in quanto la sua concentrazione è bassa; per superare questo ostacolo la reazione avviene a temperatura più bassa, sfruttando il miglioramento di efficienza (figura 3.13).

In uscita dalla prima colonna di cattura, il gas contiene una quantità di CO inferiore all'1% in moli e una quantità di acqua ancora più bassa (tabella 7.12); per far avvenire correttamente la reazione di CO-shift si inietta nella corrente una grande quantità di vapore (555 ton/h a circa 290 °C) generata nelle sezioni precedenti, generando l'eccesso di H₂O che favorisce la trasformazione.

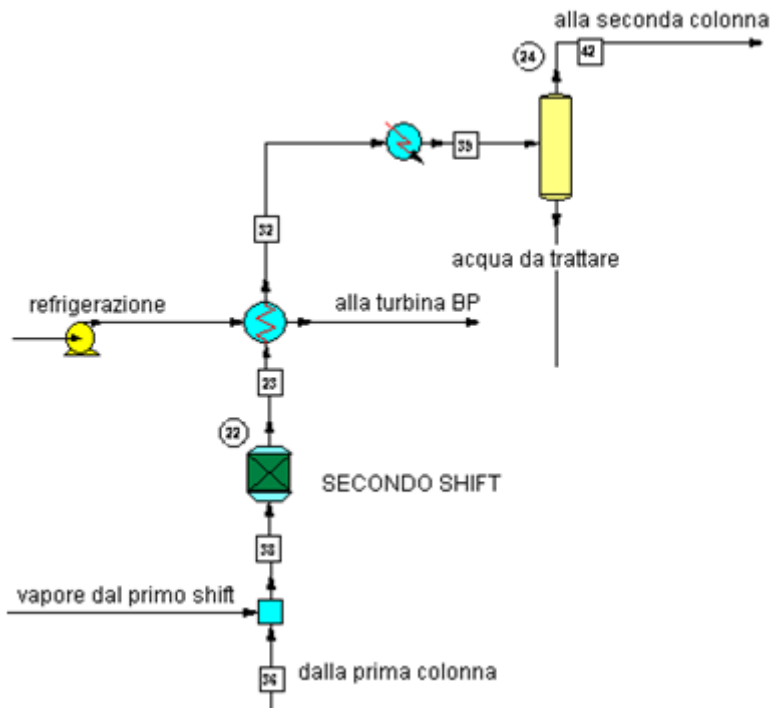


Figura 9.6 – Modello sezione del secondo shift - schema 2

Il reattore di Gibbs che simula lo shift è impostato su isoterma, la temperatura fissata è di 235°C per gli impianti di co-cattura mentre 210°C per gli impianti in cattura semplice. Il motivo della differenza sta nella diversa composizione del gas entrante (in termini di quantità di monossido di carbonio sul totale). Nel reattore non sono previsti elementi solidi, mentre sono impostati come inerti il solvente e tutti i composti dello zolfo. In uscita dallo shift si notano percentuali in moli leggermente diverse dall'ingresso, con variazioni inferiori al punto percentuale; come atteso si riscontra un aumento dell'idrogeno e dell'anidride carbonica e una diminuzione di acqua e monossido.

In uscita dallo shift la corrente gassosa viene raffreddata da 210/235 °C a 40 °C, con la produzione di vapore pari a 450 ton/h a 6 bar e 195 °C destinato a espandere nella turbina di bassa pressione. Il

vapore immesso in precedenza deve essere separato attraverso un flash, che rimuove il condensato ottenuto dal raffreddamento (data la presenza non trascurabile di altri elementi oltre all'acqua, il condensato viene inviato al trattamento. La parte gassosa è composta da oltre l'80% di CO₂ e viene inviata alla seconda colonna, in cui avviene la sua separazione.

Stream Name	dalla 1° colonna	vapore	in 2° shift	out 2° shift	in flash	alla 2° colonna	condensato
Temp C	45,5469	289,6765	173,8784	210	40	40	40
Pres bar	60	60	60	60	60	60	60
Total kg/h	3325177	555000	3880104	3880819,3	3880819	3323371,7	557448,0
Stream unit	mol %	kg/h	mol %	mol %	mol %	kg/h	kg/h
Hydrogen	0,176224	0	0,131735	0,134428	33066,9	33059,2	7,7
Nitrogen	0,001586	0	0,001186	0,001196	4087,6	4080,1	7,5
Water	0,000692	555000	0,25299	0,250266	550167,0	2605,7	547561,1
Methane	0,000015	0	0,000011	0,000011	22,3	22,3	0,0249
Carbon Monoxide	0,006649	0	0,00497	0,002034	6951,6	6944,3	7,3
Carbon Dioxide	0,813906	0	0,608414	0,611292	3282904,5	3273086,5	9817,8
Hydrogen Sulfide	0,000122	0	0,000091	0,000091	378,6	376,7	2,0
Carbonyl Sulfide	0,000027	0	0,00002	0,00006	442,7	440,0	2,8
HydrogenChloride	0,000776	0	0,000581	0,000621	2761,3	2756,6	4,7
Tetraglyme	0,000002	0	0,000001	0,000001	36,8	0,1448	36,7

Tabella 9.12 – Flussi interni alla sezione del secondo shift, impianto 90%, schema 2

Il bilancio energetico della sezione è composto da una richiesta di energia elettrica di modesta entità dovuta alla pompa dell'acqua refrigerante e uguale per i casi, mentre l'energia termica è fortemente variabile caso per caso. In particolare il reattore di shift può

Bilancio energetico		70% *	75% *	80% *	80%	85% *	90%
Pompa refrigerazione	kWe	78	78	78	78	78	78
T shift	°C	235	235	235	210	235	210
Reattore di shift	MWt	- 41,5	+14,4	+ 14,8	-162	- 14,3	-181,3
Raffreddamento finale	MWt	+ 103,3	+ 86,3	+ 76,2	+ 239,8	+ 75,7	+ 260,5

Tabella 9.13 – Tabella riassuntiva del secondo shift per gli impianti con cattura e co-cattura

cedere o richiedere calore nei casi di co-cattura, mentre nei casi di cattura semplice la potenza termica richiesta è molto alta. Di solito questo fabbisogno viene colmato attraverso un trasferimento di energia termica dalla prima sezione di shift, in cui il calore è sempre disponibile a alta temperatura (> 400 °C). Non si può, invece, recuperare calore dall'ultimo scambiatore, in quanto la grande potenza termica disponibile è dovuta all'entità dei fumi trattati, mentre la temperatura media risulta bassa (< 100°C).

Seconda colonna, cattura CO₂

La corrente proveniente dallo shift, carica di CO₂, incontra in controcorrente la miscela di solvente (98,7% in moli dalla tabella 7.14) in una colonna modellata con 10 piatti a 60 bar. La miscela è composta dal solvente rigenerato e, negli impianti in cui è presente, da quello recuperato a monte della sezione Claus. A questo flusso va unito il reintegro di solvente, costituito da portate di modesta entità (30 – 100 kg/h) rispetto alle migliaia di tonnellate circolanti. Il reintegro è dovuto al fatto che nei componenti in cui viene condensata e separata l'acqua è sempre disciolta una piccola quantità di solvente, che va necessariamente reintrodotta per far tornare i bilanci di massa e quindi

la convergenza del foglio di calcolo. La miscela viene raffreddata di qualche grado (da 44°C circa a 34°C) a spese di acqua refrigerante, e introdotta nella parte superiore della colonna.

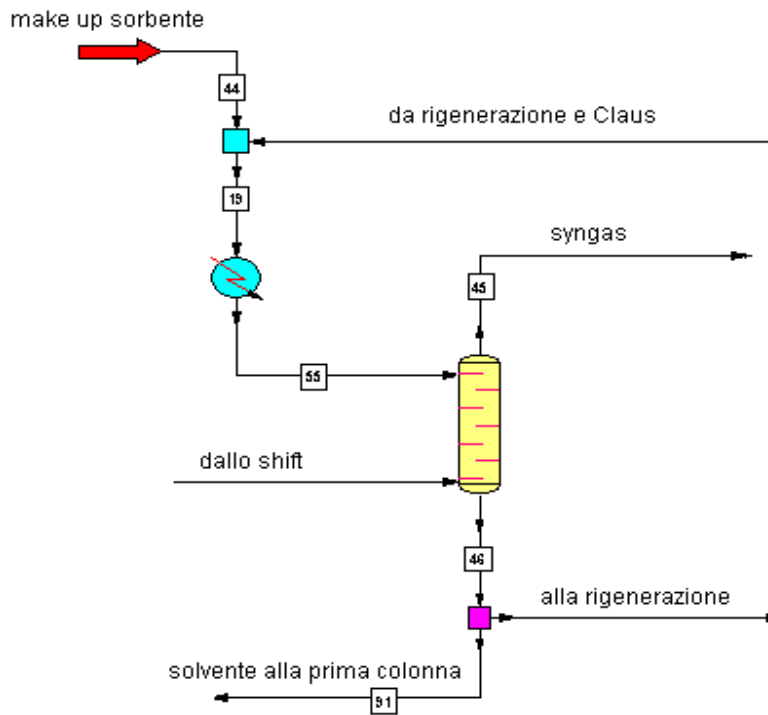


Figura 9.7 – Modello di cattura CO2 per impianto 90% cattura CO2 – schema 2

In uscita dalla colonna si ottiene il syngas destinato alla camera di combustione e solvente legato alla CO2; quest'ultima viene infine divisa in due correnti : il 53% in massa va verso la sezione di rigenerazione, la restante parte forma il solvente della prima colonna di cattura.

Anche in questo caso, attraverso lo studio di sensibilità, è stata valutata l'influenza della pressione e della quantità di solvente sulla CO2 catturata (i valori di anidride carbonica in tabella si riferiscono alla quantità presente nel syngas prodotto). Entrambi i parametri sono causa di forti variazioni; considerando che nel caso in esame (impianto 90%) la portata di CO2 che entra complessivamente nella colonna è di 3309 ton/h, l'efficienza di rimozione vale 95,8% a 30 bar e 98,3% a 60 bar, per quanto riguarda il solvente si passa dal 99,7% con 17 ton/h all' 80,4% con 13 ton/h.

Sensitivity Analysis Report

Run #	pressione bar	anidride carbonica kg/h	Run #	solvente kg/h	anidride carbonica kg/h
0	30	139810	0	1.3e+007	647953
1	35	126300	1	1.36667e+007	519588
2	40	112450	2	1.43333e+007	391698
3	45	98285.6	3	1.5e+007	264359
4	50	83760.6	4	1.56667e+007	137795
5	55	68895.1	5	1.63333e+007	13629.6
6	60	53682.1	6	1.7e+007	7818.86

Tabella 9.14 – Influenza della pressione e del solvente sulla cattura di CO2

Si riportano quindi i risultati della simulazione, sempre per l'impianto 90% cattura. In particolare si nota il passaggio di concentrazione di CO₂ dall' 81,3 al 7,1%; il syngas risulta composto, oltre che dall'anidride carbonica, per il 90,7% da idrogeno, l'1,3% da CO

Stream Name	in colonna	solvente		syngas alla c.c		alla rigenerazione	alla 1° colonna
Temp C	40,0	44,5	34,0	35,1		55,1	55,1
Pres bar	60	60	60	60		60	60
Total kg/h	3323372	16113482,5	16113482	94736		10251313	9090788
Stream Units	% mol	kg/h	% mol	kg/h	% mol	kg/h	kg/h
Hydrogen	0,179422	0,0248	0	31077,7	0,907078	1050,2	931,3
Nitrogen	0,001593	0,0325	0	3605,0	0,007571	251,8	223,3
Water	0,001582	1503,8	0,00114	167,2	0,000546	2089,4	1852,9
Methane	0,000015	0,0036	0	15,8	0,000058	3,4	3,1
Carbon Monoxide	0,002712	0,1336	0	6153,4	0,012925	419,2	371,8
Carbon Dioxide	0,813647	35913,3	0,011142	53681,0	0,071765	1725319,0	1529999,9
Hydrogen Sulfide	0,000121	155,9	0,000062	14,8	0,000025	274,4	243,4
Carbonyl Sulfide	0,000008	60,5	0,000014	3,9	0,000004	263,2	233,4
HydrogenChloride	0,000827	62,0	0,000023	16,7	0,000027	1485,0	1316,9
Tetraglyme	0	16071380	0,987177	0,2	0	8517826,1	7553544

Tabella 9.14 – Risultati simulazione prima cattura per impianto 90% cattura CO₂ – schema 2

altri composti tutti sotto l'1%. Il monossido rimasto subisce l'ulteriore ossidazione in camera di combustione, per cui la quantità di CO₂ uscente da questa sezione non risulta significativa a livello globale di impianto.

Le composizioni dei syngas in uscita dalla seconda colonna per tutti gli impianti studiati è riportata nella sezione di potenza (tabella 7.18)

Rigenerazione del solvente e separazione della CO₂

Le due colonne di cattura non prevedono scambi di calore o lavoro con l'esterno; tutta la penalizzazione della sezione di cattura CO₂ sul rendimento di impianto è imputabile alla rigenerazione del solvente ed alla compressione della CO₂ destinata allo stoccaggio (in tutti i 7 casi di studio la pressione finale è fissata a 110 bar, così come era stato fatto nella decarbonatazione dell'impianto supercritico).

La rigenerazione del solvente avviene attraverso una serie di decompressioni. Abbassando la pressione cambiano le condizioni di saturazione della soluzione e la CO₂ disciolta nel solvente risulta minore (legge di Henry), quindi fuoriesce dalla soluzione tornando allo stato gassoso. I salti di pressione sono 4, da 60 bar a 30, a 15, a 1,5 e infine a 0,5 bar, ogni salto è realizzato attraverso una turbina in modo da recuperare energia, e sono intervallati da flash in cui si ha la separazione tra i gas sfuggiti e la parte rimasta liquida.

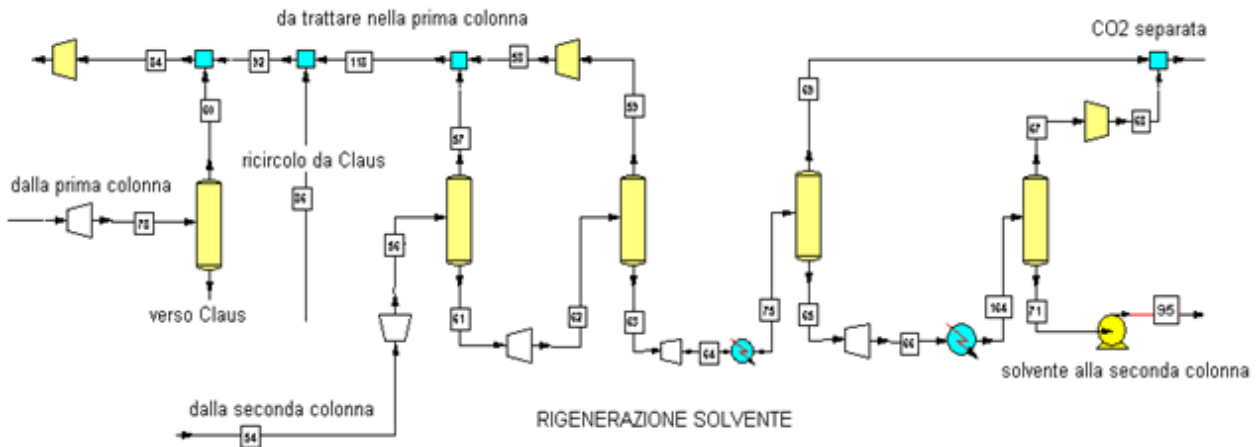


Figura 9.8 – Modello di rigenerazione del solvente per impianto 90% cattura CO2 – schema 2

Le composizioni dei gas separati e della miscela liquida sono riportati in tabella 7.15. I gas fuoriusciti nei primi 2 stadi di separazione risultano troppo carichi di inquinanti come H2S, CO e HCl per poter essere mandati al sequestro insieme alla CO2, per cui vengono ricompresi e mandati alla prima colonna di cattura. Già da terzo stadio la CO2 ha una purezza maggiore del 99%, mentre la restante parte è costituita essenzialmente da acqua. In termini assoluti entrano nella sezione oltre 1,7 milioni di chili l'ora di CO2, mentre ne rimangono nel solvente finale solo 14.783, per cui l'efficienza calcolata della sezione è di oltre il 99%. Anche il solvente, che occupa sempre la parte bassa del circuito di rigenerazione, esce dalla sezione con una purezza del 99% in moli, con una perdita di 10 kg/h in senso assoluto che vanno reintegrati. Il solvente viene compresso a 60 bar e mandato al secondo step di cattura.

Stream Name	in 1° stadio	gas out	in 2° stadio	gas out	in 3° stadio	gas out	in 4° stadio	gas out	solvente rigenerato	alla compressione		
Temp C	46,3	46,3	46,3	37,7	37,7 → 39	39	39	39	39	45,3		
Pres bar	30	30	30 → 15	15	15 → 1,5	1,5	1,5 → 0,5	0,5 → 1,5	0,5 → 60	1,5		
Total kg/h	10251313	653676	9597637	524957	9072680	507083	8565597	30464	8535132	537547		
Stream Unit	kg/h	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	% mol	kg/h	% mol	kg/h
Hydrogen	1050,2	0,03186	0,000512	0,002612	0,000018	0,00008	0	0,000003	0	0	0,000076	1,9
Nitrogen	251,8	0,000512	0,000018	0,000088	0,000001	0,000007	0	0,000001	0	0,0003	0,000006	2,1
Water	2089,4	0,001318	0,001522	0,002056	0,001397	0,004998	0,000339	0,008519	0,000192	133,8	0,005198	1147,7
Methane	3,4	0,00001	0,000001	0,000004	0	0,000001	0	0	0	0,0003	0,000001	0,2
Carbon Monoxide	419,2	0,000855	0,000029	0,000144	0,000002	0,000011	0	0,000001	0	0,0005	0,00001	3,4
Carbon Dioxide	1725319,1	0,964435	0,387952	0,989102	0,24549	0,993156	0,02601	0,993902	0,008684	14783,3	0,992926	535543,4
Hydrogen Sulfide	274,4	0,000109	0,000101	0,000148	0,00009	0,000324	0,000022	0,000546	0,000012	16,2	0,000337	140,7
Carbonyl Sulfide	263,2	0,000046	0,000059	0,000065	0,000057	0,000188	0,000019	0,000369	0,000012	28,6	0,000198	145,7
HydrogenChloride	1485,0	0,000853	0,000439	0,000979	0,000312	0,001233	0,000042	0,001454	0,000017	23,4	0,001246	556,6
Tetraglyme	8517826,1	0,000001	0,609094	0	0,752295	0,000002	0,973134	0,000005	0,99064	8517816,1	0,000002	5,4

Tabella 9.15 – Risultati simulazione rigenerazione solvente per impianto 90% cattura CO2 – schema 2

La corrente di CO2 esce dalla sezione a 1,5 bar e 45°C; per poter essere trasportata in modo efficiente e sequestrata deve raggiungere una pressione elevata (in letteratura i valori più ricorrenti sono 98, 100 o 110 bar). Scegliendo per sicurezza la soluzione più dispendiosa, si arriva alla pressione di 110 bar attraverso 3 stadi di compressione intervallati da refrigerazione e separazione del condensato, contenente una certa quantità di impurità.

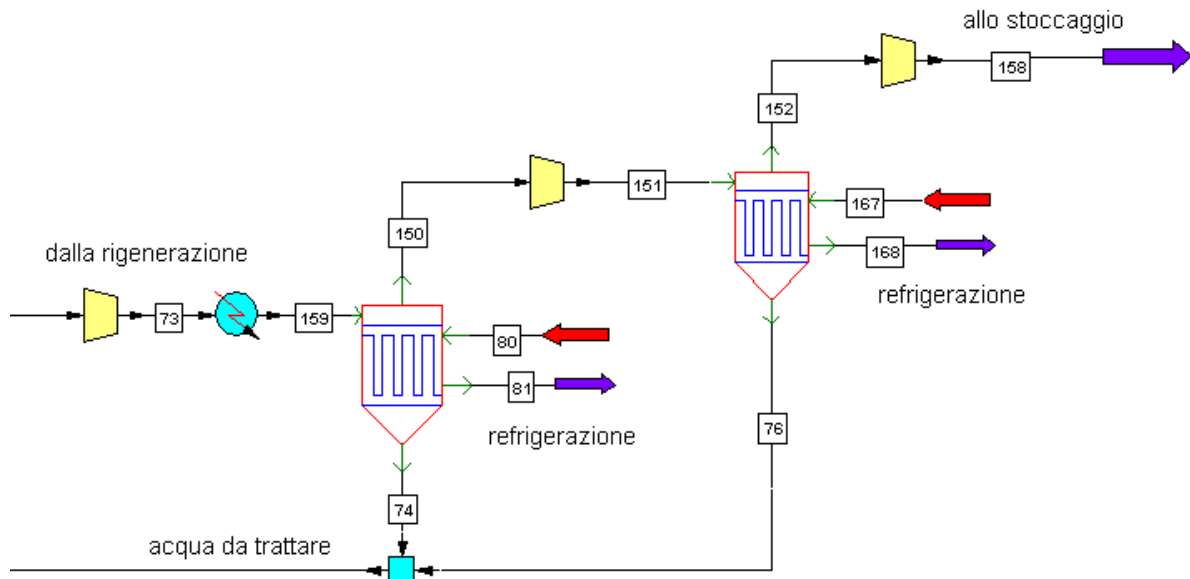


Figura 9.9 – Modello di compressione della CO2 per impianto 80% cattura CO2 – schema 2

Negli impianti di cattura semplice di anidride carbonica quest’ultima sezione non porta sostanziali variazioni alla composizione del gas, con la rimozione dell’acqua la purezza già alta della CO2 aumenta di qualche decimo. Risulta più interessante vedere di cosa è composta la miscela gassosa che va allo stoccaggio per un impianto che opera in co-cattura (tabella 7.16): dalla rigenerazione arriva un gas contenente il 95,6% di CO2, acqua e idrogeno solforato. L’acqua viene rimossa attraverso la condensazione, mentre l’H2S rimane in una percentuale vicina allo 0,8%. Nelle ultime due colonne della tabella si riporta il confronto diretto tra due impianti che catturano la stessa percentuale di CO2, ma nei due modi diversi. Per l’impianto in co-cattura nel gas finale sono presenti importanti quantità di H2S e COS (risultato atteso), inoltre si nota una certa presenza di elementi non ossidati sfuggiti dal syngas (idrogeno, monossido e metano), mentre per quanto riguarda l’ HCl ce n’è una quantità doppia nel caso di cattura semplice.

Stream Name	dalla rigen	condensato 1	gas out	condensato 2	allo stoccaggio (80% *)		allo stoccaggio (80%)	
Temp C	52,3 → 150	50	50	25	75,5		74,2	
Pres bar	1,5 → 17	27	17 → 60	60	60 → 110		60 → 110	
Total kg/h	463450	571,3	462879	1142,8	461736		480602	
Stream Unit	% mol	kg/h	% mol	kg/h	% mol	kg/h	% mol	kg/h
Hydrogen	0,0248	0,0004	0,024871	0,030	0,024992	543,0	0,000087	1,9
Nitrogen	0,001498	0,0006	0,001502	0,176	0,001509	455,6	0,000007	2,2
Water	0,007806	561,5	0,00495	825,9	0,000721	140,0	0,00072	141,8
Methane	0,000054	0	0,000054	0,002	0,000054	9,3	0,000001	0,2
Carbon Monoxide	0,000198	0,0001	0,000198	0,013	0,000199	60,1	0,00001	3,1
Carbon Dioxide	0,95643	4,9	0,959184	312,0	0,96325	456891	0,996819	479308
Hydrogen Sulfide	0,007811	0,0549	0,007833	3,5	0,007862	2887,5	0,000354	131,8
Carbonyl Sulfide	0,00076	0,016	0,000762	0,671	0,000765	495,2	0,000114	74,9
HydrogenChloride	0,000642	0,0034	0,000644	0,099	0,000647	254,2	0,001271	506,5
Tetraglyme	0,000002	4,8	0	0,431	0	0,014	0	0,9

Tabella 9.16 – Risultati simulazione compressione CO2 per impianto 80% co-cattura e 80% cattura (ultima colonna)

Il bilancio energetico della sezione di cattura può essere rivolto separatamente alla rigenerazione e alla compressione della CO2; infatti, mentre la seconda dipende solo dalla portata che si avvia allo stoccaggio, nella prima si vede la differenza tra gli impianti di co-cattura e quelli di cattura semplice. Nella rigenerazione, oltre agli stadi veri e propri in cui avviene la separazione, viene

contabilizzata tutta l'energia necessaria a riportare i gas in uscita alla pressione di lavoro del processo Selexol (60 bar). In assenza della sezione Claus (co-cattura) il ricircolo è costituito da una parte gassosa, rimandata alla prima colonna e una parte liquida, pompata alla seconda. Entrambe sono ottenute dopo il flash a 30 bar. Il saldo del ricircolo è negativo ma di bassa entità. Negli impianti di cattura semplice la parte liquida uscente dal flash entra nella sezione Claus, al suo posto deve essere ricircolata la parte gassosa uscente da Claus, anch'essa deve essere compressa da 30 a 60 bar.

Bilancio energetico MWe	70% *	75% *	80% *	80%	85% *	90%
- Rigenerazione						
Turbina ricircolo	8,4	12,8	15,3	10,3	21	11,7
Compressore ricircolo	-3,2	-3,2	-3,3	-39,1	-3,7	-44,8
Pompa ricircolo	-9,5	-14,7	-17,5	/	-23,8	/
Turbina 1° stadio	8,2	11,8	15,5	10,1	21,5	11,5
Turbina 2° stadio	4,4	6,3	8,2	6,3	11,4	7
Compressore 2° stadio	-0,7	-0,6	-0,6	-6,2	-0,7	-6,9
Turbina 3° stadio	10,6	12,5	13,4	13,1	15,8	14,6
Turbina 4° stadio	/	/	/	0,5	/	0,5
Compressore 4° stadio	-0,8	-0,6	-1,5	-0,7	-2	-0,8
Pompa solvente	-17,8	-25,7	-34,4	-15,9	-48,3	-17,8
Totale	-0,4	-1,4	-4,9	-21,6	-8,8	-25
- Compressione						
1° stadio	-25,2	-32,6	-30,2	-29,8	-32,8	-33,2
2° stadio	-11	-12	-12,9	-13	-14	-14,5
3° stadio	-2,8	-3,2	-3,5	-3,3	-3,9	-3,7
Totale	-39	-47,8	-46,6	-46,1	-50,7	-51,4
Complessivo	-39,4	-49,2	-51,5	-67,7	-59,5	-76,4

Tabella 9.17 – Penalizzazione energetica dovuta alla sezione di rigenerazione e compressione

Il maggior fabbisogno di energia nel caso della cattura semplice è dovuto proprio al fatto di elaborare più gas e meno liquido rispetto alla co-cattura.

Sezione di potenza

Il syngas uscente dalla seconda colonna a 60 bar viene espanso in turbina fino a 30 bar e mescolato con aria calda in pressione prima di entrare in camera di combustione. Non risulta conveniente, infatti, ai fini della combustione, portare la grande quantità di aria necessaria fino a 60 bar. La caldaia è schematizzata con il solito reattore di Gibbs, impostato su adiabatico e con il solo solvente specificato come inerte. La quantità di aria in

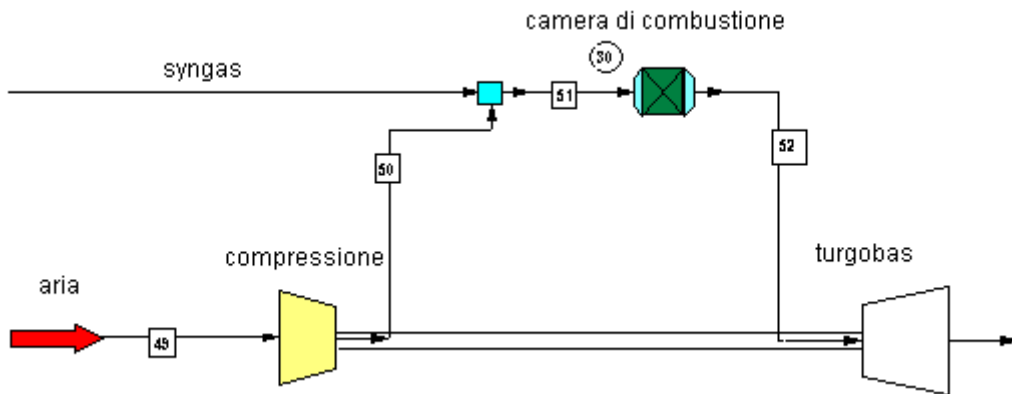


Figura 9.10 – Modello della sezione di potenza, impianto 90% cattura CO₂ – schema 2

ingresso oscilla in tutti i casi intorno a 3200 ÷ 3500 tonnellate/h (tabella 7.20), e viene stabilita in modo da avere in uscita dal reattore una temperatura vicina a 1400 °C, scelta come temperatura di ingresso in turbina. La turbogas espande il fumo ottenuto fino a pressione ambiente e temperatura vicina a 570 °C, generando la potenza elettrica necessaria al compressore dell'aria e inviando l'eccedenza ai morsetti. La temperatura del fumo uscente permette inoltre di abbinare, a valle della turbogas, un ciclo a vapore per la produzione di ulteriore energia elettrica.

Dal punto di vista tecnologico la sezione di potenza da installare nell'impianto varia caso per caso, a causa della diversa composizione del syngas. Per l'IGCC senza cattura il syngas è costituito da monossido, idrogeno e anidride carbonica, a causa dell'assenza di shift e cattura. Questo tipo di syngas risulta inferiore agli altri da punto di vista del potere calorifico, viceversa dal punto di vista quantitativo. Per gli impianti che operano la cattura il syngas è composto principalmente da idrogeno, poi da anidride carbonica; le percentuali di questi due elementi sono tanto più sbilanciate a favore di H₂ quanto più CO₂ viene sequestrata. In particolare i passa da 79,1 % dell'impianto 70%* al 90,7% dell'impianto 90%. Tra gli altri componenti si trova il monossido di carbonio (0,2 ÷ 1,3 %) e l'azoto organico.

Stream Name	0 cattura	70% *	75% *	80%*	80%	85% *	90%
Total kg/h	456979	208940	174598	146290	148863	117411	94735
Mole fractions							
Hydrogen	0,309	0,791	0,822	0,851	0,847	0,881	0,907
Nitrogen	0,006535	0,006212	0,006155	0,006147	0,00704	0,005849	0,007571
Water	0,001989	0,000769	0,000627	0,000528	0,000539	0,000429	0,000546
Methane	0,000279	0,000034	0,000028	0,000026	0,000054	0,000027	0,000058
Carbon Monoxide	0,452	0,002645	0,005161	0,003783	0,010822	0,005509	0,012925
Carbon Dioxide	0,230	0,198	0,166	0,138	0,135	0,107	0,072
Hydrogen Sulfide	0,000157	0,000083	0,000069	0,000052	0,000026	0,000045	0,000025
Carbonyl Sulfide	0,000012	0,000005	0,000002	0,000003	0,000003	0,000002	0,000004
HydrogenChloride	0,000023	0,000095	0,000042	0,000063	0,000038	0,000049	0,000027

Tabella 9.18 – Composizione del syngas ottenuta dagli impianti IGCC studiati

Gli effetti della combustione sul syngas sono riportati nella tabella 7.19, i dati sono riferiti agli impianti 90% e 0cattura, che rappresentano gli estremi di riferimento vista la composizione di partenza del syngas (la composizione massica e molare dei fumi in uscita per tutti gli IGCC è riportata nel paragrafo specifico sulle emissioni).

Stream Name	0 cattura			90%		
	syngas	aria	fumo	syngas	aria	fumo
Temp C	44,5	570,3	1402,5	35,1	570,3	1400,1
Pres bar	30	30	30	30	30	30
Total kg/h	456979	3270004	3727021	94736	3442000	3537007
Hydrogen	0,30905	0	0	0,907078	0	0,000001
Nitrogen	0,006535	0,79	0,715464	0,007571	0,79	0,734512
Oxygen	0	0,21	0,130474	0	0,21	0,133719
Water	0,001989	0	0,048461	0,000546	0	0,120295
Methane	0,000279	0	0	0,000058	0	0
Carbon Monoxide	0,451521	0	0,000003	0,012925	0	0
Carbon Dioxide	0,230209	0	0,105387	0,071765	0	0,011371
Hydrogen Sulfide	0,000157	0	0	0,000025	0	0
Carbonyl Sulfide	0,000012	0	0	0,000004	0	0
Sulfur Dioxide	0	0	0,000026	0	0	0,000004
Nitrogen Dioxide	0	0	0,000033	0	0	0,000034
HydrogenChloride	0,000234	0	0,000036	0,000027	0	0,000004

Tabella 9.19 - Ingresso e uscita camera di combustione, composizione molare, impianti 0cattura e 90%

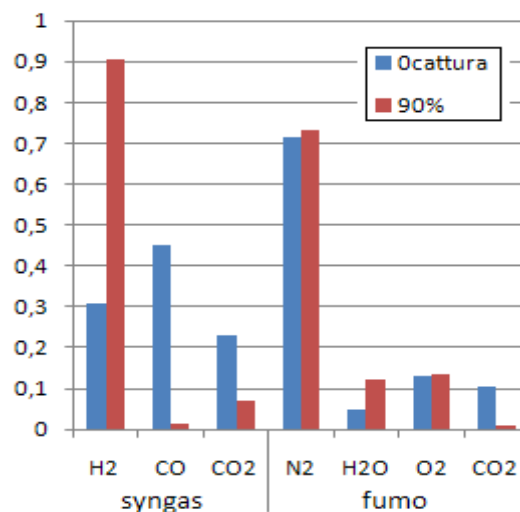


Figura 9.11 – Confronto syngas/fumo per i casi limite studiati

In entrambi i casi il fumo uscente risulta prevalentemente composto dall'azoto insieme con l'ossigeno, la cui presenza deriva dall'aria. Nel caso 0cattura risulta una presenza del 10% di CO2 dovuta tanto a quella presente nel syngas che a quella ottenuta per ossidazione del monossido. Nel caso 90% la CO2 uscente è lo 0,1%, mentre la quantità di acqua è più che raddoppiata a causa della reazione ossigeno-idrogeno.

Un altro aspetto da considerare è che, per tutti gli impianti studiati, l'idrogeno solforato e il solfuro di carbonile presenti nel syngas si trasformano in diossido di zolfo, a causa della presenza di ossigeno e delle alte temperature; anche per gli IGCC si dovrà verificare se la quantità di SO2 è inferiore ai limiti previsti. Gli altri inquinanti verificati sono CO, HCl e NOx, questi ultimi formati in grande quantità data la temperatura di 1400°C.

La turbina a gas dà il maggiore contributo all'impianto in termini di potenza meccanica disponibile, parte di questa potenza viene assorbita dal compressore, calettato sullo stesso albero; si può quindi

far riferimento a una potenza netta della sezione turbogas. Visti i valori molto alti di potenza si devono prevedere più turbine, ognuna delle quali elabora una certa percentuale dei fumi in uscita dalla camera di combustione.

Bilancio energetico MWe	0 cattura	70% *	75% *	80% *	80%	85% *	90%
Turbogas	1044,1	1000,3	1008,4	1021,7	1037,6	1015,5	1054,8
Compressione aria	-524,9	-506,2	-515,5	-526,5	-535,3	-527,6	-552,5
Totale sezione di potenza	519,2	494,1	492,9	495,2	502,3	487,9	502,3
Portata di aria ton/h	3270	3154	3212	3280	3335	3287	3442

Tabella 9.20 - MW generati dalla sezione di potenza per tutti gli impianti IGCC simulati

La sezione di potenza fornisce valori abbastanza simili per tutti gli impianti studiati in quanto i syngas che contengono in percentuale più idrogeno hanno anche minori portate e viceversa.

GVR e lato vapore

Il calore uscente dalla turbina a gas con i fumi può essere utilizzato per aumentare la potenza elettrica dell'impianto. E' stato utilizzato un generatore di vapore a recupero a 3 livelli di pressione, in modo da avere il rendimento più elevato possibile dell'impianto combinato. La temperatura di uscita dei fumi dal generatore è fissata a 120 °C, anche se il tipo di generatore permetterebbe un recupero maggiore. La scelta della temperatura è dovuta al fatto che il combustibile, anche se solido, è di buona qualità dal punto di vista del contenuto di zolfo e riceve un trattamento adeguato dopo essere stato gassificato.

Il circuito dell'acqua per l'impianto 0cattura si presenta come nella figura seguente, con immissione di vapore a valle delle turbine di media e bassa pressione, provenienti rispettivamente dal syngas cooler e dallo scrubber. Per tutti gli altri impianti c'è un'unica portata di vapore derivante dall'esterno, proviene dal secondo shift e si inserisce prima della turbina BP (vedi schema 2).

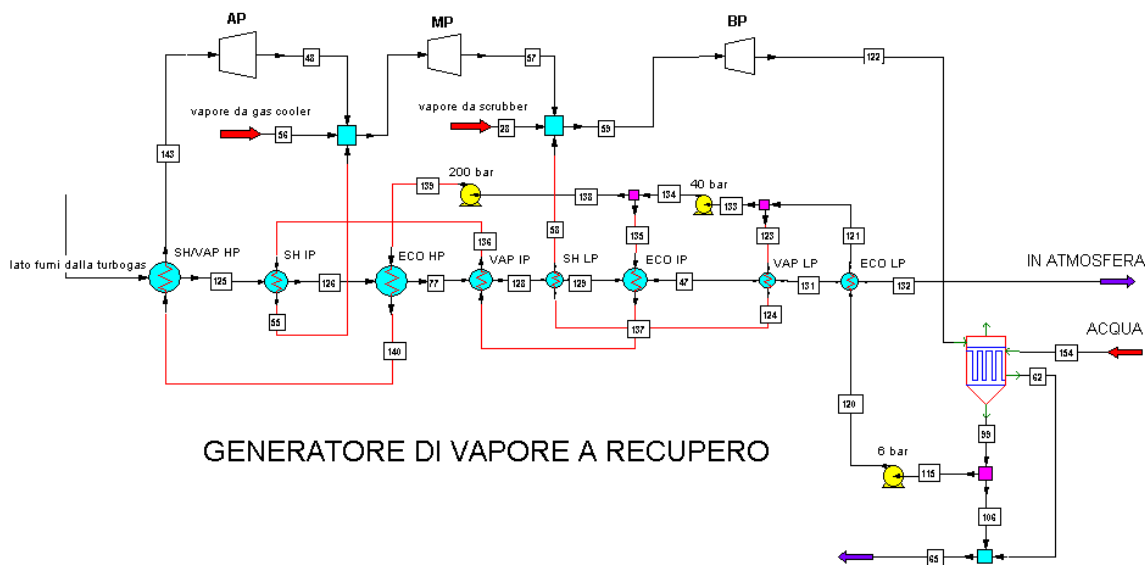


Figura 9.12 – Modello della sezione GVR, impianto 0cattura CO2 – schema 1

I livelli di pressione stabiliti sono 6, 40 e 200 bar, mentre la disposizione delle sezioni di economizzazione, vaporizzazione e surriscaldamento dei tre livelli sono sistemati in modo da ridurre il ΔT di scambio tra fumo e acqua e quindi le perdite per irreversibilità di prima specie. Nel grafico seguente sono riportate le temperature nei punti caratteristici e in ascissa i flussi di entalpia (la quantità di calore scambiata è proporzionale alla lunghezza della proiezione del tratto su x).

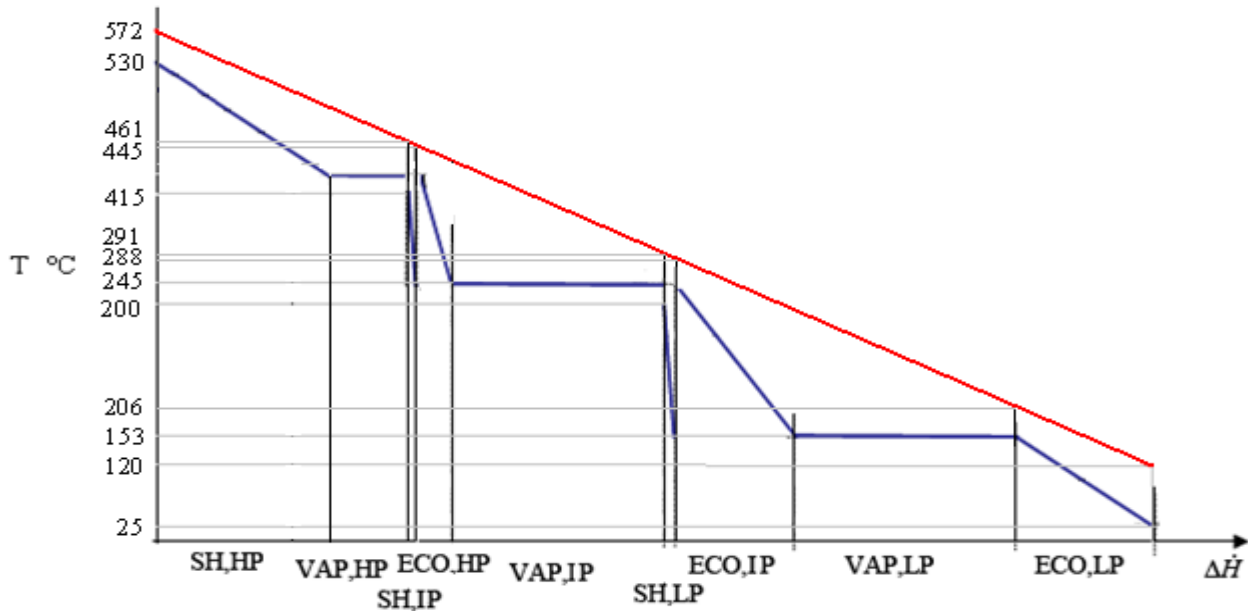


Figura 9.13 – Diagramma temperatura – flusso di entalpia per il GVR considerato

Le turbine a vapore danno un contributo notevole alla potenza finale di impianto. Per gli impianti che realizzano la cattura le portate di H₂O circolanti sono molto simili, così come le potenze. La turbina di bassa pressione è quella che genera la maggiore potenza perché in essa confluiscono le portate delle turbine precedenti più il vapore proveniente dallo shift. Nell'impianto senza cattura ci sono due afflussi esterni, quindi le potenze MP e BP sono maggiori. Le pompe in tutti i casi danno una penalizzazione minima sulla sezione.

Sezione combinata a vapore	0 cattura	70% *	75% *	80% *	80%	85% *	90%
Turbina AP	38,1	34,5	34,6	34,8	35,4	34,4	35,5
[portata]	[354,5]	[321,4]	[322]	[323,6]	[329,2]	[320,3]	[330,4]
Turbina MP	83,7	45,6	45,6	45,9	46,7	45,4	46,8
[portata]	[866,4]	[459,2]	[460]	[462,4]	[470,4]	[457,6]	[472]
Turbina BP	197,9	179,2	179,2	179,7	181,4	178,7	181,8
[portata]	[1828]	[1025]	[1025]	[1028]	[1038]	[1022]	[1040]
Pompe	-2,9	-2,6	-2,6	-2,6	-2,7	-2,6	-2,7
Totale	316,8	256,7	256,8	257,8	260,8	255,9	261,4

Tabella 9.21 - MW generati dal circuito vapore per tutti gli impianti IGCC simulati, portate in ton/h

Valutazione delle emissioni

Per il confronto delle emissioni con i limiti normativi si applica la stessa procedura utilizzata per l'impianto supercritico. Per ogni caso studiato la composizione dei fumi è diversa, per cui serve conoscere la quantità di inquinante in termini assoluta, la portata globale del fumo e la sua composizione molare.

In atmosfera	0 cattura	70% *	75% *	80% *	80%	85% *	90%
Total kg/h	3727021	3361932	3386593	3426277	3484962	3404420	3537251
Flowrates in kg/h							
Hydrogen	0,095	0,2427	0,2386	0,2387	0,2377	0,2313	0,2326
Nitrogen	2511695	2421988	2467059	2519087	2561626	2524159	2643753
Oxygen	523197	483617,1	498819	516672	523801	520988	549766
Water	109404	280847,1	278529,3	276815	279185,6	273253,4	278437
Carbon Monoxide	9,8	2,9	2,3	1,9	2,0	1,4	1,0
Carbon Dioxide	581223	174108	141122	112822	119104	85275	64545
Sulfur Dioxide	187,8	109,8	91,3	68,8	34,4	59,5	31,9
Nitrogen Dioxide	189,8	174,2	186,1	188,5	190,7	190,4	201,5
HydrogenChloride	93,2	67,9	28,5	41,6	25,2	30,8	16,9

In atmosfera	0 cattura	70% *	75% *	80% *	80%	85% *	90%
Mole fractions							
Hydrogen	0	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001
Nitrogen	0,715464	0,713696	0,719843	0,7251	0,725521	0,72956	0,73448
Oxygen	0,130474	0,124762	0,127421	0,130199	0,129879	0,131829	0,133714
Water	0,048461	0,128692	0,126378	0,123904	0,122961	0,122815	0,120289
Carbon Monoxide	0,000003	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0	0
Carbon Dioxide	0,105387	0,032658	0,026211	0,020672	0,021473	0,015689	0,011414
Sulfur Dioxide	0,000026	0,000014	0,000012	0,000009	0,000004	0,000008	0,000004
Nitrogen Dioxide	0,000033	0,000031	0,000033	0,000033	0,000033	0,000034	0,000034
HydrogenChloride	0,000036	0,000015	0,000006	0,000009	0,000005	0,000007	0,000004

Tabella 9.22 - Composizione del fumo in portata massica e frazione molare per gli impianti IGCC simulati

In particolare attraverso la composizione molare del mix si calcola il suo peso molecolare, da cui la densità normale che serve per passare dalla portata massica a 120 °C alla portata volumetrica a 0 °C in Nm³/h. Il rapporto tra le quantità di inquinante (dalla prima tabella) e la portata così calcolata dà luogo alle concentrazioni misurate.

I coefficienti correttivi da considerare sono quelli di temperatura (uguale per tutti perché il fumo esce sempre a 120°C), di umidità (serve la frazione molare di acqua evidenziata in tabella) e di diluizione dell'ossigeno (frazione molare in tabella).

Anche i valori di riferimento della norma sono gli stessi del caso supercritico, infatti anche se la tecnologia utilizzata è diversa, sia l'IGCC che il SC appartengono alla categoria "grandi impianti di combustione".

Emissioni	unità di misura	0 cattura	70% *	75% *	80% *	80%	85% *	90%	
P.M.	kg/kmol	29,72	27,73	27,66	27,61	27,63	27,55	27,51	
ρ_N	kg/Nm ³	1,327	1,238	1,235	1,233	1,234	1,230	1,228	
Fumo	Nm ³	2809013	2715576	2742238	2779630	2825241	2768098	2879836	
Conc misurate									
SO ₂	mg/Nm ³	66,86	40,43	33,29	24,75	12,18	21,49	11,08	
NO _x	mg/Nm ³	67,58	64,15	67,85	67,80	67,50	68,77	69,97	
CO	mg/Nm ³	3,49	1,07	0,85	0,68	0,70	0,51	0,36	
HCl	mg/Nm ³	33,18	24,99	10,38	14,96	8,93	11,13	5,86	
CT		1,4396	1,4396	1,4396	1,4396	1,4396	1,4396	1,4396	
Cu		1,0509	1,1477	1,1447	1,1414	1,1402	1,1400	1,1367	
Co ₂		1,8862	1,7598	1,8164	1,8797	1,8722	1,9189	1,9663	
Ctot		2,8535	2,9075	2,9931	3,0886	3,0730	3,1491	3,2176	
Conc corrette									norma
SO ₂	mg/Nm ³	190,8	117,6	99,7	76,4	37,4	67,7	35,6	200
NO _x	mg/Nm ³	192,9	186,5	203,1	209,4	207,4	216,6	225,1	200
CO	mg/Nm ³	10,0	3,1	2,6	2,1	2,1	1,6	1,2	250
HCl	mg/Nm ³	94,7	72,6	31,1	46,2	27,4	35,1	18,9	100

Tabella 9.23 - Analisi delle emissioni per gli impianti IGCC simulati

A causa del forte eccesso di aria in camera di combustione, risulta tra i fumi una percentuale significati di ossigeno (12 ÷ 13 %); questo porta a un alto coefficiente correttivo CO₂ in quanto le concentrazioni finali devono essere riferite a un fumo contenente ossigeno al 6%. D'altra parte non è possibile diminuire l'aria, altrimenti non si raggiunge in uscita dalla caldaia la temperatura fissata per l'ingresso in turbina.

Le concentrazioni corrette dei composti dello zolfo risultano inferiori alla norma, per l'impianto 0cattura (che prevede solo la colonna di abbattimento H₂S), la portata di solvente immessa nel processo è stata scelta proprio in modo da rientrare nei limiti previsti con un minimo margine di sicurezza. Si nota inoltre che gli impianti che comprendono la sezione Claus le emissioni di SO₂ risultano inferiori (tra il caso 80% co-cattura e l'80% cattura le emissioni risultano dimezzate).

Per gli NO_x le concentrazioni risultano a cavallo del limite, alcune addirittura superiori. Il motivo di questo risultato sta nelle alte temperature raggiunte in camera di combustione, che inducono la reattività dell'azoto, e del coefficiente di correzione dell'ossigeno. Si potrebbe agire contemporaneamente su entrambi i parametri decidendo di abbassare la T_{in} della turbina di almeno 50°C; in questo modo però risulterebbe penalizzato il rendimento. Scegliendo di non diminuire il rendimento, si può risolvere il problema prevedendo un catalizzatore DeNO_x nell'ultimo tratto di caldaia.

L'eccesso di aria costituisce, invece, un elemento positivo per la concentrazione di monossido di carbonio, che risulta bassa sia nel caso che il syngas sia stato sottoposto a shift, sia in assenza di esso.

Considerazioni sul rendimento

La grande varietà di casi studiati permette di fare diverse considerazioni sul rendimento globale di impianto e un confronto approfondito che può essere così riassunto:

Confronto parametri operativi		1	2	3	4	5	6	7
IGCC								
Cattura CO ₂	mol %	0%	70% *	75% *	80% *	80%	85% *	90%
Emissioni specifiche CO ₂	kg/kWh	0,881	0,287	0,237	0,192	0,223	0,149	0,131
Portata carbone/metano	ton/h	200/4	200/0	200/0	200/0	200/13	200/0	200/14
Potenza chimica LHV	MWth	1566	1511	1511	1511	1691	1511	1705
Potenza netta turbina a gas	MWe	519,2	494,1	492,9	495,2	502,3	487,9	502,3
Potenza turbine a vapore	MWe	316,8	256,7	256,8	257,8	260,8	255,9	261,4
Consumo cattura/rigen CO ₂	MWe	/	39,4	49,2	51,5	67,7	59,5	76,4
Consumo ASU	MWe	60,0	52,5	52,5	52,5	66,1	52,5	66,6
Consumo sezione Claus	MWe	65,3	/	/	/	79,4	/	88,8
Potenza effettiva	MWe	659	606	597	591	529	580	509
Rendimento	%	42,1	40,1	39,5	39,1	31,3	38,4	29,8

Tabella 9.22 - Tabella riassuntiva sulle potenze e i rendimenti degli impianti IGCC

L'impianti IGCC senza trattamento per l'anidride carbonica presenta un rendimento di 42,1%, ottenuto dividendo il lavoro utile netto per l'energia chimica in ingresso all'impianto. Nel lavoro netto intervengono positivamente la turbina a gas e le 3 turbine a vapore, in modo negativo la sezione Claus e la sezione ASU. La rimanente parte è costituita dagli ausiliari, sostituiti dagli organi meccanici che non fanno parte delle sezioni suddette, sono sia pompe e compressori che turbine di servizio e danno globalmente un saldo negativo. La somma algebrica di tutte queste voci nel bilancio dà luogo alla potenza effettiva dell'impianto.

La sezione ASU di separazione dell'aria richiede una quantità di MWe proporzionale alla quantità di ossigeno necessario, ed è composta da un valore di base (210.000 kg/h per la gassificazione) comune a tutti gli impianti, più una parte variabile negli impianti in cui è presente la sezione Claus. Quest'ultima costituisce una penalizzazione importante nel bilancio complessivo dell'impianto, intervenendo essenzialmente in 3 modi: energia elettrica per ricomprimere i gas trattati; introduzione di un'ulteriore portata di ossigeno per la conversione dell'H₂S; introduzione di un quantitativo di metano (necessario ad ottenere la temperatura di attivazione nello stadio termico) che aumenta la potenza chimica immessa nell'impianto.

La sezione di cattura, come meglio spiegato nel paragrafo dedicato, presenta un fabbisogno energetico che aumenta con la percentuale di cattura, mentre a parità di cattura CO₂, risulta inferiore nell'impianto che realizza la co-cattura.

Confrontando i rendimenti finali dei diversi impianti si ottiene la figura 7.14. Rispetto all'impianto 0cattura gli impianti in co-cattura (indicati dall'asterisco) hanno penalizzazioni minime, addirittura solo di 2 punti nel caso di cattura al 70%. Per questi impianti, la minor

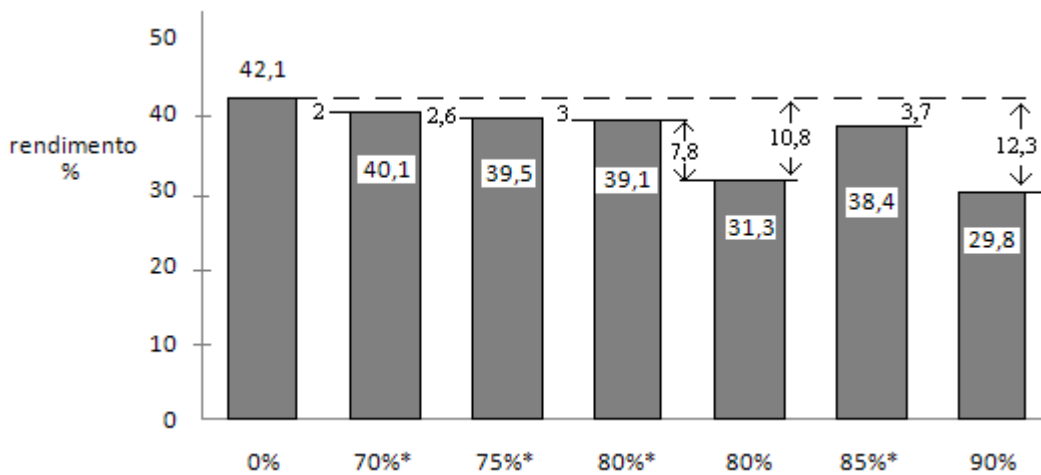


Figura 9.14 – Rendimenti e penalizzazioni ottenute in seguito a cattura CO2

potenza che si ricava dalle turbine (dovuta alla minor portata di syngas) e il fabbisogno della cattura vengono recuperati parzialmente dall'assenza della sezione Claus (notare nella tabella i valori minimi dei MWth in ingresso e dei MWe dell'ASU).

Negli impianti di cattura semplice non c'è alcun recupero; rispetto all'impianto 0cattura si hanno peggioramenti in tutte le sezioni comuni (in particolare per il valore di q^*Hi) e in più c'è la richiesta energetica per la cattura. Si spiega così la differenza di rendimento, che diminuisce di 10,8 punti per l'impianto 80% e di 12,3 per l'impianto 90%. In termini di potenza di picco l'impianto evitare l'80% dell'anidride carbonica in atmosfera significa passare da 659 MWe senza cattura a 529 MWe (-130) o 591 MWe nel caso di co-cattura (-68).

A parità di CO2 evitata (80%), separare in modo congiunto anche l'H2S permette di recuperare 7,8 punti di rendimento (da 31,3 a 39,1%), ottenendo però un gas in uscita con vincoli più stringenti in quanto a trasporto e stoccaggio.

10. ANALISI ECONOMICA PRELIMINARE

Se ci limitassimo ad un confronto solo sui piani prestazionali e ambientali studiati finora, avremmo come risultato una valutazione della bontà della tecnologia in questione. Infatti, l'impianto supercritico e tutti gli IGCC considerati partono, per ipotesi, dalle stesse condizioni in ingresso, rappresentate dalla comune portata di combustibile. I valori maggiori o minori di rendimento o emissioni consentono di stabilire dal punto di vista tecnico quale metodo di sfruttamento del carbone sia migliore nei casi di presenza o assenza di cattura CO₂.

Si raggiunge un livello di confronto più alto se si considera anche l'aspetto economico delle alternative in studio, visto che di solito, in campo energetico, esso risulta determinante nella fattibilità tecnologica, nelle scelte di mercato e infine nel successo commerciale.

L'obiettivo di questo capitolo sarà di determinare il costo dell'unità di energia prodotta (COE) per quattro alternative tecnologiche:

1. Impianto supercritico esistente, descritto e simulato tramite software nei precedenti capitoli;
2. Impianto supercritico con aggiunta della sezione di decarbonatazione con ammine, l'efficienza della cattura è fissata all'80%; (paragrafo 6.6)
3. Impianto combinato gassificazione/vapore senza cattura di CO₂, indicato nel capitolo 7 come “0cattura” e rappresentato dallo schema 1;
4. Impianto combinato gassificazione/vapore con cattura CO₂ semplice, indicato nel capitolo 7 come “80%” e rappresentato dallo schema 2 (tra i vari IGCC con cattura studiati è stato scelto questo per avere un confronto diretto con l'impianto a combustione).

I costi che devono essere valutati per l'analisi economica di una centrale termoelettrica sono comuni a tutte le alternative in studio e sono classificabili in cinque categorie:

Costo dell'impianto: si tratta dei costi riconducibili alla costruzione delle strutture fisiche della centrale (diretti) e dei costi legati agli uffici tecnici, legali e il costo del capitale impegnato (indiretti); i costi di impianto vanno spalmati su tutti gli anni di vita utile dell'impianto attraverso un fattore di annualità.

Costo del combustibile: si ottiene dalla quantità di combustibile utilizzato in un anno e dal prezzo di mercato.

Costi di esercizio e manutenzione (costi O&M - operation & maintenance): si tratta dei costi che devono essere sostenuti per il normale funzionamento della centrale.

Costi di smantellamento e recupero del sito, è un costo dovuto alla somma che in ogni anno di esercizio viene accantonata nel bilancio in modo che al momento dello smantellamento si abbiano le risorse finanziarie necessarie per riportare il sito alla situazione di cosiddetto “prato verde” (greenfield) precedente alla costruzione della centrale stessa; questo costo si quantifica come una frazione del costo di impianto.

Costo di trasporto, stoccaggio e monitoraggio della CO₂, nel caso di impianti con cattura (TS&M); si fa in modo che tutti i costi del ciclo di vita dell'anidride carbonica siano attribuiti all'impianto che la produce.

Lo scenario in cui si opera l'analisi economica è quella del mercato liberalizzato, in cui l'investimento in una centrale termoelettrica sarebbe finanziato come un qualsiasi altro progetto industriale sia dalle banche sia da investitori privati, e pertanto sono opportunamente considerati i tassi di rendimento e del rischio connesso all'investimento.

La principale conseguenza della liberalizzazione del mercato dell'energia sta nel fatto che in uno scenario di questo tipo coloro che investono in una centrale elettrica si devono assumere tutti i rischi connessi alla realizzazione e funzionamento della centrale stessa, e quindi legati ai permessi che devono essere ottenuti, gli elevati costi di costruzione, le prestazioni operative. Il rischio risiede nella incertezza sul ritorno dell'investimento: infatti se il prezzo di vendita dell'energia elettrica è soggetto a libera concorrenza il consumatore si può rivolgere al produttore che fornisce il prezzo minore, e se i costi sostenuti per la produzione dell'energia sono troppo elevati, o il prezzo lo sarà altrettanto o i guadagni saranno ridotti e lontani nel tempo. In un mercato monopolistico controllato dal soggetto pubblico invece tali rischi venivano per la maggior parte trasferiti al consumatore finale, che per usufruire del servizio si vedeva costretto a pagare per l'energia elettrica il prezzo richiesto dall'unico fornitore. Il passaggio ad un mercato liberalizzato dell'energia ha pertanto necessariamente portato gli investitori a favorire quel tipo di investimenti che richiedono un minore impegno di capitale e minori tempi di ritorno, cioè aventi rischio minore, oppure ad appoggiare investimenti aventi rischio più alto solo in previsione di guadagni proporzionati.

Tenendo conto di queste considerazioni, si può procedere con l'analisi economica, iniziando dalle seguenti assunzioni :

Input	Unità di misura	SC	IGCC	SC con cattura	IGCC con cattura
<i>Capacità</i>	MW	666	659	452	529
<i>Fattore di carico [f]</i>	%	85	80	85	80
<i>Costo nominale impianto [K_n]</i>	€/kW	1250	1480	2300	2000
<i>Vita della centrale [n]</i>	anni	30	30	30	30
<i>Frazione di debito</i>	%	60	60	60	60
<i>Tasso di interesse</i>	%	8	8	8	8
<i>Frazione di capitale azionario</i>	%	40	40	40	40
<i>Tasso di rendimento</i>	%	12	13	13	13
<i>WACC (Weighted Avg Cost of Capital)</i>	%	7,8	8,2	8,2	8,2

Tabella 10.1 – Assunzioni di base per l'analisi economica preliminare

Il fattore di carico consente di calcolare le ore equivalenti in cui l'impianto opera a regime, sarà quindi una frazione delle ore totali dell'anno (8760); i valori considerati sono di 0,85 per l'impianto

a combustione e 0,8 per l'impianto a gassificazione, per tener conto del diverso livello di know how e esperienza acquisita che le due tecnologie hanno a livello industriale [doe report].

Dal punto di vista finanziario si ipotizza in tutti i casi un ricorso a finanziamento esterno (es. mutuo) al tasso di debito dell' 8% per la copertura del 60% dell'investimento e per il rimanente 40% un ricorso a capitale azionario. Per quanto riguarda quest'ultimo, il tasso di rendimento atteso dagli azionisti è proporzionale al rischio connesso all'investimento. Secondo il DOE [doe report] l'impianto supercritico è una tecnologia consolidata, per cui il tasso di rendimento è del 12% (valore tipico per tutte le centrali di generazione elettrica tradizionali). Nello stesso documento si dichiara che l'impianto IGCC, con e senza cattura, e l'impianto SC con cattura sono caratterizzati da un rischio maggiore, a causa della bassa esperienza operativa su scala commerciale. Per questo motivo il tasso di rendimento degli ultimi 3 casi è fissato a 13% (si tenga conto che vale 15% per un impianto nucleare). Si devono inoltre considerare le tasse, la cui aliquota è fissata per tutti i casi a 37%.

Si hanno a questo punto tutti i dati necessari per calcolare il WACC (costo medio ponderato del capitale), che consiste nella media ponderata tra il costo del capitale proprio e il costo del capitale di debito. Il WACC è il tasso minimo che un'azienda deve generare come rendimento dei propri investimenti per remunerare i creditori, gli azionisti e gli altri fornitori di capitale. Di solito le aziende recepiscono capitale finanziario da diverse fonti, ognuna delle quali ha un rendimento atteso, per cui il calcolo risulta complesso. Nel caso di analisi semplificata si può tener conto solo delle fonti principali di capitale, e quindi la formula diventa :

$$WACC = \left(\frac{E}{K}\right) \cdot y + \left(\frac{D}{K}\right) \cdot b(1 - t_c)$$

in cui $E + D = K$. Le frazioni rappresentano rispettivamente la quota parte di capitale proprio e di debito sul totale, y e b sono il tasso di rendimento e di debito e t_c è l'aliquota fiscale. L'effetto del diverso tasso di rendimento provoca una leggera variazione sul WACC per l'impianto supercritico. Attraverso il costo di capitale è possibile ripartire in modo corretto le spese su tutti gli anni di vita utile.

La prima componente del COE è quella riguardante i costi di impianto, e si calcola con la formula seguente:

$$c_i = \frac{xK_a}{E_p} = \frac{xK_a}{8760 f_c W_e} \quad (\$/kWh)$$

dove K_a è il costo complessivo dell'impianto attualizzato all'inizio dell'esercizio commerciale, x è il fattore di annualità, cioè la quota parte del costo complessivo K_a riconducibile ad un anno di esercizio, E_p è l'energia prodotta in un anno dalla centrale, f_c è il fattore di carico e W_e è la potenza di picco dell'impianto.

Il fattore di annualità x è somma della quota dovuta al costo del capitale (x_1) e la quota di ammortamento (x_2):

$$x = x_1 + x_2 = x_1 + \frac{x_1}{(1 + x_1)^n - 1}$$

x_1 è proprio il WACC prima calcolato e n è la vita utile di impianto. K_a è più grande del costo nominale dell'impianto K_n , in quanto tiene in conto il tempo di costruzione, la distribuzione temporale delle spese ed altri fattori di complessa valutazione; solitamente si impone $K_a=1,2 K_n$. I valori di K_n per i casi considerati sono forniti dal DOE [doe report], che li calcola facendo una media di vari impianti esistenti; la cifra, fornita in dollari, è stata convertita in euro con il tasso di conversione 1,25 €/\$.

Si può quindi calcolare c_i , ovvero il costo dell'impianto ripartito sull'unità di energia prodotta (primo componente del COE).

Stima c_i	PN (MW)	K_n (€/kW)	K_a (€)	f_u	n (y)	WACC (%)	x	E_p (MWh/y)	c_i (c€/kWh)
SC	666	1250	999.000.000	0,85	30	7,8	0,0872	4959036	1,756
SC con cattura	452	2300	1.247.520.000	0,85	30	8,2	0,0905	3365592	3,355
Δ %	-0,321	0,840	0,249			0,051	0,0385	-0,321	0,911
IGCC	659	1480	1.170.384.000	0,8	30	8,2	0,0905	4618272	2,294
IGCC con cattura	529	2000	1.269.600.000	0,8	30	8,2	0,0905	3707232	3,100
Δ %	-0,197	0,351	0,085			0	0	-0,197	0,351

Tabella 10.2 – Calcolo del costo d'impianto sul kWh prodotto

Da questa prima tabella si può notare come l'introduzione della cattura CO₂, considerando solo la componentistica aggiuntiva, incide in modo pesante sul costo finale del kWh, in particolare aumenta del 91,1% per l'impianto supercritico e del 35,1% per l'IGCC. Il motivo sta soprattutto nella penalizzazione del rendimento, che diminuisce la quantità di energia prodotta in un anno del 32,1% e 19,7% rispettivamente.

La seconda voce più significativa nel COE è dovuta al costo del combustibile, per il quale è già nota la quantità (uguale per tutti i casi per ipotesi). Il prezzo del carbone è quello attuale di mercato [ADVFN commodities] pari a 60\$/ton, convertito in euro e utilizzato per trovare il costo complessivo del carbone per un anno di esercizio C_{comb} (€/y). Dividendo per l'energia prodotta in un anno dall'impianto si ottiene il valore cercato. Anche in questo caso la diminuzione di rendimento provocata dall'aggiunta di cattura CO₂ provoca una maggior richiesta di materia prima per produrre l'unità di energia. Gli incrementi sono del 47,3% per SC e 24,6% per IGCC.

I costi dovuti alla gestione e la manutenzione dell'impianto sono considerati proporzionali alla complessità dello stesso, e quindi calcolati moltiplicando il c_i trovato precedentemente per dei coefficienti caratteristici.

Uno studio del DOE [34] divide i costi O&M in fissi e variabili, rapportati al costo di impianto secondo i coefficienti riportati in tabella 8.3. I coefficienti appaiono più bassi nel caso di cattura che in assenza di essa, ma moltiplicati per il valore più alto di c_i danno luogo a costi maggiori, come era da attendersi. In particolare per gli impianti SC, l'aggiunta della decarbonatazione provoca un aumento del 62,5% dei costi O&M, mentre per l'impianto IGCC, che partiva più alto nel caso di assenza di cattura, tali costi aumentano del 25,6%.

Anche i costi di smantellamento (decommissioning) dell'impianto sono legati al costo di impianto, l'IEA propone di considerare [37] per tutti gli impianti termoelettrici un 5% dei costi fissi complessivi; nei casi di cattura, però, per tener conto della maggiore complessità di impianto e dei processi che intervengono, è stato considerato il 6%. Anche in questo caso il valore ottenuto deve essere riportato al singolo anno con il fattore di annualità.

L'ultimo costo da prendere in considerazione è quello del trattamento della CO₂ una volta separata dai fumi, comprendente il trasporto, lo stoccaggio e il monitoraggio della linea (TS&M). L'entità di tali costi è proporzionale alla quantità di CO₂ inviata allo stoccaggio, alla lunghezza del tragitto (il costo del trasporto infatti è indicato in €/ton per 100km) e al tipo di confinamento (geologico, produttivo, minerale).

Lo studio sulle tecnologie ccs svolto da McKinsey&Company [], afferma che mediamente la distanza tra un impianto e il deposito è di 300 km, che dà luogo a un costo complessivo di 4€/ton nel caso di trasporto onshore e 6€/ton per l'offshore. Inoltre, sempre secondo lo studio, attualmente l'unico modo di stoccare grandi quantità di CO₂ tecnologicamente possibile e conveniente è il deposito geologico, il cui costo è riportato nella figura 8.1.

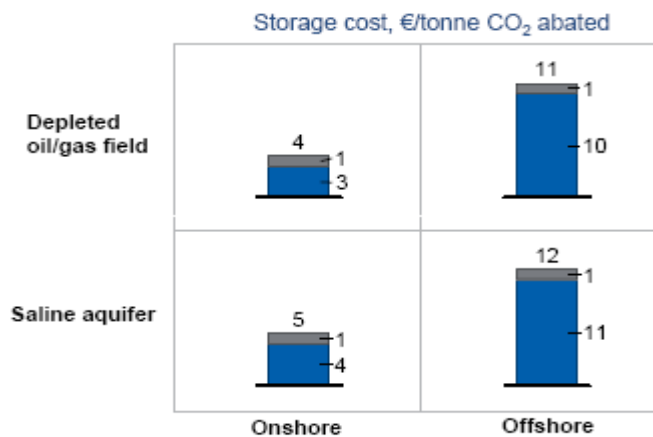


Figura 10.1 – Costo del confinamento della CO₂, blu : realizzazione opera; grigio : gestione [36]

Considerando valide queste assunzioni anche per il nostro studio, si possono ipotizzare trasporto e deposito onshore in acquifero salino profondo; in totale il costo è di 9 euro per tonnellata sequestrata. Il valore di costo finale è maggiore per la cattura dell'impianto supercritico a causa della minore energia prodotta nell'anno. Sommando i cinque valori di costo calcolati si ottiene il COE dei 4 impianti in studio.

Stima COE	q _{comb} (ton/h)	C _{comb} (€/y)	C _{comb} (c€/kWh)	C _{oper_fissi} (%Ci)	C _{oper_var} (%Ci)	CO&M (c€/kWh)	C _{decomm} (%Ka)	C _{decomm} (c€/kWh)	CO ₂ TS&M (c€/kWh)	COE (c€/kWh)
SC	200	71.481.600	1,441	0,115	0,173	0,506	5%	0,088	/	3,791
SC con cattura	200	71.481.600	2,124	0,088	0,157	0,822	6%	0,168	0,931	7,400
Δ			0,473	-0,235	-0,092	0,625	0,2	0,911		0,952
IGCC	200	67.276.800	1,457	0,121	0,148	0,617	5%	0,115	/	4,482
IGCC con cattura	200	67.276.800	1,815	0,11	0,14	0,775	6%	0,155	0,815	6,660
Δ			0,246	-0,091	-0,054	0,256	0,2	0,351		0,486

Tabella 10.3 – Calcolo del COE e dei suoi componenti

Dai risultati si vede che l'impianto supercritico ha il minore costo di produzione del kWh, pari a circa 3,8 centesimi di euro; l'introduzione della decarbonatazione incrementa il costo del 95,2%, ovvero quasi il doppio. Per l'IGCC il valore di partenza è superiore (~ 4,5 centesimi), ma grazie ad un incremento più contenuto, l'aggiunta della cattura risulta più conveniente del caso precedente. Questo discorso risulta più chiaro con un grafico:

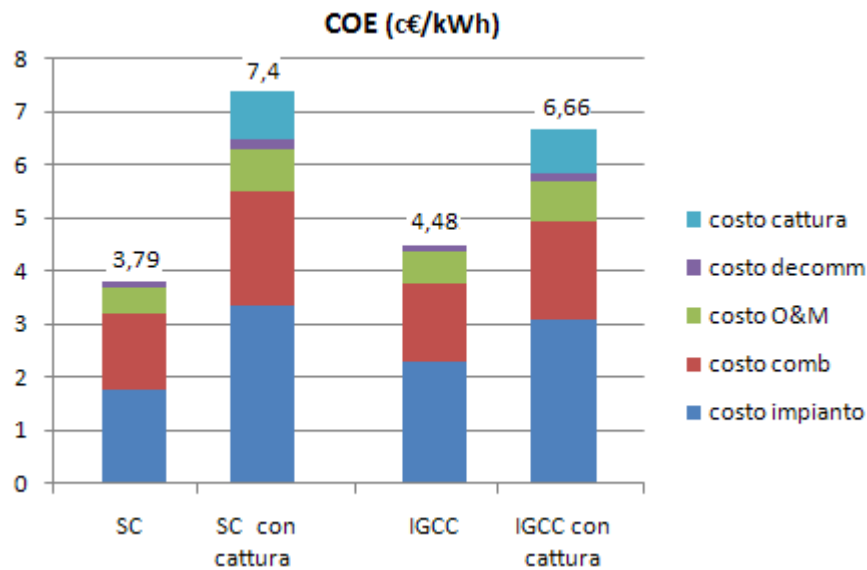


Figura 10.2 – COE per gli impianti studiati con indicazione dei costi di cui è composto

Riassumendo, dal punto di vista economico l'impianto SC è più conveniente dell'IGCC se si considera il semplice impianto di potenza, per motivi dovuti soprattutto ai maggiori costi di impianto. Con l'introduzione della cattura dell'80% della CO₂ prodotta la situazione si inverte, con l'IGCC che presenta valori più bassi in tutti i settori, a causa della maggiore energia elettrica prodotta. Spostando l'attenzione dall'impianto al ciclo di vita della CO₂, si può calcolare quanto costa la tonnellata di anidride carbonica sequestrata o evitata. E' necessario fare chiarezza su queste due quantità visto che possono sorgere degli errori. Infatti, la quantità di CO₂ sequestrata coincide con quella evitata se si ragiona in termini assoluti, ovvero in massa (o portata massica), poiché la quantità di CO₂ complessivamente prodotta dall'impianto non dipende dalla presenza o meno della cattura, ma solo dalla quantità di carbone consumato e dalla tecnologia con cui si utilizza (combustione o gassificazione). Quando invece si parla di costi, la quantità di CO₂ va riferita al kWh, e in questo caso le due grandezze non sono più coincidenti. Quando si aggiunge la decarbonatazione il rendimento della centrale diminuisce, così come l'energia prodotta dall'impianto, per cui aumenta l'emissione specifica di anidride carbonica. Lo schema seguente rende più chiaro il concetto.

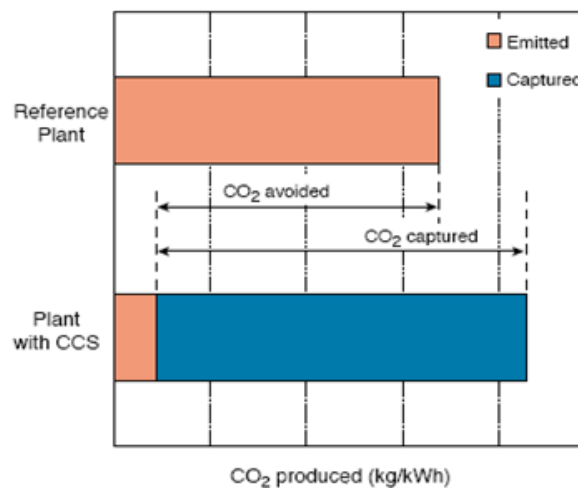


Figura 10.3 – Distinzione concettuale tra quantità di CO₂ emessa e evitata [39]

Dopo questa osservazione si può passare all'analisi dei costi. Dalle simulazioni ChemCAD si riportano le quantità assolute di CO₂ sequestrata, con ammine per il SC, con Selexol per l'IGCC 80%, divise al secondo rigo per Ep, energia prodotta dall'impianto stesso. Si riportano inoltre le emissioni specifiche, nei casi di presenza e assenza di cattura, calcolate come CO₂ emessa diviso Ep (per gli IGCC erano già presenti nella tabella 7.22).

Il costo della rimozione, riguardante la CO₂ sequestrata, si calcola con la formula

$$Removal\ Cost = \frac{\{ COE_{with\ removal} - COE_{w/o\ removal} \} \$ / MWh}{\{CO_2\ removed\} tons / MWh}$$

mentre il costo della CO₂ evitata, meglio noto come Mitigation Cost (MC), con la formula

$$MC = Avoided\ Cost = \frac{\{ COE_{with\ removal} - COE_{w/o\ removal} \} \$ / MWh}{\{Emissions_{w/o\ removal} - Emissions_{with\ removal}\} tons / MWh}$$

ottenendo i seguenti dati:

Analisi anidride carbonica		SC	IGCC
CO ₂ sequestrata (evitata)	ton/h	467,7	479,3
CO ₂ al sequestro	kg/kWh	1,035	0,906
Costo rimozione	€/tonCO ₂	34,9	24,0
Emissione CO ₂ senza catt	kg/kWh	0,883	0,881
Emissione CO ₂ con catt	kg/kWh	0,263	0,223
CO ₂ evitata	kg/kWh	0,62	0,658
Costo CO ₂ evitata (MC)	€/tonCO ₂	58,2	33,1

Tabella 10.4 – Valutazione dei costi riguardanti l'anidride carbonica

Anche questa analisi dimostra come l'IGCC sia la scelta economica migliore nel caso si voglia prevedere l'impianto della sezione di cattura. Tra le due voci di costo quella più significativa è il mitigation cost, in quanto può essere confrontata con eventuali rendite legate alla CO₂ evitata (incentivi, certificati blu, etc) o con eventuali sanzioni dovute all'assenza di cattura (CO₂ emessa invece che evitata, come per esempio carbon tax).

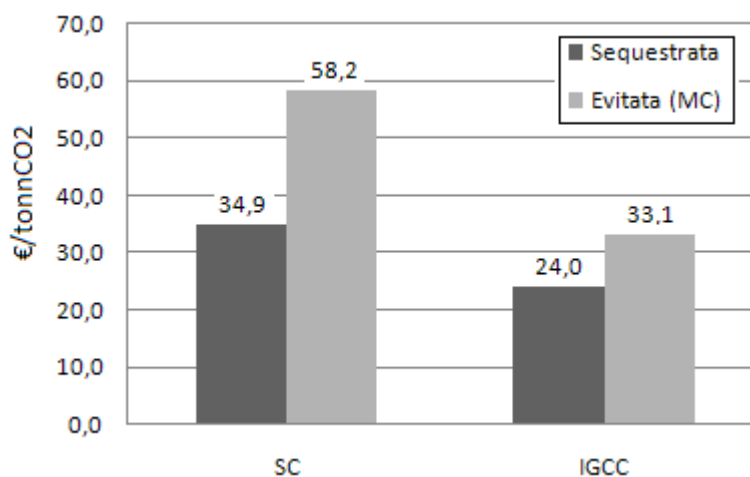


Figura 10.4 – Removal cost e mitigation cost per i 2 casi in esame

Ogni tonnellata di CO2 evitata costa 58,2 € per l’impianto SC e 33,1 € per l’IGCC, un costo inferiore del 43,2%; considerando il costo basso e la presenza delle altre voci di costo/reddito, è più probabile che per l’IGCC risulti conveniente catturare anidride carbonica.

11. CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi è stato svolto in collaborazione con il Centro Ricerche ENEA Casaccia, che ha messo a disposizione le competenze e l'esperienza acquisita nel settore della generazione elettrica e il software di calcolo per le simulazioni.

L'obiettivo dello studio è il confronto tra due tecnologie di utilizzazione del carbone, la combustione e la gassificazione, e tra gli impianti di potenza in cui esse sono integrate.

L'interesse verso il carbone, che è il più vecchio tra i combustibili fossili, è giustificato da una riscoperta a livello globale di tale fonte, a causa della sua ampia disponibilità e della distribuzione più equilibrata. Lo sfruttamento del carbone non può essere di tipo prettamente consumistico, come durante la rivoluzione industriale, ma va rivisto in chiave ecologica e adattato alla necessità attuale di contenimento delle emissioni di inquinanti e gas serra. E' in quest'ottica che sono in fase di studio, o già disponibili, le cosiddette Clean Coal Technologies, che mirano a un utilizzo efficiente del carbone, come ad esempio il polverino di carbone e l'incremento di temperatura e pressione limite per la combustione, il letto fluido pressurizzato per la gassificazione. Tali accorgimenti sono importanti e necessari per il miglioramento delle tecnologie e danno un contributo alla riduzione delle emissioni specifiche. Anche in questo caso, però, un impianto a carbone produrrebbe una quantità enorme di anidride carbonica, che andrebbe ad aggravare una situazione già al limite della criticità.

L'unica via per rendere sostenibile l'utilizzo del carbone attualmente sembra essere la separazione della CO₂ dai fumi di scarico e il suo confinamento in depositi isolati (carbon capture and storage). Tale tecnologia è stata già realizzata in impianti pilota e dimostrativi e si differenzia nel caso di impianto a combustione o gassificazione : nel primo caso la cattura avviene sui fumi uscenti dalla caldaia (post-combustione), nel secondo caso sul syngas, ovvero tra la gassificazione e la camera di combustione (pre-combustione).

Nel confronto tra le due tecnologie sarà valutata anche la possibile introduzione della cattura CO₂, con le implicazioni che questa comporta sulle prestazioni generali dell'impianto, sulle modifiche a livello impiantistico e infine sulla composizione dei fumi in uscita.

Per quanto riguarda la combustione, è stato studiato l'impianto termoelettrico di Torre Valdaliga, di proprietà ENEL Produzione, che opera in modalità supercritica ed è alimentato a polverino di carbone. Per simulare la cattura CO₂, non prevista dall'impianto reale, è stata aggiunta in retrofitting la sezione di decarbonatazione con efficienza 80% realizzata tramite processo chimico (solvente : ammine tipo MEA).

La gassificazione è stata integrata in un impianto combinato a vapore (IGCC); l'impianto così ottenuto è stato studiato secondo diverse configurazioni:

- assenza di cattura di anidride carbonica;
- cattura semplice all'80 e al 90%;
- cattura combinata CO₂ – H₂S, al 70, 75, 80 e 85% (la co-cattura è ottenuta eliminando la sezione di recupero dello zolfo solido elementare).

Negli impianti in cui è presente, la cattura è ottenuta tramite processo fisico Selexol.

Gli impianti IGCC studiati non si riferiscono a impianti esistenti, ma sono dimensionati in modo da avere la stessa portata di carbone in ingresso dell'impianto a combustione; tale dato comune costituisce la base per il confronto.

Tutti gli impianti menzionati sono stati elaborati tramite software di calcolo ChemCAD, il quale, attraverso una banca dati di migliaia di composti chimici e pochi semplici blocchi operativi, consente di simulare qualsiasi tipo di trasformazione chimica o termodinamica. I risultati delle analisi hanno consentito di valutare l'aspetto prestazionale degli impianti (potenze, rendimenti) e l'aspetto ambientale (inquinanti e CO₂). Attraverso il confronto con dati di letteratura è stata verificata la validità teorica dei valori ottenuti.

L'ultimo passo del confronto tra le due tecnologie è nell'aspetto economico, valutato attraverso un'analisi preliminare, che aggiunge alle considerazioni tecniche una discriminante decisiva sulle scelte di mercato.

Una sintesi dei risultati è riportata nella seguente tabella riassuntiva. Partendo da una base comune di 200 tonnellate/ora dello stesso tipo di carbone si ottengono i seguenti valori di potenza netta, rendimento netto, emissioni specifiche di CO₂, costo nominale dell'investimento, costo dell'unità di energia prodotta (COE) e costo della tonnellata di CO₂ evitata (MC). Sono riportate inoltre le variazioni rispetto al caso base (senza cattura).

Tabella riassuntiva			SC	IGCC				
(tipo di cattura)			80%	80%	70%*	80%*	90%	
Potenza netta	MW	base	666	659				
	MW	con cattura	452	529	606	591	509	
	%	var	-32,1	-19,7	-8	-10,3	-22,8	
Efficienza	%	base	44	42,1				
	%	con cattura	29,9	31,3	40,1	39,1	29,8	
	%	var	-32,0	-25,7	-4,8	-7,1	-29,2	
Emissioni CO ₂	kg/MWh	base	883	881				
	kg/MWh	con cattura	263	223	287	192	131	
	%	var	-70,2	-74,7	-67,4	-78,2	-85,1	
Costo investimento	€/kW	base	1250	1480				
	€/kW	con cattura	2300	2000	1570	1600	2075	
	%	var	84,0	35,1	6,1	8,1	40,2	
COE	c€/kWh	base	3,791	4,482				
	c€/kWh	con cattura	7,4	6,66	5,413	5,65	7,109	
	%	var	95,2	48,6	20,8	26,1	58,6	
Mitigation cost	€/tonCO ₂	MC	58,2	33,1	15,7	16,9	35	

Tabella riassuntiva – Parametri prestazionali, ambientali e economici degli impianti studiati. *: co-cattura

Analizzando gli impianti base, si nota come l'impianto supercritico riesca a sfruttare in modo più efficiente la stessa quantità di combustibile in ingresso e a produrre l'unità di energia ad un costo inferiore del 18,2% rispetto all'IGCC. Inoltre anche il costo nominale dell'investimento è a favore dell'impianto a combustione. Questi tre dati oggettivi permettono di dire che, in assenza di cattura CO₂, un impianto di potenza di grandi dimensioni SC è preferibile all'IGCC. Questa scelta è supportata da diverse altre considerazioni, come il livello di consolidamento della tecnologia, i

tempi di realizzazione e la complessità dell'impianto, i maggiori costi di gestione e monitoraggio introdotti dalla gassificazione (rappresenta un passaggio in più nella trasformazione del carbone in fumo finale). Dalla parte dell'IGCC si deve considerare un miglioramento nelle emissioni di inquinanti, in particolare polveri e monossido di carbonio, dovuto al trattamento del syngas e dalla sua combustione. In entrambi gli impianti tali emissioni rimangono comunque inferiori ai limiti previsti dalla normativa; per quanto riguarda l'emissione specifica di CO₂ i valori ottenuti sono simili.

Il netto vantaggio dell'impianto SC viene livellato qualora si introduce la cattura di CO₂.

Nell'impianto supercritico la decarbonatazione con efficienza 80% riduce il rendimento di 14,1 punti (-32%), mentre la stessa rimozione provoca nell'IGCC un riduzione di 10,8 punti (-25,7%). Il motivo di questa differenza è spiegabile dal fatto che nel primo caso (SC) la sezione aggiuntiva si trova a valle della combustione, quindi dopo l'immissione di una grande quantità di aria comburente che aumenta la portata di fumo da trattare. Nel secondo caso la decarbonatazione è applicata al solo syngas, prima che questo arrivi in camera di combustione, quindi la portata risulta limitata. Inoltre nel syngas la CO₂ risulta avere concentrazioni maggiori rispetto al fumo a valle della combustione (contiene azoto per oltre il 70%), favorendo l'efficienza di rimozione. Altro punto a favore dell'IGCC è la possibilità di operare in pressione, condizione che facilita la cattura e rende meno dispendiosa la rigenerazione.

Anche i maggiori costi di investimento (+ 84% per SC, + 35,1% per IGCC) sono imputabili più all'esigenza di un dimensionamento adeguato alle portate da trattare che al diverso tipo di processo utilizzato.

Il maggiore rendimento permette una maggiore quantità di energia prodotta per anno da parte dell'IGCC con cattura rispetto all'SC con cattura; congiuntamente ai costi di impianto minori risulta che anche il COE è minore, ribaltando la situazione iniziale in assenza di cattura (+95,2% per SC, +48,6% per IGCC).

Tra i vari tipi di cattura considerati nell'IGCC si nota come una maggiore quantità di CO₂ separata comporti un aumento dei costi e una diminuzione del rendimento globale, come era da attendersi (+6,7% del COE per passare da 80 a 90% di cattura). Per quanto riguarda il metodo della co-cattura, è possibile ottenere grandi percentuali di separazione attraverso aumenti contenuti di costi e penalizzazioni di rendimento (rispettivamente +8,1% e -7,1% del caso 80%* rispetto all'assenza di cattura). Il motivo sta nel fatto che l'aggiunta della decarbonatazione viene parzialmente recuperata in termini energetici e economici dall'assenza della sezione di recupero dello zolfo. Anche l'emissione specifica risulta inferiore, a causa della maggiore energia prodotta. La soluzione della co-cattura presenta, però, alcuni svantaggi legati alla presenza di H₂S che tendono a sfavorirne l'impiego, tra i quali la corrosione e i maggiori rischi nel trasporto e stoccaggio del flusso gassoso.

Anche il mitigation cost, che rappresenta il costo della tonnellata di CO₂ evitata, è nettamente a favore degli impianti IGCC, nel caso di 80% di cattura semplice si ha un costo inferiore del 43% nei confronti del corrispettivo SC.

I dati riportati in tabella porterebbero ad affermare che l'introduzione della cattura CO₂ rende migliore la tipologia di impianto IGCC rispetto alla più diffusa e consolidata degli impianti supercritici. D'altra parte gli svantaggi per l'IGCC elencati in precedenza rimangono tanti, in particolare l'attuale stato d'arte, carente a livello commerciale per la gassificazione e per la combustione/espansione di syngas ad alto contenuto di idrogeno. Attualmente, quindi, è facile

scegliere tra le due tecnologie studiate se si esclude la cattura CO₂, mentre risulta molto complesso con l'aggiunta della decarbonizzazione.

Ricercatori di tutto il mondo e le più autorevoli agenzie sull'energia sono attualmente impegnate nelle valutazioni. Comunque, visto che l'introduzione della cattura di CO₂ è prevista entro un lasso di tempo abbastanza breve, saranno i progressi tecnologici di questi pochi anni a venire a fare da ago della bilancia nella scelta tra cattura post e pre-combustione. In quest'ottica, proprio per il fatto che sono più recenti, gli impianti combinati con gassificazione sembrano avere un maggiore margine di miglioramento.

9. Bibliografia

- [1] R. Cipollone, Appunti del corso di Pianificazione energetica e territoriale, 2009
- [2] A. Pettinau, D. Cocco, “Sistemi energetici integrati con processi di gassificazione: stato dell’arte e prospettive future”, Pubblicazione interna del Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Università degli Studi di Cagliari, Giugno 2003.
- [3] A. Pettinau, “Produzione di idrogeno e altri vettori energetici da carbone”, Gennaio 2006
- [4] BP Statistical review of world Energy, June 2010
- [5] IEA, “How the energy sector can deliver on a climate agreement in Copenhagen”, 2009
- [6] Millennium De Agostini, Enciclopedia della storia
- [7] E. Parodi, B. Passaro, A. Rolla, “Combustione del carbone in letto fluido per la produzione di energia elettrica”, conferenza nazionale energia e ambiente
- [8] Dlgs 2006 numero 152, Testo unico ambientale
- [9] “Metodo di calcolo per emissioni corrette”, D.I.I.A.R, Sezione Ambientale, Politecnico di Milano
- [10] Dossier ENEA, “Carbone: Obiettivo zero emission”, Workshop, dicembre 2007
- [11] G. Girardi, S.Giammartini, A. Calabrò, P. Deiana, “Produzione sostenibile di energia elettrica da combustibili fossili, obiettivo zero emission”, Ricerca Sistema Elettrico
- [12] F. Rosatelli, “Tecnologie innovative per la generazione elettrica”, Ansaldo ricerche, 2004
- [13] V.Migaleddu, “ I costi dell’energia e il problema carbone”, 2007
- [14] J. Wolfmeyers, C.Jovers, “ Advanced circulating pressurized fluidized bed combustion”.
- [15] ENEL, “La nuova centrale di Torre Valdaliga Nord”, Luglio 2008
- [16] P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams, “Co-production of hydrogen, electricity and CO2 from coal with commercially ready technology”, Elsevier 2004
- [17] D. Chiamonti, F. Martelli, R. Galante, “ Produzione di idrogeno da fonti fossili e rinnovabili” Università di Firenze
- [18] D.Gray, G. Tomlinson, “ Hydrogen from coal”, Mitretek technical paper, 2002
- [19] Gambini M., Guizzi G.L., Vellini M., “H2/O2 cycles: Thermodynamic potentialities and limits”, Journal of engineering for gas turbines and power, 2005

- [20] A. Calabrò (ENEA), Università degli studi dell'Aquila, "Definizione e progettazione di un dimostrativo innovativo completo di produzione di idrogeno e elettricità con cattura della CO₂: condizioni operative del reattore di steam reforming nelle fasi di assorbimento e rilascio della CO₂", Ricerca sistema elettrico 2009
- [21] A. Calabrò, S. Stendardo, "Attività sperimentale da laboratorio su ciclo CaO – CaCO₃ per la cattura della CO₂ ad alta temperatura", Ricerca sistema elettrico 2009
- [22] C. Alie, L. Backham, E. Croiset, P.L. Douglas, "Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing : a flowsheet decomposition method", Elsevier 2004
- [23] J. Knudsen, J. Jensen, P.J. Vilhelmsen, O. Biede, " Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: testing of different ammine solvents", Elsevier 2009
- [24] T. Sanpasertparnich, R. Idem, I. Bolea, D. DeMontigny, P. Tontiwachwuthikul, "integration of post-combustion capture and storage into a pulverized coal-fired power plant", Elsevier 2010
- [25] A. Calabrò, P. Deiana, P. Fiorini, S. Stendardo, "Simulazione dell'impianto sperimentale per la produzione e il trattamento del syngas da carbone", ENEA 2007
- [26] G. Xu, H.G. Jin, Y.P. Yang, L. Duan, "A novel coal based hydrogen production system with low CO₂ emmissions", ASME 2010
- [27] M. Kanneche, C. Bouallou, "CO₂ capture study in advanced integrated gasification combined cycle", Elsevier 2007
- [28] C. Chen, E. Rubin, "CO₂ control technology effects on IGCC plant performance and cost", Elsevier 2009
- [29] N. Ruffini, "Analisi termodinamica di un impianto di potenza innovativo ad alta efficienza ed emissioni quasi nulle basato sull'idrogassificazione del carbone", Tesi di laurea, 2004
- [30] "Power plant carbon capture with ChemCAD", Chemstations report
- [31] M. Lacquiaud, H. Chalmers, J. Gibbins, "Capture ready supercritical coal-fired plants and flexible post-combustion CO₂ capture", Elsevier 2009
- [32] J. Hong, G. Chaudhry, J.G. Brisson, R. Field, M. Gazzino, A. Ghoniem, "Analysis of oxi-fuel combustion power cycle utilizing a pressurized coal combustor".
- [33] J. Davison, L. Bressan, R.M. Domenichini, "Coal power plants with CO₂ capture : the IGCC option", Gassification Technologies Conference 2003
- [34] "Cost and performance baseline for fossil energy plants", DOE/NETL- 2007/1281
- [35] G. Ordorica Garcia, P. Douglas, E. Croiset, L. Zheng, "Technoeconomic evaluation of IGCC power plants for CO₂ avoidance", Elsevier 2006
- [36] "Carbon capture and storage: assessing the economics", McKinsey&Company
- [37] "Projected costs of generating electricity", NEA, 2010 Edition

[38] A. Viscogliosi, C. Cotignoli, “I costi dell’energia nucleare”, Tesina d’esame, 2009

[39] P. Deiana, “Attività di R&S nella prospettiva degli impianti a emissioni zero”, 2007

10. Acronimi

ASU	Air Separation Unit
bbl	Barili di petrolio
CCS	Carbon Capture Storage
CTL	Coal to Liquids
DCL	Direct Coal Liquefaction (Liquefazione diretta del carbone)
FT	Fischer Tropsch
HTFT	High temperature Fischer- Tropsch
ICL	Indirect Coal Liquefaction
IEA	International Energy Agency
LTFT	Low temperature Fischer- Tropsch