

# POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in  
Ingegneria Energetica



Modello matematico di un reattore per la cattura della CO<sub>2</sub>  
post-combustione tramite ossido di calcio

Relatore: Prof. Giovanni LOZZA

Co-relatore: Ing. Matteo Carmelo ROMANO

Tesi di Laurea di:

Guido RAMPINELLI Matr. 730452

Anno Accademico 2009 - 2010



# Indice Generale

<b>Ringraziamenti</b> .....	5
<b>Sommario</b> .....	7
<b>Abstract</b> .....	7
<b>Introduzione</b> .....	9
<b>1 La cattura della CO<sub>2</sub> da centrali elettriche</b> .....	11
1.1 La problematica.....	11
1.2 Le tecniche di cattura .....	13
1.3 Il trasporto e lo stoccaggio .....	14
1.4 Il processo Ca-Looping per generazione elettrica a basse emissioni di CO <sub>2</sub> .....	16
1.4.1 Stato di sviluppo del processo.....	18
Bibliografia .....	19
<b>2 Proprietà del sorbente</b> .....	23
2.1 La carbonatazione reversibile.....	23
2.2 La disattivazione del sorbente .....	24
2.2.1 Le cause della disattivazione.....	26
2.2.2 Influenza della natura del sorbente.....	29
2.2.3 Il fenomeno di sgretolamento.....	31
2.3 L'influenza dei parametri operativi sulla massima carbonatazione .....	32
2.3.1 L'effetto della temperatura di calcinazione .....	32
2.3.2 L'effetto del tempo di permanenza nel calcinatore .....	33
2.3.3 L'effetto della pressione parziale della CO <sub>2</sub> .....	34
2.3.4 L'effetto della dimensione delle particelle .....	35
2.3.5 L'effetto della presenza di vapore acqueo.....	36
2.4 Espressioni matematiche sulla massima carbonatazione raggiungibile .....	36
2.4.1 La massima conversione di un letto di particelle .....	41
2.5 L'influenza dello zolfo.....	42
Bibliografia .....	46
<b>3 La fluidizzazione</b> .....	51
3.1 I regimi di fluidizzazione .....	51
3.1.1 La fluidizzazione senza trasporto di particelle .....	52
3.1.2 La fluidizzazione con trasporto di particelle .....	54
3.2 Classificazione delle particelle solide .....	57

3.3 Distribuzione di solidi nei letti CFB .....	61
3.3.1 Distribuzione verticale dei solidi.....	62
3.3.2 Distribuzione radiale dei solidi .....	66
3.4 Formulazione matematica secondo Kunii e Levenspiel .....	67
3.4.1 Calcolo altezze di zona densa e diluita.....	67
3.4.2 Calcolo della frazione di core.....	68
3.4.4 Calcolo della portata specifica di solidi .....	69
3.4.5 Modalità progettuali e di regolazione.....	70
3.5 Lo scambio termico nei letti CFB .....	71
3.5.1 Calcolo del coefficiente di scambio convettivo.....	73
3.5.2 Calcolo del coefficiente di scambio radiativo .....	79
3.5.3 Calcolo del coefficiente di scambio totale.....	79
3.6 Impianti a doppio letto fluido.....	80
3.6.1 Bilancio di pressione e modalità di regolazione.....	82
Bibliografia .....	84
<b>4 Applicazione del modello Kunii-Levenspiel al carbonatore di una centrale Ca-Looping</b>	<b>89</b>
4.1 Equazioni per il bilancio di massa.....	89
4.1.1 La zona densa.....	90
4.1.2 La zona diluita.....	95
4.2 Espressioni matematiche per la cinetica di reazione .....	97
4.2.1 Il tempo limite di reattività di una particella .....	99
4.2.2 Cinetica media di un letto di particelle.....	100
4.3 Schema di calcolo .....	104
Bibliografia .....	105
<b>5 Sviluppo del modello al calcolatore ed analisi dei risultati</b> .....	<b>109</b>
5.1 Il modello al calcolatore.....	109
5.1.1 L'inserimento dei dati .....	109
5.1.2 I calcoli preliminari.....	110
5.1.3 Determinazione della distribuzione dei solidi e verifica dell'accettabilità dei valori inseriti .....	117
5.1.4 Calcoli relativi alle reazioni chimiche.....	120
5.1.5 Calcoli di scambio termico.....	123
5.1.6 Disegno dei grafici .....	125
5.2 Confronto con i dati sperimentali.....	127
5.2.1 Analisi dell'influenza della portata circolante di solidi.....	129
5.2.2 Analisi dell'influenza della temperatura .....	130

5.2.3	Analisi dell'influenza del tempo di residenza specifico .....	131
5.3	Analisi di sensibilità e risultati .....	133
5.3.1	La massa dell'inventario di solidi .....	134
5.3.2	La velocità superficiale .....	137
5.3.3	La dimensione media delle particelle .....	140
5.3.4	L'altezza del reattore .....	142
5.3.5	Il coefficiente di interscambio globale tra core e wall.....	145
5.3.6	La presenza di ossidi di zolfo e ceneri .....	146
5.3.7	Le portate di sorbente rigenerato ( $F_R$ ) e di nuovo sorbente ( $F_0$ ).....	150
5.3.8	Altri parametri.....	154
5.4	Confronto con il modello di Alonso.....	154
	Bibliografia .....	158
	<b>Conclusioni</b> .....	161
	<b>Appendice 1: Listato programma principale</b> .....	163
	<b>Appendice 2: Implementazione modello di Alonso</b> .....	175
	<b>Glossario</b> .....	177



## **Ringraziamenti**

Ringrazio il Prof. Matteo Romano per la serietà, la cordialità e la pazienza dimostrata, nonché per la fiducia concessami in tutti questi mesi.

Ringrazio il Prof. Giovanni Lozza per avermi dato l'opportunità concreta di svolgere questa tesi.

Ringrazio tutti i miei compagni dell'ormai Ex "Ultima fila" per l'amicizia dimostrata in questi cinque anni, in particolare Nicola, per avermi tanto spronato all'inizio, quando tutto sembrava maledettamente difficile.

Ringrazio Marco per avermi convinto a proseguire gli studi ai tempi in cui i miei propositi erano ben altri.

Ringrazio i miei genitori, per il sostegno che mi hanno sempre dato e per avermi insegnato che le cose che più si apprezzano sono quelle guadagnate con fatica.

Ringrazio Lorenza per essermi stata vicina a avermi sempre incoraggiato in tutti i quattro anni trascorsi insieme.





## Sommario

Il presente lavoro si colloca nel settore della cattura della CO<sub>2</sub> nelle centrali di produzione dell'energia elettrica.

La tecnologia trattata è chiamata processo Ca-Looping, e prevede l'eliminazione dell'anidride carbonica dai fumi di combustione tramite la sua reazione con sorbente a base di ossidi di calcio (reazione di carbonatazione). In seguito avviene la reazione inversa (reazione di calcinazione), nella quale la CO<sub>2</sub> viene rilasciata come corrente a sé stante pronta per lo stoccaggio.

La tesi si occupa della modellizzazione del reattore a letto fluido in cui avviene la carbonatazione, chiamato carbonatore, considerando un modello cinetico e fluidodinamico.

I risultati ottenuti mostrano una buona concordanza sia con i dati sperimentali ricavati in un impianto pilota che con i valori forniti dall'utilizzo di un modello semplificato già proposto in letteratura e confermano la fattibilità tecnica della tecnologia trattata per la cattura della CO<sub>2</sub> su larga scala.

**Parole chiave:** Cattura della CO<sub>2</sub>, Letto Fluido, Ossido di Calcio, Carbonatore, Ca-Looping.

## Abstract

The present work is collocated in the low CO<sub>2</sub> emission power generation area. The technology presented is called Ca-Looping process, and consists of the adsorption of the carbon dioxide from the combustion gases by its capture with a Ca-Based sorbent (carbonation reaction). Then the reverse reaction takes place (calcinations reaction), and a pure and ready for the storage CO<sub>2</sub> flow is released. The thesis deals with the modeling of the fluidized bed reactor where the carbonation reaction takes place, called carbonator, considering a kinetic and fluid dynamic model.

The results obtained show a good agreement with both pilot scale plant experimental data and values from the utilization of simplified model proposed in literature; furthermore they demonstrate the feasibility of the employment of the treated technology for the large scale CO<sub>2</sub> capture.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture, Fluidized Bed, Calcium Oxide, Carbonator, Ca-Looping.



# Introduzione

Negli ultimi anni la comunità scientifica ha dato un rilievo sempre maggiore ai problemi relativi ai cambiamenti climatici, in particolare a quelli legati all'emissione di anidride carbonica per scopi energetici.

Sono stati effettuati molti studi su tecnologie di produzione dell'energia a emissione zero, quali le fonti rinnovabili o il nucleare. Tuttavia, essendo a tutt'oggi i combustibili fossili la fonte primaria più abbondante sono stati anche pensati sistemi in grado di sfruttarne la potenzialità senza tuttavia emettere notevoli quantità di CO<sub>2</sub> come attualmente avviene.

In tali sistemi avviene quindi la cosiddetta cattura della CO<sub>2</sub>, per cui l'anidride carbonica viene separata dagli altri gas combustibili formando una corrente a sé stante, adatta ad essere compressa e stoccata nel sottosuolo.

Il principale problema di questi sistemi è la perdita di efficienza rispetto agli omologhi impianti senza cattura.

Il seguente lavoro si occupa di una tecnologia di cattura innovativa, già dal qualche anno oggetto di studio da parte di università e centri di ricerca, per cui si prevede una penalizzazione energetica meno elevata di quanto non si riscontri per tecnologie più comuni.

Il processo in questione è chiamato "Ca-Looping process", e prevede l'eliminazione dell'anidride carbonica dai fumi di combustione tramite la sua reazione con sorbente solido a base di ossidi di calcio (reazione di carbonatazione). In seguito avviene la reazione inversa (reazione di calcinazione), nella quale la CO<sub>2</sub> viene rilasciata come corrente a sé stante pronta per lo stoccaggio.

Nel capitolo 1 verranno brevemente descritte le varie tecnologie di cattura ad oggi esistenti e verrà data una sintetica descrizione del processo trattato, mentre nel capitolo 2 verranno descritte le proprietà del calcio come sorbente della CO<sub>2</sub>.

Il sistema Ca-Looping si basa su un impianto a doppio letto fluido, composto cioè da due reattori a letto fluido, nei quali avvengono le due distinte reazioni appena descritte. Nel capitolo 3 si parlerà quindi della fluidizzazione e, in particolare, dei letti fluidi circolanti, categoria alla quale è assunto appartenere il reattore in cui avviene la carbonatazione (carbonatore).

Lo scopo di questo lavoro è infatti la modellizzazione matematica del carbonatore, considerando un modello cinetico e fluidodinamico, descritto nel capitolo 4.

Infine nel capitolo 5 sono illustrati lo sviluppo del modello al computer e l'analisi dei risultati ottenuta dal suo utilizzo, corredata dal confronto con dati ottenuti da prove sperimentali e dall'utilizzo di un modello più semplificato proposto in letteratura.



# 1 La cattura della CO<sub>2</sub> da centrali elettriche

## 1.1 La problematica

La cattura della CO<sub>2</sub> prodotta da impianti alimentati a combustibili fossili e il suo successivo sequestro geologico costituiscono una delle più promettenti alternative per la generazione di vettori energetici neutri sotto l'aspetto delle emissioni di gas serra (elettricità e idrogeno).

Nella comunità scientifica internazionale vi è un crescente consenso circa l'influenza delle attività antropiche sulle alterazioni climatiche osservate negli ultimi 50 anni. Tali alterazioni sembrano da attribuirsi prevalentemente all'incremento della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera (da 280 a 380 ppm<sub>vol</sub>), in gran parte dovuto all'utilizzo dei combustibili fossili (IPCC 2001), senza trascurare l'apporto di altri gas serra.

Poiché i combustibili fossili resteranno la principale fonte di approvvigionamento energetico per l'umanità ancora per molti decenni, una stabilizzazione della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera, con molte probabilità necessaria a limitare le alterazioni climatiche, richiederà interventi di notevole impegno tecnologico, politico e sociale.

Le opzioni per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> sono essenzialmente:

- la riduzione dei consumi energetici, migliorando l'efficienza sia della produzione che dell'utilizzo dell'energia;
- l'utilizzo di combustibili meno ricchi di carbonio, in pratica del gas naturale, opzione peraltro largamente perseguita nel nostro Paese;
- l'utilizzo delle fonti rinnovabili e dell'energia nucleare;
- l'utilizzo di combustibili fossili con tecniche di cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> (note con l'acronimo CCS: Carbon Capture and Storage).

Secondo le convinzioni della maggior parte dei ricercatori [14] l'umanità non potrà permettersi il lusso di trascurare nessuna di queste opzioni.

In particolare le tecniche CCS potrebbero rivestire un ruolo assolutamente determinante, almeno nel medio termine (decenni), consentendo un uso dei combustibili fossili a ridottissime emissioni di gas serra: la CO<sub>2</sub> non viene dispersa in atmosfera dopo la combustione, ma «catturata» cioè resa disponibile ai confini della centrale ad elevata purezza e allo stato ipercritico.

Essa verrà poi trasportata e stoccata in modo definitivo in adeguati depositi geologici od oceanici («stoccaggio» o «sequestro»).

Le tecniche CCS sono state studiate a partire dai primi anni '90 in un contesto di generale scetticismo.

Negli ultimi periodi molti organismi internazionali hanno nettamente rivalutato la loro importanza strategica (si veda per esempio IPCC 2005 [23]): ad oggi, importanti industrie energetiche stanno varando progetti dimostrativi e rilevanti enti governativi, primo fra tutti il Department of Energy (DOE) degli Stati Uniti (DOE 2004 [24]), affidano alla CCS un ruolo strategico di primo piano nel contenimento dell'effetto serra.

Come spesso succede nel caso di tecnologie non consolidate, sono ad oggi aperte molte varianti in tema di tecnologie per la cattura e di possibilità di stoccaggio permanente.

I costi più rilevanti dell'intera operazione CCS sono sicuramente legati alla cattura (circa l'80% del totale), e di essa verranno analizzate sinteticamente le diverse opzioni.

L'attenzione è dedicata principalmente alle centrali elettriche le quali, dato che presso esse si verifica la maggior concentrazione di potenza, rappresentano le principali fonti di emissioni di CO<sub>2</sub>.

Non bisogna però dimenticare che una futura "hydrogen economy", dove il vettore idrogeno potrebbe venir impiegato per i trasporti e gli usi residenziali, potrà essere alimentata dai combustibili fossili, senza per questo continuare ad emettere gas serra (o addirittura emetterne di più), proprio grazie alle tecniche CCS.

È bene premettere alcune considerazioni di carattere generale.

Prima di tutto la CO<sub>2</sub> non può essere prodotta come bene separato senza una spesa energetica addizionale. I sistemi di cattura più frequentemente utilizzati si basano su processi di separazione dei gas.

La termodinamica insegna che il minimo consumo di energia per separare dei gas corrisponde alla compressione isoterma e reversibile dei gas dalla loro pressione parziale a quella finale. Per esempio, nel caso di gas combusti di una centrale a carbone a pressione atmosferica con concentrazione molare del 12% di CO<sub>2</sub>, occorre comprimerla da 0,12 a 100 bar (ammesso che sia questa la pressione finale), comprimendo i restanti gas da 0,88 a 1 bar.

La prima compressione richiede 317,2 kJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>, la seconda 11,1 kJ per ogni kg dei restanti gas, per un totale di 368 kJ/kg<sub>CO<sub>2</sub></sub> [14].

Considerando un tipico carbone con il 65% in massa di carbonio (che produce 2,38 kg di CO<sub>2</sub> per kg di carbone) con PCI pari a 26 MJ/kg, si desume che il 3,37% del potere calorifico è necessario, in termini di lavoro meccanico, per la separazione ideale della CO<sub>2</sub>.

Ipotizzando che un processo reale consumi il doppio di quello reversibile (e sarebbe un risultato notevole), si verificherebbe una perdita di quasi 7 punti percentuali di rendimento della centrale (per es. dal 45% di una moderna centrale a carbone al 38%).

È quindi importante ricordare che:

- in un confronto omogeneo, una centrale con cattura della CO<sub>2</sub> consumerà più combustibile fossile rispetto ad una che ne sia priva, a pari elettricità prodotta; per svolgere un esempio realistico, supponiamo un 15% in più [14];
- produrrà quindi anche una maggior quantità di CO<sub>2</sub> (il 15% in più);
- le tecniche di separazione sono però in grado di catturare percentuali molto elevate del gas prodotto (da 80 a 100% [14]): catturandone ad esempio l'85%, la CO<sub>2</sub> «evitata» sarà pari a:  $100 - 115 \cdot (1 - 0,85) = 82,75\%$ ;
- saranno più elevati i costi del combustibile (del 15% sempre seguendo l'esempio), ma soprattutto vi sarà un aggravio dei costi di investimento, relativamente al macchinario addizionale che consente la rimozione;
- il costo della cattura (espresso in euro/tonn.) è il rapporto tra i maggiori costi di investimento e di esercizio della centrale con cattura, rispetto a quella senza, e la quantità di CO<sub>2</sub> «evitata» (non quella catturata, per essere precisi).

Queste considerazioni sono utili anche per capire che le tecniche CCS vanno applicate in modo prioritario alle centrali a carbone piuttosto che a quelle a gas naturale, anche se in una fase di dimostrazione della tecnologia può essere utile acquisire know-how con centrali a gas, più facili da esercire.

I motivi sono i seguenti:

- il minor contenuto di carbonio per unità di potere calorifico nel gas naturale (55 kg CO<sub>2</sub> per GJ termico, contro i 92 del carbone) fa sì che, a pari potenza termica, il denominatore del costo di cattura sia più piccolo, peggiorando il risultato;
- l'aggravio di consumi di combustibile è molto più penalizzante per un combustibile costoso come il gas naturale, aumentando il numeratore del costo di cattura.

A questo si aggiunga che il carbone è il combustibile fossile di maggior disponibilità per le future generazioni [15], per cui è sensato concentrare su di esso tecnologie pensate per sopravvivere a lungo in questo secolo.

## 1.2 Le tecniche di cattura

A livello di tecniche di cattura, in termini generali ci si può rifare a tre categorie di interventi, che possono essere applicate (con una sola esclusione) a tutte le tre tipologie di centrali che oggi coprono la quasi interezza del mercato termoelettrico (le centrali con combustione di polverino di carbone, quelle con gassificazione del carbone, quelle a ciclo combinato gas-vapore alimentate a gas naturale):

– *rimozione dai gas combustibili* (tecniche «post-combustione»): si tratta di separare la CO<sub>2</sub> dai gas prodotti dalla combustione, subito prima del rilascio in ambiente.

La CO<sub>2</sub> viene assorbita da apposite soluzioni, che vanno poi rigenerate (con notevole dispendio energetico), per essere riutilizzate nel processo, liberando la CO<sub>2</sub> pura.

Stime di processo indicano una penalizzazione energetica nel caso di ciclo basato su carbone pari a 9-11 punti percentuali [16].

– *ossi-combustione*: usando ossigeno come comburente, i gas combustibili sono composti quasi esclusivamente da CO<sub>2</sub> e da H<sub>2</sub>O: separata l'acqua per condensazione nel raffreddamento dei fumi, si ha a disposizione una corrente di CO<sub>2</sub> di buona purezza che necessita pochi ulteriori processi di separazione gas.

In realtà i processi di separazione sono spostati da valle a monte della combustione, in quanto l'ossigeno viene fornito da un impianto di separazione aria (ASU).

In questo caso il costo energetico della cattura della CO<sub>2</sub> è quantificabile, in termini di perdita di efficienza, in 8-10 punti percentuali [16].

– *decarbonizzazione del combustibile* (tecniche «pre-combustione»): si tratta di riallocare il potere calorifico del combustibile di partenza verso un gas di sintesi privo di carbonio, cioè costituito da idrogeno.

Nella pratica ciò si ottiene convertendo il combustibile fossile in un gas di sintesi a base prevalentemente di CO e H<sub>2</sub>.

Si ha poi un successivo trattamento che partendo dal CO produce ulteriore idrogeno e CO<sub>2</sub> che viene separata e inviata allo stoccaggio.

Di conseguenza quest'ultima tecnologia è di fatto adatta solo agli impianti di gassificazione del carbone (o eventualmente dei residui di raffineria).

La perdita di efficienza legata al processo di cattura è stimata in 9-10 punti percentuali [16].

Nella letteratura tecnica sono disponibili numerosissime disamine e confronti tra le varie tecnologie (IPCC 2005 [23] e Göttlicher 2004 [25] sono certamente esaurienti e completi e riportano un'amplia bibliografia).

### **1.3 Il trasporto e lo stoccaggio**

Una volta catturata e compressa, la CO<sub>2</sub> è trasportata attraverso condotte fino al sito di stoccaggio e iniettata a profondità di circa un chilometro nel sottosuolo.



I giacimenti esauriti di idrocarburi e gli acquiferi salini (corpi idrici profondi di enorme capacità di assorbimento per la CO<sub>2</sub>) sono considerati serbatoi adatti al confinamento geologico permanente dell'anidride carbonica.

Le emissioni annue globali di CO<sub>2</sub> associabili alle attività umane sono attualmente circa 28 miliardi di tonnellate (Gigaton): la capacità di stoccaggio di giacimenti esauriti di idrocarburi e di almeno 2000 Gigatonnellate di CO<sub>2</sub>, quella degli acquiferi salini è decisamente superiore.

A titolo di esempio, l'esperienza pionieristica norvegese di Sleipner a partire dal 1996 ha portato al sequestro di più di 10 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> nell'acquifero salino di Utsira, senza che nel tempo sia stata rilevata alcuna fuoriuscita significativa di CO<sub>2</sub> [16].

La CO<sub>2</sub> viene iniettata a pressioni elevate, tali da raggiungere il comportamento cosiddetto "supercritico", vale a dire uno stato assimilabile al gas per la capacità di diffondersi rapidamente negli spazi porosi della formazione geologica e simile al liquido in termini di densità e quindi di quantità immagazzinabili. Nei giacimenti esauriti di petrolio o di gas la CO<sub>2</sub> va a occupare i pori in cui erano intrappolati gli idrocarburi.

Nel caso in cui quantità rilevanti di idrocarburi fossero ancora presenti nel giacimento al momento dell'iniezione, la CO<sub>2</sub> può anche favorire la produzione aggiuntiva di petrolio e gas.

Per percorsi dell'ordine delle decine di chilometri, il trasporto incide per circa il 15% sul costo totale del processo di cattura e stoccaggio. Lo stadio finale di iniezione nel sottosuolo rappresenta il 5% del costo complessivo [16].

Questa, tuttavia, è la fase più delicata dal punto di vista della sicurezza e incide significativamente sulla sostenibilità dell'intero processo.

L'iniezione di CO<sub>2</sub> è però un processo noto nel mondo petrolifero che ne domina gli aspetti tecnologici e di carattere geologico; per decenni le compagnie petrolifere hanno reiniettato la CO<sub>2</sub> proveniente dal trattamento di gas acidi in giacimenti di idrocarburi a diverso livello di maturità, per mantenere la pressione e sostenere la produzione. L'industria petrolifera è infatti pienamente in grado di identificare i siti adatti per il sequestro della CO<sub>2</sub>, ad esempio: conoscendo le caratteristiche di porosità che definiscono il volume potenziale di stoccaggio; valutando le conseguenze sulla stabilità meccanica della formazione e gli eventuali effetti sismici; individuando le caratteristiche delle rocce di copertura per garantire la tenuta nel tempo della CO<sub>2</sub> iniettata (aspetto intorno al quale si stanno sviluppando modelli predittivi che permettano di prevedere l'insorgere di perdite significative di CO<sub>2</sub>).

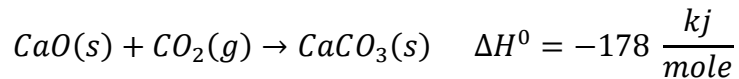
L'utilizzo di giacimenti acquiferi salini come serbatoi di CO<sub>2</sub> rappresentano un'opzione attualmente meno matura, che richiede lo sviluppo di maggiori conoscenze, non essendo questi bacini così largamente studiati come i giacimenti di idrocarburi. D'altra parte, i giacimenti acquiferi sono presenti anche in aree in cui non sono prodotti petrolio e gas e offrono potenzialità di

stoccaggio considerevolmente maggiori rispetto ai giacimenti esauriti o in declino.

## 1.4 Il processo Ca-Looping per generazione elettrica a basse emissioni di CO<sub>2</sub>

L'oggetto dell'elaborato è un tipo innovativo di tecnologia per la produzione dell'energia elettrica a basse emissioni di gas serra, che si basa sulla cattura della CO<sub>2</sub> tramite la carbonatazione di un sorbente a base di ossido di calcio, andando a formare carbonato di calcio.

La reazione descrivente tale processo è la seguente:



L'impianto su cui si basa tale tecnologia, è prevalentemente composto da due reattori a letto fluido:

- Un carbonatore, nel quale sono alimentati i fumi di combustione, ad una temperatura compresa tra i 600 e i 700°C, e l'ossido di calcio, e dove avviene la sopracitata reazione di carbonatazione.
- Un calcinatore, nel quale avviene la reazione inversa, detta di calcinazione, ad una temperatura operativa maggiore ai 900°C.

Uno schema molto generale ma intuitivo lo si può visualizzare in figura 1.1 [18]:

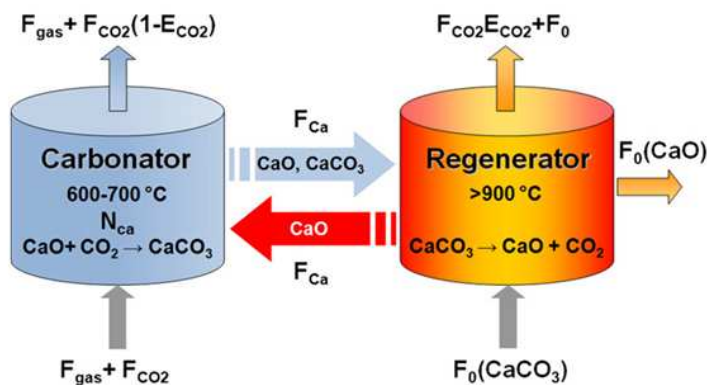


Figura 1.1-Schema generale del processo Ca-Looping

Dalla figura 1 si vede come una parte del flusso molare di anidride carbonica entrante ( $F_{CO_2}$ ), la cui entità dipende dall'efficienza di cattura  $E$  (indicata con  $E_{CO_2}$  in figura 1), è assorbita nel carbonatore, nel cui letto sono presenti  $n_{sa}$  ( $N_{Ca}$  nella figura 1) moli di calcio (sia in forma di CaO che di CaCO<sub>3</sub>).

Una portata di solidi  $F_R$  ( $F_{Ca}$  in figura) viene inviata al calcinatore dove il carbonato di calcio viene riconvertito a CO<sub>2</sub> e CaO.

Dato che la capacità di assorbimento dell'ossido di calcio si degrada al passare del numero di cicli, come sarà spiegato nel capitolo 2, è necessario estrarre una parte ( $F_0$ ) del CaO che viene continuamente reintegrata da una portata di nuovo CaCO<sub>3</sub> (sempre di entità  $F_0$ ), che viene scomposto nel calcinatore insieme a quello proveniente dal carbonatore.

Si può notare, osservando il valore di  $\Delta H^\circ$ , che la reazione di carbonatazione è esotermica. Per tal motivo, per mantenere il reattore in equilibrio termico, sarà necessaria un'asportazione di calore, utilizzato per la produzione di vapore.

Questo significa che l'applicazione di un simile sistema ad una centrale elettrica pre-esistente provoca un aumento della sua capacità di generazione.

Nel calcinatore avviene invece la reazione inversa endotermica, che per sostenersi ha bisogno di un apporto esterno di energia.

Il sistema più comune per ottenerlo è ricorrere al calore liberato dalla ossicombustione di combustibile supplementare, che avviene nel calcinatore.

Ricorrendo alla combustione in ossigeno, il flusso di gas combusti da essa generato è quasi privo di inerti, cioè è composto solo da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, con eventuale piccola presenza di ossidi di zolfo, ossidi di azoto, particolato, ceneri e azoto non separato.

Questa corrente di gas è quindi unita alla anidride carbonica precedentemente catturata, andando a formare un flusso composto in prevalenza da CO<sub>2</sub> con una piccola presenza di vapore acqueo, che verrà poi in buona parte eliminato tramite condensazione. Si ottiene quindi una portata di gas composta quasi solo da CO<sub>2</sub>, che risulta adatta ad essere compressa e stoccata nel sottosuolo.

Nonostante la maggiore produzione di vapore, e quindi di potenza elettrica, il consumo di combustibile supplementare e la potenza necessaria per la produzione di ossigeno puro e per la compressione della CO<sub>2</sub> fanno sì che il rendimento netto di una moderna centrale a carbone dotata di tale sistema sia comunque inferiore ad un impianto senza cattura di pari potenza.

Alcuni studi effettuati [1, 2, 3] hanno stimato rendimenti elettrici netti compresi tra il 37.3% e il 39.2%, che rappresentano comunque un miglioramento rispetto a impianti dotati di tecnologie di cattura più collaudate, come la rimozione della CO<sub>2</sub> dai fumi tramite ammine o il ricorso all'ossicombustione.

Il motivo di ciò risiede prevalentemente nel fatto che la perdita dovuta alla separazione dell'aria è limitata al comburente necessario nel calcinatore, mentre l'energia persa per la rigenerazione del sorbente è quasi tutta recuperata asportando calore ad alta temperatura (fino a 600°C) durante la reazione di carbonatazione.

Altri vantaggi sono il basso costo della materia prima (calcare o dolomite ) utilizzata per apportare nuovo carbonato di calcio e la possibilità di impiegare lo spurgo di sorbente esausto nel settore edile.

Invece risulta problematica, come si vedrà in seguito, la bassa vita utile del sorbente , oltre alla necessità di movimentare grandi quantità di solidi.

L'obiettivo primario di questa tesi è però la costruzione di un modello matematico che simuli le prestazioni del carbonatore, che è stato scelto essere un reattore a letto fluido circolante. Questa scelta è stata dettata dal fatto che ricorrendo ad un letto circolante si possono avere, a pari portata di gas, reattori di dimensioni decisamente minori rispetto a quelle necessarie per un più classico letto bollente, dato che, come verrà spiegato nel capitolo 3 i letti circolanti sono caratterizzati da velocità dei gas molto maggiori.

#### **1.4.1 Stato di sviluppo del processo**

Questo processo è stato parecchio studiato nel corso degli ultimi dieci anni, ed in particolare vi sono state molte analisi delle proprietà del sorbente nei confronti della carbonatazione, di cui il capitolo 2 offre un'ampia panoramica.

Esistono inoltre alcuni piccoli impianti sperimentali di questo tipo (presso l'università di Stoccarda [18, 19], *l'istituto nacional de carbon* di Oviedo [20] e il *CANMET Energy Technology Centre* di Ottawa [17]) e un impianto pilota da 1.7 MWt presso la centrale elettrica di La Pereda, nei pressi di Oviedo, è in fase di realizzazione. [20, 21].

All'Università di Stoccarda sono in realtà presenti due impianti di diverse dimensioni. Dalle informazioni contenute in una pubblicazione relativa al più piccolo è stato brevemente descritto nel paragrafo 3.6 il funzionamento dei sistemi a doppio letto fluido, mentre i dati ottenuti dall'utilizzo del più grande sono stati utilizzati come termine di paragone qualitativo per i risultati ottenuti dall'utilizzo del modello sviluppato (paragrafo 5.2).

Erano già stati fatte delle modellizzazioni del carbonatore, relative però a reattori bollenti [6, 7]. In un caso è stato invece considerato un letto circolante [8], ma con forti semplificazioni relative sia alla fluidodinamica che alla cinetica di reazione.

Nel presente lavoro invece verrà invece presentata una soluzione basata sul modello fluidodinamico presentato da D. Kunii e O. Levenspiel in diverse loro pubblicazioni [9, 10, 11, 12, 13], i cui risultati saranno analizzati e comparati con quelli ottenuti dal modello semplificato sopracitato, oltre che con quelli che, come detto, sono stati ottenuti dall'utilizzo di un impianto in scala.

## **Bibliografia**

- [1] Shimizu T., Hiramata T., Hosoda H., Kitano K., Inagaki M., Tejima K.: "A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes"; *Trans IChemE*, 77, Part A, 62-68, 1999.
- [2] Romano M.: "Coal-fired power plant with calcium oxide carbonation for postcombustion CO<sub>2</sub> capture"; *Energy Procedia* 1 1099–1106, 2009.
- [3] Abanades J.C., Anthony E.J., Wang J., Oakey J.E.: "Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO<sub>2</sub> Capture with CaO"; *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2861-2866, 2005.
- [4] Hawthorne C., Trossmann M., Galindo Cifre P., Schuster A., Scheffknecht G.: "Simulation of the carbonate looping power cycle", *Energy Procedia* 1 (1), p. 1387-1394, 2009.
- [5] Bhatia S. K., Perlmutter D. D.: "Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub> – lime reaction"; *AIChE Journal*, 29, 79, 1983.
- [6] Romano M.C.: "Advanced Coal-Fired Power Plants with CO<sub>2</sub> capture"; PhD thesis, Politecnico di Milano, 2008.
- [7] Fang F., Li Z.S., Cai N.S.: "Experiment and Modeling of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gases at High Temperature in a Fluidized Bed Reactor with Ca-Based Sorbents"; *Energy & Fuels*, 23, 207–216, 2009.
- [8] Alonso M., Rodríguez N., Grasa G., Abanades J.C.: "Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from combustion flue gas"; *Chem. Eng. Sci.* 64 (5) 883–891, 2009.
- [9] Kunii D., Levenspiel O.: *Fluidization Engineering*, 1991.
- [10] Kunii D., Levenspiel O.: "Circulating fluidized-bed reactors"; *Chemical Engineering Science*, 52, 15, 2471-2482, 1997.

- [11] Kunii D., Levenspiel O.: “The K-L reactor model for circulating fluidized beds”; *Chemical Engineering Science* 55, 4563-4570, 2000.
- [12] Kunii D., Levenspiel O.: “Entrainment of solids from fluidized bed, I. Hold-up of solids in the freeboard, II. Operation of fast fluidized bed”; *Powder technology*, 61, 193-206, 1990.
- [13] Kunii D., Levenspiel O.: “Fluidized Reactor Models”; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1226-1234, 1990.
- [14] Lozza G., Chiesa P.: “Cattura sequestro della CO<sub>2</sub> nelle centrali a combustibili fossili”, Osservatorio per l’energia “Mario Silvestri”, p.84-102, 2007.
- [15] BP: “BP Statistical Review of World Energy”, 2006.
- [16] ENI: “Cattura e sequestrazione geologica della anidride carbonica (CO<sub>2</sub>)”, 2009.
- [17] Lu D. Y., Hughes R. W., Anthony E. J.: “Ca-based sorbent looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in pilot-scale dual fluidized beds”; *Fuel Processing Technology* 1386-1396, 2008.
- [18] Charitos A., Hawthorne C., Bidwe A.R., Korovesis L., Schuster A., Scheffknecht G.: “Hydrodynamic analysis of a 10 kWth Calcium Looping Dual Fluidized Bed for post-combustion CO<sub>2</sub> capture”; *Powder Technology* 200, 117–127, 2010.
- [19] Charitos A., Hawthorne C., Kopèanakis G., Ziega M., Scheffknecht G., Rodriguez N., Abenades J. C.: “Experimental Characterization of the Reactor Operation for the Calcium Looping CO<sub>2</sub> Calcium Process”; Institute of Combustion and Power Plant Technology (IFK); University of Stuttgart; Instituto Nacional del Carbon (CSIC), Oviedo, 2010.
- [20] Alonso M., Rodriguez N., Gonzalez B., Grasa G., Murillo M., Abanades J.C.: “Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium Oxide chemical loop. Experimental results and process development”; *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 167–173, 2010.

- [21] IFK, Imperial College London, Foster Wheeler, Ministero de Ciencia e Innovation, Lut.fi, Endesa Generation, Grupo Hunosa: “Scaling up post combustion CO<sub>2</sub> with CaO. Pogress in “La Pereda” 1.7MWt pilot”; 2<sup>nd</sup> Netwok Meeting High Tempearture Solid Looping Cycles, 2010.
- [22] Blamey J., Anthony E.J., Wang J., Fennell P.S.: “The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture”; Progress in Energy and Combustion Science, 36, 260-279; 2010.
- [23] IPCC “Carbon Dioxide Capture and Storage”; Cambridge University Press, Cambridge, NY, 2005.
- [24] DOE: “Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan – 2004”; National Energy Technology- Laboratory, US Department of Energy, [www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov), 2004.
- [25] Göttlicher G. : “The Energetics of Carbon Dioxide Capture in Power Plants” , English translation provided by the National Energy Technology- Laboratory, US Department of Energy, 2004.

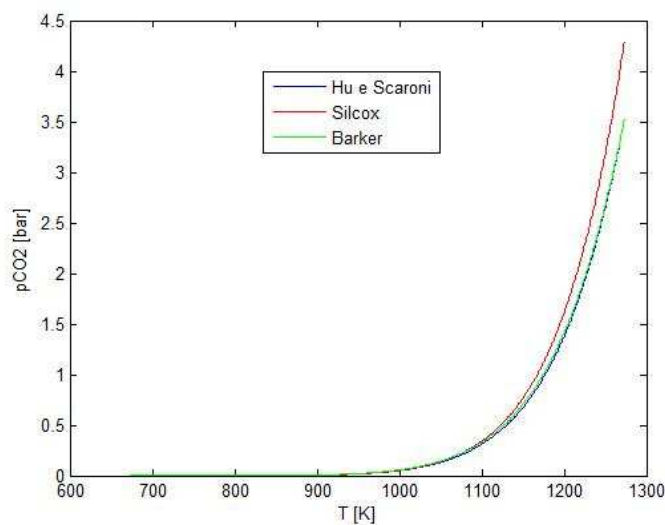




## 2 Proprietà del sorbente

### 2.1 La carbonatazione reversibile

La reazione di carbonatazione è caratterizzata da una fase iniziale rapida, governata dalla cinetica di reazione, seguita da una brusca transizione ad una fase molto più lenta, controllata da fenomeni diffusivi (i cui tempi caratteristici normalmente vanno molto al di là dei tempi di permanenza tipici di un reattore chimico) [4, 5, 10, 29, 36]. La calcinazione non presenta invece questa caratteristica, e la velocità di reazione (governata dalla cinetica di reazione) resta abbastanza uniforme fino al raggiungimento della conversione completa [1, 36]. La pressione parziale, e quindi la concentrazione, di  $\text{CO}_2$  all'equilibrio, per la reazione di carbonatazione-calcinazione, può essere espressa in funzione della temperatura. L'andamento  $P_{\text{CO}_2}$ - $T$  è fornito in figura 2.1:



**Figura 2.1-Andamento della pressione parziale della  $\text{CO}_2$  all'equilibrio nei confronti della temperatura**

Analiticamente tale andamento, relativamente alla reazione di carbonatazione, può essere espresso dalla formula di Hu e Scaroni [3] (linea blu):

$$p_{CO_2} = 1.826 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{19680}{T}} \quad [bar] \quad (2.1)$$

Sono state proposte però anche altre relazioni, come quella di Silcox [34] (linea rossa):

$$p_{CO_2} = 4.137 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{20474}{T}} \quad [bar] \quad (2.2)$$

E quella di Barker [6] (linea verde)

$$p_{CO_2} = 10^{\left(7.079 - \frac{8308}{T}\right)} \quad [atm] \quad (2.3)$$

Come si vede dalla figura le tre equazioni forniscono risultati molto simili.

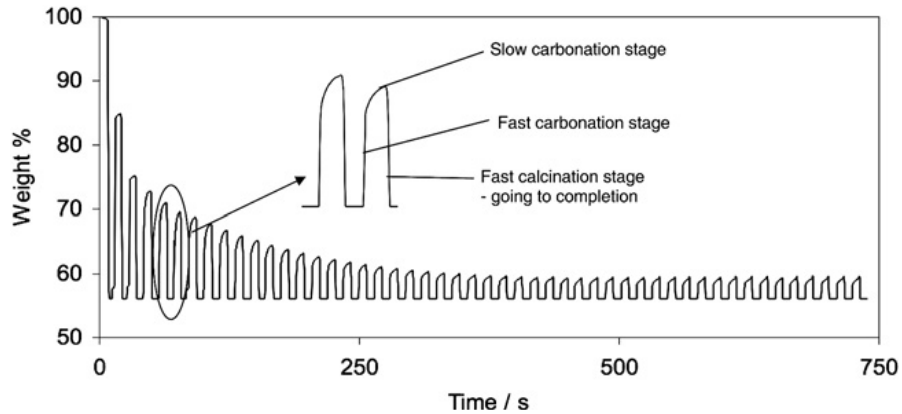
L'equilibrio chimico permette un'efficienza di cattura dell'anidride carbonica superiore al 90% per gas tipici, derivanti dalla combustione di carbone, con concentrazione di 12-15% di CO<sub>2</sub>, a pressione atmosferica e a temperature attorno ai 650°C.

## 2.2 La disattivazione del sorbente

Da diversi studi, tra cui [4, 5, 15, 29, 30], è emerso che il sorbente, che è sottoposto ad una lunga serie di cicli alternati di carbonatazione e calcinazione, perde progressivamente la sua capacità di cattura della CO<sub>2</sub>.

La figura 2.2 illustra questo fenomeno, mostrando l'andamento della massa di sorbente al procedere del numero di cicli a cui viene sottoposto. Difatti ogni particella di solida incrementa la sua massa nel calcinatore, a seguito della reazione con la CO<sub>2</sub>, e l'aumento sarà tanto maggiore quanta più anidride carbonica verrà catturata.

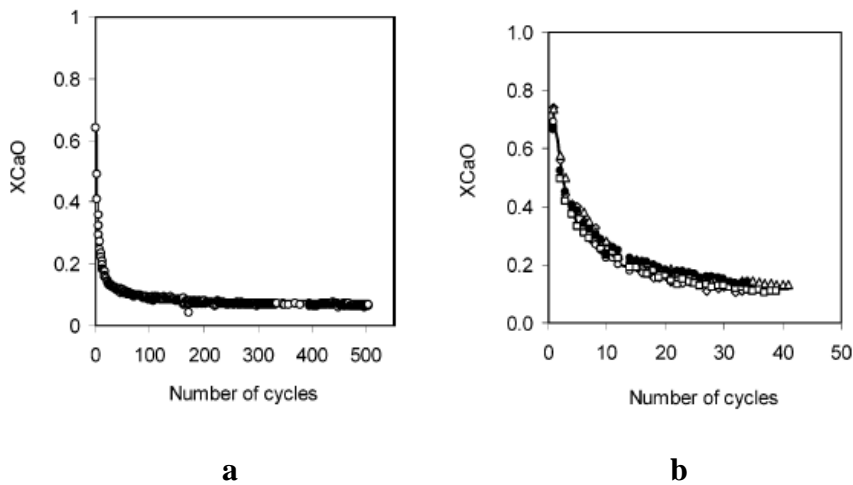
Tale grafico deriva da una campagna di esperimenti effettuati con %vol CO<sub>2</sub> pari al 15%, pressione atmosferica, temperatura di carbonatazione di 923 K e temperatura di calcinazione di 1173 K [4].



**Figura 2.2-Andamento della massa delle particelle con il numero di cicli**

Si nota come dopo 350 cicli la reattività sia ridotta ad un valore residuo di circa l'8% del valore iniziale.

Lo stesso concetto può essere visto in termini di conversione massima raggiungibile del CaO (indicata come  $X_{CaO}$ ):



**Figura 2.3-Andamento della conversione massima con il numero di cicli**

Le figure 2.3a e 2.3b mostrano l'andamento della conversione massima all'aumentare del numero di cicli [5].

La figura 2.3a analizza un numero molto elevato di cicli per focalizzare l'asintoticità della conversione verso un valore residuo, che è stato calcolato da Grasa e Abanades [5] essere pari a 0,075. La figura 2.3b mostra invece il brusco decadimento della conversione dopo i primi 40 cicli.

Va detto che per conversione massima si intende quella raggiunta alla fine della fase rapida della reazione, dato che, disponendo di tempi molto lunghi, anche la fase lenta potrebbe avvenire completamente, arrivando a conversione completa. Da notare che l'andamento proposto dalla figura 3, come meglio si mostrerà in seguito, risulta, con qualche eccezione, verificato per calcari di diversa origine [5, 15].

### 2.2.1 Le cause della disattivazione

La fase rapida risulta essere più veloce per il carbonato di calcio ottenuto dalla calcinazione che per la calce (ovvero CaO) naturale.

Può essere dedotto che ciò è il risultato del reticolo di pori di piccole dimensioni che si creano dopo la calcinazione. La reazione di carbonatazione avviene appunto in tali microporosità [6].

Le molecole CaCO<sub>3</sub> che si formano nei pori occupano più volume di quelle di CaO che vi si trovavano in precedenza, e perciò, al procedere della reazione si forma uno strato di carbonato di calcio che arriva a occludere i micropori (lo spessore critico di tale strato è di circa 50nm [7]).

Tale occlusione porta alla fine della fase rapida della reazione, e l'inizio della fase successiva, governata da lenti fenomeni di diffusione. Lo strato formatosi è poi normalmente rimosso nel calcinatore.

Una prima causa di disattivazione è proprio il fatto che una piccola parte dei micropori non riesce a riaprirsi durante la calcinazione, sottraendo quindi superficie attiva.

Tal fenomeno è però in realtà marginale se paragonato alla vera grande causa di decadimento delle proprietà del sorbente: la sinterizzazione.

La sinterizzazione è un fenomeno, subito dal CaO a seguito di un riscaldamento, che causa variazioni nella forma e nella dimensione dei pori, nonché una crescita delle dimensioni dei grani.

La sinterizzazione del CaO aumenta ad alte temperature, ad alte pressioni parziali di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> e per la presenza di impurità.

Sun et al. [8] hanno scoperto che la sinterizzazione è marginale durante la carbonatazione, mentre è notevole durante la calcinazione, la quale normalmente è condotta a temperature maggiori.

Una buona descrizione dell'andamento della sinterizzazione nel tempo è espresso dalla formula di German e Munir [9]:

$$\left(\frac{S_0 - S}{S_0}\right)^\gamma = K_i \cdot t \quad (2.4)$$

Dove  $S$  è la superficie di contatto specifica all'istante  $t$ ,  $S_0$  è la superficie di contatto specifica dopo la prima calcinazione (che normalmente ha valori di circa  $2 \cdot 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [10]),  $K_i$  è una costante che contiene il coefficiente di diffusione (funzione della temperatura), la tensione superficiale e altre costanti. L'esponente  $\gamma$  è dipendente dalla reazione e per il CaO in ambiente inerte è pari a 2.7.

Borgwardt ha inoltre scoperto che, nel caso di presenza di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{H}_2\text{O}$ , come d'altronde avviene con correnti di gas combusti, essi svolgono un'azione catalizzante della sinterizzazione, andando a modificare i valori sia di  $\gamma$  che di  $K_i$ . Considerando anche quest'ultimo aspetto i valori di  $\gamma$  e  $K_i$  sono determinati dalle seguenti formule [11]:

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 10.5 \cdot (1.52 \cdot \ln p_{\text{H}_2\text{O}} - 1.9) \cdot e^{-\frac{2550}{T}} \quad (2.5)$$

$$\gamma_{\text{CO}_2} = 44.1 \cdot (0.80 \cdot \ln p_{\text{CO}_2} - 1.0) \cdot e^{-\frac{4140}{T}} \quad (2.6)$$

$$\ln K_{i\text{H}_2\text{O}} = 1.485 + 0.558 \cdot \ln p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{11660}{T} \quad (2.7)$$

$$\ln K_{i\text{CO}_2} = 18.5 + 0.558 \cdot \ln p_{\text{CO}_2} - \frac{30000}{T} \quad (2.8)$$

Gli effetti combinati di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  sono descritti da:

$$\gamma_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}} = 0.376 \cdot (\gamma_{\text{CO}_2} + \gamma_{\text{H}_2\text{O}}) + 8.8 \quad (2.9)$$

Un'altra relazione, proposta da Coble, per quantificare gli effetti della sinterizzazione può essere fatta esaminando il decremento di porosità del materiale [12]:

$$\vartheta_0 - \vartheta = K_p \cdot \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (2.10)$$

Dove  $\vartheta$  è la porosità all'istante  $t$ ,  $\vartheta_0$  è la porosità all'istante  $t_0$  (ovvero dopo la prima calcinazione, assumibile pari a circa 0,5 [10]) e  $K_p$  è una costante che contiene i termini di diffusione (funzione della temperatura).

A dire il vero l'approccio di Coble è in contrasto con la maggior parte delle altre pubblicazioni, per cui la diminuzione di superficie attiva è associata alla diminuzione dei pori di piccole dimensioni, non tanto ad alla diminuzione di porosità complessiva [8, 10, 13, 15].

In particolare la struttura del sorbente iniziale, cioè quello derivante dalla prima calcinazione, presenta soltanto molti pori di piccole dimensioni.

Già a partire dal primo ciclo si comincia a notare la presenza di pori di dimensioni maggiori, nati dall'agglomerazione di più piccoli pori per effetto della sinterizzazione. L'aumento delle dimensioni medie dei pori causa una diminuzione complessiva di superficie attiva, e in minor misura, di porosità totale.

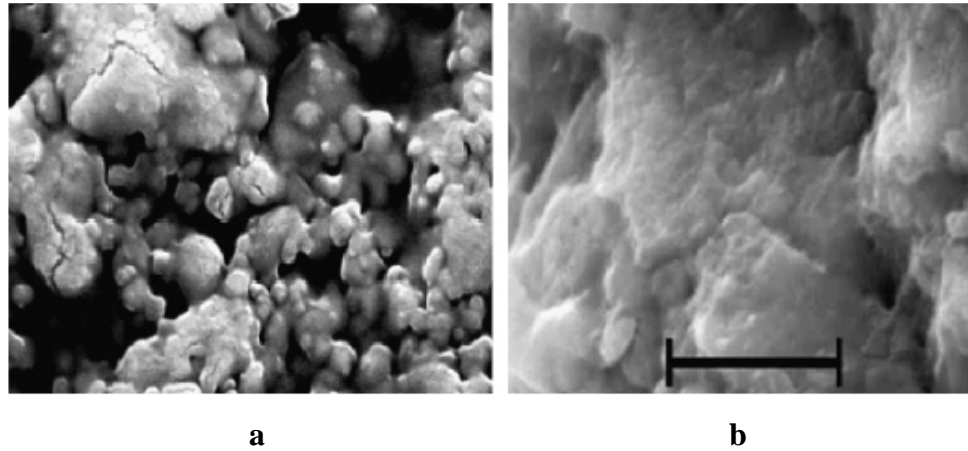
Bhatia e Perlmutter [10], che furono tra i primi a studiare questo processo, fornirono il seguente legame approssimativo tra il volume occupato dai micropori ( $\theta_{mp} [cm^3/g]$ ) e la conversione:

$$X = 2.86 \cdot \theta_{mp} \quad (2.11)$$

E' stato poi dimostrato [10, 29] che la velocità della prima fase di reazione, ovvero la fase rapida, è anch'essa legata ai pori di piccole dimensioni (Sun et al. indicano che la dimensione che discrimina i piccoli dai grandi pori è 220 nm [8]). Questo significa che oltre ad una riduzione di conversione massima raggiungibile, il cambiamento di struttura dovuto alla sinterizzazione causa anche un allungamento dei tempi di permanenza necessari per raggiungerla.

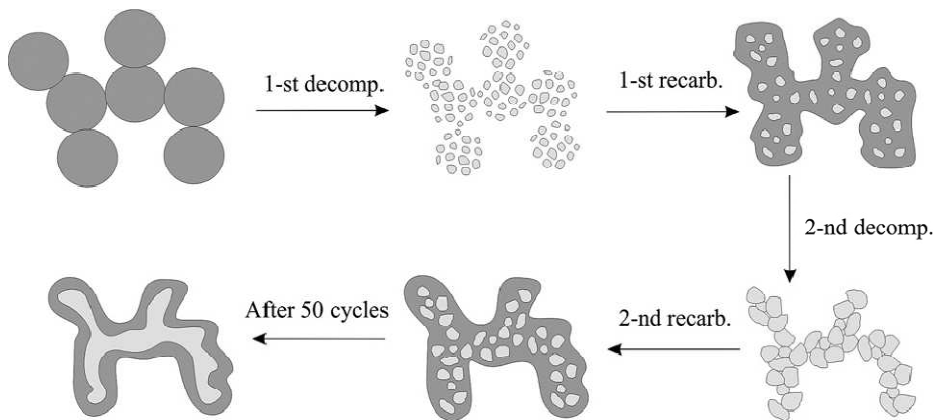
E' possibile osservare l'effetto di cambiamento di struttura anche dalla figura 2.4 [13], dove sono rappresentate due immagini ottenute al microscopio elettronico rappresentanti l'interno di una particella di CaO (la barra di scala corrisponde a 5 $\mu$ m). Nella figura 2.4a, che mostra una particella che ha subito solo la calcinazione iniziale, si nota una superficie molto rugosa, che è sintomo della presenza di molti piccoli pori.

Nella figura 2.4b, che invece mostra una particella calcinata 20 volte e ricarbonata 19 volte, si nota una superficie più liscia, indice della presenza di pochi pori di dimensioni superiori.



**Figura 2.4-Immagini al microscopio dell'interno di una particella di CaO avente subito una calcinazione (2.4a) e 20 calcinazioni (2.4b)**

Una rappresentazione schematica molto comoda (figura 2.5) è offerta da Lysikov [14], che mostra come si passi dal CaO molto poroso, disperso e reattivo che si ha dopo la prima calcinazione, ad una massa compatta e poco reattiva dopo 50 cicli.



**Figura 2.5-Rappresentazione del cambiamento strutturale del CaO a seguito di cicli di carbonatazione-calcinazione**

### 2.2.2 Influenza della natura del sorbente

Il termine calcare indica in realtà una vasta gamma di rocce o fossili principalmente composti da carbonati di calcio e di magnesio con una certa quantità di impurità, le più comuni delle quali sono silice e allumina.

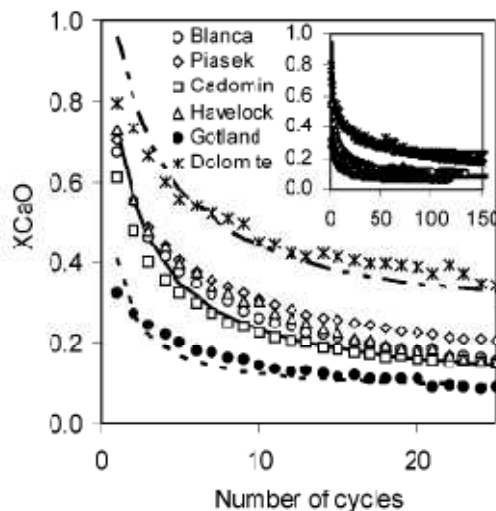
Le rocce calcaree possono essere in forma di calcite ( $\text{CaCO}_3$ , romboidale) o aragonite ( $\text{CaCO}_3$ , ortorombico), che rappresentano il calcare vero e proprio, con presenza anche di dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) e magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ).

Comunque i diversi tipi di calcare (inteso come solo  $\text{CaCO}_3$ ) presentano, tranne poche eccezioni, curve di decadimento della conversione praticamente identiche [13,15], nonostante possono avere comportamenti sensibilmente differenti nei confronti di altre caratteristiche, meglio analizzate dopo, come la cattura degli ossidi di zolfo e la resistenza a usura e sgretolamento.

Anche la dolomite si presta adatta alla cattura della  $\text{CO}_2$ , ma presenta il grosso svantaggio di dover movimentare una maggiore massa di sorbente, dato che, insieme al  $\text{CaO}$ , nel carbonatore entra anche l'inerte  $\text{MgO}$  (il gruppo  $\text{MgCO}_3$  si separa anch'esso nel calcinatore). Però ciò è parzialmente rimediato dal fatto che la dolomite presenta un minore decadimento della conversione massima all'aumentare del numero di cicli.

Questo perché durante il processo di carbonatazione la microporosità è mantenuta elevata dal reticolo di  $\text{MgO}$  non reagito e anche perché l'ossido di magnesio, presentando un punto di fusione più elevato del carbonato di calcio, subisce meno la sinterizzazione [4].

La figura 2.6 [5] fornisce un rapido confronto tra le curve di decadimento di diversi tipi di calcare e della dolomite:



**Figura 2.6-Confronto tra disattivazione di diversi tipi di calcare e dolomite**

Oltre ai sorbenti naturali ne sono stati sviluppati anche di artificiali, cercando di ottenere proprietà migliori. Il più semplice dei sorbenti sintetici è stato sviluppato da Fan e dai suoi collaboratori [17,18], che hanno escogitato un processo di precipitazione a umido in grado di produrre un precipitato di carbonato di calcio con una superficie attiva e una reattività superiore a quella



della  $\text{CaCO}_3$  presente nelle rocce calcaree. La sostanza in questione è chiamata con l'acronimo PCC, dall'inglese: precipitated calcium carbonate.

La maggiore reattività è dovuta al fatto che la struttura del CaO ottenuto dal PCC presenta micropori di dimensioni medie leggermente maggiori a quelle del CaO ottenuto partendo da calcare, e questo fa sì che essi si occludano meno velocemente per effetto dello strato di  $\text{CaCO}_3$ , aumentando quindi la durata della fase rapida di reazione. Questo stesso aspetto causa però d'altro canto una maggiore sensibilità alla sinterizzazione e, di conseguenza, una disattivazione più rapida.

Altri ricercatori hanno creato dei sorbenti sintetici disperdendo CaO su una matrice inerte. Ad esempio Li et al. [19,20], così come Pacciani et al. [22], come inerte hanno usato la mayenite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), mentre Aihara et al. [21] hanno usato  $\text{CaTiO}_3$ .

Pacciani et al. hanno notato che l'ossido di calcio disperso su una struttura di mayenite presenta una reattività iniziale inferiore a quella del CaO puro derivato da calcare, ma che allo stesso tempo la sua disattivazione, dovuta al numero di cicli di carbonatazione-calcinazione è molto inferiore. Questa caratteristica è derivata dal fatto che queste sostanze non presentano un apprezzabile degrado della superficie attiva legata a i micropori a causa della sinterizzazione.

Infine un'altra loro peculiarità rilevata [23] è un aumento di reattività al crescere della concentrazione di  $\text{CO}_2$ , diversamente dai sorbenti naturali.

Altri ancora [24] hanno elaborato dei composti del tipo  $\text{Ca}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_x$ , in cui M può essere: Cr, Mn, Co, Cu e Ce. Il drogaggio con cerio si è dimostrato il migliore, in quanto incrementa la reattività nei confronti della  $\text{CO}_2$ , abbassando contemporaneamente la reattività verso le eventuali specie solforate, le cui problematiche saranno meglio spiegate più avanti.

Un problema generale legato però ad ogni sorbente sintetico è la scarsa competitività economica con un materiale abbondante ed economico come il calcare.

### 2.2.3 Il fenomeno di sgretolamento

Il sorbente sottoposto a ripetuti cicli di carbonatazione-calcinazione tende a subire, oltre alla disattivazione, un fenomeno di sgretolamento che va a diminuire le dimensioni delle particelle, dalle quali si staccano delle polveri fini (poche decine di  $\mu\text{m}$  [4, 38]) che, nei sistemi letto fluido, presentano problemi di fluidizzazione.

Questo effetto, che avviene soprattutto in fase di calcinazione, è particolarmente marcato durante i primi cicli, ma procede lungo tutto il tempo di permanenza delle particelle nel sistema, e per questo rappresenta, insieme alla diminuzione

della capacità di conversione, un altro fattore per cui sono necessarie le portate di spurgo e reintegro.

L'entità del fenomeno dipende dal tipo di calcare [30, 31] (in un caso si è addirittura registrato che il 60% del sorbente si era sgretolato dopo 25 cicli [32]) e dalle caratteristiche del reattore, come dimensioni, configurazione, condizioni operative (ad esempio l'efficienza dei cicloni) e velocità dei gas .

L'eventuale presenza di ossidi di zolfo, e la conseguente formazione di  $\text{CaSO}_4$ , che, come si vedrà al paragrafo 2.5, riduce fortemente la capacità di cattura, porta invece vantaggi dal punto di vista della resistenza meccanica, con conseguente limitazione dello sgretolamento.

## **2.3 L'influenza dei parametri operativi sulla massima carbonatazione**

Per analizzare l'influenza dei vari parametri operativi sulla massima conversione raggiungibile, ci avvarremo principalmente dello studio fatto da Grasa e Abanades [5].

Essi hanno eseguito numerosi test di cicli di carbonatazione-calcinazione facendo variare temperatura, pressione parziale della  $\text{CO}_2$ , dimensioni delle particelle di solido e tempo di residenza nel calcinatore (mantenendo però sempre tempi di permanenza nel carbonatore abbastanza lunghi da permettere ad ogni particella di  $\text{CaO}$  di raggiungere la massima conversione, ovvero maggiori a 5 minuti).

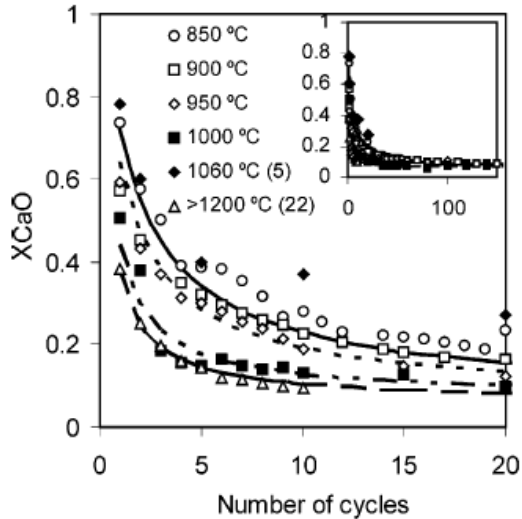
Hanno poi analizzato quali fossero gli effetti che i valori di tali grandezze esercitano sul valore della massima conversione per diversi valori del numero di cicli  $N$ .

Infine verrà brevemente esposto l'effetto della presenza di vapore acqueo tra i gas reagenti, avvalendoci però degli studi di Symonds [39] e di Manovic e Anthony [38].

### **2.3.1 L'effetto della temperatura di calcinazione**

La figura 2.7 mostra gli effetti della temperatura di calcinazione sulla prestazioni del sorbente, e come è possibile constatare, per temperature fino a  $950^\circ\text{C}$  non c'è un chiaro degrado della conversione ottenibile. Per temperature inferiori a quelle illustrate nel grafico non si è riscontrato un significativo aumento della massima conversione raggiungibile.

Si è invece riscontrato un netto calo delle prestazioni per  $T > 1000^\circ\text{C}$ , per cui si ha un deterioramento del sorbente dovuto al fatto che il meccanismo di sinterizzazione diventa molto più marcato a partire da quei valori di temperatura.



**Figura 2.7-Influenza della temperatura di calcinazione sulla massima conversione**

### 2.3.2 L'effetto del tempo di permanenza nel calcinatore

I tempi di permanenza nei due reattori sono esprimibili con le seguenti espressioni:

$$\tau = \frac{n_{sa}}{F_R} \quad (2.12)$$

$$\tau_{calc} = \frac{n_{sa,calc}}{F_R} \quad (2.13)$$

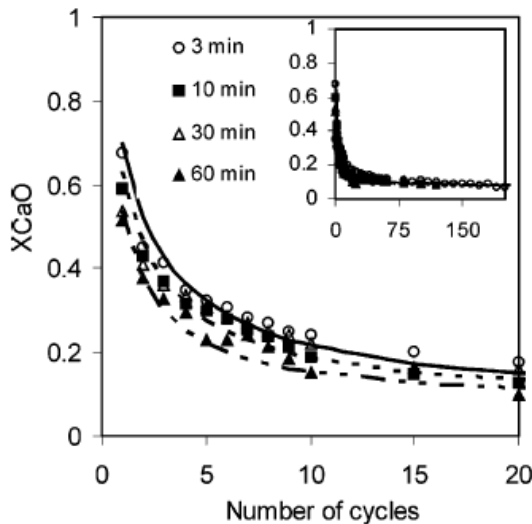
Dove  $n_{sa}$  e  $n_{sa,calc}$  sono il numero di moli di sorbente (sia in forma di CaO che di  $\text{CaCO}_3$ ) contenute rispettivamente nel carbonatore e nel calcinatore.

Il tempo di permanenza nel calcinatore influisce sulla capacità di cattura del CaO in quanto determina la durata della sua esposizione ad alte temperature, alle quali si ha il maggiore impatto della sinterizzazione.

Nonostante ciò, come si vede in figura 2.8, solo per i primi cicli si può riscontrare un piccolo decremento della conversione, dovuto all'aumento del tempo di calcinazione, mentre per alti valori di N le varie curve tendono a intersecarsi.

Da ciò si deduce che un sorbente che subisce un susseguirsi di cicli di carbonatazione-calcinazione incontra una sinterizzazione più rapida di un sorbente che subisce un'unica lunga calcinazione di pari durata.

Comunque l'effetto di  $\tau_{calc}$  è marcato inizialmente, mentre viene meno dopo molti cicli, ovvero quando il degrado dovuto alla sinterizzazione raggiunge un valore stabile.



**Figura 2.8-Infueza del tempo di permanenza nel calcinatore sulla massima conversione**

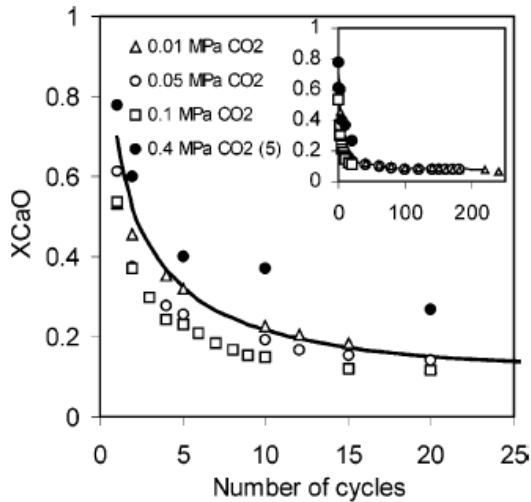
### 2.3.3 L'effetto della pressione parziale della CO<sub>2</sub>

La descrizione dell'effetto della pressione parziale della CO<sub>2</sub>, nel caso degli impianti di cattura dell'anidride carbonica da fumi di combustione, che lavorano sostanzialmente sempre alla stessa pressione totale (che è di poco superiore a quella atmosferica), equivale ad una descrizione dell'effetto della concentrazione di CO<sub>2</sub> nei fumi, che può invece subire variazioni anche sensibili, a seconda del tipo di combustibile e del carico della caldaia.

Dalla figura 2.9 si nota che la pressione parziale della CO<sub>2</sub> ha ben poca influenza sull'andamento della conversione, anche se per  $p_{CO_2} = 0.1$  MPa si

nota un leggero calo per bassi N, dovuto ad una accelerazione del fenomeno di bloccaggio dei pori da parte del  $\text{CaCO}_3$  in fase di formazione.

Anche i dati riferiti a  $p_{\text{CO}_2} = 0.4$  MPa hanno un andamento discorde con quello medio, però va specificato che essi si riferiscono ai risultati ottenuti da un altro autore [25], il quale potrebbe aver usato condizioni di prova diverse .



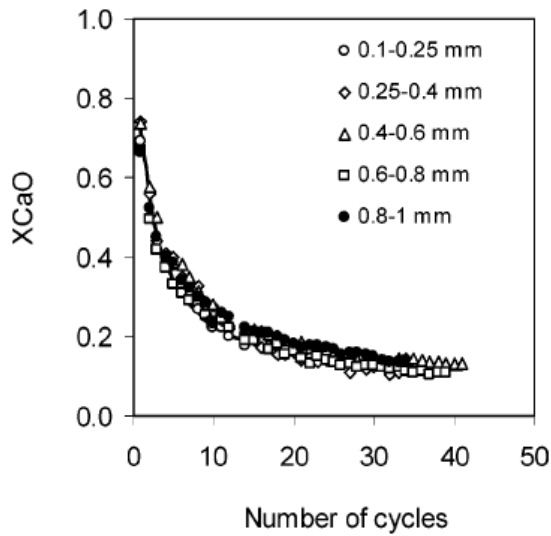
**Figura 2.9-Influenza della pressione parziale della  $\text{CO}_2$  sulla massima conversione**

### 2.3.4 L'effetto della dimensione delle particelle

La dimensione media delle particelle è inversamente proporzionale alla rapidità di diffusione del gas nelle particelle.

Questo effetto farebbe pensare che la velocità di reazione sia maggiore per particelle più piccole, anche se sperimentalmente la variazione riscontrata è stata esigua [10, 29].

In ogni caso la dimensione media delle particelle non influisce sulla massima conversione raggiungibile (vedi figura 2.10), che al più varrà raggiunta in tempi leggermente diversi.



**Figura 2.10-Effeto della dimensione media delle particelle sulla massima conversione**

### 2.3.5 L'effetto della presenza di vapore acqueo

Da alcuni studi [38, 39] è emerso che la presenza di vapore acqueo nei gas reagenti produce effetti benefici sulla reazione di carbonatazione.

In particolare la presenza di  $H_2O$  tende a migliorare la diffusione dei gas nel reticolo del  $CaO$  andando a velocizzare la fase lenta della reazione, il cui contributo era normalmente trascurabile. L'effetto sulla fase rapida è invece molto ridotta, quindi la conversione alla fine di questa è sostanzialmente immutata. Dunque l'effetto positivo è riscontrabile solo con tempi di residenza sufficientemente lunghi, ed è più marcato per quelle particelle che presentano una fase veloce particolarmente breve in quanto hanno già subito molti cicli di carbonatazione-calcinazione oppure sono parzialmente convertite a  $CaSO_4$  (vedi paragrafo 2.5).

## 2.4 Espressioni matematiche sulla massima carbonatazione raggiungibile

Sono state proposte diverse soluzioni per trovare la massima capacità di cattura, vale a dire la massima conversione che il  $CaO$  può raggiungere, al variare del numero di cicli di carbonatazione-calcinazione subiti dallo stesso.

Normalmente si indica come massima conversione quella raggiunta dopo lo stadio di carbonatazione rapida, che per temperature di circa 650°C richiede un tempo di circa 2 minuti [29].

Verranno qui descritte due modalità di calcolo, entrambe in riferimento a condizioni standard di temperatura ( $T=650^{\circ}\text{C}$  per la carbonatazione,  $T<950^{\circ}\text{C}$ ), tempi di residenza nel carbonatore abbastanza lunghi da permettere il raggiungimento della massima conversione e tempi di residenza nel calcinatore che non degradino eccessivamente il sorbente (minori a 20 minuti).

Una prima soluzione, proposta da Abanades [15], si basa sulla distinzione di due diversi tipi di  $\text{CaCO}_3$ , formantisi durante la carbonatazione.

Il primo tipo sono quelle molecole che si formano sulla superficie dei micropori, mentre il secondo tipo sono quelle che si formano nei macropori.

Va specificato che questa è solo un suddivisione convenzionale, e non esiste nessuna differenza chimica tra i due tipi di carbonato.

Comunque con questa assunzione è possibile scrivere la conversione del CaO, per un dato numero di cicli  $N$  come:

$$X_N = X_{N,m} + X_{N,w} = \frac{\vartheta_{N,m}}{\vartheta_{tot}} + \frac{\vartheta_{N,w}}{\vartheta_{tot}} \quad (2.14)$$

$X_{N,m}$  indica la conversione dovuta alle reazioni avvenute nei micropori.

$X_{N,w}$  indica la conversione dovuta alle reazioni avvenute nei macropori.

$\vartheta_{N,m}$  e  $\vartheta_{N,w}$  si riferiscono rispettivamente alle porosità nell'intorno dei micropori e dei macropori, riferite al volume totale della particella.

$\vartheta_{tot}$  è la porosità complessiva della particella.

Dato che sia la porosità totale che quelle parziali si riferiscono al volume totale della particella:

$$\vartheta_{tot} = \vartheta_{N,m} + \vartheta_{N,w} \quad (2.15)$$

La porosità relativa ai micropori decrescerà al crescere del numero di cicli, viceversa quella relativa ai macropori.

La porosità totale della particella è invece considerata una costante (nonostante in realtà diminuisca leggermente con i cicli).

La diminuzione di microporosità causerà un diminuzione della massima conversione ottenibile, e per descrivere ciò la miglior via è introdurre un coefficiente di perdita di conversione ( $f_m$ ) che ne descrive appunto la diminuzione rispetto al ciclo precedente.

$$X_{N,m} = f_m \cdot X_{N-1,m} = f_m^N \cdot X_{0,m} \quad (2.16)$$

Inoltre si assume che  $X_{0,m}$  sia pari a 1, in quanto corrispondente alla conversione a carbonato prima della prima calcinazione (cioè la conversione riferita alla ipotetica carbonatazione che ha portato alla formazione del  $\text{CaCO}_3$  contenuto nel calcare di alimento).

Questo significa anche implicare che  $X_{0,w}$  sia nullo. Viene anche assunto che  $f_m$  sia costante con il numero di cicli.

Considerando  $\vartheta_{tot}$  costante si sottintende di conseguenza che per ogni ciclo la diminuzione di  $\vartheta_{N,m}$  sia uguale a all'incremento di  $\vartheta_{N,w}$ .

Con questa assunzione e con le precedenti possiamo allora scrivere:

$$X_{N,w} = f_w \cdot (1 - X_{N,m}) \quad (2.17)$$

Dalla formula 2.17 si deduce che la conversione presso i macropori è direttamente proporzionale alla perdita di microporosità tramite il coefficiente di proporzionalità  $f_w$ .

$f_w$  dipende da numerosi parametri, quali i più importanti sono la frazione di superficie specifica associata ai macropori per un dato  $N$  e lo spessore dello strato di carbonato che si forma sulla superficie attiva a seguito della carbonatazione.

Sostituendo le equazioni 2.16 e 2.17 nell'equazione 2.15 otteniamo:

$$X_N = X_{N-1,m} \cdot (f_m - f_m \cdot f_w) + f_w \cdot X_{0,m} \quad (2.18)$$

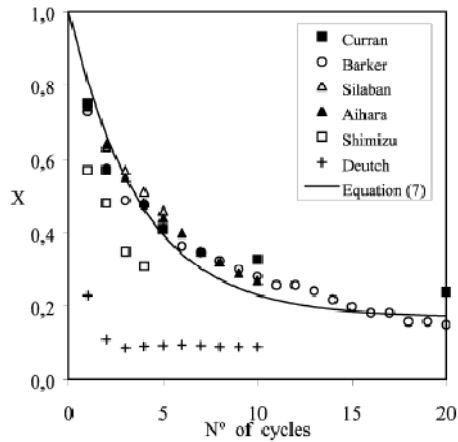
che meglio riscritta è:

$$X_N = f_m^N (1 - f_w) + f_w \quad (2.19)$$

Si è visto che i valori di  $f_m$  e  $f_w$  che meglio interpretano i dati sperimentali sono rispettivamente 0.77 e 0.17.

La figura 2.11 mostra l'ottima correlazione tra l'equazione 2.19, contenente i sopracitati valori di  $f_m$  e  $f_w$ , e i dati sperimentali ottenuti da diversi autori che hanno condotto prove in condizioni sufficientemente simili a quelle ipotizzate da Abanades (peri riferimenti si rimanda a [15]):





**Figura 2.11-Andamento dell'eq. 2.19 nei confronti dei dati sperimentali**

Un altro tipo di trattazione, proposta da Wang e Anthony [16], non fa distinzione tra microporosità e macroporosità, ma la conversione massima raggiungibile è considerata funzione solo della superficie attiva disponibile al ciclo  $N$ .

Questa risoluzione è derivata da quelle utilizzate per descrivere la disattivazione di alcuni catalizzatori sottoposti a sinterizzazione, che presentano una legge di decadimento del secondo ordine simile appunto a quella che segue il CaO.

Tale andamento, in termini di superficie specifica attiva è:

$$-\frac{d(S/S_0)}{dN} = k \cdot \left(\frac{S}{S_0}\right)^2 \quad (2.20)$$

Dove  $k$  è la costante di decadimento della conversione massima.

Sostituendo ai termini di superficie quelli di conversione (ipotizzando cioè di nuovo  $X_{(N=0)}$  pari uno e quindi ponendo  $X = S/S_0$ ) e integrando:

$$\int_1^{X_N} -\frac{dX}{X^2} = \int_0^N k \cdot dN \quad (2.21)$$

Che risulta è:

$$X_N = \frac{1}{1 + k \cdot N} \quad (2.22)$$

Con una simile legge però non viene considerato che, come precedentemente accennato, il sorbente presenta, anche dopo aver subito centinaia di cicli, una conversione residua,  $X_r$ , che normalmente è pari a 0.075-0.08.

Introducendo anche questo aspetto la legge di decadimento diventa:

$$-\frac{d(S/S_0)}{dN} = k \cdot \left(\frac{S}{S_0} - \frac{S_r}{S_0}\right)^2 \quad (2.23)$$

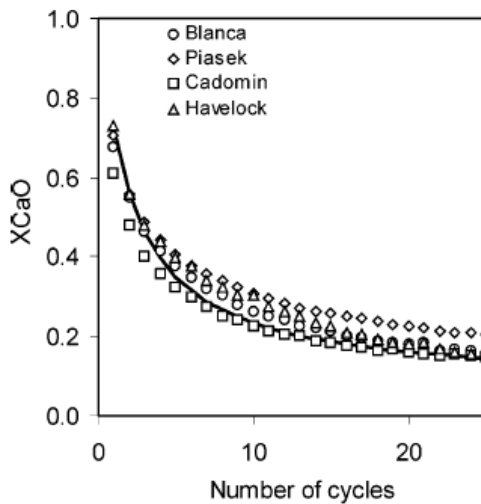
Sostituendo ai termini di superficie quelli di conversione e integrando:

$$\int_1^{X_N} -\frac{dX}{(X - X_r)^2} = \int_0^N k \cdot dN \quad (2.24)$$

Che risulta è:

$$X_N = \frac{1}{\frac{1}{1 - X_r} + k \cdot N} + X_r \quad (2.25)$$

Si è osservato il massimo accordo con i dati sperimentali è raggiunto con valori di  $k$  e  $X_r$  pari rispettivamente a 0.52 e 0.075, come illustrato nella figura 2.12, ripresa dalla figura 2.6, per calcari di diverso tipo.



**Figura 2.12-Andamento dell'eq. 2.25 nei confronti dei dati sperimentali**

In questo lavoro verrà usato quest'ultimo modello per descrivere la massima conversione che il solvente può raggiungere, dato che è quello più usato nella bibliografia [4, 5, 26, 35].

#### 2.4.1 La massima conversione di un letto di particelle

La trattazione finora fatta a proposito della massima conversione raggiungibile riguardava la singola particella, o al più un gruppo di particelle subenti tutte insieme lo stesso numero di cicli nelle stesse condizioni.

In un impianto reale, al fine di mantenere nel tempo una capacità di cattura accettabile, non viene fatto ricircolare sempre lo stesso sorbente, ma una parte di esso, completamente degradata, viene fatta continuamente espulsa dal calcinatore e sostituita con del nuovo calcare.

Di conseguenza nel carbonatore saranno presenti particelle che hanno subito un differente numero di cicli di carbonatazione-calcinazione e che quindi presenteranno una diversa conversione massima raggiungibile.

Perciò va introdotta una conversione massima media del letto [30]:

$$X_{max,media} = \sum_{N=1}^{+\infty} r_N \cdot X_N \quad (2.26)$$

Dove  $r_N$  è la frazione di particelle entranti nel carbonatore che hanno circolato  $N$  volte nel sistema.

Ricordando che  $F_R$  è la portata molare di sorbente rigenerato e  $F_0$  è la portata molare di nuovo calcare (equivalente alla portata molare di sorbente esaurito espulso), la portata totale entrante nel calcinatore sarà  $(F_0 + F_R)$ , e  $r_N$  sarà scrivibile come:

$$r_N = \frac{F_0 \cdot F_R^{N-1}}{(F_0 + F_R)^N} \quad (2.27)$$

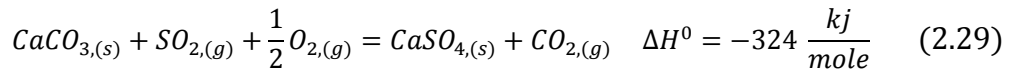
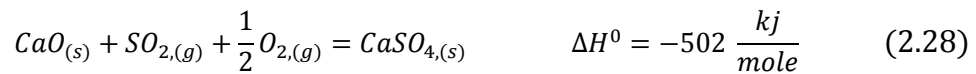
Va notato che la sommatoria parte da  $N = 1$  e non da  $N = 0$ , dato che, come visto in precedenza,  $N = 0$  è una situazione teorica, riguardante la reazione che avrebbe formato il  $\text{CaCO}_3$  contenuto nel calcare alimentato partendo da  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_2$ .

## 2.5 L'influenza dello zolfo

Nei casi in cui si utilizza combustibile in cui è presente zolfo nei gas di combustione saranno presenti ossidi di zolfo, prevalentemente  $SO_2$ .

Si ha presenza di  $SO_2$  sia nei gas derivanti dalla combustione in caldaia, che poi vanno nel carbonatore, sia in quelli derivanti dall'ossicombustione che avviene nel calcinatore per fornire l'adeguato apporto entalpico.

In entrambi i reattori comunque avrà luogo la formazione di  $CaSO_4$ , secondo queste due possibili reazioni:



Grasa et al. [26] hanno scoperto che queste reazioni parassite diminuiscono la capacità di cattura del CaO anche quando la concentrazione di  $SO_2$  è due ordini di grandezza inferiore rispetto a quella della  $CO_2$ .

I loro studi hanno confermato che si ha un disattivazione del sorbente più rapida in presenza di  $SO_2$ , e tale effetto è tanto più marcato quanto più la concentrazione di quest'ultimo è elevata.

Si vedrà poi che il comportamento in presenza di zolfo è però funzione di alcune condizioni operative e può presentare differenze non trascurabili per diversi tipi di calcare, che invece in assenza di  $SO_2$  presentavano leggi di disattivazione sostanzialmente identiche.

Nonostante i tempi di permanenza in un singolo reattore siano normalmente di pochi minuti, il tempo totale che ogni singola particella passa nel sistema prima di essere espulsa è molto maggiore ed è espresso dalla seguente formula:

$$\tau_{sist} = \frac{n_{Ca} + n_{Ca,calc}}{F_0} \quad (2.30)$$

Normalmente, il tempo di permanenza nel sistema è nell'ordine di ore [26].

Quindi, visto che normalmente le concentrazioni di ossidi di zolfo sono piuttosto basse, durante un singolo passaggio nel carbonatore o nel calcinatore, la conversione del CaO a  $CaSO_4$  è modesta (minore dell'1% su base molare).

Però, il solfato di calcio si accumula pian piano lungo i vari cicli, e la conversione del CaO a CaSO<sub>4</sub> durante tutto il tempo di permanenza nel sistema può essere notevole.

Il solfato di calcio che si forma produce, come nel caso del carbonato di calcio, uno strato che va ad occludere le microporosità del sorbente.

A differenza però del CaCO<sub>3</sub> che viene quasi completamente rimosso ad ogni calcinazione, il CaSO<sub>4</sub> permane, sottraendo quindi superficie attiva.

Questo meccanismo di chiusura dei pori va però naturalmente a limitare anche la conversione del CaO a CaSO<sub>4</sub>.

Li et al. [27] hanno appurato che, per alcuni tipi di calcare (come il calcare Imeco), la conversione a CaSO<sub>4</sub> è tanto maggiore quanti più sono i cicli di carbonatazione-calcinazione che il sorbente ha subito.

Ciò è dovuto al fatto che la struttura di un sorbente che ha già subito molti cicli tende a essere più aperta, ovvero presenta, come già detto, pori di maggiori dimensioni.

Questo fatto, pur sottraendo superficie attiva, fa sì che l'otturazione dei pori dovuta alla formazione di solfato sia inferiore.

Tale secondo effetto normalmente prevale sul primo permettendo al sorbente già parzialmente sinterizzato di catturare una maggiore quantità di SO<sub>2</sub>.

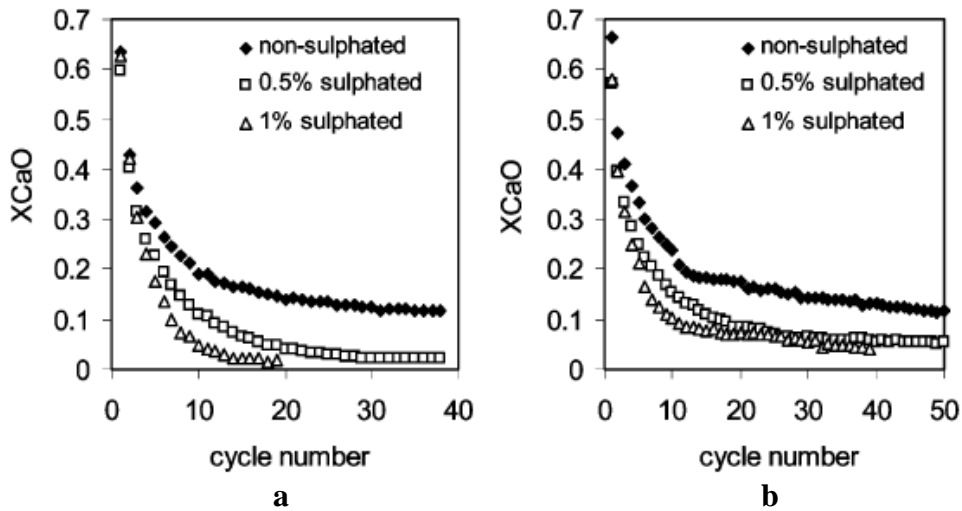
Per quantificare la disattivazione dovuta all'ossido di zolfo Grasa et al. [26] hanno condotto una campagna di esperimenti utilizzando due diversi tipi di calcare.

In particolare essi hanno condotto due campagne di prove, in cui ad una calcinazione completa (in aria con il 10% vol. di CO<sub>2</sub>) veniva fatta seguire un solfatazione (2200 ppm di SO<sub>2</sub> a 850°C) in maniera da raggiungere una conversione parziale a CaSO<sub>4</sub> (0.5% molare nella prima serie di prove e 1% molare nella seconda) e infine una carbonatazione (in aria con il 10% di CO<sub>2</sub> per 5 minuti).

Le prove in cui si raggiunge una conversione dell'1% sono atte a simulare situazioni in cui vi siano maggiori concentrazioni di ossido di zolfo e/o maggiori tempi di permanenza delle particelle nel sistema.

Tutto ciò è stato ripetuto per 50 volte, per poter visualizzare quanto la presenza di zolfo incida sulla conversione a CaCO<sub>3</sub> al variare del numero di cicli.

I risultati ottenuti sono visibili in figura 2.13a (calcare Imeco) e in figura 2.13b (calcare Piaseck):



**Figura 2.13-Andamento della conversione massima con il numero di cicli in presenza di ossidi di zolfo per calcare Imeco (13a) e Piaseck (13b)**

Dalla figura 2.13 si nota come per entrambi i tipi di calcare vi sia un incremento della disattivazione.

Per il calcare Imeco il calo di conversioni a  $\text{CaCO}_3$  dovuto all'ossido di zolfo è gradualmente crescente con N e porta dopo alcune decine di cicli ad una totale incapacità di cattura della  $\text{CO}_2$  da parte del CaO.

Invece il calcare Piaseck presenta una diminuzione della cattura di  $\text{CO}_2$  circa costante con il numero di cicli, permettendo al sorbente di mantenere una conversione residua a carbonato di circa il 5% anche dopo molti cicli (naturalmente con un numero di calcinazioni troppo elevato, nell'ordine di diverse migliaia di cicli, tutto il CaO disponibile sarebbe convertito a solfato, e di conseguenza anche quella piccola carbonatazione residua risulterebbe impossibile). Questa differenza di comportamento, che invece non si riscontrava in assenza di zolfo è provocata dalla diversa struttura cristallina originaria dei due tipi di calcare.

L'Imeco presenta inizialmente una struttura ricca di microporosità, che tendono a venire presto otturate dal  $\text{CaSO}_4$  formantisi, limitando quindi la formazione di nuovo solfato.

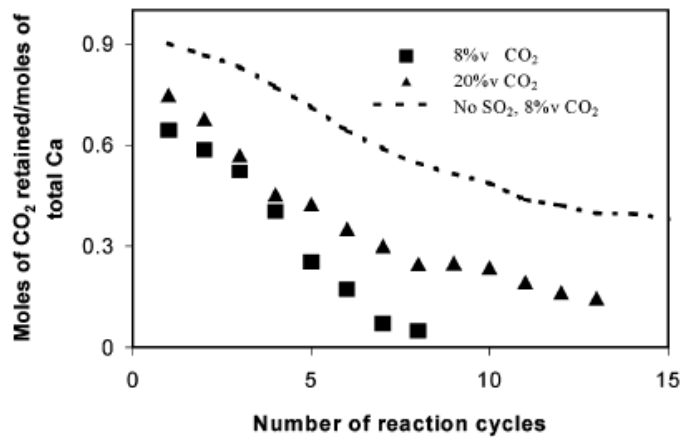
Poi, al procedere dei cicli, quando i pori si sono ingranditi, il bloccaggio dei pori è più limitato, permettendo al sorbente di assorbire una maggiore quantità di  $\text{SO}_2$ , e quindi una sempre minor quantità di  $\text{CO}_2$ .

Per il Piaseck, che invece presenta pori di dimensioni superiori fin dall'inizio, questo effetto è molto meno marcato, e la capacità di cattura dell'ossido di zolfo resta abbastanza costante.

La figura 2.13 mostra poi come, per entrambi i sorbenti, nel caso di maggiore assorbimento dell'ossido di zolfo la disattivazione sia sensibilmente incrementata.

Oltre al tipo di sorbente, l'altro parametro che influenza sensibilmente la disattivazione dovuta a  $\text{SO}_2$  è la pressione parziale della  $\text{CO}_2$ , che nel caso di sistemi di trattamento fumi può essere visto come il semplice effetto della concentrazione di  $\text{CO}_2$ , anche perché la pressione totale non intacca la reversibilità sia in presenza che in assenza di ossido di zolfo [28].

Tale effetto è mostrato in figura 2.14, dove si vede come aumentando la concentrazione di  $\text{CO}_2$ , la disattivazione sia meno rapida.



**Figura 2.14-Andamento della disattivazione del sorbente con il numero di cicli per diversi valori della pressione parziale della  $\text{CO}_2$**

La figura 2.14 mostra il risultato di test condotti con concentrazione di  $\text{CO}_2$  variabile e concentrazione di  $\text{SO}_2$  fissa e pari 1125 ppm [28].

Si può infine dedurre, analizzando contemporaneamente le figure 2.13 e 2.14, che di fatto, dato che le concentrazioni di  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$  hanno effetti contrastanti sulla disattivazione, non siano i loro valori assoluti a determinarne l'andamento, ma bensì il loro rapporto.

## Bibliografia

- [1] Silaban A., Harrison D.P.: “High temperature capture of carbon dioxide: Characteristics of the reversible reaction between  $\text{CaO}_{(s)}$  and  $\text{CO}_{2(g)}$ ”; *Chemical Engineering Communications*, 137:177–90, 1995.
- [2] McBride B.J., Zehe M.J., Gordon S.: “ NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species”; Cleveland, Ohio, US: National Aeronautics and Space Administration, 2002.
- [3] Hu N., Scaroni A.W.: “Calcination of pulverized limestone particles under furnace injection conditions”; *Fuel*, 75, 177-186, 1996
- [4] Blamey J., Anthony E.J., Wang J., Fennell P.S.: “The calcium looping cycle for large-scale  $\text{CO}_2$  capture”; *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 260-279; 2010.
- [5] Grasa G.S., Abanades J.C.: “ $\text{CO}_2$  Capture Capacity of  $\text{CaO}$  in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles”; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 8846-8851, 2006.
- [6] Barker R.: “Reversibility of the reaction  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ”; *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 23(10):733–42, 1973.
- [7] Alvarez D., Abanades J.C.: “Determination of the critical product layer thickness in the reaction of  $\text{CaO}$  with  $\text{CO}_2$ ”; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(15):5608–15, 2005.
- [8] Sun P, Grace J.R., Lim C.J., Anthony E.J.: “The effect of  $\text{CaO}$  sintering on Cyclic  $\text{CO}_2$  capture in energy systems”; *AIChE Journal*, 53(9):2432–42, 2007.
- [9] German R.: “Surface area reduction during isothermal sintering”; *Journal of The American Ceramic Society*”; 59(9–10):379–83, 1976.
- [10] Bhatia S. K., Perlmutter D. D.: “Effect of the product layer on the kinetics of the  $\text{CO}_2$  – lime reaction”; *AIChE Journal*, 29, 79,1983.
- [11] Stannore B.R., Gilot P.: “Review – calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for  $\text{CO}_2$  sequestration”; *Fuel Processing Technology*, 8 6(16):1707–43, 2005.



- [12] Coble R.: “Sintering crystalline solids. I. Intermediate- and final-state diffusion models”; *Journal of Applied Physics*, 32:787, 1961.
- [13] Fennell P.S., Pacciani R., Dennis J.S., Davidson J.F., Hayhurst A.N.: “The effects of repeated cycles of calcination and carbonation on a variety of different limestones, as measured in a hot fluidized bed of sand”; *Energy & Fuels*, 21(4):2072–81, 2007.
- [14] Lysikov A.I., Salanov A.N., Okunev A.G.: “Change of CO<sub>2</sub> carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation–decomposition cycles”; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(13):4633–8, 2007.
- [15] Abanades J.C., Alvarez D.: “Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with lime”; *Energy & Fuels*, 17, 308-315, 2003.
- [16] Wang, J., Anthony, E. J.: “On the Decay Behavior of the CO<sub>2</sub> Absorption Capacity of CO<sub>2</sub>-Based sorbents”; *Ind. Eng. Chem. Res*, 44, 627, 2005.
- [17] Agnihotri R., Mahuli S.K., Chauk S.S., Fan L.S.: “Influence of surface modifiers on the structure of precipitated calcium carbonate”; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(6):2283–91, 1999.
- [18] Gupta H., Fan L.S.: “Carbonation–calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas”; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(16):4035–42, 2002.
- [19] Li Z.S., Cai N.S., Huang Y.Y.: “Effect of preparation temperature on cyclic CO<sub>2</sub> capture and multiple carbonation-calcination cycles for a new Ca-based CO<sub>2</sub> sorbent”; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(6):1911–7, 2006.
- [20] Li Z.S., Cai N.S., Huang Y.Y.: “Han H-J. Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent”; *Energy & Fuels*, 19(4):1447–52, 2005.
- [21] Aihara M., Nagai T., Matsushita J., Negishi Y., Ohya H.: “Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction”; *Applied Energy*, 69(3):225–38, 2001.

- [22] Pacciani R., Muller C.R., Davidson J.F., Dennis J.S., Hayhurst A.N.: “Synthetic Ca-based solid sorbents suitable for capturing CO<sub>2</sub> in a fluidized bed”; *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86(3):356–66, 2008.
- [23] Pacciani R., Muller C.R., Davidson J.F., Dennis J.S., Hayhurst A.N.: “How does the concentration of CO<sub>2</sub> affect its uptake by a synthetic Ca-based solid sorbent?”, *AIChE Journal*, 54(12): 3308–11, 2008.
- [24] Lu H., Smirniotis P.G.: “Calcium oxide doped sorbents for CO<sub>2</sub> uptake in the presence of SO<sub>2</sub> at high temperatures”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(11): 5454–9, 2009.
- [25] Curran G. P., Fink C. E., Gorin E.: “Carbon dioxide-acceptor gasification process: studies of acceptor properties”; *Adv. Chem. Ser.*, 69, 141, 1967.
- [26] Grasa G.S., Alonso M., Abanades J.C.: “Sulfation of CaO Particles in a Carbonation/Calcination Loop to Capture CO<sub>2</sub>”; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1630-1635, 2008.
- [27] Li Y., Buchi S., Grace J. R., Lim J. C.: “SO<sub>2</sub> Removal and CO<sub>2</sub> Capture by Limestone Resulting from Carbonation/Sulfation/Carbonation Cycles”; *Energy Fuels*, 19, 1927, 2005.
- [28] Sun P., Grace J.R., Lim C. J., Anthony E. J.: “Removal of CO<sub>2</sub> by Calcium-Based Sorbents in the Presence of SO<sub>2</sub>”; *Energy & Fuels*, 21, 163-170, 2007.
- [29] Grasa G.S., Abanades J.C, Alonso M., González B.: “Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop”; *Chemical Engineering Journal* 137 561–567, 2008.
- [30] Abanades J.C.: “The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>”; *Chemical Engineering Journal* 90, 303–306, 2002.
- [31] Fennell P.S., Pacciani R., Dennis J.S., Davidson J.F., Hayhurst A.N.: “The effects of repeated cycles of calcination and carbonation on a variety of different limestones, as measured in a hot fluidized bed of sand”; *Energy & Fuels* 21(4):2072–81, 2007.

- [32] Jia L., Hughes R., Lu D., Anthony E.J., Lau I.: “Attrition of calcining limestones in circulating fluidized-bed systems”; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(15):5199–209, 2007.
- [33] Lu D.Y., Hughes R.W., Anthony E.J.: “Ca-based sorbent looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in pilot-scale dual fluidized beds”; *Fuel Processing Technology*, 89(12):1386–95, 2008.
- [34] Silcox G. D., Kramlich J. C., Pershing D. W.: “A mathematical model for the flash calcinations of dispersed CaCO<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> particles”; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 155- 160, 1989.
- [35] Alonso M., Rodríguez N., Grasa G., Abanades J.C.: “Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from combustion flue gas”; *Chem. Eng. Sci.* 64 (5) 883–891, 2009.
- [36] Fang F., Li Z.S., Cai N.S.: “Experiment and Modelling of CO<sub>2</sub> Capture From Flue Gases at High Temperature in a Fluidized Bed Reactor with Ca-Based Sorbents”; *Energy & Fuels*, 23, 207-216, 2009.
- [37] Charitos A., Hawtorne C., Bidwe A.R., Sivalingam S., Schuster A., Spliethoff H., Scheffknecht G.: “Parametric investigation of the calcium looping process for CO<sub>2</sub> capture in a 10 kW<sub>th</sub> dual fluidized bed”; *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 776-784, 2010.
- [38] Manovic V., Anthony E.J.: “Carbonation of CaO-Based Sorbents Enhanced by Steam Addition”; *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 9105-9110, 2010.
- [39] Symonds R.: “The Effect of Steam on the Carbonation and Sulphation Environment and its Implication for Calcium Looping”; *Canmet Energy, 2<sup>nd</sup> Network Meeting on High Temperature Solid Looping Cycles*, 2010.



## 3 La fluidizzazione

La fluidizzazione è un'operazione mediante la quale un letto solido granulare acquista delle proprietà tipiche dei fluidi, ottenuta grazie al passaggio di un fluido (liquido o gas) attraverso le particelle solide ad una opportuna velocità.

Quando il flusso di gas o liquido passa attraverso il letto solido va a riempire lo spazio interparticellare; per velocità del flusso basse, non si ha movimento del letto solido, in quanto la forza che il fluido esercita su ciascuna particella è minore del peso di ciascuna particella, ma a velocità del flusso più elevate si raggiunge una condizione in cui la forza aerodinamica è pari alle forze gravitazionali.

Per una velocità poco superiore, il solido granulare inizia ad espandersi e la superficie superiore del letto assume un profilo mobile, analogo alla superficie del pelo libero di un liquido: in queste condizioni si parla di “Letto Fluidizzato”, o semplicemente “Letto Fluido”.

La condizione di letto fluidizzato continua a mantenersi anche aumentando ulteriormente la velocità del fluido, fino a quando questa è così elevata da trascinare con sé le particelle solide (trasporto pneumatico). Prima di giungere alla condizione di trasporto pneumatico il sistema fluido-solido attraversa una serie di diversi regimi di fluidizzazione, che possono variare a seconda del sistema considerato, passando per i quali si ha un progressivo aumento del grado di vuoto del sistema.

### 3.1 I regimi di fluidizzazione

I principali parametri che discriminano i diversi regimi di fluidizzazione sono le proprietà delle particelle solide, la velocità superficiale dei gas e, nei casi di trasporto di particelle, la portata di solidi.

La velocità superficiale è definita come:

$$u_0 = \frac{Q_{gas}}{A} \quad (3.1)$$

Dove  $Q_{gas}$  è la portata volumetrica dei gas, mentre  $A$  è la sezione trasversale del reattore.

### 3.1.1 La fluidizzazione senza trasporto di particelle

Le condizioni minime per avere la fluidizzazione si verificano quando la forza di trascinamento dovuta al movimento verticale dei gas (pari alla caduta di pressione lungo il reattore moltiplicata per la sua area) è pari al peso del letto di particelle.

Questo concetto è rappresentato dalla seguente espressione:

$$\Delta P_r \cdot A = W \cdot g = A \cdot H_{mf} \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g \quad (3.2)$$

Dove  $H_{mf}$  e  $\epsilon_{mf}$  sono l'altezza ed il grado di vuoto del letto nelle condizioni di minima fluidizzazione.

Il reciproco del grado di vuoto è il grado di pieno, o frazione volumetrica, di solidi:

$$\epsilon_{mf} = 1 - \epsilon_{mf} \quad (3.3)$$

Inoltre è possibile calcolarsi la velocità minima di fluidizzazione, ovvero quella velocità superficiale dei gas per cui l'eguaglianza data dall'eq. 3.2 è verificata, per cui Kunii e Levenspiel [1] hanno suggerito la seguente espressione:

$$\frac{1.75}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s} \cdot \left( \frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150 \cdot (1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s^2} \cdot \left( \frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g}{\mu} \right) = Ar \quad (3.4)$$

Dove il numero di Archimede  $Ar$  è pari a:

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \quad (3.5)$$

$d_p$  è la dimensione caratteristica della particella.

Essa, in caso di particelle sferiche è pari al diametro, mentre per particelle di altre geometrie è pari al diametro di una sfera avente lo stesso volume della particella (per questo nel corso della trattazione talvolta si userà il termine "diametro" in luogo di "dimensione caratteristica").

Se, come è norma, si fa riferimento ad un letto di particelle, va considerata un'opportuna media delle dimensioni delle varie particelle:  $\overline{d_p}$ .

$\phi_s$  è il coefficiente di "sfericità" della particella e rappresenta il rapporto tra la superficie di una sfera avente lo stesso volume della particella e la superficie della particella stessa.

Valori tipici di  $\phi_s$  e  $\epsilon_{mf}$  sono riportati nelle tabelle 3.1 e 3.2.

Il valore di  $\overline{d_p}$  è normalmente un dato di progetto del letto, ma nel caso non sia noto è misurabile direttamente tramite “Screen Analysis”.

Type of Particle	Sphericity $\phi_s$
Sphere	1.00
Cube	0.81
Cylinder	
$h = d$	0.87
$h = 5d$	0.70
$h = 10d$	0.58
Disks	
$h = d/3$	0.76
$h = d/8$	0.60
$h = d/10$	0.47
Activated carbon and silica gels	0.70–0.90
Broken solids	0.63
Coal	
anthracite	0.63
bituminous	0.63*
natural dust	0.65
pulverized	0.73
Cork	0.69
Glass, crushed, jagged	0.65
Magnetite, Fischer-Tropsch catalyst	0.58*
Mica flakes	0.28
Sand	
round	0.86*
sharp	0.66*
old beach	as high as 0.86
young river	as low as 0.53
Tungsten powder	0.89
Wheat	0.85

**Tabella 3.1-Coefficiente di sfericità per vari tipi di solidi**

Particles	Size, $d_p$ (mm)						
	0.02	0.05	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40
Sharp sand, $\phi_s = 0.67$	—	0.60	0.50	0.58	0.54	0.50	0.40
Round sand, $\phi_s = 0.86$	—	0.56	0.52	0.48	0.44	0.42	—
Mixed round sand	—	—	0.42	0.42	0.41	—	—
Coal and glass powder	0.72	0.67	0.64	0.62	0.57	0.56	—
Anthracite coal, $\phi_s = 0.63$	—	0.62	0.61	0.60	0.56	0.53	0.51
Absorption carbon	0.74	0.72	0.71	0.69	—	—	—
Fischer-Tropsch catalyst $\phi_s = 0.58$	—	—	—	0.58	0.56	0.55	—
Carborundum	—	0.61	0.59	0.56	0.48	—	—

**Tabella 3.2-Gradi di vuoto di minima fluidizzazione per vari tipi di solidi**

Per velocità superficiali del gas pari o di poco superiori a  $u_{mf}$  si ha la cosiddetta fluidizzazione “smooth”, la quale non presenta trasporto di particelle.

In questo regime di fluidizzazione all’aumentare della velocità del gas si ha una semplice dilatazione delle dimensioni del letto, fino al raggiungimento della velocità minima di fluidizzazione bollente ( $u_{mb}$ ).

A partire da questa velocità superficiale si riscontra la formazione di bolle di gas all’interno del letto, che ne diminuiscono leggermente l’altezza.

Il valore di  $u_{mb}$  è fortemente dipendente dalle dimensioni delle particelle ed è esprimibile dalla seguente relazione, trovata da Geldart e Abrahamsen [2]:

$$u_{mb} = u_{mf} \cdot \frac{2300 \cdot \rho_g^{0.13} \cdot \mu^{0.52} \cdot e^{(0.72 \cdot P_{45\mu m})}}{\bar{d}_p^{0.8} \cdot (\rho_s - \rho_g)^{0.93}} \quad (3.6)$$

Dove  $P_{45\mu m}$  è la frazione massica di particelle con dimensione caratteristica minore di 45  $\mu m$ .

In regime di letto bollente le bolle di gas che si formano causano un rimescolamento dei solidi ed una conseguente miglior efficienza di contatto rispetto al caso di letto smooth.

Inoltre le maggiori velocità del gas, oltre a causare un aumento del grado di vuoto del letto, fanno sì che alcune particelle vengano proiettate al di sopra di esso formando una regione a bassissima densità di solidi detta di “freeboard”.

I valori di  $\epsilon$  tipici dei letti bollenti dipendono da vari fattori, uno su tutti la dimensione delle particelle, però normalmente sono compresi tra 0.4 e 0.7.

### 3.1.2 La fluidizzazione con trasporto di particelle

Quando si raggiungono velocità superficiali nell’ordine di  $10 \cdot u_{mf}$  una maggiore quantità di particelle sono trascinate nella regione freeboard.

Alcune di esse ritornano nel letto, mentre altre sono trasportate al di fuori del reattore con il flusso di gas.

In queste condizioni inoltre la superficie del letto diventa agitata e irregolare e per questo motivo il letto è chiamato “Letto turbolento”.

Per velocità ancora maggiori aumenta il trasporto di particelle e la loro densità nel freeboard cresce ulteriormente.



Quando accade ciò la demarcazione tra letto e freeboard diviene meno netta, e tali condizioni vengono dette di “Fluidizzazione veloce” o, come più spesso viene chiamata: “Fast Fluidization”.

In questi casi molte particelle vengono trasportate fuori dal reattore insieme ai gas e perciò per fare in modo che il letto non svanisca è necessario un ricircolo di solidi. Questi tipi di letti sono quindi chiamati letti fluidi circolanti o CFB (dall’acronimo inglese “Circulating Fluidized Bed”).

Nei letti CFB le alte velocità dei gas fanno sì che il rimescolamento tra gas e solidi sia molto intenso e che di conseguenza il contattamento sia assai efficace.

Il parametro discriminante nello stabilire se si ha o meno il trasporto delle particelle è la cosiddetta “Velocità terminale”, ovvero la massima velocità che esse possono raggiungere in caduta libera all’interno di un fluido.

Vari autori hanno proposto relazioni sperimentali per la sua determinazione, ma qui verrà utilizzata quella proposta da Haider e Levenspiel [3]:

$$u_t = u_t^* \cdot \left[ \frac{\mu \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\rho_g^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.7)$$

Dove  $u_t^*$  è una grandezza adimensionale così calcolabile:

$$u_t^* = \left[ \frac{18}{Ar^{\frac{2}{3}}} + \frac{2.335 - 1.744 \cdot \phi_s}{Ar^{\frac{1}{6}}} \right]^{-1}; \quad 0.5 < \phi_s < 1 \quad (3.8)$$

Che per particelle la cui sfericità è sufficientemente alta da essere approssimata all’unità diventa:

$$u_t^* = \left[ \frac{18}{Ar^{\frac{2}{3}}} + \frac{0.591}{Ar^{\frac{1}{6}}} \right]^{-1} \quad (3.9)$$

Anche in tal caso, nel caso si stia calcolando la velocità terminale di un letto, il diametro inserito nel numero di Archimede (vedi eq. 3.5) sarà quello medio della popolazione di particelle.

Per velocità superficiali comprese tra  $u_t$  e  $20 \cdot u_t$  si ha fluidizzazione turbolenta, con gradi di vuoto tipici della zona bassa densa del letto (che si trova sotto il freeboard), compresi tra 0.6 e 0.8.

Per velocità maggiori a  $20 \cdot u_t$  si ha invece la Fast Fluidization, che presenta  $\epsilon$  della zona inferiore densa di  $0.78 \div 0.94$ .

Con i letti circolanti anche nel freeboard la concentrazione dei solidi non è trascurabile: essa varia con l'altezza, però presenta valori medi di  $0.01 \div 0.07$  (ovvero gradi di vuoto compresi tra 0.93 e 0.99).

La distribuzione di solidi nei letti CFB sarà meglio analizzata nel paragrafo 3.3.

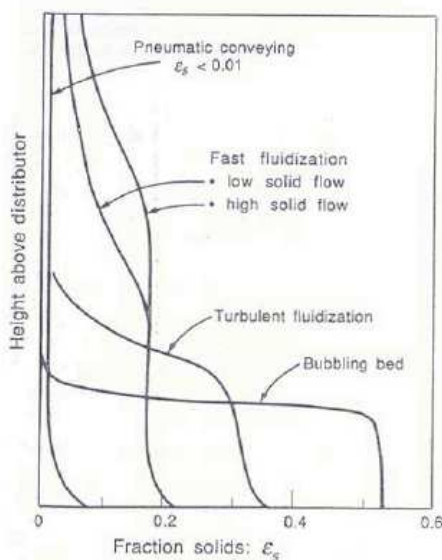
Aumentando le velocità molto oltre quelle tipiche della Fast Fluidization o mantenendo immutata la velocità ma diminuendo la quantità di solidi nel letto si incorre in quella che è la situazione limite della fluidizzazione: il trasporto pneumatico dei solidi.

In regime di trasporto pneumatico tutti i solidi sono trascinati lungo il reattore disperdendosi nel flusso di gas.

Il grado di vuoto è circa costante lungo la colonna ed ha valori estremamente elevati: circa 0.98 nella zona d'ingresso al reattore, e superiori a 0.99 nella parte alta, presso l'uscita.

All'aumentare della quantità di solidi nel letto o al diminuire della velocità si arriva ad una condizione, chiamata di "Choking", per cui si comincia ad avere la caduta ed il conseguente ammassamento di solidi nella zona di ingresso, ritornando quindi nelle condizioni di Fast Fluidization.

Uno schema riassuntivo dell'andamento della concentrazione di solidi nella zona inferiore densa e nel freeboard è dato dalla figura 3.1:



**Figura 3.1-Andamento della concentrazione di solidi con l'altezza per diversi regimi di fluidizzazione**

È importante aggiungere che la velocità superficiale indicata da Kunii e Levenspiel [1] come la minima per avere la Fast Fluidization ( $20 \cdot u_t$ ) è in verità in limite piuttosto restrittivo, difatti altri autori indicano valori decisamente inferiori [6, 44, 45, 46].

### 3.2 Classificazione delle particelle solide

La più significativa classificazione delle particelle ai fini di questa trattazione è quella fatta da Geldart [4,5], che le ha raggruppate in quattro gruppi in base al loro comportamento nei confronti della fluidizzazione.

Partendo dalle particelle più piccole essi sono:

- **Gruppo C:** polveri molto fini. La normale fluidizzazione è estremamente difficoltosa per questo tipo di solidi perché le forze interparticellari sono maggiori di quelle risultanti dall'azione del gas. Cipria, farina e amido sono tipici di questo gruppo.

Questo tipo di particelle, in letti di piccolo diametro, tendono a sollevarsi come un blocco di solidi, mentre in letti di diametro maggiore formano dei canali dal distributore alla superficie del letto, senza però alcuna fluidizzazione. Un modo di processare questi solidi consiste nell'introdurli in un letto dello stesso materiale, ma di dimensioni maggiori, preferibilmente Geldart B. Sebbene le particelle siano molto piccole, non vengono trascinate dal flusso immediatamente, ma devono rimanere nel letto mediamente parecchi minuti. Normalmente il tempo è sufficiente per una trasformazione fisica o chimica di questi solidi.

- **Gruppo A:** materiali con dimensione media piccola e/o bassa densità particellare ( $< \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ ). Questi solidi fluidizzano facilmente, presentando una fluidizzazione scorrevole a basse velocità del gas e una fluidizzazione bollente, con bolle piccole, a velocità superiori.

Il letto di solidi deve espandersi notevolmente prima che appaiano le prime bolle.

Per velocità dei gas superiori a  $u_{mb}$  il letto passa alla fase bollente, caratterizzata come segue:

- Le bolle di gas salgono molto più rapidamente rispetto al resto del gas, che fluisce attraverso l'emulsione.
- Queste bolle di gas sembrano dividersi e unirsi molte volte nell'ascesa attraverso il letto. Esiste una dimensione massima delle bolle, generalmente

inferiore ai 10 cm, anche in grandi letti.

- Avviene una densa circolazione di solidi anche quando sono presenti solo poche bolle. Questa circolazione è maggiormente pronunciata in letti grandi.
- Quando le bolle raggiungono il diametro del reattore, tendono ad assumere una forma allungata (naturalmente ciò può avvenire solo in piccoli reattori).

In generale particelle fini, cioè di dimensione inferiore ai 45  $\mu\text{m}$ , assumono la funzione di lubrificante e facilitano la fluidizzazione del letto, ritardando però la formazione delle bolle (vedi eq. 3.6).

- **Gruppo B:** materiali sabbiosi, con la maggior parte delle particelle caratterizzate da  $1.4 < \rho_s < 4 \text{ g/cm}^3$  e  $40 < \bar{d}_p < 500 \mu\text{m}$ .

Questi solidi fluidizzano bene con letti vigorosamente bollenti e grandi bolle. Nei letti composti da solidi Geldart B, le bolle si formano non appena la velocità dei gas supera  $u_{mf}$ . Pertanto si avrà  $u_{mb}/u_{mf} \cong 1$ , al contrario dei solidi Geldart A.

Per velocità del gas ancora maggiori, il letto si comporta come segue:

- Si formano piccole bolle al distributore che crescono e si fondono tra loro nell'ascesa attraverso il letto.
- La crescita delle bolle è abbastanza lineare.
- La dimensione delle bolle è pressoché indipendente dalla dimensione media delle particelle.
- Un letto vigorosamente bollente stimola una densa circolazione di solidi.

Le particelle Geldart B sono le più comuni nell'industria di processo.

- **Gruppo D:** materiali con particelle grandi e/o dense. I letti di questi materiali sono difficile da fluidizzare e presentano un comportamento irregolare.

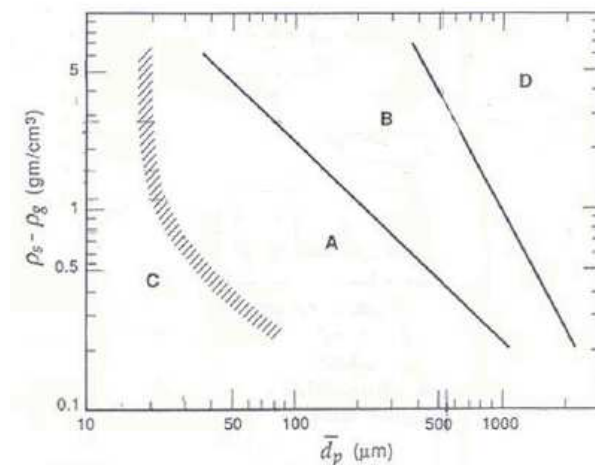
I letti fluidizzati di solidi Geldart D hanno le seguenti proprietà:

- Le bolle si uniscono rapidamente e crescono fino a grosse dimensioni, ed in certi casi esplodono.
- Le bolle salgono più lentamente del resto del gas che fluisce attraverso l'emulsione.
- La fase densa ha un basso grado di vuoto.
- Quando la dimensione delle bolle si avvicina al diametro del letto, tendono ad appiattirsi.
- Questi solidi zampillano facilmente, al contrario dei solidi Geldart B.

Per operazioni chimiche o fisiche si preferisce non adoperare letti di particelle grandi, anche perché richiedono enormi portate di gas per fluidizzare, molto maggiori di quelle necessarie per le operazioni fisiche o chimiche che si

vogliono ottenere. Tuttavia, in alcuni casi, tipicamente i reattori alimentati a biomasse, per cui pezzature troppo piccole non sono raggiungibili, tale soluzione è inevitabile.

Un quadro riassuntivo della classificazione delle particelle in base a dimensioni e densità è fornito dalla figura 3.2 [1]:



**Figura 3.2-Classificazione particelle in base a dimensioni e densità per condizioni ambiente e basse velocità superficiali**

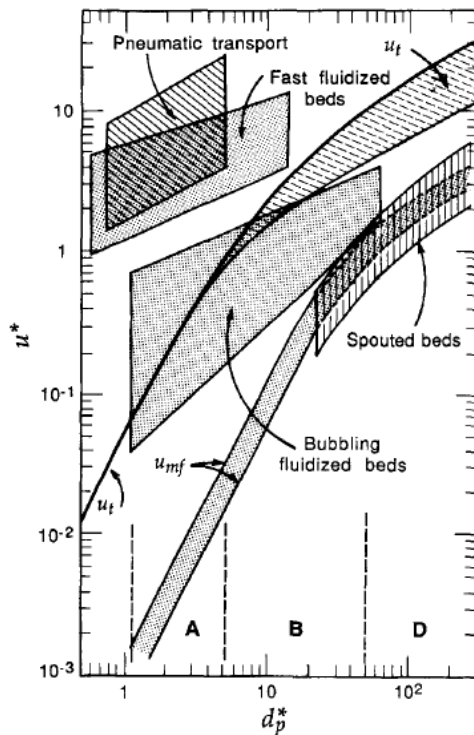
La figura 3.2 è però valida solo in condizioni ambiente e basse velocità superficiali ( $u_0 < 10 \cdot u_{mf}$ ).

Il comportamento delle particelle nei confronti della fluidizzazione, e di conseguenza il gruppo Geldart a cui appartengono, è in realtà influenzato anche da pressione, temperatura e velocità dei gas.

Grace [6] ha proposto una soluzione più completa, illustrata in figura 3.3, in cui appaiono i confini tra i vari tipi di particella e i vari regimi di fluidizzazione, in funzione dei due seguenti parametri adimensionali:

$$d_p^* = d_p \cdot \left[ \frac{\rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \right]^{\frac{1}{3}} = Ar^{\frac{1}{3}} \quad (3.10)$$

$$u^* = u \cdot \left[ \frac{\rho_g^2}{\mu \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.11)$$



**Figura 3.3-Mappa dei regimi di fluidizzazione**

Grace ha inoltre suggerito una pratica espressione per delimitare il margine tra particelle A e B, che sono sostanzialmente gli unici due tipi utilizzati per i reattori CFB, oggetto di questo lavoro:

$$d_{p,AB}^* = 101 \cdot \left( \frac{\rho_g}{\rho_s - \rho_g} \right)^{0.425} \quad (3.12)$$

Alcuni studi [1, 7] indicano, oltre ai quattro gruppi citati, dei sottogruppi relativi a particelle con  $d_p^*$  a cavallo dei confini tra le diverse categorie.

In particolare vengono proposti i sottogruppi AB e CA.

Quest'ultimo tipo fluidizza bene, similmente alle particelle Geldart A, in tubi verticali, mentre presenta fenomeni di agglomerazione, come le particelle Geldart C, in tubi orizzontali.

Da notare che nella figura 3.3 è segnalata la presenza di letti cosiddetti "Spouted", ovvero "Zampillanti", che sono particolari sistemi che utilizzano particelle di grandi dimensioni (normalmente Geldart D), che come già spiegato, presentano una fluidizzazione irregolare. Sono piuttosto rari in ambito industriale, ed in questo lavoro non verranno trattati.

### 3.3 Distribuzione di solidi nei letti CFB

I letti fluidi circolanti (o CFB, dall'acronimo inglese di "Circulating Fluidized Bed") operano tipicamente con velocità superficiali che vanno da 2 a 10 m/s, le quali sono sufficienti a garantire all'interno del reattore il trasporto delle particelle da parte dei gas, ottenendo cioè la cosiddetta "Fast Fluidization", già introdotta nel paragrafo 3.1.

Naturalmente il trasporto dei solidi fa sì che nel gas che esce dal reattore vi sia presenza di questi. Quindi, come già detto, per mantenere costante la quantità di solidi nel reattore e operare in regime stazionario ne va alimentata una portata di reintegro.

Tale reintegro può essere effettuato ricircolando parzialmente o totalmente i solidi espulsi all'uscita del reattore (separati dal flusso gassoso tramite un ciclone), da ciò deriva il termine: "Letto Fluidico Circolante".

È utile inoltre riportare un'importante conclusione trovata da Yerushalmi et al. [8, 9], ovvero che nei letti in regime di Fast Fluidization a causa delle basse concentrazioni di solidi e delle alte velocità dei gas, avviene, in maggior misura rispetto ad altri tipi di letti fluidi caratterizzati da  $u_0$  inferiori (come i letti bollenti), un esteso miscelamento di particelle reagite con quelle non reagite. Questo permette, come si vedrà al capitolo 4, di utilizzare, nella descrizione della distribuzione dei tempi di permanenza delle particelle, delle leggi del tutto simili a quelle adottate per i reattori CSTR (Completely Stirred Tank Reactors), ovvero i reattori a miscelazione perfetta.

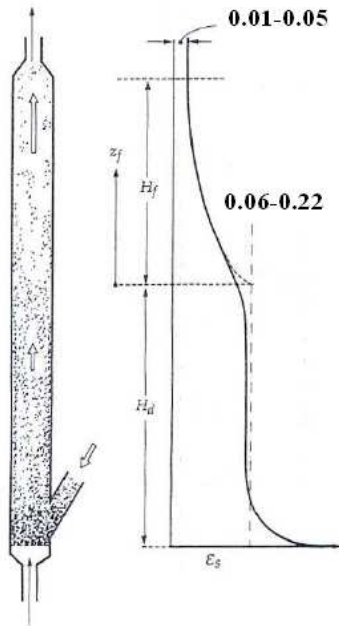
Il modo di operare un letto CFB può essere fatto secondo una delle seguenti modalità:

- 1) Mantenere un inventario (cioè una massa) di solidi costante nel letto, con  $u_0$  che può variare.
- 2) Mantenere una portata specifica di solidi,  $G_s \left[ \frac{kg}{m^2 \cdot s} \right]$ , costante, con  $u_0$  che può variare.
- 3) Mantenere  $u_0$  costante, con  $G_s$  che può variare.
- 4) Sia  $G_s$  che  $u_0$  possono variare indipendentemente l'una dall'altra.

$G_s$  è la portata, specifica all'area trasversale, dei solidi nel reattore e verrà meglio spiegata nel paragrafo 3.4.4.

### 3.3.1 Distribuzione verticale dei solidi

Analizzando un reattore con una configurazione tipica, ovvero posizionato verticalmente, con flusso di gas e solidi equicorrente dal basso verso l'alto, è riscontrabile una distribuzione verticale di solidi del tipo rappresentato in figura 3.4:



**Figura 3.4-Distribuzione verticale di solidi nei reattori CFB**

Sono visualizzabili tre distinte regioni:

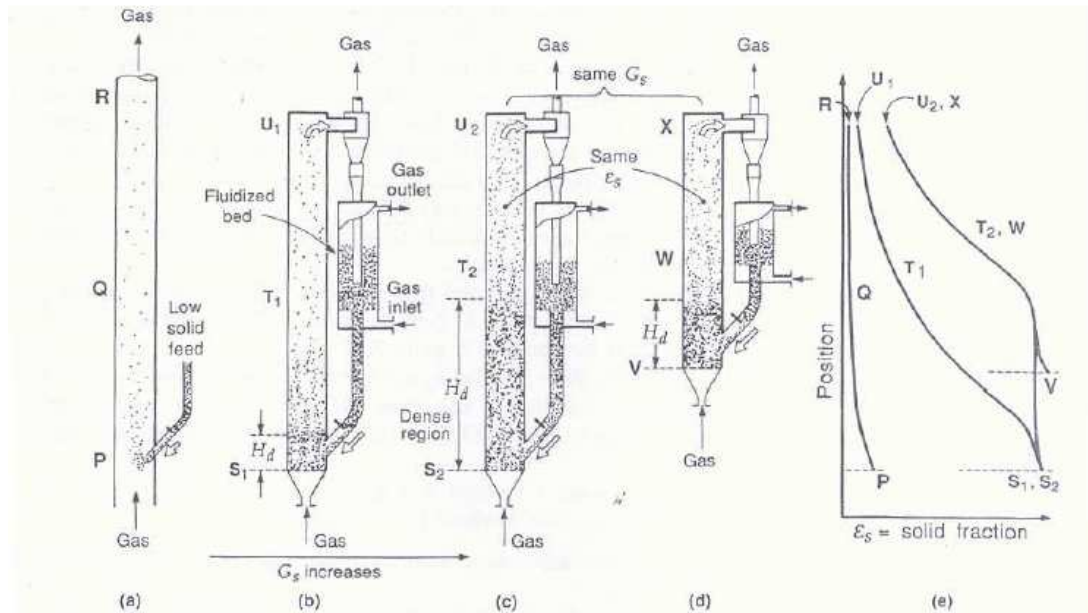
- Una ristretta zona d'ingresso alla base del reattore, che presenta una frazione volumetrica di solidi  $\varepsilon_s$  compresa tra 0.2 e 0.4 [10]
- Una successiva regione in cui la frazione di solidi resta praticamente costante, con un valore normalmente compreso tra 0.06 e 0.22 [7, 10].
- Un'ultima zona nella quale la concentrazione di solidi diminuisce progressivamente, fino a presentare, in corrispondenza della sezione di uscita, valori di  $\varepsilon_s$  normalmente compresi tra 0.01 e 0.05 [10, 12]

Va detto che con il termine  $\varepsilon_s$  si intende la concentrazione media della sezione trasversale, dato che, come si vedrà in seguito, esistono delle dissimmetrie radiali.



Normalmente le prime due regioni sono trattate come un'unica area, chiamata zona densa, il cui valore di  $\epsilon_s$  può essere ritenuto costante, mentre la regione sovrastante ad essa, con frazione di solidi decrescente è detta zona diluita (o freeboard, come già visto nel paragrafo 3.1).

Osservando la figura 3.5 si può notare l'effetto della portata specifica di solidi sulla redistribuzione spaziale delle due regioni:



**Figura 3.5-Effetto della portata specifica di solidi su zona densa e diluita**

Nella figura 3.5a è mostrato il caso di una portata di solidi molto bassa, caso per il quale la regione densa, a  $\epsilon_s$  costante, è sostanzialmente assente. Siamo in tal caso in condizioni di trasporto pneumatico anziché di Fast Fluidization.

Le figure 3.5b e 3.5c, che illustrano due casi con portata di solidi sempre maggiore, mostrano come, all'aumentare di quest'ultima, cresca anche la frazione di reattore occupata dalla regione densa. Inoltre al crescere di  $G_s$  aumenta la frazione di solidi in uscita, così come quella in ingresso (che resterà costante all'interno della zona densa), anche se quest'ultima può incrementarsi fino ad un certo limite.

La figura 3.5d rappresenta una situazione in cui la portata di solidi è la medesima della figura 3.5c, utilizzando però un reattore più basso.

Comunque la frazione di solidi della zona densa  $\epsilon_{sd}$  risulta essere costante con  $G_s$  (a parità degli altri parametri), a meno di valori limitatissimi di quest'ultima grandezza, per i quali il regime di fluidizzazione non è più quello della Fast

Fluidization, ma quello del trasporto pneumatico. È invece rilevante la dipendenza che  $\varepsilon_{sd}$  dimostra avere nei confronti di  $u_0$ . Queste considerazioni sono state trovate da campagne di prove sperimentali [10], i cui risultati sono riportati in figura 3.6:

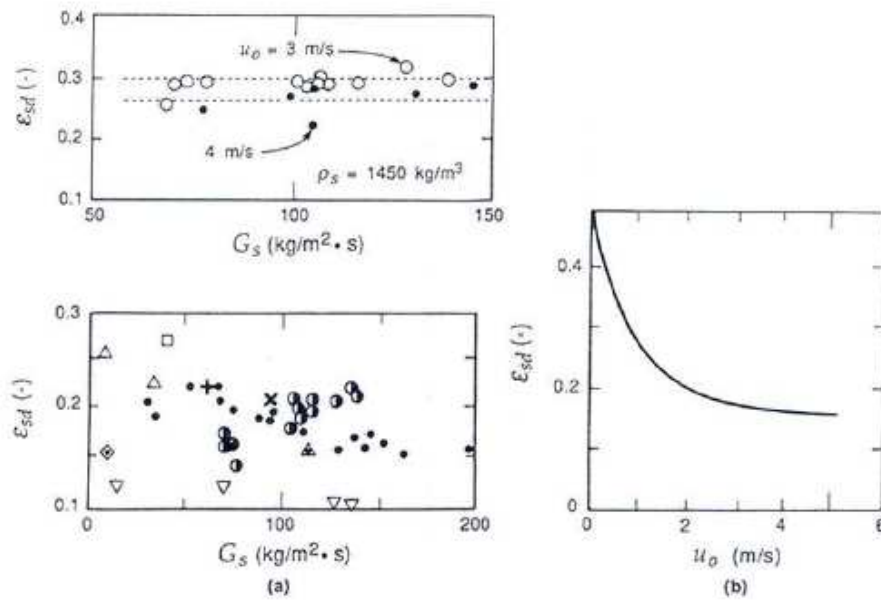


Figura 3.6 (legenda in tabella 3.3)-Relazione della frazione di solidi nella zona densa con la portata specifica di solidi e la velocità superficiale dei gas

Key	$d_t$ (cm)	Type of Solid	$\bar{d}_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$u_0$ (m/s)	$G_s$ ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )	Remarks
+	5	Quartz	56	3.4	72	
x	40	Quartz, FCC	56	1.2-4	7-40	
▽	9.0	FCC	54, 58	0.8-2.1	14-16	
		Alumina	54	2.2-4	73	
		Pyrite cinder	56	1.5-2.5	129	
⊙	15.2	HFZ-20 cat.	49	2.9, 3.4	71-118	Fine particles, $\bar{d}_p < 70 \mu\text{m}$
⊕	15.2	Alumina, etc.	38-64	2.5-4.5	86-115	
△	10.0	FCC	61	1.7-2.9	8.3-79	
⊙●	15.2	HRZ-33 cat.	59	1.5-5	89-133	
□	6.6, 9.7	FCC, cat.	61	2-4.4	48-50	
◇◆	5.0, 20	FCC	60	1.1-1.6	12-19	
▣	4.1, 12	FCC, glass	70	2.5-5	49, 120	
▽	9.0	Iron	105	4-5	135	
△	11.5	Silica gel	220	5.3	44-146	
⊙□	4.1	Glass	88	3-7	80-600	
⊙ 5]	20	Sand	170-650	5-16.8	64-146	Larger particles, $\bar{d}_p > 88 \mu\text{m}$
◇	7.2	Glass	196	7.2	88	
		Glass	269	8.3	127	
⊕	10	Sand, glass	230, 369	2.9-4.9	---	

Tabella 3.3-Particelle utilizzate nelle prove sperimentali

Dalla figura 3.6 si nota come, per valori di velocità superficiale tipici della Fast Fluidization, la frazione di solidi nella zona densa sia compresa tra 0.15 e 0.22, nonostante altri studi pongano come limite inferiore 0.06 [7].

Nelle zona diluita la concentrazione di solidi diminuisce progressivamente andando verso la sezione di uscita, ovvero all'aumentare della coordinata verticale  $z$ .

Ricordando che nella zona densa la frazione di solidi media della sezione è costante lungo tutta la sua altezza e pari a  $\varepsilon_{sd}$ , la legge con cui  $\varepsilon_s$  varia nella regione diluita è descritta dalla seguente relazione [7, 10, 12]:

$$\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_s^*}{\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*} = e^{-a \cdot z} \quad (3.13)$$

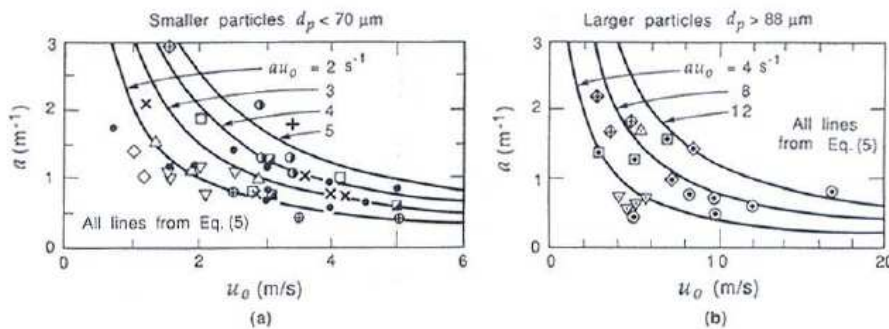
Dove  $\varepsilon_s^*$  è valore asintotico della frazione di solidi, rappresentante la minima quantità di particelle trasportabili dal flusso gassoso. Il suo valore è stato suggerito da Moceaux [13] e da Kunii e Levenspiel [10, 12], ed è pari a 0.01.

Va specificato che in questa relazione  $z$  è considerata valere 0 all'inizio del freeboard.

$a$  è la costante di decadimento della concentrazione di solidi, il cui valore è descritto da una legge dia tal tipo [4]:

$$a \cdot u_0 = costante \quad (3.14)$$

La figura 3.7 [10] mostra varie curve, relative a diversi valori della costante, ottenute dal fitting di dati sperimentali trovati con particelle di diversi materiali e dimensioni, e con reattori di diverso diametro  $D$  :



**Figura 3.7 (legenda in tabella 3.3)-Relazione tra la costante di decadimento della concentrazione di solidi e la velocità superficiale dei gas**

Dalla figura 3.7, nonostante la notevole dispersione dei dati, è possibile estrapolare alcune informazioni:

- La costante di decadimento  $a$  sembra aumentare al decrescere del diametro del reattore, dato che in colonne strette le particelle urtano più facilmente le pareti e quindi fanno più fatica a salire nella zona alta.
- La costante di decadimento  $a$  sembra aumentare all'aumentare del diametro delle particelle, probabilmente perché particelle di maggiori dimensioni tendono a cambiare più facilmente direzione e a ritornare nella zona densa.
- L'eq. 3.14, che indica che  $a$  è inversamente proporzionale alla velocità superficiale, è verificata nella maggior parte dei casi. Solo con particelle molto grosse tale legame sembra venir meno.

### 3.3.2 Distribuzione radiale dei solidi

Disuniformità di concentrazione di solidi non sono solo presenti lungo l'altezza del reattore, ma, particolarmente per reattori di grosse dimensioni, anche radialmente.

In particolare, come mostrato in figura 3.8, nella zona centrale (core) avviene la maggior parte del flusso sia di gas che di solidi. Questi ultimi presentano qui una concentrazione bassa (prossima a  $\varepsilon_s^*$  [12]) ma una velocità elevata.

Nella regione prossima alla parete (wall) vi è un'elevata concentrazione di solidi (prossima a  $\varepsilon_{mf}$  [7]) che si muovono a velocità bassissime, così come i gas (la velocità dei gas è circa due ordini di grandezza inferiore a quella nel core).

Per questo motivo, come meglio si vedrà nel capitolo 4, si può assumere che l'intera portata di gas sia smaltita nel core.

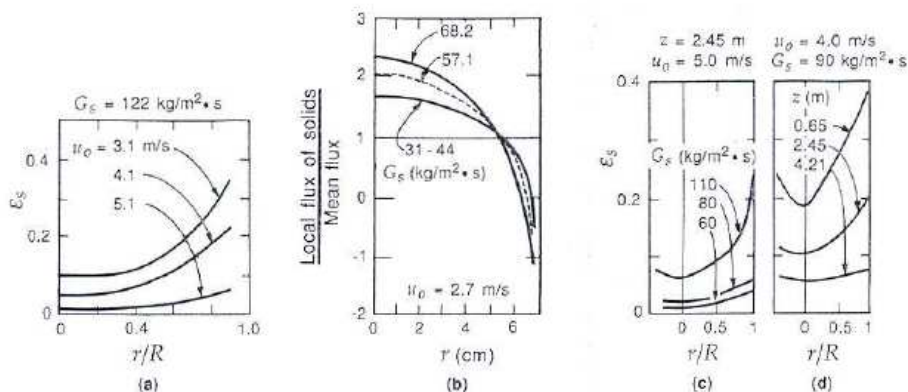
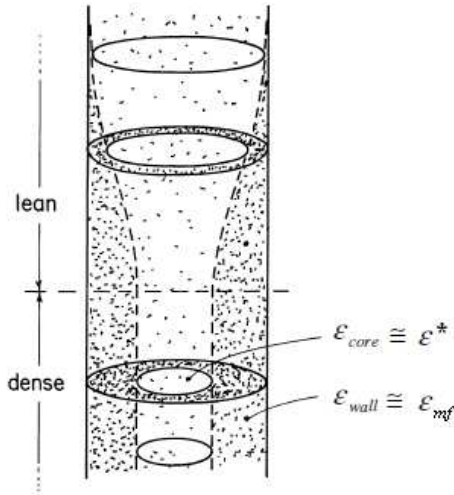


Figura 3.8-Distribuzione radiale dei solidi nella zona densa

Va però aggiunto che questa distribuzione è normalmente marcata nella zona densa, mentre nella zona diluita è inferiore, e tende a diminuire sempre più al crescere di  $z$ , come si vede dalla figura 3.9:



**Figura 3.9-Distribuzione solidi nella zona densa e in quella diluita in letti CFB**

### 3.4 Formulazione matematica secondo Kunii e Levenspiel

#### 3.4.1 Calcolo altezze di zona densa e diluita

Dato un determinato reattore con sezione trasversale  $A$  è possibile calcolarsi, note la densità dei solidi ( $\rho_s$ ) e la loro massa totale ( $W$ ), le altezze della zona densa ( $H_d$ ) e di quella diluita ( $H_f$ ), che come si vedrà nel capitolo 4, saranno fondamentali nell'effettuare i calcoli cinetico-fluidodinamici del reattore.

La loro somma è l'altezza totale del reattore ( $H_t$ ), che a seconda della modalità progettuale sarà un parametro di progetto oppure andrà calcolata al fine di rispettare altre specifiche.

Innanzitutto è bene introdurre la concentrazione di solidi all'uscita del reattore  $\epsilon_{se}$ , che per l'eq. 3.13 risulta essere:

$$\epsilon_{se} = \epsilon_s^* + (\epsilon_{sd} - \epsilon_s^*) \cdot e^{-a \cdot H_f} \quad (3.15)$$

La concentrazione media nella zona diluita potrà essere quindi espressa così:

$$\bar{\varepsilon}_s = \frac{1}{H_f} \cdot \int_0^{H_f} \varepsilon_s^* + (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*) \cdot e^{-a \cdot z} \cdot dz \quad (3.16)$$

Integrando e inserendo l'eq. 3.15 nell'eq. 3.16 otteniamo:

$$\bar{\varepsilon}_s = \varepsilon_s^* + \frac{\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*}{a \cdot H_f} \cdot (1 - e^{-a \cdot H_f}) = \varepsilon_s^* + \frac{\varepsilon_{sd} - \varepsilon_{se}}{a \cdot H_f} \quad (3.17)$$

Moltiplicando l'altezza di una zona di colonna per la frazione di solidi ad essa relativa otteniamo il suo battente idrostatico (ciò trascurando la densità dei gas rispetto a quella dei solidi).

Il battente idrostatico relativo all'intera colonna, pari alla somma dei battenti idrostatici delle due zone in cui è divisa, è inoltre così esprimibile:

$$H_d \cdot \varepsilon_{sd} + H_f \cdot \bar{\varepsilon}_s = \frac{W}{A \cdot \rho_s} \quad [m] \quad (3.18)$$

Sostituendo l'eq. 3.17 nella eq. 3.18 ed esprimendo  $H_d$  come  $(H_t - H_f)$  otteniamo:

$$\frac{\varepsilon_{sd} - \varepsilon_{se}}{a} + H_t \cdot \varepsilon_{sd} - H_f \cdot (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*) = \frac{W}{A \cdot \rho_s} \quad (3.19)$$

Sostituendo l'eq. 3.15 nell'eq. 3.19 si ottiene un'equazione implicita in  $H_f$ , che, data una certa  $H_t$  di progetto, permette, noto  $a$ , di calcolarne il valore.

L'altezza della zona densa sarà poi calcolabile come semplice differenza tra l'altezza totale e quella della regione diluita.

### 3.4.2 Calcolo della frazione di core

Come visto nella zona densa sono presenti una regione centrale detta di core, a bassa concentrazione di solidi, e una esterna, il wall, dove invece di accumulano la maggior parte delle particelle.

Verrà chiamata  $\delta$  la frazione del volume del reattore relativa al core, e  $(1 - \delta)$  la frazione relativa al wall:

$$\delta = \frac{V_{core}}{V_{tot,d}}; \quad (1 - \delta) = \frac{V_{wall}}{V_{tot,d}} \quad (3.20)$$

La frazione volumetrica di solidi alla zona densa sarà quindi esprimibile come:

$$\varepsilon_{sd} = \delta \cdot \varepsilon_{core} + (1 - \delta) \cdot \varepsilon_{wall} \quad (3.21)$$

Invertendo la relazione:

$$\delta = \frac{\varepsilon_{sd} - \varepsilon_{core}}{\varepsilon_{wall} - \varepsilon_{core}} \quad (3.22)$$

Il valore di  $\delta$  risulta molto importante per la determinazione dell'efficienza di contattamento gas solido (vedi capitolo 4) e per esso sono suggerito valori compresi tra 0.6 e 0.9 [7], che significa che normalmente una quota compresa tra il 77 e il 95% del diametro del reattore sono occupati dalla regione centrale diluita.

#### 3.4.4 Calcolo della portata specifica di solidi

La portata di solidi in uscita dal reattore per unità di area dello stesso, che in regime stazionario è uguale a quella in ingresso ed a quella in ogni altro punto del reattore, è esprimibile come:

$$G_s = G_{se} = \rho_s \cdot \varepsilon_{se} \cdot u_s \quad \left[ \frac{kg}{m^2 \cdot s} \right] \quad (3.23)$$

Dove  $u_s$  è la velocità relativa tra i gas e i solidi:

$$u_s = \frac{u_0}{1 - \varepsilon_{se}} - u_p \quad (3.24)$$

$u_p$  è la velocità assoluta dei solidi ed è ragionevole assumere che sia circa pari alla velocità di trascinamento  $u_t$  [10].

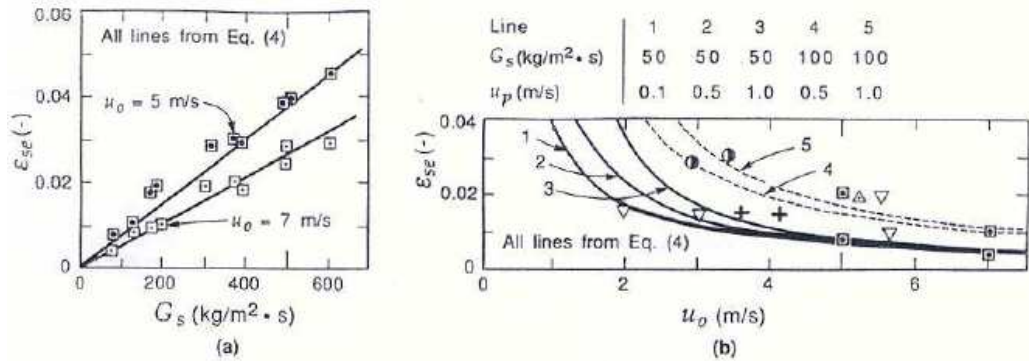
Considerando inoltre che normalmente  $\varepsilon_{se} \ll 1$ , l'eq. 3.23 diventa:

$$G_s \cong \rho_s \cdot \varepsilon_{se} \cdot (u_0 - u_t) \quad (3.25)$$

Esplicitando invece la frazione di solidi in uscita:

$$\varepsilon_{se} \cong \frac{G_s}{\rho_s \cdot (u_0 - u_t)} \quad (3.26)$$

La figura 3.10 [10] mostra l'andamento di  $\varepsilon_{se}$  con la portata specifica di solidi (3.10a) e la velocità superficiale dei gas (3.10b).



**Figura 3.10 (legenda in tabella 3.3)-Relazione della frazione di solidi in uscita con la portata specifica di solidi e la velocità superficiale dei gas**

Dalla figura 3.10b è possibile notare come, per portate di solidi finite, la frazione di solidi in uscita possa diminuire solo fino al valore minimo  $\varepsilon_s^*$ .

### 3.4.5 Modalità progettuali e di regolazione

A seconda di quale modo di operare, tra i quattro elencati all'inizio del paragrafo 3.3, venga scelto, è possibile definire due diverse modalità progettuali.

1-Scegliendo il primo modo, cioè con inventario di solidi costante, bisogna adottare il seguente sistema:

- a) Per una data  $u_0$ , stimare  $\varepsilon_{sd}$  dalla figura 3.6 e stimare  $a$  dalla figura 3.7, o in altro modo (vedi capitolo 5).
- b) Esprimere  $\varepsilon_{se}$  come funzione di  $H_f$  con l'eq. 3.15.
- c) Per l'inventario di solidi e l'altezza del reattore desiderate, determinare  $H_f$  dall'eq. 3.19.
- d) Calcolare  $G_s$  dall'eq. 3.25.

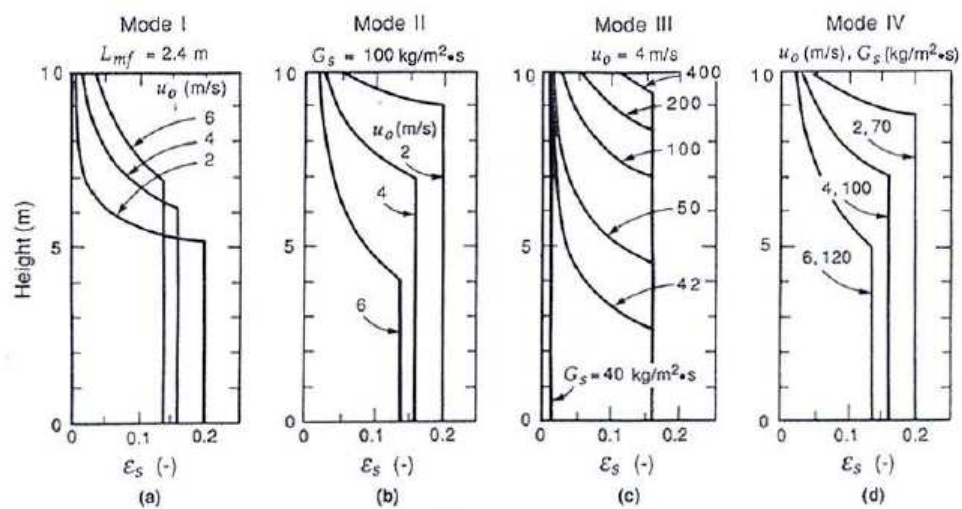
2-Per gli altri tre modi di operare si può procedere come segue:

- a) Per una data  $u_0$ , stimare  $\varepsilon_{sd}$  come prima.



- b) Calcolare  $\varepsilon_{se}$  per una data  $G_s$  dall'eq. 3.26.
- c) Determinare  $H_f$  e  $H_d = H_t - H_f$  dall'eq. 3.15.
- d) Determinare l'inventario di solidi dall'eq. 3.19.

La figura 3.11 mostra alcuni risultati relativi all'applicazione di tutti i quattro modi di operare, da notare che al variare di  $u_0$  le opzioni 1 e 2 forniscono diversi andamenti della frazione di solidi lungo l'altezza del letto.



**Figura 3.11-Distribuzione verticale di solidi per le quattro diverse modalità operative**

### 3.5 Lo scambio termico nei letti CFB

Un problema fondamentale per il mantenimento delle condizioni operative ottimali all'interno di un reattore a letto fluido è lo scambio termico del sistema gas solido con l'esterno.

Naturalmente l'apporto di calore dovrà essere negativo i caso di reazioni esotermiche (come la carbonatazione) e positivo nel caso di reazioni endotermiche. La calcinazione, pur essendo endotermica, non ricava l'energia necessaria dallo scambio termico con l'esterno, bensì dalle reazioni di combustione che avvengono simultaneamente ad essa.

Lo scambio termico avviene sia tra i gas e i solidi che tra il sistema complessivo gas-solido e la parete del reattore, ed è quest'ultimo a presentare i coefficienti di scambio minori, e quindi a determinare di fatto la resistenza termica

complessiva. Il flusso che si instaura con le pareti è comunque di norma uno o due ordini di grandezza superiore a quello che si avrebbe con il solo passaggio di gas.

Il calcolo dei coefficienti di scambio è a tutt'oggi oggetto di studio e non esistono ancora delle correlazioni universalmente accettate, perciò riporteremo qui alcuni approcci suggeriti dai vari autori.

L'entità del flusso scambiabile è fortemente dipendente dal regime di fluidizzazione, e, in questo lavoro verrà affrontato esclusivamente il caso della Fast Fluidization.

Nei letti circolanti, a differenza ad esempio dei letti bollenti, non è consueto mettere dei banchi di tubi interni al letto, dato che subirebbero una forte erosione dovuta alle alte velocità di gas e solidi. Di conseguenza lo scambio avviene normalmente solo attraverso le pareti laterali del reattore, in cui sono montate delle tubazioni nelle quali scorre del fluido termovettore.

Nel caso di reazione esotermica, se il calore smaltito attraverso le pareti non dovesse essere sufficiente, è possibile estrarne una parte dai solidi uscenti dalla sommità della colonna, prima di reimmetterli alla sua base.

Numerosi autori [14, 15, 16, 17, 18, 19] hanno svolto ricerche e misure sperimentali relative al coefficiente di scambio alla parete,  $h_t$ , e dai loro studi è possibile trarre le seguenti considerazioni generali:

- $h_t$  è molto più alto che nel caso di convezione in puro gas, però risulta un po' inferiore a quello riscontrato nei letti bollenti, che presentano concentrazioni di solidi maggiori.
- $h_t$  decresce al crescere delle dimensioni delle particelle.
- $h_t$  cresce al crescere della portata massica di solidi.
- $h_t$  diminuisce al crescere della coordinata assiale  $z$  del reattore, cioè decresce lungo la sua altezza.
- A  $z$  basse  $h_t$  decresce al crescere della velocità del gas.
- A  $z$  elevate  $h_t$  cresce al crescere della velocità del gas.
- $h_t$  decresce all'aumentare delle dimensioni del reattore.

La maggior parte di questi parametri esercitano però un'influenza indiretta sul coefficiente di scambio, dato che di fatto il loro valore determina la grandezza

nei confronti della quale  $h_t$  mostra la più evidente proporzionalità diretta: la frazione di solidi, sia locale (cioè per un dato valore di  $z$ ) che e totale.

Il coefficiente di scambio presenta una componente, normalmente prevalente, di origine convettiva, ed un'altra di origine radiativa.

Quest'ultima, pur essendo trascurabile nei sistemi a bassa temperatura, non lo è nel carbonatore, ovvero il reattore trattato nel seguente lavoro, nel quale le temperatura superano di norma i 600 °C.

La componente convettiva in realtà si suddivide a sua volta in una sottocomponente relativa allo scambio dell'emulsione gas-solido ed in una relativa allo scambio della sola fase gas, che, come si vedrà in seguito è possibile trascurare nella zona densa, ma non in quella diluita.

### 3.5.1 Calcolo del coefficiente di scambio convettivo

Per la determinazione del coefficiente di scambio convettivo  $h_c$  sono seguibili due differenti approcci: un primo e più semplificato che prevede il calcolo di un unico coefficiente per tutto il letto, e un secondo più preciso che distingue due differenti coefficienti per zona densa e diluita.

Per quanto riguarda la prima modalità, le diverse soluzioni studiate si basano tutte sul parametro  $\rho_b$ , che rappresenta la densità media del letto:

$$\rho_b = \varepsilon_b \cdot \rho_s + (1 - \varepsilon_m) \cdot \rho_g \cong \varepsilon_b \cdot \rho_s \quad (3.27)$$

Dove  $\varepsilon_b$  è la frazione volumetrica di solidi media di tutto il letto.

Dato che  $h_c$  è influenzato dall'altezza del letto, sono state proposte differenti correlazioni in funzione di quest'ultima.

In particolare per  $H_t < 0.5 m$  le due correlazioni più utilizzate sono quella di Wen e Miller [20]:

$$\frac{h_c \cdot \bar{d}_p}{k_g} = \left( \frac{c_{p,s}}{c_{p,g}} \right) \cdot \left( \frac{\rho_b}{\rho_s} \right)^{0.3} \cdot \left( \frac{u_t}{g \cdot \bar{d}_p} \right)^{0.21} \cdot Pr \quad (3.28)$$

E quella di Divilio e Boyd [21]:

$$h_c = 23.2 \cdot (\rho_b)^{0.55} \quad (3.29)$$

Per  $H_t > 0.5 m$  sono invece proposte la relazione di Werdmann e Werther [22]:

$$\frac{h_c \cdot \bar{d}_p}{k_g} = 7.46 \cdot 10^{-4} \cdot \left( \frac{D \cdot \rho_g \cdot u_g}{\mu} \right)^{0.757} \cdot \left( \frac{\rho_b}{\rho_s} \right)^{0.562} \quad (3.30)$$

E quella di Fraley [23]:

$$h_c = 2.87 \cdot (\rho_b)^{0.9} \quad (3.31)$$

Utilizzando il secondo metodo, nonostante si calcolino due distinti coefficienti per zona densa e diluita, è possibile esprimere un termine globale nel seguente modo:

$$h_c = (1 - f_l) \cdot h_{cd} + f_l \cdot h_{cl} \quad (3.32)$$

Dove  $f_l$  è la frazione temporale in cui un punto di superficie è in contatto con la fase diluita.

Esistono varie correlazioni per la sua determinazione, che però hanno significato solo in riferimento a modelli fluidodinamici diversi da quello da noi trattato, e per cui ogni zona della superficie interna del reattore può, a seconda dell'istante considerato, essere a contatto con una fase densa o povera di solidi.

Nel caso del modello da noi trattato, dove nella regione inferiore si ha solo il contatto con la fase densa e nella regione superiore solo con quella diluita,  $f_l$  si riduce a:

$$f_l = \frac{H_l}{H_t} \quad (3.33)$$

Per il calcolo di  $h_{cd}$  normalmente viene tenuto in considerazione lo scambio dovuto ai “clusters” (pacchetti) di emulsione gas-solido che scorrono a ridosso della superficie, più un termine correttivo dovuto al fatto che in realtà tali agglomerati non lambiscono direttamente la parete.

Difatti tra i clusters e la superficie di scambio si trova un sottile strato composto quasi interamente da gas che provoca un aumento della resistenza termica.

Per determinare il valore del coefficiente di scambio dovuto ai pacchetti di emulsione la formula più utilizzata nella bibliografia [26, 27, 30, 31, 47] è quella di Mickley e Fairbanks [24]:

$$h_{ct} = \left[ \frac{4 \cdot k_{ct} \cdot (\rho \cdot c_p)_{ct}}{\pi \cdot \tau_{ct}} \right]^{0.5} \quad (3.34)$$

$k_{ct}$  è la conduttività termica dei cluster calcolabile con la formula di Gelperin e Einstein [25], valida per  $d_p < 500 \mu m$  e  $\frac{k_s}{k_g} < 5000$ :

$$k_{ct} = k_g \cdot \left( 1 + \frac{M}{N} \right) \quad (3.35)$$

Con:

$$M = \varepsilon_{ct} \cdot \left( 1 - \frac{k_g}{k_{sol}} \right) \quad (3.36)$$

$$N = \left( \frac{k_{sol}}{k_g} \right) + 0.28 \cdot (1 - \varepsilon_{ct})^{0.63} \cdot \left( \frac{k_g}{k_{sol}} \right)^{0.18} \quad (3.37)$$

La conduttività termica dei solidi è indicata con  $k_{sol}$  anziché con  $k_s$  perché quest'ultima dicitura sarà utilizzata per una altra grandezza (vedi capitolo 4).

Un'espressione però più semplificata [26] di  $k_{ct}$  è:

$$k_{ct} = \varepsilon_{ct} \cdot k_{sol} + (1 - \varepsilon_{ct}) \cdot k_g \quad (3.38)$$

Va detto che l'eq 3.38 tende però a fornire, a pari conduttività di solido e gas, valori di  $k_{ct}$  piuttosto diversi dalla 3.37.

$(\rho \cdot c_p)_{ct}$  è la capacità termica dei pacchetti di emulsione, pari a [27, 28]:

$$(\rho \cdot c_p)_{ct} = \varepsilon_{ct} \cdot \rho_s \cdot c_{p,s} + (1 - \varepsilon_{ct}) \cdot \rho_g \cdot c_{p,g} \cong \varepsilon_{ct} \cdot \rho_s \cdot c_{p,s} \quad (3.39)$$

Il termine  $\varepsilon_{ct}$  rappresenta la frazione volumetrica di solidi degli agglomerati di emulsione in prossimità della superficie di scambio, ovvero della parete.

Sono proposti in letteratura molti modi per la sua determinazione, ma in questo lavoro verrà posto  $\varepsilon_{ct} = \varepsilon_{mf}$ , come proposto da Kunii e Levenspiel [26] e in accordo con quanto affermato nel paragrafo 3.3.2, dove  $\varepsilon_w = \varepsilon_{mf}$ .

Infine  $\tau_{ct}$  è il tempo medio di residenza di ogni cluster presso la superficie di scambio, ed è pari al rapporto tra una lunghezza caratteristica  $L_{ct}$  che il

pacchetto percorre lungo la superficie prima di disintegrarsi, e la velocità a cui si sposta  $u_{ct}$ :

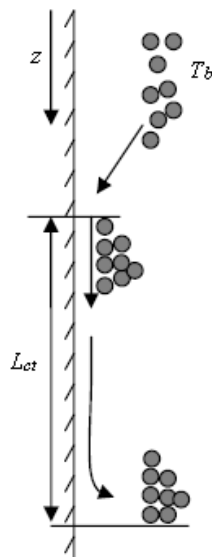
$$\tau_{ct} = \frac{L_{ct}}{u_{ct}} \quad (3.40)$$

Tra le varie relazioni esistenti per la determinazione di questi due parametri si riportano quelle suggerite da Noymer e Glicksmann [28]:

$$u_{ct} = 0.75 \cdot \left( \frac{\rho_s}{\rho_g} \cdot g \cdot \bar{d}_p \right)^{0.5} \quad (3.41)$$

$$L_{ct} = 0.0178 \cdot (\rho_s)^{0.596} \quad (3.42)$$

Una pratica rappresentazione del fenomeno di scorrimento dei clusters è dato in figura 3.12.



**Figura 3.12-Rappresentazione del moto di scorrimento dei clusters**

Per il calcolo del termine correttivo dovuto al piccolo strato a bassissima densità di solidi che separa i clusters dalla parete esistono anche in tal caso diversi metodi proposti da vari autori.

Tuttavia il metodo più ricorrente nelle pubblicazioni [30, 31] è quello proposto da Basu [27, 28], che prevede il calcolo di un secondo coefficiente convettivo relativo allo strato sopraccitato:

$$h_w = \frac{k_g}{\delta_w \cdot \bar{d}_p} \quad (3.43)$$

$\delta_w$  è lo spessore adimensionale del film di gas tra emulsione e parete e può essere determinato tramite l'equazione di Lints e Glicksman [32]:

$$\delta_w = 0.0282 \cdot (\varepsilon_{sd})^{-0.59} \quad (3.44)$$

È possibile infine calcolare il coefficiente convettivo complessivo della zona densa come segue:

$$h_{cd} = \left[ \frac{1}{h_{ct}} + \frac{1}{h_w} \right]^{-1} = \frac{1}{\left[ \frac{\pi \cdot \tau_{ct}}{4 \cdot k_{ct} \cdot (\rho \cdot c_p)_{ct}} \right]^{0.5} + \frac{\delta_w \cdot \bar{d}_p}{k_g}} \quad (3.45)$$

Nella fase diluita non avviene più la circolazione dei cluster di particelle come avveniva nella zona densa, e per questo presso la superficie si ha una concentrazione di solidi molto inferiore e di conseguenza anche il coefficiente di scambio  $h_{cl}$  è inferiore a  $h_{cd}$ .

Per quanto riguarda la sua determinazione, è possibile utilizzare la relazione di Wen e Miller, corretta da Basu [27, 31, 33, 34, 49], che tiene conto sia dello scambio relativo alla fase gas che quello relativo alla fase solida.

$$\frac{h_{cl} \cdot \bar{d}_p}{k_g} = \left( \frac{c_{p,s}}{c_{p,g}} \right) \cdot \left( \frac{\rho_b}{\rho_s} \right)^{0.3} \cdot \left( \frac{u_t^2}{g \cdot \bar{d}_p} \right)^{0.21} \cdot Pr \cdot \left( \frac{\rho_g}{\rho_{g0}} \right)^{0.2} \quad (3.46)$$

Dove  $\rho_{g0}$  è la densità dei gas alla temperatura del letto e alla pressione di 100 kPa. L'ultimo termine, cioè  $(\rho_g/\rho_{g0})^{0.2}$ , rappresenta una correzione adottata per il calcolo dello scambio termico nei letti pressurizzati e per reattori che operano a pressione prossima a quella atmosferica è trascurabile, e a volte la sua scrittura è omessa (come in [31]).

Tuttavia tale espressione ha dimostrato talvolta di sovrastimare i dati sperimentali [27], per questo lo stesso Basu [35] ha proposto una seconda formulazione, basata sulla correlazione di Dittus e Boetler [36] per lo scambio della sola fase gas, ma contenente dei termini correttivi per tener conto della, seppur bassa, presenza di solidi:

$$h_{cl} = 0.023 \cdot C \cdot C_l \cdot C_t \cdot \frac{k_g}{D} \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4} \quad (3.47)$$

Dove  $C$  è una costante, pari a 1.1 [37], che tiene in considerazione il fatto che comunque una piccola quantità di solidi raggiungerà la parete.

$C_l$  è un fattore che tiene conto della lunghezza del tubo, e per reattori con rapporto  $H_l/D > 50$  vale 1.

Per condizioni fluidodinamiche diverse si usa invece la seguente equazione [38]:

$$C_l = 1 + F \cdot \left(\frac{D}{H_t}\right) \quad (3.48)$$

Alcuni valori del coefficiente  $F$  sono forniti nella tabella 3.4:

Flow condition	$F$
Fully developed velocity profile	1.4
Abrupt contraction entrance	6
90° right-angle bend	7
180° round bend	6

**Tabella 3.4-coefficiente  $F$  per varie condizioni fluidodinamiche**

Infine  $C_t$  è il coefficiente correttivo che tiene conto della differenza di temperatura tra il letto e le pareti, calcolabile come [35]:

$$C_t = \left(\frac{T_b}{T_w}\right)^{0.5} \quad (3.49)$$

Un terzo tipo di soluzione è quella proposta da Kunii e Levenspiel [26], secondo i quali la quantità di solidi che raggiungono la superficie, e quindi il coefficiente di scambio, dipende dalla radice quadrata della concentrazione di solidi (media nella sezione trasversale).

Come visto nel paragrafo 3.3.1, la concentrazione dei solidi nel freeboard decade lungo la coordinata assiale con legge esponenziale:  $\varepsilon_{se} \propto e^{-a \cdot z}$ .

Di conseguenza il coefficiente di scambio sarà funzione di  $z$  e la sua espressione sarà:

$$h_{cl}(z) = h_{cl,0} \cdot e^{-\frac{a \cdot z}{2}} \quad (3.50)$$



Dove  $h_{cl,0}$  è il coefficiente all'inizio della zona diluita, pari ad  $h_{cd}$ .  
Sostituendo quest'ultimo termine e integrando si può ottenere il valore medio di  $h_{cl}$  lungo il freeboard:

$$h_{cl} = \frac{1}{H_l} \cdot \int_0^{H_l} h_{cl}(z) \cdot dz = \frac{2 \cdot h_{cl,0}}{a \cdot H_l} \cdot \left(1 - e^{-\frac{a \cdot H_l}{2}}\right) \quad (3.51)$$

### 3.5.2 Calcolo del coefficiente di scambio radiativo

Per quanto riguarda lo scambio radiativo verrà ora riportata la formulazione più utilizzata, che di approssimare il letto e la parete a due piani paralleli, di emissività  $e_b$  e  $e_w$  [39, 42, 43].

L'espressione complessiva del coefficiente di scambio radiativo risulta essere:

$$h_r = \frac{\sigma \cdot (T_b^4 - T_w^4)}{\left(\frac{1}{e_b} + \frac{1}{e_w} - 1\right) \cdot (T_b - T_w)} \quad (3.52)$$

Un'espressione per la determinazione di  $e_b$  è stato suggerita da Han [40, 41]:

$$e_b = 1 - e^{\left(\frac{-C_e \cdot \varepsilon_b \cdot e_s \cdot D}{d_p}\right)} \quad (3.53)$$

$e_s$  è l'emissività delle particelle solide, mentre  $C_e$  è un coefficiente sperimentale pari a 0.95.

Altri autori hanno preferito separare il calcolo dello scambio radiativo tra zona densa e diluita, approccio che è più significativo in letti fluidi con temperature che presentano valori superiori e sensibili dissimmetrie radiali nella zona densa (come le caldaie CFB), ma non però nel carbonatore, dove lo scambio radiativo, pur essendo non trascurabile rappresenta comunque una porzione minoritaria dello scambio totale.

### 3.5.3 Calcolo del coefficiente di scambio totale

Utilizzando i metodi visti precedentemente per la determinazione dei coefficienti relativi a conduzione e irraggiamento, dato che questi due

meccanismi di scambio avvengono in parallelo, il coefficiente totale sarà semplicemente la somma dei due:

$$h_t = h_c + h_r \quad (3.54)$$

Alternativamente esistono una serie di relazione sperimentali, proposte da diversi autori e riassunte nella tabella 3.5 [37], che forniscono direttamente il coefficiente di scambio causato da entrambi gli effetti.

Investigators	Correlations (W/m <sup>2</sup> .K)	Suspension density $\rho_{sus}$ (kg/m <sup>3</sup> )	Bed temperature $T_b$ (°C)
Anderson and Leckner	$h_{tot} = 30\rho_{sus}^{0.5}$	5-80	750-895
Golriz and Sunden	$h_{tot} = 88 + 9.45\rho_{sus}^{0.5}$	7-70	800-850
Anderson	$h_{tot} = 70\rho_{sus}^{0.085}$ $h_{tot} = 58\rho_{sus}^{0.36}$	$>2$ $\leq 2$	637-883
Basu and Nag	$h_{tot} = 40\rho_{sus}^{0.5}$	$5 < \rho_{sus} < 20$	$750 < T_b < 850$
Breitholtz	$h_{tot} = 110\rho_{sus}^{0.21}$	NS	$750 < T_b < 900$
Baskakov	$h_{tot} = 85\rho_{sus}^{0.3}$	$5 < \rho_{sus} < 10$	800-850
Dutta and Basu	$h_{tot} = 5 \times \rho_{sus}^{0.391} \times T_b^{0.408}$	$1.8 < \rho_{sus} < 8.2$	554-940

**Tabella 3.5-Riassunto correlazioni sperimentali per il calcolo del coefficiente di scambio totale**

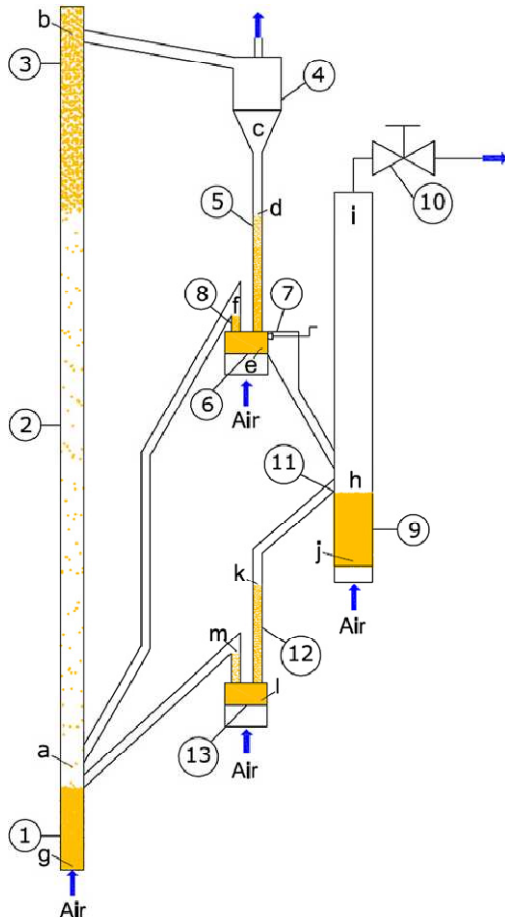
### 3.6 Impianti a doppio letto fluido

Gli impianti come quello trattato in questa tesi sono a doppio letto fluido, ovvero sono composti da un letto fluido principale (che nel caso del sistema trattato è il carbonatore) dove avviene la reazione scopo del processo, e da uno secondario (nel caso del sistema trattato è il calcinatore), nel quale avvengono reazioni che modificano le proprietà dei solidi prima che essi vengano immessi il reattore principale.

I solidi trattati dal reattore secondario possono essere alimentati dall'esterno oppure estratti dal reattore principale. Questo secondo caso si applica ai casi in cui nel reattore principale non avvenga una reazione irreversibile e quindi nel secondario sia possibile una rigenerazione dei solidi, proprio come avviene negli impianti Ca-Looping.

Tale operazione, nel caso il reattore principale sia un letto circolante, può avvenire mandando una parte della portata di solidi uscente dalla sua sommità al reattore secondario, la quale, dopo essere stata rigenerata, viene reimpressa nel fondo del reattore CFB insieme al restante flusso di particelle.

In figura 3.13 è rappresentato un modello in scala di questo tipo, realizzato all'Università di Stoccarda [48] (il più piccolo dei due citati nel capitolo 1), in cui il reattore principale è un letto circolante, mentre quello secondario è un letto bollente, e che è stato scelto a titolo di esempio in quanto presenta una configurazione che potrebbe essere realisticamente applicata ad un sistema Ca-Looping.



**Figura 3.13-Esempio di impianto a doppio letto fluido**

I solidi sono trascinati lungo il CFB (1-3) e sono separati dalla corrente gassosa dal separatore a ciclone (4), per poi dirigersi nel sifone a doppia uscita (6) tramite la tubazione superiore (5).

Il sifone a doppia uscita è un comune sifone, con la sola particolarità di avere un foro sul fondo, la cui apertura è controllata da una valvola a cono (7).

Quest'ultima controlla in tal modo la portata di solidi che verrà rigenerata nel reattore secondario (9).

Attraverso lo sbarramento di tenuta (8) sono invece ricircolati i solidi non rigenerati. La pressione del BFB è regolata tramite l'apposita valvola (10).

La regolazione della pressione del reattore secondario è un ulteriore mezzo di controllo della portata di solidi che si rigenera, dato che essa rappresenta la pressione a valle della valvola a cono.

I solidi escono poi dall'apposito orifizio del BFB (11), andando, attraverso la tubazione inferiore (12), per finire nel sifone inferiore (13) dal quale tornano nuovamente nel reattore principale, chiudendo così il ciclo di rigenerazione dei solidi.

Nella figura 3.13 si nota che la circolazione dei solidi è garantita dall'iniezione di una corrente di gas alla base dei reattori e dei sifoni.

La regolazione di questi flussi d'aria permette, in accoppiamento al controllo dell'apertura delle valvole, di instaurare, tra i vari punti del sistema degli opportuni gradienti di pressione, consentendo una corretta movimentazione dei solidi.

Il reattore CFB potrà inoltre essere provvisto di banchi di scambio sulla sua superficie, il cui scopo è apportare o asportare il calore di reazione per mantenere la temperatura il più possibile costante al suo interno.

Come già detto nel paragrafo 3.5, in caso di reazioni molto esotermiche potrebbe essere necessario aggiungere degli scambiatori supplementari anche presso le tubazioni e presso i sifoni per asportare il calore residuo dai solidi circolanti.

Un'altra cosa che si nota dalla figura è un leggero addensamento di solidi nella regione d'uscita del CFB, non contemplato dal modello di distribuzione di Kunii e Levenspiel, con valori di  $\varepsilon_s$  che gli autori dello studio hanno stimato non superare in ogni caso il valore di 0.07 [48].

Questo fatto è dovuto alle particolari condizioni fluidodinamiche del modello da laboratorio, che presenta piccole dimensioni globali (diametro del CFB di 0.03 m) e un brusco restringimento della sezione di passaggio all'uscita.

### 3.6.1 Bilancio di pressione e modalità di regolazione

L'impianto di figura 3.13 prevede che i solidi in uscita dal CFB vengano in parte ricircolati direttamente alla base, ed in parte vengano prima rigenerati nel BFB.

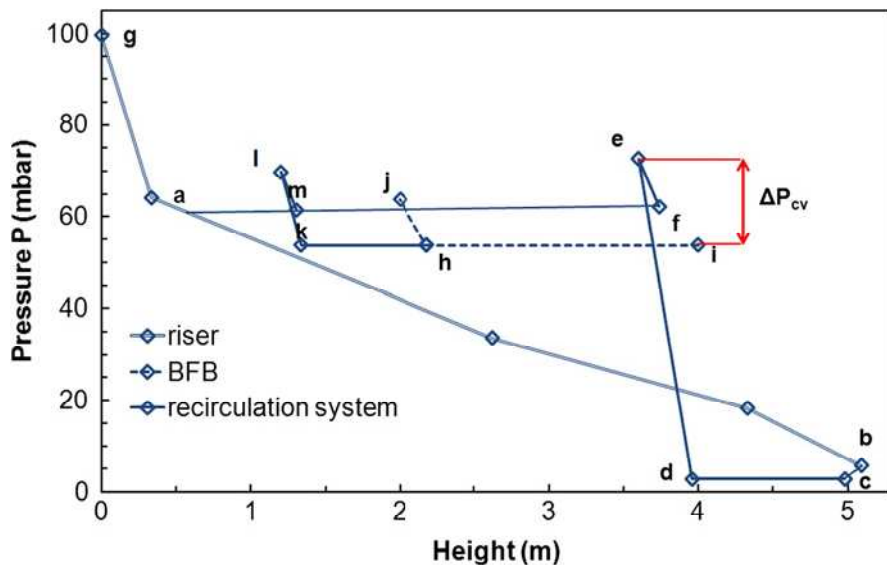
Per questo motivo sono due i bilanci di pressione che devono essere rispettati.

Essi, con riferimento alla figura 3.13, sono:

$$(P_a - P_b) + (P_b - P_c) + (P_c - P_d) + (P_d - P_e) + (P_e - P_f) + (P_f - P_a) = 0 \quad (55)$$

$$(P_{atm} - P_i) + (P_i - P_h) + (P_h - P_k) + (P_k - P_f) + (P_f - P_m) + (P_m - P_a) + (P_a - P_b) + (P_b - P_c) + (P_c - P_{atm}) \quad (56)$$

La rappresentazione grafica delle precedenti due equazioni è fornita dalla figura 3.14, dove però la pressione atmosferica è omessa.



**Figura 3.14-Rappresentazione del bilancio di pressione del sistema di figura 3.13**

I termini  $(P_c - P_a)$ ,  $(P_f - P_a)$ ,  $(P_h - P_k)$  e  $(P_m - P_a)$  sono nulli perché in tali tratti i solidi subiscono una caduta libera.

Anche la caduta di pressione tra i punti i e h è considerata nulla data la bassissima presenza di solidi nella regione freeboard dei reattori a letto fluido bollente.

I punti e ed i, posti sul fondo dei due sifoni, presentano i valori di pressione più elevati (il punto g è al di fuori dell'anello di circolazione dei solidi), permettendo così la circolazione dei solidi.

In realtà a questi termini andrebbero aggiunti anche i termini di attrito, che possono essere non sono trascurabili alle velocità tipiche dei CFB.

Tra i principali parametri liberi per la regolazione del sistema vi sono la pressione del BFB, la velocità superficiale del sifone a doppia uscita e la massa totale dell'inventario presente nel sistema ( $W_{tot}$ ).

Queste tre grandezze sono tutte impostabili dall'operatore, ed agendo su di esse si può regolare la quantità e la distribuzione dei solidi presenti nel reattore principale, e quindi la caduta di pressione lungo esso.

Senza addentrarsi nei dettagli matematici si descriveranno ora gli effetti complessivi ottenuti tramite queste modalità di regolazione, che si rifanno in ogni caso al rispetto dei bilanci di pressione delle equazioni 3.55 e 3.56, e che sono stati riscontrati in prove sperimentali sull'impianto pilota di figura 13 [48]. Un aumento della velocità superficiale del sifone a doppia uscita fa sì che l'inventario di solidi presente nella tubazione superiore tenda a diminuire e i solidi uscenti da esso vano in parte nella tubazione inferiore e in parte nel CFB, incrementandone l'inventario.

Un incremento di  $W_{tot}$  provoca l'aumento dell'inventario in tutte le aree del sistema e quindi anche nel reattore principale, con conseguente aumento del suo  $\Delta P$ .

L'aumento della pressione del BFB causa invece uno svuotamento di solidi nella tubazione inferiore, che andranno ad aumentare l'inventario del CFB.

In tutti e tre i seguenti casi l'aumento di massa di solidi nel carbonatore sarà prevalentemente concentrato nella regione inferiore densa, nella quale aumenterà la concentrazione di particelle solide, che invece subirà incrementi molto inferiori nella regione diluita superiore.

## Bibliografia

- [1] Kunii D., Levenspiel O.: Fluidization Engineering, 61-94, 1991.
- [2] Geldart D. and Abrahamsen A.R.: "Homogenous Fluidization of fine powders using various gases and pressure"; Powder Technology, 19, 133-136, 1978.
- [3] Haider A., Levenspiel O.: "Drag coefficient and Terminal velocity of spherical and non-spherical particles"; Powder technology 58, 63-70, 1989.
- [4] Geldart D.: "Types of gas fluidization"; Powder Technology, 7, 285-292, 1973.
- [5] Geldart, D., Abrahamsen, A.R.: "Homogeneous Fluidisation of Fines Powders Using Various Gases and Pressures" Powder Technology, 19, 133, 1978.

- [6] Grace J.R.: "Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions"; *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 353-363, 1986.
- [7] Kunii D., Levenspiel O.: "Circulating fluidized-bed reactors"; *Chemical Engineering Science*, 52, 15, 2471-2482, 1997.
- [8] Yerushalmi J., Cankurt N.T.: "High Velocity Fluidized Beds"; *Chem. Tech.*, 8, 564, 1978.
- [9] Avidan A.A., Yerushalmi J.: "Bed expansion in high velocity fluidization"; *Powder Technol.*, 32 (2), 223-232, 1982.
- [10] Kunii D., Levenspiel O.: *Fluidization Engineering*, 193-210, 1991.
- [11] Li, Y., Kwauk, M.: "The dynamics of fast fluidization"; *Fluidization*, Plenum Press, New York, 537-544, 1980.
- [12] Kunii D., Levenspiel O.: "The K-L reactor model for circulating fluidized beds"; *Chemical Engineering Science* 55, 4563-4570, 2000.
- [13] Monceaux, L., Azzi, M., Molodsof, Y., Large, J. F.: "Overall and Local Characterization of Flow Regimes in a Circulating Fluidized Bed"; *Circulating Fluidized Bed Technology*, P. Basu (Eds.), Pergamon Press, Oxford, 185, 1986.
- [14] Kiang K.D., Lin K.T., Nack H., Oxley J.H.: "Heat transfer in fast fluidized beds"; *Fluidization Technology*, New York, Engineering Foundation, 471-483, 1976.
- [15] Furchi J.C.L., Goldstein L., Lombardi G., Mohseni M.: "Experimental local heat transfer in circulating fluidized bed", Basu P., Large J.F., eds. *Circulating Fluidized Bed Technology II*, Oxford, Pergamon Press, 263-270, 1988.
- [16] Dou S., Herb B., Tuzla K., Chen J.C.: "Heat transfer coefficients for tubes submerged in circulating fluidized bed"; *Experimental Heat Transfer* 4: 343-353, 1991.
- [17] Dou S., Herb B., Tuzla K., Chen J.C.: "Dynamic variation of solid concentration and heat transfer coefficient at wall of circulating fluidized bed"; Potter O.E., Nicklin D.J., ed. *Fluidization VII*. New York, Engineering Foundation, 793-801, 1993.

- [18] Ebert T., Glicksman L., Lints M.: “Determination of particle and gas convective heat transfer components in circulating fluidized bed”; *Chem Eng Sci* 48:2179–2188, 1993.
- [19] Wirth K.E.: “Heat transfer in circulating fluidized beds”; *Chem Eng Sci* 50, no. 13:2137–2151, 1995.
- [20] Wen C.Y., Miller E.N.: “Heat transfer in solids–gas transport lines”; *Ind. Eng. Chem.* 53, no. 1: 51–53, 1961.
- [21] Divilio R.J., Boyd T.J.: Practical implications of the effect of solids suspension density on heat transfer in large-scale CFB boilers”; *Circulating Fluidized Bed Technology IV*, New York, Engineering Foundation, 334–339, 1993.
- [22] Werdermann C.C., Werther J.: “Solids flow pattern and heat transfer in an industrial scale fluidized bed heat exchanger”; *Proc 12th Intern Conf on Fluid Bed Combustion* 2:985–990, 1993.
- [23] Fraley L.D., Lin Y.Y., Hsiao K.H., Slobakken A.: “Heat transfer coefficient in a circulating fluidized reactor”; ASME paper 83-HT-92, 1983.
- [24] Mickley, H.S., and Fairbanks, D.F.: “Mechanism of heat transfer to fluidized beds”; *AIChE Journal*, 1, 374-384, 1955.
- [25] Gelperin, N.I., and Einstein, V.G.: “Heat transfer in fluidized beds”, *Fluidization*, ed. J.F.Davidson and D. Harrison, Chapter 10, Academic press, New York, 1971.
- [26] Kunii D., Levenspiel O.: *Fluidization Engineering*, 313-336, 1991.
- [27] Dutta A., Basu P.: “An Improved Cluster-Renewal Model for Estimation of Heat Transfer Coefficients on the Water-Walls of Commercial Circulating Fluidized bed Boilers”; 17<sup>th</sup> International Fluidized Bed Combustion Conference, Jacksonville, ASME, May 18-21, 2003.
- [28] Subbarao D., Basu, P.: “A model for heat transfer in circulating fluidized beds”; *Int. J. Heat and Mass Transfer* 29, 487-489, 1986.
- [29] Noymer P.D., and Glicksman L.R.: “Descent velocities of particle clusters at the wall of a circulating fluidized bed”; *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5283-5289, 2000.



- [30] Wen Ching Yang: Handbook of fluidization and fluid-particle systems, 263-292, 2003.
- [31] Xie D.: “Modelling of heat transfer in circulating fluidized bed”; Department of Chemical and Biological Engineering, The University of British Columbia, 2001.
- [32] Lints, M. C., Glicksman, L. R.: “Parameters governing particle to wall heat Transfer in a circulating fluidized bed”; Circulating Fluidized Bed Technology IV, ed. A. A. Avidan, 297-304, 1994.
- [33] Basu P., Nag P.K.: “An investigation into heat transfer in circulating fluidized bed”; Int. J. Heat Mass Transfer, 30, 2399-2409, 1987.
- [34] Basu P.: “Heat transfer in high temperature fast fluidized bed”; Chem. Eng. Sci., 45, 123-136, 1990.
- [35] Basu P., Kefa, C. Jestin L.: “Boilers and Burners Design and Theory”; Springer & Verlag, New York, 2000.
- [36] Dittus, F. W, Boelter, L. M. K.: “Heat transfer in automobile radiators of the tubular type”; Univ. Calif. Pub. Eng., 13, 443, 1930.
- [37] Dutta, A.: “Heat transfer in circulating fluidized bed boilers”; PhD thesis, Dalhousie University, 2002.
- [38] Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O.: “Heat Transmission” ; Perry’s chemical engineering hand book, sixth edition, 10-17, 1984.
- [39] Palchonok G.I., Breitholz C., Anderson B.A., Lechner B.: “Heat transfer in the boundary layer of a circulating fluidized bed boiler”; Large J.F., Laguerie C., eds. Fluidization VIII. New York: Engineering Foundation, 291–299,1995.
- [40] Han G.Y.: “Experimental study of radiative and particle convective heat transfer in fast fluidized beds”; PhD dissertation, Dept. of Chem. Eng., Lehigh University, Bethlehem, PA, 1992.
- [41] Han G.Y., Tuzla K., Chen J.C.: “Performance of an entrained particle heat Exchanger”; Heat Transfer Eng 17, no. 4:64–71, 1996.

- [42] Anderson B.A., Lechner B.: “Local lateral distribution of heat transfer on tube surface of membrane walls in CFB boiler”; Avidan A.A., ed. *Circulating Fluidized Bed Technology IV*. New York: AIChE, 311–318, 1993.
- [43] Mahalingam M., Kolar A.K.: “Heat transfer model for membrane wall of a high temperature circulating fluidized bed”; Basu P., Horio M., Hasatani M., ed. *Circulating Fluidized Bed Technology III*. Toronto: Pergamon Press, 239–246, 1991.
- [44] Greenfield Research incorporated: “Fluidized bed”.
- [45] Saayman J.: “Bubbling to turbulent regime transition un a 2D catalytic fluidized bed reactor”; Master of Engineering, Department of Chemical Engineering, University of Pretoria, 2009.
- [46] Puchyr D.M.J.: “A Predictive Model For A Circulating Fluidized Bed Riser Reactor”; Department of Chemical and Petroleum Engineering, Calgary, Alberta, Canada, 1998.
- [47] Noymer P.D.: “Heat transfer by particle convection at the wall of a circulating fluidized-bed”; Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 1997.
- [48] Charitos A., Hawthorne C., Bidwe A.R., Korovesis L., Schuster A., Scheffknecht G.: “Hydrodynamic analysis of a 10 kWth Calcium Looping Dual Fluidized Bed for post-combustion CO<sub>2</sub> capture”; *Powder Technology* 200, 117–127, 2010.
- [49] Basu P., Cheng L., Cen K.: “Heat transfer in pressurized circulating fluidized bed”; *International Journal Heat Mass Transfer*, Vol. 39, No. 13, 2711-2722, 1996.

## 4 Applicazione del modello Kunii-Levenspiel al carbonatore di una centrale Ca-Looping

### 4.1 Equazioni per il bilancio di massa

La reazione di carbonatazione dell'ossido di calcio è governata da una cinetica del primo ordine, descritta dalla seguente equazione [1]:

$$\frac{dX}{dt} = k_r \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (4.1)$$

Dove  $k_r \left[ \frac{m_{gas}^3}{mol_{CO_2} \cdot s} \right]$  è la costante cinetica, che, come si spiegherà nel paragrafo 4.2, è anch'essa funzione della conversione del CaO, indicata con  $X$ .

$C_{CO_2}$  è la concentrazione di anidride carbonica, espressa in  $\left[ \frac{moli}{m_{gas}^3} \right]$ .

La variazione delle moli di  $CO_2$  è, data la stechiometria della reazione, così esprimibile:

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = -n_{sa} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (4.2)$$

$n_{sa}$  indica il numero di moli di solidi attivi, pari al numero di moli di CaO e  $CaCO_3$ , ovvero i solidi coinvolti nella reazione di carbonatazione.

L'eq. 4.2 può così essere riscritta nel seguente modo:

$$V_g \cdot \frac{d(C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{dt} = -V_{sa} \cdot \frac{\rho_{sa}}{MM_{sa}} \cdot k_r \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (4.3)$$

$V_{sa}$  rappresenta il volume occupato dai solidi attivi.

In realtà nel reattore possono esserci altri solidi, rappresentati dalle ceneri e da quella parte di CaO che si è trasformato in maniera irreversibile in  $CaSO_4$ , dopo aver reagito con gli ossidi di zolfo eventualmente formati in fase di combustione, sia nella caldaia principale che nel calcinatore.

Per comodità d'ora in poi esprimeremo  $V_{sa}$  moltiplicando il volume di solidi totale  $V_s$  per il coefficiente  $\xi$ , rappresentante la frazione volumetrica di solidi attivi su quelli totali, ottenendo:

$$\frac{d(C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{dt} = -\frac{\xi \cdot V_s}{V_g} \cdot k_{ri} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (4.4)$$

$k_{ri} \left[ \frac{m_{gas}^3}{m_{sa}^3 \cdot s} \right]$ , chiamata costante cinetica equivalente, è ottenuta moltiplicando  $k_r$  per  $\frac{\rho_{sa}}{MM_{sa}}$ .

Ipotizzando un moto del gas nel reattore di tipo plug flow, con velocità  $u$  e solidi completamente miscelati (e quindi popolazione dei solidi e cinetica di reazione indipendenti dalla coordinata spaziale  $z$ ) si ha:

$$u \cdot \frac{d(C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{dz} = -\frac{\xi \cdot V_s}{V_g} \cdot k_{ri} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (4.5)$$

In realtà la portata dei gas varia al variare della coordinata assiale dato che la  $CO_2$  viene man mano assorbita, e quindi, nell'ipotesi di  $A$  costante con  $z$ , anche la velocità dei gas varia analogamente. È per questo è opportuno adottare degli opportuni valori medi di  $u$ .

Per studiare la cinetica, e quindi l'andamento delle concentrazioni, di un reattore CFB è opportuno innanzi tutto studiare separatamente la zona inferiore densa e quella superiore diluita, dato che presentano comportamenti fluidodinamici decisamente diversi [2, 3, 4].

#### 4.1.1 La zona densa

Come visto nel capitolo precedente, la zona densa si suddivide radialmente in una zona interna di core, con basse concentrazioni di solidi e nella quale si concentra la maggior parte del flusso di gas, ed in una zona esterna di wall, con alte concentrazioni di solido e velocità del gas molto ridotte.

Ricordando che la frazione del volume del reattore relativa al core è chiamata  $\delta$ ,

la frazione volumetrica di solidi ( $\varepsilon_{sd} = \frac{V_{s,d}}{V_{tot,d}}$ ) alla zona densa sarà quindi esprimibile come:

$$\varepsilon_{sd} = \delta \cdot \varepsilon_{core} + (1 - \delta) \cdot \varepsilon_{wall} \quad (4.6)$$

Dove:

$$\varepsilon_{core} = \frac{V_{s,core}}{V_{core}}; \quad \varepsilon_{wall} = \frac{V_{s,wall}}{V_{wall}} \quad (4.7)$$

La concentrazione di anidride carbonica nel core e nel wall è governata, oltre che dalle reazioni chimiche, anche dal flusso radiale di gas tra le due zone [3,4], che, in riferimento ad un volumetto infinitesimo di altezza  $dz$ , può essere così espresso:

$$dF_{CO_2,cw} = -k_{cw} \cdot (C_{CO_2,core} - C_{CO_2,wall}) \cdot dV_{g,core} \left[ \frac{mol_{CO_2}}{s} \right] \quad (4.8)$$

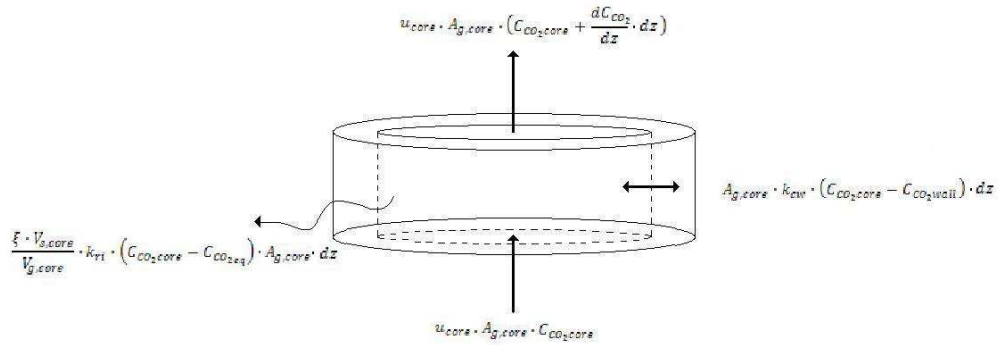
Dove  $k_{cw} \left[ \frac{m^3_{g,trasf}}{m^3_{g,core} \cdot s} \right]$  è il coefficiente di interscambio tra zona di core e zona di wall, e rappresenta il rapporto tra il volume di gas che dal core si trasferisce nel wall (o viceversa) e il volume di gas presente nel core.

Dal bilancio delle portate molari di  $CO_2$  tra core e wall, sempre per un volumetto di zona densa di altezza  $dz$ , nasce il seguente sistema di equazioni, dove tutti i termini sono in  $\left[ \frac{mol_{CO_2}}{s \cdot m} \right]$ .

$$A_{g,core} \cdot u_{core} \cdot \frac{d(C_{CO_2,core} - C_{CO_2,eq})}{dz} = -\frac{\xi \cdot V_{s,core}}{V_{g,core}} \cdot k_{ri} \cdot (C_{CO_2,core} - C_{CO_2,eq}) \cdot A_{g,core} - A_{g,core} \cdot k_{cw} \cdot (C_{CO_2,core} - C_{CO_2,wall}) \quad (4.9)$$

$$A_{g,wall} \cdot u_{wall} \cdot \frac{d(C_{CO_2,wall} - C_{CO_2,eq})}{dz} = -\frac{\xi \cdot V_{s,wall}}{V_{g,wall}} \cdot k_{ri} \cdot (C_{CO_2,wall} - C_{CO_2,eq}) \cdot A_{g,wall} + A_{g,core} \cdot k_{cw} \cdot (C_{CO_2,core} - C_{CO_2,wall}) \quad (4.10)$$

La rappresentazione dei flussi di anidride carbonica nel core è anche mostrata in figura 4.1:



**Figura 4.1-Andamento dei flussi di CO<sub>2</sub> nel core**

Le velocità dei gas nelle due aree sono legate alla velocità superficiale  $u_0$  dalla seguente relazione:

$$A \cdot u_0 = A_{g,core} \cdot u_{core} + A_{g,wall} \cdot u_{wall} \quad (4.11)$$

Che dividendo tutto per  $A$  diventa:

$$u_0 = u_{core} \cdot \delta \cdot (1 - \varepsilon_{core}) + u_{wall} \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \varepsilon_{wall}) \quad (4.12)$$

Dall'eq. 4.12 è possibile inoltre esprimere la concentrazione media nella zona densa, riferita all'intera sezione del reattore, in tal modo:

$$u_0 \cdot C_{CO_2} = u_{core} \cdot \delta \cdot (1 - \varepsilon_{core}) \cdot C_{CO_2,core} + u_{wall} \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \varepsilon_{wall}) \cdot C_{CO_2,wll} \quad (4.13)$$

Dato che la velocità del gas nel wall è circa due ordini di grandezza inferiore a quella nel core è possibile porre  $u_{wall} \cong 0$ , che equivale anche a dire che l'intera portata di gas è smaltita nel core.

Da questa considerazione derivano le seguenti espressioni, che permettono di introdurre notevoli semplificazioni nella risoluzione del sistema rappresentato dalle equazioni 4.9 e 4.10:

$$u_{core} = \frac{u_0}{\delta \cdot (1 - \varepsilon_{core})} \quad (4.14)$$

$$C_{CO_2,core} = C_{CO_2} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\xi \cdot V_{s,wall}}{V_{g,wall}} \cdot k_{ri} \cdot (C_{CO_2,wall} - C_{CO_2,eq}) \cdot A_{g,wall} + \\ + A_{g,core} \cdot k_{cw} \cdot (C_{CO_2,core} - C_{CO_2,wall}) = 0 \end{aligned} \quad (4.16)$$

Inoltre è utile fare le seguenti sostituzioni:

$$\frac{V_{s,core}}{V_{g,core}} = \frac{\varepsilon_{core}}{1 - \varepsilon_{core}}; \quad \frac{A_{g,core}}{A_{g,wall}} = \frac{\delta \cdot (1 - \varepsilon_{core})}{(1 - \delta) \cdot (1 - \varepsilon_{wall})} \quad (4.17)$$

Utilizzando le equazioni 4.14, 4.15 e 4.16 e con le sostituzioni delle eq. 4.16 e 4.17 si può esprimere il bilancio dell'anidride carbonica con una singola equazione differenziale:

$$\begin{aligned} u_0 \cdot \frac{d(C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{dz} = \\ = - \left[ \xi \cdot \varepsilon_{core} \cdot \delta \cdot k_{ri} + \frac{1}{\frac{\delta \cdot K_{cw}}{1} + \frac{1}{\xi \cdot \varepsilon_{wall} \cdot (1 - \delta) \cdot k_{ri}}} \right] \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \end{aligned} \quad (4.18)$$

Dove il coefficiente di interscambio globale  $K_{cw}$  è definito come:

$$K_{cw} = k_{cw} \cdot \frac{V_{g,core}}{V_{tot,core}} = k_{cw} \cdot (1 - \varepsilon_{core}) \left[ \frac{m_{g,trasf}^3}{m_{tot,core}^3 \cdot s} \right] \quad (4.19)$$

Il termine tra parentesi quadra rappresenta il tasso di reazione totale, che verrà qui chiamato  $K_{ff}$ .

Integrando l'eq. 4.19 lungo tutta l'altezza della zona densa otteniamo un'espressione da cui possiamo ricavare la concentrazione di anidride carbonica in uscita dalla zona densa stessa:

$$C_{CO_2, sd} = C_{CO_2, eq} + (C_{CO_2, in} - C_{CO_2, eq}) \cdot e^{-K_{ff} \frac{H_d}{u_0}} \left[ \frac{mol}{m_g^3} \right] \quad (4.20)$$

E' possibile ora definire un rendimento di contatto del letto in riferimento a quello che si avrebbe in un reattore plug flow contenente la stessa quantità di solidi e con distribuzione uniformi di questi ultimi.

Sostituendo nell'eq. 4.5 l'espressione  $u = \frac{u_0}{(1-\varepsilon_{sd})}$ , possiamo descrivere la cinetica di un reattore plug flow con:

$$u_0 \cdot \frac{d(C_{CO_2} - C_{CO_2, eq})}{dz} = -\xi \cdot \varepsilon_{sd} \cdot k_{ri} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2, eq}) \quad (4.21)$$

Facendo il rapporto dei termini a destra dell'uguale dell'eq. 4.18 e dell'eq. 4.21 ricaviamo il rendimento di contatto:

$$\eta_{sd} = \frac{K_{ff}}{k_{ri} \cdot \xi \cdot \varepsilon_{sd}} = \frac{1}{\varepsilon_{sd}} \cdot \left[ \delta \cdot \varepsilon_{core} + \frac{1}{\frac{\xi \cdot k_{ri}}{\delta \cdot K_{cw}} + \frac{1}{\varepsilon_{wall} \cdot (1 - \delta)}} \right] \quad (4.22)$$

La soluzione trovata è in accordo con il modello proposto da Kunii e Levenspiel (2000), tranne per la presenza del coefficiente  $\xi$ , che in quel lavoro non era necessario dato che nel reattore si considerava la sola presenza di solidi che partecipavano alla reazione chimica (come catalizzatori).

Da notare però che in quel lavoro le frazioni volumetriche dei solidi, qui indicate con la lettera  $\varepsilon$ , sono indicate con la lettera  $f$  ( $\varepsilon$  rappresenta invece il grado di vuoto).

Anche in una precedente pubblicazione degli stessi due autori (1997) appare una soluzione analoga, con l'unica differenza nel fatto che la frazione di solidi nel core (indicata come  $f_{core}$ ) non indica il rapporto tra  $V_{s, core}$  e il volume totale del



core, ma tra  $V_{s,core}$  e il volume totale di tutta la zona densa, vale a dire  $f_{coreKL,1997} = \delta \cdot f_{core,2000}$ . Analogamente  $f_{wallKL,1997} = (1 - \delta) \cdot f_{wall,2000}$ .

Per quanto riguarda i valori dei parametri che compaiono nelle varie formule, sono qui riportati alcuni intervalli di valori caratteristici suggeriti da Kunii e Levenspiel nelle loro varie pubblicazioni riportate in bibliografia.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{core} &\cong \varepsilon^* \cong 0.01 \\ \delta &= 0.6 \div 0.9 \\ K_{cw} &= 5 \div 20 \text{ m}_{g,trasf}^3 / (\text{m}_{tot,core}^3 \cdot \text{s}) \\ \varepsilon_{wall} &\cong \varepsilon_{mf} \cong 0.4 \div 0.5 \end{aligned} \quad (4.23)$$

#### 4.1.2 La zona diluita

Nella zona diluita, come visto nel capitolo 3, la concentrazione di solidi diminuisce esponenzialmente al crescere dell'altezza del reattore, mentre le disuniformità radiali di  $\varepsilon_s$  sono modeste, e decrescono anch'esse con  $z$ .

Un modo pratico per esprimere l'andamento della concentrazione nella zona freeboard è l'utilizzo dell'espressione relativa ad un reattore plug flow, moltiplicata però per un opportuno rendimento di contatto:

$$u_l \cdot \frac{d(C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{dz} = -\xi \cdot \frac{V_{s,l}}{V_{g,l}} \cdot \eta_l \cdot k_{ri} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (4.24)$$

Considerando una velocità del gas nel freeboard:  $u_l = \frac{u_0}{(1-\varepsilon_l)}$ , e ricordandosi che  $\frac{V_{s,l}}{V_{g,l}} = \frac{\varepsilon_l}{1-\varepsilon_l}$  si ottiene:

$$u_0 \cdot \frac{d(C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{dz} = -\xi \cdot \varepsilon_l \cdot \eta_l \cdot k_{ri} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (4.25)$$

Il rendimento aumenta con l'altezza con la seguente legge [5]:

$$\eta_l = 1 - (1 - \eta_{sd}) \cdot e^{-b \cdot z} \quad (4.26)$$

Dove il coefficiente  $b$  è una costante sperimentale pari a  $6.62 \text{ m}^{-1}$  [6].

La legge di variazione della frazione volumetrica di solidi  $\varepsilon_l$  è, come già visto, la seguente [2]:

$$\varepsilon_l = \varepsilon^* + (\varepsilon_{sd} - \varepsilon^*) \cdot e^{-a \cdot z} \quad (4.27)$$

Dove la costante  $a$  può essere stimata come visto nel capitolo 3, o assumere valori consigliati in base al tipo di particella utilizzata [3], come meglio spiegato nel paragrafo 5.1.3.

Sostituendo le equazioni 4.26 e 4.27 nell'equazione 4.25 e integrando su tutta l'altezza della zona diluita troviamo un'espressione che ci fornisce la concentrazione di  $\text{CO}_2$  all'uscita del reattore:

$$C_{\text{CO}_2, \text{out}} = C_{\text{CO}_2, \text{eq}} + (C_{\text{CO}_2, \text{sd}} - C_{\text{CO}_2, \text{eq}}) \cdot e^{-\frac{k_{ri}}{u_0} \cdot (x+y)} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}_g^3} \right] \quad (4.28)$$

Dove:

$$x = \xi \cdot \varepsilon^* \cdot \left[ H_l - \frac{1 - \eta_{sd}}{b} \cdot (1 - e^{-b \cdot H_l}) \right] \quad (4.29)$$

$$y = \xi \cdot (\varepsilon_{sd} - \varepsilon^*) \cdot \left[ \frac{1 - e^{-a \cdot H_l}}{a} - \frac{1 - \eta_{sd}}{a + b} \cdot (1 - e^{-(a+b) \cdot H_l}) \right] \quad (4.30)$$

La soluzione è in accordo con la pubblicazione di Kunii e Levenspiel del 1997, mentre in quella del 2000 è stato scelto, nonostante le modeste disuniformità radiali di  $\varepsilon_s$ , di modellizzare la zona diluita come quella densa (cioè con una zona di core ed una di wall), utilizzando un valore di  $\varepsilon_l$  costante con  $z$ , pari ad un'opportuna media del profilo previsto dall'eq. 4.27 (vedi eq. 3.17), e assumendo  $\varepsilon_{c,l} = \varepsilon_{c,d}$  e  $\varepsilon_{w,l} = \varepsilon_{w,d}$ .

Una volta nota la concentrazione di  $\text{CO}_2$  in uscita dal reattore, è possibile calcolare la portata volumetrica dell'anidride carbonica catturata:

$$CO_{2, \text{catt}} = Q_{\text{gas}, \text{in}} \cdot C_{\text{CO}_2, \text{in}} - Q_{\text{gas}, \text{out}} \cdot C_{\text{CO}_2, \text{out}} \quad (4.31)$$

Infine è calcolabile l'efficienza di cattura come:

$$E = \frac{CO_{2,catt}}{Q_{gas,in} \cdot C_{CO_2,in}} \quad (4.32)$$

## 4.2 Espressioni matematiche per la cinetica di reazione

Un parametro la cui quantificazione è fondamentale per il calcolo dell'efficienza di cattura è il valore della costante cinetica  $k_r$ .

Diversi studi [1, 7, 8, 9] hanno dimostrato che essa dipende in maniera più o meno marcata dal valore istantaneo della conversione raggiunta dal CaO.

In questo lavoro si farà riferimento alla formulazione proposta da Nitsch (1962), che pur essendo una tra le più vecchie, è quella tutt'ora più accettata e citata nelle varie pubblicazioni [1, 7, 8], ed è coerente il modello di reazione gas-solido "Shrinking Core" governato dalla cinetica di reazione [10]:

$$k_r = k_x \cdot (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (4.33)$$

Dove  $k_x$  è detta costante di reazione effettiva durante la fase veloce della reazione.

Questo parametro è stato inizialmente considerato una costante [1], dipendente dalla struttura dei grani di CaO:

$$k_x = \frac{k_s \cdot S_0}{(1 - \vartheta_0)} \quad (4.34)$$

$k_s$  è il tasso di reazione intrinseco superficiale,  $S_0$  e  $\vartheta_0$  sono rispettivamente la superficie specifica attiva e la porosità del CaO dopo la prima calcinazione.

Studi successivi [8] hanno dimostrato che in realtà il suo valore varia al variare del numero di cicli di carbonatazione-calcinazione subiti dalla particella di sorbente.

L'espressione proposta da Abanades et al. è la seguente:

$$k_x = k_s \cdot S_N \quad (4.35)$$

$S_N$  è la superficie specifica attiva della particella, dipendente dal numero di cicli:

$$S_N = \frac{v_{M,CaCO_3} \cdot X_N}{MM_{CaO} \cdot h} \cdot \rho_{CaO} \quad \left[ \frac{m^2}{m^3} \right] \quad (4.36)$$

$v_{M,CaCO_3} \left[ \frac{m^3}{kmole} \right]$  è il volume molare del carbonato di calcio,  $X_N$  è la massima conversione raggiungibile per un dato numero di cicli  $N$ , e  $h$  è lo spessore dello strato di  $CaCO_3$  che si forma alla fine della fase rapida di reazione, pari a 50 nm [8, 11].

Per quanto riguarda  $k_s$ , non esiste ad oggi una reale certezza su quanto valga, nonostante in letteratura vengano indicati valori compresi tra 3.2 e 8.9  $m^4/(mole \cdot s)$  [8, 13, 14].

Quindi in questa trattazione useremo il valore trovato sperimentalmente da Bhatia e Perlmutter (1983), dato che è quello più utilizzato e condiviso nei vari lavori relativi a questo argomento [1, 8, 12]:

$$k_s = 5.95 \cdot 10^{-10} \frac{m^4}{mole \cdot s} \quad (4.37)$$

Gli stessi due autori hanno anche notato che questo valore mostra una bassissima dipendenza dalla temperatura per valori di quest'ultima grandezza tra gli 823 e i 998 K.

Naturalmente questa soluzione è valida in riferimento alla costante cinetica istantanea di una singola particella reagente di ossido di calcio.

Per il calcolo dell'efficienza va però considerata l'intera popolazione di particelle nel reattore.

Ognuna di queste, in un dato istante, avrà raggiunto un diverso livello di conversione, dipendente dal tempo che ha già trascorso nel reattore e dal numero di cicli di carbonatazione-calcinazione che ha subito.

Quest'ultimo aspetto determina, oltre al valore della costante cinetica, la massima conversione raggiungibile da una particella come spiegato nel capitolo 2.

Quando viene raggiunta la massima conversione raggiungibile nella fase rapida della reazione si assume una velocità di reazione nulla.

Di conseguenza è possibile definire per ogni particella un tempo limite di permanenza, oltre il quale  $k_r$  sarà nulla e la conversione resterà costante, e pari ad un valore  $X_N$ , a sua volta funzione del numero di cicli subiti  $N$ .

Come già spiegato nel capitolo 2, al termine del tempo limite la reazione in realtà prosegue nella sua fase più lenta, controllata da fenomeni diffusivi, i cui tempi caratteristici sono molto maggiori a quelli tipici dei reattori chimici, e perciò la conversione della particella relativa a questa fase è normalmente trascurabile.

#### 4.2.1 Il tempo limite di reattività di una particella

Come già visto nel paragrafo 4.1 la reazione di carbonatazione è governata dalla seguente legge cinetica:

$$\frac{dX}{dt} = k_r \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (4.38)$$

Sostituendo l'eq. 4.33 nell'eq. 4.38 otteniamo:

$$\frac{dX}{dt} = k_x \cdot (1 - X)^{\frac{2}{3}} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (4.39)$$

Dove, facendo riferimento ad una singola particella che ha subito  $N$  cicli di carbonatazione-calcinazione,  $k_x$  rappresenta una costante.

Assumendo che nel reattore sia presente una concentrazione media equivalente di anidride carbonica  $C_{CO_2}^*$  è possibile integrare l'eq. 4.39:

$$\int_0^X \frac{dX}{(1 - X)^{\frac{2}{3}}} = \int_0^t k_x \cdot (C_{CO_2}^* - C_{CO_2,eq}) \cdot dt \quad (4.40)$$

$C_{CO_2}^*$  rappresenta quel valore di concentrazione che, se fosse presente in tutto il letto, garantirebbe una efficienza di cattura pari all'efficienza che si riscontra con la reale distribuzione spaziale di concentrazione di  $CO_2$  del reattore.

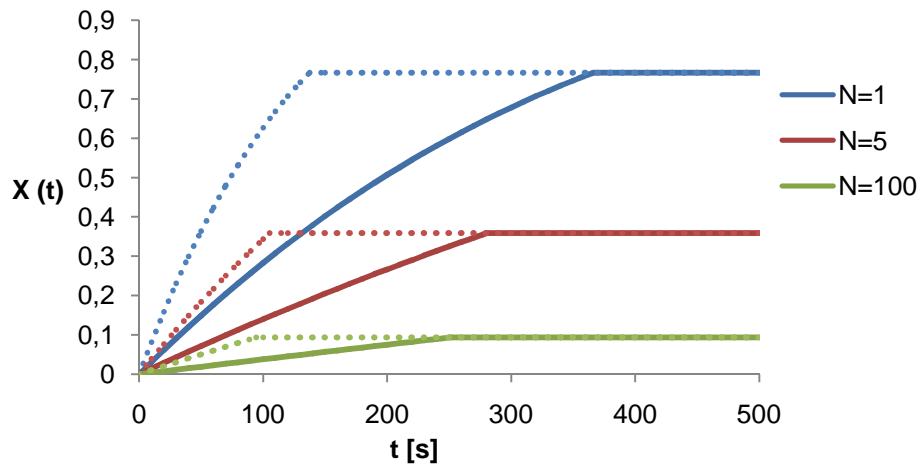
Risolvendo l'eq. 4.40 si ottiene un'espressione esplicita della conversione in funzione del tempo:

$$X(t) = 1 - \left[ 1 - \frac{k_x \cdot (C_{CO_2}^* - C_{CO_2,eq})}{3} \cdot t \right]^3 \quad (4.41)$$

Invertendo tale relazione e sostituendo a  $X$  la conversione massima  $X_N$  si ottiene il tempo limite di una particella che ha già subito  $N$  cicli:

$$t_{lim} = \frac{3 \cdot \left[ 1 - (1 - X_N)^{\frac{1}{3}} \right]}{k_x \cdot (C_{CO_2}^* - C_{CO_2,eq})} \quad (4.42)$$

L'andamento della conversione nel tempo è visualizzabile dalle curve in figura 4.2, dove il primo tratto è descritto dall'equazione 4.41, mentre il secondo è una costante pari a  $X_N$ :



**Figura 4.2-Andamento della conversione nel tempo (le linee continue rappresentano l'andamento per  $C_{CO_2}^* - C_{CO_2,eq} = 0.3$ , mentre quelle tratteggiate per  $C_{CO_2}^* - C_{CO_2,eq} = 0.8$ )**

#### 4.2.2 Cinetica media di un letto di particelle

Per il calcolo dell'efficienza, come già accennato, va definita una cinetica globale del letto.

L'attività di ogni particella è, come visto, funzione della conversione, a sua volta funzione del tempo trascorso nel reattore, oltre che del numero di cicli  $N$ .

Risulta quindi necessario definire una funzione descrivente la frazione di particelle che sono presenti nel reattore da un tempo generico  $t$ , oltre a quella che indica la frazione di solidi che ha subito un numero  $N$  di cicli di carbonatazione-calcinazione (per quest'ultima vedi paragrafo 2.4.1).

Grazie all'esteso miscelamento di particelle reagite con quelle non reagite tipico della Fast Fluidization (vedi paragrafo 3.3) è possibile assumere una distribuzione di tipo esponenziale come quelle utilizzate per i reattori a miscelazione perfetta, come anche suggerito da Alonso et al. (2009) [13]:

$$f_t = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.43)$$

Dove  $\tau$  è il tempo medio di residenza nel reattore, ed è pari al rapporto tra il numero di moli di solido attivo presenti nel carbonatore (costante nel tempo in regime stazionario) e la portata molare dello stesso:

$$\tau = \frac{n_{sa}}{F_R} \quad (4.44)$$

Partendo dall'eq. 4.44 è possibile definire la costante cinetica media e la conversione media del letto.

Vi sono a questo punto due possibili approcci, uno più preciso ma più complesso, l'altro più semplificato.

#### **4.2.2.1 Approccio 1: popolazione di solidi uniforme**

Con questo primo modo, viene introdotta una semplificazione: si assume cioè che il letto, nel quale sono presenti particelle che, oltre a trovarsi nel reattore da tempi differenti, hanno anche subito un diverso numero di cicli di reazione-rigenerazione, si comporti in egual modo ad un letto equivalente dove tutte le particelle hanno subito un identico numero di cicli, pari ad un opportuna media dei numeri di cicli di tutte le particelle.

Con questa assunzione si può definire, nel medesimo modo visto nel capitolo 2 una conversione massima raggiungibile media del letto:

$$X_{max,media} = \sum_{N=1}^{+\infty} r_N \cdot X_N \quad (4.45)$$

Dove  $r_N$  è la frazione di particelle entranti nel carbonatore che hanno subito  $N$  cicli:

$$r_N = \frac{F_0 \cdot F_R^{N-1}}{(F_0 + F_R)^N} \quad (4.46)$$

È possibile poi calcolare una costante cinetica media integrando le costanti cinetiche di tutte le particelle aventi diversi tempi di permanenza:

$$k_{r,media} = \int_0^{\infty} f_t \cdot k_x \cdot (1 - X(t))^{\frac{2}{3}} \cdot dt \quad (4.47)$$

Dove naturalmente la costante di reazione effettiva  $k_x$  sarà calcolata sostituendo a  $S_N$  il suo valore medio relativo a tutto il letto:

$$S_{media} = \frac{v_{M,CaCO_3} \cdot X_{max,media}}{MM_{CaO} \cdot h} \cdot \rho_{CaO} \quad (4.48)$$

Sostituendo al termine  $X(t)$  l'eq. 4.41 si ottiene un'espressione facilmente integrabile analiticamente.

L'integrazione andrà però fatta non da 0 a  $\infty$ , ma da 0 a  $t_{lim}$ , dato che a partire da esso viene raggiunta la massima conversione e la costante cinetica diventa nulla:

$$k_{r,media} = \int_0^{t_{lim}} f_t \cdot k_x \cdot (1 - X(t))^{\frac{2}{3}} \cdot dt \quad (4.49)$$

Da notare che  $t_{lim}$  è calcolato tramite l'eq. 4.42, in cui però va sostituita  $X_{max,media}$  a  $X_N$ , dovendo calcolare il tempo limite del letto equivalente.

Utilizzando  $k_{r,media}$  (al posto di  $k_r$ ) nel calcolo di  $k_{ri}$  e inserendo il valore ottenuto nelle equazioni 4.20 e 4.28 è possibile calcolare la portata di  $CO_2$  catturata.

Un modo alternativo per il calcolo della cattura si basa invece sulla stechiometria di reazione, da cui deriva la seguente uguaglianza [13]:

$$\left( \begin{array}{l} CO_2 \text{ rimossa dalla} \\ \text{corrente di gas} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} CaCO_3 \text{ formato nel} \\ \text{flusso di solido circolante} \end{array} \right)$$

Riscrivendo questo concetto in termini matematici:

$$CO_{2,catt} = X_{media} \cdot F_R \quad (4.50)$$

$X_{media}$  è conversione media raggiunta dalle varie particelle con diversi tempi di permanenza ed è pari a:

$$X_{media} = \int_0^{\infty} f_t \cdot X(t) \cdot dt \quad (4.51)$$



L'integrale va spezzato poi in due: una prima parte in cui si integra da 0 a  $t_{lim}$  (calcolato sempre in riferimento al letto equivalente) sostituendo a  $X(t)$  l'eq. 4.41 e una seconda, in cui si integra da  $t_{lim}$  a  $\infty$  sostituendo a  $X(t)$  il termine costante  $X_{max,media}$ .

Questo perché una volta raggiunto il tempo limite le particelle non possono più aumentare la propria conversione oltre quella massima.

$$X_{media} = \int_0^{t_{lim}} f_t \cdot X(t) \cdot dt + \int_{t_{lim}}^{\infty} f_t \cdot X_{max,media} \cdot dt \quad (4.52)$$

#### 4.2.2.2 Approccio 2: popolazione di solidi non uniforme

Questo secondo metodo, pur basandosi sugli stessi concetti di calcolo del precedente, è più preciso, dato che ne elimina l'ipotesi semplificativa introdotta.

Infatti, per il calcolo della costante cinetica media e della conversione media relative all'intero letto, si integra, oltre che su tutti i possibili tempi di residenza, anche su tutti i possibili numeri di cicli carbonatazione-calcinazione subiti (in tal caso l'integrazione è discretizzata con una sommatoria).

La costante cinetica media verrà espressa nel seguente modo:

$$k_{r,media} = \sum_{N=1}^{+\infty} r_N \cdot \int_0^{\infty} f_t \cdot k_x(N) \cdot (1 - X(t, N))^{\frac{2}{3}} \cdot dt \quad (4.53)$$

Anche in questo caso l'integrale temporale sarà da 0 a  $t_{lim}$ , quest'ultimo calcolato tramite l'eq. 4.42:

$$k_{r,media} = \sum_{N=1}^{+\infty} r_N \cdot \int_0^{t_{lim}} f_t \cdot k_x(N) \cdot (1 - X(t, N))^{\frac{2}{3}} \cdot dt \quad (4.54)$$

Analogamente a prima, utilizzando la costante cinetica calcolata, è possibile calcolarsi la portata di anidride carbonica catturata tramite le eq. 4.20 e 4.28.

Per quanto riguarda la conversione media risulterà:

$$X_{media} = \sum_{N=1}^{+\infty} r_N \cdot \int_0^{\infty} f_t \cdot X(t, N) \cdot dt \quad (4.55)$$

Come prima l'integrale va suddiviso in due parti: una prima parte in cui si integra da 0 a  $t_{lim}$  sostituendo a  $X(t)$  l'eq. 4.41 e una seconda, in cui si integra da  $t_{lim}$  a  $\infty$  sostituendo a  $X(t)$  il termine  $X_N$ :

$$X_{media} = \sum_{N=1}^{+\infty} r_N \cdot \left( \int_0^{t_{lim}} f_t \cdot X(t, N) \cdot dt + \int_{t_{lim}}^{\infty} f_t \cdot X_N \cdot dt \right) \quad (4.56)$$

Nota  $X_{media}$  si può calcolare  $CO_{2,catt}$  tramite l'eq. 4.50.

Questo secondo approccio, essendo il più preciso, sarà quello utilizzato nel modello al calcolatore sviluppato, che verrà spiegato nel capitolo 5.

### 4.3 Schema di calcolo

Il calcolo dell'efficienza di cattura, sia utilizzando l'eq. 4.50 che le eq. 4.20 e 4.28, necessita la conoscenza del valore di  $C_{CO_2}^*$ , che come detto è quella concentrazione che, se fosse uniforme nel letto, darebbe luogo a una cattura analoga a quella che si avrebbe con la reale distribuzione spaziale di  $CO_2$ .

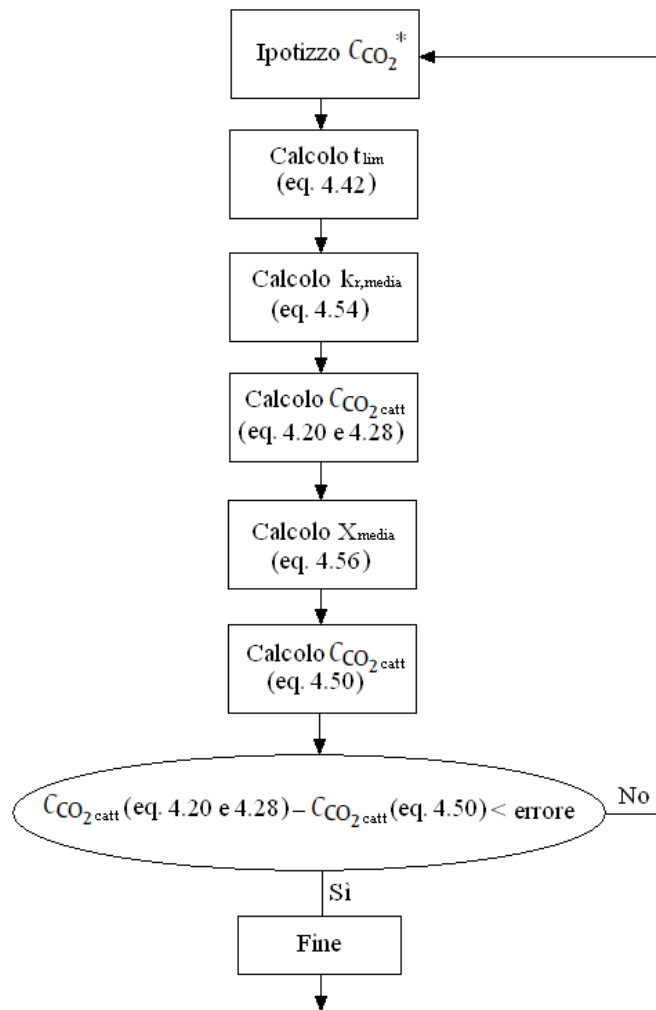
Quindi per la determinazione di  $C_{CO_2}^*$  è necessario conoscere il valore dell'efficienza, che però è a sua volta un'incognita.

La risoluzione a ciò è data dal fatto che il valore di  $CO_{2,catt}$  calcolato nei due modi (ovvero con l'eq. 4.50 o le eq. 4.20 e 4.28) deve essere rigorosamente uguale.

Questo suggerisce di calcolare ripetutamente la portata di anidride carbonica catturata tramite entrambi i procedimenti di calcolo iterando il valore di  $C_{CO_2}^*$ .

Il processo termina quando si giunge ad un valore della concentrazione media equivalente per cui l'uguaglianza appena descritta è rispettata (a meno di un errore prestabilito).

Lo schema di calcolo è rappresentato, nel caso del secondo e più preciso approccio mostrato, dalla figura 4.3:



**Figura 4.3-Schema di calcolo della portata di CO<sub>2</sub> catturata**

Utilizzando il primo approccio il processo di calcolo è il medesimo, ma andranno sostituita l'eq. 4.49 all'eq. 4.54 e l'eq. 4.52 all'eq. 4.56.

## Bibliografia

- [1] Bhatia S. K., Perlmutter D. D.: "Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub> – lime reaction"; AIChE Journal, 29, 79, 1983.
- [2] Kunii D., Levenspiel O.: Fluidization Engineering, 193-210, 1991.

- [3] Kunii D., Levenspiel O.: “Circulating fluidized-bed reactors”; *Chemical Engineering Science*, 52, 15, 2471-2482, 1997.
- [4] Kunii D., Levenspiel O.: “The K-L reactor model for circulating fluidized beds”; *Chemical Engineering Science* 55, 4563-4570, 2000.
- [5] Furusaki S., Kikuchi T., Miyauchi, T.: “Axial distribution of reactivity inside a fluid bed contactor”; *A.LCh.E.J.* 22, 354-361, 1976.
- [6] Kunii D., Levenspiel O.: “Fluidized Reactor Models”; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1226-1234, 1990.
- [7] Nitsch Von W.: “Über die Druckabhängigkeit der  $\text{CaCO}_3$ -Bildung aus dem Oxyd”; *Z. Elektrochem*, 66, 703, 1962.
- [8] Grasa G.S., Abanades J.C, Alonso M., Gonzáles B.: “Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop”; *Chemical Engineering Journal* 137 561–567, 2008.
- [9] Lee D.K.: “An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide”; *Chemical Engineering Journal* 100 71–77, 2004.
- [10] Levenspiel O.: “Chemical Reaction Engineering”; Wiley, New York, 357- 400, 1972.
- [11] Alvarez D., Abanades J.C.: “Determination of the critical product layer thickness in the reaction of CaO with  $\text{CO}_2$ ”; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(15):5608–15, 2005.
- [12] Abanades J. C., Anthony E.J., Lu D.Y., Salvador C., Alvarez D.: “Capture of  $\text{CO}_2$  from Combustion Gases in a Fluidized Bed of CaO”; *AIChE Journal*, 50, 1614-1622, 2004.
- [13] Alonso M., Rodríguez N., Grasa G., Abanades J.C.: “Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture  $\text{CO}_2$  from combustion flue gas”; *Chem. Eng. Sci.* 64 (5) 883–891, 2009.
- [14] Grasa G.S., Abanades J.C.: “ $\text{CO}_2$  capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles”; *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 8846–8851, 2006.

- [15] Abanades J.C., Alvarez D.: “Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with lime”; *Energy & Fuels*, 17, 308-315, 2003.



# 5 Sviluppo del modello al calcolatore ed analisi dei risultati

## 5.1 Il modello al calcolatore

Questa sezione si pone l'obiettivo di descrivere il modello informatico sviluppato, il cui scopo è la simulazione del funzionamento del carbonatore. Questo programma lavora su piattaforma Matlab ed il suo listato è riportato nell'appendice 1.

### 5.1.1 L'inserimento dei dati

Molti dei dati necessari all'esecuzione del programma sono impostati come dati prestabiliti; ad esempio per tutte quelle grandezze relative a proprietà delle sostanze, quali masse molecolari, densità e porosità (queste ultime due solo per quanto riguarda le sostanze solide), sono inseriti valori presi dalla bibliografia (i valori con i relativi riferimenti bibliografici sono tutti indicati nel listato).

Anche i valori di temperatura e pressione non sono parametri liberi, ma sono fissati rispettivamente a 650 °C e 0.95 bar.

Il valore della temperatura, che si suppone uniforme nel reattore, è un valore standard [1, 2], che si basa sul compromesso di avere una pressione parziale della CO<sub>2</sub> all'equilibrio sufficientemente bassa e al contempo di poter recuperare il calore di reazione in maniera efficiente

Per la pressione è stato invece stimato un valore realistico ipotizzando che il carbonatore sia posto a monte di un ventilatore aspirante (si tratta di un valore medio, dato che come visto nel reattore avvengono delle perdite di carico).

Partendo dai valori di pressione e temperatura è stato calcolato un valore di viscosità per dei tipici fumi da centrale a carbone, anch'esso impostato come valore di default:  $3.7 \cdot 10^{-5} \text{ Kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ .

Sono infine stati inseriti come costanti, in base in quanto affermato nei precedenti capitoli, i valori di:  $\varepsilon_s^*$ ,  $\varepsilon_{mf}$ ,  $k_s$ ,  $h$ ,  $\Delta H^0$ .

Tutte le altre grandezze sono invece da inserire da parte dell'operatore, in quanto rappresentano parametri di progetto:

- Portata volumetrica di gas in ingresso al carbonatore
- Frazione molare di anidride carbonica in ingresso al carbonatore
- Dimensione caratteristica media delle particelle solide
- Massa dell'inventario di solidi nel carbonatore
- Velocità superficiale dei gas nel carbonatore
- Altezza del carbonatore
- Rapporto tra le portate molari di solidi attivi rigenerati circolanti e di CO<sub>2</sub> in ingresso al carbonatore
- Rapporto tra le portate molari di nuovi solidi attivi entranti nel sistema e di CO<sub>2</sub> in ingresso al carbonatore
- Rapporto tra le portate molari di ossido di zolfo in ingresso al sistema e di CO<sub>2</sub> in ingresso al carbonatore
- Rapporto tra fra le portate molari di ceneri in ingresso al sistema e di CO<sub>2</sub> in ingresso al carbonatore

Vi è poi un'ultima variabile, che può essere scelta, che è il coefficiente di interscambio globale tra core e wall nella zona densa:  $K_{cw} \left[ \frac{m_{g,trasf}^3}{m_{tot,core}^3 \cdot s} \right]$ .

Per questa variabile, nonostante sia una caratteristica del sistema, è lasciata libera scelta (all'interno dell'intervallo suggerito nel capitolo 4), in quanto non esistono ad oggi studi che indicano dei valori certi o forniscono delle relazioni di calcolo di correttezza verificata.

### 5.1.2 I calcoli preliminari

Il programma, una volta che ha acquisito tutti i dati necessari, calcola la portata molare, la densità e la concentrazione di CO<sub>2</sub> dei gas all'ingresso del carbonatore.

In seguito calcola la frazione molare di CO<sub>2</sub> all'equilibrio, ovvero quella riscontrabile in uscita dal reattore qualora si raggiungesse la massima cattura ottenibile. Vengono ricavate poi da essa tutte le varie grandezze relative al flusso di gas in uscita nel caso di massima cattura.

Il passo successivo è la determinazione dei valori medi (tra ingresso e uscita) di primo tentativo della densità dei gas e della portata media dei gas, ipotizzando che in uscita vi siano le condizioni di equilibrio.

Teoricamente, dato che in questo lavoro il reattore è considerato cilindrico (ovvero  $A = \text{cost}$ ), e dato che  $Q_{gas}$  diminuisce con  $z$ , anche  $u_0$  dovrebbe diminuire in egual maniera.

Viene però qui assunto che il valore di velocità superficiale inserito dall'operatore sia il valore medio tra ingresso e uscita.



Partendo da questo presupposto il programma calcola l'area trasversale di primo tentativo dividendo la portata di gas media di primo tentativo per  $u_0$ .

In seguito è effettuato il calcolo delle effettive portate di solidi che interessano il sistema, per il quale vanno premesse alcune assunzioni:

- Il sistema lavora in regime stazionario.
- Tutto l'ossido di zolfo introdotto nel sistema va a reagire con del solido attivo presente in esso andando a formare solfato di calcio ( $\text{CaSO}_4$ ).
- Efficienza di calcinazione unitaria.

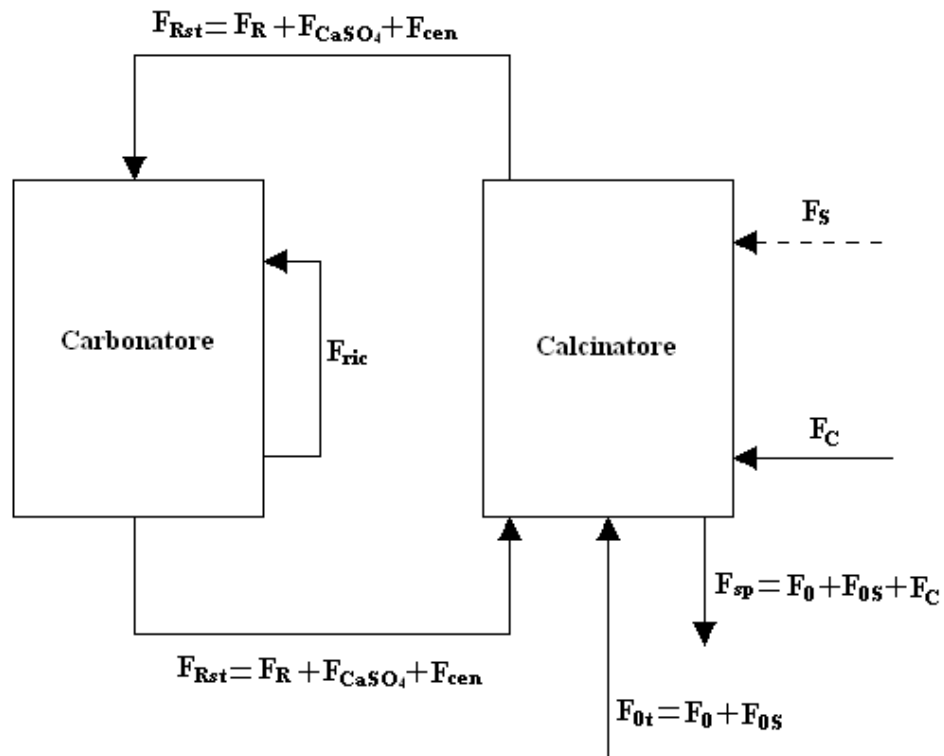
La seconda assunzione è stata fatta in quanto in reattori operanti ad alte temperature come carbonatore e calcinatore la cinetica delle reazioni 2.28 e 2.29 è molto elevata, inoltre la disponibilità di  $\text{CaO}$  elevata.

A riprova di ciò è possibile osservare che in caldaie a letto fluido dove si opera anche la cattura del  $\text{SO}_2$ , con rapporti  $\text{Ca/S}=2\div 4$  si ottengono efficienze di cattura nell'ordine del 90%. Quindi in un reattore come il calcinatore, dove il rapporto  $\text{Ca/S}$  è normalmente due ordini di grandezza superiore è ragionevole assumere che tutto l'ossido di zolfo reagisca a dare  $\text{CaSO}_4$ .

Per formulare invece la terza ipotesi ci siamo basati su quanto detto da Fang et al. [3], i cui esperimenti hanno mostrato come per la reazione di calcinazione, a temperature di circa  $950^\circ\text{C}$ , pressione atmosferica e tempi di residenza maggiori a 1,5 minuti (valore che normalmente viene superato nei reattori a letto fluido), la conversione delle particelle sia pressoché unitaria.

Le portate molari di solido attivo rigenerato, di solido attivo nuovo, di zolfo e di ceneri in ingresso sono determinate in maniera immediata partendo dai dati di progetto.

Il calcolo delle portate di  $\text{CaSO}_4$  e di ceneri che circolano nel sistema composto da carbonatore e calcinatore deve essere fatto rispettando il bilancio, rappresentato in figura 5.1, che deriva dall'ipotesi di stazionarietà.



**Figura 5.1-Bilancio portate di solidi del sistema**

Le diciture presenti in figura rappresentano le seguenti portate molari:

- $F_R$ : portata di solidi attivi rigenerati circolanti nel sistema
- $F_0$ : portata di nuovi solidi attivi
- $F_{0S}$ : portata di solidi a base di calcio che andranno a formare  $CaSO_4$
- $F_C$ : portata di ceneri in ingresso al sistema
- $F_{CaSO_4}$ : portata di solfato di calcio circolante nel sistema
- $F_{cen}$ : portata di ceneri circolante nel sistema
- $F_{sp}$ : portata di spurgo
- $F_{0t}$ : portata totale di reintegro
- $F_{Rst}$ : portata totale di solidi circolanti nel sistema
- $F_{ric}$ : portata di solidi espulsa e reimpressa nel carbonatore senza rigenerazione

Inoltre è segnata con freccia tratteggiata la portata di ossidi di zolfo in ingresso al sistema,  $F_s$  e, sia quest'ultima che  $F_C$  sono raffigurate come entranti nel calcinaio. Questo perchè, per non far lavorare l'impianto di cattura della  $CO_2$  in condizioni troppo gravose, è lecito pensare di utilizzare nella centrale un generatore di vapore principale a letto fluido, nel quale è possibile eliminare, già in sede di combustione, la maggior parte dell'ossido di zolfo e delle ceneri

presenti nei fumi. Comunque, anche ipotizzando che ceneri ed  $\text{SO}_2$  vengano introdotte parzialmente dal carbonatore e parzialmente dal calcinatore il bilancio delle portate di solidi non cambia.

Una parte dei solidi a base di calcio presenti nel sistema si convertirà continuamente a  $\text{CaSO}_4$  reagendo con la portata di ossido di zolfo entrante  $F_S$ . Per non far sì che il  $\text{CaSO}_4$  formatosi si accumuli nel sistema è necessaria una portata di solfato di calcio di spurgo  $F_{OS}$ , pari a  $F_S$ . Così facendo però, se si vuole lavorare in regime stazionario è necessario alimentare una portata supplementare di sorbente fresco, sempre di entità  $F_{OS} = F_S$ , in aggiunta a  $F_0$ . La portata di spurgo totale comprende quindi un flusso di sorbente esaurito pari a  $F_0$ , un flusso di  $\text{CaSO}_4$  pari a  $F_{OS}$  e un flusso di ceneri, che anche in tal caso per l'ipotesi di stazionarietà dovrà essere pari alla portata di ceneri entrante,  $F_C$ . Lo spurgo avviene estraendo solidi dalla portata totale circolante ( $F_{sp}$  comprende però anche le eventuali perdite di particelle dovute al trascinamento delle stesse nella corrente gassosa in uscita dal carbonatore, a causa del non perfetto funzionamento dei cicloni). Quindi in  $F_{sp}$  le proporzioni tra  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  e ceneri dovranno essere pari a quelle presenti in  $F_{Rst}$ , e quindi le stesse riscontrate anche all'interno del carbonatore.

Perciò dal bilancio di portate molari è possibile dedurre le frazioni molari di ceneri e  $\text{CaSO}_4$  presenti nel reattore in esame, che sommate rappresenteranno la percentuale dei solidi inattivi:

$$X_{CaSO_4} = \frac{F_{OS}}{F_{sp}} = \frac{F_S}{F_{sp}} \quad (5.1)$$

$$X_{cen} = \frac{F_C}{F_{sp}} \quad (5.2)$$

Una volta note queste due grandezze è possibile trovare il valore delle portate circolanti di  $\text{CaSO}_4$ , di ceneri e totale:

$$F_{Rst} = \frac{F_R}{(1 - X_{CaSO_4} - X_{cen})} \quad (5.3)$$

$$F_{CaSO_4} = F_R \cdot X_{CaSO_4} \quad (5.4)$$

$$F_{cen} = F_R \cdot X_{cen} \quad (5.5)$$

È poi possibile poi calcolarsi la conversione a solfato media che una particella subisce per ogni ciclo di carbonatazione-calcinazione subito:

$$X_{CaSO_4,1} = \frac{F_S}{F_R} \quad (5.6)$$

Il calcolo di  $X_{CaSO_4,1}$  è indispensabile per determinare le variazioni alla curva di decadimento di  $X_N$  dovuta alla solfatazione di parte delle molecole di CaO. Per questa operazione è stato fatto riferimento agli studi di Grasa et al. [4], che hanno esaminato le curve di decadimento di due tipi di calcare sottoposti a cicli alternati di carbonatazione, calcinazione e solfatazione, nella quale, in due diverse campagne di prove, venivano raggiunti valori di  $X_{CaSO_4,1}$  rispettivamente pari a 0.005 e 0.01 (vedi anche paragrafo 2.5).

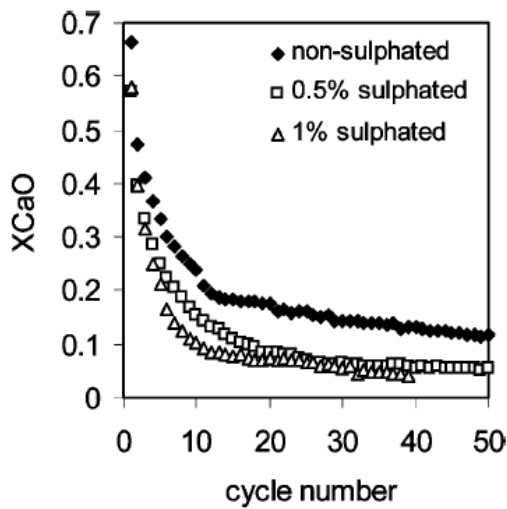
Come già visto nel capitolo 2, il calcare che presentava il miglior comportamento in presenza di zolfo era stato il Piaseck, che verrà ipotizzato essere il sorbente utilizzato nel sistema.

La legge di disattivazione del CaO con il numero di cicli, in assenza di zolfo, presenta un andamento che, come già visto, è descritto dalla seguente espressione:

$$X_N = \frac{1}{\frac{1}{1 - X_r} + k \cdot N} + X_r \quad (5.7)$$

Dove i valori di  $k$  e  $X_r$  che meglio fittano i dati sperimentali sono 0.52 e 0.075.

Per quanto riguarda invece i casi con conversione a  $CaSO_4$  pari a 0.005 e 0.01, le cui curve sono rappresentate in figura 5.2, è stato assunto esservi un andamento descritto ancora dall'eq. 5.7, ma con valori della costante di decadimento e della conversione massima residua differenti.



**Figura 5.2-Andamento della massima conversione con il numero di cicli in caso di solfatazione parziale delle particelle**

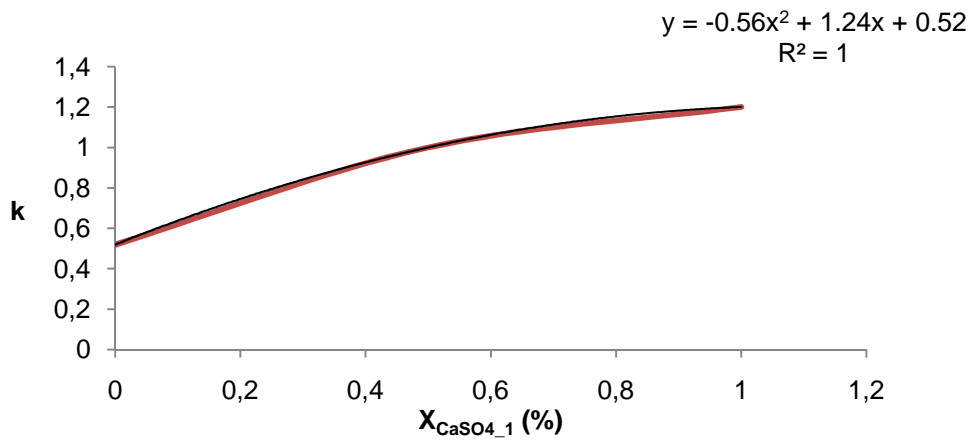
In particolare i valori per cui è stato riscontrato il miglior fitting sono:

$$X_{CaSO_4,1} = 0.005 \quad \begin{cases} k = 1 \\ X_r = 0.05 \end{cases} \quad (5.8)$$

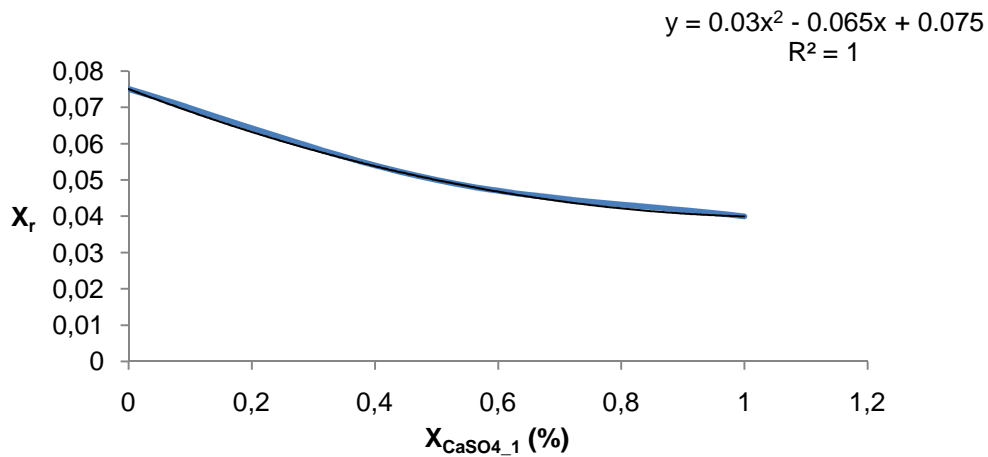
$$X_{CaSO_4,1} = 0.01 \quad \begin{cases} k = 1.2 \\ X_r = 0.04 \end{cases} \quad (5.9)$$

Partendo da questi valori e da quelli inerenti al caso senza zolfo sono state implementate delle funzioni fornenti i valori di  $k$  e  $X_r$  in funzione di  $X_{CaSO_4,1}$  (espresso quest'ultimo in percentuale).

L'equazione e l'andamento di tali funzioni sono visibili nelle figure 5.3 e 5.4:



**Figura 5.3-Andamento della costante di decadimento della conversione massima con la solfatazione parziale**



**Figura 5.4-Andamento della conversione massima residua con la solfatazione parziale**

Dato che queste funzioni sono valide solo fino ad una solfatazione dell'1% per ogni ciclo, si è scelto conservativamente di porre, per  $X_{CaSO_4,1}$  maggiori, dei valori della costante di decadimento e della conversione massima residua pari a quelli riscontrati per  $X_{CaSO_4,1} = 1$ .

Questa approssimazione non risulta penalizzare molto la bontà del programma, in quanto valori di solfatazione superiori all'1% risultano molto improbabili con ipotesi realistiche.

Va però precisato, in riguardo agli andamenti di figura 5.2, che essi sono stati rilevati da Grasa et al. su campioni che, per  $N > 1$ , subivano una solfatazione parziale dello 0.5 o dell'1% del sorbente attivo rimanente.

Questo significa che, se nel caso trattato la conversione media di una particella avente subito  $N$  cicli era scrivibile come:

$$X_{CaSO_4,N} = X_{CaSO_4,N-1} + X_{CaSO_4,1} \quad (5.10)$$

Mentre nel caso dell'esperimento di Grasa et al.:

$$X_{CaSO_4,N} = X_{CaSO_4,N-1} + X_{CaSO_4,1} \cdot (1 - X_{CaSO_4,N-1}) \quad (5.11)$$

L'eq. 5.11 implica che l'apporto di  $SO_2$  utilizzato nell'esperimento era gradualmente decrescente con il numero di cicli, diversamente dal caso esaminato in questa trattazione, dove, per l'ipotesi di stazionarietà,  $F_S$  deve essere costante.

Quindi, utilizzando le curve proposte da Grasa et al. viene fatta una sovrastima dell'attività del sorbente, specialmente per particelle aventi subito valori di  $N$  intermedi, per i quali cioè si è già raggiunta una solfatazione totale non trascurabile, ma per cui allo stesso tempo si è ancora piuttosto lontani da  $X_r$ .

Tuttavia sono stati comunque utilizzate perché questo è l'unico studio in cui sono state effettuate delle prove sul comportamento del CaO nei confronti della carbonatazione in presenza di zolfo con condizioni di prova (temperature, composizioni della fase gas e conversioni parziali a solfato) sufficientemente simili a quelle presenti nell'impianto esaminato in questa tesi.

Inoltre, come visto al paragrafo 2.5, i valori dipendono molto dal tipo di calcare, e quindi un'accuratezza superiore non risulta molto significativa.

L'ultima operazione preliminare è il calcolo dei valori di primo tentativo di densità e masse molecolari medie della popolazione dei solidi.

Per il calcolo di queste grandezze è necessario conoscere, oltre alla frazione di  $CaSO_4$  ed a quella di ceneri, anche la conversione media del CaO a  $CaCO_3$ , che risulterà nota solo alla fine del processo di calcolo, e perciò ne viene ipotizzato un valore di primo tentativo pari a 0.15.

### **5.1.3 Determinazione della distribuzione dei solidi e verifica dell'accettabilità dei valori inseriti**

Una volta acquisite tutte le informazioni fin qui trovate inizia il processo del calcolo della distribuzione dei solidi all'interno del reattore.

Il primo passo consiste nella determinazione della frazione di solidi (media della sezione trasversale) relativa alla zona densa, che come spiegato nel capitolo 3, è considerevole costante lungo  $z$  ed esprimibile in funzione della sola velocità superficiale.

Dal fitting del grafico della figura 3.6b è stata estrapolata la seguente funzione:

$$\varepsilon_{sd} = \frac{0.24614}{u_0 + 0.6270} + 0.10669 \quad (5.12)$$

Una volta ottenuto il valore di  $\varepsilon_{sd}$ , viene verificato che sia contenuto nell'intervallo  $0.06 \div 0.22$ , tipico della Fast Fluidization [5, 6].

In caso di mancata compatibilità viene chiesto all'operatore se si desidera continuare l'esecuzione del programma o reinserire i dati di partenza.

La successiva grandezza determinata è il coefficiente di decadimento della concentrazione di solidi nella zona diluita:  $a$ .

Come affermato nel capitolo 3, il valore di  $a$  dipende dalla velocità superficiale secondo la seguente espressione:

$$a = \frac{cost}{u_0} \quad (5.13)$$

Il valore della costante dipende dal tipo di particella e Kunii e Levenspiel [5] hanno suggerito i seguenti valori generali:

$$cost = \begin{cases} 2 \div 4 \text{ s}^{-1} & \text{Geldart A} \\ 5 \text{ s}^{-1} & \text{Geldart AB} \\ 7 \text{ s}^{-1} & \text{Geldart B} \end{cases} \quad (5.14)$$

Partendo da queste informazioni ed utilizzando il grafico in figura 3.3, è stata creata una funzione molto semplice che trova il valore della costante in funzione del diametro adimensionale  $d_p^*$ :

$$cost = 2 + \frac{(d_{p,AB}^* - d_{p,A}^*)}{3} \cdot (d_p^* - d_{p,A}^*) \quad (5.15)$$

Dove  $d_{p,AB}^*$  è fornito dall'eq. 3.12, mentre  $d_{p,A}^*$ , che segna il confine tra particelle Geldart A e Geldart CA, è pari a 1.1 [6].

Viene poi determinata  $u_t$ , assumendo che la sfericità delle particelle sia unitaria. Questa scelta deriva dall'insufficienza di dati bibliografici sul valore assunto di questo parametro relativamente alle particelle trattate.



In seguito (paragrafo 5.3.8) si vedrà come questa assunzione, anche se non precisa, non incide nel calcolo dall'efficienza, ed ha poca rilevanza anche su altri parametri.

In seguito vengono effettuati due ulteriori controlli, quello sul rispetto delle condizioni fluidodinamiche di Fast Fluidization e quello sulle dimensioni minime accettabili della particella.

Per verificare se si è in condizioni di Fast Fluidization sono stati implementati i limiti di  $d_p^*$  e  $u^*$  presenti sul grafico di Grace (figura 3.3 [13]) e vengono paragonati con gli effettivi valori di queste due grandezze adimensionali, calcolati precedentemente.

Anche in tal caso, se la condizione non è verificata, viene lasciata all'utente la possibilità di proseguire o meno l'esecuzione.

Per determinare le minime dimensioni della particella accettabili viene posto come limite il diametro adimensionale al di sotto del quale si ha il passaggio da particelle Geldart CA a Geldart C, pari a 0.68 [6].

Le particelle Geldart C hanno, come spiegato nel capitolo 3, caratteristiche inadatte all'utilizzo nei letti fluidi, e per questo in caso di controllo non verificato il programma impone all'operatore di reinserire i dati.

Dopo questi due controlli inizia il calcolo della distribuzione dei solidi, a partire dalla distribuzione radiale nella zona densa.

In particolare si pone  $\varepsilon_{core} \cong \varepsilon^* \cong 0.01$  [11] e  $\varepsilon_{wall} \cong \varepsilon_{mf} \cong 0.5$  [5, 10], e da questi si trova il valore di  $\delta$  (eq. 3.22).

Vengono poi calcolate le due seguenti grandezze:

- $\gamma_{core}$ , che fisicamente rappresenta il volume occupato dai solidi nel core fratto il volume totale della zona densa.
- $\gamma_{wall}$ , che fisicamente rappresenta il volume occupato dai solidi nel wall fratto il volume totale della zona densa.

Analiticamente sono espresse come:

$$\gamma_{core} = \varepsilon_{core} \cdot \delta \quad (5.16)$$

$$\gamma_{wall} = \varepsilon_{wall} \cdot (1 - \delta) \quad (5.17)$$

Esse andranno poi a sostituire i termini a destra dell'uguale nella scrittura delle formule di calcolo dell'efficienza.

In seguito alla distribuzione radiale viene analizzata quella verticale, ovvero vengono determinate le altezze della zona densa e di quella diluita ed è calcolata la frazione di solidi all'uscita del reattore.

Prima però di queste operazioni viene verificato che l'inventario di solidi possa essere contenuto nel carbonatore e per farlo si calcola l'altezza totale necessaria a contenere tutta la popolazione di particelle nel caso di concentrazione di solidi costante e pari ad  $\varepsilon_{sd}$ .

Se l'altezza trovata risulta superiore all'altezza del reattore significa che la quantità di solidi impostata è, per gli assegnati valori di  $u_0$  e quindi di  $\varepsilon_{sd}$ , superiore al massimo consentito, e per questo il programma rimanda l'utente all'interfaccia di inserimento dati.

A seguito di questo controllo sono calcolati i valori di  $H_d$ ,  $H_l$  e  $\varepsilon_{se}$ , utilizzando le formule fornite nel paragrafo 3.4.

Prima di passare alla fase di calcolo successiva vi sono altre due operazioni di controllo, la prima delle quali consiste nel verificare che il valore di  $H_d$  non sia negativo.

Ciò equivarrebbe a dire che non esiste la zona densa, e che in tutto il reattore vi sia un'unica grande zona diluita, ovvero che non si è più in condizioni di Fast Fluidization, ma di trasporto pneumatico.

Per questo in caso di mancata verifica di nuovo l'operatore sarà costretto a reinserire i dati di partenza.

La seconda delle due operazioni avverte invece semplicemente l'operatore che la frazione dei solidi in uscita sarebbe, con i dati inseriti, maggiore a 0.1, il che significherebbe una regione diluita molto limitata e una eccessiva portata di solidi in uscita.

Questo controllo è stato inserito perché, nonostante non è stato trovato nella bibliografia nessun vincolo stringente sul valore di  $\varepsilon_{se}$ , nella maggior parte delle pubblicazioni consultate la frazione dei solidi in uscita da reattori CFB era inferiore al 10%.

In tal modo l'operatore sa di essere di fronte a una situazione quantomeno inusuale, e ha la possibilità di reinserire i dati di partenza.

#### **5.1.4 Calcoli relativi alle reazioni chimiche**

Per il calcolo dell'efficienza di cattura è stato implementato nel programma il modello ciclico descritto al capitolo 4, nella sua seconda variante, ovvero quella più precisa, secondo lo schema di calcolo presentato in figura 4.3.

Prima di iniziare il ciclo viene effettuato un controllo relativo all'intervallo in cui viene iterata la concentrazione media equivalente di CO<sub>2</sub>.

In particolare se per arrivare a convergenza è necessario porre un valore massimo dell'intervallo superiore a alla concentrazione in ingresso, viene avvisato l'operatore che la soluzione potrebbe non avere significato fisico, e gli viene posta la scelta se continuare l'esecuzione con i dati inseriti in precedenza oppure modificarli.

Per rendere possibile l'esecuzione gli integrali presenti nelle equazioni 4.54 e 4.56 sono sviluppati nelle loro forme esplicite:

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{t_{lim}} f_t \cdot k_x(N) \cdot (1 - X(t, N))^{\frac{2}{3}} \cdot dt = \\
 & = \int_0^{t_{lim}} \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot k_x \cdot \left[ 1 - 1 + \left( 1 - \frac{k_x \cdot (C_{CO_2}^* - C_{CO_{2eq}})}{3} \cdot t \right)^3 \right]^{\frac{2}{3}} \cdot dt = \\
 & = e^{-\frac{t_{lim}}{\tau}} \cdot (-k_x - k_x \cdot c2^2 \cdot t_{lim}^2 + 2 \cdot k_x \cdot c2 \cdot t_{lim} - 2 \cdot k_x \cdot c2^2 \cdot \tau \cdot t_{lim} + 2 \cdot k_x \cdot c2 \cdot \tau - 2 \cdot k_x \cdot c2^2 \cdot \tau^2) + k_x - 2 \cdot k_x \cdot c2 \cdot \tau + 2 \cdot k_x \cdot c2^2 \cdot \tau^2 \quad (5.18)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{t_{lim}} f_t \cdot X(t, N) \cdot dt + \int_{t_{lim}}^{\infty} f_t \cdot X_N \cdot dt = \\
 & = \int_0^{t_{lim}} \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot \left[ 1 - \left( 1 - \frac{k_x \cdot (C_{CO_2}^* - C_{CO_{2eq}})}{3} \cdot t \right)^3 \right] \cdot dt + \int_{t_{lim}}^{\infty} \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot X_N \cdot dt = \\
 & = e^{-\frac{t_{lim}}{\tau}} \cdot (-c2^3 \cdot t_{lim}^3 + 3 \cdot c2^2 \cdot t_{lim}^2 - 3 \cdot c2 \cdot t_{lim} - 3 \cdot \tau \cdot c2^3 \cdot t_{lim}^2 + 6 \cdot \tau \cdot c2^2 \cdot t_{lim} - 3 \cdot \tau \cdot c2 - 6 \cdot c2^3 \cdot \tau^2 \cdot t_{lim} + 6 \cdot c2^2 \cdot \tau^2 - 6 \cdot c2^3 \cdot \tau^3 + X_{max,media}) + 3 \cdot \tau \cdot c2 - 6 \cdot c2^2 \cdot \tau^2 + 6 \cdot c2^3 \cdot \tau^3 \quad (5.19)
 \end{aligned}$$

Dove c2 è la seguente costante:

$$c2 = \frac{k_x \cdot (C_{CO_2}^* - C_{CO_{2eq}})}{3} \quad (5.20)$$

Tutti i termini  $k_x$  e  $t_{lim}$  che appaiono nell'eq. 5.18, 5.19, e 5.20 sono funzione di  $N$ , anche se la dipendenza non è esplicitamente indicata.

Per quanto invece riguarda lo sviluppo delle sommatorie infinite presenti sempre nelle equazioni 4.54 e 4.56, sono state implementate ricorrendo ad un ciclo “while” sottoposto al ciclo principale.

Date l'impossibilità di eseguire un numero infinito di iterazioni si è scelta la seguente via:

$$k_{r,media} = \sum_{N=1}^{+\infty} r_N \cdot F(N) = \sum_{N=1}^{N'} r_N \cdot F(N) + \left(1 - \sum_{N=1}^{N'} r_N\right) \cdot k_r(N') \quad (5.21)$$

$$X_{media} = \sum_{N=1}^{+\infty} r_N \cdot F'(N) = \sum_{N=1}^{N'} r_N \cdot F'(N) + \left(1 - \sum_{N=1}^{N'} r_N\right) \cdot X(N') \quad (5.22)$$

Dove  $N'$  è quel numero di cicli per cui:

$$\sum_{N=1}^{N'} r_N = 0.99 \quad (5.23)$$

Mentre  $F(N)$  e  $F'(N)$  rappresentano le espressioni delle equazioni 5.18 e 5.19.

Nello stesso ciclo “while” è calcolata anche  $X_{max,media}$ , la quale, pur non essendo direttamente utile al modello è comunque un parametro interessante per poter paragonare la conversione ottenuta rispetto a quella massima raggiungibile nelle condizioni assegnate.

All'interno del ciclo principale, oltre alla cattura, sono ricalcolate di volta in volta quelle grandezza che vanno ad influire indirettamente sulla cattura stessa, ma che allo stesso tempo ne sono dipendenti, ovvero le densità e le masse molecolari dei solidi attivi e di quelli totali, ed il coefficiente  $\xi$ .

Una volta che si arriva a convergenza e si trova il valore finale dell'anidride carbonica catturata vengono determinata l'efficienza, la portata massica specifica all'area di solidi nel carbonatore, la portata massica totale di solidi in nel carbonatore, la portata massica dei solidi che vanno al calcinatore per la rigenerazione (ovvero la portata massica di solidi circolanti) ed il rapporto tra queste ultime due grandezze, denominato  $S_{rig}$ .

Vengono poi ricalcolate la portata media di gas, la densità media dei gas e l'area trasversale del reattore.

Infine si verifica che l'area e la densità dei solidi totali trovate dopo aver determinato la cattura siano uguali, a meno di un errore prestabilito, a quelle impostate all'inizio del processo di calcolo della distribuzione di solidi.

In caso di mancata verifica tutte le operazioni vengono ripetute automaticamente, utilizzando i nuovi valori ottenuti.

### **5.1.5 Calcoli di scambio termico**

Come esposto nel paragrafo 3.5 esistono numerosi approcci possibili per il calcolo del coefficiente di scambio termico nei reattori CFB, che come si vedrà nel paragrafo 5.3, possono dare risultati anche piuttosto diversi, pur rimanendo sempre nello stesso ordine di grandezza, ovvero di centinaia di  $W/(m^2 \cdot K)$ , in linea con quanto emerso dalla maggior parte dei dati sperimentali (una buona raccolta è presente in [16] e in [17]).

Nel programma sono implementati quattro possibili approcci, il primo dei quali si basa sul calcolo diretto del coefficiente di scambio totale partendo dalla densità del letto. È stata scelta la correlazione di Dutta e Basu [15], illustrata nella tabella 3.5, dato che, oltre ad essere indicata per un intervallo di temperatura in cui è compreso il valore a cui si è deciso di far operare il carbonatore, contiene anche un termine correttivo per tenere conto proprio di quest'ultima grandezza.

Nelle altre modalità di calcolo sono stati invece separati le componenti convettive e radiative.

Il coefficiente di cambio radiativo è calcolato sempre utilizzando l'equazione 3.52, mentre per quello convettivo sono stati utilizzati tre metodi differenti.

Il primo metodo consiste nel calcolo dello scambio convettivo globale del letto tramite la formula 3.31, mentre per gli altri due sono stati suddivise zona densa e diluita. Per la zona densa è stata in entrambe le modalità utilizzata l'eq. 3.45, mentre per la zona diluita si è scelto di applicare in un caso l'eq. 3.46 e nell'altro l'eq. 3.47.

Va detto che nella formula 3.47 è stato scelto per il coefficiente  $F$  il valore di 1.4, riferito al regime di moto del fluido completamente sviluppato.

Come sarà messo in evidenza nel paragrafo 5.3, il calcolo del coefficiente di scambio convettivo della zona diluita tramite l'eq. 3.46 (in cui l'ultimo termine, ovvero  $(\rho_g/\rho_{g0})^{0.2}$ , è omesso) porta a valori di calore scambiabile sensibilmente più elevati che nel caso degli altri approcci.

Questo è in linea con quanto affermato da Dutta e Basu [15], per cui l'utilizzo di quella formula porta ad una sovrastima dello scambio termico ottenibile.

Una volta calcolati tutti i coefficienti globali è possibile, per ognuno di loro, determinare la potenza termica scambiabile:

$$Q_{sc} = h_t \cdot Sup \cdot \Delta T \quad (5.24)$$

Dove *Sup* è la superficie laterale del reattore (si ipotizza l'assenza di banchi di tubi al suo interno) e  $\Delta T$  è la differenza tra la temperatura nel reattore e quella media di parete, quest'ultima ipotizzata essere pari a 450°C. Questo naturalmente è un valore arbitrario, scelto perché realisticamente appropriato alla produzione di vapore ad alta temperatura.

Si può poi determinare la potenza liberata dalla reazione come:

$$Q_{reaz} = CO_{2catt} \cdot \Delta H^0 \quad (5.25)$$

Con  $\Delta H^0 = -178 \text{ kJ/mole}$  [23]

Infine viene calcolato il rapporto tra le potenze scambiabili, ottenute con i quattro diversi approcci, e la potenza di reazione.

Nel caso il rapporto sia inferiore ad uno significa che, se quel determinato metodo di calcolo è corretto, la temperatura nel reattore tenderà ad aumentare. In tal caso la *T* inserita di default rappresenterebbe un valore medio e sarebbe necessario asportare la restante frazione di calore dai solidi, dopo la loro separazione nel ciclone.

Nel caso invece il rapporto sia superiore ad uno per mantenere l'equilibrio termico risulterà necessario diminuire la superficie di scambio, ad esempio introducendo delle zone refrattarie.

Va detto che ad eccezione del primo approccio, tutte le altre modalità di calcolo risentono dell'incertezza relativa ai valori assunti per quantificare le proprietà termodinamiche delle sostanze, in particolare dei solidi. Per alcuni dei valori inseriti esistevano versioni discordanti provenienti da diverse fonti bibliografiche.

Il calcolo del calore specifico medio delle sostanze solide viene fatto tramite una media pesata sulle frazioni massiche, mentre per la determinazione della conduttività complessiva è stata operata una media pesata sulle frazioni volumetriche, così come per l'emissività.

Per quest'ultima, essendo una proprietà superficiale, si è però scelto un valore comune per tutti i solidi a base di calcio, dato che non si è in grado di definire quale sostanza tra CaO, CaCO<sub>3</sub> e CaSO<sub>4</sub> sia più presente sulla superficie della particella.

I valori adottati e le fonti da cui sono stati tratti sono indicati nell'appendice 1, analogamente a quanto fatto per le altre proprietà delle sostanze.

Comunque, dalle prove effettuate è emerso che variazioni talvolta anche abbastanza rilevanti dei valori delle proprietà termodinamiche non introducevano grandi differenze nel valore finale del coefficiente di scambio.

### 5.1.6 Disegno dei grafici

Il programma da in output quattro grafici, il primo dei quali rappresenta la figura 3.3, nella quale però è evidenziato il punto di lavoro del sistema analizzato, consentendo di avere preciso e immediato controllo sul punto di funzionamento nel grafico di Grace [13], così da constatare quanto si è lontani dalle condizioni indicate come limite della Fast Fluidization.

Gli altri tre riguardano rispettivamente gli andamenti di frazione di solidi, efficienza di cattura e caduta di pressione, al variare della coordinata assiale.

La prima figura, di cui un esempio si ha in figura 5.5, è stata ottenuta convertendo i valori di  $d_p^*$  e  $u^*$  alla scala dell'immagine, ed evidenziando su di essa il punto ad essi corrispondente (più alcuni punti circostanti per rendere il tutto più visibile).

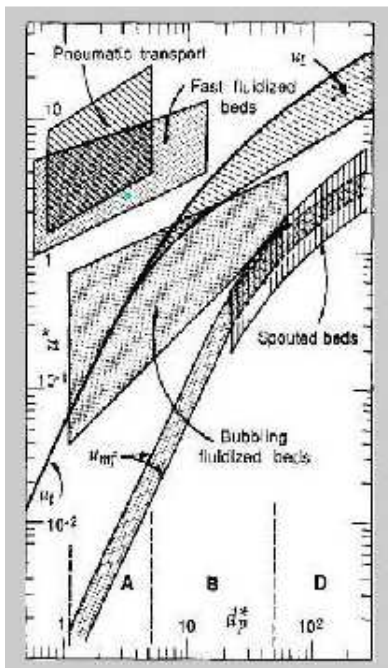


Figura 5.5-Punto di funzionamento reattore nel piano  $d_p^* \div u^*$

Il secondo grafico è sviluppato semplicemente immettendo il valore di  $\varepsilon_{sd}$ , nel tratto inferiore di  $z$ , relativo alla zona densa, e la seguente funzione nella restante parte dell'altezza del reattore, occupata dalla zona diluita (vedi eq. 3.13):

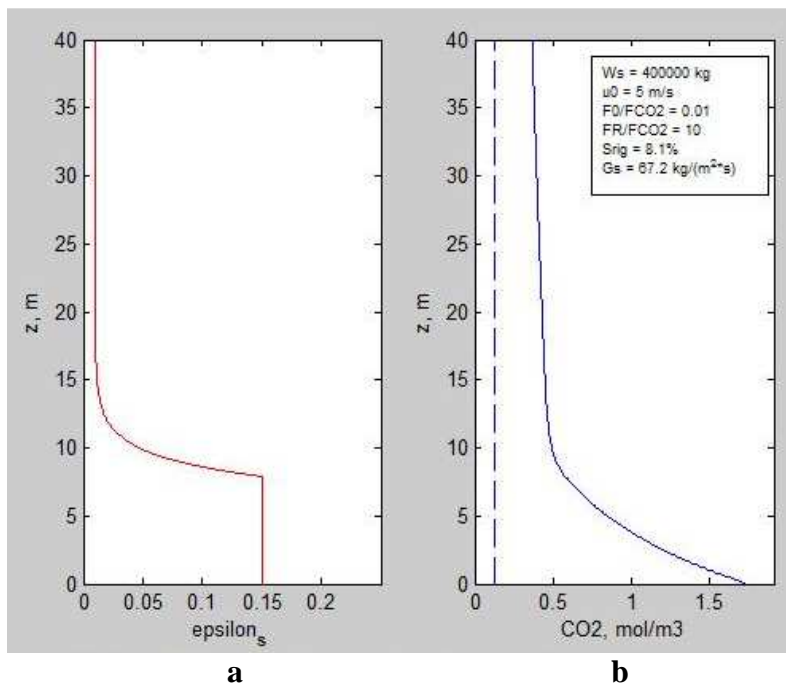
$$\varepsilon_s(z) = \varepsilon_s^* + (\varepsilon_{sd} - \varepsilon_s^*) \cdot e^{-a \cdot z} \quad (5.26)$$

$z$  è considerata valere 0 all'inizio del freeboard.

Il terzo grafico utilizza nella zona densa le formule di cattura del modello di Kunii e Levenspiel, fornite nel paragrafo 4.1, ma nelle equazioni 4.20 e 4.28, inserisce, anziché  $H_d$  e  $H_l$ , la coordinata  $z$  (nel caso dell'eq. 4.28  $z$  è considerata valere 0 all'inizio del freeboard).

Inoltre vengono anche riportate in un riquadro alcune grandezze ritenute significative, ovvero  $u_0$ ,  $W$ ,  $F_0/F_{CO_2}$ ,  $F_R/F_{CO_2}$ ,  $S_{rig}$  e  $G_s$ .

Esempi del secondo e del terzo sono visualizzabili in figura 5.6:



**Figura 5.6-Grafici di output di distribuzione solidi (5.6a) e CO<sub>2</sub> catturata (5.6b)**

Per il disegno del quarto grafico viene invece semplicemente considerato, per il calcolo dei valori puntuali della caduta di pressione, il peso delle particelle

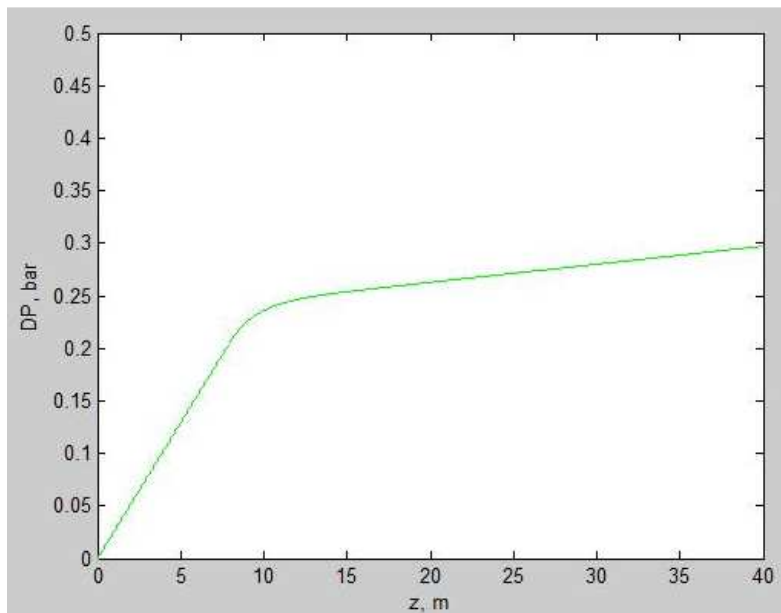


contenute nella colonna di solidi sottoposta ad ogni valore di  $z$ , diviso per la sezione trasversale del reattore:

$$\Delta P(z) = \frac{W(z) \cdot g}{A} = \rho_s \cdot \varepsilon_s(z) \cdot z \cdot g \quad (5.27)$$

Le eventuali perdite di carico per attrito sono trascurate, dato che esse sono proporzionali al rapporto  $H/D$ , normalmente molto limitato per letti fluidi di scala industriale (non supera sostanzialmente mai il valore di 6 per letti circolanti [20, 21]).

Un esempio di questo grafico è riportato in figura 5.7:



**Figura 5.7-Caduta di pressione lungo il letto per un impianto analogo a quello di figura 3.13**

## 5.2 Confronto con i dati sperimentali

Non esistono ad oggi raccolte di dati sperimentali relativi ad un sistema come quello descritto in questa tesi, e per questo non è possibile effettuare una reale valutazione del modello proposto.

Tuttavia verrà ora presentato il confronto con dei dati relativi ad una campagna di esperimenti condotti all'università di Stoccarda [18] su un sistema

Ca-Looping che presenta tratti in comune con quello trattato, in maniera tale da poter presentare dei riscontri quantomeno qualitativi.

L'impianto da 10 KWt sul quale sono state condotte le prove è il più grande dei due presenti nell'Università (vedi capitolo 1).

La sua struttura è sostanzialmente analoga a quella dell'impianto più piccolo mostrato nel paragrafo 3.6, però, diversamente ai test relativi alle grandezze fluidodinamiche lì presentate, è stato utilizzato il letto bollente come reattore principale (cioè carbonatore), ed il letto circolante come reattore secondario (calcinatore).

Un'altra differenza notevole rispetto caso trattato in questo lavoro è il fatto che il sistema lavora in modalità batch, ovvero non è presente una portata di sorbente esaurito continuamente spurgata e una corrispondente portata di nuovo sorbente, ma lo stesso materiale viene utilizzato per vari cicli di carbonatazione-calcinazione (ovvero  $F_0=0$ ).

Questo significa durante la campagna di prove la massima capacità di cattura del CaO è andata decrescendo durante il tempo di sperimentazione.

Da notare inoltre che il calcare è stato precalcinato prima di essere immesso nel sistema.

Il carbonatore è stato fluidizzato con una miscela di azoto (85%) e anidride carbonica (15%), mentre il rigeneratore è stato fluidizzato con aria, apportando il calore necessario alla calcinazione tramite riscaldatori elettrici o combustione di gas naturale.

Da quest'ultima considerazione nasce il fatto che ne ossidi di zolfo ne ceneri sono presenti in nessuno dei due reattori.

Il controllo della portata di solidi è stata ottenuto agendo sull'apertura della valvola a cono e quindi controllando la pressione relativa del carbonatore, che è stata mantenuta nell'intervallo 0-10<sup>4</sup> Pascal.

Nella sperimentazione è stata svolta un'analisi di sensitività variando le seguenti grandezze: temperatura, rapporto  $F_R/F_{CO_2}$  e tempo di residenza specifico. Il tempo di residenza specifico è indice del tempo di contattamento tra la fase gas e la fase solida, ed è definito come:

$$\tau_s = \frac{n_{sa}}{F_{CO_2}} \quad (5.28)$$

Sia la temperatura, in quanto grandezza intensiva, che  $F_R/F_{CO_2}$  e  $\tau_s$ , in quanto hanno al denominatore un parametro che è indice della taglia del sistema, sono

adatte a questo tipo di confronto, dato che la loro influenza sul funzionamento del rettore non dipende dalle sue dimensioni.

### 5.2.1 Analisi dell'influenza della portata circolante di solidi

Le figure 5.8 e 5.9 rappresentano gli andamenti dell'efficienza specifica (ovvero il rapporto tra l'efficienza ottenuta nelle condizioni date e quella che si avrebbe nel caso si raggiungesse l'equilibrio) e della conversione media al variare di  $F_R/F_{CO_2}$ , sia nel caso dei dati sperimentali (rappresentati dai punti) che dei dati ottenuti dal modello al calcolatore sviluppato in questo lavoro (le due diverse curve rappresentano valori ottenuti con diversi  $F_0$ ).

Gli esperimenti sono stati condotti a  $T=660^\circ\text{C}$  e con un tempo di residenza specifico pari a 0.47 h; tali condizioni sono state anche adottate nelle simulazioni al calcolatore.

Per quanto riguarda la pressione, nelle simulazioni è stato utilizzato un valore di 1.05 bar, ovvero una media dei valori massimo e minimo dell'intervallo in cui essa è stata mantenuta durante le prove.

La frazione molare di  $\text{CO}_2$  in ingresso, coerentemente con quanto fatto nell'esperimento è stata sempre mantenuta pari a 0.15.

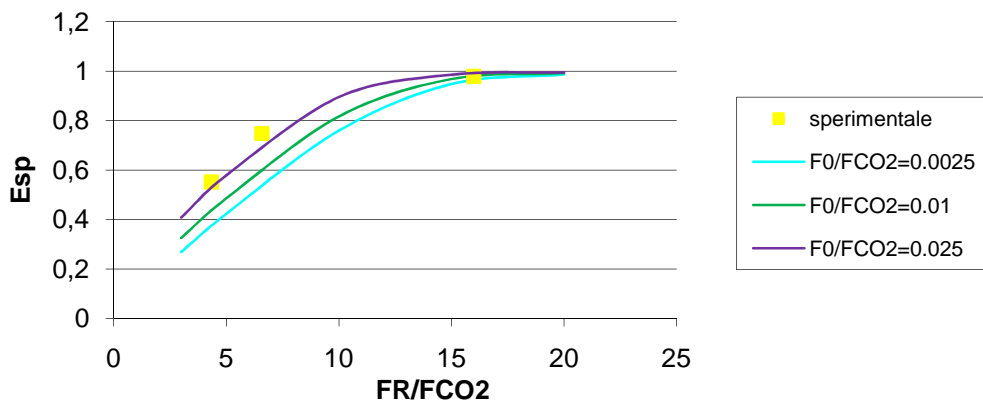
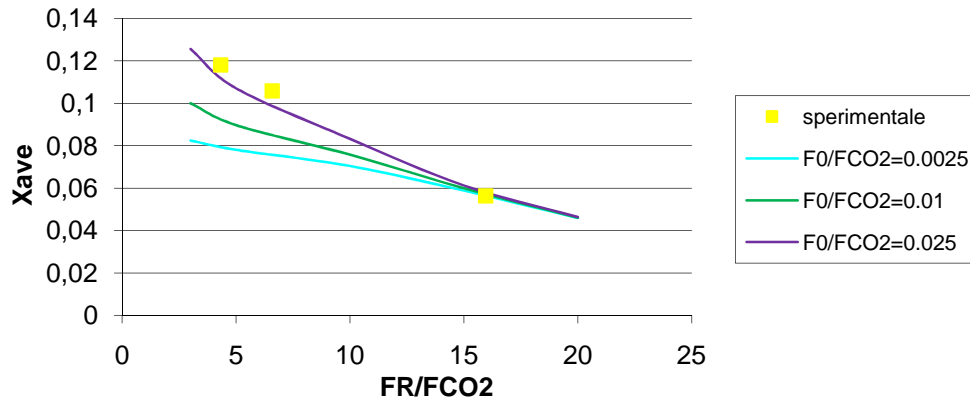


Figura 5.8-Andamento dell'efficienza specifica al variare di  $F_R/F_{CO_2}$



**Figura 5.9-Andamento della conversione al variare di  $F_R/F_{CO_2}$**

Si può vedere dalle figure come il miglior accordo con i dati sperimentali si abbia per  $F_0/F_{CO_2}$  pari a 0.025, probabilmente perché il sorbente utilizzato nell'esperimento aveva subito un numero di cicli tale da conferirgli una conversione massima prossima alla conversione massima media ottenibile in un sistema stazionario dotato di un simile reintegro.

### 5.2.2 Analisi dell'influenza della temperatura

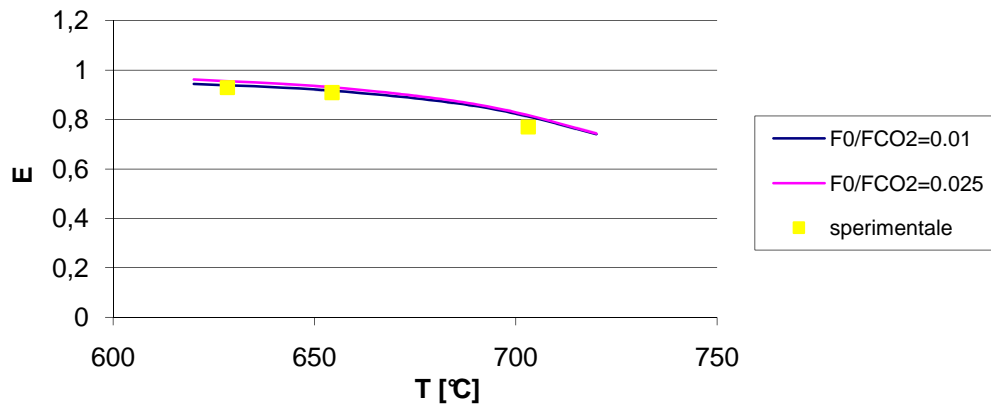
La figura 5.10 mostra l'andamento dell'efficienza in funzione della temperatura di carbonatazione.

Le prove sperimentali sono state effettuate con  $\tau_s=0.55$  h, e  $F_R/F_{CO_2}>14$ .

Nel programma è stato utilizzato il medesimo valore di  $\tau_s$  e  $F_R/F_{CO_2}=15$ .

Come valori di  $F_0/F_{CO_2}$  sono stati presi 0.01 e 0.025.

Dalla figura si può vedere un accordo abbastanza buono con i dati sperimentali, specialmente per il caso con reintegro minore, il che può significare che i test in laboratorio sono stati fatti con materiale con  $N$  piuttosto elevati.



**Figura 5.10-Andamento dell'efficienza al variare della temperatura**

### 5.2.3 Analisi dell'influenza del tempo di residenza specifico

Le figure 5.11 e 5.12 rappresentano l'andamento dell'efficienza specifica in funzione della portata di solidi circolante per diversi valori del tempo di residenza specifico.

Entrambe le figure presentano i medesimi punti sperimentali, paragonati però con curve ottenute inserendo nel programma valori di  $F_0/F_{CO_2}$  di 0.01 e 0.025. Le condizioni operative sperimentali, mantenute anche nel programma, sono  $T=660^\circ\text{C}$  e  $\tau_s$  pari rispettivamente a 0.32 h, 0.47 h e 0.78 h per le tre diverse curve.

La curva denominata "maxEsp" rappresenta, per il caso con  $\tau_s = 0.78$  h, la massima conversione specifica ottenibile in quelle condizioni, che prima che si raggiunga l'equilibrio è pari a  $(F_R \cdot X_{max,media})/E_{(equilibrio)}$ .

Nell'esperimento, per variare il valore del tempo di residenza specifico è stata fatta variare la portata dei gas e quindi la loro velocità superficiale.

Per mantenere questo tipo di regolazione nelle prove al calcolatore è stata sviluppata una sottoversione del programma in cui l'area del reattore è una costante, mentre la velocità superficiale non è un parametro impostabile dall'operatore, ma è determinata dal valore della portata volumetrica, proprio come nell'impianto da laboratorio.

L'area, l'inventario di solidi, la portata di gas e gli altri parametri ( $H_t$ ,  $\bar{d}_p$ ,  $K_{cw}$ ) sono stati scelti arbitrariamente; solo  $x_{CO_2,in}$  è stata mantenuta sempre pari a 0.15.

Questo è accettabile in quanto anche variando queste grandezze, ma facendo in modo che  $\tau_s$  resti uguale (mantenendo costante il rapporto  $W/Q_{gas}$ ), non si ottengono grandi variazioni di efficienza. In particolare in alcune prove eseguite, con uno stesso valore di tempo di residenza, ma variando altri parametri i valori di efficienza ottenuti non differivano mai più di 0.5 punti percentuale. Queste leggere differenze sono dovute prevalentemente alla variazione nella distribuzione di solidi nel reattore (vedi paragrafo 5.3).

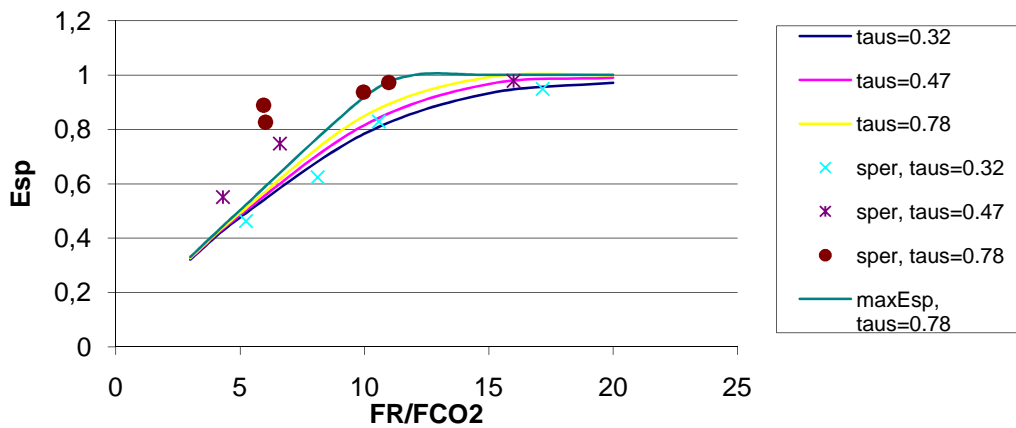


Figura 5.11-Andamento dell'efficienza specifica al variare di  $F_R/F_{CO_2}$  per diversi  $\tau_s$  ( $F_0/F_{CO_2} = 0.01$ )

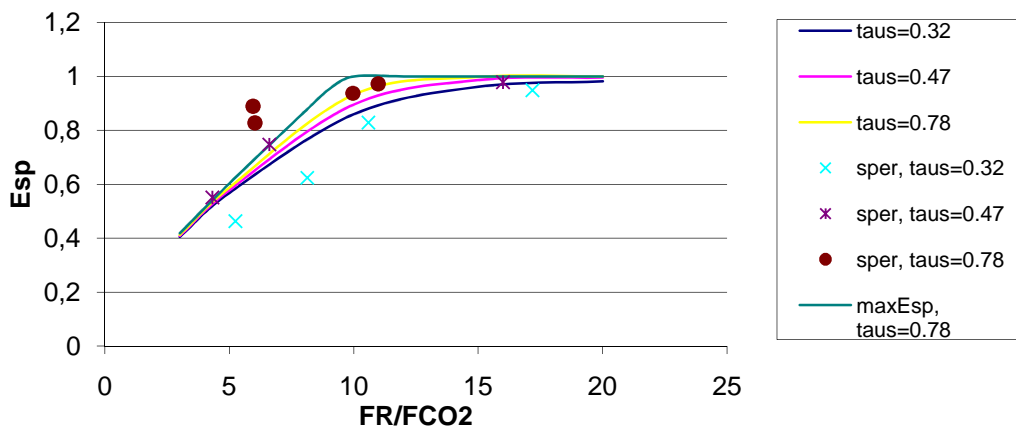


Figura 5.12- Andamento dell'efficienza specifica al variare di  $F_R/F_{CO_2}$  per diversi  $\tau_s$  ( $F_0/F_{CO_2} = 0.025$ )

Si può notare come per entrambi i valori della portata di reintegro l'accordo con i dati sperimentali sia abbastanza buono per  $F_R/F_{CO_2}$  medi e alti.

Per bassi valori invece i dati sperimentali presentano una netta divaricazione dell'efficienza ottenuta per diversi valori di  $\tau_s$ , non riscontrata con il calcolatore. L'unica spiegazione che l'autore della tesi è riuscito a dare a questo particolare andamento dei dati sperimentali è che siano le efficienze ottenute per  $\tau_s$  inferiori siano il risultato di prove effettuate successivamente a quelle trovate per  $\tau_s$  superiori, in cui quindi il sorbente era più sinterizzato, presentando una conversione massima inferiore.

Inoltre il fatto che la curva descrivente la massima efficienza specifica per  $\tau_s = 0.78$  h (che si avrebbe se si raggiungesse la massima conversione ottenibile per date  $F_0$  e  $F_R$ ) non raggiunge comunque alcuni dei punti sperimentali ottenuti per basse  $F_R$  indica anch'essa il funzionamento con sorbente poco sinterizzato (oltre che possibili errori di misura).

### 5.3 Analisi di sensibilità e risultati

In questo paragrafo verrà analizzato come i principali parametri di progetto influenzano l'efficienza di cattura e le altre variabili di output (in particolare  $Q_{spec}$ ) al fine di valutare le migliori condizioni di lavoro del carbonatore.

Ogni volta in cui non sarà specificato diversamente, le condizioni di prova impostate saranno le seguenti:

$$\begin{aligned}
 Q_{gas,in} &= 700 \text{ m}^3/\text{s} \\
 x_{CO_2,in} &= 0.14 \\
 \bar{d}_p &= 200 \text{ }\mu\text{m} \\
 W &= 400000 \text{ kg} \\
 u_0 &= 5 \text{ m/s} \\
 H_t &= 40 \text{ m} \\
 K_{cw} &= 10 \text{ m}_{g,trasf}^3 / (\text{m}_{tot,core}^3 \cdot \text{s}) \\
 F_0/F_{CO_2} &= 0.01 \\
 F_R/F_{CO_2} &= 10 \\
 F_S/F_{CO_2} &= 0 \\
 F_C/F_{CO_2} &= 0
 \end{aligned}$$

Questi dati sono stati scelti, oltre che in base alle considerazioni sui letti circolanti esposte nei precedenti capitoli, anche riferendosi ad un lavoro relativo ad impianti di questo tipo [10].

In particolare il valore scelto per  $Q_{gas,in}$  è relativo ad un impianto la cui potenza netta sia nell'ordine ai 500 kW [10].

Per indicare le diverse tipologie di calcolo dello scambio termico sarà indicato come modo 1 la formulazione empirica di Dutta e Basu (tabella 3.5, come modo 2 quella che prevede l'utilizzo delle eq. 3.31 e 3.52, come modo 3 quella che utilizza le eq. 3.45, 3.46 e 3.52 e come modo 4 quella che fa uso delle eq. 3.45, 3.47 e 3.52.

Tutte le prove sono, come già detto precedentemente, effettuate ipotizzando temperatura di parete di 450°C ovvero ad un  $\Delta T$  con il letto di 200°C.

Comunque qualora si volesse porre una diversa  $T_w$ , per trovare il nuovo  $Q_{spec}$  sarebbe sufficiente moltiplicare i valori presentati per il rapporto tra il nuovo ed il vecchio  $\Delta T$ .

### 5.3.1 La massa dell'inventario di solidi

La quantità di solidi presente nel carbonatore influenza direttamente e indirettamente una serie di parametri.

In particolare un aumento di  $W$  causa un incremento dell'altezza della zona densa, a discapito di quella diluita, e, a parità di tutti gli altri parametri di progetto, un innalzamento del numero di moli di solido attivo nel retto.

Complessivamente con l'inventario di solidi aumentano anche l'efficienza complessiva e la conversione media delle particelle.

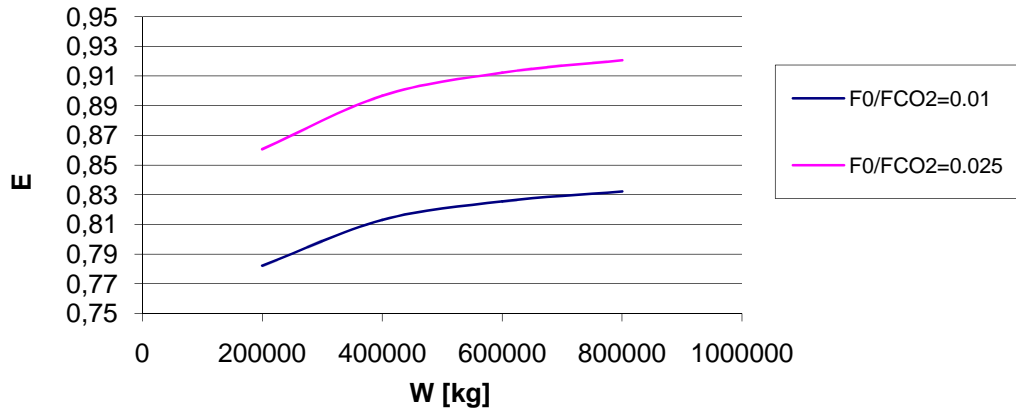
Questo perché con  $W$  aumenta la frazione di solidi media del retto che per un retto plug flow equivalente significa un aumento della cattura dovuta la maggior contatto tra fase gas e fase solida (vedi eq. 4.5).

In un letto fluido circolante questo effetto si manifesta, come detto, con un aumento del volume occupato dalla zona densa, dove la cattura è più efficace, in quanto vi sono le frazioni di solido maggiori; ne consegue una maggiore cattura totale del letto.

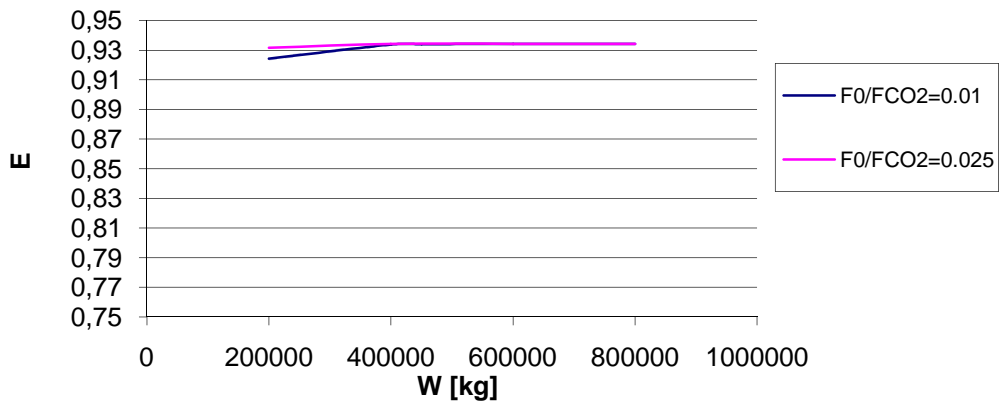
Anche la concentrazione media di solidi nel freeboard aumenta, non abbastanza però da contrastare il netto calo di cattura in questa regione dovuto alla diminuzione di  $H_l$ , e quindi del tempo in cui il gas permane in questa regione.

La frazione dei solidi all'uscita, che in letti più bassi aumenterebbe con l'inventario, in caso di letti alti alcune decine di metri, che sono dimensioni realistiche per reattori di scala industriale, resta invece costante e pari circa al valore minimo asintotico. Di conseguenza anche  $G$  resta sostanzialmente immutata.

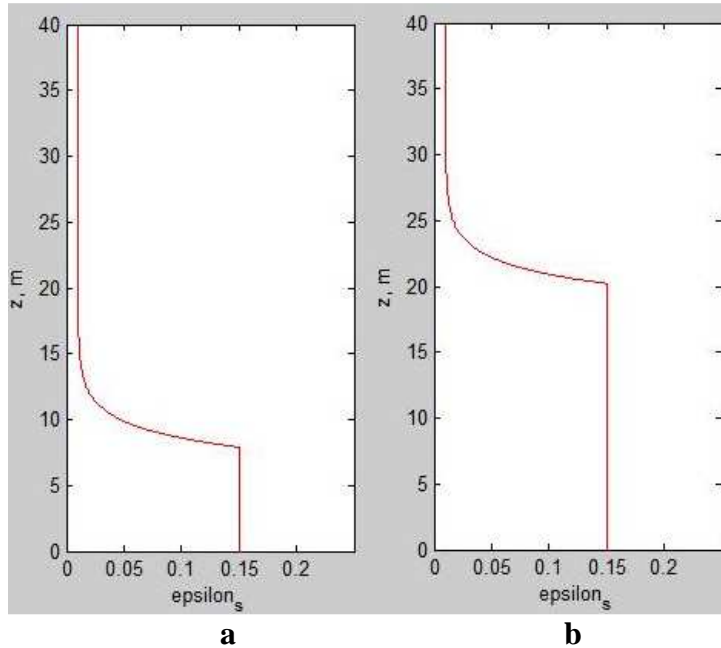




**Figura 5.13-Andamento dell'efficienza al variare dell'inventario di solidi ( $F_R/F_{CO_2}=10$ )**



**Figura 5.14-Andamento dell'efficienza al variare dell'inventario di solidi ( $F_R/F_{CO_2}=15$ )**



**Figura 5.15-Distribuzione verticale di solidi per  $W = 400000$  kg (5.15a) e per  $W = 800000$  kg (5.15b)**

Osservando le figure 5.13 e 5.14 si nota come, avvicinandosi all'efficienza ottenibile nelle condizioni di equilibrio (che con le condizioni termodinamiche di default è pari 0,9342) l'influenza di  $W$  è sempre meno rilevante.

Va poi detto che il fatto di avere più massa di solidi nel carbonatore fa sì che aumenti, oltre all'efficienza, anche la caduta di pressione attraverso esso, il che significa che il ventilatore per la movimentazione dei fumi dovrà fornire più potenza.

Per quanto riguarda lo scambio termico all'aumentare dell'inventario aumenta la densità media del letto che risulta direttamente proporzionale al coefficiente di scambio con ogni metodo di calcolo proposto, con conseguente incremento di  $Q_{spec}$ .

Infatti anche dove non appare in maniera esplicita, come nel metodo che prevede il calcolo di  $h_{cd}$  con l'eq 3.45 e di  $h_{cl}$  con l'eq 3.47, esso si riflette in un aumento dello spazio occupato dalla zona densa, dove lo scambio è molto più efficace.

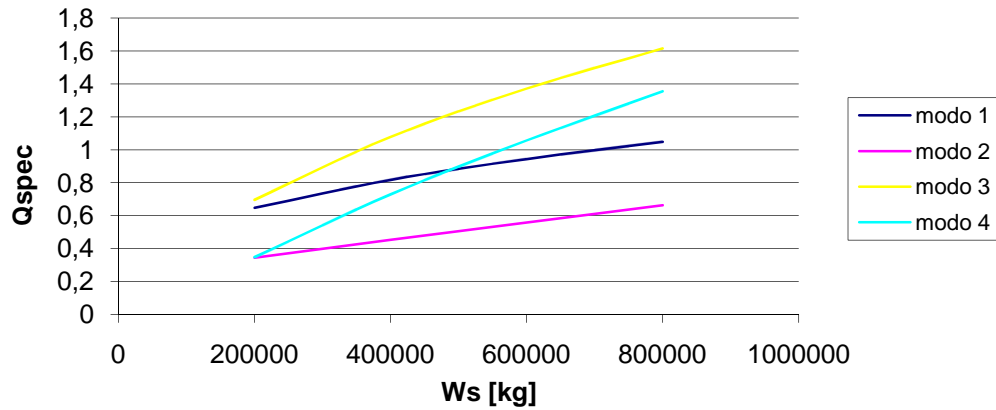


Figura 5.16-Andamento di  $Q_{spec}$  al variare dell'inventario di solidi

### 5.3.2 La velocità superficiale

La velocità superficiale influenza direttamente alcune grandezze, quali  $A$ ,  $a$ ,  $\varepsilon_{sd}$  e tutto il modello di Kunii e Levenspiel, e molte altre indirettamente.

Un aumento di  $u_0$  provoca un minor tempo di contatto gas-solido ed una conseguente teorica diminuzione della cattura in entrambe le zone.

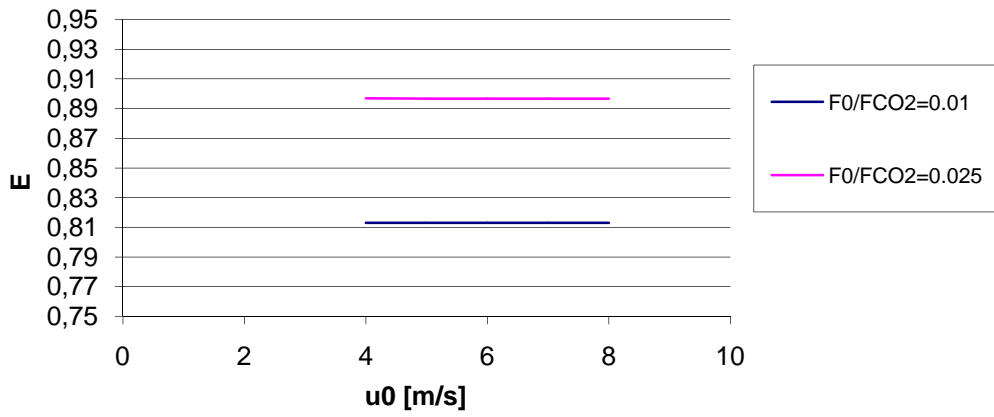
Però, a pari portata di gas, diminuisce la sezione trasversale del reattore, e quindi, senza modificarne l'altezza, il suo volume.

Ciò va ad incrementare, a pari  $W$ , la frazione di solidi totale, creando un effetto positivo che tende a compensare quello negativo dovuto ai minori tempi di contatto.

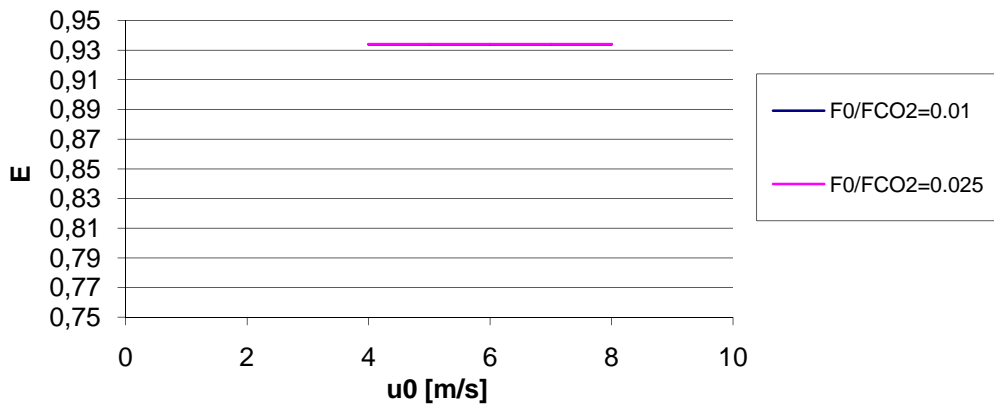
Nel reattore CFB considerato  $\varepsilon_{sd}$  diminuisce, e con essa  $K_{ff}$ , ma nonostante ciò grazie all'aumento di  $H_d$  riscontrato la cattura nella zona densa aumenta, compensando il decremento che si ha in quella diluita, e conseguentemente l'efficienza di cattura resta immutata.

La portata specifica di solidi in uscita dal carbonatore aumenta con  $u_0$ , sia per la dipendenza diretta che per l'aumento della frazione di solidi in uscita (quest'ultima a dire il vero è molto modesta per reattori con altezze di qualche decina di metri). L'incremento della portata totale sarà però inferiore in quanto è diminuita la sezione trasversale del reattore.

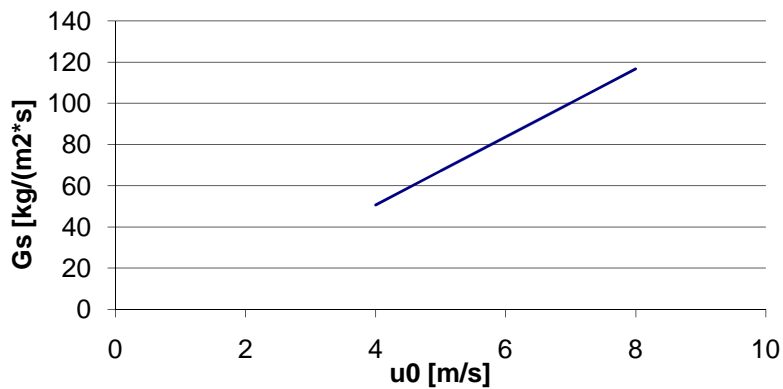
Anche la caduta di pressione a cavallo del carbonatore aumenta all'aumentare della velocità (in quanto come detto diminuisce la sezione trasversale), con conseguente maggior potenza richiesta dal ventilatore elaborante i fumi.



**Figura 5.17-**Andamento dell'efficienza al variare della velocità superficiale ( $F_R/F_{CO_2} = 10$ )



**Figura 5.18--**Andamento dell'efficienza al variare della velocità superficiale ( $F_R/F_{CO_2} = 15$ )

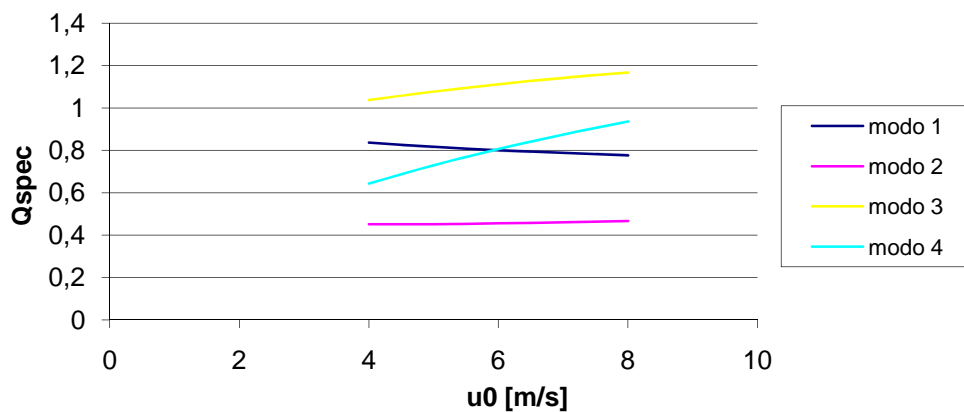


**Figura 5.19-Andamento della portata specifica di solidi al variare della velocità superficiale**

A livello di scambio termico l'incremento di  $u_0$  si traduce in un effetto positivo, che è l'aumento di  $\rho_b$  ed in uno negativo, che è la diminuzione dell'area di scambio.

Questi due effetti sembrano compensarsi quasi perfettamente utilizzando metodi che prevedono il calcolo di un coefficiente convettivo unico per tutto il letto, mentre, per i metodi che distinguono tra zona densa e diluita, il primo effetto sembra essere prevalente, nonostante la diminuzione di  $\varepsilon_{sd}$  corrisponda una aumento di  $\delta_w$  e un conseguente calo di  $h_{cd}$  (vedi equazioni 3.43, 3.44, 3.45).

Con il quarto approccio inoltre è presente anche una dipendenza diretta della velocità superficiale nel calcolo di  $h_{cl}$  (eq. 3.47).



**Figura 5.20-Andamento di  $Q_{spec}$  al variare della velocità superficiale**

### 5.3.3 La dimensione media delle particelle

Il diametro medio della popolazione di particelle influenza il valore della costante di decadimento  $a$ , la quale a sua volta va a influire direttamente sulla distribuzione assiale dei solidi e sul modello di Kunii e Levenspiel (nella zona diluita).

In particolare, un incremento di  $\bar{d}_p$  provoca un aumento di  $a$  ed un conseguente incremento della zona densa rispetto a quella diluita.

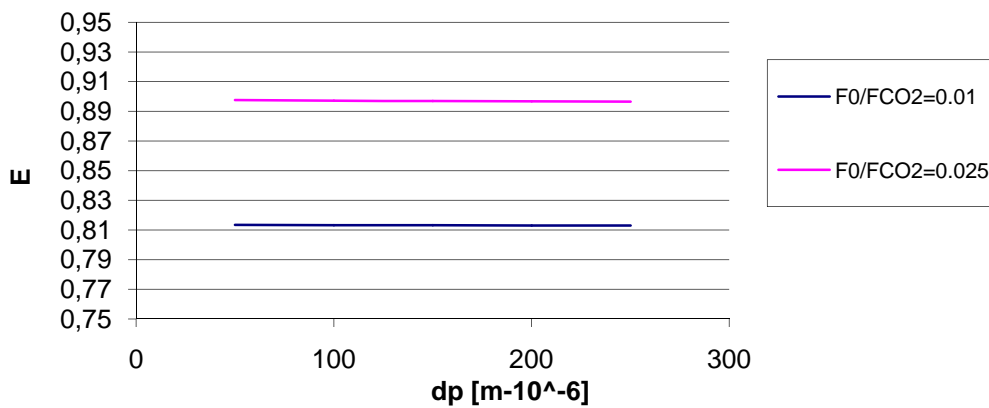
A differenza dei casi in cui si innalzava  $W$  oppure  $u_0$  all'aumento della zona densa non corrisponde un aumento complessivo della frazione di solidi, che invece resta costante.

Questo significa che all'incremento della quantità di solidi appartenenti alla zona densa corrisponde uno svuotamento di quella diluita.

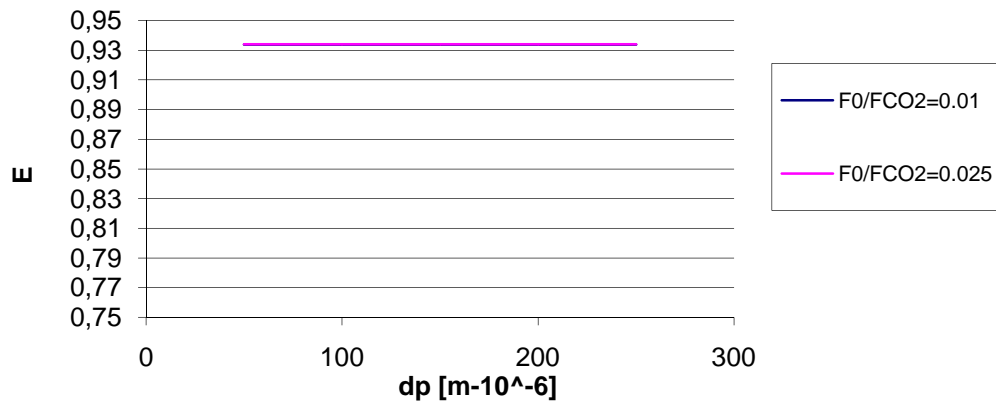
Come spiegato al capitolo 4, il rendimento di contatto nel freeboard cresce con  $z$  a partire dal valore costante  $\eta_{sd}$ , che era presente nella regione densa; quindi la fluidodinamica della zona diluita darebbe luogo, a pari concentrazione di solidi, a una cattura più efficace.

Per questo motivo l'effetto negativo dovuto alla diminuzione di solidi nella zona diluita è leggermente più pesante di quello positivo causato dal corrispondente aumento in quella densa, con conseguenti piccoli cali di efficienza all'aumentare di  $\bar{d}_p$ .

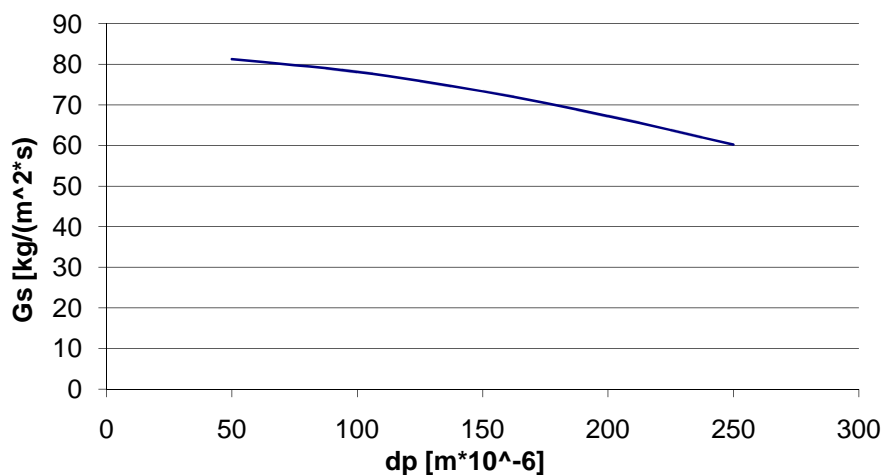
Per quanto riguarda la portata di solidi si ha un decremento dovuto ad un aumento della velocità di trascinamento.



**Figura 5.21-Andamento dell'efficienza al variare delle dimensioni delle particelle ( $F_R/F_{CO_2} = 10$ )**



**Figura 5.22-Andamento dell'efficienza al variare delle dimensioni delle particelle ( $F_R/F_{CO_2}=15$ )**

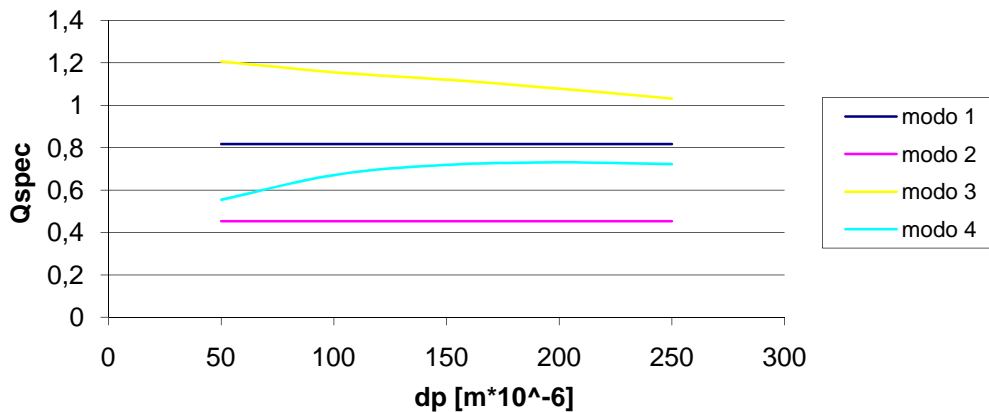


**Figura 5.23-Andamento della portata specifica di solidi al variare delle dimensioni delle particelle**

A livello di scambio termico il diametro delle particelle influisce in maniera modesta sullo scambio radiativo (eq. 3.53), mentre per quanto riguarda quello convettivo non vi sono influenze solo per i metodi 1 e 2.

Per il metodo 3 e 4 vi è un influenza positiva dovuta l'incremento della zona densa, ed una negativa causata dal fatto nella stessa zona diminuisce il coefficiente di scambio.

Per il metodo 4 l'effetto positivo è prevalente (almeno per bassi  $d_p$ ), mentre per il metodo 3, dove compare un'influenza negativa anche nel calcolo di  $h_{cl}$ , lo scambio tende a diminuire con la dimensione delle particelle.



**Figura 5.24-** Andamento di  $Q_{spec}$  al variare della dimensione delle particelle

### 5.3.4 L'altezza del reattore

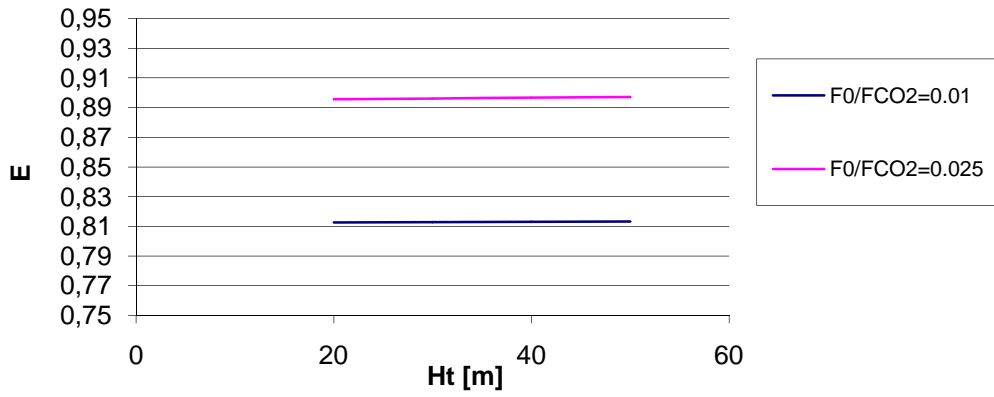
L'altezza del reattore influisce in maniera molto ridotta sull'efficienza, a parità di tutti gli altri parametri di progetto.

In particolare un aumento dell'altezza totale provoca una diminuzione dell'altezza della zona densa ed un aumento di quella della zona diluita.

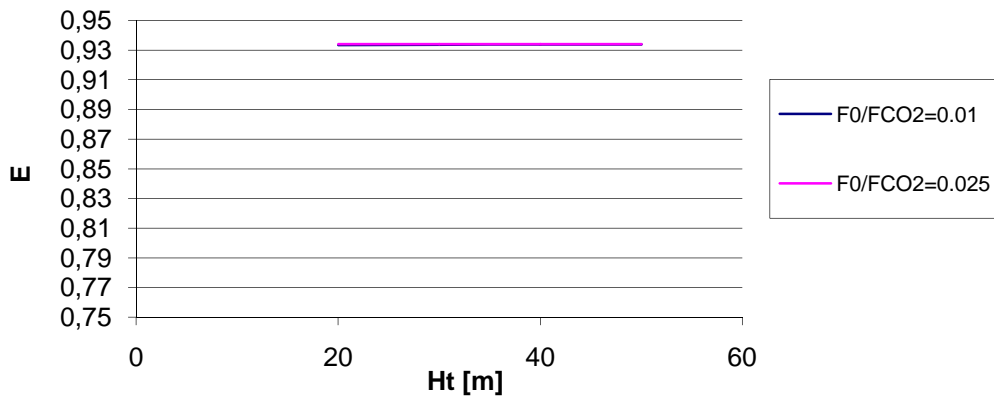
Facendo ancora il paragone con un plug flow equivalente si ha una diminuzione della concentrazione di solidi, compensata però dall'aumento del tempo di contatto, dato che i gas devono percorrere uno spazio maggiore prima di uscire dal reattore.

Il fatto che, a pari inventario, la zona densa diminuisca e quella diluita aumenti, significa che vi è stato un passaggio di solidi dalla prima alla seconda, il che provoca, per gli stessi motivi visti nel paragrafo 5.3.3 parlando della dimensione delle particelle, un leggerissimo calo di efficienza complessiva.

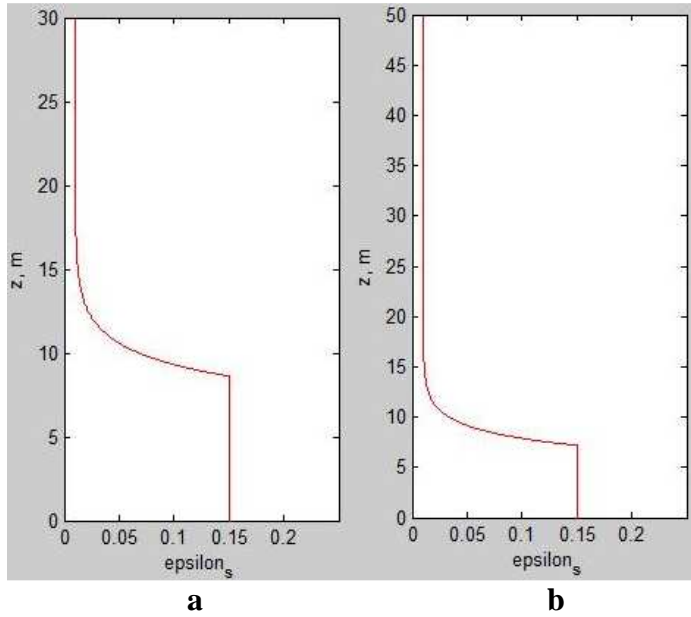




**Figura 5.25-Andamento dell'efficienza al variare dell'altezza del reattore ( $F_R/F_{CO_2} = 10$ )**

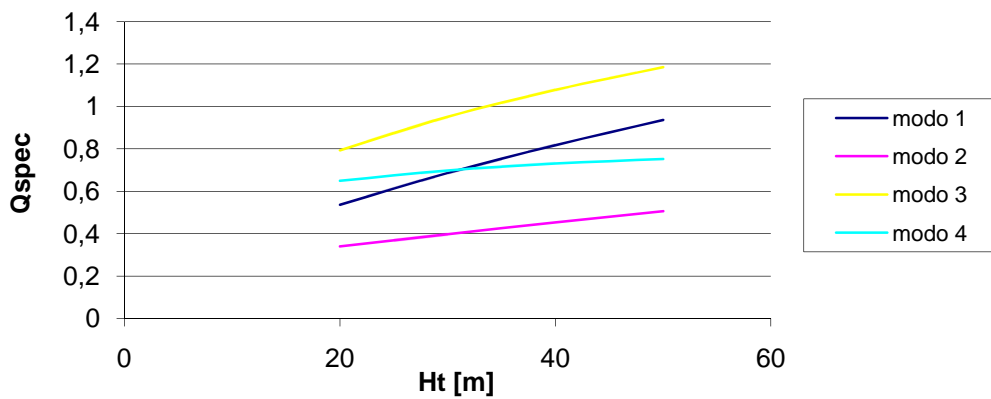


**Figura 5.26-Andamento dell'efficienza al variare dell'altezza del reattore ( $F_R/F_{CO_2} = 15$ )**



**Figura 5.27-Distribuzione verticale di solidi per  $H_t = 30$  m (5.27a) e per  $H_t = 50$  m (5.27b)**

Per quanto riguarda lo scambio termico, all'aumentare di  $H_t$ , nonostante diminuisca  $\rho_b$ , così come l'altezza della zona densa, per tutti i metodi di calcolo si assiste ad un incremento del calore scambiato grazie all'incremento dell'area di scambio.



**Figura 5.28- Andamento di  $Q_{spec}$  al variare della'altezza del reattore**

### 5.3.5 Il coefficiente di interscambio globale tra core e wall

Per il coefficiente di interscambio globale tra core e wall, come già spiegato nel paragrafo 5.1, non sono stati definiti dei valori certi, ma solo un intervallo di accettabilità.

Un aumento di  $K_{cw}$  provoca una maggiore capacità di cattura nella zona densa, e tra il valore minimo e massimo dell'intervallo accettabile è stata riscontrata una variazione di efficienza che nel caso peggiore era inferiore al punto percentuale.

Questo significa che assumendo un valore intermedio dell'intervallo si va al più a commettere un errore relativo inferiore allo 0.5%.

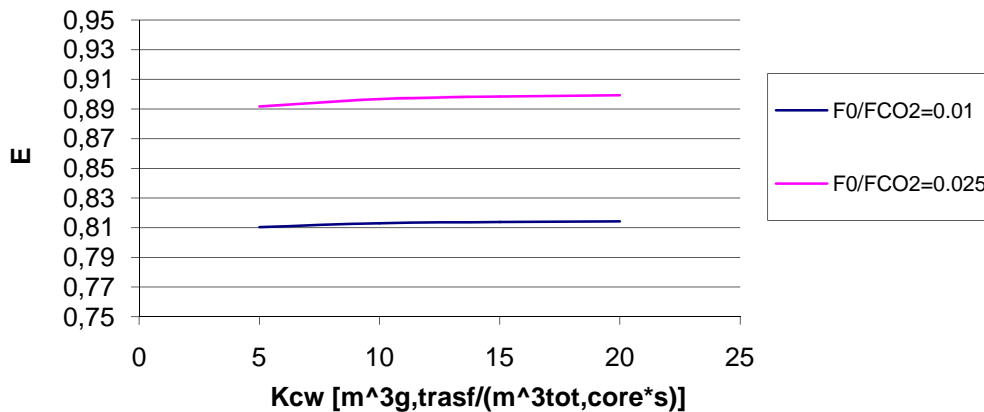


Figura 5.29-Andamento dell'efficienza al variare di  $K_{cw}$  ( $F_R/F_{CO_2} = 10$ )

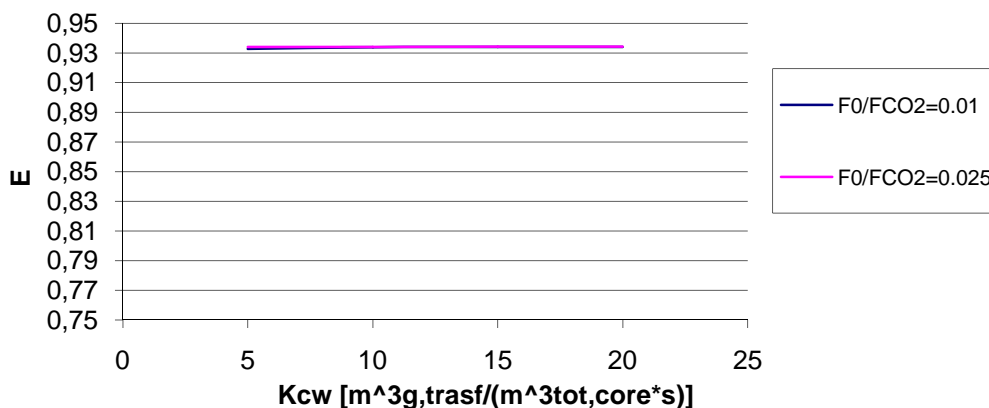
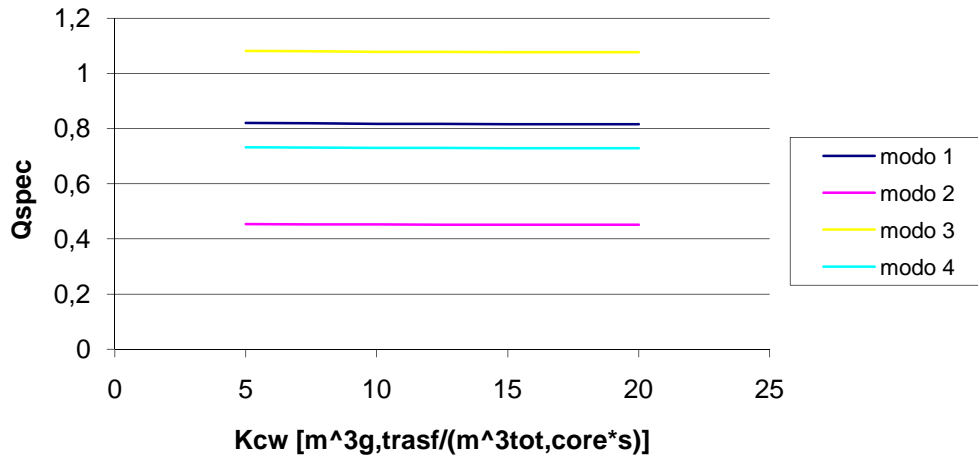


Figura 5.30-Andamento dell'efficienza al variare di  $K_{cw}$  ( $F_R/F_{CO_2} = 15$ )

Il coefficiente  $K_{cw}$  non sembra influenzare lo scambio termico.



**Figura 5.31-** Andamento di  $Q_{spec}$  al variare di  $K_{cw}$

### 5.3.6 La presenza di ossidi di zolfo e ceneri

Nel caso nel sistema siano presentit ossidi di zolfo e/o ceneri si va a diminuire, a pari inventario totale, la percentuale dei solidi attivi presenti nel carbonatore, il che va a ridurre l'efficienza di cattura, in maniera analoga a quanto avverrebbe diminuendo la quantità di solidi totali ma utilizzando un combustibile pulito. Tutto ciò si manifesta in un incremento del coefficiente  $\xi$ .

Inoltre la presenza dello zolfo provoca, come spiegato nei paragrafi 2.5 e 5.1, un più rapida disattivazione del sorbente e di conseguenza una minore capacità delle particelle di convertirsi a  $CaCO_3$ .

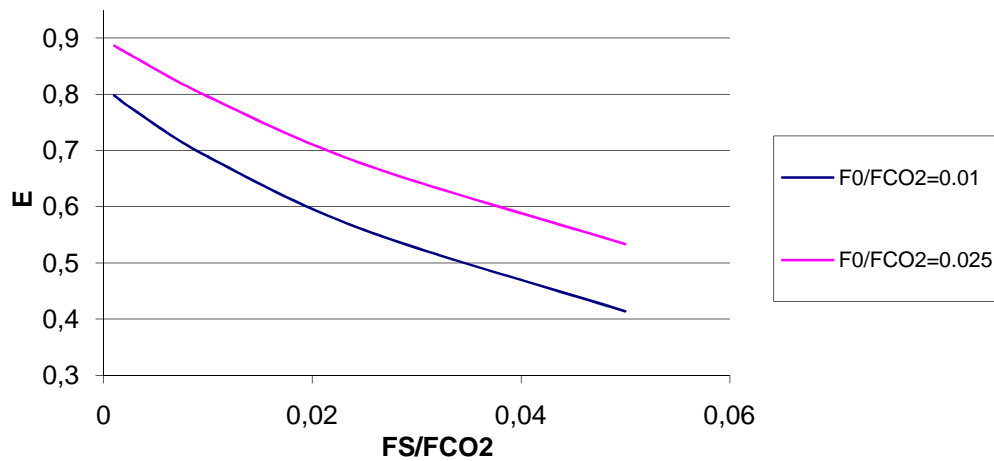
Questo secondo effetto risulta essere ben più grave del primo portando a cali di efficienza notevoli.

La presenza di ceneri e particelle solfatate fa sì poi che aumenti la densità media delle particelle e quindi  $G_s$ .

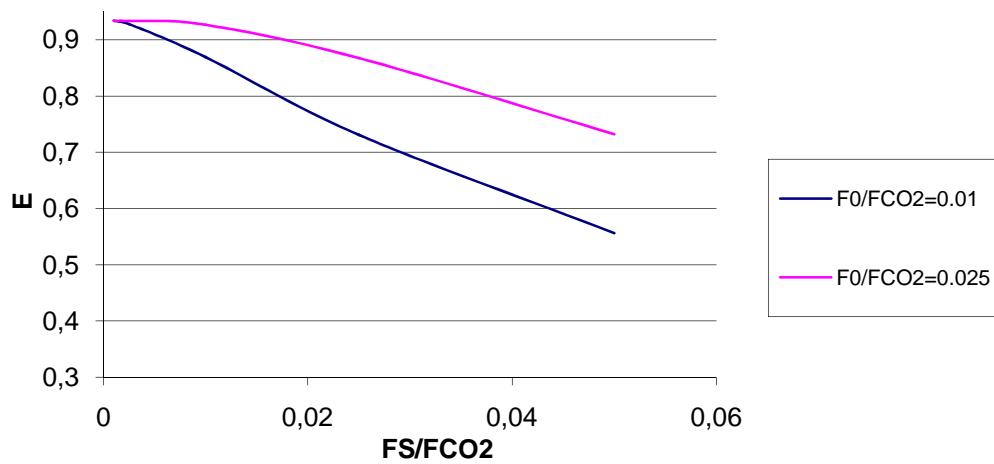
Inoltre a pari  $F_R$  con l'aumentare del tenore di zolfo e ceneri aumenta  $F_{Rst}$ , ed in alcuni casi estremi analizzati arrivava a superare la portata totale di solidi in uscita dal reattore.

Quindi per garantire il funzionamento stazionario sarebbe necessario un ulteriore portata di solidi uscenti dal reattore, asportandoli ad esempio dal fondo, come avviene nei letti bollenti.

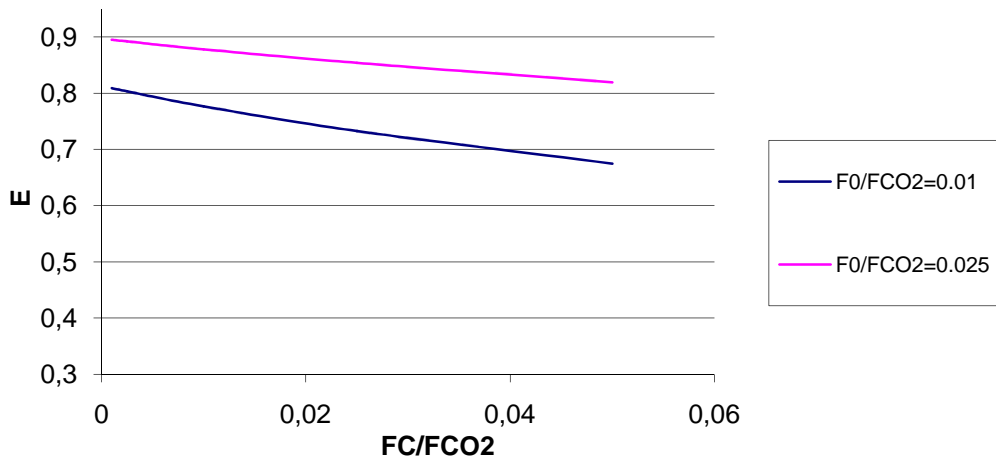
Nelle prove effettuate, i cui risultati sono rappresentati nelle seguenti figure, i valori di  $F_S/F_{CO_2}$  e di  $F_C/F_{CO_2}$  sono stati sempre ipotizzati basandosi sullo studio tramite cui sono stati scelti i dati di default [10].



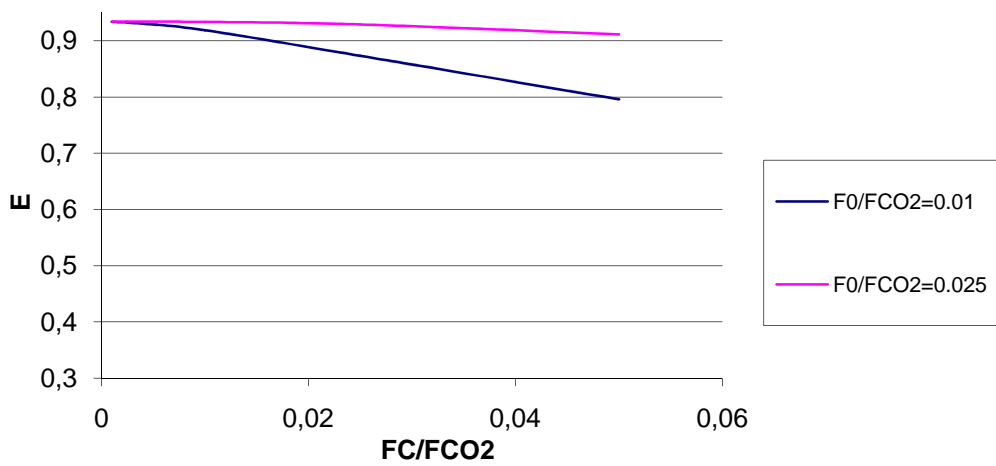
**Figura 5.32-Andamento dell'efficienza al variare della portata di ossido di zolfo ( $F_R/F_{CO_2} = 10$ )**



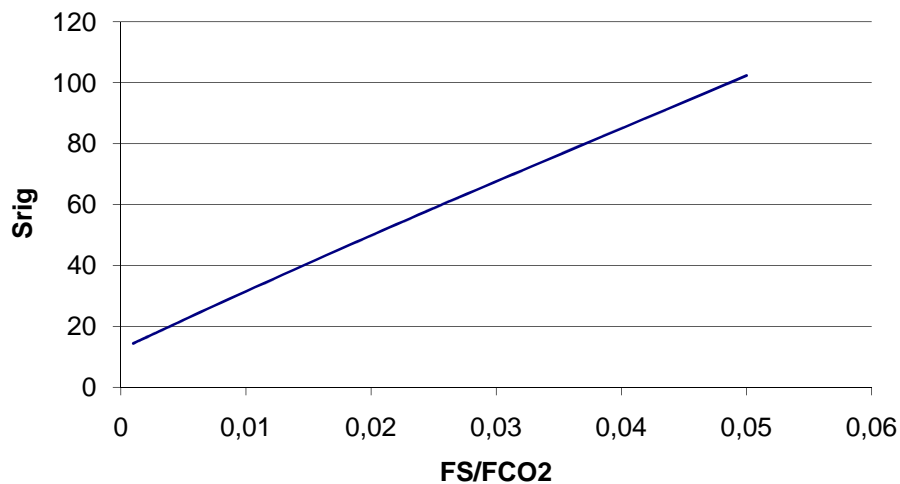
**Figura 5.33-Andamento dell'efficienza al variare della portata di ossido di zolfo ( $F_R/F_{CO_2} = 15$ )**



**Figura 5.34-Andamento dell'efficienza al variare della portata molare di ceneri ( $F_R/F_{CO_2}=10$ )**



**Figura 5.35-Andamento dell'efficienza al variare della portata molare di ceneri ( $F_R/F_{CO_2}=15$ )**



**Figura 5.36-Andamento del rapporto tra la portata massica di solidi uscente dal carbonatore e la portata di solidi rigenerata al variare di  $F_S/F_{CO_2}$  ( $F_R/F_{CO_2} = 15$ )**

La presenza contemporanea di ossidi di zolfo e ceneri accentua la perdita di efficienza osservata considerando la presenza di una sola delle due sostanze.

A livello di scambio termico, la presenza di ceneri, e soprattutto di ossidi di zolfo presenta l'effetto positivo di incrementare la densità media delle particelle ma e, a pari inventario, quello negativo di diminuire il volume di solidi nel reattore e, inoltre tutte le proprietà termodinamiche della popolazione di solidi (calore specifico, conduttività ed emissività) sono alterate.

Tuttavia tali variazioni non sembrano modificare molto lo scambio (specialmente nel caso delle ceneri), se non per un leggero calo del coefficiente di scambio totale relativamente ai modi 3 e 4, a causa di una diminuzione dello spazio occupato dalla zona densa, dove lo scambio è più efficiente. Ciò non visibile dai grafici, dove  $Q_{spec}$  dipende, oltre che dal coefficiente di scambio, anche dall'efficienza di cattura.

Sempre per questo motivo con una maggiore presenza di zolfo, dal grafico in figura 5.37 potrebbe sembrare che vi sia un notevole incremento dello scambio ma in realtà, l'aumento di  $Q_{spec}$  è dovuto principalmente al diminuire del calore liberato dalla reazione, dato che la portata di anidride carbonica catturata cala parecchio.

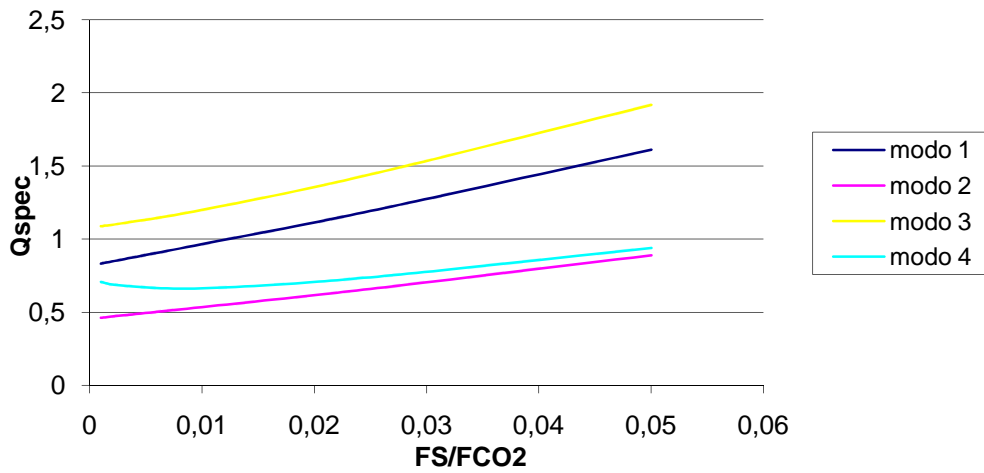


Figura 5.37- Andamento di  $Q_{spec}$  al variare della portata di ossido di zolfo

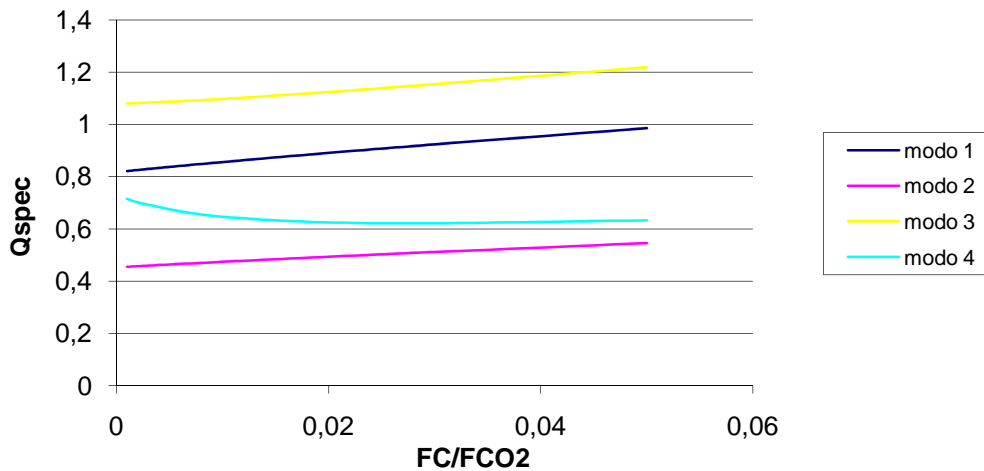


Figura 5.38- Andamento di  $Q_{spec}$  al della portata molare di ceneri

### 5.3.7 Le portate di sorbente rigenerato ( $F_R$ ) e di nuovo sorbente ( $F_0$ )

Com'era prevedibile sia incrementando  $F_R$  che  $F_0$  si ottiene un netto aumento dell'efficienza, almeno fino a che non si raggiungono valori per cui si è ormai prossimi alle condizioni di equilibrio.

In particolare con  $F_R$  diminuisce la conversione media delle particelle, andando così ad incrementare la costante cinetica media (eq.4.49), mentre ad un incremento di  $F_0$  corrisponde un aumento della capacità di conversione delle particelle, che, a pari  $F_R$  significa una maggiore cattura (eq. 4.50).



Gli svantaggi di operare ad alti valori di queste due grandezze sono, per quel che riguarda  $F_0$ , si fatto di dover alimentare una maggiore quantità di materia prima (ovvero calcare), mentre, per quanto concerne  $F_R$ , il fatto di dover bruciare più combustibile in ossicombustione e ridurre l'efficienza complessiva della centrale.

Queste due grandezze hanno però un'influenza sullo scambio termico molto ridotta e, anche in questo caso, i trend di  $Q_{spec}$  visualizzabili in figura 5.41 e 5.42 sono prevalentemente dovuti ad una variazione del suo denominatore.

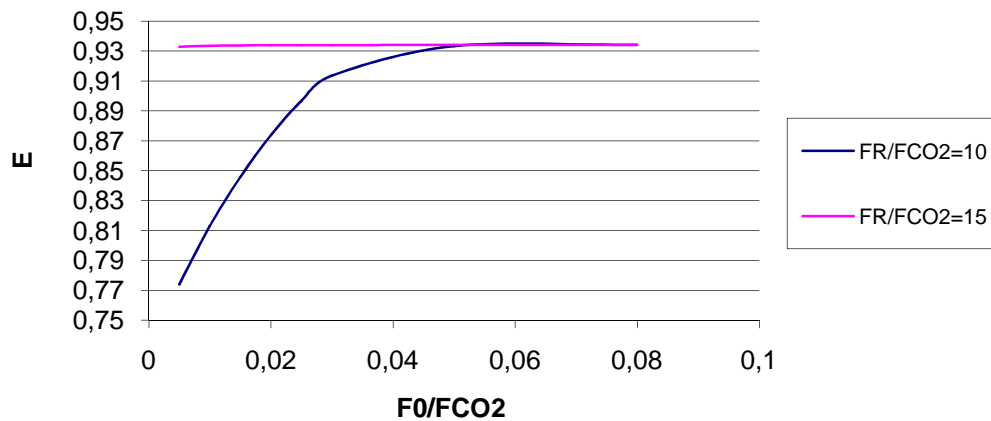


Figura 5.39-Andamento dell'efficienza al variare di  $F_0/FCO_2$

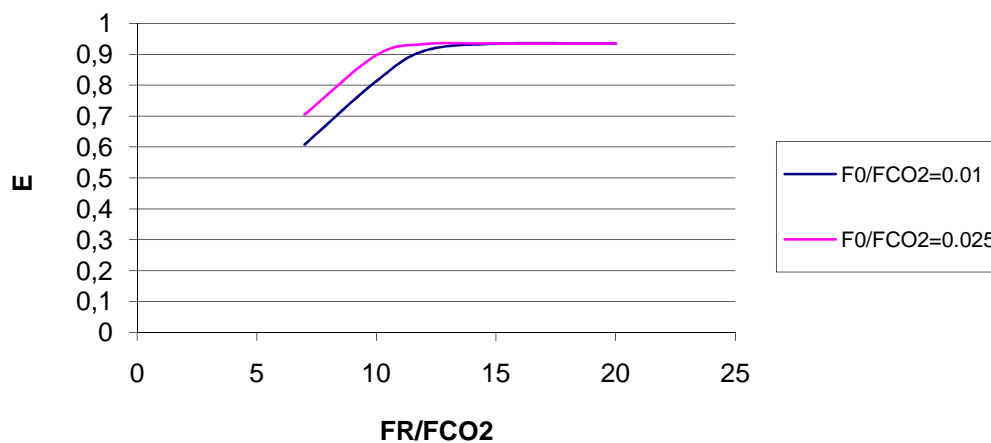


Figura 5.40-Andamento dell'efficienza al variare di  $FR/FCO_2$

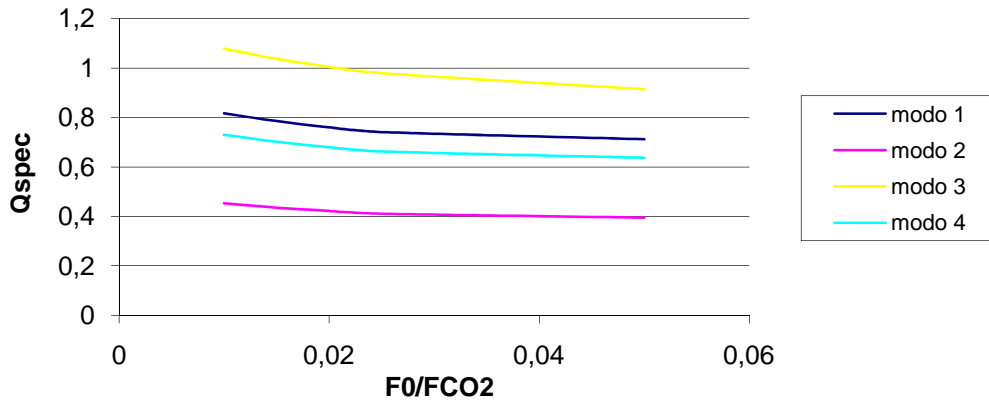


Figura 5.41- Andamento di  $Q_{spec}$  al variare di  $F_0/F_{CO_2}$

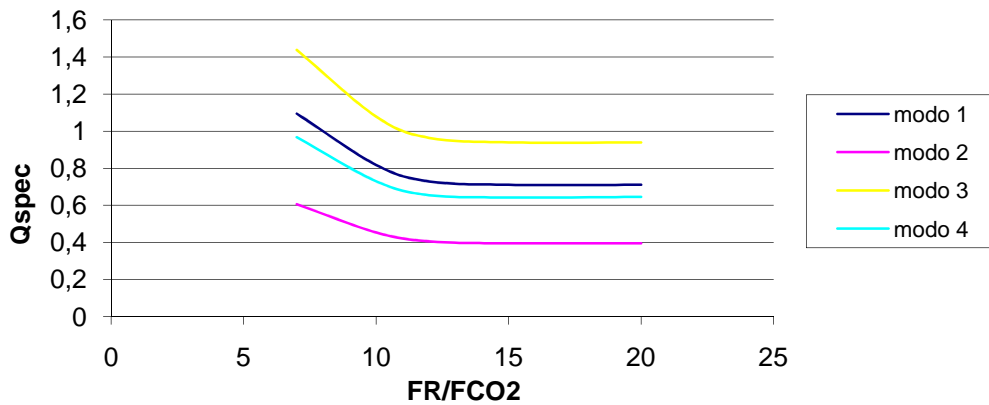


Figura 5.42- Andamento di  $Q_{spec}$  al variare  $F_R/F_{CO_2}$

I due grafici seguenti mostrano invece come, al variare di  $F_0$  e  $F_R$ , vari il rapporto tra l'efficienza ottenuta e la massima efficienza raggiungibile.

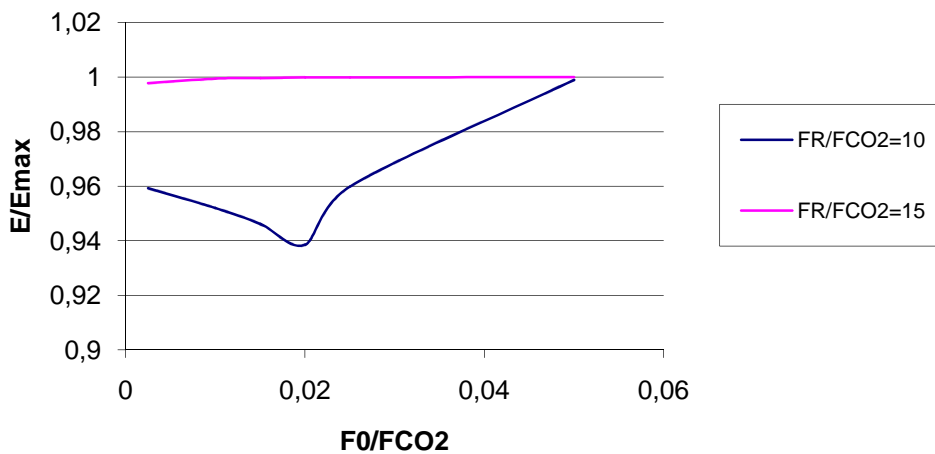
Quest'ultima per bassi valori della cattura è data dal prodotto ( $F_R \cdot X_{max,media}$ ), ovvero è limitata dalla natura del sorbente. All'aumentare di  $F_R$  o di  $F_0$  (e quindi di  $X_{max,media}$ ) il prodotto ( $F_R \cdot X_{max,media}$ ) supera il valore dell'efficienza di equilibrio, che a quel punto è diventato il nuovo limite massimo dell'efficienza.

In particolare si nota che aumentando  $F_0$  o  $F_R$ , finchè si è nella fase in cui è la capacità di cattura del sorbente a fungere da agente limitante, il divario tra l'efficienza effettiva e quella massima aumenta, dato che le condizioni di equilibrio si fanno sempre più vicine, limitando la cinetica, e quindi la

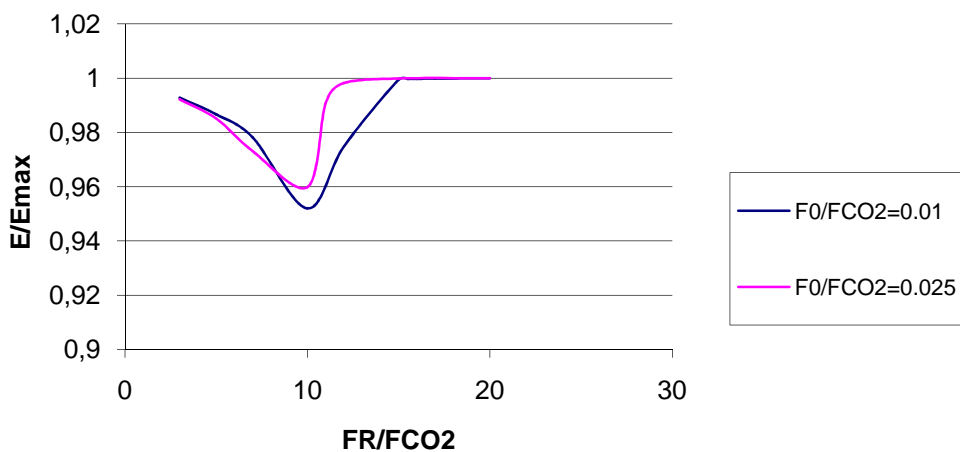
differenza tra la conversione ottenibile e quella effettivamente riscontrata subisce un incremento.

Nel momento in cui il limite di efficienza è dato dall'equilibrio la differenza viene sempre meno fino ad annullarsi.

In figura 5.43, la curva riferita a  $F_R/F_{CO_2} = 15$ , non mostra lo stesso andamento delle altre in quanto per portate di solido rigenerato così elevate si è, anche per basse  $F_0$ , sempre molto vicini all'efficienza di equilibrio.



**Figura 5.43-Andamento del rapporto tra efficienza ed efficienza massima al variare di  $F_0/F_{CO_2}$**



**Figura 5.44-Andamento del rapporto tra efficienza ed efficienza massima al variare di  $F_R/F_{CO_2}$**

### 5.3.8 Altri parametri

È stato anche analizzato come alcuni parametri, per i quali erano stati inseriti dei valori costanti presi dalla bibliografia, potessero, se modificati, influenzare l'efficienza.

Sono state effettuate prove modificando:  $b$ ,  $\varepsilon_{wall}$ ,  $\varepsilon_{core}$ ,  $\emptyset$  e  $k_s$ .

Solo quest'ultimo parametro ha dimostrato di influire notevolmente sull'efficienza di cattura, in quanto aumentando e diminuendo il suo valore rispetto a quello preimpostato di  $5.95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^4/(\text{mol} \cdot \text{s})$  (ma sempre restando nell'intervallo ammissibile suggerito da Abanades [12], ovvero  $3.2 \cdot 10^{-10} \div 8.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^4/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ) sono state riscontrate variazioni significative dell'efficienza.

Con i dati di partenza preimpostati per il valore di  $3.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^4/(\text{mol} \cdot \text{s})$  c'è stato un calo di circa 4 punti percentuale, mentre per  $8.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^4/(\text{mol} \cdot \text{s})$  è avvenuto un aumento di circa 2 punti.

Il valore di  $\emptyset$  pur non intaccando l'efficienza va a modificare, seppur in maniera modesta, la portata di solidi: utilizzando sfericità di 0.8 anziché 1 si riscontrano aumenti di  $G_s$  del 2% circa.

## 5.4 Confronto con il modello di Alonso

Questa sezione verte sul confronto dei risultati ottenuti con tramite questo modello matematico confrontati con quelli di un modello più semplificato già proposto in letteratura.

In particolare si farà riferimento al lavoro di Alonso et Al [19], il quale è anch'esso basato sul fatto che, a causa della stechiometria di reazione, la quantità di  $\text{CaCO}_3$  che si forma (pari a  $F_R \cdot X_{media}$ ) è pari alla  $\text{CO}_2$  catturata.

Non è scopo della trattazione riportare dettagliatamente le equazioni e le modalità di calcolo di questo modello, e per questo verranno solo brevemente descritte le ipotesi su cui si basa.

In particolare si assume, così come fatto in questo lavoro, che la calcinazione sia completa e che nel carbonatore vi sia un perfetto miscelamento dei solidi.

La fluidodinamica del carbonatore viene invece semplificata, ipotizzando che sia riconducibile a quella di un reattore "plug flow".

Anche per il calcolo della costante cinetica nella fase rapida della reazione è utilizzata una semplificazione, infatti ne viene eliminata la dipendenza dalla conversione, e viene adottato un valore medio del letto:

$$k_r = k_x = k_s \cdot S_{media} \quad (5.29)$$

Per il calcolo della superficie specifica attiva viene ipotizzato un valore medio di tutte le particelle del letto:

$$S_{media} = \frac{v_{M,CaCO_3} \cdot X_{max,media}}{MM_{CaO} \cdot h} \cdot \rho_{CaO} \quad \left[ \frac{m^2}{m^3} \right] \quad (5.30)$$

Da ciò deriva che:

$$\frac{dX}{dt} = k_s \cdot S_{media} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (5.31)$$

Integrando:

$$X = k_s \cdot S_{media} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \cdot t \quad (5.32)$$

Il tempo limite a cui la massima conversione viene raggiunta sarebbe quindi uguale per tutte le particelle presenti nel reattore e pari a:

$$t_{lim} = \frac{X_{max,media}}{k_s \cdot S_{media} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})} \quad (5.33)$$

Per il calcolo del tempo medio di residenza viene ipotizzato che la massa molare dell'intera popolazione di solidi attivi sia pari a quella del solo CaO.

Perciò, dato che la presenza di zolfo e ceneri non è stata presa in considerazione,  $\tau$  è esprimibile come:

$$\tau = \frac{W}{MM_{CaO} \cdot F_R} \quad (5.34)$$

Anche il modello di Alonso et al. è stato implementato al calcolatore utilizzando valori di  $k_s$  e  $h$  omologhi a quelli assunti nel paragrafo 4.2, e calcolando la frazione molare di CO<sub>2</sub> all'equilibrio tramite la formula di Scaroni, analogamente a quanto fatto in questo lavoro.

Nell'appendice 2 è riportata l'implementazione, che, nell'effettuare i conti è stata inserita a monte del programma principale riportato nell'appendice 1, per la cui interpretazione si rimanda a [19].

Va detto che per alcune grandezze, come densità e masse molecolari medie dei gas, sono stati inseriti i valori calcolati dal programma principale. Ciò comunque conduce, data la scarsa differenza dell'efficienza calcolata nei due modi a errori trascurabili.

Per verificare l'esattezza del modello implementato sono stati fatte alcune simulazioni imponendo delle condizioni analoghe a quelle proposte nell'articolo

riportante la trattazione, e i risultati ottenuti si sono dimostrati in linea con quelli riportati.

Nella tabella 5.1 sono rappresentati i valori delle efficienze ottenute con il modello di questo lavoro ed il modello di Alonso, nonché la loro differenza in termini di punti percentuale.

<b>W [kg]</b>	<b>200000</b>	<b>400000</b>	<b>600000</b>	<b>800000</b>
E(KL)	0,7821	0,813	0,8255	0,8322
E(Alonso)	0,7866	0,8167	0,828	0,8339
DE [%]	0,45	0,37	0,25	0,17
<b>Ht [m]</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
E(KL)	0,8125	0,8127	0,813	0,8132
E(Alonso)	0,8167	0,8167	0,8167	0,8167
DE	0,42	0,4	0,37	0,35
<b>u0 [m/s]</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
E(KL)	0,813	0,813	0,813	0,813
E(Alonso)	0,8167	0,8167	0,8167	0,8167
DE [%]	0,37	0,37	0,37	0,37
<b>dp [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>200</b>	<b>250</b>
E(KL)	0,8132	0,8131	0,813	0,8129
E(Alonso)	0,8167	0,8167	0,8167	0,8167
DE [%]	0,35	0,36	0,37	0,38
<b>Kcw [<math>\text{s}^{-1}</math>]</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
E(KL)	0,8104	0,813	0,8138	0,8143
E(Alonso)	0,8167	0,8167	0,8167	0,8167
DE [%]	0,63	0,37	0,29	0,24
<b>F0/FCO2</b>	<b>0,01</b>	<b>0,015</b>	<b>0,02</b>	<b>0,025</b>
E(KL)	0,813	0,8459	0,8738	0,8967
E(Alonso)	0,8167	0,851	0,8806	0,9049
DE [%]	0,37	0,51	0,68	0,82
<b>FR/FCO2</b>	<b>7</b>	<b>10</b>	<b>12</b>	<b>15</b>
E(KL)	0,608	0,813	0,9107	0,9337
E(Alonso)	0,6085	0,8167	0,9194	0,9342
DE [%]	0,05	0,37	0,87	0,05

**Tabella 5.1-Confronto tra valori di efficienza trovate tramite il modello presentato in questo lavoro ed il modello di Alonso**

I risultati presentati mostrano che in generale il modello di Alonso et al. presenta efficienze di cattura leggermente superiori a quelli calcolati con il programma illustrato in questo lavoro.

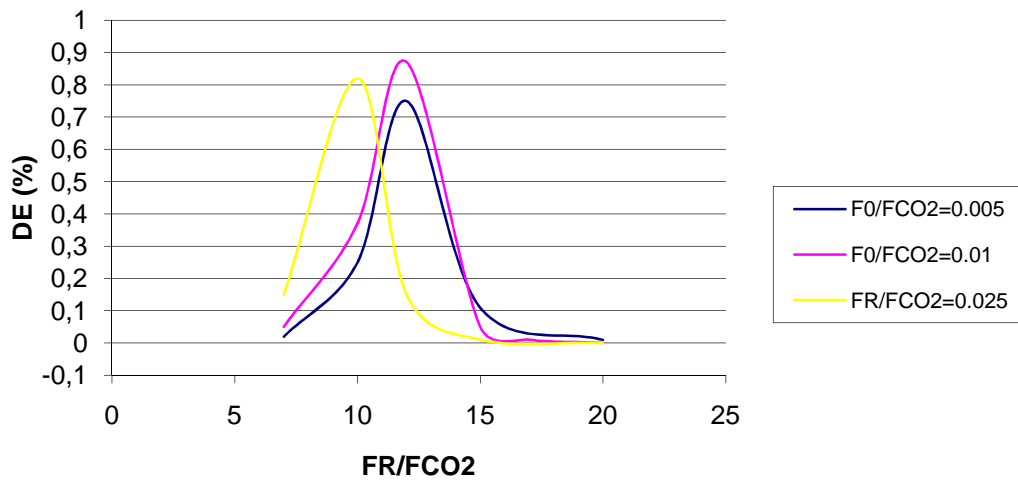
Questo è presumibilmente dovuto al fatto che ipotizzando una fluidodinamica di tipo “plug flow” non si considera l'imperfetto contattamento gas-solido presente nei letti fluidi reali.

Il fatto invece di utilizzare una cinetica del primo ordine probabilmente non porta a grandi discordanze, in quanto, come si vede dalla figura 4.2, l'andamento della curva X-t prima che si raggiunga il tempo limite è quasi lineare.

Anche il fatto di considerare un tempo limite costante e pari a quello di una particella per cui  $X_N = X_{max,media}$  presumibilmente non comporta grandi diversità dato che la sovrastima che si ha per il CaO avente subito molti cicli è compensato dalla sottostima per quello avente subito moltissimi, e per cui la conversione massima è vicina al valore residuo.

Dalla tabella 5.1 si può inoltre constatare che il modello di Alonso et al. presenta una sensibilità simile a quella del modello di questo lavoro nei riguardi di parametri strettamente legati alla reazione, quali  $F_R$ ,  $F_0$  e  $W$ , mentre risulta non risentire minimamente di quei parametri che vanno a modificare la distribuzione di solidi e la fluidodinamica del reattore CFB, quali  $u_0$ ,  $H_t$  e  $d_p$ .

Infine la figura 5.45 mostra come il massimo scostamento con l'efficienza trovata con il metodo di Alonso avvenga per valori di  $F_R/F_{CO_2}$  prossimi a 10, per i quali si era riscontrata (vedi figura 5.44) la massima discrepanza tra efficienza ed efficienza massima.



**Figura 5.45-Differenza percentuale tra l'efficienza trovata con il modello di Alonso e quella trovata con il modello del presente lavoro al variare di  $F_R/F_{CO_2}$**

## Bibliografia

- [1] Abanades J.C., Alonso M., Rodriguez N.: “ Experimental validation of *in situ* CO<sub>2</sub> capture with CaO during the low temperature combustion of biomass in a fluidized bed reactor”; International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010.
- [2] Bhatia S. K., Perlmutter D. D.: “Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub> – lime reaction”; AIChE Journal, 29, 79, 1983.
- [3] Fang F., Li Z.S., Cai N.S.: “Experiment and Modeling of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gases at High Temperature in a Fluidized Bed Reactor with Ca-Based Sorbents”; Energy & Fuels, 23, 207–216, 2009.
- [4] Grasa G.S., Alonso M., Abanades J.C.: “Sulfation of CaO Particles in a Carbonation/Calcination Loop to Capture CO<sub>2</sub>”; Ind. Eng. Chem. Res., 47, 1630-1635, 2008.
- [5] Kunii D., Levenspiel O.: “Circulating fluidized-bed reactors”; Chemical Engineering Science, 52, 15, 2471-2482, 1997.
- [6] Kunii D., Levenspiel O.: Fluidization Engineering, 61-94, 1991.
- [7] Khanal S., Tamrakar N.K.: “Evaluation of quality of crushed-limestone and –siltstone for road aggregates”; Bulletin of the Department of Geology, Tribhuvan University, Kathmandu, Nepal, Vol. 12, 29–42, 2009.
- [8] Sau D.C., Mohanty S., Biswal K.C.: “Minimum fluidization velocities and maximum bed pressure drops for gas–solid tapered fluidized beds”; Chemical Engineering Journal, Vol. 132, Issues 1-3, 151-157, 2007.
- [9] Usui H., Li L., Suzuki H.: “Rheology and pipeline transportation of dense fly ash-water slurry”; Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 13, No. 1, 47-54, 2001.
- [10] Romano M.C.: “Advanced Coal-Fired Power Plants with CO<sub>2</sub> capture”; PhD thesis, Politecnico di Milano, 2008.
- [11] Kunii D., Levenspiel O.: “The K-L reactor model for circulating fluidized beds”; Chemical Engineering Science 55, 4563-4570, 2000.



- [12] Grasa G.S., Abanades J.C.: “CO<sub>2</sub> capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles”; *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 8846–885, 2006.
- [13] Grace J.R.: “Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions”; *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 353-363, 1986.
- [14] Fraley L.D., Lin Y.Y., Hsiao K.H., Slobakken A.: “Heat transfer coefficient in a circulating fluidized reactor”; ASME paper 83-HT-92, 1983.
- [15] Dutta A., Basu P.: “An Improved Cluster-Renewal Model for Estimation of Heat Transfer Coefficients on the Water-Walls of Commercial Circulating Fluidized bed Boilers”; 17<sup>th</sup> International Fluidized Bed Combustion Conference, Jacksonville, ASME, May 18-21, 2003.
- [16] Cho T.J., Kim D.K., Han G.Y.: “Bed to wall heat transfer characteristics in a circulating fluidized bed”; *Korean Journal of Chemical Engineering*, 13(6), 627-632, 1996.
- [17] Breitholtz C., Leckner B., Baskakov A.P.: “Wall average heat transfer in CFB boilers”; *Powder Technology* 120, 41–48, 2001.
- [18] Charitos A., Hawthorne C., Bidwe A.R., Korovesis L., Schuster A., Scheffknecht G.: “Hydrodynamic analysis of a 10 kWth Calcium Looping Dual Fluidized Bed for post-combustion CO<sub>2</sub> capture”; *Powder Technology* 200, 117–127, 2010.
- [19] Alonso M., Rodríguez N., Grasa G., Abanades J.C.: “Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from combustion flue gas”; *Chem. Eng. Sci.* 64 (5) 883–891, 2009.
- [20] Pallares D., Johnson F.: “Macroscopic modelling of fluid dynamics in large-scale circulating fluidized beds”; *Progress in Energy and Combustion Science* 32, 539–569, 2006.
- [21] Johanson A., Johnson F., Leckner Bo.: “Solids back-mixing in CFB boilers”; *Chemical Engineering Science* 62, 561 – 573, 2007.
- [22] Kunii D., Levenspiel O.: “Fluidized Reactor Models”; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1226-1234, 1990.

- [23] Blamey J., Anthony E.J., Wang J., Fennell P.S.: “The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture”; *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 260-279; 2010.

## Conclusioni

Nel presente lavoro è stato sviluppato un modello matematico per la simulazione del funzionamento di un reattore per la cattura della CO<sub>2</sub> dai fumi di una centrale elettrica a carbone tramite ossido di calcio.

I risultati da esso ottenuti si sono dimostrati in linea con i dati sperimentali ottenuti dal funzionamento di un impianto pilota.

Tuttavia il confronto è solo indicativo, a causa di alcune diversità nella configurazione impiantistica tra il sistema simulato dal modello e quello utilizzato in laboratorio.

I valori di efficienza ottenuti hanno dimostrato una notevole concordanza anche con quelli ottenuti dall'utilizzo di un precedente e più semplificato modello tratto dalla letteratura, dal quale però, a differenza di quello qui sviluppato, non è possibile trarre informazioni riguardanti la portata specifica di solidi, lo scambio termico, la distribuzione dei solidi lungo il letto, la sezione del reattore e l'influenza esercitata dalla presenza di zolfo e ceneri.

I dati ottenuti dall'utilizzo del modello confermano che la reazione tra la CO<sub>2</sub> e l'ossido di calcio è sufficientemente rapida da consentire, anche su scala industriale, una elevata cattura dell'anidride carbonica, prossima al massimo valore teorico.



# Appendice 1: Listato programma principale

```
function [Ec,Srig,Krave,Xmaxave,Xave,Gs,GRout,GRsol,eps_w,a,A,Hd,Hl,etad] =
Carbonatore_stampa
clear all
clc
global Ws u0 a b A rst rsa eps_ast eps_d eps_c Hd Hl A1 dA Vm_CaCO3 h coef
contr1 contr2 contr3 contr4 rst1 drst Mmol_S FSCO2 FcenS mcnS xCaSO4_1 xcen_1
FS etaca dpx ux
global X Xave k Xr kx ks S0 e0 kravex rCaO rCaCO3 Mmol_CaO Kg dp Kff CO2sd CO2eq
CO2in CO2out delta CO2f FCO2 CO2ex FCO2ex Mgas xCO2in Mmol_CaCO3 Mmol_s csi
eps_si Imm
global Xmaxave CO2eq tau FR F0 FRst Qgas_out tlim Xt Qgas gammac gammaw Kcw
Qgas_out c2 Dcatt CO2catt CO2catt2 Xmedia num Mmol_sa Mmol_st xCaSO4b xcenb Fsp
DP DP1 Xav rgas_out
global Krave delta Kff etad fa Mgas Mmol_gas rgas p T eps_mf rCaSO4 Mmol_CaSO4
xCaSO4 Mmol_cen xcen Fcen FCaSO4 tlim rcen xCaSO4_N xCaSO4_n xcen_N xcen_n Fc
DP2 DP3 DP4 FcCO2

%---Riferimenti principali---
%Abanades J.C., "The maximum capture efficiency of CO2 using a
carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO3"; Cem Eng J, 90, 303-306, 2002.
%Bhatia S.K., Perlmutter D.D.: "Effect of the product layer on the kinetics of
the CO2-lime reaction"; AIChE J; 29, 79-86, 1983.
%Grasa G.S., Abanades J.C.: "CO2 capture capacity of CaO in long series of
carbonation/calcination cycles"; Ind. Eng. Chem. Res.; 45, 8846-8851, 2006.
%Hu N., Scaroni A.W.: "Calcination of pulverized limestone particles under
furnace injection conditions"; Fuel; 25, 177-186, 1996.
%Kunii D., Levenspiel O.: "Fluidized reactor models. 1. For bubbling beds of fine,
intermediate, and large particles. 2. For the lean phase: freeboard and fast
fluidization"; Ind Eng Chem Res, 29, 1226-1234, 1990.
%Kunii D., Levenspiel O.: "Fluidization engineering"; 2nd Edn., Butterworth-
Heinemann, Boston, MA, USA, 1991.
%Kunii D., Levenspiel O.: "Circulating fluidized-bed reactors"; Chem Eng Sci, 52,
2471-2482, 1997.
%Grasa G.S., Abanades J.C, Alonso M., Gonzales B.: "Reactivity of highly cycled
particles of CaO in a carbonation/calcination loop"; Chemical Engineering
Journal 137 561-567, 2008
%Kunii D., Levenspiel O.: "The K-L reactor model for circulating fluidized beds";
Chemical Engineering Science 55, 4563-4570, 2000.
%Grasa G.S., Alonso M., Abanades J.C.: "Sulfation of CaO Particles in a
Carbonation/Calcination Loop to Capture CO2"; Ind. Eng. Chem. Res., 47, 1630-
1635, 2008.
%Dutta A., Basu P.: "An Improved Cluster-Renewal Model for Estimation of Heat
Transfer Coefficients on the Water-Walls of Commercial Circulating Fluidized bed
Boilers"; 17th International Fluidized Bed Combustion Conference, Jacksonville,
ASME, May 18-21, 2003.
%Wen Ching Yang: Handbook of fluidization and fluid-particle systems, 263-292,
2003.
%Rego-Barcena S., Saari R., Mani R., El-Batroukh S., Thomson M.J.: "Realtime,
non-intrusive measurement of particle emissivity and gas temperature in coal-
fired power plants"; Meas. Sci. Technol. 18, 3479-3488, 2007
% Cengel Y.A.: "Termodinamica e trasmissione del calore"; McGraw-Hill.
% Guglielmini G.e Pisoni C.: " Elementi di trasmissione del calore"; Casa
Editrice Ambrosiana.
%Romano M.C.:Advanced Coal-Fired Power Plant with CO2 Capture";PhD Thesis,
Politecnico di Milano, 2008.
%Gangolli S."The dictionary of substances and their effects", royal society of
chemistry, p.71, 1995.
```

```

% Blamey J., Anthony E. J., Wang J., Fennel P.S.: "The calcium Looping Cycle for
large scale CO2 capture"; Progress in Energy and Combustion science,36, 280-279,
2010.
% Grace J.R.: "Contacting modes and behaviour classification of gas-solids and
other two-phases suspension"; Can. J. Chem. Eng.,64,353-363,1986.

%--- Dati---
p=0.95*10^5; %[Pa]
T=923.15; %[K]
Mmol_gas=30; %[kg/kmol]
mu=3.7*10^-5; %[kg/(m*s)]viscosità gas[Y.A. Cengel: "Termodinamica e
trasmissione del calore"]
rCaCO3=2710; %[kg/m^3]densità CaCO3 [Bhatia, Perlmutter - 1983]
eps_ast=0.01; %epsilon asindotico [Kunii, Levenspiel - 1991]
Mmol_CaO=56; %massa molare CaO [kg/mol]
Mmol_CaCO3=100; %massa molare CaCO3 [kg/kmol]
rCaO=3320; %[kg/m^3] densità CaO [Bhatia, Perlmutter - 1983]
ks=5.95*10^-10; %m^4/s*mol costante cinetica [Bhatia, Perlmutter - 1983]
S0=2*10^7; %m^2/m^3
e0=0.5; %porosità CaO [Bhatia, Perlmutter - 1983]
Xr=0.075; %conversione massima residua [Grasa, Abanades - 2006]
k=0.52; %costante di deattivazione [Grasa, Abanades - 2006]
b=6.62; %m^-1 costante sperimentale dell'andamento dell'efficienza nel
freeboard, [Kunii, Levenspiel - 1990, 1997]
eps_mf=0.5;% frazione di solidi di minima fluidizzazione[Romano M.C.; PhD Thesis]
rCaSO4=2964; %[kg/m^3] Gangolli S."The dictionary of substances and their
effects", royal society of chemistry, p.71
Mmol_CaSO4=136;%massa molare CaSO4 [kg/kmol]
rcen=2863; %[kg/m^3] 2/3SiO2, 1/3Al2O3
Mmol_cen=69.61; %2/3SiO2, 1/3Al2O3
Mmol_S=32.06;%massa molare zolfo [kg/kmol]
DHr=-178; %[kJ/mole] entalpia di reazione [Blamey-Anthony, 2010]
Tp=723.15;%[K]temperatura di parete
h=50*10^-9;%[m]spessore strato CaCO3[Grasa, Abanades -2008]
ecen=0.8;% emissività ceneri[Rego-Barcena S., Saari R., Mani R., El-Batroukh S.,
Thomson M.J, 2007]
eg=0.843;% emissività gas [Guglielmini e Pisoni: " Elementi di trasmissione del
calore"; Y.A. Cengel: "Termodinamica e trasmissione del calore"]
eCa=0.9;%emissività solidi a base di calcio [http://www.coleparmer.com]
ew=0.8;%emissività parete,acciaio inox ossidato[Y.A. Cengel: "Termodinamica e
trasmissione del calore"]
Ce=0.95; %Handbook of fluidization
kg=0.0606;%[W/(m*K)]conduttività termica gas [Guglielmini e Pisoni: " Elementi
di trasmissione del calore"; Y.A. Cengel: "Termodinamica e trasmissione del
calore"]
kCaO=8.43;%[W/(m*K)]conduttività termica CaO non poroso
[http://www.kayelaby.npl.co.uk/]
kCaCO3=1.7;%[W/(m*K)]conduttività termica CaCO3 [http://www.kayelaby.npl.co.uk/]
kCaSO4=0.16;%[W/(m*K)]conduttività termica CaSO4 [Y.A. Cengel: "Termodinamica e
trasmissione del calore"]
kcen=6.13;%[W/(m*K)]conduttività termica ceneri [http://www.kayelaby.npl.co.uk/]
[http://www.kayelaby.npl.co.uk/; Kunii,Levenspiel-1991]
CpCaO=911;% sito internet "www.grc.nasa.gov"[J/(kg*K)]
CpCaCO3=1220;%[J/(kg*K)] "www.grc.nasa.gov"[J/(kg*K)]
CpCaSO4=1140;%[J/(kg*K)] "www.grc.nasa.gov"[J/(kg*K)]
Cpcen=1160;%[J/(kg*K)] "www.grc.nasa.gov"[J/(kg*K)]
Cpg=1200;%[J/(kg*K)]calore specifico gas [Guglielmini e Pisoni: " Elementi di
trasmissione del calore"; Y.A. Cengel: "Termodinamica e trasmissione del calore"]
Pr=0.74;% numero di Prandtl[Guglielmini e Pisoni: " Elementi di trasmissione del
calore"; Y.A. Cengel: "Termodinamica e trasmissione del calore"]
eps_e=0.01;%eps_e di primo tentativo, per non mandare in crisi ciclo while di
verifica

```

```

%---Valori di default delle grandezze da inserire---
Qgas_def=700;
xCO2in_def=0.14;
dp_def=200;
Ws_def=400000;
u0_def=5;
Ht_def=40;
Kcw_def=10;
F0CO2_def=0.01;
FRCO2_def=10;
FSCO2_def=0;
FcCO2_def=0;

controllo=1;

while controllo==1 %Ciclo while: in caso di input non compatibili con fast
fluidization, ricomincia.
controllo=0;
contr1=1;
contr2=1;
contr3=1;
contr4=1;
prompt = {sprintf('Portata gas [m^3/s]'),...
          sprintf('Frazione molare CO2'),...
          sprintf('Diametro particelle [micron]'),...
          sprintf('Inventario solidi [kg]'),...
          sprintf('Velocità gas [m/s]'),...
          sprintf('Altezza reattore [m]'),...
          sprintf('Coefficiente di interscambio gas tra core e pareti [ 5-20
(m^3gas,transf/s)/m^3tot,core]'),...
          sprintf('Rapporto tra FS e FCO2'),...
          sprintf('Rapporto tra Fc e FCO2'),...
          sprintf('Rapporto F0/FCO2'),...
          sprintf('Rapporto FR/FCO2')};
default={num2str(Qgas_def),...
         num2str(xCO2in_def),...
         num2str(dp_def),...
         num2str(Ws_def),...
         num2str(u0_def),...
         num2str(Ht_def),...
         num2str(Kcw_def),...
         num2str(FSCO2_def),...
         num2str(FcCO2_def),...
         num2str(F0CO2_def),...
         num2str(FRCO2_def)};

tmp=inputdlg(prompt,'DATI DI INPUT',1,default);
if size(tmp)==0
    clear
    return
end
Qgas=str2num(char(tmp(1)));
xCO2in=str2num(char(tmp(2)));
dp=str2num(char(tmp(3)));
Ws=str2num(char(tmp(4))); %Solidi totali (ceneri e CaSO4 inclusi)
u0=str2num(char(tmp(5)));
Ht=str2num(char(tmp(6)));
Kcw=str2num(char(tmp(7)));
FSCO2=str2num(char(tmp(8)));
FcCO2=str2num(char(tmp(9)));
F0CO2=str2num(char(tmp(10)));
FRCO2=str2num(char(tmp(11)));

```

```

%---Calcolo concentrazione CO2 e portata gas con cattura massima---
xCO2eq=1.826*10^7*exp(-19680/T)*10^5/p; %Frazione molare CO2 di equilibrio [Hu,
Scaroni - 1996]
rgas=p*Mmol_gas/(8314.5*T); %Densità gas all'ingresso, [kg/m^3]
Mgas=Qgas*rgas/Mmol_gas*1000; %Portata molare gas in ingresso [mol/s]
Mgas_out_eq=(Mgas/1000-(xCO2in*Qgas*rgas/Mmol_gas-xCO2eq*(Mgas-xCO2in*Mgas)/(1-
xCO2eq)/1000))*1000; %Portata molare gas in uscita con cattura massima [mol/s]
Mmol_gas_out_eq=(Mmol_gas-44*xCO2in)/(1-xCO2in)*(1-xCO2eq)+44*xCO2eq; %Massa
molare gas in uscita con cattura massima [kg/kmole]
rgas_out_eq=p*Mmol_gas_out_eq/(8314.5*T); %Densità gas in uscita con cattura
massima [kg/m^3]
Qgas_out_eq=Mgas_out_eq*Mmol_gas_out_eq/rgas_out_eq/1000; %Portata gas in uscita
con cattura massima [m^3/s]
CO2eq=xCO2eq*Mgas_out_eq/Qgas_out_eq; %Concentrazione CO2 all'equilibrio
[mol/m^3]
Qgas_m=(Qgas+Qgas_out_eq)/2;% portata media di primo tentativo
Al=Qgas_m/u0; %sezione media reattore di primo tentativo[m^2]
dA=1;
rgas_m=(rgas+rgas_out_eq)/2;% densità media dei gas di primo tentativo
drst=100;

%---Flussi di solidi---
FCO2=xCO2in*Mgas; %flusso di CO2 all'ingresso [mol/s]
F0=FCO2*F0CO2; %flusso di nuovo sorbente [mol/s]
FR=FCO2*FRCO2; %flusso di CaO proveniente dal calcinatore (senza CaSO4)[mol/s]

CO2in=xCO2in*Mgas/Qgas; %concentrazione CO2 in ingresso, mol/m^3
Vm_CaCO3=Mmol_CaCO3/rCaCO3;% volume molare CaSO4 [m^3/kmole]

FS=FCO2*FSCO2;% portata di ossidi di zolfo [mol/s]
xCaSO4_1=FS/FR;% conversione a CaSO4 durante un ciclo
Fc=FCO2*FcCO2;% portata di ossidi di zolfo [mol/s]

xCaSO4=0;
xcen=0;

Fsp=F0+FS+Fc;% portata molare di spurgo

xCaSO4=FS/Fsp;%frazione CaSO4 nel reattore
xcen=Fc/Fsp;%frazione ceneri nel reattore

%Calcolo coefficienti curva di decadimento prestazioni
if xCaSO4_1<0.01
    k=-0.56*(xCaSO4_1*100)^2+1.24*(xCaSO4_1*100)+0.52;
    Xr=0.03*(xCaSO4_1*100)^2-0.065*(xCaSO4_1*100)+0.075;
else
    k=1.2;
    Xr=0.04;
end

FRst=FR/(1-xCaSO4-xcen);%portata molare totale di solidi circolanti
FCaSO4=xCaSO4*FRst;% portata molare circolante di CaSO4
Fcen=xcen*FRst;% portata molare circolante di ceneri

%---Calcolo grandezze di primo tentativo---
Xave=0.15; %Si suppone 15% CaCO3 e 85% CaO come primo tentativo
Mmol_sa=((1-Xave)*Mmol_CaO+Xave*Mmol_CaCO3); %massa molare solidi reattivi
(CaO+CaCO3)
rsa=Mmol_sa/(Mmol_CaCO3*Xave/rCaCO3+Mmol_CaO*(1-Xave)/(rCaO*e0)); %densità
solidi reattivi (CaO+CaCO3) [kg/m3]
Mmol_st=Mmol_sa*(1-xCaSO4-xcen)+xCaSO4*Mmol_CaSO4+xcen*Mmol_cen;% massa molare
solidi totali

```



```

rst1=Mmol_st/(Mmol_sa*(1-xCaSO4-
xcen)/rsa+Mmol_CaSO4*xCaSO4/rCaSO4+Mmol_cen*xcen/rcen);%densità solidi totali
[kg/m3]

while (dA>0.01|drst>1)&controllo==0

A=A1;
rst=rst1;

%---Calcolo distribuzione di solidi e controlli---

Ar=(dp*10^-6)^3*rgas_m*(rst-rgas_m)*9.81/mu^2;% numero di Archimede
dp_x=Ar^(1/3);%diametro adimensionale
dp_xAB=101*(rgas_m/(rst-rgas_m))^0.425;% diametro adimensionale discriminante
particella Geldart A e B [Kunii, Levenspiel - 1991]
dp_xA=1.1;% diametro adimensionale discriminante particella Geldart CA e A
[Kunii, Levenspiel - 1991]
coef=2+((dp_xAB-dp_xA)/3)*(dp_x-dp_xA); %da interpolazione grafico p.89 cap 3
kunii-levenspiel 1991+dati da Kunii-Levenspiel 1996
a=coef/u0; %Da Kunii, Levenspiel-1991-1997
eps_d=(0.24614/(u0+0.6270))+0.10669; %grado di pieno zona densa: fitting curva
fig.8b, p 200, Kunii, Levenspiel - 1991
if ((eps_d>0.22)|(eps_d<0.06))&contr1==1 % Limite da Kunii, Levenspiel - 1991-
1997
    quest = ['epsilon_sd non rispetta le condizioni di fast fluidization (0.06-
0.22): eps_d = ', num2str(eps_d) 'Si vuole proseguire comunque?'];
    button = questdlg(quest,'ATTENZIONE','sì','no','no');
    if button == 'no'
        controllo = 1;
    else
        contr1=0;
    end
end

%Calcolo distribuzione orizzontale solidi nella zona densa
eps_c=eps_ast; %frazione volumetrica solidi nel core [Kunii, Levenspiel - 2000]
eps_w=eps_mf;% frazione volumetrica solidi nel core [Kunii, Levenspiel - 1997]
delta=(eps_d-eps_w)/(eps_c-eps_w);%frazione volumetrica del core
gammac=eps_c*delta; %volume solidi nel core/volume totale zona densa
gammaw=eps_w*(1-delta); %volume solidi nel wall/volume zona densa

%Controllo :particelle almeno geldart almeno CA
dp_xmin=0.68;% diametro adimensionale discriminante particella Geldart C e CA
[Kunii, Levenspiel - 1991]
dpmin=(mu^2/((dp*10^-6)^3*rgas_m*(rst-rgas_m)*9.81))^3;diametro discriminante
particella Geldart C e CA
if dp<dpmin
    message = ['Dimensione particelle troppo bassa'];
    tmp=msgbox(message,'ATTENZIONE!','error');
    uiwait(tmp);
    controllo=1;
end

%Controllo fast fluidization [Kunii, Levenspiel - 1991,1997]
ut_x=1/(18/dp_x^2+0.591/dp_x^0.5);%velocità di trascinamento adimensionale
ut=ut_x*((mu*(rst-rgas_m)*9.81)/rgas_m^2)^(1/3);%velocità di trascinamento
u_x=u0*(rgas_m^2/(mu*(rst-rgas_m)*9.81))^(1/3); %velocità adimensionale
lim1=10^(0.3217*(log10(dp_x))+0.7703);%limite superiore di Fast Fluidization da
grafico di Grace [Grace 1986]
lim2=10^(0.4563*(log10(dp_x))+0.0928);%limite inferiore di Fast Fluidization da
grafico di Grace [Grace 1986]
if (dp_x<0.55|dp_x>13.8|u_x<lim2|u_x>lim1)&contr2==1 %controllo di Fast
Fluidization da da grafico di Grace [Grace 1986]

```

```

    quest = ['Condizioni di Fast Fluidization non rispettate, si vuole
proseguire comunque?'];
    button = questdlg(quest, 'ATTENZIONE', 'sì', 'no', 'no');
    if button == 'no'
        controllo = 1;
    else
        contr2=0;
    end
end

%calcolo Hl e Gs
Int=[eps_ast+eps,eps_d];
y1=DHt(Int(1),Ht);
y2=DHt(Int(2),Ht);
if y1*y2>0
    controllo=1;
    message = ['Altezza del reattore non compatibile con inventario solidi'];
    tmp=msgbox(message, 'ERRORE', 'error');
    uiwait(tmp);
end

if controllo==0
    [eps_e,fval,exitflag] = fzero(@(eps_e) DHt(eps_e,Ht),Int); %Ricerca grado di
pieno all'uscita eps_e e quindi Hd e Hl, dati eps_d e Ws

    Hl=Ht-Hd;

    if Hd<0
        controllo=1;
        message = ['Altezza zona densa <0, quantità di solidi assegnata non
compatibile con fast fluidization'];
        tmp=msgbox(message, 'ATTENZIONE', 'error');
        uiwait(tmp);
    end

    if (eps_e>0.1)&contr3==1
        quest = ['ATTENZIONE: la frazione di solidi in uscita dal carbonatore è
molto alta: ' num2str(eps_e) ' > 0.1. Si vuole proseguire comunque?'];
        button = questdlg(quest, 'ATTENZIONE', 'sì', 'no', 'no');
        if button == 'no'
            controllo = 1;
        else
            contr3=0;
        end
    end
end
end

%--- Calcolo reazioni chimiche---

% Calcolo con popolazione solidi non uniforme e tempo di residenza differenziato

if controllo==0
%Controllo: concentrazione CO2 media equivalente di primo tentativo dev'essere
minore di quella in ingresso
Dcatt_max=-1;
CO2me_max=CO2in;
while Dcatt_max<0
    Dcatt_max=Deltacattura(CO2me_max);
    if (Dcatt_max<0)&contr4==1
        CO2me_max=CO2me_max*10;
    end
end
end

```

```

        quest = ['Concentrazione di CO2 media equivalente massima maggiore del
valore in ingresso, si vuole proseguire comunque?'];
        button = questdlg(quest, 'ATTENZIONE', 'sì', 'no', 'no');
        if button == 'no'
            controllo = 1;
        else
            contr4=0;
        end
    end
end
%Calcolo efficienza tramite funzione Deltacattura
Int=[CO2eq+eps CO2me_max];
[CO2me,fval,exitflag] = fzero(@(CO2me) Deltacattura(CO2me),Int);

Ec=CO2catt/(Qgas*CO2in);%efficienza di cattura
Qgas_m=(Qgas+Qgas_out)/2;% portata media dei gas [m3/s]
rgas_m=(rgas+rgas_out)/2;% densità media dei gas [kg/m3]
u_out=Qgas_out/A;%velocità superficiale gas in uscita dal reattore [m/s]
Gs=rst*(u_out-ut)*eps_e;%portata massica specifica di solidi [kg/(m2*s)]
GRsol=G*s*A;%portata massica totale di solidi [kg/s]
GRout=FR/1000*(Xmedia*Mmol_CaCO3+(1-
Xmedia)*Mmol_CaO)+FCaSO4/1000*Mmol_CaSO4+Fcen/1000*Mmol_cen; % Portata massica
solidi mandati al calcinatore [kg/s]

Srig=GRout/GRsol*100;% percentuale di solidi rigenerati

drst=abs(rst-rst1);
rst1=rst;
Al=Qgas_m/u0;
dA=abs(A-Al);
Qt=CO2catt*(-DHr)/1000;% calore di reazione [MW]
rst;

end

end%(riferito al secondo while)

end %(riferito al while iniziale)

%---Grandezze utili a calcoli di scambio termico---

xmass=Xave*Mmol_CaCO3/Mmol_sa;%conversione in termini di frazione massica
xmCaSO4=xCaSO4*Mmol_CaSO4/Mmol_st;%frazione massica di CaSO4
xmcen=xcen*Mmol_cen/Mmol_st;%frazione massica di ceneri
Cpsa=CpCaO*(1-xmass)+CpCaCO3*xmass;% calore specifico solidi attivi [kj/(kg*K)]
Cps=Cpsa*(1-xmCaSO4-xmcen)+CpCaSO4*xmCaSO4+Cpcen*xmcen;% calore specifico solidi
totali [kj/(kg*K)]
ksa=Mmol_sa/(Mmol_CaCO3*Xave/kCaCO3+Mmol_CaO*(1-Xave)/(kCaO*e0));%conduttività
solidi attivi [W/(m*K)]
ks=Mmol_st/(Mmol_sa*(1-xCaSO4-
xcen)/ksa+Mmol_CaSO4*xCaSO4/kCaSO4+Mmol_cen*xcen/kcen);%conduttività solidi
totali [W/(m*K)]
es=Mmol_st/(Mmol_sa*(1-xCaSO4-
xcen)/eCa+Mmol_CaSO4*xCaSO4/eCa+Mmol_cen*xcen/ecen);% emissività solidi totali

%---Scambio termico---
eps_m=(eps_d*Hd+(eps_ast+(eps_d-eps_e)/(a*Hl))*Hl)/Ht;%frazione di solidi media
nel letto
r_sm=rst*eps_m;% densità media del letto [kg/m3]
D=(4*A/3.141592654)^0.5;% diametro reattore
Sup=3.141592654*D*Ht;% superficie laterale reattore [m2]
%modo 1-coefficiente di scambio globale del letto

```

```

ht1=5*(r_sm)^0.391*T^0.408;% coefficiente di scambio totale-modo 1 [W/(m2*K)]
Qt1=ht1*Sup*(T-Tp)/1000000;%[MW]
%modo 2-coefficienti di scambio convettivo e radiativo globali del letto
hc=2.87*(r_sm)^0.9;% coefficiente convettivo-modo 2 [W/(m2*K)]
eb=1-exp(-Ce*eps_m*es*D/(dp/10^6)); % emissività letto
hrad=((5.67*(10)^(-8))*((T)^4-(Tp)^4)/(((1/eb)+(1/ew)-1)*(T-Tp));% coefficiente
radiativo [W/(m2*K)]
ht2=hc+hrad;% coefficiente di scambio totale-modo 2 [W/(m2*K)]
Qt2=ht2*Sup*(T-Tp)/1000000;%[MW]
%modi 3 e 4-coefficienti convettivi separati per zona densa e diluita e
coefficiente radiativo globale
kct=kg*(1+eps_mf*(1-kg/ksol)/((kg/ksol)+0.28*(1-
eps_mf)^(0.63*(kg/ksol)^0.18))));%conduttività dei clusters [W/(m*K)]
rcp=rst*Cps*eps_mf;% capacità termica specifica dei clusters [kj/(m3*K)]
uct=0.75*(rst*9.81*dp/(rgas_m*1000000));% velocità dei clusters [m/s]
Lct=0.0178*(r_sm)^0.596;% lunghezza di scorrimento dei clusters [m]
tauct=Lct/uct;%tempo di permanenza del clusters sulla parete [s]
hct=(4*kct*rcp/(3.141592654*tauct))^0.5;% coefficiente di scambio clusters
[W/(m2*K)]
del=0.0282*eps_d^(-0.59);%spessore strato di gas tra clusters e parete [m]
hw=kg/(del*dp/1000000);%coefficiente di scambio dovuto allo strato di gas
[W/(m2*K)]
hcd=(1/hct+1/hw)^-1;% coefficiente di scambio zona densa [W/(m2*K)]
hcl=(kg/(dp/1000000))*(Cps/Cpg)*(r_sm/rst)^0.3*(ut^2/(9.81*dp/1000000))^0.21*Pr;%
coefficiente di scambio zona diluita-modo 3 [W/(m2*K)]
Re=rgas_m*u0*D/mu;%numero di Reynolds
hclb=1.1*0.023*(T/Tp)^0.5*(1+1.4*(D/Ht))*Re^0.8*Pr^0.4*kg/D;% coefficiente di
scambio zona diluita-modo 4 [W/(m2*K)]
hc3=(Hd*hcd+Hl*hcl)/Ht;%coefficiente convettivo-modo 3 [W/(m2*K)]
ht3=hc3+hrad;% coefficiente di scambio totale-modo 3 [W/(m2*K)]
Qt3=ht3*Sup*(T-Tp)/1000000;%[MW]
hc4=(Hd*hcd+Hl*hclb)/Ht;%coefficiente convettivo-modo 4 [W/(m2*K)]
ht4=hc4+hrad;% coefficiente di scambio totale-modo 4 [W/(m2*K)]
Qt4=ht4*Sup*(T-Tp)/1000000;%[MW]
%Rapporti tra calori smaltibili e calore di reazione
Qspec1=Qt1/Qt
Qspec2=Qt2/Qt
Qspec3=Qt3/Qt
Qspec4=Qt4/Qt

%---Mappa fluidizzazione-Grafico di Grace [Grace 1986]---
dpx=int32((log10(dp_x)-log10(0.5))*320/(-log10(0.5)+log10(306)));
ux=int32(537-(log10(ux)-log10(10^-3))*537/(-log10(0.0009)+log10(53.1)));
figure
subplot(1,2,1);
Imm=imread('geldarrozzo.jpg'); %"Geldarrozzo" è il nome dell'immagine
rappresentante il grafico"
for i=(dpx-2):1:(dpx+2)
    for j=(ux-2):1:(ux+2)
        Imm(j,i)=1;
    end
end
image(Imm)
axis off

%---Grafico concentrazione solidi---
figure
if Hl<Ht
    z=0:0.01:Hl;
    eps_s=eps_ast+(eps_d-eps_ast).*exp(-a*z);
    subplot(1,2,1);plot(eps_s,z+Hd,'red')
    axis([0 0.25 0 Ht]);
    xlabel('epsilon_s');
    ylabel('z, m');
end

```

```

    hold on
    z=-H1:0.01:Hd;
    subplot(1,2,1);plot(eps_d,z,'red')
end

%---Grafico rimozione CO2---
Nd=100;
Dz=Hd/Nd;
z=0:Dz:Hd;
Kff=csi*gammac*Krave+1/(1/(delta*Kcw)+1/(csi*gammaw*Krave)); % [s^-1]
CO2d=CO2eq+(CO2in-CO2eq)*exp(-Kff*z/u0); % [mol/m^3]
etad=(gammac+1/(csi*Krave/(delta*Kcw)+1/gammaw))/eps_d;
xCO2d=CO2d*8314*T/1000/p;% frazione molare di CO2 in uscita dalla zona densa
Mgas_d=(Mgas/1000-(xCO2in*Qgas*rgas/Mmol_gas-xCO2d*(Mgas-xCO2in*Mgas)./(1-xCO2d)/1000))*1000; %Portata molare gas in uscita [mol/s]
Mmol_gas_d=(Mmol_gas-44*xCO2in)/(1-xCO2in)*(1-xCO2d)+44*xCO2d; %Massa molare gas in uscita [kg/kmole]
rgas_d=p*Mmol_gas_d/(8314.5*T); % Densità gas in uscita dalla zona densa[kg/m^3]
Qgas_d=Mgas_d.*Mmol_gas_d./rgas_d/1000; % Portata gas in uscita dalla zona densa[m^3/s]
CO2cattd=Qgas*CO2in-Qgas_d.*CO2d; % [mol/s]
subplot(1,2,2);
%plot(CO2cattd/Qgas/CO2in,z)
plot(CO2d,z)
axis([0 CO2in+0.1*CO2in 0 Ht]);
xlabel('CO2, mol/m^3');
ylabel('z, m');
hold on

N1=100;
Dz=H1/N1;
z=0:Dz:H1;
CO2f=CO2eq+(CO2sd-CO2eq)*exp(csi*(-Krave*eps_ast/u0*(z-(1-etad)/b*(1-exp(-b*z)))-Krave*(eps_d-eps_ast)/u0*((1-exp(-a*z))/a-(1-etad)/(a+b)*(1-exp(-z*(a+b)))))); % [mol/m^3]
xCO2f=CO2f*8314*T/1000/p;% frazione molare di CO2 in uscita dalla zona diluita
Mgas_f=(Mgas/1000-(xCO2in*Qgas*rgas/Mmol_gas-xCO2f*(Mgas-xCO2in*Mgas)./(1-xCO2f)/1000))*1000; %Portata molare gas in uscita [mol/s]
Mmol_gas_f=(Mmol_gas-44*xCO2in)/(1-xCO2in)*(1-xCO2f)+44*xCO2f; %Massa molare gas in uscita [kg/kmole]
rgas_f=p*Mmol_gas_f/(8314.5*T); % Densità gas in uscita [kg/m^3]
Qgas_f=Mgas_f.*Mmol_gas_f./rgas_f/1000; % Portata gas in uscita [m^3/s]
CO2cattf=Qgas*CO2in-Qgas_f.*CO2f; % [mol/s]
%plot(CO2cattf/Qgas/CO2in,z+Hd)
plot(CO2f,z+Hd)
plot([CO2eq CO2eq],[0 z(end)+Hd], '--')
annotation(...
    'textbox',...
    'Position',[0.7, 0.7, 0.2, 0.2],...
    'FitHeightToText','on',...
    'FontSize',7,...
    'String',{'Ws = ' num2str(Ws) ' kg'},['u0 = ' num2str(u0) ' m/s'],['F0/FCO2 = ' num2str(F0CO2)],['FR/FCO2 = ' num2str(FRCO2)],['Srig = ' num2str(Srig, 2) '%'],['Gs = ' num2str(Gs, 3) ' kg/(m^2*s)']});

%---Grafico caduta di pressione---
figure
if H1<Ht
    z=0:0.01:H1;
    l=0;
    j=0;
    DP2=eps_d*Hd*rst*9.81/100000;
    z(end);
    while l<z(end)

```

```

j=j+1;
if l>0
eps_si(j)=eps_ast+(eps_d-eps_ast)/(a*z(j)).*(1-exp(-a*z(j)));
else
eps_si(j)=0;
end
DP(j)=eps_si(j)*z(j)*rst*9.81/100000+DP2;
l=z(j);
end
size(z);
size(DP);
subplot(1,1,1);plot(z+Hd,DP,'green')
axis([0 Ht 0 1]);
xlabel('z');
ylabel('DP');
hold on
z=-Hl:0.01:Hd;
DP1=eps_d*z*rst*9.81/100000;
subplot(1,1,1);plot(z,DP1,'green')
end

%-----
function Ht = DistSol(eps_e)
%---Calcolo altezza reattore per gradi di pieno assegnati---
global Ws u0 a A rst eps_ast eps_d Hd Hl
Hl=(log((eps_e-eps_ast)/(eps_d-eps_ast)))/(-a);%altezza zona diluita [m]
Hd=(Ws/(A*rst)-(eps_ast*Hl-((eps_d-eps_ast)*exp(-a*Hl))/a+(eps_d-eps_ast)/a))/eps_d;% altezza zona densa [m]
Ht=Hl+Hd;% altezza totale [m]

%-----
function DHT = DHT(eps_e,Ht)
global Ws u0 a A rst eps_ast eps_d Hd Hl
Htx=DistSol(eps_e);
DHT=Ht-Htx;

%-----
function Dcatt = Deltacattura(CO2me)
%--- Assegnata una concentrazione media di CO2, calcola la conversione
del CaO, la cinetica media di reazione e la differenza di cattura prevista
tra modello K-L e conversione media CaO moltiplicata per FR ----
global Ws u0 a b A rst rsa eps_ast eps_d eps_c Hd Hl Vm_CaCO3 h
global X Xave k Xr kx ks S0 e0 kravex rCaO rCaCO3 Mmol_CaO Kg dp Kff CO2sd CO2eq
CO2in CO2out delta CO2f FCO2 CO2ex FCO2ex Mgas xCO2in Mmol_CaCO3 Mmol_s csi
global Xmaxave CO2eq tau FR F0 FRst Qgas_out tlim Xt Qgas gammac gammaw Kcw
Qgas_out c2 Dcatt CO2catt CO2catt2 Xmedia num Mmol_sa Mmol_st
global Krave delta Kff etad fa Mgas Mmol_gas rgas p T eps_mf rCaSO4 Mmol_CaSO4
xCaSO4 Mmol_cen xcen Fcen FCaSO4 tlim rcen Xav etaca rgas_out

%Calcolo reattività media
num=Ws/Mmol_st*(1-xCaSO4-xcen)*1000;%moli calcio reattivo (CaO+CaCO3) nel
carbonatore
tau=num/FR;%tempo residenza medio calcio reattivo (CaO+CaCO3)
SrN=0;%inizializzazione
rNpre=F0/FR;
Xmaxave=0;
Xmedia=0;
kravex=0;%costante cinetica media [(m3gas/s)/molCO2]
N=0;%numero di cicli
SrNtop=0.99;
while (SrN<SrNtop)
    N=N+1;

```

```

XN=1/(1/(1-Xr)+N*k)+Xr;%conversione massima
kx=ks*(Vm_CaCO3*rCaO*XN)/(Mmol_CaO*h);%costante cinetica intrinseca
[m3gas/(molCO2*s)]
c2=kx*(CO2me-CO2eq)/3;
tlimN=3*(1-(1-XN)^(1/3))/(kx*(CO2me-CO2eq));%tempo limite [s]
krN=exp(-tlimN/tau)*(-kx-kx*c2^2*tlimN^2+2*kx*c2*tlimN-
2*kx*tau*c2^2*tlimN+2*c2^2*kx*tau-2*c2^2*tau^2*kx)+kx-
2*c2^2*kx*tau+2*c2^2*kx*tau^2;%costante cinetica [m3gas/(molCO2*s)]
XmediaN=exp(-tlimN/tau)*(-c2^3*tlimN^3+3*c2^2*tlimN^2-3*c2*tlimN-
3*tau*c2^3*tlimN^2+6*tau*c2^2*tlimN-3*tau*c2-tau^2*6*c2^3*tlimN+tau^2*6*c2^2-
tau^3*6*c2^3+XN)+3*tau*c2-6*tau^2*c2^2+6*tau^3*c2^3;%conversione
[m3gas/(molCO2*s)]
rN=rNpre*FR/(F0+FR);
rNpre=rN;
SrN=SrN+rN;
Xmaxave=Xmaxave+rN*XN;
Xmedia=Xmedia+rN*XmediaN;
kravex=kravex+rN*krN;
end
Xmaxave=Xmaxave+(1-SrN)*(XN+Xr)/2;% conversione massima media del letto
Xmedia=Xmedia+(1-SrN)*XmediaN;%conversione media del letto
kravex=kravex+(1-SrN)*krN;%costante cinetica media del letto [m3gas/(molCO2*s)]
%Calcolo cattura e grandezze utili varie
Xave=Xmedia;
Mmol_sa=((1-Xave)*Mmol_CaO+Xave*Mmol_CaCO3); %massa molare solidi reattivi
(CaO+CaCO3)
rsa=Mmol_sa/(Mmol_CaCO3*Xave/rCaCO3+Mmol_CaO*(1-Xave)/(rCaO*e0)); %densità
solidi reattivi (CaO+CaCO3) [kg/m3]
Mmol_st=Mmol_sa*(1-xCaSO4-xcen)+xCaSO4*Mmol_CaSO4+xcen*Mmol_cen;%massa molare
solidi totali
rst=Mmol_st/(Mmol_sa*(1-xCaSO4-
xcen)/rsa+Mmol_CaSO4*xCaSO4/rCaSO4+Mmol_cen*xcen/rcen); %densità solidi totali
[kg/m3]
csi=(FR*Mmol_sa/rsa)/(FRst*Mmol_st/rst); %frazione volumetrica solidi attivi in
solidi totali
Krave=kravex*rsa/(Mmol_sa/1000); %costante di reazione equivalente
[(m3gas/(m3sa*s)]
CO2catt=CO2catturaKL; %chiama funzione di calcolo portata CO2 catturata da
modello K-L
CO2catt2=Xmedia*FR;
Dcatt=CO2catt2-CO2catt;

%-----
function CO2cattKL = CO2catturaKL
%---Calcolo CO2 catturata nel carbonatore dal modello K-L, data la costante
cinetica equivalente Krave---
global Krave delta CO2eq CO2in CO2out Hd u0 Hl a b Kff etad CO2sd eps_d eps_c
gammac gammaw Kcw eps_ast
global Mgas T p xCO2in Mmol_gas Qgas rgas Qgas_out csi rgas_out
%Conversione zona densa
%Modello Kunii-Levenspiel 1997-2000
Kff=csi*gammac*Krave+((delta*Kcw)^-1+(csi*gammaw*Krave)^-1)^-1; % [s^-1]
CO2sd=CO2eq+(CO2in-CO2eq)*exp(-Kff*Hd/u0); % [mol/m^3]
%-- efficienza zona densa rispetto a plug flow --
etad=((gammac+(csi*Krave*(delta*Kcw)^-1+gammaw^-1)^-1)/eps_d;

%Conversione zona diluita
%Kunii-Levenspiel 1997
CO2f=CO2eq+(CO2sd-CO2eq)*exp(-csi*Krave/u0*(eps_ast*(Hl-(1-etad)/b*(1-exp(-
b*Hl)))+(eps_d-eps_ast)*((1-exp(-a*Hl))/a-(1-etad)/(a+b)*(1-exp(-Hl*(a+b))))));

%CO2 catturata
CO2out=CO2f;
xCO2out=CO2out*8314*T/1000/p; % Frazione molare CO2 in uscita

```

```
Mgas_out=(Mgas/1000-(xCO2in*Qgas*rgas/Mmol_gas-xCO2out*(Mgas-xCO2in*Mgas)/(1-xCO2out)/1000))*1000;% Portata molare gas in uscita [mol/s]
Mmol_gas_out=(Mmol_gas-44*xCO2in)/(1-xCO2in)*(1-xCO2out)+44*xCO2out;% Massa
molare gas in uscita [kg/kmole]
rgas_out=p*Mmol_gas_out/(8314.5*T); % Densità gas in uscita [kg/m^3]
Qgas_out=Mgas_out*Mmol_gas_out/rgas_out/1000; % Portata gas in uscita [m^3/s]

CO2cattKL=Qgas*CO2in-Qgas_out*CO2out; % mol/s
```



## Appendice 2: Implementazione modello di Alonso

```
fa=0.0001;
rogas=rgas_m*1000;
Save=(Vm_CaCO3*rCaO*Xmaxave)/(Mmol_CaO*h);
fe=xCO2eq;
CO2catteq=Qgas*CO2in-Qgas_out_eq*CO2eq;
Eq=CO2catteq/(Qgas*CO2in)
ksb=5.95*10^-10;
xCO2out=CO2out*8314*T/1000/p;
Mgas_out=(Mgas/1000-(xCO2in*Qgas*rgas/Mmol_gas-xCO2out*(Mgas-xCO2in*Mgas)/(1-xCO2out)/1000))*1000;
Mmol_gas_out=(Mmol_gas-44*xCO2in)/(1-xCO2in)*(1-xCO2out)+44*xCO2out;
Mmol_gas_m=(Mmol_gas+Mmol_gas_out)/2;
f0=xCO2in;
funz2=1;
while funz2>0
Eff2=FRCO2*Xmaxave*(fa/(log(1/(1-fa))));
if Eff2<Eq
funz2=FCO2*Mmol_CaO/(Ws*ksb*Save*(1/Mmol_gas_m)*rogas*fa*1000)*(-f0/(f0*fe-f0)*Eff2+(f0*(f0-1)/((f0*fe-f0)^2))*log((f0-fe+(f0*fe-f0)*Eff2)/(f0-fe))-1;
fa=fa+0.00001;
else
while Eff2>Eq
Eff2=FRCO2*Xmaxave*(fa/(log(1/(1-fa))));
fa=fa+0.00001;
end
funz2=FCO2*Mmol_CaO/(Ws*ksb*Save*(1/Mmol_gas_m)*rogas*fa*1000)*(-f0/(f0*fe-f0)*Eff2+(f0*(f0-1)/((f0*fe-f0)^2))*log((f0-fe+(f0*fe-f0)*Eff2)/(f0-fe))-1;
fa=fa+0.00001;
end
end
```



# Glossario

## Simboli latini

$a$	costante di decadimento della concentrazione di solidi [ $m^{-1}$ ]
$A$	sezione trasversale reattore [ $m^2$ ]
$A_{g,x}$	area trasversale occupata dai gas nella zona $x$ del reattore [ $m^2$ ]
$Ar$	numero di Archimede [ $adim$ ]
$b$	costante sperimentale dell'andamento del rendimento di contatto nel freeboard [ $6.62 m^{-1}$ ]
$c_{p,g}$	calore specifico dei gas [ $kJ/(kg \cdot K)$ ]
$c_{p,s}$	calore specifico dei solidi [ $kJ/(kg \cdot K)$ ]
$C_{CO_2}$	concentrazione dell'anidride carbonica [ $moli/m^3$ ]
$C_{CO_2}^*$	concentrazione media equivalente di anidride carbonica [ $moli/m_{gas}^3$ ]
$C_{CO_2,eq}$	concentrazione dell'anidride carbonica all'equilibrio [ $moli/m_{gas}^3$ ]
$C_{CO_2,in}$	concentrazione dell'anidride carbonica in ingresso al reattore [ $moli/m_{gas}^3$ ]
$C_{CO_2,out}$	concentrazione dell'anidride carbonica in uscita al reattore [ $moli/m_{gas}^3$ ]
$C_{CO_2,x}$	concentrazione dell'anidride carbonica nella zona $x$ del reattore [ $moli/m^3$ ]
$CO_{2,catt}$	portata molare di anidride carbonica catturata [ $moli/s$ ]
$D$	diametro del reattore [ $m$ ]
$d_p$	dimensione caratteristica della particella [ $m$ ]
$d_p^*$	dimensione caratteristica adimensionale [ $adim$ ]
$\overline{d_p}$	dimensione caratteristica media del letto [ $m$ ]
$e_b$	emissività del letto [ $adim$ ]
$e_s$	emissività dei solidi [ $adim$ ]
$E$	efficienza di cattura [ $adim$ ]
$E_{sp}$	rapporto tra efficienza ed efficienza ottenibile raggiungendo le condizioni di equilibrio [ $adim$ ]
$f_l$	frazione temporale in cui un punto di superficie è in contatto con la fase diluita [ $adim$ ]
$f_t$	frazione di particelle presenti nel carbonatore ad un generico istante $t$ [ $adim$ ]
$F_0$	portata molare di sorbente fresco attivo [ $moli/s$ ]
$F_{0s}$	portata molare di sorbente fresco che andrà a reagire con l'ossido di zolfo formando $CaSO_4$ [ $moli/s$ ]

$F_0$	portata molare totale di sorbente fresco in ingresso [ $moli/s$ ]
$F_C$	portata molare di ceneri in ingresso al sistema [ $moli/s$ ]
$F_{CaSO_4}$	portata molare di $CaSO_4$ circolante nel sistema [ $moli/s$ ]
$F_{cen}$	portata molare di ceneri circolanti nel sistema [ $moli/s$ ]
$F_{CO_2}$	portata molare di anidride carbonica all'ingresso del carbonatore [ $moli/s$ ]
$F_R$	portata molare di sorbente uscente dal carbonatore e rigenerato nel calcinatore prima di essere reimpresso nel carbonatore, ovvero portata molare di solidi attivi che circolano nel sistema [ $moli/s$ ]
$F_{ric}$	portata molare di solidi espulsi dal carbonatore e riciclati alla base dello stesso senza rigenerazione [ $moli/s$ ]
$F_{Rst}$	portata molare totale di solidi circolanti nel sistema [ $moli/s$ ]
$F_S$	portata molare di ossido di zolfo in ingresso al sistema [ $moli/s$ ]
$F_{sp}$	portata molare di spurgo [ $moli/s$ ]
$g$	accelerazione di gravità [ $m/s^2$ ]
$G_S$	portata specifica di solidi nel carbonatore [ $kg/(m^2 \cdot s)$ ]
$G_{se}$	portata specifica di solidi in uscita dal reattore [ $kg/(m^2 \cdot s)$ ]
$G_{sr}$	portata specifica di solidi nel calcinatore [ $kg/(m^2 \cdot s)$ ]
$G_{sx}$	portata specifica di solidi nell'elemento $x$ [ $kg/(m^2 \cdot s)$ ]
$h$	spessore dello strato di $CaCO_3$ che si forma alla fine della fase rapida di reazione [ $50\text{ nm}$ ]
$h_c$	coefficiente di scambio termico convettivo [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]
$h_{cd}$	coefficiente di scambio termico convettivo della zona densa [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]
$h_{cl}$	coefficiente di scambio termico convettivo della zona densa [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]
$h_r$	coefficiente di scambio termico radiativo [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]
$h_t$	coefficiente di scambio termico totale [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]
$h_w$	coefficiente di scambio termico convettivo relativo al film di gas tra clusters e parete [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]
$H_d$	altezza zona densa reattore [ $m$ ]
$H_f$	altezza zona diluita reattore [ $m$ ]
$H_{mf}$	altezza minima di fluidizzazione di un letto di solidi [ $m$ ]
$H_t$	altezza del reattore [ $m$ ]
$H_x$	altezza colonna solidi nell'elemento $x$ [ $m$ ]
$k$	costante di decadimento della conversione massima [ $adim$ ]
$k_{ct}$	conduttività termica dei clusters [ $W/(m \cdot K)$ ]
$k_{cw}$	coefficiente di interscambio tra zona di core e zona di wall [ $m_{g,trasf}^3/(m_{g,core}^3 \cdot s)$ ]
$K_{ff}$	tasso di reazione totale [ $s^{-1}$ ]
$k_g$	conduttività termica dei gas [ $W/(m \cdot K)$ ]

$k_r$	costante cinetica [ $m_{gas}^3 / (mol_{CO_2} \cdot s)$ ]
$k_{ri}$	costante cinetica equivalente [ $m_{gas}^3 / (m_{sa}^3 \cdot s)$ ]
$k_{r,media}$	costante cinetica media del letto [ $m_{gas}^3 / (mol_{CO_2} \cdot s)$ ]
$k_s$	tasso di reazione intrinseco superficiale [ $m^4 / (mole \cdot s)$ ]
$k_{sol}$	conduttività termica dei solidi [ $W / (m \cdot K)$ ]
$K_{cw}$	coefficiente di interscambio globale [ $m_{g,trasf}^3 / (m_{toto,core}^3 \cdot s)$ ]
$L_{ct}$	lunghezza caratteristica di scorrimento dei clusters [ $m$ ]
$MM_{sa}$	massa molecolare dei solidi attivi nel letto [ $kg/kmole$ ]
$n_{sa}$	numero di moli di solido attivo (CaO + CaCO <sub>3</sub> ) nel carbonatore [ $moli$ ]
$n_{sa,calc}$	numero di moli di solido attivo (CaO + CaCO <sub>3</sub> ) nel calcinatore [ $moli$ ]
$n_{CO_2}$	numero di moli di anidride carbonica [ $moli$ ]
$N$	numero di cicli di carbonatazione-calcinazione
$P_{45\mu m}$	frazione massica di particelle con $d_p < 45\mu m$ [ $adim$ ]
$p_{CO_2}$	pressione parziale della CO <sub>2</sub> all'equilibrio [ $bar$ ] o [ $atm$ ]
$P_x$	pressione nel punto $x$ [ $Pa$ ]
$Pr$	numero di Prandtl dei gas [ $adim$ ]
$Q_{gas}$	Portata volumetrica dei gas [ $m^3/s$ ]
$Q_{gas,in}$	Portata volumetrica dei gas in ingresso al reattore [ $m^3/s$ ]
$Q_{gas,out}$	Portata volumetrica dei gas in uscita dal reattore [ $m^3/s$ ]
$Q_{reaz}$	calore liberato dalla reazione di carbonatazione [ $W$ ]
$Q_{sc}$	calore scambiabile tra letto fluidi e pareti laterali nel carbonatore [ $W$ ]
$Q_{spec}$	rappporto tra il calore asportabile per scambio termico ed il calore liberato dalla reazione di carbonatazione [ $adim$ ]
$r_N$	frazione di particelle entranti nel carbonatore che hanno circolato $N$ volte nel sistema
$Re$	numero di Reynolds dei gas [ $adim$ ]
$S$	superficie di contatto specifica del CaO [ $m^2/m^3$ ]
$S_0$	superficie di contatto specifica iniziale del CaO [ $m^2/m^3$ ]
$S_{media}$	superficie specifica attiva media del letto [ $m^2/m^3$ ]
$S_N$	superficie specifica attiva della particella al ciclo $N$ [ $m^2/m^3$ ]
$S_r$	superficie di contatto specifica residua del CaO [ $m^2/m^3$ ]
$S_{rig}$	rappporto tra la portata di solidi rigenerati e portata di solidi totali nel carbonatore [ $adim$ ]
$Sup$	superficie laterale del carbonatore [ $m^2$ ]
$t_{lim}$	tempo limite della fase rapida della reazione [ $s$ ]
$T_b$	temperatura del letto [ $K$ ]
$T_w$	temperatura della parete [ $K$ ]
$u$	velocità dei gas [ $m/s$ ]

$u^*$	velocità dei gas adimensionale [ <i>adim</i> ]
$u_0$	velocità superficiale dei gas nel reattore [ <i>m/s</i> ]
$u_{ct}$	velocità di scorrimento dei clusters [ <i>m/s</i> ]
$u_{mb}$	velocità minima di fluidizzazione bollente [ <i>m/s</i> ]
$u_{mf}$	velocità minima di fluidizzazione [ <i>m/s</i> ]
$u_p$	velocità dei solidi [ <i>m/s</i> ]
$u_s$	velocità relativa gas-solido [ <i>m/s</i> ]
$u_t$	velocità terminale di una particella [ <i>m/s</i> ]
$u_t^*$	velocità terminale adimensionale [ <i>adim</i> ]
$u_x$	velocità dei gas nella zona $x$ del reattore [ <i>m/s</i> ]
$v_{M,CaCO_3}$	volume molare del carbonato di calcio [ $m^3/kmole$ ]
$V_g$	volume occupato dai gas nel reattore [ $m^3$ ]
$V_{g,x}$	volume occupato dai gas nella zona $x$ del reattore [ $m^3$ ]
$V_s$	volume occupato dai solidi nel reattore [ $m^3$ ]
$V_{s,x}$	volume occupato dai solidi nella zona $x$ del reattore [ $m^3$ ]
$V_{tot}$	volume totale del reattore [ $m^3$ ]
$V_{tot,x}$	volume totale della zona $x$ del reattore [ $m^3$ ]
$W$	massa dell'inventario di solidi nel reattore [ <i>kg</i> ]
$W_{tot}$	inventario totale di solidi presente in un sistema a doppio letto fluido [ <i>kg</i> ]
$x_{CO_2,in}$	frazione molare di anidride carbonica nei fumi in ingresso al carbonatore [ <i>adim</i> ]
$X$	conversione istantanea di una particella di CaO [ <i>adim</i> ]
$X_{CaSO_4}$	frazione molare di CaSO <sub>4</sub> nel carbonatore [ <i>adim</i> ]
$X_{CaSO_4,1}$	conversione a CaSO <sub>4</sub> durante una calcinazione [ <i>adim</i> ]
$X_{CaSO_4,N}$	conversione a CaSO <sub>4</sub> durante N calcinazioni [ <i>adim</i> ]
$X_{cen}$	frazione molare di ceneri nel carbonatore [ <i>adim</i> ]
$X_{cen,N}$	frazione molare di ceneri aggiunte durante N calcinazioni [ <i>adim</i> ]
$X_{max,media}$	conversione massima media di un letto di particelle [ <i>adim</i> ]
$X_{media}$	conversione media del letto [ <i>adim</i> ]
$X_N$	conversione massima di una particelle CaO al ciclo N [ <i>adim</i> ]
$X_r$	conversione massima residua del CaO [ <i>adim</i> ]
$z$	coordinata assiale [ <i>m</i> ]

### Simboli greci

$\gamma_{core}$	volume occupato dai solidi nel core fratto il volume totale della zona densa [ $m^3/m^3$ ]
$\gamma_{wall}$	volume occupato dai solidi nel wall fratto il volume totale della zona

	densa [ $m^3/m^3$ ]
$\delta$	frazione del volume del reattore occupata dal core [ $m^3/m^3$ ]
$\delta_w$	spessore del film di gas tra clusters e parete [ $m$ ]
$\Delta H^0$	entalpia di reazione in condizioni standard [ $kJ/mole$ ]
$\Delta P_r$	perdita di carico nel reattore [ $Pa$ ]
$\Delta T$	differenza di temperatura tra letto fluido e pareti laterali nel carbonatore [ $K$ ]
$\varepsilon_b$	frazione volumetrica di solidi media di tutto il letto [ $m^3/m^3$ ]
$\varepsilon_{core}$	frazione volumetrica di solidi nella zona di core [ $m^3/m^3$ ]
$\varepsilon_{ct}$	frazione volumetrica di solidi nei clusters [ $m^3/m^3$ ]
$\varepsilon_l$	frazione volumetrica di solidi nella zona diluita [ $m^3/m^3$ ]
$\varepsilon_{mf}$	frazione volumetrica di solidi minima di fluidizzazione [ $m^3/m^3$ ]
$\varepsilon_s$	frazione volumetrica di solidi nel letto [ $m^3/m^3$ ]
$\varepsilon_s^*$	frazione volumetrica di solidi minima asintotica [ $m^3/m^3$ ]
$\bar{\varepsilon}_s$	frazione volumetrica di solidi media nel freeboard [ $m^3/m^3$ ]
$\varepsilon_{sd}$	frazione volumetrica di solidi nella zona densa [ $m^3/m^3$ ]
$\varepsilon_{se}$	frazione volumetrica di solidi in uscita dal reattore [ $m^3/m^3$ ]
$\varepsilon_{wall}$	frazione volumetrica di solidi nella zona di wall [ $m^3/m^3$ ]
$\varepsilon_{mf}$	grado di vuoto minimo di fluidizzazione [ $m^3/m^3$ ]
$\eta_l$	rendimento di contatto nella zona diluita [ $adim$ ]
$\eta_{sd}$	rendimento di contatto nella zona densa [ $adim$ ]
$\vartheta$	porosità CaO [ $adim$ ]
$\vartheta_0$	porosità iniziale CaO [ $adim$ ]
$\theta_{mp}$	volume occupato dai micropori nel CaO [ $cm^3/g$ ]
$\mu$	viscosità gas passanti nel reattore [ $kg/(m \cdot s)$ ]
$\xi$	frazione volumetrica dei solidi attivi sui solidi totali [ $m^3/m^3$ ]
$\rho_b$	densità media del letto [ $kg/m^3$ ]
$\rho_g$	densità dei gas passanti nel reattore [ $kg/m^3$ ]
$\rho_{g0}$	densità dei gas passanti nel reattore alla temperatura del letto e alla pressione di 100 kPa. [ $kg/m^3$ ]
$\rho_{g0}$	densità dei gas passanti nel reattore alla temperatura del letto e alla pressione di 100 kPa. [ $kg/m^3$ ]
$\rho_s$	densità dei solidi del letto [ $kg/m^3$ ]
$\rho_{sa}$	densità dei solidi attivi nel letto [ $kg/m^3$ ]
$(\rho \cdot c_p)_{ct}$	capacità termica dei clusters [ $kJ/(m^3 \cdot K)$ ]
$\sigma$	costante di Stefan-Boltzmann [ $5,67 \cdot 10^{-8} W/(m^2 \cdot K^4)$ ]
$\tau$	tempo medio di residenza nel carbonatore [ $s$ ]
$\tau_{calc}$	tempo di residenza nel calcinatore [ $s$ ]
$\tau_{ct}$	tempo medio di residenza dei clusters presso la superficie di scambio [ $s$ ]
$\tau_s$	tempo di residenza specifico [ $s$ ]

$\tau_{sist}$  tempo di residenza nel sistema [s]  
 $\phi_s$  coefficiente di sfericità di una particella [adim]

### Acronimi

BFB bubbling fluidized bed  
CFB circulating fluidized bed  
CCS carbon capture and storage  
CSTR completely stirred tank reactor  
PCC precipitated calcium carbonate