

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



ANALISI TECNICO-ECONOMICA DI CENTRALI ELETTRICHE A BASSE EMISSIONI DI CO2 CON APPLICAZIONE DEL PROCESSO "CALCIUM- LOOPING"

Relatore: Prof. Matteo ROMANO

Co-relatore: Ing. Maurizio SPINELLI

Tesi di Laurea di:

Alberto CERUTTI

Matr. 750828

Anno Accademico 2010 - 2011

Ringraziamenti

Ringrazio il Prof. Matteo Romano per la dedizione, precisione e disponibilità con cui mi ha guidato allo svolgimento di questo lavoro. I suoi consigli ed osservazioni sono stati fondamentali nella risoluzione dei problemi incontrati e nell'analisi dei risultati ottenuti.

Ringrazio l'ing. Maurizio Spinelli per la sua disponibilità e pazienza dimostrata in questi mesi di lavoro insieme.

Ringrazio la mia famiglia, i mie genitori e mia sorella, per essere sempre stata di sostegno e consiglio durante questi anni di studio.

Ringrazio Jessica per essere stata sempre al mio fianco in questi anni: aiutandomi, consigliandomi e motivandomi.

Un ultimo particolare ringraziamento ai mie nonni, Giuseppe ed Irma, per essere sempre stati un modello di vita per me, insegnandomi il valore della dedizione nel proprio lavoro.

Indice

Introduzione.....	1
Capitolo 1: Tecniche per la cattura e il sequestro della CO₂	3
1.1 Effetti della CO ₂ e limitazione delle sue emissioni	3
1.2 Descrizione della CCS.....	5
1.2.1 Tecniche di separazione pre-combustione	7
1.2.2 Tecniche di separazione con ossicombustione.....	9
1.2.3 Tecniche di separazione post-combustione.....	10
1.2.4 Tecniche innovative	11
1.3 Stoccaggio dell'anidride carbonica	15
Capitolo 2: Il processo di Ca-looping e le caratteristiche del sorbente	19
2.1 Descrizione del processo	19
2.1.1 Stato del processo.....	20
2.2 Disattivazione del sorbente.....	21
2.2.1 Descrizione analitica della perdita di efficienza del sorbente	24
2.2.2 Effetto dello zolfo.....	26
2.2.3 Effetto dell'idratazione.....	29
2.2.4 Effetto del tipo di sorbente	30
2.2.5 Effetto della temperatura e della pressione	31
2.2.6 Effetto delle dimensioni delle particelle di sorbente e della durata della calcinazione	32
2.3 La carbonatazione parziale	33
2.5 Sinergie con cementifici	35

Capitolo 3: Descrizione del modello di calcolo	37
3.1 Descrizione del programma GS.....	37
3.2 Descrizione dell'impianto.....	41
3.3 Modello del carbonatore.....	48
3.3.1 Espressione della cinetica di reazione	48
3.3.2 Modellazione del carbonatore	50
3.4 Modalità delle simulazione.....	53
3.5 Descrizione dell'impianto di riferimento	55
Capitolo 4: Metodologia per l'analisi economica	57
4.1 Studi economici del processo di Ca-looping.....	57
4.2 Stima del costo di investimento.....	60
4.2.1 Calcolo del costo di investimento dei reattori	64
4.3 Principali parametri operativi e assunzioni economico-finanziarie	65
4.4 Calcolo del costo dell'elettricità.....	66
Capitolo 5: Analisi tecnico-economica	69
5.1 Analisi delle prestazioni energetiche.....	76
5.2 Analisi delle emissioni	81
5.3 Analisi dei costi	88
5.3.1 Costi ottimi per efficienza del carbonatore del 90%	96
5.4 Casi di ottimo	97
5.4.1 Principali parametri operativi del ciclo	98
5.4.2 Diagrammi di scambio termico	99
5.4.3 Principali flussi di massa.....	101
5.4.3 Confronto con dati EBTF	104

5.7	Analisi di sensibilità economica	104
5.5.1	Costo del calcare	106
Capitolo 6: Retrofitting	109
6.1	Schema di impianto	109
6.2	Calcolo delle emissioni e della CO ₂ evitata.....	110
6.3	Risultati.....	111
Conclusioni	115
Abbreviazioni ed acronimi	117
Bibliografia	119

Indice delle figure

1.1	Grafici dell'andamento dei gas serra, fonte IPCC	4
1.2	Domanda mondiale di energia	6
1.3	Schema dell'impianto per CCS pre-combustione di una centrale a carbone	8
1.4	Impianto con CCS per gas naturale	9
1.5	Schema d'impianto con ossicombustione	10
1.6	Esempio di una membrana per la separazione di gas	12
1.7	Funzionamento della cella MFCE, cella con <i>reforming</i> interno	14
1.8	Funzionamento della cella SOFC	15
2.1	Schema generale del funzionamento del processo	20
2.2	Schematizzazione degli stadi di carbonatazione	22
2.3	Vista al microscopio di campioni di CaO: a) micrograni del calcare prima della calcinazione; b) CaO dopo 40 cicli di calcinazione-carbonatazione; c)vista di una frattura dopo la prima calcinazione; d) forma dei micrograni interni dopo la prima calcinazione	23
2.4	Schematizzazione del cambiamento strutturale del CaO durante i cicli di reazione. In grigio chiaro è rappresentato il CaO mentre in grigio scuro il CaCO ₃	24
2.5	Confronto fra la formula (2.6), rappresentata dalla linea, e i dati raccolti sperimentalmente	26
2.6	Conversione massima in presenza di zolfo per le due diverse calcari Imeco (a) e Piaseck (b)	28
2.7	Schema dei reattori con idratazione del sorbente	29
2.8	Andamento dell'efficienza di cattura della CO ₂ all'aumento dell'idratazione e del make-up. Si nota come l'incremento di efficienza per alti make-up, all'aumentare dell'idratazione, sia meno significativo	30
2.9	Confronto fra le calci: A) frazione di CaO ottenuta durante la calcinazione all'aumentare del numero di cicli; B) confronto dei grammi di CO ₂ catturata rispetto ai grammi di sorbente alimentato in funzione dei cicli	31
2.10	Influenza della temperatura e della pressione: A) il grafico riporta i dati sull'influenza della temperatura di calcinazione; B) andamento della conversione del carbonato di calcio in CaO in funzione della pressione parziale della CO ₂	32
2.11	Andamento della massima conversione in funzione del numero di cicli, al variare delle dimensioni delle particelle (a) e del tempo di calcinazione (b)	33

2.12	Dati raccolti da Grasa, Abanades e Anthony; la linea piena riporta l'andamento secondo l'eq. (2.9), i pallini vuoti riportano la conversione delle carbonatazioni parziali, mentre quelli pieni la conversione di cicli completi	35
3.1	Schema di impianto	42
3.2	Schema del funzionamento dell'ASU, simulato da GS	45
3.3	Schematizzazione dei reattori con i relativi flussi	51
3.4	Diagramma di flusso delle modalità di calcolo	54
4.1	Raffigurazione dello schema utilizzato da Abanades per la stima del costo totale dell'impianto	57
5.1	Andamento dell'efficienza del carbonatore al variare di W_s e gli altri parametri operativi del reattore.	70
5.2	Curve a efficienza costante del 90% a inventario fissato a 400000 kg ...	70
5.3	Curve a efficienza costante del 90% a inventario fissato a 800000 kg ..	71
5.4	Andamento dell'efficienza di cattura del carbone al variare di W_s , fissato F_R/F_{CO_2} a 12.....	72
5.5	Andamento delle frazioni molari inerti, $CaSO_4$ e ceneri, nel ricircolo, al variare di F_0/F_{CO_2}	75
5.6	Andamento della portata molare di solidi circolata fra i reattori al variare di F_0/F_{CO_2} , a F_R/F_{CO_2} fissato a 10	75
5.7	Andamento del rendimento al variare di W_s , per F_R/F_{CO_2} fissato a 12..	76
5.8	Andamento del rendimento in funzione di F_0/F_{CO_2} a W_s di 400 t	76
5.9	Andamento della percentuale di calore al calcinatore e di prima calcinazione, a W_s costante, al variare di F_0/F_{CO_2}	77
5.10	Andamento del rendimento in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore standard	78
5.11	Andamento del rendimento in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto	80
5.12	Andamento del rendimento, per sorbente migliorato, in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto	80
5.13	Andamento della frazione di CO_2 catturata al variare di W_s	82
5.14	Andamento delle emissioni specifiche di CO_2 al variare di W_s	83
5.15	Andamento della frazione di CO_2 catturata a W_s fissato, in funzione di F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2}	83
5.16	Andamento della frazione di CO_2 catturata in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni e reattore standard	84
5.17	Andamento delle emissioni specifiche in funzione di F_0/F_{CO_2} , , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore standard	85

5.18	Andamento delle emissioni specifiche di CO ₂ in funzione di F_0/F_{CO_2} , , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore standard	86
5.19	Andamento della quantità di CO ₂ catturata, per sorbente migliorato, in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto	86
5.20	Andamento emissioni specifiche di CO ₂ per sorbente migliorato, in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto	88
5.21	Andamento del costo dell'elettricità in funzione dell'inventario di solidi	89
5.22	Andamenti dei costi a W_s e F_R/F_{CO_2} fissati al variare di F_0/F_{CO_2}	90
5.23	Andamento del costo della CO ₂ evitata a W_s fissato, in funzione di F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2}	91
5.24	Andamento del costo dell'elettricità in funzione F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore standard	92
5.25	Andamento del costo della CO ₂ evitata in funzione F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore standard	93
5.26	Andamento del costo dell'elettricità in funzione F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto	94
5.27	Andamento del costo della CO ₂ evitata in funzione F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto	94
5.28	Andamento del costo dell'elettricità in funzione F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni, reattore compatto e sorbente migliorato	95
5.29	Andamento del costo della CO ₂ evitata in funzione F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni, reattore compatto e sorbente migliorato	96
5.30	Confronto della composizione del COE per casi che presentano il minor costo della CO ₂ evitata	97
5.31	Cumulata di scambio termico caso carbone scozzese	100
5.32	Cumulata di scambio termico caso carbone Douglas.....	100
5.33	Schema dell'impianto con i principali flussi.....	101
5.34	Effetto della variazione di alcuni parametri sul costo dell'energia prodotta, caso carbone scozzese.....	105
5.35	Effetto della variazione di alcuni parametri sul costo della CO ₂ evitata, caso carbone scozzese	106
5.36	Andamento del costo dell'elettricità e della CO ₂ evitata in funzione della variazione del costo del calcare.....	107
6.1	Schema input ed output della configurazione senza cattura e quella di retrofitting.....	111

Indice delle tabelle

2.1	Risultati delle analisi presenti in letteratura	21
3.1	Elenco delle assunzioni dell'impianto di potenza	46
3.2	Prestazioni del ciclo dell'impianto di riferimento senza cattura	55
4.1	Dati economici di impianti di Ca-looping	58
4.2	Dati annuali dell'indice CEPCI e cambio euro-dollaro	59
4.3	Parametri del modello di calcolo del costo di acquisto delle componenti dell'impianto: costo C_0 e taglia S_0 base, parametro di scala SF	60
4.4	Dettaglio dei costi sperimentati per la messa in opera dell'impianto: costruzione e contingenze, lavori civili, ingegneria, edifici, servizi e migliorie e varie; sono espresse in percentuale del costo totale di acquisto delle componenti (PE)	61
4.5	Confronto fra stima e dati di costo Alstom e NETL	62
4.6	Confronto fra stima e dati di costo Foster Wheeler	63
4.7	Confronto fra stime e dati di costo per ASU e CPU	63
4.8	Confronto fra le stime del costo del CFB boiler, scalato rispetto al volume con fattore di scala 0,67 e i dati Alstom	65
4.9	Elenco delle principali assunzioni economico-finanziarie per il calcolo del costo dell'elettricità	66
5.1	Composizione massica e PCI dei carboni utilizzati	73
5.2	Principali risultati dei casi in cui il costo della CO ₂ evitata risulta minimo	96
5.3	Tabella dei principali parametri operativi degli impianti con COE minore con carbonatore normale	98
5.4	Tabella dei flussi caso carbone scozzese.....	102
5.5	Tabella dei flussi caso carbone Douglas	103
5.6	Confronto fra i casi di ottimo con carbone standard e sorbente base con i casi senza e con cattura EBTF	104
6.1	Caratteristiche dei fumi desolforati e non in ingresso alla sezione di cattura	104
6.2	Tabella dei risultati delle due sezioni di cattura	104

Sommario

Il sistema di "Calcium-looping" si inserisce fra le tecniche innovative di cattura della CO₂. Esso sfrutta la reazione di carbonatazione per separare l'anidride carbonica dai gas combusti, il carbonato di calcio originato è quindi rigenerato fornendo calore attraverso l'ossicombustione di carbone.

In questo lavoro è studiata l'integrazione di questo processo all'interno di impianti a carbone per la produzione elettrica.

Il comportamento dei reattori carbonatore e calcinatore è simulato attraverso il modello matematico Kunii-Levenspiel.

Lo studio ha lo scopo di analizzare le prestazioni termodinamiche ed economiche degli impianti al variare dei parametri operativi dei due reattori del processo di "Calcium-looping" e delle prestazioni del sorbente. Per le stime di costo si utilizza un modello sviluppato e validato in questo lavoro. L'ultima parte del lavoro è dedicata all'analisi di sensibilità economica dei costi e allo studio di un caso di retrofitting.

Parole chiave: Calcium-looping, cattura della CO₂, carbonatore, calcinatore, analisi economica.

Abstract

The system of "Calcium-looping" is an innovative technique for CO₂ capture. It is based on the carbonation reaction to separate carbon dioxide from flue gas, the calcium carbonate originated is then regenerated by providing heat through the oxy-combustion of coal.

This work study the integration of this process in coal-fired plants for electricity production.

The carbonator and the calciner reactors behavior are simulated by the mathematical model of Kunii-Levenspiel.

The study aims are analysis of the thermodynamic and economic performances of the plant, varying the parameters of the operating reactors in the process of "Calcium-looping" and the performance of the sorbent. It is used a model developed and validated in this work to estimate costs. In The last part of the work there are a sensitivity analysis of the economic costs and the study of a case of retrofitting.

Key words: Calcium-looping, carbon capture, carbonator, calciner, economic analysis.

Introduzione

In un ottica futura in cui bisognerà limitare le emissioni di gas serra, l'utilizzo di combustibili fossili per la produzione di energia elettrica sarà possibile attraverso tecnologie con separazione e cattura dell'anidride carbonica.

Il processo di Calcium-looping rientra fra le tecnologie innovative per la cattura e sequestro della CO₂ ed è stato da presentato per la prima volta da Shimizu per la cattura della CO₂. Questa tecnologia risulta particolarmente interessante, perché utilizza un sorbente, il calcare, diffuso ed economico ed inoltre implica basse penalizzazioni energetiche, perché gran parte del calore per rigenerare il sorbente è recuperabile ad alte temperature. Avendo come prodotti di scarto la calce è possibile integrare il processo con la filiera del cemento, altro settore caratterizzato da alte emissioni di anidride carbonica, ottenendo vantaggio sia termini di costo che di CO₂ evitata.

Il grande svantaggio di questa tecnologia è la perdita di efficacia del sorbente durante i cicli di assorbimento e rigenerazione. La maggior parte degli studi fino ad ora presenti in letteratura scientifica si dedicano alla modellazione del comportamento del sorbente. Inoltre allo scopo di sperimentare l'intero processo sono presenti anche alcuni impianti pilota, degno di citazione è il progetto *CaOling* che ha l'obiettivo di ottenere entro il 2012 dei parametri di scala per un impianto di dimensioni industriali.

Questo studio ha lo scopo di analizzare il comportamento di una centrale elettrica a carbone con implementato il processo di "Ca-looping". I reattori del processo sono simulati con il modello matematico di Kunii-Levenspiel.

La prima parte del lavoro è dedicata ad una panoramica introduttiva delle tecnologie ad oggi note per la cattura della CO₂.

Il capitolo 2 presenta il comportamento dell'ossido di calcio all'interno del processo di Ca-looping, le cause della perdita di efficienza ed i modelli matematici elaborati per descrivere la perdita di capacità di conversione dell'ossido di calcio.

I capitoli 3 e 4 sono dedicati alla presentazione dei modelli di calcolo utilizzati. Nel capitolo terzo si illustrano l'impianto di potenza e le principali assunzioni fatte per le simulazioni svolte con il programma di calcolo GS, sviluppato all'interno del dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. Inoltre in questo capitolo si fa un accenno al modello matematico del carbonatore.

Nel quarto capitolo è descritto il modello costruito per il calcolo del costo di investimento dell'intero impianto e le assunzioni finanziarie ed economiche, utilizzate per la stima del costo dell'energia e della cattura della CO₂.

Il quinto capitolo è dedicato all'esposizione e all'analisi dei risultati ottenuti. Si è focalizzata l'attenzione sul confronto fra le prestazioni, le emissioni di anidride carbonica e i costi dell'impianto al variare dei parametri operativi dei

due reattori di cattura. Una parte delle analisi è anche svolta considerando un possibile utilizzo di sorbenti più prestanti, infatti maggiori efficienze sono possibili con sorbenti di tipo sintetico o con l'idratazione. Infine il capitolo 6 è dedicato all'analisi del comportamento di questa tecnologia in un caso di retrofitting di una centrale a carbone già esistente.

Capitolo 1:

Tecniche per la cattura e il sequestro della CO₂

1.1 Effetti della CO₂ e limitazioni delle sue emissioni

L'anidride carbonica non è un gas tossico, infatti esiste naturalmente nell'aria ed è un reagente della fotosintesi clorofilliana.

L'anidride carbonica è inoltre fondamentale per il clima terrestre, perché è trasparente alla radiazione con lunghezza d'onda corta permettendo alla radiazione solare di raggiungere la Terra. Risulta invece opaca alle radiazioni con onda lunga, questa proprietà è necessaria per impedire il raffreddamento del pianeta.

Altri gas oltre alla CO₂ hanno la capacità di essere trasparenti alle onde corte e riflettere le onde lunghe, tutti i gas con questa proprietà, come il metano, il protossido di azoto e i clorofluorocarburi, vengono definiti gas serra.

L'aumento della concentrazione dei gas serra in atmosfera si ritiene possa alterare l'equilibrio termico, con conseguente aumento della temperatura media della Terra.

Allo scopo di studiare l'influenza dell'aumento dei gas serra sul clima terrestre, nel 1988 nasce l'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), un gruppo internazionale a cui fanno capo le Nazioni Unite.

L'IPCC è diviso in tre gruppi di lavoro:

- il gruppo di lavoro I: si occupa delle basi scientifiche dei cambiamenti climatici;
- il gruppo di lavoro II: si occupa degli impatti dei cambiamenti climatici sui sistemi naturali e umani, delle opzioni di adattamento e della loro vulnerabilità;
- il gruppo di lavoro III: si occupa della mitigazione dei cambiamenti climatici, cioè della riduzione delle emissioni di gas serra.

L'IPCC pubblica periodicamente dei rapporti di valutazione, frutto degli studi svolti dai tre gruppi di lavoro.

Nel quarto rapporto dell'IPCC del 2007 dai risultati riportati si nota come siano sensibilmente aumentate le emissioni di gas serra. Inoltre le concentrazioni globali in atmosfera di anidride carbonica, metano e protossido di azoto sono notevolmente incrementate, come risultato dell'attività umana dal 1750, attualmente superano i valori pre-industriali, come dimostrato dalle analisi delle carote di ghiaccio, che permettono di misurare le concentrazioni risalenti a molte migliaia di anni fa [1].

Nel rapporto sono riportate anche le osservazioni fatte sul clima terrestre, a riguardo si afferma che il riscaldamento del sistema climatico è inequivocabile, come è ora evidente dalle osservazioni: l'aumento delle temperature medie globali dell'aria e delle temperature degli oceani, lo scioglimento diffuso di neve e ghiaccio e l'innalzamento del livello del mare medio globale [1].

Il quarto report fornisce anche dei possibili scenari futuri del clima terrestre, legati alle probabili concentrazioni di gas serra presenti in atmosfera. Le previsioni presentate considerano differenti scenari, da quello in cui le emissioni di gas serra continuano ad aumentare con i tassi attuali di crescita, a quello in cui le emissioni vengono fortemente limitate. Queste previsioni consentono di affermare che, continuando ad emettere gas serra ad un tasso uguale o superiore a quello attuale, potrebbe verificarsi un ulteriore riscaldamento e provocherebbe molti cambiamenti nel sistema climatico globale durante il XXI secolo; questi cambiamenti *molto probabilmente* potrebbero essere maggiori di quelli osservati durante il XX secolo [1].

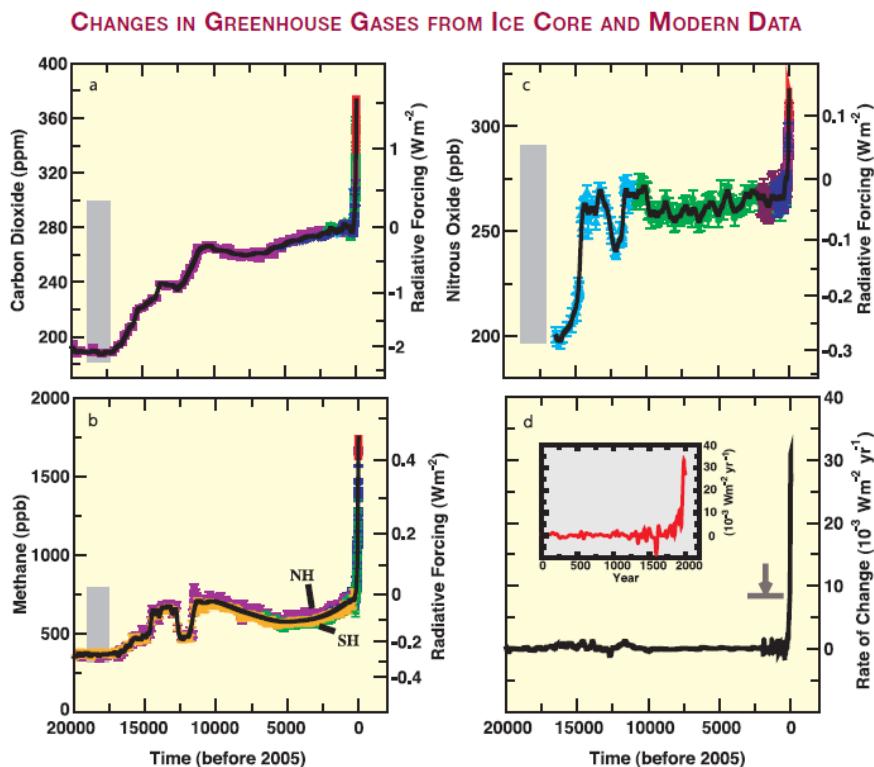


Figura 1.1. Grafici dell'andamento dei gas serra, fonte IPCC.

A recepimento degli studi dell'IPCC, la comunità internazionale si è impegnata attraverso il protocollo di Kyoto (1997), a ridurre le emissioni globali di gas serra del 5% rispetto ai livelli misurati nel 1990. Il protocollo è entrato in vigore

solo il 16/02/2005, quando è stato ratificato da un numero di paesi responsabili di almeno il 55% di emissioni, misurate nel 1990.

Il protocollo di Kyoto prevede, per i paesi che l'hanno sottoscritto, un impegno a mantenere le loro emissioni entro certi limiti. Se i parametri non vengono rispettati, i paesi responsabili sono tenuti a pagare una multa, o ad acquistare le quote di emissioni da altri paesi più virtuosi.

Come si vede anche dalla figura 1.1, uno dei principali gas serra è la CO₂, il suo aumento in atmosfera è imputabile principalmente all'attività antropica. Uno dei principali settori responsabile delle emissioni di CO₂, è il settore energetico. Le emissioni derivano principalmente dall'utilizzo di combustibili fossili, che contengono carbonio, il quale, combinandosi con l'ossigeno, origina la CO₂.

Dopo la ratifica del protocollo di Kyoto, il settore energetico si trova di fronte all'obbligo di ridurre le emissioni di CO₂ perché, oltre al problema ambientale, l'emissione rappresenta un costo per gli utilizzatori di combustibili fossili.

La Comunità Europea, con la direttiva europea **CE/2003/87**, individua gli operatori soggetti a limitazioni delle emissioni di gas serra:

- impianti di combustione sopra i 20 MW termici;
- raffinerie, acciaierie, cementifici, produzione di vetro, carta.

Le possibilità per la riduzione delle emissioni di CO₂, per il settore energetico sono:

- la riduzione dei consumi: migliorando l'efficienza;
- l'utilizzo di fonti rinnovabili o energia nucleare;
- l'utilizzo di combustibile con basso tenore di carbonio;
- l'utilizzo di combustibili fossili con le tecniche CCS (*carbon capture and storage*).

1.2 Descrizione della CCS

Con l'acronimo CCS, si indica la tecnica con la quale viene separata la CO₂ presente nei fumi di combustione e poi stoccata in modo da evitare la sua emissione in atmosfera.

La CCS ricoprirà un ruolo fondamentale nel breve termine, perché si prevede che la domanda di energia mondiale continuerà a crescere.

La maggior richiesta di energia non sarà dovuta alla crescita della domanda dei paesi ad oggi più sviluppati, ma alla crescente richiesta delle economie di transizione e dei paesi in via di sviluppo.

L'aumento del consumo di energia e la maggior elettrificazione di un paese, hanno sempre coinciso con il miglioramento delle sue condizioni economiche, sociali e di benessere. Per questo si ritiene che lo sviluppo dei paesi ad oggi più arretrati, coinciderà con un aumento di richiesta di energia.

La fig. 2.1 riporta la possibile domanda di energia futura e come potrà essere soddisfatta dalle diverse fonti di energia primaria. Si nota che la maggior parte

della richiesta di energia mondiale sarà ancora coperta dai combustibili fossili, il cui utilizzo con basse emissioni di gas serra è possibile solo tramite sistemi di cattura e stoccaggio della CO₂.

Domanda globale in crescita da 9179 a 15267 Mtep

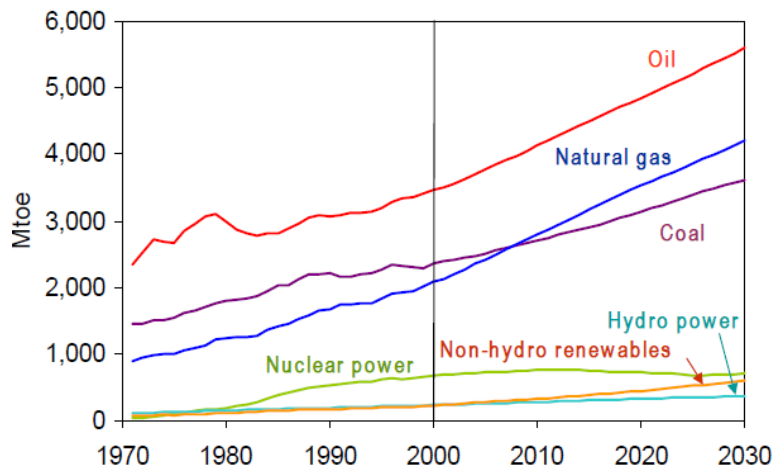


Figura 1.2. Domanda mondiale di energia.

E' fondamentale notare che la separazione della CO₂ dai fumi di combustione, non è una tecnica possibile senza incorrere in penalizzazioni energetiche. Separando la CO₂ si produce un bene, infatti essa non esiste pura in natura, la separazione non è termodinamicamente ottenibile se non attraverso consumo di energia. Idealmente il lavoro minimo di separazione è dato dalla compressione della CO₂ dalla sua pressione parziale alla pressione desiderata per lo stoccaggio.

Le tecniche di separazioni applicabili ai convenzionali impianti termoelettrici, sono distinguibili in tre categorie:

- tecniche pre-combustione;
- tecniche di ossicombustione;
- tecniche post-combustione.

Per confrontare i diversi metodi di separazione fra loro che, come già premesso, tutti porteranno a una penalizzazione sull'energia prodotta, sono disponibili 2 indici: il costo della CO₂ evitata e l'indice SPECCA (*Specific Primary Energy Consumption for CO₂ Avoided*) [2].

Il costo della CO₂ evitata rappresenta la maggior spesa economica per kg di CO₂ evitata ed è calcolabile dall'eq. (1.1).

$$\text{costo CO}_2 \text{ evitata} = \frac{\Delta \text{costi}}{\Delta \text{emissioni}} \quad (1.1)$$

L'indice SPECCA valuta il maggior consumo energetico in cui si incorre per la separazione della CO₂, calcolabile dall'eq. (1.2).

$$SPECCA = \frac{HR - HR_{REF}}{E_{REF} - E} = \frac{3600 \cdot (1/\eta - 1/\eta_{REF})}{E_{REF} - E} \quad (1.2)$$

In cui:

- HR è la quantità di calore dell'impianto, espresso in kJ_{LHV}/kWh_{e1}
- E rappresenta la quantità di emissioni di CO₂, espressa in kgCO₂/kWh_{e1}
- η è il rendimento elettrico netto dell'impianto
- REF indica i valori dell'impianto senza CCS preso come riferimento.

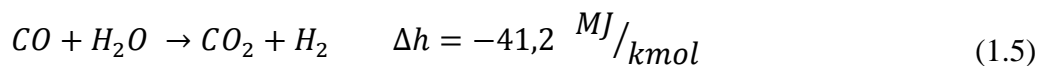
1.2.1 Tecniche di separazione pre-combustione

Questo tipo di tecnica si basa sulla possibilità di riallocare il potere calorifico di un combustibile contenente carbonio, a un combustibile senza carbonio.

Il combustibile fossile subisce un processo di gassificazione, attraverso il quale si produce un gas di sintesi, composto da CO e H₂. Le reazioni chimiche coinvolte nel processo di gassificazione sono:



Il CO presente nel gas di sintesi, attraverso la reazione di shift (1.5), è convertito in idrogeno.



L'idrogeno ottenuto può essere usato come vettore energetico pulito, ad esempio per autotrazione o generazione distribuita, oppure bruciato in un ciclo combinato per la produzione di elettricità.

Le tecnologie di questo tipo sono distinguibili in due categorie, quella applicabile alle centrali a carbone e quella per le centrali a gas naturale.

Una centrale a carbone di questo tipo viene organizzata secondo lo schema di impianto riportato in fig. 1.3.

L'impianto prevede una sezione in cui il carbone viene gassificato attraverso un'ossidazione incompleta con ossigeno, si genera così un gas di sintesi, composto da una miscela di CO e H₂. L'ossigeno è prodotto nell'unità di separazione aria. Il *syngas* prodotto subisce quindi un processo di *quench*, con il quale viene raffreddato a una temperatura di circa 450°C. Il gas è quindi alimentato al primo reattore di *water gas shift* (WGS), poi ancora raffreddato e alimentato al secondo reattore di WGS, a temperatura di 250°C. Il gas di sintesi,

composto prevalentemente da H_2 e CO_2 , viene inizialmente purificato dalla presenza di H_2S e successivamente attraverso un processo di assorbimento fisico è rimossa la CO_2 . Il *syngas*, ricco di H_2 , viene preriscaldato e miscelato con un inerte (azoto o vapore), per limitarne le temperature di fiamma, e poi inviato al combustore di un ciclo combinato. Il flusso, ricco di CO_2 , è inviato alle sezioni di compressione e stoccaggio.

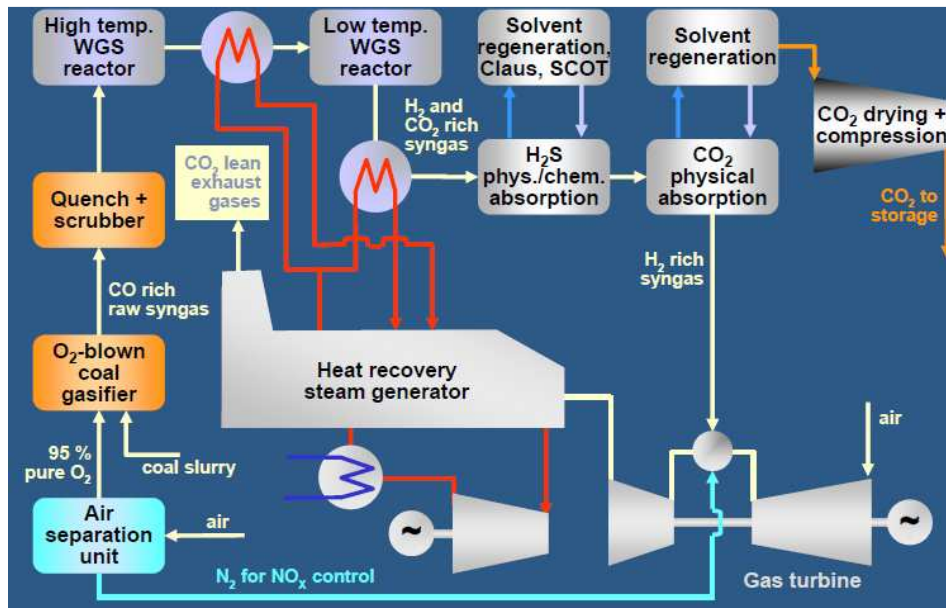


Figura 1.3. Schema dell'impianto per CCS pre-combustione di una centrale a carbone

I fumi di scarico della turbina a gas, vengono raffreddati nell'HRSG, per produrre vapore per il ciclo a vapore. Una quantità significativa di vapore, viene prodotta dal raffreddamento del *syngas* e dei reattori di WGS, essendo la reazione di WGS esotermica.

I maggiori consumi di questo tipo di impianto, rispetto a uno tradizionale a carbone, sono dovuti prevalentemente al consumo dell'ASU (*air separation unit*) e alla sezione di compressione dell'anidride carbonica.

L'efficienza di cattura dell'impianto, dipende da quanto viene spinta la reazione di *shift* e dall'efficienza del sistema di separazione della CO_2 .

La produzione di gas di sintesi dal gas naturale, è possibile attraverso due diversi tipi di reattore: ATR e FTR.

Il reformer autotermico ATR prevede che il gas venga gassificato mediante un'ossidazione non completa, alimentando l'ossidante in difetto al reattore.

Nel sistema FTR la reazione di reforming avviene all'interno di tubi con materiale catalitici, in cui vengono alimentati metano e vapore; il calore necessario per il reforming è fornito dall'esterno per irraggiamento.

Il gas di sintesi ottenuto, viene prima raffreddato in uno scambiatore convettivo e successivamente trattato nel reattore WGS, per ottenere un gas ricco di H₂ e CO₂. Il gas in uscita dal reattore di WGS, presenta una concentrazione di CO₂ inferiore rispetto al *syngas* ottenuto dalla gassificazione del carbone, la sua rimozione è ottenuta attraverso l'assorbimento chimico. Il solvente utilizzato è una soluzione acquosa con MDEA (*mono-diethyl-ammina*) al 40%. Questo tipo di solvente, come tutti i solventi di tipo chimico, richiede calore a media temperatura per la sua rigenerazione.

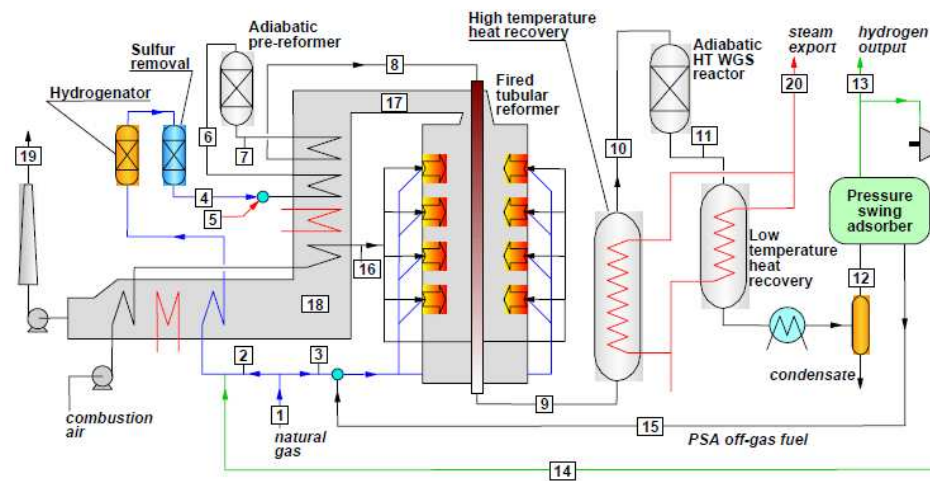


Figura 1.4. Impianto con CCS per gas naturale.

I consumi per la separazione della CO₂, sono quelli dovuti al vapore necessario per la rigenerazione del sorbente, che viene spillato dalla turbina a vapore di bassa pressione, e il lavoro necessario per la compressione della CO₂ alla pressione di stoccaggio.

1.2.2 Tecniche di separazione con ossicombustione

Il combustibile fossile è ossidato attraverso un flusso ricco di ossigeno, o al limite di ossigeno puro, i prodotti di combustione che si ottengono sono una miscela prevalente di H₂O e CO₂ e in minor quantità da SO₂ e NO_x, N₂, Ar, O₂ in eccesso.

Da questi fumi di combustione, risulta molto semplice la separazione dell'anidride carbonica, infatti, facendoli raffreddare, l'acqua condensa e può essere rimossa.

Questo tipo di tecnica, con le tecnologie attuali, è utilizzabile con i cicli a carbone; l'applicazione ai cicli a gas non risulta conveniente, perché le turbomacchine e il combustore si troverebbero ad operare con flussi di gas con una composizione molare molto diversa. Per applicare l'ossicombustione ai cicli a gas, bisogna riprogettare le turbomacchine, affrontando costi di ricerca e sviluppo molto elevati, per questo ad oggi non si ritiene l'ossicombustione per i cicli a gas una tecnologia possibile per la cattura della CO₂.

Per gli impianti a carbone, le modifiche rispetto ad un impianto tradizionale risultano essere limitate, come è riportato in fig. 1.5.

Bisogna prevedere un impianto di separazione dell'aria per la produzione di ossigeno, modificare la caldaia che deve resistere a temperature più elevate, dovute alla combustione in ossigeno, prevedere un ricircolo dei gas combusti, per limitare la temperatura di fiamma.

Il calore di combustione è utilizzato come in un tradizionale impianto a carbone per produrre vapore.

Dal flusso di gas allo stoccaggio è necessario rimuovere gli in condensabili, quindi è aggiunta una sezione di purificazione della CO₂.

Un impianto ad ossicombustione presenta un vantaggio: potenzialmente può essere senza camino e a zero emissioni in atmosfera. Inoltre è una tecnologia applicabile alle centrali già esistenti, senza modifiche al ciclo di potenza ma solo alla caldaia, l'aggiunta della sezione di separazione aria, purificazione e compressione della CO₂. Le penalizzazioni energetiche dell'impianto sono dovute all'ASU, che assorbe una frazione significativa del lavoro prodotto dal ciclo di potenza, i consumi sono circa di 0,20 kWh/kgCO₂ [3] e dall'impianto di purificazione della CO₂.

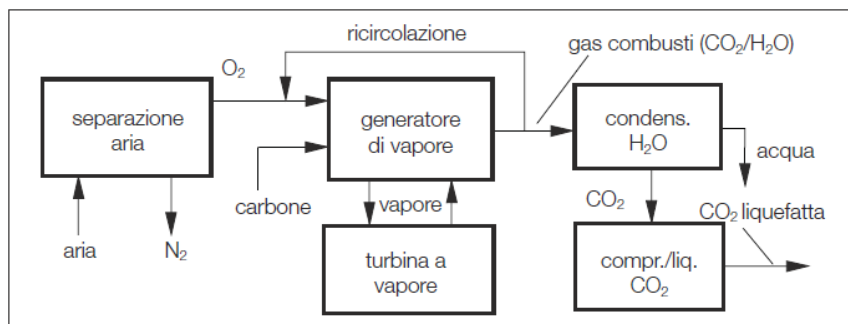


Figura 1.5. Schema d'impianto con ossicombustione.

1.2.3 Tecniche di separazione post-combustione

I sistemi post-combustione sono molto più semplici da applicare, perché prevedono interventi limitati sull'impianto esistente. È necessario aggiungere una sezione a valle della linea di abbattimento inquinanti, in cui i fumi vengono trattati per separare l'anidride carbonica.

I gas in oggetto presentano concentrazioni di anidride carbonica non molto elevate, per questo il processo di purificazione è effettuato con sistemi ad assorbimento chimico, il solvente usato è una soluzione acquosa con MEA (*mono-etanol-ammina*).

I fumi da trattare attraversano un reattore dal basso verso l'alto, mentre in controcorrente è alimentato il solvente; dall'alto del reattore escono i gas purificati dalla CO₂, mentre in basso è estratto il solvente contenente la CO₂ catturata.

Il solvente viene poi rigenerato nel reattore di *stripping*, attraverso la fornitura di calore si hanno due flussi in uscita dal reattore: un solvente purificato e un flusso gassoso, composto prevalentemente da CO₂, che viene inviato alla sezione di compressione.

I consumi per la separazione, sono dovuti al consumo di vapore per la rigenerazione del sorbente, la richiesta di calore è circa 3MJ per ogni Kg di CO₂ separata; si stima che per un ciclo a vapore, si debba alimentare allo stripper una portata di vapore pari circa al 50% della portata del cross-over di bassa pressione [3].

Questa tecnica presenta sicuramente l'indiscutibile vantaggio di essere applicabile a impianti già esistenti. Inoltre permette di raggiungere efficienze di cattura superiori al 90%. Sono allo studio solventi che richiedono minor calore di rigenerazione e presentino un minor degrado.

1.2.4 Tecniche innovative

Sono tecniche attualmente in fase di studio, che permettono di separare la CO₂ limitando i consumi energetici ed i costi. I sistemi appartenenti a questa categoria sono:

- metodi pre-combustione:
 - membrane per la separazione di idrogeno;
 - SEWGS (*Sorption Enhanced Water Gas Shift*);
- metodi di ossi-combustione:
 - ossido-riduzione di ossidi metalli;
 - membrane per la separazione di ossigeno;
- metodi post-combustione
 - solventi avanzati: *chilled ammonia*;
 - utilizzo di sorbenti solidi;
- utilizzo di celle a combustibile: MCFC, SOFC.

Membrane per la separazione di gas: sono degli elementi che permettono di separare selettivamente H₂ o O₂ da un flusso di gas.

La forza motrice che permette il passaggio dei gas attraverso la membrana, è la differenza di pressioni parziali della specie da separare fra le due sezioni. Un

modo per aumentare la differenza di pressione, è quello di alimentare uno *sweep gas* dal lato del permeato. Una membrana ha due proprietà fondamentali:

- la selettività: capacità di far passare una certa specie piuttosto che un'altra;
- la permeabilità: capacità di far fluire una specie per unità di superficie.

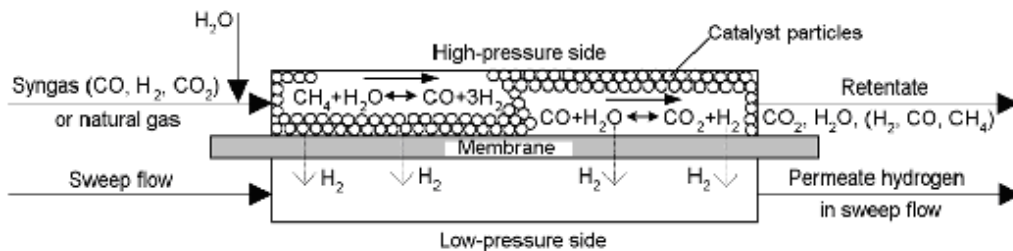


Figura 1.6. Esempio di una membrana per la separazione di gas.

Le membrane disponibili per la separazione dell'idrogeno sono di tre diversi tipi:

- **Porose:** sono membrane che hanno la capacità di “filtrare” molecole di dimensioni differenti. Sono adatte alla separazione dell'idrogeno, che presenta una minor massa molecolare. Sono disponibili due tipi di membrane: polimeriche, che lavorano a temperatura ambiente; ceramiche, che lavorano fino a temperature di 400°C. Queste ultime sono applicabili nei reattori di *shift*, ma solo con *syngas* a bassi contenuti di zolfo. In presenza di zolfo subiscono processi di disattivazione. Presentano una selettività non infinita, quindi permeano anche altre specie oltre all'idrogeno.
- **Dense:** sono costituite da certi metalli, in particolare il palladio, che hanno la capacità di dissociare l'idrogeno molecolare nello ione H^+ , permettendo il passaggio dello ione attraverso il proprio reticolo cristallino; dal lato del permeato, lo ione viene ricombinato con gli elettroni a formare di nuovo idrogeno. Teoricamente permettono una selettività infinita, hanno range di temperatura operativa fra i 400-500°C. Risultano applicabili per reattori di *shift* e *reforming* a bassa temperatura.
- **Elettrolitiche:** sono costituite da materiali ceramico-metallici, che hanno la capacità di far passare all'interno del proprio reticolo cristallino, sia ioni che elettroni. Presentano una selettività infinita, ed hanno un range operativo di temperatura di 650-900°C.

Risulta interessante l'applicazione delle membrane nella reazione di *shift*, oltre alla separazione dell'idrogeno, perché permettono di sottrarre un reagente della reazione, consentendo di aumentare l'avanzamento della reazione.

La separazione dell'ossigeno è fatta con membrane ceramiche non porose a conduzione mista, capaci di trasportare O^{2-} ed elettroni in senso opposto.

Permettono la produzione di ossigeno puro, avendo selettività infinita hanno un campo operativo di 800-1000°C. Sono impiegabili in impianti di ossicombustione in sostituzione dell'ASU.

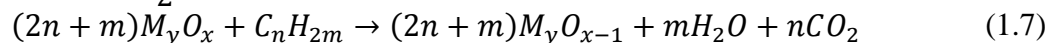
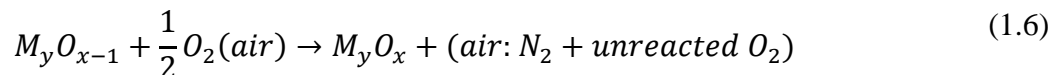
Il **sistema SWEGS** prevede la cattura della CO₂ all'interno dei reattori di *shift*, favorendo così l'avanzamento della reazione. La cattura è fatta attraverso l'utilizzo di K₂CO₃, che viene depositato su sostegni ceramici; ad alta temperatura e pressione, questo materiale è molto affine alla CO₂.

La rigenerazione viene effettuata in un letto a minor pressione. Il processo risulta discontinuo per applicazioni industriali: è quindi necessario prevedere più letti in parallelo, alcuni operanti per la cattura della CO₂, mentre gli altri vengono rigenerati.

Ossido-riduzione di ossidi metallici: in questi sistemi la separazione dell'ossigeno è attuata attraverso l'ossidazione di alcuni metalli, il metallo viene poi ridotto dal processo di combustione, trovandosi in fase solida è poi facilmente separato dai gas combustibili.

Sono impiegabili solo combustibili gassosi, poiché il supporto solido di metallo è continuamente circolato fra il reattore in cui è separato l'ossigeno e quello di combustione.

Le reazioni su cui si basa questo processo sono:



La prima reazione (1.6) è quella che avviene nell'*air reactor*, in cui è alimentata l'aria e attraverso la (1.6) si sottrae ossigeno; la (1.6) avviene nel *fuel reactor*, in cui l'ossigeno trasportato dall'ossido metallo reagisce con il combustibile, liberando lo stesso calore di una normale reazione di ossidazione.

All'uscita del *fuel reactor* si ha un flusso composto prevalentemente da CO₂ e H₂O, di composizione simile a quello di sistemi CCS a ossi-combustione.

Questa tecnica di separazione presenta i vantaggi di richiedere un bassa energia per la separazione della CO₂, la minor formazione di NO_x per le basse temperature di combustione e la minor quantità di ossigeno.

D'altro canto presenta anche i seguenti svantaggi: temperatura di combustione limitata a 850-900°C per la resistenza dei metalli, risultano quindi penalizzate le prestazioni delle turbine a gas; elevati costi di ricerca e sviluppo; esistono solo impianti a livello di prototipo .

I sistemi *chilled ammonia*: fra le tecniche innovative, sono i sistemi più prossimi alla commercializzazione su scala industriale.

La CO₂ è assorbita attraverso una soluzione acquosa di NH₃; in un campo di temperature di 0-20°C, la CO₂ reagisce con la soluzione acquosa formando il sale ammonio bicarbonato (NH₄CO₃), che essendo solido precipita sul fondo del reattore.

Il potere di assorbimento della soluzione non risulta diminuito dalla formazione del sale, quindi sono necessarie portate di sorbente inferiori.

La rigenerazione è fatta a pressione di 20-40 bar e a temperature di 120°C, anche il flusso di CO₂ che si libera risulta in pressione. Questo permette un notevole risparmio sul lavoro di compressione dell'anidride carbonica.

L'ALSTOM, società che ha sviluppato questa tecnologia, dichiara i seguenti vantaggi rispetto ai solventi di tipo MEA:

- modesto calore per la rigenerazione del sorbente;
- scarsa quantità di acqua presente nel flusso di anidride carbonica evaporata, grazie alle elevate pressioni di esercizio;
- ridotta capacità termica della soluzione, ricca per l'elevata presenza di CO₂, che ha un calore specifico più basso;
- minor energia per la compressione della CO₂.

Le penalizzazioni derivano dalla necessità di adottare un ciclo frigorifero per raffreddare i gas da alimentare al reattore di separazione.

Celle a combustibile: le due tipologie applicabili alla cattura della CO₂, sono le celle MCFC (*molten carbonate fuel cell*) e le celle SOFC (*solide oxide fuel cell*); si differenziano per il tipo di elettrolita e il campo operativo di temperatura.

Le MCFC hanno temperatura media di esercizio di 600-700°C e utilizzano un elettrolita a base di carbonati alcalini (Li₂CO₃-K₂CO₃) liquidi e ad alta conducibilità ionica nel campo di temperatura di utilizzo della cella; in fig. 1.6 si riporta lo schema del funzionamento e le reazioni anodiche e catodiche.

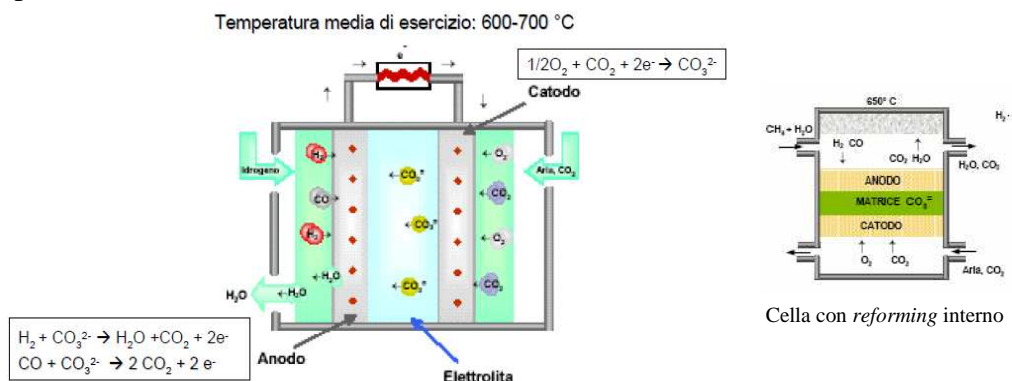


Figura 1.7. Funzionamento della cella MFCF, cella con *reforming* interno.

Questo tipo di cella è sfruttabile per la cattura della CO₂, alimentando all'anodo metano, che in una sezione di *reforming* viene convertito in idrogeno, al catodo

si alimenta un flusso ricco di CO₂, che può provenire dal *reforming* dell'anodo o da un combustore tradizionale.

Le celle SOFC hanno un campo di impiego di 800-1000°C, l'elettrolita è costituito da ossido di zirconio, stabilizzato con ossido di ittrio

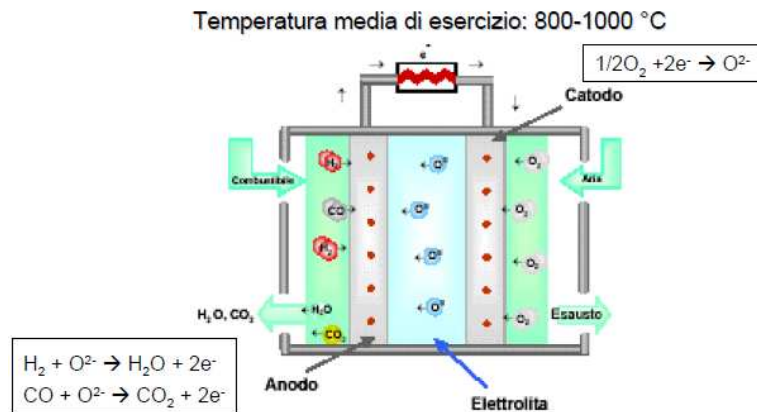


Figura 1.8. Funzionamento della cella SOFC.

Con questo tipo di cella è possibile alimentare il metano all'anodo, mentre al catodo si alimenta aria, in questo modo, in uscita all'anodo si ha un flusso di gas composti da una miscela di H₂O e CO₂. In un ciclo di potenza questo tipo di celle potrebbero sostituire il combustore di una turbina a gas, e i gas esausti che si producono, sono poi espansi nella turbina a gas.

Il principale vantaggio di queste tecnologie è che permettono di generare corrente elettrica e hanno efficienza di cattura superiori al 90%.

Presentano però anche le seguenti problematiche: sono necessarie turbomacchine ad hoc per le temperatura e la composizione dei gas da elaborare; non esiste un processo industriale per la produzione di tali celle; vi è bassa tolleranza allo zolfo; i costi sono elevati per i materiali che devono resistere ad alte temperature.

1.3 Stoccaggio dell'anidride carbonica

Il flusso di anidride carbonica ottenuto con le tecnologie precedentemente descritte, deve essere da prima compresso e poi trasportato in loco, dove può essere confinato definitivamente o per un lungo periodo (migliaia di anni).

I possibili metodi di stoccaggio possono essere distinti in:

- stoccaggio geologico sotterraneo, con tre possibilità:
 - in giacimenti petroliferi;
 - in formazioni saline;
 - in vene carbonifere non sfruttabili.

- stoccaggio oceanico.

Negli strati superficiali di crosta terrestre avviene già naturalmente l'accumulo di CO₂, dando vita a formazioni di carbonati minerali e a depositi di CO₂ pura o in miscela allo stato gassoso, supercritico o in soluzione con altri fluidi.

L'iniezione di CO₂ in giacimenti petroliferi, è una tecnica già consolidata nata negli anni '70 negli USA, con il progetto EOR (*Enhanced Oil Recovery*), con lo scopo di potenziare lo sfruttamento di alcuni pozzi in via di esaurimento. Quando è iniziato questo progetto, il flusso di CO₂ usata non era di provenienza antropica ma estratta da pozzi naturali.

Questa tecnica di stoccaggio presenta i vantaggi di utilizzare serbatoi che hanno già contenuto dei fluidi per migliaia di anni, senza significative perdite; inoltre è possibile abbattere i costi di stoccaggio, grazie al maggior sfruttamento dei giacimenti. Infine sono già presenti in alcune delle infrastrutture necessarie per l'iniezione.

È da segnalare il caso di Weyburn (Saskatchewan, Canada), che nell'ambito del progetto EOR dall'ottobre del 2000, prevede l'iniezione di un flusso di 3 o 5 tonn./giorno di CO₂, proveniente da un impianto di sintesi di metano da carbone [3].

La limitazione di questo tipo di stoccaggio, è dovuta dal fatto che è possibile solo in zone dove sono presenti giacimenti di idrocarburi, per applicazioni su larga scala sarebbero necessari grandi movimentazioni di CO₂ in pressione, tramite nave o tubatura.

Le formazioni saline sono formazioni di roccia satura di acqua, in cui risultano disciolte elevate quantità di sali. Per lo stoccaggio della CO₂ devono avere i seguenti requisiti:

- avere strati di roccia impermeabili nella parte superiore, per impedire la risalita della CO₂ iniettata;
- avere stabilità geologica, per evitare la spaccatura dello strato impermeabile;
- avere spessore e porosità adeguate a garantire un'elevata capacità di stoccaggio.

Con questi requisiti si stima siano presenti bacini con una capacità di stoccaggio di 1.000 mld. tonn. (IPCC 2005), da notare che questo tipo di giacimenti sono presenti anche in Italia nell'Adriatico.

La CO₂ iniettata in questi giacimenti tende a portarsi negli strati superiori per la sua minor densità rispetto all'acqua presente, il confinamento è garantito dallo strato di rocce compatte sovrastanti. In tempi più lunghi la CO₂ può formare carbonati con le rocce confinanti, e quindi la si può ritenere definitivamente stoccata. Sono stati sviluppati due programmi tesi a testare questo tipo di stoccaggio, dal 1996 a Sleipner (Norvegia) e dall'aprile 2004 a In Salah (Algeria).

Un ulteriore metodo di stoccaggio è quello di utilizzare le vene carbonifere non sfruttabili. Il carbone presenta le caratteristiche di avere una buona permeabilità

e molte microporosità, all'interno delle quali i gas si possono diffondere. All'interno delle microporosità del carbone presente nei giacimenti, tra i gas intrappolati vi è il metano, meno affine rispetto alla CO₂ al carbone. Si ritiene che con l'iniezione di CO₂ in vene carbonifere, possano essere liberati gas meno affini.

Come nel caso dell'EOR, anche stoccando la CO₂ si può avere come sottoprodotto l'estrazione di un idrocarburo, quindi un valore economico aggiunto che potrebbe diminuire i costi della CCS. Tra tutte le tecnologie è quella che presenta il maggior numero di incognite, perché non si conosce l'effettivo processo di liberazione dei gas e non si sa se la struttura del carbone, intrappolando la CO₂, possa alterare le sue proprietà meccaniche.

Un sistema che invece possiede elevati volumi di stoccaggio ma non è permanente, è lo stoccaggio oceanico. Gli oceani risultano essere già dei serbatoi naturali di CO₂, che catturano 7 mld. tonn. CO₂ di origine antropica all'anno.

I metodi di immissione si distinguono a seconda della profondità: immissione sotto il termoclino a 1000 m di profondità, intrappolando così la CO₂ per alcuni secoli; immissione a 3km di profondità, permettendo un confinamento più duraturo. Entrambe le soluzioni non sono permanenti, infatti la CO₂, non essendo in equilibrio con l'ambiente circostante, su scale temporali di migliaia di anni verrebbe emessa in atmosfera.

Lo stoccaggio oceanico potrebbe rappresentare un metodo a breve termine per limitare le attuali emissioni, permettendo al sistema industriale ed energetico una graduale conversione verso tecnologie *free-carbon*.

Capitolo 2:

Il processo di Ca-looping e le caratteristiche del sorbente

2.1 Descrizione del processo

La tecnica di separazione della CO₂, con l'utilizzo dell'ossido di calcio, è classificabile nei processi CCS di post-combustione.

Il processo di separazione della CO₂ dal flusso di gas combustibili, utilizzando l'ossido di calcio, è stato brevettato per la prima volta da DuMotay e Marechal, che proposero l'utilizzo dell'ossido di calcio per facilitare la gassificazione del carbone [4].

Successivamente Shimizu e altri proposero tale metodo per la cattura della CO₂ per impianti per la combustione del carbone.

Il processo si basa sulla reazione all'equilibrio fra l'ossido di calcio e l'anidride carbonica:



La reazione verso destra è detta reazione di carbonatazione ed è esotermica, mentre quella verso sinistra è endotermica ed è detta reazione di calcinazione.

Il funzionamento del processo, come riportato in fig. 2.1, prevede che i gas combustibili ricchi di CO₂ entrino nel carbonatore, in cui la CO₂ reagisce con l'ossido di calcio, formando il carbonato di calcio. Durante questa reazione è liberato calore, che deve essere asportato dal carbonatore.

Il CaCO₃ generato nel carbonatore è trasferito al calcinatore, in cui, attraverso la fornitura di calore, si scinde nuovamente in CO₂ e CaO. Il CaO prodotto è rimandato al carbonatore, pronto per una nuova reazione di carbonatazione. Inoltre dal calcinatore è estratto anche il flusso di CO₂ separata dai gas combustibili. È necessario prevedere un flusso di sorbente fresco al calcinatore e uno spurgo di solidi perché, durante i cicli di reazione, il sorbente degrada le proprie capacità di reagire con la CO₂ e si ha l'accumulo di ceneri e CaSO₄. Il calore necessario alla reazione di calcinazione è fornito attraverso la ossicombustione di carbone.

L'utilizzo del processo di Ca-looping in impianto termoelettrico, comporta le seguenti modifiche:

- un recupero di calore di medio-alta temperatura dal carbonatore;
- fornitura di calore al calcinatore attraverso l'ossicombustione di carbone all'interno del reattore, quindi una sezione di separazione aria.

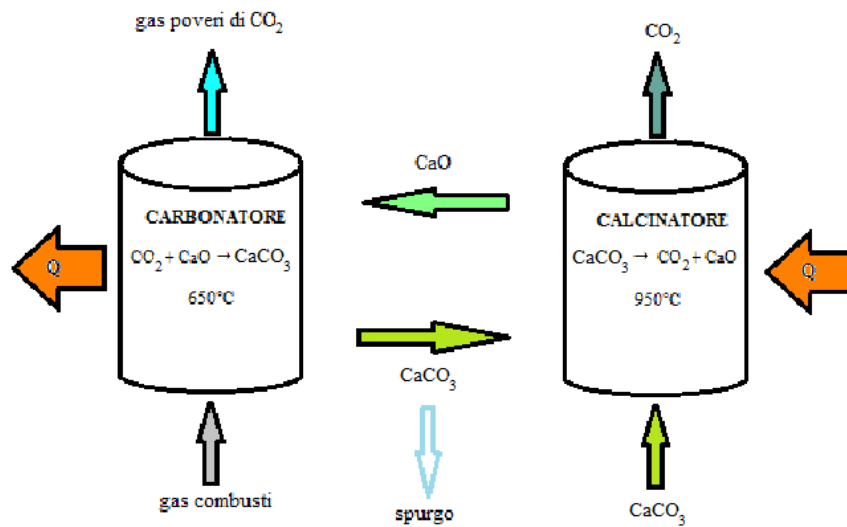


Figura 2.1. Schema generale del funzionamento del processo.

I punti di forza del processo sono:

- la possibilità di recupero di calore, la carbonatazione avviene a circa 650°C, è possibile utilizzare il calore per EVA, SH e RH di un ciclo a vapore. Si può recuperare quasi tutto il calore impiegato per la rigenerazione del sorbente. Questo implica una piccola penalizzazione del rendimento del ciclo di potenza, i maggiori consumi sono dovuti quasi esclusivamente all'impianto di produzione dell'ossigeno e alla sezione di purificazione e compressione della CO₂;
- bassi costi del sorbente;
- possibilità di utilizzare il sorbente esausto nei cementifici;
- uso di tecnologie già conosciute e disponibili per l'impiego su larga scala;
- possibilità di implementare il processo a impianti già esistenti.

Le problematiche, invece, sono:

- elevata perdita d'efficienza del sorbente durante i cicli di carbonatazione-calcinazione;
- l'efficienza del sorbente decade sensibilmente in presenza di zolfo nei gas combustibili.

2.1.1 Stato del processo

Il processo di Ca-looping è molto studiato negli ultimi anni, allo scopo di caratterizzare le proprietà del sorbente.

Sono già in esercizio tre impianti pilota da laboratorio:

- CANMET Energy and Technology Centre (CECT) - Ottawa, 75 kW [5];

- Incar – CSIC – Oviedo, 30 kW [6,7];
- Università di Stoccarda, 10 kW + 200 kW [8,9].

Sono invece in costruzione due impianti di media taglia:

- La Pereda (progetto CaOling) – Oviedo, 1.7 MW [sit. 1];
- Università di Darmstadt, 1 MW.

Sono disponibili in letteratura anche alcuni studi di simulazione numeriche per il calcolo delle prestazioni di impianti termoelettrici con cattura della con l'ossido di calcio, in tabella 2.1 sono riportati i risultati di questi studi [10].

Tabella 2.1. Risultati delle analisi presenti in letteratura.

Source	Ca-looping plant		Competitive oxyfuel plant		Reference plant without capture
	η_{LHV} , %	CCR, %	η_{LHV} , %	CCR, %	η_{LHV} , %
Shimizu et al., 1999	34.8 ^a	90.4	33.3 ^a	90.0	-
Abanades et al., 2005	38.8	84.5	33.6	-	46.0
Romeo et al., 2008	37.0	86.5	-	-	44.9
Hawthorne et al., 2009	39.2	88.0	-	-	45.6
Martínez et al., 2011	30.7 ^b - 33.4 ^b 30.3 ^b - 33.2 ^b	90.0 ^c 80.0 ^c	- -	- -	41.0-41.4 40.7-40.9
Lasheras et al., 2011	42.7 ^d	80.0 ^c	-	-	45.6

^a Recalculated from efficiencies reported on HHV basis

^b Include credits for CaO export to a cement plant

^c Referred to just the CO₂ captured in the carbonator

^d Before CO₂ compression

2.2 Disattivazione del sorbente

Lo sfruttamento dell'ossido di calcio come sorbente di anidride carbonica, prevede che venga continuamente sottoposto a cicli di assorbimento e rigenerazione.

Gli studi [4,11,12] fatti su campioni CaO sottoposti a più cicli di calcinazione e carbonatazione, mostrano che l'efficienza di cattura della CO₂ decresce fortemente all'aumentare del numero di cicli.

Lo svolgimento della reazione di carbonatazione può essere suddiviso in due stadi, come riportato in fig. 2.2.

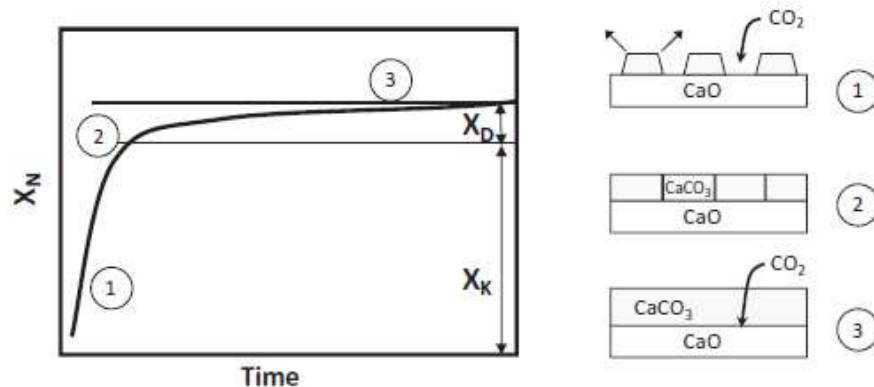


Figura 2.2. Schematizzazione degli stadi di carbonatazione.

Durante la prima fase, la reazione avviene sulla superficie libera di CaO su cui si verifica la nucleazione e la crescita del CaCO₃; in questa fase la carbonatazione è governata dalla cinetica di reazione fra CaO e CO₂. In pochi minuti il periodo veloce termina, si passa così alla successiva fase lenta. Ciò avviene quando la CaCO₃ depositata sul CaO costituisce uno strato uniforme, da questo punto la reazione procede solo attraverso la diffusione dei gas nello strato di CaCO₃.

Il passaggio fra le due fasi si ha quando lo strato depositato è di circa 50 nm [13].

Il solo periodo di reazione veloce, è interessante per l'utilizzo del processo di Ca-looping per la cattura della CO₂ in ambito industriale.

Bathia e Permuler [4] hanno dimostrato che la massima conversione di carbonatazione dipende solo dalla frazione di porosità associata ai piccoli pori (<100nm). Per una porosità $\varepsilon_0=0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, tipico dell'ossido di calcio, hanno misurato una conversione $X = 0,71$, per sorbente precedentemente sottoposto a calcinazione.

La massima conversione ottenibile è vincolata dai piccoli pori, mentre i pori più grandi possono essere parzialmente riempiti dallo strato formato dal CaCO₃, che determina l'inizio del periodo lento, governato dai fenomeni diffusivi attraverso lo strato superficiale.

La diminuzione di efficienza del sorbente, durante il susseguirsi dei cicli di reazione, è dovuta al suo cambiamento strutturale; alcuni studi [4,14] hanno analizzato campioni dell'ossido di calcio, sottoposti a più cicli di reazione (fig. 2.3). All'inizio il sorbente è composto da microcristalli con un diametro variabile fra i 20-30 μm , sono presenti anche cristalli di dimensioni maggiori e monocristalli di 0,5 mm di diametro.

Osservando i campioni sottoposti a calcinazione si nota che la struttura dei grani rimane sostanzialmente invariata. Dopo la carbonatazione è persa la struttura microgranulare dei pori. La carbonatazione ha causato la chiusura dei grani

superficiali ed è anche cambiata la struttura interna. Questo denota che prima dell'occlusione dei pori, i gas reagenti sono potuti penetrare.

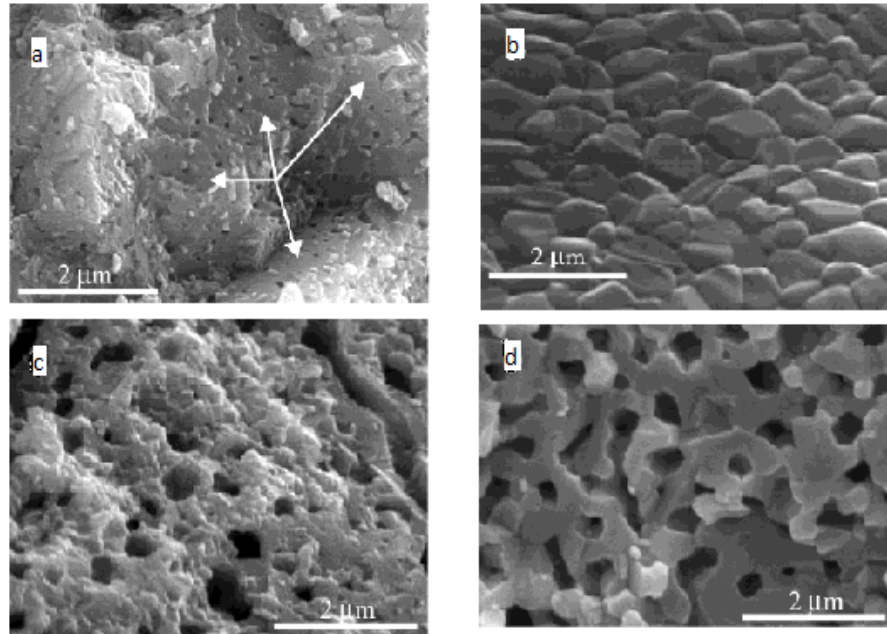


Figura 2.3. Vista al microscopio di campioni di CaO: a) micrograni del calcare prima della calcinazione; b) CaO dopo 40 cicli di calcinazione-carbonatazione; c) vista di una frattura dopo la prima calcinazione; d) forma dei micrograni interni dopo la prima calcinazione [14].

La reazione provoca la riduzione dello spazio fra i micrograni in cui i prodotti possono essere allocati. Durante i cicli di carbonatazione e calcinazione, la frazione volumetrica associata ai piccoli pori decresce, questo è causato dalla sinterizzazione e dalla contrazione dei grani, come precedentemente descritto.

La sinterizzazione è il fenomeno caratterizzato: dal cambiamento di forma, dal restringimento dei pori e dalla crescita dei grani delle particelle di CaO, dovuta al riscaldamento.

La sinterizzazione del CaO è favorita dalle alte temperature durante la calcinazione, da alte pressioni parziali di H_2O_{vap} e CO_2 e dalla presenza di impurità. La sinterizzazione risulta fortemente influenzata dalla calcinazione e in minima parte dalla carbonatazione.

German e Munir in [15] hanno descritto il processo di perdita di superficie, utile per la sinterizzazione attraverso la (2.2).

$$\left(\frac{S_0 - S}{S_0}\right)^{\gamma} = K_i t \quad (2.2)$$

In cui S è l'area specifica superficiale al tempo t ; K_i è una costante che comprende il coefficiente di diffusione in funzione della temperatura, la tensione superficiale ed altre costanti. L'esponente γ dipende dal meccanismo di diffusione nel reticolo, per il CaO ha un valore di 2,7.

In conclusione, come riportano gli studi fatti su campioni di CaO sottoposti a più cicli di calcinazione e carbonatazione, la perdita di capacità del sorbente è imputabile alla diminuzione della porosità associata ai piccoli pori, a favore della porosità legata a quelli di dimensioni maggiori; questo fenomeno è accentuato dalla sinterizzazione che si verifica quasi esclusivamente durante la calcinazione.

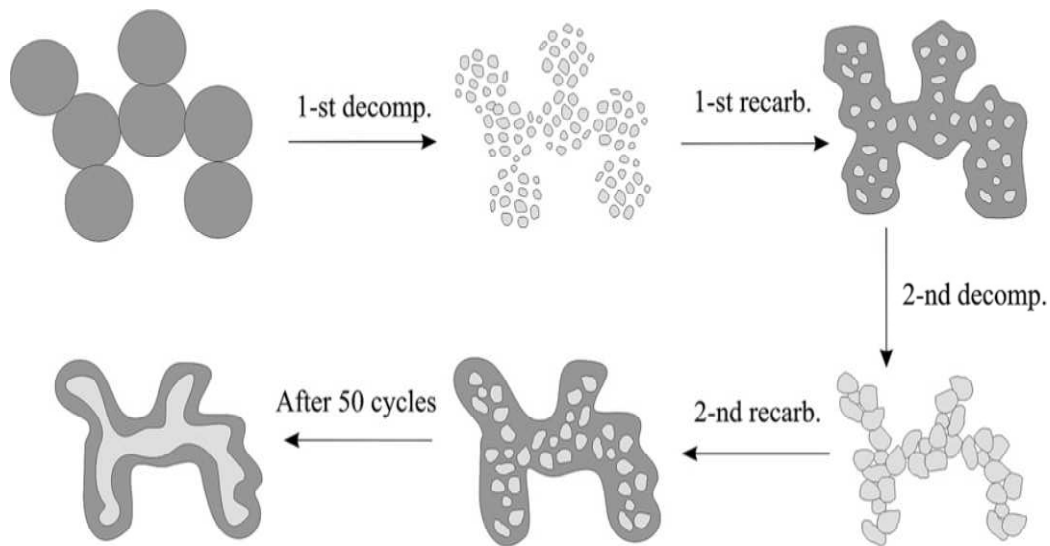


Figura 2.4. Schematizzazione del cambiamento strutturale del CaO durante i cicli di reazione. In grigio chiaro è rappresentato il CaO mentre in grigio scuro il CaCO₃.

2.2.1 Descrizione analitica della perdita di efficienza del sorbente

Si possono distinguere due tipi di carbonati originati dalla reazione di carbonatazione. Un tipo è formato dal riempimento di piccoli fori (ϵ_m) fra i micrograni dell'ossido di calcio. Il secondo tipo è formato dallo strato superficiale, depositato sul contorno dei grani e nelle pareti dei pori più grandi (ϵ_w). La distinzione è puramente concettuale e non ha alcun riscontro fisico, infatti i prodotti formati sono identici ed hanno la stessa struttura chimica, che non varia con il numero di cicli, mentre varia la porosità relativa all'aumentare del numero di carbonatazioni e calcinazioni.

La conversione di carbonatazione (X_N), raggiunta all'ennesimo ciclo, è data dalla somma della conversione dovuta al riempimento dei piccoli pori ($X_{N,m}$) e dallo strato depositato sulle pareti dei pori maggiori ($X_{N,w}$).

$$X_N = X_{N,m} + X_{N,w} = \frac{\varepsilon_{N,m}}{\varepsilon_{max}} + \frac{\varepsilon_{N,w}}{\varepsilon_{max}} \quad (2.3)$$

Come già discusso precedentemente, durante i cicli di calcinazione e carbonatazione, si ha una perdita di microporosità a favore della media e macro porosità. Si considera che ogni ciclo N inizi con la calcinazione, perciò il ciclo zero (N_0) è un ciclo fittizio che, attraverso la reazione di carbonatazione, produce il CaCO_3 , alimentato al calcinatore.

Il modo più semplice per modellare la perdita di microporosità, è di considerare essa come una frazione persa (f_m) della conversione ottenuta del ciclo precedente.

$$X_{N,m} = f_m X_{N,m} = f_m^N X_{0,m} \quad (2.4)$$

Si assume $X_{0,m} = 1$ che corrisponde alla conversione di carbonatazione della calce, prima della prima calcinazione; si assume inoltre che f_m sia costante per tutti i cicli.

La riduzione di microporosità comporta contemporaneamente un aumento della porosità, associata ai pori di dimensioni maggiori e quindi la loro capacità di conversione; la crescita di capacità di conversione è quantificata dalla (2.5).

$$X_{N,w} = f_w (1 - X_{N,m}) \quad (2.5)$$

In cui f_w rappresenta la costante di crescita della conversione, associata ai pori di dimensioni maggiori e proporzionale ad una serie di fattori: la frazione di sinterizzazione, la frazione di area associata alla porosità media e allo spessore del deposito superficiale di CaCO_3 .

Combinando la (2.4) e la (2.5) si ottiene:

$$X_N = f_m^N (1 - f_w) + f_w \quad (2.6)$$

I coefficienti f_m e f_w rappresentano delle costanti di *fitting*, e i valori riportati in letteratura sono $f_m = 0,77$ e $f_w = 0,17$, la figura 2.5 rappresenta il confronto fra i dati ottenuti con questa formula e quelli con misurazioni.

Un'altra equazione che correli la conversione al numero di cicli è stata proposta da Wang e Anthony [16], la decadenza del sorbente è correlata al numero di cicli attraverso un solo parametro k .

$$X_N = \frac{1}{1 + kN} \quad (2.7)$$

Considerando la perdita dell'efficienza del sorbente legata alla diminuzione di superficie utile (2.2) si ottiene la (2.8).

$$X_N = \frac{1}{\frac{1}{1 - X_r} + kN} + X_r \quad (2.8)$$

In cui $k = 0,52$ e $X_r = 0,075$ sono i valori che meglio approssimano i dati sperimentali, X_r rappresenta l'attività residua del sorbente dopo numerosi cicli. Questa ultima relazione è la più utilizzata per prevedere la perdita di capacità del sorbente.

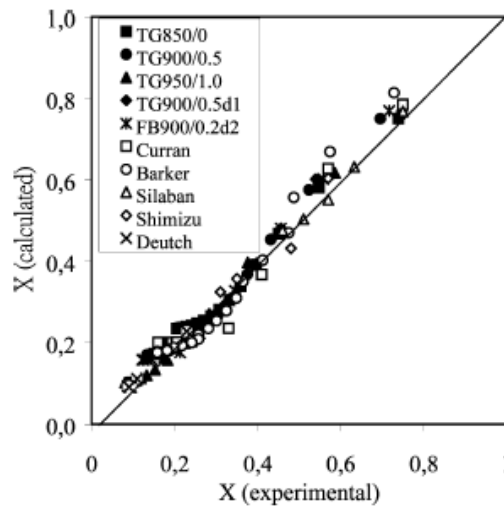
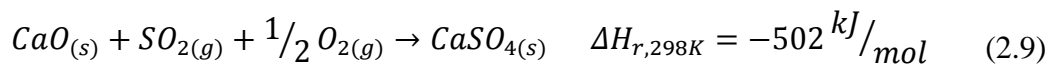


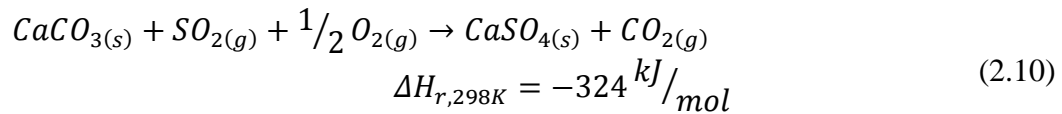
Figura 2.5. Confronto fra la formula (2.6), rappresentata dalla linea, e i dati raccolti sperimentalmente.

2.2.2 Effetto dello zolfo

Lo zolfo è introdotto al calcinatore attraverso il carbone, che è ossidato per fornire il calore alla reazione di calcinazione. I fumi ricchi di CO_2 che entrano nel carbonatore, sono preventivamente desolforati.

Lo zolfo ossidato a SO_2 reagisce con il CaO secondo le reazioni (2.9) e (2.10).





La reazione (2.10) avviene quando la pressione parziale della CO_2 nel reattore è maggiore della pressione di vapore delle CO_2 all'equilibrio, mentre la (2.9) si realizza quando la pressione parziale è inferiore alla pressione di vapore della CO_2 all'equilibrio.

La rigenerazione del $CaSO_4$ formato è possibile solo a temperature elevate, impraticabili nel sistema di rigenerazione del sorbente; quindi il $CaSO_4$ comporta una perdita irrecuperabile di sorbente.

Il $CaSO_4$ formato presenta un volume molare di $46 \text{ cm}^3/\text{mol}$, maggiore rispetto ai $16,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ del CaO e i $36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ del $CaCO_3$ e contribuisce a bloccare i pori del sorbente.

Lo strato di $CaSO_4$ che si deposita sulla superficie dell'ossido di calcio rende impraticabile la parte centrale del CaO che partecipa alla reazione.

Lo zolfo ha però la capacità di reagire non solo con il sorbente "fresco", ma anche con quello che, sottoposto a un numero elevato di calcinazioni e carbonatazioni, risulta disattivato rispetto alla cattura del CO_2 .

La presenza di zolfo, in conclusione, aumenta la disattivazione del sorbente circolato fra i due reattori. Questo ha come implicazioni l'aumento dell'apporto di sorbente "fresco", con conseguente incremento dello spurgo, oppure è necessario aumentare la portata di solidi circolata fra i due reattori.

Per quantificare la disattivazione dovuta all'ossido di zolfo Grasa et al. [17] hanno condotto una campagna di esperimenti, utilizzando due diversi tipi di calcare: Imeco e Piaseck.

In particolare hanno condotto due campagne di prove, in cui ad una calcinazione completa (in aria con il 10% vol. di CO_2) veniva fatta seguire un solfatazione (2200 ppm di SO_2 a 850°C), in modo da raggiungere una conversione parziale a $CaSO_4$ (0.5% molare nella prima serie di prove e 1% molare nella seconda) e infine una carbonatazione (in aria con il 10% di CO_2 per 5 minuti).

Dai risultati raccolti, figura 2.6a, si nota come per entrambi i tipi di calcare, vi sia un incremento della disattivazione.

Per il calcare Imeco, il calo di conversioni a $CaCO_3$ dovuto all'ossido di zolfo, è gradualmente crescente con N e porta, dopo alcune decine di cicli, ad una totale incapacità di cattura della CO_2 da parte del CaO .

Invece il calcare Piaseck presenta una diminuzione della cattura di CO_2 all'incirca costante con il numero dei 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 CaSO_4 formato, limitando quindi la formazione di nuovo solfato.

Poi, al procedere dei cicli, quando i pori si sono ingranditi, la loro ostruzione risulta più limitata, permettendo al sorbente di assorbire una maggiore quantità di SO_2 e quindi una sempre minore quantità di 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.

In entrambi i casi l'aumento della quantità di zolfo comporta una maggiore perdita delle prestazioni.

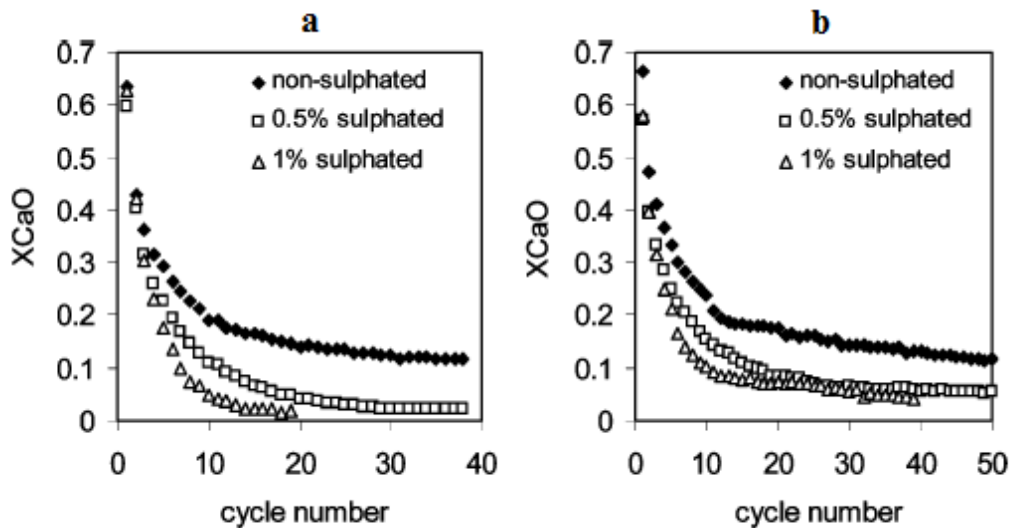


Figura 2.6. Conversione massima in presenza di zolfo per le due diverse calcri Imeco (a) e Piaseck (b).

2.2.3 Effetto dell'idratazione

L'idratazione del sorbente è un metodo utilizzato per riattivare il CaO per la cattura dello zolfo. Attuali ricerche indicano [18,12] il metodo dell'idratazione, un modo per riattivare il sorbente disattivato durante la cattura della CO_2 . Il modo per riattivare il sorbente per la cattura della CO_2 è diverso rispetto a quello

per il CaO per la cattura del SO₂, infatti il sorbente è meglio riattivato idratandolo nel calcinatore. E' stato osservato un aumento della friabilità della calce, sottoposta ad idratazione, questo fenomeno è ancor più evidente quando è circolata ad alte temperature.

Per limitare l'aumento di friabilità è stato proposto [18] di interporre un reattore di idratazione fra calcinatore e carbonatore, che opera a una temperatura di circa 300°C e a pressione atmosferica.

Una parte dell'ossido di calcio proveniente dal calcinatore, prima di essere inviato al carbonatore, passa attraverso il reattore di idratazione, in cui la CaO, reagendo con H₂O, forma Ca(OH)₂.

Il flusso di solidi idratati sono inviati al carbonatore in cui il Ca(OH)₂ si decompone in H₂O e CaO, che risulta essere più attivo di quello proveniente dal calcinatore. La reazione di decomposizione è endotermica e il calore necessario è fornito dalla carbonatazione del resto della calce.

L'idratazione è utile anche per riattivare il sorbente disattivato dallo zolfo, si genera una distribuzione dei pori più favorevole, inoltre distruggendo la struttura del sorbente, si rende disponibile alla reazione anche la parte centrale precedentemente non reagita.

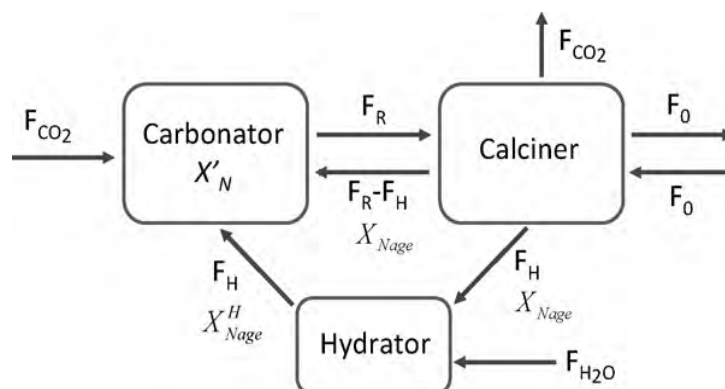


Figura 2.7. Schema dei reattori con idratazione del sorbente

L'idratazione [18] risulta interessante quando si lavora con portate di make-up basse, perché ha lo stesso effetto all'aumento dell'apporto di nuovo sorbente.

Se si opera in un regime di make-up elevato, risulta più efficiente l'idratazione se fatta solo su una frazione di sorbente, come in fig.2.8.

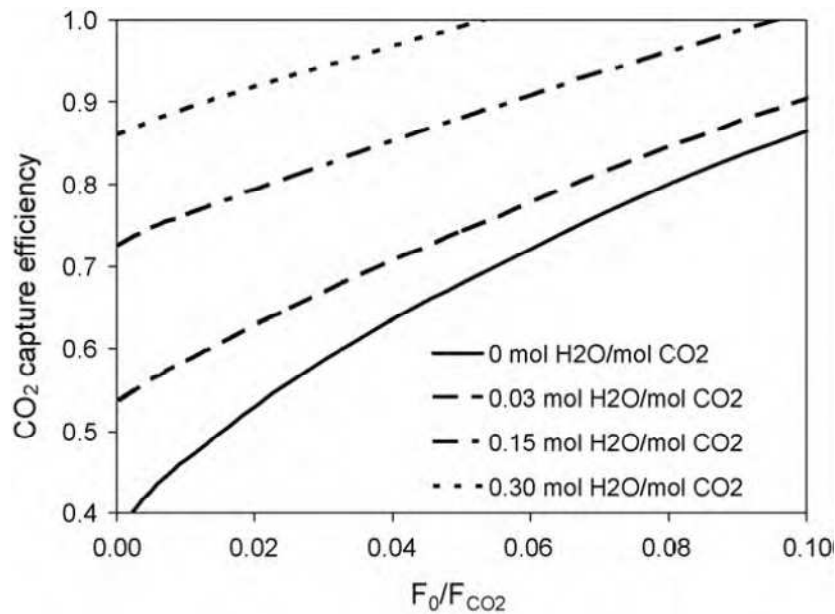


Figura 2.8. Andamento dell'efficienza di cattura della CO₂ all'aumento dell'idratazione e del make-up. Si nota come l'incremento di efficienza per alti make-up, all'aumentare dell'idratazione, sia meno significativo.

2.2.4 Effetto del tipo di sorbente

In letteratura sono presenti numerosi studi che presentano come il tipo di sorbente influenzi l'assorbimento del SO₂. Differenti calcari generano, dopo la calcinazione, diverse strutture. Queste determinano i massimi livelli di solfatazione. Il meccanismo di solfatazione e carbonatazione sono differenti, nel primo c'è un'ostruzione dei pori da parte del CaSO₄, che presenta un volume molare superiore al CaO al CaCO₃. Il meccanismo di otturazione da parte del CaCO₃ è meno pronunciato rispetto a quello del CaSO₄.

Grasa e Abanades in [11], hanno testato sei diversi tipi di calce provenienti da diversi siti, allo scopo di studiare il loro diverso comportamento, sottoponendole ad una lunga serie di cicli di calcinazione e carbonatazione.

Dai loro studi, riportati in fig. 2.9A, si nota che il comportamento è simile per tutti i sorbenti, tranne per la dolomite e la calce di tipo *Gotland*, la quale ha una conversione inferiore durante i primi cicli. La dolomite ha la conversione in ossido di calcio maggiore, ma circa il 50% del sorbente è costituito da MgO, che non è convertito.

Diagrammando la frazione in peso di CO₂ catturata rispetto al sorbente introdotto, la dolomite presenta un comportamento simile agli altri calcari, come riportato in fig. 2.9B.

I differenti sorbenti presentano comportamenti diversi soprattutto per i primi cicli, mentre, all'aumentare dei cicli, la decadenza avviene per tutte le calci allo stesso modo.

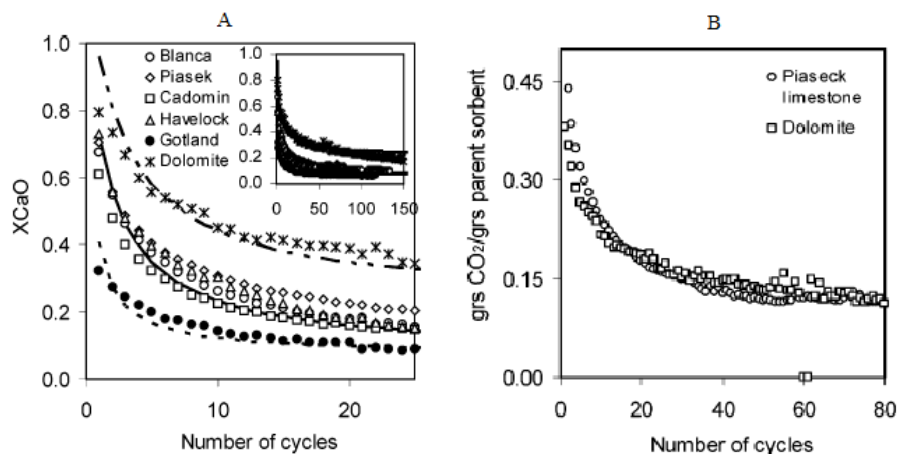


Figura 2.9. Confronto fra le calci: A) frazione di CaO ottenuta durante la calcinazione all'aumentare del numero di cicli; B) confronto dei grammi di CO_2 catturata rispetto ai grammi di sorbente alimentato in funzione dei cicli.

In definitiva, siccome tutte le calcari hanno simile comportamento, la scelta di una piuttosto che di un'altra, non è fatta in base alle sue proprietà chimico-fisiche, ma valutando altri parametri, come disponibilità, costo e stabilità meccanica.

Alcuni studi [12] hanno proposto la possibilità di utilizzare sorbenti sintetici o effettuare un drogaggio del sorbente. Dai risultati raccolti non si hanno sensibili miglioramenti che possano giustificare l'utilizzo di un sorbente diverso dalla calcare, materiale molto diffuso e a basso costo.

2.2.5 Effetto della temperatura e della pressione

Il sorbente varia il proprio comportamento al variare della temperatura di calcinazione. Dai dati raccolti da nello studio [12], si nota che all'aumentare della temperatura di calcinazione, diminuisce la capacità di trasporto dell'ossido di calcio. La spiegazione del fenomeno risiede nel fatto che all'aumentare della temperatura, aumenta la sinterizzazione del sorbente.

L'effetto della pressione è valutato al variare della pressione parziale della CO_2 , perché la pressione dei gas entranti nel carbonatore è un vincolo. Una pressione parziale della CO_2 maggiore ha un'influenza significativa solo per i primi 10 cicli di carbonatazione e calcinazione, mentre all'aumentare dei cicli le differenze sono ridotte [11].

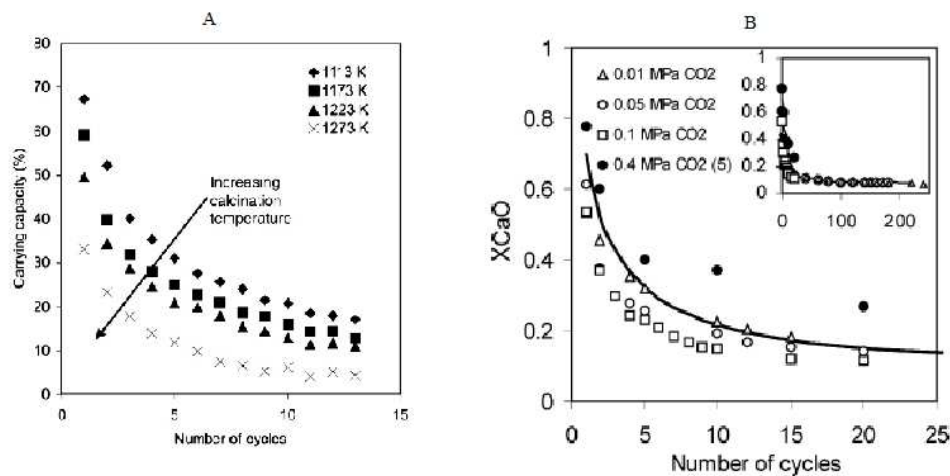


Figura 2.10. Influenza della temperatura e della pressione: A) il grafico riporta i dati sull'influenza della temperatura di calcinazione; B) andamento della conversione del carbonato di calcio in CaO, in funzione della pressione parziale della CO₂.

2.2.6 Effetto delle dimensioni delle particelle di sorbente e della durata della calcinazione

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 [19, 20].

In ogni caso, la dimensione media delle particelle non influisce sulla massima conversione raggiungibile (figura 2.11a), che al più verrà raggiunta in tempi leggermente diversi.

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 un maggiore impatto della sinterizzazione.

Nonostante ciò, come si vede in figura 2.11b, 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.

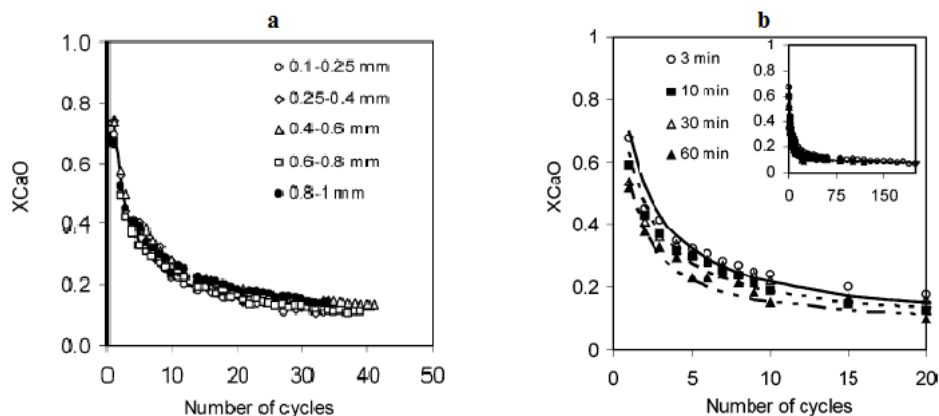


Figura 2.11. Andamento della massima conversione in funzione del numero di cicli, al variare delle dimensioni delle particelle (a) e del tempo di calcinazione (b).

2.3 La carbonatazione parziale

Gli studi, fino ad ora presentati, riportano dati sulla decadenza del sorbente, relativi a cicli completi di carbonatazione e calcinazione, cioè l'ossido di calcio nel carbonatore viene completamente convertito in $CaCO_3$ e poi inviato al calcinatore in cui avviene la reazione inversa e il $CaCO_3$ è interamente riconvertito a CaO .

Grasa, Abanades e Anthony in [21], studiano gli effetti sulla capacità del sorbente della carbonatazione parziale. Con il termine carbonatazione parziale si intende che il CaO che entra nel carbonatore non venga tutto trasformato in $CaCO_3$, ma solo una quota.

Gli esperimenti per la raccolta di dati sono stati condotti con queste modalità:

- solo una frazione stabilita del CaO entrante nel carbonatore subisce la carbonatazione;
- dopo un numero stabilito di cicli il sorbente è sottoposto ad una carbonatazione completa;
- durante le prove si misura per ogni ciclo la frazione di ossido di calcio convertita (X_{CaO}) e la si confronta con quelle previste dall'eq. (2.8).

In figura 2.12 sono riportati i dati raccolti da Grasa, Abanades e Anthony, si nota che la conversione ottenuta dopo il periodo di carbonatazione parziale è superiore rispetto a quella prevista dall'eq. (2.8), che ben approssimava la decadenza del sorbente, sottoposto a cicli di reazioni complete. Gli autori riportano che sottoponendo il sorbente a 140 cicli di carbonatazione parziale, esso presenta al 141° ciclo una conversione residua $X_r=0,18$ di molto superiore rispetto al valore misurato con carbonatazione completa, $X_r=0,075$.

La carbonatazione parziale è una condizione che risulta sempre presente nei reattori che utilizzano il processo di Ca-looping per cattura della CO₂, per i seguenti motivi:

- i reattori utilizzati sono a letto fluido, in cui non è possibile far distinzione fra il sorbente fresco e quello che ha già subito più cicli di reazione;
- la temperatura di calcinazione deve essere di poco superiore a quella di equilibrio, per limitare il fenomeno di sinterizzazione ed evitare la fusione delle ceneri introdotte con il carbone necessario per fornire calore. In queste condizioni non è garantita una completa calcinazione;
- il carbonatore deve garantire una certa efficienza di cattura di CO₂ ed essere compatto. Per questi motivi deve operare con un certo eccesso di CaO.

In queste condizioni, in cui non tutto il sorbente subisce ad ogni passaggio la completa reazione di carbonatazione e calcinazione, l'equazione (2.8) non prevede più la massima capacità reale di carbonatazione dell'ossido di calcio.

Si considera quindi la conversione media dei solidi circolanti nel sistema [22]:

$$X_{ave} = \sum_{N=1}^{N=\infty} r_N X_N \quad (2.11)$$

In cui X_N è valutato secondo l'equazione (2.8), mentre r_N attraverso l'equazione (2.12), come funzione di F_0 la portata di make-up e F_R rappresenta la portata di ricircolo.

$$r_N = \frac{F_0 F_R^{N-1}}{(F_0 + F_R)^N} \quad (2.12)$$

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 CaCO₃ contenuto nel calcare alimentato, partendo da CaO e CO₂.

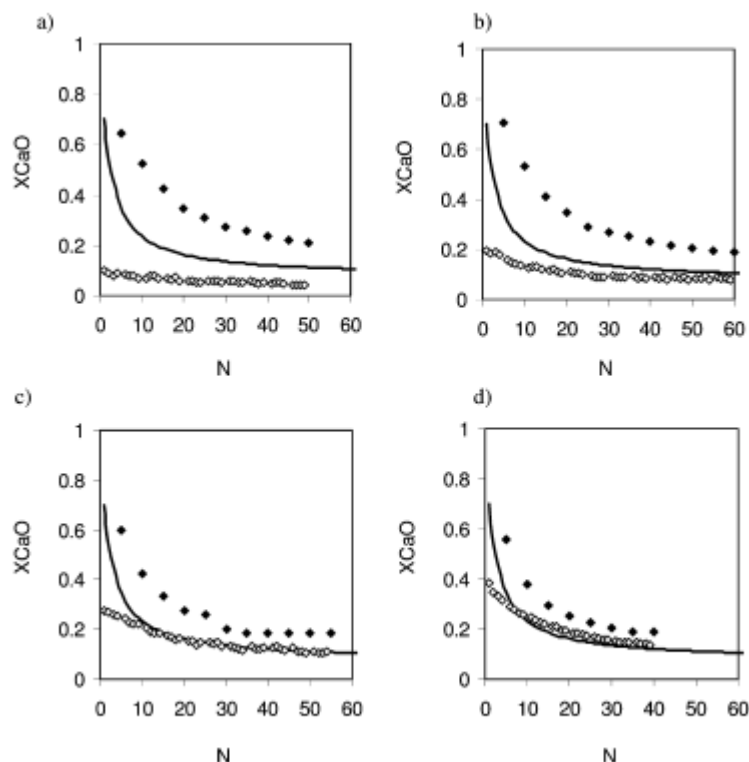


Figura 2.12. Dati raccolti da Grasa, Abanades e Anthony; la linea piena riporta l'andamento secondo l'eq. (2.9), i pallini vuoti riportano la conversione delle carbonatazioni parziali, mentre quelli pieni la conversione per i cicli completi.

2.4 Sinergie con cementifici

I cementifici basano il proprio processo produttivo sull'utilizzo dell'ossido di calcio, in media per produrre un kg di cemento sono necessari 0,63 kg di CaO. Il CaO necessario è ottenuto attraverso la calcinazione del $CaCO_3$, che avviene in forni a temperature prossime a 1500 °C. La filiera di produzione del cemento risulta quindi responsabile dell'emissione di anidride carbonica per due motivi:

- CO_2 emessa dalla reazione di calcinazione: 1 mole di CaO produce 1 mole di CO_2 ;
- CO_2 emessa per la fornitura di calore alla reazione di calcinazione: normalmente nei forni dei cementifici si bruciano combustibili fossili.

I cementifici attualmente sono responsabili del 5% delle emissioni globali antropiche di CO_2 [23]. Ci si aspetta che la domanda di cemento possa aumentare di 2,5 volte entro il 2050 [24].

Gli interventi praticabili per ridurre le emissioni sono:

- sostituzione del clinker con additivi minerali per ridurne il consumo;

- miglioramento dell'efficienza energetica;
- uso di combustibili neutri alle emissioni di CO₂ (biomassa).

Questi possibili interventi non sono applicabili su larga scala, necessitano di costi aggiuntivi e non riducono le emissioni di CO₂ prodotte dalla reazione di calcinazione.

Una possibilità per azzerare o limitare le emissioni di CO₂, è quella di integrare il processo dei cementifici ad un impianto termoelettrico con cattura di CO₂ con il processo di Ca-looping. Come è stato descritto precedentemente, il processo necessita di un costante spurgo di solidi dai reattori. Se lo spurgo è praticato al calcinatore, si ha un flusso di solidi composto prevalentemente da CaO, CaSO₄ e ceneri, che può essere utilizzato nel cementificio.

Alcuni studi [25] presentano come l'integrazione sia possibile e presenti i seguenti vantaggi:

- abbattimento delle emissioni di CO₂ dei cementifici;
- riduzione della penalizzazione energetica del processo: il calore fornito alla reazione di calcinazione in parte è sfruttato dal carbonatore, per la produzione di energia elettrica;
- valorizzazione economica di quello che altrimenti sarebbe uno scarto: lo spurgo;
- possibilità di produzione di cemento con emissioni di CO₂ zero o negative, fornendo calore al calcinatore con biomassa.

Il flusso di CaO prodotto dallo spurgo del processo di Ca-looping, risulta essere diverso rispetto a quello di un cementificio, perché la struttura del CaO è diversa per i numerosi cicli di carbonatazione-calcinazione a cui è stato sottoposto. Oltre al CaO sono presenti altri elementi, che sono introdotti attraverso il carbone al calcinatore. Gli studi svolti [25], eseguiti su campioni di CaO prodotti in laboratorio con le stesse caratteristiche dello spurgo del processo di Ca-looping, concludono che, con lo spurgo del processo, è possibile produrre un clinker con proprietà paragonabili ai cementi commerciali, quindi è possibile una sinergia completa con i cementifici.

Capitolo 3:

Descrizione del modello di calcolo

La simulazione dell'impianto termoelettrico a carbone con cattura di CO₂ con il processo di Ca-looping, è suddivisa in tre sotto-simulazioni:

- prestazione del ciclo termodinamico attraverso il programma GS;
- reattori carbonatore e calcinatore attraverso un modello di calcolo sviluppato in Matlab;
- compressione e purificazione della CO₂ con Aspen Plus.

3.1 Descrizione del programma GS

Le analisi svolte nei capitoli seguenti sono state operate con il programma di calcolo GS. Tale algoritmo è frutto di quasi quarant'anni di ricerche, svolte all'interno del Dipartimento di Energia (ex Energetica) del Politecnico di Milano. Il codice è stato creato per permettere la simulazione di impianti a gas, a vapore e combinati. Con il tempo si è arricchito delle possibilità di descrivere altri numerosi componenti, come le unità di trattamento gas, i convertitori chimici e le celle a combustibile, arrivando a rappresentare schemi impiantistici di notevole complessità.

Grazie alle continue migliorie, questo algoritmo è ora in grado di simulare 21 componenti diversi, con i quali è possibile comporre impianti di 50-70 blocchi con 200-250 flussi, se si vogliono ottenere risultati in tempi ragionevoli con la memoria degli attuali PC a disposizione.

È quindi possibile esaminare il comportamento di tutti gli attuali impianti dedicati alla conversione dell'energia, dotati di tutte le più recenti tecnologie o di quelle attualmente in fase di sviluppo.

Il programma funziona grazie ad un file di input, scritto in formato *.inp*, tramite l'utilizzo di un Notepad. Tale file è suddiviso in tre parti:

- la prima comprende la descrizione dei componenti presenti nell'impianto, con i relativi flussi entranti e uscenti. Sono inoltre specificate le scelte sul metodo di calcolo delle caratteristiche degli stessi;
- la seconda consiste nell'elenco delle condizioni termodinamiche di tutti i flussi: temperatura, pressione, portata adimensionale e in alcuni casi composizione molare;
- la terza, che è la parte più impegnativa, comprende le variabili di convergenza, ossia tutte le grandezze e le eventuali relazioni tra di esse su cui si vuole concentrare l'attenzione dell'analisi e attraverso le quali si

indica qual è la situazione che corrisponde alla convergenza del caso simulato.

Tutte queste parti devono essere compilate a discrezione dell'utente, secondo specifiche regole di scrittura e di decodificazione.

La prima parte è racchiusa tra le stringhe \$* COMPONENT DATA e \$* END OF COMPONENT DATA e all'interno contiene dati di input adeguati al tipo di componente, che grazie ad una precisa modellazione e a specifici risultati, permettono il calcolo delle condizioni termodinamiche dei flussi entranti ed uscenti.

Ogni blocco è perciò definito secondo uno schema diverso; per esempio tra quelli più comunemente utilizzati si hanno:

- due modelli di turbina a gas: 0-D in cui l'espansione è definita nel piano termodinamico, ipotizzando geometrie e condizioni cinematiche semplificate e 1-D, dove il calcolo è basato su un modello monodimensionale, stadio per stadio, che fornisce precise indicazioni sulla geometria. In entrambi i casi viene calcolato il flusso di refrigerante necessario per il raffreddamento e l'influenza del suo miscelamento con il resto del flusso;
- il miscelatore, il quale può avere fino a 7 flussi entranti ma solo uno uscente e permette, se si desidera, di valutare variazioni di composizione chimica con un metodo di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs;
- in eguale modo può essere svolto un calcolo simile anche dallo scambiatore di calore.

Un aspetto molto importante, che rende GS particolarmente flessibile e veloce, è la possibilità di descrivere in un unico componente la caldaia a recupero, la turbina del ciclo a vapore sottoposto e tutti gli ausiliari connessi.

Il calcolo di tutta questa sezione in un unico complesso componente garantisce dei sostanziali vantaggi:

- semplifica radicalmente la definizione dell'input, per il quale sarebbe altrimenti necessario specificare la successione delle sezioni della caldaia (economizzatori, evaporatori, surriscaldatori, etc.), come una complessa serie di scambiatori di calore in serie e/o in parallelo, un dettaglio che, per essere definito, richiede a sua volta di effettuare una serie di bilanci termici;
- consente di calcolare la sezione a vapore con algoritmi *ad hoc* che, tenendo conto della specificità del ciclo a vapore, sono molto più efficienti dell'algoritmo adottato per la convergenza del calcolo di tutto l'impianto;
- incorpora le iterazioni per il calcolo della sezione a vapore dalle iterazioni per il calcolo di tutto il sistema, con positivi effetti sulla stabilità di calcolo.

Tra i punti di forza del codice, oltre alla sua flessibilità, c'è la capacità di calcolare con accuratezza le caratteristiche fondamentali delle turbomacchine e di tutti i componenti-chiave, introducendo un numero relativamente contenuto di dati di input.

Per esempio, tra le caratteristiche più significative si ricordano:

- il calcolo dei vari rendimenti attraverso l'uso di correlazioni che tengono conto dell'effetto scala (SP) e dei principali parametri operativi, quali le portate volumetriche, il numero di giri e il salto entalpico smaltibile, calibrate sui dati sperimentali, osservati da test di funzionamento operati su macchine reali, in diverse condizioni di funzionamento; correlazioni simili sono poi usate anche per le macchine elettriche e le pompe;
- il calcolo dell'espansore della turbina a gas con le relative portate di raffreddamento, attraverso un sofisticato sistema che tiene conto delle proprietà termodinamiche dei fluidi, della tecnologia di raffreddamento utilizzata, del profilo di temperatura, della massima temperatura sopportabile dal materiale, ecc..;
- la sequenza della sezione del generatore di vapore è valutata al fine di massimizzare la produzione di vapore ad alta pressione e la potenza della turbina. Per questo motivo il codice provvede a simulare più sezioni in parallelo, per permettere un'aderenza maggiore tra il profilo di temperatura acqua-vapore e quello di raffreddamento dei fumi;
- le proprietà termodinamiche delle specie chimiche vengono calcolate con la stessa metodologia per ogni componente, tale omogeneità di procedure e di riferimenti permette di calcolare agevolmente anche eventuali reazioni chimiche.

La seconda parte del file di input, preceduta dalla stringa `* POINT DATA`, è invece il punto di partenza per i calcoli svolti sui vari componenti, ogni volta secondo la tipologia indicata nella parte precedente. La maggior parte dei valori introdotti in questa sezione perciò, viene ricalcolata ed aggiustata per far tornare il bilancio globale o le specifiche richieste dalle variabili di convergenza. Bisogna però evitare di inizializzare male il calcolo iterativo, introducendo valori troppo lontani dalla realtà, altrimenti si incorre nel rischio di portare il caso simulato a divergenza o ad una convergenza estremamente lenta.

Infine, per lo stesso motivo, risulta di fondamentale importanza la terza parte, racchiusa tra le stringhe `* CONVERGENCE VARIABLES` e `* END OF CONVERGENCE VARIABLES`. Essa è studiata al fine di concentrare l'attenzione del programma solo su alcune variabili più significative, per assicurare una convergenza del caso in tempi di calcolo ragionevoli, senza rinunciare ad avere una soluzione accurata su aspetti ritenuti fondamentali per lo studio in esame.

Infatti il codice, una volta definito il sistema da simulare e verificata la coerenza delle caratteristiche dei componenti e delle loro interconnessioni, calcola

sequenzialmente i bilanci di massa, energia e specie atomiche per tutti i componenti dell'impianto, fino alla convergenza delle condizioni termodinamiche e delle caratteristiche dei componenti calcolate a ciascuna iterazione. Introducendo opportune variabili in questa sezione, si evita che il programma controlli sistematicamente la convergenza di tutti i parametri presenti, evitando di sprecare tempo e memoria su quelle variabili la cui convergenza perfetta è di scarsa importanza, ai fini del funzionamento complessivo dell'impianto, come potenze, portate e alcuni rendimenti.

Quali grandezze sia opportuno specificare in tale sezione sta alla discrezione e alla competenza dell'utente che utilizza il codice. Non esistono scelte univoche, ma solitamente se queste vengono fatte in maniera oculata, permettono la convergenza del caso in alcune decine di iterazioni.

Una volta raggiunta la convergenza, il programma GS permette di effettuare anche una completa analisi entropica con il calcolo delle perdite di exergia e di lavoro reversibile per ciascun componente. I risultati sono il miglior riferimento possibile per studiare eventuali migliorie per l'impianto.

Il programma è stato ampiamente utilizzato presso il dipartimento tanto da poter sostenere con sicurezza la sua affidabilità e accuratezza.

È però opportuno tenere conto di alcuni aspetti e limiti del codice stesso:

- l'algoritmo non include alcun modello di cinetica chimica né di fenomeni di trasporto, perciò non può fornire alcuna informazione circa l'evoluzione nel tempo delle condizioni di funzionamento del sistema in esame, che è assunto essere sempre in condizioni stazionarie;
- non è in grado di trattare gas reali, con l'eccezione del vapore d'acqua, perciò per valutare un eventuale compressione o espansione della CO₂ sarà indispensabile utilizzare altri programmi (ad esempio AspenPlus);
- il calcolo che si effettua è di tipo "on-design", ossia si suppone che tutti i componenti siano stati specificatamente progettati per funzionare alle condizioni calcolate, per esempio per uno scambiatore di calore si assume che la superficie S e il coefficiente globale di scambio termico U, siano adeguati per realizzare il profilo di temperatura definito con il bilancio termico;
- le correlazioni che esprimono l'effetto scala e alcuni dei più importanti parametri di progetto relativi alle prestazioni delle turbomacchine, sono calibrate in modo da riprodurre le prestazioni delle turbine a gas e dei cicli combinati di media-grande taglia di ultima generazione. L'estensione a macchine non convenzionali e/o non commerciali è lecita ma soggetta ovviamente a maggiore incertezza. Alla stessa stregua, l'applicazione a tipologie di macchine non progettate con criteri di elevato rendimento (ad esempio per motivi di contenimento dei costi), può portare a una sovrastima delle prestazioni.

- è possibile l'ottimizzazione di uno o più parametri del processo, al fine di massimizzare il rendimento, tuttavia quando le variabili indipendenti sono numerose, il tempo di calcolo può diventare molto elevato e i risultati non del tutto affidabili. Pertanto risulta spesso preferibile un'analisi parametrica, che fornisca una miglior comprensione del problema, rispetto ad una procedura numerica automatizzata, anche se la prima risulta più dispendiosa in termini di tempo richiesto all'utente.

3.2 Descrizione dell'impianto

L'impianto studiato è un ciclo a vapore a carbone, in cui la separazione della CO₂ è effettuata attraverso il processo, precedentemente descritto, di Ca-looping.

L'impianto si può suddividere in cinque sezioni, a seconda della loro funzione:

- sezione di combustione ad aria;
- sezione di separazione della CO₂;
- sezione di potenza;
- sezione di separazione dell'aria;
- sezione di purificazione e di compressione della CO₂.

La figura 3.1 riporta l'intero schema di impianto.

La **sezione di combustione** è composta dal generatore a vapore (GV). Il GV è un reattore a letto fluido, i flussi in ingresso sono:

- il carbone preventivamente trattato e macinato alla pezzatura richiesta;
- l'aria ossidante che è preriscaldata in uno scambiatore Ljumstrung. L'aria è immessa in due sezioni diverse della caldaia, una più in basso, l'aria primaria, mentre una seconda portata, aria secondaria, più in alto, per completare l'ossidazione del combustibile. Sia aria primaria che secondaria sono alimentate attraverso dei ventilatori che devono vincere le perdite di carico elencate in tabella 3.1;
- il calcare alimentato direttamente in caldaia per la rimozione dello zolfo, con un'efficienza di rimozione del 90%.

Il calore liberato dalla reazione di ossidazione del combustibile, è utilizzato per l'economizzazione, l'evaporazione e il surriscaldamento dell'acqua del ciclo a vapore.

In uscita dalla caldaia si ha un flusso di gas alla temperatura di 350°C. Alla base della caldaia sono rimosse le ceneri ed il CaSO₄ prodotti.

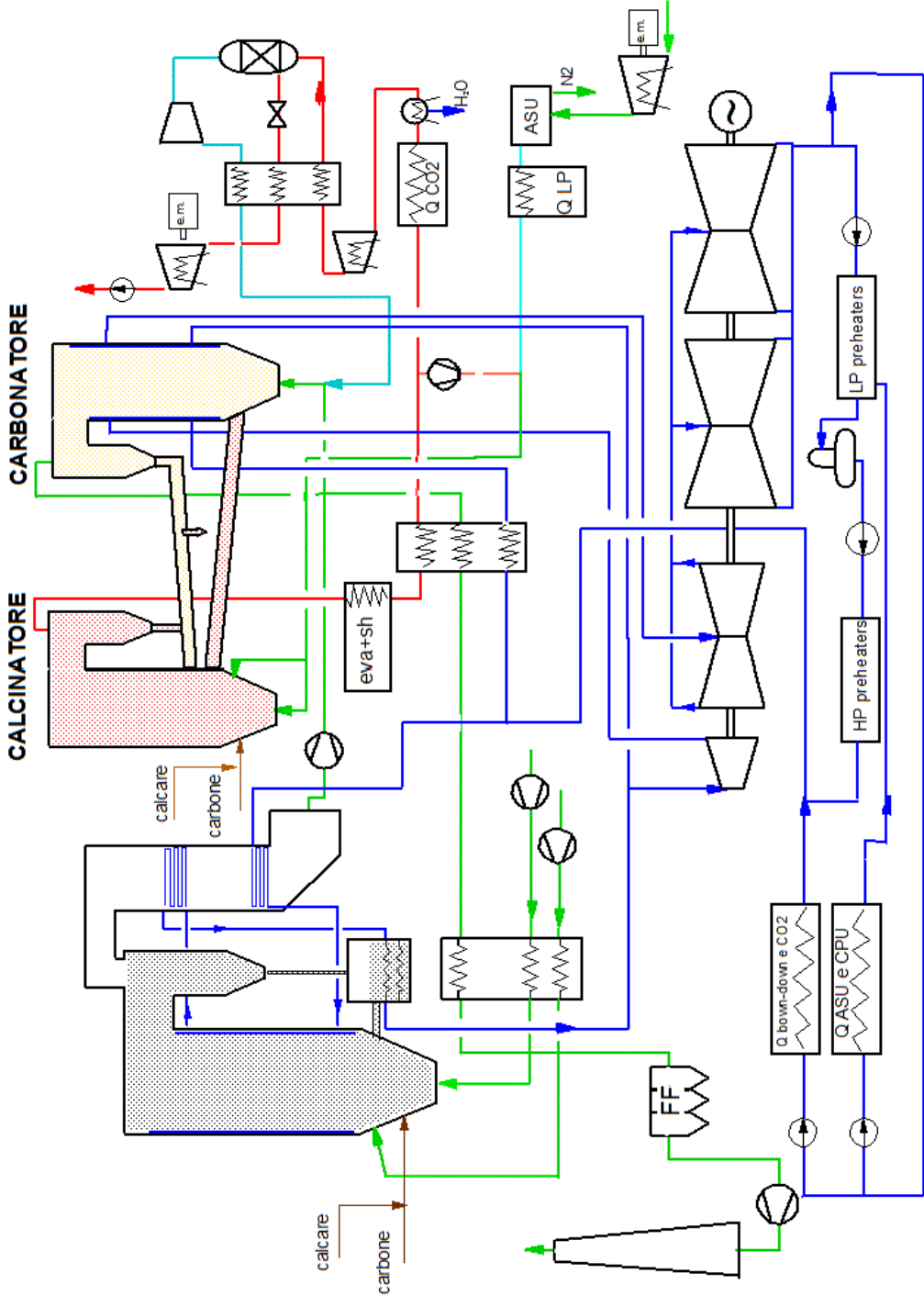


Figura 3.1. Schema di impianto

La **sezione di separazione della CO₂** è composta dal carbonatore e dal calcinatore del processo di Ca-looping. I fumi provenienti dalla combustione vengono preventivamente trattati in un filtro elettrostatico (ESP) per rimuovere le polveri fini rimaste nel flusso di gas, successivamente attraverso un ventilatore, che serve per vincere le perdite di carico del reattore, alimentati al carbonatore.

Attraverso la reazione di carbonatazione con l'ossido di calcio è rimossa la CO₂ con efficienza desiderata. I gas in uscita al carbonatore hanno una temperatura di 650°C quindi prima di essere inviati al camino, vengono raffreddati fino a 350°C, depurati dalle ceneri rimanenti con i filtri a manica (FF) e poi raffreddati nello scambiatore Ljungstrom fino alla temperatura di 120°C. Infine attraverso un ventilatore alimentati al camino per la loro espulsione in atmosfera.

Il CaCO₃ prodotto nel carbonatore in miscela con gli altri solidi presenti, ceneri, CaO e CaSO₄, sono mandati al calcinatore. Al calcinatore, oltre ai solidi provenienti dal carbonatore, sono alimentati:

- il carbone necessario a fornire il calore per la reazione di calcinazione e riscaldare i solidi provenienti dal carbonatore;
- l'ossigeno che è preriscaldato fino alla temperatura di 200°C, attraverso acqua proveniente dalla linea di preriscaldamento del ciclo a vapore;
- il ricircolo di gas ricchi di CO₂, per limitare le temperature di combustione;
- il sorbente fresco necessario per la sostituzione di quello esausto.

Il calcinatore opera a una temperatura di 950°C, in modo da assicurare una completa conversione del CaCO₃ a CaO e limitare il degrado del sorbente, dovuto dal fenomeno di sinterizzazione.

All'uscita del calcinatore sono presenti i seguenti flussi:

- i solidi circolati al carbonatore, composti da: CaO, ceneri e CaSO₄;
- il flusso di gas ricco di CO₂ che ha una temperatura di 950°C e pressione di 1,01 bar. Si sfrutta il calore presente nei gas per la produzione di vapore raffreddando il flusso fino a 350°C. Quindi una quota di gas è inviata al calcinatore, per garantire una frazione molare di ossigeno dei gas ossidanti al calcinatore del 50%. Il resto è raffreddato fino a 70°C per preriscaldare l'acqua del ciclo a vapore e poi inviata alla sezione di purificazione e compressione della CO₂. Si suppone un'infiltrazione di aria al calcinatore, pari all'1% della massa di gas in uscita dal calcinatore per moderare la temperatura di combustione. Mentre nei filtri a maniche, nei quali per impianti di ossicombustione di solito si considerano rientrate di aria del 2%, analoghe quelle negli impianti convenzionali con combustione ad aria, in questo caso non sono considerate immaginando interventi opportuni sulle tenute e l'utilizzo di CO₂ come gas per tenute [26].

Lo spurgo di solidi può essere fatto sia al carbonatore che al calcinatore, a seconda delle necessità; spurgando al carbonatore gli esausti conterranno anche carbonato di calcio.

I solidi esausti sono uniti allo spurgo proveniente dalla caldaia e quindi raffreddati come avviene per il clinker nei cementifici. Gli esausti, attraverso il soffiaggio di aria ambiente, sono raffreddati fino alla temperatura di 50°C. L'aria calda (500°C) prodotta è utilizzata per preriscaldare l'acqua del ciclo a vapore.

La **sezione di potenza** è costituita da un ciclo a vapore ultra super critico (USC). Le caratteristiche del ciclo sono quelle riportate dal documento EBTF[2], la turbina a vapore è costituita da turbina di alta (HP), media (IP) e bassa (LP) pressione.

Le principali caratteristiche sono:

- condizione acqua fine preriscaldamento: 306 °C e 320 bar;
- condizione ingresso turbina AP: 600 °C e 290,33 bar;
- condizione ingresso RH: 620 °C e 60 bar;
- pressione di condensazione : 0,048 bar.

La linea di preriscaldamento è composta da 9 preriscaldatori, il degasatore è posto dopo il terzo preriscaldatore. Ogni preriscaldatore opera con un ΔT di *pinch-point* di 3°C. L'acqua è pressurizzata attraverso pompe elettriche con rendimento idraulico di 0,7 e di 0,95 quello elettrico.

L'espansione del vapore è simulata attraverso l'espansore *Lozza Model*, presente nel programma GS, che presenta le seguenti caratteristiche:

- calcola l'espansione dividendola in una serie di stadi, per ogni stadio calcola l'efficienza come funzione dei parametri Ncs e SP, stimati sulla base delle caratteristiche di alcune turbine commerciali;
- la possibilità di estrarre il condensato dalla sezione di bassa pressione;
- il calcolo dell'efficienza di stadio diminuisce in presenza di condensa;
- la possibilità di considerare flussi paralleli nella sezione di bassa pressione, allo scopo di ottenere una ragionevole geometria e una velocità di scarico dell'ultimo stadio;
- possibilità di simulare l'ammissione parziale al primo stadio;
- definizione del coefficiente k_{is} , variabile lungo l'espansione come funzione dello stadio Ncs.

Tutte le simulazioni sono eseguite mantenendo costante l'altezza di pala dell'ultimo stadio della turbina, pari a 1,1 m (43,3 pollici) ed anche la velocità allo scarico è fissata; facendo questa assunzione risulta costante la sezione di scarico della turbina.

Sezione di separazione aria ASU: il programma GS permette di simulare l'intero comportamento dell'ASU attraverso un solo componente, sono esclusi i consumi che sono invece fissati attraverso le variabili di convergenza. La separazione è fatta attraverso un sistema criogenico a due colonne di

distillazione. L'aria, precedentemente portata alla pressione desiderata attraverso una compressione adiabatica, è purificata dall' H_2O della CO_2 , perché alle temperature a cui opera il sistema solidificano. Il flusso di aria è poi raffreddato dai flussi di azoto ed ossigeno, ottenuti dalla distillazione. Il componente, come si vede in figura 3.2, rende disponibile 3 flussi in uscita: azoto puro, azoto impuro ed ossigeno; per le simulazioni eseguite sono attivi solo due flussi ossigeno ed azoto impuro, in quanto l'impianto non richiede azoto puro.

I parametri operativi dell'ASU sono stati calibrati facendo riferimento a [27] e sono:

- purezza dell'ossigeno del 95%. Purezze superiori comportano un aumento di consumi dell'ASU, ma non un apprezzabile miglioramento della purezza della CO_2 per le infiltrazioni d'aria presenti al calcinatore;
- consumo elettrico $200\text{kWh}/\text{t O}_2$ puro
- potenza termica per rigenerazione TSA dell'impianto della purificazione aria: $58,3\text{ kJ}/\text{kg O}_2$ puro. Il calore è fornito spillando vapore dalla sezione di bassa pressione della turbina, che dopo essere condensato è immesso nel degasatore del ciclo.

Il calore sottratto dai compressori inter-refrigerati per la compressione dell'aria, è utilizzato per preriscaldare l'acqua del ciclo a vapore fino a $110\text{ }^\circ\text{C}$, che viene immessa nel terzo preriscaldatore.

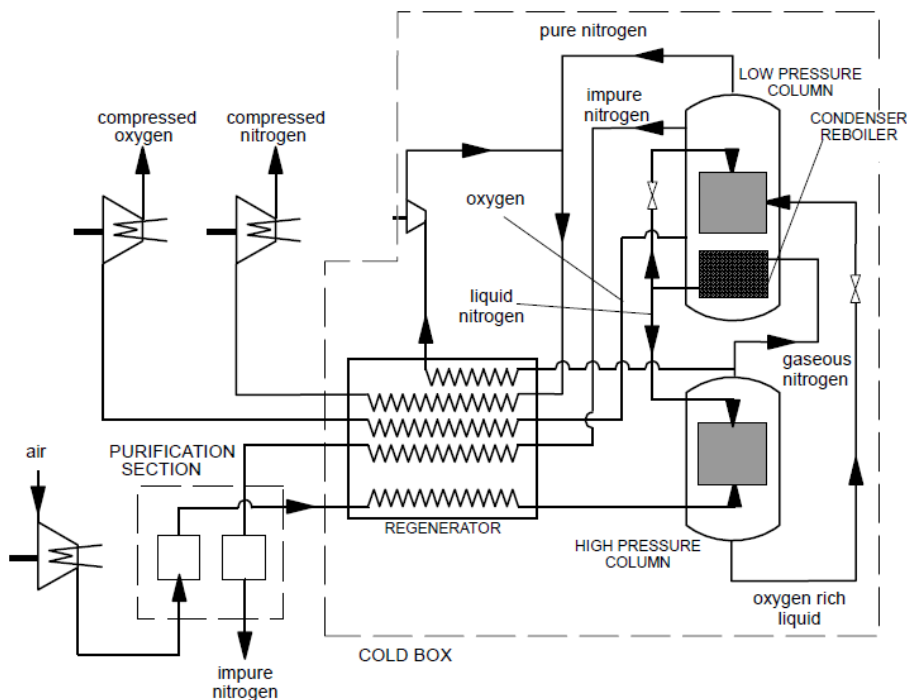


Figura 3.2. Schema del funzionamento dell'ASU.

La sezione di purificazione e compressione della CO₂: è composta da un sistema criogenico, che ha lo scopo di rimuovere dal flusso di CO₂ inviata allo stoccaggio, i gas incondensabili Ar, N₂ e O₂. Il flusso di CO₂ impuro viene prima raffreddato alla temperatura di 35°C e quindi compresso adiabaticamente in un treno di compressori inter-refrigerati alla pressione di 20,6 bar. Dal flusso compresso è rimossa l'acqua presente, che alle temperature operative della purificazione solidificherebbe. Dopo la deidratazione il flusso viene raffreddato fino a -54°C, scambiando calore con i flussi freddi provenienti dalla distillazione criogenica, all'uscita dello scambiatore il flusso è inviato al distillatore. In uscita del distillatore si hanno due flussi:

- la CO₂ purificata, con purezza del 96%, che subisce una laminazione fino a 14,6 bar, poi attraversa lo scambiatore di calore. All'uscita è compressa a 82 bar, attraverso un compressore inter-refrigerato, che la porta allo stato liquido, infine inviata alla una pompa che la pressurizza fino a 150 bar;
- i gas incondensabili, che sono espansi in un espansore e poi inviati allo scambiatore. Questo flusso contiene oltre ad Ar, N₂ e O₂, anche una certa quantità di CO₂ (2,5-3,5% della CO₂ in ingresso al sistema), per questo è inviato di nuovo al carbonatore per separare la CO₂ presente in esso.

Il 70% circa del calore, sottratto dai compressori inter-refrigerati, è utilizzato per preriscaldare l'acqua del ciclo a vapore da 32°C a 110°C.

Tabella 3.1. Elenco delle assunzioni dell'impianto di potenza

TABELLA ASSUNZIONI

CALDAIA

Condizioni aria in ingresso	15° C 101325 Pa 60% UR
Perdita di carico GV	18/14 ^a kPa
Perdita di carico passaggio convettivo + ESP	2 kPa
Perdita di carico Ljungstrom	1 kPa
Temperatura GV a letto fluido	850°C
Perdite per C incombusto	1 % LHV
Efficienza desolforazione	90 %
Ossigeno in gas combust	3,5 % vol.
Temperatura fumi uscita economizzatore	350 °C
Temperatura fumi al camino	130 °C
Perdita termica scambio di calore	0,7%

CARBONATORE

Temperatura ingresso fan carbonatore	350°C
Temperatura carbonatore	650°C

Efficienza cattura CO ₂	90%
Perdita termica scambio di calore	0,7%
Perdita di carico fumi al camino pass. conv./FF	3 ^b /1,5 kPa
CALCINATORE	
Temperatura calcinatore	950°C
Temperatura fumi ricircolati	350°C
Frazione molare O ₂ ingresso combustore	50 % vol.
Perdite per C incombusto	1 %
Perdita di carico	18 kPa
Ossigeno in gas combusti	2,5 % vol.
Infiltrazione aria	1 % portata di fumi
ASU	
Purezza O ₂	95%
Temperatura preriscaldamento O ₂	200°C
Potenza termica per rigenerazione TSA ASU	58,3 kJ/kg O ₂ puro
Temperatura cond. vap. per rigenerazione TSA	170°C
Consumo specifico elettrico	200 kWh/tonn O ₂ puro
CICLO A VAPORE	
Condizioni ingresso economizzatore	306,1 °C 320 bar
Condizioni uscita surriscaldatore	600 °C 290,33 bar
Condizione uscita RH	620°C 64,01 bar
Perdite termica del piping vapore SH/RH	2 °C
Perdita di carico del piping e valvola ammissione TV	7%
Pressione condensazione	0,048 bar
Altezza pala ultimo stadio	1,1 m
Velocità rotazione	3000 RPM
Numero preriscaldatori	9
ΔT di <i>pinch-point</i> preriscaldatori	3 °C
Perdita di carico degasatore	2 bar
Numeri flussi IP/LP	2/4
ηmecc. Turbina	0,996
η generatore elettrico	0,985
ηis pompa acqua alimento	0,70
ηel pompa acqua alimento	0,95
TRATTAMENTO BLOW-DOWN	
Beta compressore aria	1,04
Temperatura aria uscita raffreddamento solidi	500° C
Temperatura aria uscita economizzatore	100 °C

^a aria primaria/aria secondaria

^b economizzatore + Ljumstrung

^c trattamento solidi di spurgo: ceneri e sorbente esausto

Temperatura solidi esausti fine trattamento	50 °C
TRATTAMENTO CARBONE E CALCARE	
Consumi trattamento carbone	30 kJe/kg carbone
Consumi trattamento calce	90 kJe/kg CaCO ₃
Consumi trattamento blow-down	100 ^c kJe/kg blow-down
AUSIALIRI	
ηel pompa preriscaldatori	0,95
ηis ventilatori	0,80
ηel ventilatori	0,94

3.3 Modello del carbonatore

Il modello del carbonatore presentato in [10], si basa sul modello di reattore a letto fluido, proposto da Kunii-Levenspiel [28, 29], unito ai modelli di cinetica della reazione di carbonatazione proposti in letteratura.

Il modello utilizzato non è molto sofisticato, ma risulta semplificato e presuppone tempi di calcolo piuttosto limitati, perché è stato studiato per avere dei risultati di massima per la geometria del reattore. Modelli più sofisticati necessitano una calibrazione su dati rilevati da impianti di prova, attualmente non ancora disponibili.

3.3.1 Espressione della cinetica di reazione

La reazione di carbonatazione è una reazione fra solido e gas, l'equilibrio è esprimibile attraverso la pressione parziale della CO₂ (p_{CO_2eq}), in funzione della temperatura. In letteratura sono presenti molte espressioni matematiche che legano la p_{CO_2eq} alla temperatura di carbonatazione, ne è un esempio l'espressione proposta da Garcia-Libiano:

$$p_{CO_2eq} = 4,137 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{20474}{T}\right) \quad (3.1)$$

La conversione del CaO a CaCO₃, come descritto nel capitolo 2, è caratterizzata da due stadi, uno veloce, dominato dalla cinetica di reazione, ed uno lento, controllato dai fenomeni diffusivi. Per il processo di cattura della CO₂ risulta interessante lo stadio veloce, durante questo periodo il grado di carbonatazione X alla pressione atmosferica è esprimibile attraverso una legge cinetica del primo ordine, eq. 3.2.

$$\frac{dX}{dt} = k_r \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2eq}) = k_s S_N \cdot (1 - X)^{2/3} \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2eq}) \quad (3.2)$$

In cui:

- C_{CO_2} è la concentrazione di CO_2 attuale;
- C_{CO_2eq} è la concentrazione di CO_2 all'equilibrio;
- k_s è la costante cinetica di reazione;
- S_N è la superficie specifica disponibile alla reazione di una particella sottoposta a N cicli di calcinazione-carbonatazione.

S_N è esprimibile attraverso l'espressione:

$$S_N = \frac{V_{M_{CaCO_3}} X_{max,N}}{M_{CaO} h} \rho_{CaO} \quad (3.3)$$

In cui: $V_{M_{CaCO_3}}$ è il volume molecolare del $CaCO_3$; $X_{max,N}$ è il grado massimo di carbonatazione delle particelle di calce dopo N cicli di calcinazione-carbonatazione; M_{CaO} e ρ_{CaO} sono la massa molare e la densità del CaO ; h è lo spessore dello strato di $CaCO_3$ che si forma alla fine della fase rapida di reazione, pari a 50 nm.

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 in funzione del numero di cicli subiti N .

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.

Si può definire una concentrazione di CO_2 media, pari al valore $C_{CO_2}^*$, che rappresenta quel valore di concentrazione che, se fosse presente in tutto il letto, garantirebbe un'efficienza di cattura pari all'efficienza che si riscontra con la reale distribuzione spaziale di concentrazione di CO_2 del reattore. Integrando l'equazione (3.2) si ottiene la (3.4).

$$\int_0^X \frac{dX}{(1-X)^{2/3}} = \int_0^t k_r \cdot (C_{CO_2}^* - C_{CO_2eq}) \cdot dt \quad (3.4)$$

Risolvendo la (3.4) si ottiene un'espressione della conversione in funzione del tempo:

$$X(t) = 1 - \left[1 - \frac{k_r \cdot (C_{CO_2}^* - C_{CO_2eq})}{3} \cdot t \right]^3 \quad \text{per } t \leq t_{lim} \quad (3.5)$$

$$X(t) = X_{max,N} \quad \text{per } t > t_{lim} \quad (3.6)$$

$X_{max,N}$ rappresenta la massima conversione esprimibile attraverso l'equazione (2.9), proposta nel capitolo 2.

Il tempo limite è calcolabile dalla seguente equazione:

$$t_{lim} = \frac{3 \cdot \left[1 - (1 - X_{max,N})^{2/3} \right]}{k_r \cdot (C_{CO_2} - C_{CO_2eq})} \quad (3.7)$$

Nel modello si tiene conto della disattivazione del sorbente causata dallo zolfo attraverso i dati raccolti da Grasa e alt. [11]. Sono stati estrapolati k e X_r dai dati raccolti negli esperimenti sulla calce *Piasack* per tre diversi gradi di solfatazione del sorbente: 0%, 0,5% e 1%. Non è possibile avere simulazioni con un calcare diverso perché non sono disponibili dati del comportamento di altri calcari in presenza di zolfo.

3.3.2 Modellazione del carbonatore

Il modello di simulazione del carbonatore si basa sulle seguenti semplificazioni:

- temperatura uniforme nel reattore;
- perfetto miscelamento delle particelle nel reattore;
- resistenza di diffusione del gas nulla;
- completa calcinazione del sorbente nel calcinatore;
- dimensione delle particelle uniforme;
- velocità superficiale uniforme.

La schematizzazione dei reattori e la nomenclatura dei flussi utilizzati per la formulazione del modello sono quelli riportati in figura 3.3.

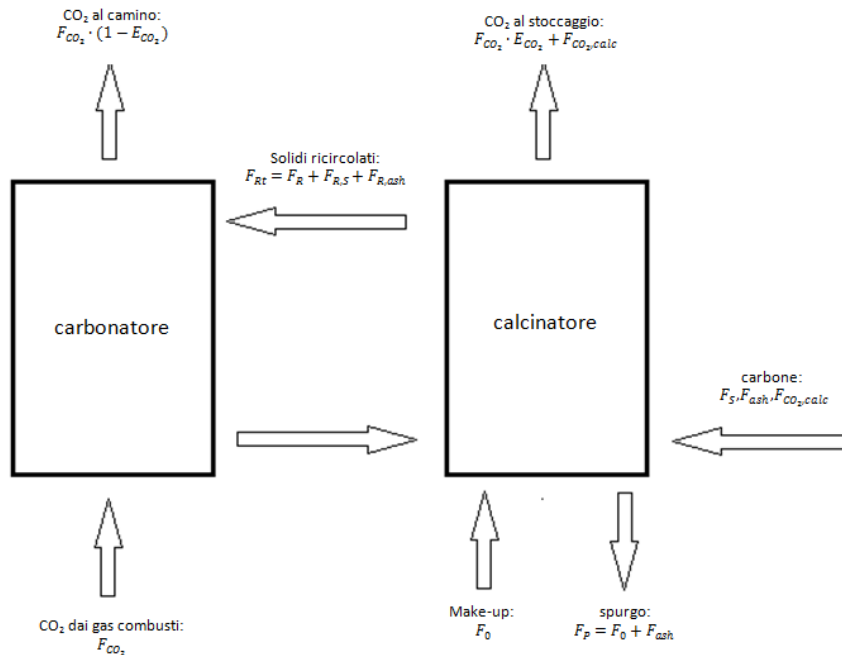


Figura 3.3. Schematizzazione dei reattori con i relativi flussi.

Si suppone che lo spurgo sia estratto dal calcinatore, mentre le ceneri e lo zolfo entrano al calcinatore attraverso il carbone alimentato. Lo zolfo presente, visto l'alto rapporto Ca/S e i tempi di residenza del sorbente nei reattori risulta tutto convertito a CaSO_4 . Considerando la stazionarietà del sistema, si possono ricavare le equazioni seguenti (3.8-3.11), utilizzate per calcolare la composizione molare dei flussi:

$$x_{\text{CaSO}_4} = \frac{F_S}{F_0 + F_{\text{ash}}} \quad (3.8)$$

$$x_{\text{ash}} = \frac{F_{\text{ash}}}{F_0 + F_{\text{ash}}} \quad (3.9)$$

$$F_{R,S} = F_{R,t} \cdot x_{\text{CaSO}_4} = \frac{F_R}{1 - x_{\text{CaSO}_4} - x_{\text{ash}}} \cdot x_{\text{CaSO}_4} \quad (3.10)$$

$$F_{R,Ash} = F_{R,t} \cdot x_{\text{ash}} = \frac{F_R}{1 - x_{\text{CaSO}_4} - x_{\text{ash}}} \cdot x_{\text{ash}} \quad (3.11)$$

Le particelle di Ca sono suddivise in due distribuzioni statistiche.

La prima, derivata dall'assunzione di perfetto miscelamento, è utilizzata per calcolare il tempo di residenza delle particelle nel carbonatore, secondo le equazioni (3.12-3.14):

$$f_t = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.12)$$

$$\tau = \frac{n_{s,a}}{F_R} \quad (3.13)$$

$$n_{s,a} = \frac{W_s}{F_R} \cdot (1 - x_{CaSO_4} - x_{ash}) \quad (3.14)$$

In cui: f_t è la frazione di sorbente con tempo di residenza t , τ tempo medio di residenza delle particelle nel carbonatore, $n_{s,a}$ moli di Ca potenzialmente attivo, W_s inventario di solidi nel reattore.

La seconda distribuzione si basa sul numero di cicli di carbonatazione-calcinazione sperimentati dalla particella. Considerando l'equazione (2.12), che indica la frazione di sorbente che ha compiuto N cicli, introducendo i due fattori f_{carb} e f_{calc} , che esprimono la quantità di sorbente che ha subito la completa carbonatazione e calcinazione, è possibile introdurre una "età del sorbente", che indica il numero di cicli completi di carbonatazione-calcinazione. Si introduce, ora, una funzione r_{Nage} , che esprime la frazione di sorbente che ha compiuto cicli completi di carbonatazione-calcinazione, nell'ipotesi che la calcinazione sia sempre completa.

$$r_{Nage} = \frac{F_0 \cdot (F_R \cdot f_{carb})^{Nage-1}}{F_0 \cdot (F_R \cdot f_{carb})^{Nage}} \quad (3.15)$$

Per una concentrazione di CO_2 assegnata $C_{CO_2}^*$, le due distribuzioni presentate permettono di calcolare la conversione massima del sorbente $X_{max,ave}$ (3.16), la conversione media del sorbente X_{ave} (3.17) e la carbonatazione media f_{carb} (3.18).

$$X_{max,ave} = \sum_{Nage=1}^{+\infty} r_{Nage} \cdot X_{max,N} \quad (3.16)$$

$$X_{ave} = \sum_{Nage=1}^{+\infty} r_{Nage} \cdot \left(\int_0^{t_{lim}} f_t \cdot X(t, N, C_{CO_2}^*) \cdot dt + \int_{t_{lim}}^{\infty} f_t \cdot X_{max,N} \cdot dt \right) \quad (3.17)$$

$$f_{carb} = \frac{X_{ave}}{X_{max,ave}} \quad (3.18)$$

La solfatazione del sorbente è conteggiata attraverso una frazione media di Ca convertito in $CaSO_4$, calcolabile dalla (3.19).

$$\Delta x_{CaSO_4Ca} = \frac{F_S}{F_R \cdot f_{carb}} \quad (3.19)$$

Risolvendo il sistema a cinque equazioni (3.15-3.19) attraverso il bilancio materiale dei solidi presenti, è possibile ottenere l'efficienza di cattura della CO₂ E'_{CO_2} (3.20).

$$E'_{CO_2} = \frac{F_R \cdot X_{ave}}{F_{CO_2}} \quad (3.20)$$

Calcolando $k_{ri,ave}$ attraverso il modello Kunii-Levenspiel, si può calcolare la concentrazione di CO₂ nei fumi in uscita dal carbonatore e quindi l'efficienza E''_{CO_2} attraverso la (3.21).

$$E''_{CO_2} = \frac{F_{CO_2} - \dot{V}_{g,out} \cdot C_{CO_2,out}}{F_{CO_2}} \quad (3.21)$$

L'efficienza di cattura è calcolabile in due modi, E'_{CO_2} e E''_{CO_2} : siccome entrambi devono dare lo stesso risultato, è quindi possibile, con il metodo iterativo, determinare l'efficienza di cattura, note le condizioni operative del carbonatore. Il modello descritto è stato implementato in Matlab 7.0, rispetto alla modalità di calcolo presentata in [10] per questo lavoro nella maggior parte delle simulazioni, l'efficienza di cattura è una variabile nota mentre è un'incognita l'inventario di solidi del reattore W_s . Il modello di file di calcolo è stato modificato introducendo una funzione di bisezione che nota l'efficienza di cattura, modifica l'inventario di solidi per ottenere l'efficienza obiettivo.

3.4 Modalità delle simulazioni

L'intera simulazione dell'impianto di potenza, è ottenuta combinando tra loro tre diverse simulazioni:

- il ciclo di potenza simulato con GS;
- il carbonatore simulato in Matlab;
- la purificazione e la compressione della CO₂, simulata con Aspen Plus.

Di seguito è descritta la logica di calcolo della maggior parte delle simulazioni svolte, ad efficienza del carbonatore del 90%.

L'inizio del calcolo delle prestazioni della centrale a carbone, avviene con la simulazione con GS, nel file di input si impostano F_0/F_{CO_2} , F_R/F_{CO_2} e l'efficienza di cattura del carbonatore desiderata. Per la prima iterazione si ipotizzano la caduta di pressione del carbonatore e la percentuale molare di incondensabili e CO₂ che sono mandati dalla CPU al carbonatore.

Dalla simulazione in GS, si ottengono la portata di gas in ingresso al carbonatore, F_{ash}/F_{CO_2} e F_S/F_{CO_2} , i dati di input del modello del carbonatore in Matlab; quindi è possibile conoscere W_s del reattore, quindi la caduta di pressione, calcola secondo l'equazione 3.22.

$$\Delta p = \frac{W_s \cdot g}{A} \cdot 1,15 \quad (3.22)$$

In cui A è l'area di base del reattore, la caduta di pressione dovuta all'inventario è maggiorata del 15% considerando le perdite di carico nei distributori e nei cicloni.

Conoscendo la composizione del flusso dei gas inviati alla compressione, è possibile simulare la compressione e la purificazione della CO_2 .

Quando si ottiene convergenza sulla caduta di pressione al carbonatore e sulle frazioni di gas incondensabili rimandati al carbonatore, con una simulazione finale con GS, è possibile conoscere le prestazioni e le caratteristiche dei flussi dell'intero impianto di potenza.

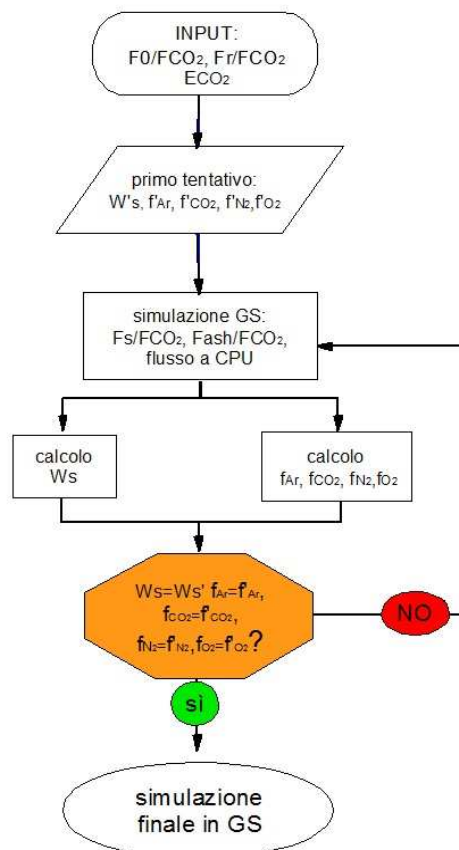


Figura 3.4.. Diagramma di flusso delle modalità di calcolo a efficienza del carbonatore fissata.

3.5 Descrizione dell'impianto di riferimento

Le prestazioni ottenute dell'impianto con cattura della CO₂ sono confrontate con un impianto tradizionale senza cattura. L'impianto prescelto per i confronti è il ciclo a polverino di carbone presentato nel documento EBTF. Rispetto all'impianto presente nello studio è stato simulato di nuovo con il codice di calcolo GS, ma stimando le prestazioni della turbina a vapore con un calcolo stadio per stadio secondo il "modello Lozza", anziché assegnando valori fissati per le sezioni di turbina.

Inoltre, è stata migliorata la precisione di calcolo delle perdite termiche nel piping del vapore SH e RH alla turbina, coerentemente con le assunzioni dichiarate nel documento EBTF.

Le condizioni del vapore in ingresso alla turbina a vapore sono le stesse dell'impianto con cattura.

Nella tabella successiva sono riportati le prestazioni dell'impianto di riferimento.

Tabella 3.2. Prestazioni del ciclo dell'impianto di riferimento senza cattura.

		Ricalcolato	EBTF
Rendimento		44,54%	45,5%
Potenza elettrica netta	MW	757,96	754
Emissioni specifiche	g/kWh	783,9	763

Capitolo 4: Metodologia per l'analisi economica

4.1 Studi economici del processo Ca-looping

In letteratura tecnica sono presenti pochi studi economici del processo di Ca-looping. Il primo studio presentato è di MacKenzie [30], che analizza il costo economico della cattura della CO₂ attraverso il processo di Ca-looping, in un impianto con combustore con letto fluido pressurizzato (PFBC).

Un secondo documento è quello proposto da Abanades [31], che valuta il costo dell'elettricità e della CO₂ evitata per nel caso di integrazione di questo processo in un impianto a poverino di carbone. È degna di nota per questo studio, la modalità con cui è calcolato il costo dell'impianto, Abanades propone di stimare il costo secondo la 4.1.

$$TRC_{catt} = TRC_{ref} f_p (1 + \delta_{carb}) + TRC_{ox} (1 - f_p) \quad (4.1)$$

In cui:

- TRC: *total capital requirement*, è il costo dell'impianto specifico al kW di potenza;
- *catt* indica l'impianto di cattura con il Ca-looping;
- *ref* indica l'impianto principale a polverino di carbone;
- *ox* indica l'impianto con ossicombustione;
- δ_{carb} è una frazione percentuale del costo dell'impianto principale che rappresenta il costo del carbonatore;
- f_p indica la frazione di energia prodotta o consumata nel impianto principale, come mostrato in figura 4.1.

I dati utilizzati nello studio sono: $TRC_{ref} = 1030 \text{ €/kW}$, $TRC_{ox} = 1740 \text{ €/kW}$, $\delta_{carb} = 20\%$.

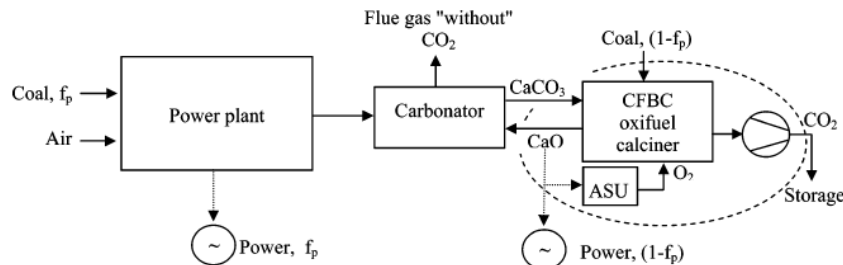


Figura 4.1. Rappresentazione dello schema utilizzato da Abanades per la stima del costo totale di impianto.

Tabella 4.1. Dati economici di impianti di Ca-looping.

	MacKenzie	Abanades	Romeo	Li
Tipo	Retrofitting	Nuovo PC con cattura	Retrofitting	Nuovo PC con cattura
Anno moneta	2005 dollaro canadese	2007 dollaro	2008 euro	2006 dollaro
TRC riferimento	Np	1027 €/kWe	1000 €/kWe	1256 €/kWe
η riferimento	Np	43%	40,32%	38,3% su HHV
TRC Ca-looping	1631 €/kW	1435 €/kW	2058 €/kW	2140-2245 €/kW
Carbonatore e calciatore	45 M€	20% TRC rif.	Nd	40,79 M€/Kmol/s CO ₂ catturata
ASU	30,5 M€	Nd	Nd	47,36 M€/kmolO ₂ /s
CPU	Np	Np	Nd	Nd
η Ca-looping	40,7%	35,6%	Nd	32,8%
Durata investimento	30 anni	Nd	25 anni	20 anni
Costo combustibile	1,37 €/GJ petroleum coke	1,18 €/GJ	1,24 €/GJ	2,49 €/GJ
Costo CaCO₃	19 €/t	0 sinergia con cementificio	5,18 €/t	22,2 €/t calce
Fattore di carico	80%	80%	Nd	80%
Costi fissi	484,2 K€/anno	4% TRC	1%	11,88 M€/anno
Costi variabili	3,05 €/MWh	5,53 €/MWh	2%	Np
Interessi	composti	nd	8,78%	8%
Efficienza di cattura	78,6%	80%	70%	Nd
COE	4,93 c€/kWh	7,93 c€/kWh	Nd	5,24-6,25 c€/kWh
Costo CO₂ catturata	18,07 €/t	12,25 €/t	11,05-17,27 €/t	10,03-30,74 €/t

Altri due studi sono presenti in letteratura [32, 33] ma entrambi si rifanno ad Abanades o a MacKenzie per la stima del costo totale dell'impianto. In tabella 4.1 sono presentati le assunzioni e i risultati dei vari studi.

I costi presentati sono tutti in euro 2010, l'attualizzazione è stata fatta con le seguenti modalità:

- conversione del costo in dollari attraverso il cambio dell'anno in cui è stato svolto lo studio;
- attualizzazione del costo in dollari all'anno 2010 attraverso l'indice CEPCI [34];
- conversione del valore in euro attraverso il cambio euro-dollaro del 2010.

La stessa metodologia è utilizzata per attualizzare tutti i costi successivamente presentati che non sono disponibili in euro 2010.

Tabella 4.2. Dati annuali dell'indice CEPCI e cambio euro-dollaro.

Anno	CEPCI	Cambio euro dollaro
2002	395,6	0,9449
2003	402	1,1309
2004	444,2	1,2433
2005	468,2	1,2445
2006	499,6	1,2557
2007	525,4	1,3705
2008	575,4	1,471
2009	521,9	1,3931
2010	550,8	1,3268

4.2 Stima del costo di investimento

Per la stima del costo d'investimento dell'intero impianto di potenza, si è scomposto l'impianto in undici componenti. Di ogni componente è stato calcolato il proprio costo di investimento per il suo acquisto PE_i , secondo l'equazione (4.2).

$$PE_i = n^{0,9} C_0 \cdot \left(\frac{S}{n \cdot S_0} \right)^{SF} \quad (4.2)$$

In cui

- C_0 rappresenta il costo del componente di taglia S_0 ;
- S è la taglia del componente all'interno dell'impianto;
- SF (*scale factor*) è il parametro di scala che permette di scalare il costo del componente in funzione della taglia;
- n è il numero di elementi dello stesso componente.

Tabella 4.3. Parametri del modello di calcolo del costo di acquisto delle componenti dell'impianto: costo C_0 e taglia S_0 base, parametro di scala SF .

Componente	Parametro di scala	C_0 M€	S_0	SF
Trattamento carbone e sorbente	Carbone + sorbente ton/giorno	18,83	5447	0,67
Alimentazione carbone e sorbente	Carbone + sorbente ton/ giorno	4,55	2714	0,67
CFB boiler	Potenza termica entrante MWt	206,04	1200	0,74
TV + condensatore	Potenza elettrica lorda MWe	58,23	500	0,77
Trattamento esausti	Esausti ton/ giorno	6,32	1052	0,67
Accessori elettrici	Potenza elettrica lorda MWe	26,52	600	0,7
Sistemi di controllo	Potenza elettrica lorda MWe	7,6	600	0,7
ASU	Ossigeno puro ton/ giorno	42,34	2034	0,5
CPU (<i>Compression and Purification Unit</i>)	Potenza di compressione MWe	33	50	0,67
Tubature acqua e vapore	Potenza termica entrante MWt	36,64	1200	0,67
Tubature gas e camino	Portata gas m^3/s	6,1	150	0,67

I valori riportati in tabella sono il risultato di dati riportati in letteratura [35, 36, 37].

La stima del CFB boiler è quella che risulta soggetta a maggior incertezza, vista la scarsità di dati presenti in letteratura; spesso i dati trovati riguardano il costo di investimento dell'intero impianto di produzione di energia elettrica e non del singolo combustore.

La calibrazione dei parametri per il calcolo del costo del CFB, è svolta basandosi su quanto riportato in [37] e in Koornneef [38] riguardo al fattore di scala per la tecnologia dei combustori a letto fluido.

Il costo totale calcolato per l'acquisto (PE) di tutte le componenti dell'impianto, è maggiorato, basandosi su quanto riportato nel EBTF [2], del 75%, per tenere conto dei costi aggiuntivi sperimentati per mettere in opera la centrale. In tabella 4.4 sono presentati i dettagli delle varie voci di costo aggiuntivi; il costo complessivo di investimento (TRC) è così determinato:

$$TRC = 1,75 \cdot \sum PE_i \quad (4.3)$$

Tabella 4.4. Dettaglio dei costi sperimentati per la messa in opera dell'impianto: costruzione e contingenze, lavori civili, ingegneria, edifici, servizi e migliorie e varie; espresse in percentuale del costo totale di acquisto delle componenti (PE)

Costo	% PE
Costruzione e contingenze	49
Lavori civili	12
Ingegneria	4,5
Edifici	4
Servizi e migliorie	3,5
Varie	2

Per validare il modello sopra presentato sono stati confrontati i dati calcolati con quanto riportato in tre diversi studi su combustori a letto fluido ad aria e ad ossi-combustione. Il primo documento è della Alstom [39], pubblicato nel 2003, il secondo invece è uno studio del NETL [40], pubblicato 2010, ed il terzo è della Foster Wheeler [41], pubblicato nel 2006.

Lo studio dell'Alstom, meno recente, esamina impianti a letto fluido con potenze dell'ordine dei 500 MWt e focalizza l'attenzione dello studio sulle differenze fra combustori ad aria e ad ossi-combustione. Il documento NETL è una panoramica generale sul confronto economico fra impianti a carbone con combustione ad aria e ad ossi-combustione. La pubblicazione Foster Wheeler è un'analisi tecnico-economica fra due centrali a letto fluido ad aria da 400MWe e 800MWe nominali.

Le tabelle successive riportano il confronto fra le stime, fatte secondo il modello utilizzato in questo lavoro e i dati riportati nelle fonti sopracitate.

Tabella 4.5. Confronto fra stima e dati di costo Alstom e NETL.

Componente	Stima: caso 1 Alstom	Dati: caso 1 Alstom	Stima: caso S22A NETL	Dati: caso o S22A NETL
Trattamento carbone e sorbente	10,1	8,7	20,4	21,3
Alimentazione carbone e sorbente	3,9	3,9	8,2	8,2
CFB	110,4	82,0	214,2	226,2
TV + condensatore	29,8	26,1	64,0	65,1
Trattamento esausti	4,9	4,8	5,7	6,7
Accessori elettrici	12,7	10,3	16,7	25,8
Sistemi di controllo	3,6	11,4	6,9	7,4
Tubature acqua e vapore	20,8	18,8	41,8	39,9
Tubature gas e camino	6,2	7,5	18,8	18,2
PE M€	202,4	173,6	396,6	418,8
TRC M€	354,3	260,0	801,9	732,9
Potenza elettrica netta MW	193,0	193,0	550,0	550,0
Costo specifico €/kW	1835,3	1347,1	1460,4	1332,5

Dai dati in tabella 4.5 risulta che nel complesso i risultati sono buoni: il PE risulta maggiore del 15% nel caso Alstom e minore del 5% nel caso NETL.

Nel caso Alstom, la stima risulta superiore rispetto ai dati, la componente maggiormente sovrastimata è il generatore di vapore. Si ritiene che questa differenza derivi dalla piccola taglia del combustore. La stima del costo delle componenti del caso NETL è inferiore di circa il 5%; invece il costo complessivo dell'impianto è inferiore. La differenza in questo caso è dovuta all'alta incidenza dei costi di messa in opera dell'impianto, considerati nello studio, pari circa al costo totale delle componenti.

I confronti con i casi FW (tabella 4.6): nell'impianto da 400 MW il costo PE è sottostimato del 5%, il TRC è sovrastimato del 7,6%; quello da 800MW ha una sottostima del 2,6% del PE e il TRC è sovrastimato del 18%. Questo andamento è determinato dall'incidenza dei costi di messa in opera dell'impianto, che per questo studio, sono del 40%.

Tabella 4.6. Confronto fra stima e dati di costo Foster Wheeler.

Componente	Stima: 400 MW FW	Dati: 400 MW FW	Stima: 800 MW FW	Dati: 800 MW FW
Trattamento carbone e sorbente	14,8	14,8	22,0	23,5
Alimentazione carbone e sorbente	5,7	0,0	8,5	0,0
CFB	177,4	206,3 ^a	278,1	305,1 ^a
TV + condensatore	51,5	48,7	81,8	74,5
Trattamento esausti	5,7	5,4	8,5	7,8
Accessori elettrici	20,9	50,4	31,8	70,0
Sistemi di controllo	6,0	6,7	9,1	8,2
Tubature acqua e vapore	32,0	29,2	48,1	44,0
Tubature gas e camino	21,5	13,7	32,2	22,2
PE M€	335,4	375,2	520,1	555,3
TRC M€	587,0	521,7	910,1	765,4
Potenza elettrica netta MW	404,9	404,9	740,5	740,5
Costo specifico €/kW	1449,7	1288,4	1229,1	1033,62

^a include anche i costi di alimentazione di carbone, sorbente e tubature.

L'impianto con il processo di cattura Ca-looping, ha anche come componenti l'ASU e la CPU. Per la validazione del modello per la stima dei costi di queste due componenti, i riferimenti sono stati sempre il NETL [40] e Babcock [27], documento già utilizzato per tarare le prestazioni dell'ASU.

Le stime fatte riflettono molto bene i dati riportati negli studi.

Tabella 4.7. Confronto fra stime e dati costo per ASU e CPU.

ASU		Babcock	NETL CFB s22F	NETL USC s12C
Stima	M€	126,2	135,2	136,3
Dato	M€	128,0	127,5	133,5
CPU		Babcock	NETL PC S12C	NETL PC S12F
Stima	M€	39,3	46,7	38,4
Dato	M€	43,0	44,6	36,9

In conclusione, confrontando il modello studiato per la stima del costo di investimento con i dati disponibili in letteratura su impianti a letto fluido, si ritiene che globalmente le stime ottenute sono in linea con quanto riportato dagli studi. La maggior discrepanza si ha sui costi di messa in opera dell'impianto, ma per questo dato si è deciso di far riferimento al documento EBTF, considerando anche che con i dati EBTF ci si confronta con le prestazioni e i costi del ciclo base senza cattura di CO₂.

4.2.1 Calcolo del costo di investimento dei reattori

L'impianto in studio presenta, oltre le undici componenti di cui si è elaborato il metodo di calcolo del costo di investimento, anche i due reattori caratteristici carbonatore e calcinatore. Entrambi sono reattori a letto fluido. Per la stima dei costi dei due reattori, si sono fatte le seguenti assunzioni:

- **Calcinatore:** il costo è calcolato considerando come variabile di scala la potenza termica entrante con il carbone, i costi e la taglia base sono quelli di un CFB boiler. Il costo così calcolato è ridotto del 30%, perché il calcinatore, rispetto a un normale generatore a letto fluido, non presenta superfici di scambio termico.
- **Carbonatore:** anche il calcolo del costo di questo reattore è eseguita considerando i dati del CFB boiler, la variabile taglia è rappresentata dalla potenza termica ceduta dai solidi reagenti e dai fumi al fluido di lavoro del ciclo a vapore. Il costo così calcolato è ridotto del 30% per le minori dimensioni, minori portate di gas e temperature del passaggio convettivo, l'assenza di combustori e sistemi di alimentazione del combustibile e del sorbente.

Durante lo studio delle prestazioni del ciclo di potenze, sono stati esaminati due tipi di reattore per la carbonatazione:

- reattore standard: altezza 40 metri e velocità superficiale 5 m/s;
- reattore compatto: altezza 20 metri e velocità superficiale 10 m/s.

I due reattori presentano volumi diversi per due ragioni: la prima legata all'altezza minore, l'altra perché, essendo i gas più veloci, l'area di base del reattore è minore.

Con la riduzione del volume del reattore diminuiscono i materiali necessari per la sua costruzione e di conseguenza i costi di investimento. La riduzione del costo è calcolata solo sul 50% del costo d'investimento, perché superfici di scambio e scambiatori per il raffreddamento dei gas lungo il passaggio convettivo restano invariati. Aumentando la velocità dei gas, aumentano anche le perdite di carico, legate alla maggior quantità di solidi per unità di superficie, quindi la prevalenza del ventilatore che alimenta i gas al reattore; per cui l'unico costo che aumenta con il reattore compatto è questo, che si presume sia contrastato dalla decisa riduzione di volume del reattore.

La stima del costo del reattore compatto, è calcolata secondo l'eq. 4.4.

$$C_{compatto} = 206,06 \cdot \left(\frac{Q}{1200}\right)^{0,74} \cdot \left(0,5 \cdot \left(\frac{V_{compatto}}{V_{normale}}\right)^{0,67} + 0,5\right) \quad (4.4)$$

In cui:

- Q è la potenza termica in MW estratta dal carbonatore;
- V è il volume del reattore in m^3 .

Il metodo per scalare il costo in funzione del reattore con fattore di scala 0,67, è stato elaborato esaminando i dati riportati in Alstom [39] a riguardo di reattori a letto fluido con diversi volumi. Da quanto si nota riportato in tabella, anche i valori dei dati Alstom seguono una legge con fattore di scala 0,67.

Tabella 4.8 Confronto fra stime del costo del CFB boiler, scalato rispetto al volume con fattore di scala 0,67 e i dati Alstom

Caso	Volume	Stima con SF=0,67	Valore Alstom
1 Alstom	100%	108,8	108,8
2 Alstom	56%	68,5	68,9
5 Alstom	77%	87,8	86,5

4.3 Principali parametri operativi e assunzioni economico finanziarie

I cicli di potenza studiati, sono destinati a funzionare come impianti base per la fornitura della domanda elettrica. Per questo ci si aspetta un fattore di carico pari all'80% [2] costante durante tutta la vita utile dell'impianto.

La costruzione dell'impianto dura 4 anni, quindi l'investimento iniziale è suddiviso, come riportato in tabella, sui 4 anni prima dell'entrata in funzionamento dell'impianto.

La vita utile dell'impianto è di 20 anni, mentre il periodo di ammortamento dell'impianto è di 12 anni.

Il costo del carbone è considerato pari a 3 €/MJ. Il costo del calcare invece è di 5 €/t, questo costo comprende anche i costi di smaltimento dei solidi di spurgo, costituiti oltre che da calcare e da calce, anche da ceneri e $CaSO_4$; non sono conteggiati eventuali crediti per la vendita del materiale esausto, ad esempio a cementifici. Il costo del trasporto e stoccaggio della CO_2 catturata è di 7 €/t.

Per il calcolo del costo della CO_2 catturata è stato preso come riferimento l'impianto a polverino di carbone (descritto nel capitolo 3), i cui costi sono riportati nel documento EBTF.

La tabella successiva riporta tutte le principali assunzioni economico-finanziarie.

Tabella 4.9. Elenco delle principali assunzioni economico-finanziarie per il calcolo del costo dell'elettricità.

Suddivisione investimento iniziale		Dati tecnici	
1	20%	Fattore di carico	80%
2	30%	Vita utile	20 anni
3	30%	Dati economici	
4	20%	Costi fissi	2% TRC
Dati finanziari		Costo combustibile	3 €/MJ
Inflazione	2%	Costo calcare	5 €/t
Capitale proprio	45%	Costo stoccaggio CO ₂	7 €/t
Capitale a debito	55%	Costi variabili	2 €/MWh
Interesse capitale proprio	16%	Dati impianto di riferimento senza cattura	
Interesse capitale a debito	7%	Rendimento	44,54%
Tasse	30%	Emissioni CO ₂ g/kWh	783,9
Durata ammortamento	12 anni	COE €/MWh	58,32

4.4 Calcolo del costo dell'elettricità

Il calcolo del costo dell'elettricità è effettuato utilizzando la metodologia del *First Year Carrying Charge* (FYCC), che consiste nel determinare l'incidenza del costo dell'investimento sul costo dell'energia prodotta annualmente.

Il calcolo del FYCC tiene conto di tutti i flussi di cassa annuali, durante la vita utile dell'impianto, attualizzati. La metodologia del FYCC è la più utilizzata anche in altri studi, per determinare il costo dell'elettricità in impianti con cattura della CO₂.

Il costo dell'elettricità (COE) è così calcolato:

$$COE = \frac{TRC \cdot FYCC + FOM}{8600 \cdot FC} + c_{var} \quad (4.5)$$

In cui:

- TRC è il costo d'investimento annuale espresso in €/kWe;
- FYCC è il *First Year Carrying Charge*;
- FOM sono i costi fissi;
- c_{var} sono i costi variabili che comprendono: costo del combustibile, costo del calcare e costo dello stoccaggio della CO₂, espressi in €/kWh.

Il costo della CO₂ evitata (AC) è invece calcolato secondo la 4.6:

$$AC = \frac{COE_{Ca-looping} - COE_{ref}}{E_{ref} - E_{Ca-looping}} \quad (4.6)$$

In cui *ref.* sono i dati relativi all'impianto di riferimento.

Nel calcolo della CO₂ catturata è conteggiata solo quella proveniente dall'ossidazione del carbonio del carbone, escludendo quella derivata dalla prima calcinazione del calcare di make-up.

Per il calcolo dei costi d'investimento e di quelli operativi è stato implementato un foglio di calcolo in Excel, che noti i parametri operativi del ciclo di potenza calcolati in GS e quelli dei reattori calcolati con Matlab.

Capitolo 5:

Analisi tecnico-economica

Per caratterizzare il comportamento dell'impianto è stata effettuata un'analisi parametrica. I parametri utilizzati sono: l'inventario di solidi nel carbonatore W_s ; il make-up di sorbente F_0/F_{CO_2} ; il ricircolo di solidi F_R/F_{CO_2} . Di questi parametri si è studiata la loro influenza su: il rendimento dell'impianto, le emissioni specifiche e i costi.

In base a quanto studiato sul solo comportamento del carbonatore [10], ci si attende che le variabili analizzate abbiano le seguenti conseguenze sul reattore e sull'impianto globale.

- Variazione dell'inventario: l'aumento di solidi presenti nel carbonatore ha come conseguenze una maggior efficienza di cattura, ma anche più alte perdite di pressione e quindi maggiori consumi elettrici del ventilatore.
- Variazione del make-up: aumentando la quantità di sorbente fresco è maggiore l'attività dei solidi nel reattore, per la riduzione della quantità di solidi inerti: ceneri e $CaSO_4$, fattore che determina maggiori efficienze di cattura. D'altro canto l'incremento di F_0/F_{CO_2} comporta un aumento del calore al calcinatore necessario per calcinare il calcare fresco. Tale calore è fornito attraverso la combustione in ossigeno di carbone, quindi crescono i consumi dell'ASU. Una quota significativa di questo calore è persa perché è trasferita sottoforma di energia chimica all'ossido di calcio, il quale in maniera proporzionale al make-up è asportato dall'impianto attraverso lo spurgo.
- Variazione del ricircolo di solidi: l'aumento di questo parametro comporta una riduzione della conversione del sorbente e una più alta cinetica di reazione del carbonatore, con conseguenti migliori efficienze di cattura. In contrasto è crescente la richiesta termica al calcinatore, in cui la combustione è meno efficiente perché avviene in ossigeno, per la maggior quantità di solidi da scaldare dalla temperatura di carbonatazione a quella di calcinazione.

Il comportamento dell'efficienza del reattore, al variare dei parametri sopracitati, è descritta dalle curve in figura 5.1. Si può apprezzare anche l'influenza di F_S/F_{CO_2} e F_{Ash}/F_{CO_2} , che entrambi riducono l'efficienza del reattore, perché aumentano la quantità di solidi inerti presenti. I valori riportati in figura sono dati indicativi, non derivano da un modello completo dell'intera centrale, che invece è lo scopo di questa tesi.

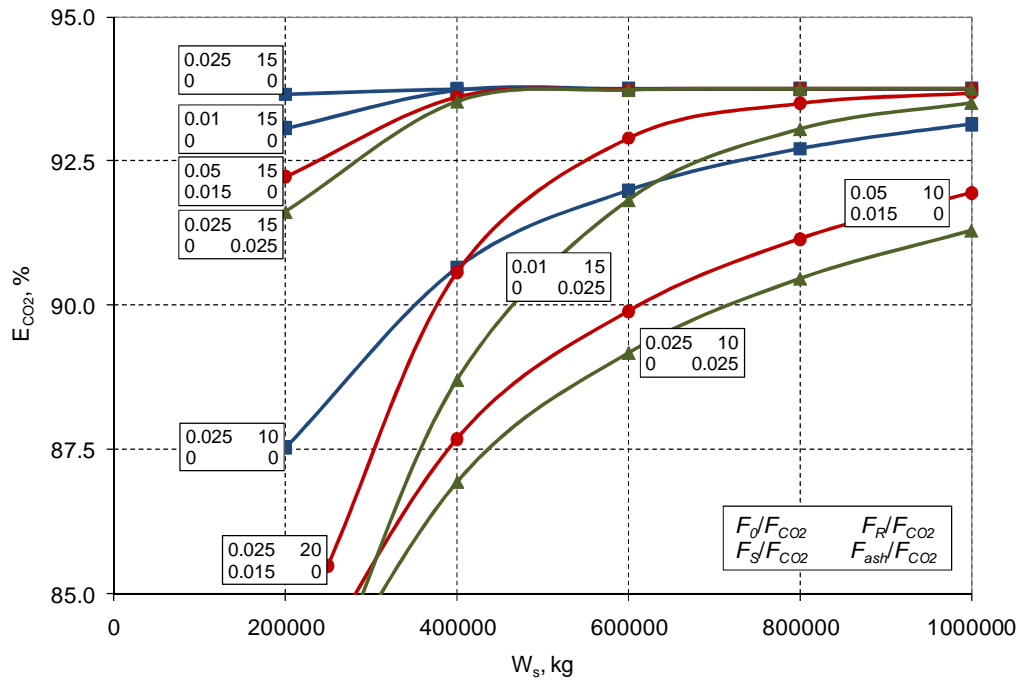


Figura 5.1. Andamento dell'efficienza del carbonatore al variare di W_s degli altri parametri operativi del reattore.

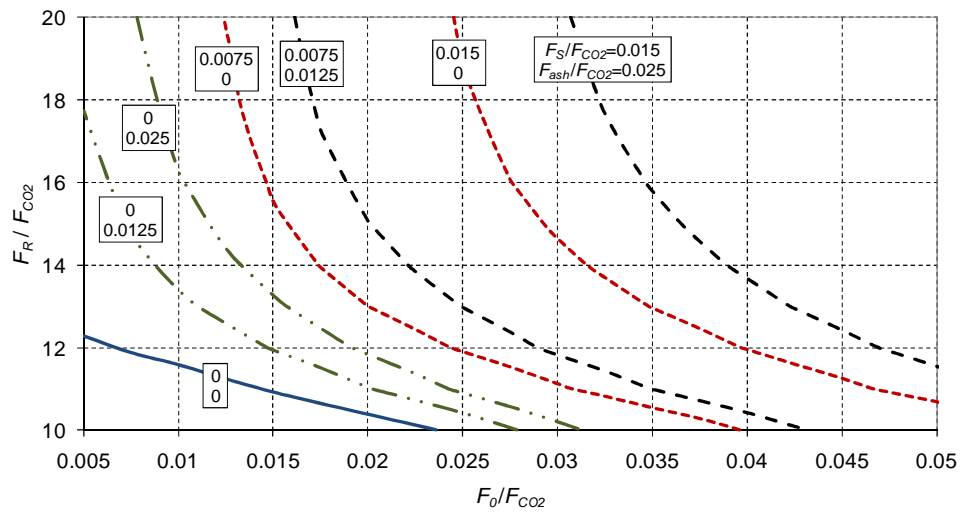


Figura 5.2. Curve a efficienza costante del 90% a inventario fissato a 400000 kg

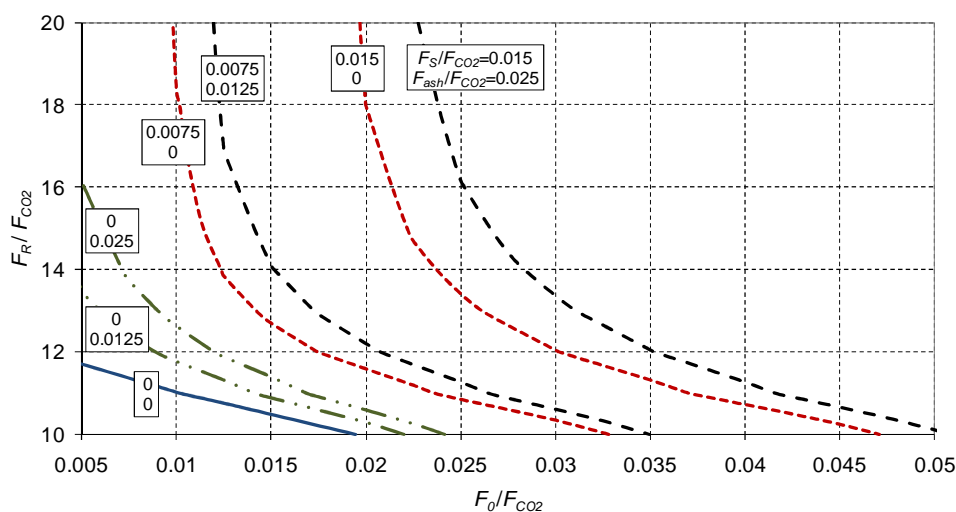


Figura 5.3. Curve a efficienza costante del 90% a inventario fissato a 800000 kg

Le figure 5.2 e 5.3 riportano le curve di prestazione del reattore ottenute mantenendo costante l'efficienza di cattura al 90% e l'inventario di solidi. Per entrambi i casi una maggior quantità di cenere o zolfo nel reattore, causa la necessità di aumentare i parametri F_R/F_{CO_2} e F_0/F_{CO_2} . Ci si aspettano quindi nello studio dell'impianto globale prestazioni peggiori quando sono alti i parametri F_S/F_{CO_2} e F_{Ash}/F_{CO_2} , perché in queste condizioni è richiesto al carbonatore di operare con alti Ws, F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} : come detto il loro incremento comporta maggiori perdite di rendimento dell'impianto.

Simulando l'intero impianto, avendo come variabili indipendenti F_R/F_{CO_2} e F_0/F_{CO_2} è possibile dal bilancio termico, calcolato con GS, ricavare i valori precisi di F_S/F_{CO_2} e F_{Ash}/F_{CO_2} , assegnate le caratteristiche del combustibile utilizzato.

Analizzando la figura 5.4, che riporta l'andamento dell'efficienza di cattura del carbonatore per F_R/F_{CO_2} 12 al variare dell'inventario di solidi, si riscontra lo stesso comportamento riportato in figura 5.1.

Il fatto di considerare il carbonatore integrato all'interno dell'impianto di potenza comporta, in generale, F_0/F_{CO_2} maggiori di quelli utilizzati in [10]. Il motivo è che il reattore opera con F_S/F_{CO_2} e F_{Ash}/F_{CO_2} maggiori di quelli utilizzati nello studio.

Le quantità di zolfo e ceneri risultano poco dipendenti dall'aumento di inventario, poiché la variazione di Ws nel campo analizzato comporta cambiamenti limitati nella portata di combustibile al calcinatore, legati alla maggior percentuale di CO_2 catturata. I parametri F_S/F_{CO_2} e F_{Ash}/F_{CO_2} risultano invece dipendenti dal rapporto F_0/F_{CO_2} . Se aumenta il make-up si riduce il

contenuto di ceneri e CaSO_4 circolati a pari F_R/F_{CO_2} , di conseguenza diminuisce il carbone al calcinatore quindi la quantità di zolfo e ceneri.

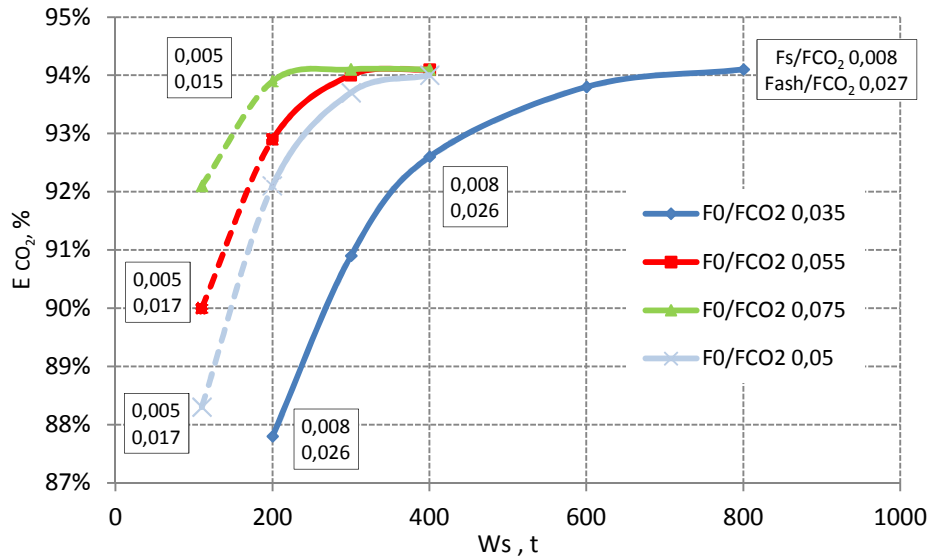


Figura 5.4. Andamento dell'efficienza di cattura del carbonatore al variare di W_s , fissato F_R/F_{CO_2} a 12.

Oltre ai parametri discussi precedentemente, è considerata l'influenza dei seguenti dati: tipo di carbone, dimensioni del carbonatore, proprietà del sorbente.

- Come combustibili sono analizzati due tipi di carbone, tabella 5.1, che differiscono principalmente per la quantità di ceneri. Il combustibile povero di ceneri è un carbone scozzese[42], mentre quello con la maggior frazione massica di ceneri, circa 3 volte la quantità dello scozzese, è il carbone Douglas Premium [2]. La differente quantità di ceneri ci si aspetta possa essere una variabile significativa per caratterizzare i possibili punti di funzionamento della centrale.
- Le dimensioni del carbonatore sono considerate paragonando le prestazioni e i costi ottenuti con due modelli di reattore:
 - carbonatore standard: altezza 40 metri, velocità superficiale 5 m/s;
 - carbonatore compatto: altezza 20 metri, velocità superficiale 10 m/s.

Il reattore compatto rispetto a quello standard contiene inventari di solidi massimi limitati, perché è minore l'altezza a disposizione. Operando con velocità superiori l'area di base del reattore è minore, ciò comporta maggiori perdite di carico, per l'aumento della caduta di pressione nel reattore, vedi equazione 3.22. Infatti i gas devono avere maggior pressione per mantenere

il regime di fluidizzazione del letto, che presenta, rispetto al caso standard, maggiori quantità di solidi per unità di superficie di base.

Tabella 5.1. Composizione massica e PCI dei carboni utilizzati

	Scozzese	Douglas
Carbonio	66,42	66,52
Azoto	1,71	1,56
Idrogeno	4,41	3,78
Ossigeno	8,41	5,46
Zolfo	0,65	0,52
Ceneri	4,6	14,15
Umidità	13,8	8,01
PCI (MJ/kg)	26,363	25,170

- L'effetto delle prestazioni del sorbente è valutato modificando l'attività residua (X_r) (equazione 2.8) alzando il suo valore da 0,075 a 0,15. Comportamenti più prestanti del sorbente sono ottenibili utilizzando sorbenti naturali ad elevata capacità, sorbenti sintetici o ricavati da processi di riattivazione, come l'idratazione.

Limitazioni del campo di analisi

Entrambi i modelli di reattori analizzati hanno un limite inferiore di inventario di solidi. Se si volesse ridurre il valore di W_s sotto questo limite, andrebbe a scomparire la zona densa, si passerebbe da un reattore a letto fluido ad uno a letto trascinato, quindi il modello matematico per simulare il reattore risulta meno affidabile. Inoltre in queste condizioni risulterebbe non uniforme la distribuzione di temperatura lungo l'altezza del reattore. Per mantenere un ampio campo di studio, con efficienza del carbonatore costante, delle prestazioni dell'impianto, cioè la possibilità di operare con alti valori di F_R/F_{CO_2} o F_0/F_{CO_2} , può verificarsi la necessità di operare con inventari inferiori a questo limite. Per far ciò si riduce l'altezza del reattore sotto il valore di riferimento. Modificando l'altezza non si rispetta il rapporto $H/D = 3$, considerato come ottimo per i reattori a letto fluido di grande taglia. Per questo i tratti di linea riportati sui grafici con altezza inferiore a quella del modello di carbonatore sono tratteggiati.

In ottica impiantistica è possibile evitare di modificare l'altezza del reattore, nell'ipotesi che quando si opera ad alti F_R/F_{CO_2} o F_0/F_{CO_2} si accettino efficienze di cattura superiori. In questo lavoro si sono volute svolgere delle analisi ad efficienza di carbonatore costante, per non introdurre discontinuità sulle curve di prestazione ricavate, dovute alla variazione di efficienza.

Un altro limite incontrato implementando i due reattori all'interno del ciclo di potenza, è quello legato ad F_0/F_{CO_2} . Infatti scelto F_R/F_{CO_2} non è possibile ridurre a propria discrezione il valore F_0/F_{CO_2} , ma esiste un "valore limite" inferiore. La spiegazione teorica si evince considerando la composizione molare del ricircolo, composto da $CaSO_4$, ceneri ed ossido di calcio. Le portate molari di $CaSO_4$ e ceneri sono calcolabile attraverso le equazioni 5.1 e 5.2.

$$F_{R,S} = F_{R,t} \cdot x_{CaSO_4} = \frac{F_R}{1 - x_{CaSO_4} - x_{ash}} \cdot x_{CaSO_4} \quad (5.1)$$

$$F_{R,Ash} = F_{R,t} \cdot x_{ash} = \frac{F_R}{1 - x_{CaSO_4} - x_{ash}} \cdot x_{ash} \quad (5.2)$$

Sommando l'equazione 5.1, 5.2 e la quantità di calcio, è possibile ricavare l'espressione che descrive la quantità molare di solidi circolati (equazione 5.3).

$$F_{Rt} = F_R \frac{F_S + F_{ash}}{F_0 - F_S} \quad (5.3)$$

Durante le simulazioni F_R/F_{CO_2} e F_0/F_{CO_2} sono fissati, attraverso le variabili di convergenza in GS, mentre F_S/F_{CO_2} e F_{Ash}/F_{CO_2} vengono ricavati dal bilancio termico dell'impianto. Scelto un F_R/F_{CO_2} , diminuendo F_0/F_{CO_2} si riduce il denominatore dell'equazione 5.3, avvicinandosi sempre più all'asintoto in $F_0 = F_S$, dove la quantità del ricircolo diverge. Il calore al calcinatore è proporzionale al ricircolo quindi anche esso aumenta e in prossimità di questo asintoto diverge, divenendo impossibile di fatto la chiusura del bilancio di massa.

Diminuendo la F_0/F_{CO_2} , oltre all'aumento della quantità di solidi, crescono le frazioni molari di inerti, come riportato in figura 5.5. Osservando la figura si nota che il carbone scozzese, apportando meno ceneri al calcinatore, comporta ricircoli caratterizzati da una frazione molare di ceneri inferiore. Per quanto riguarda la frazione molare di $CaSO_4$, i valori risultano circa uguali; il carbone Douglas ha frazioni leggermente inferiori, spiegabili dalla minor quantità di zolfo contenuta in esso.

Le diverse composizioni del ricircolo causate dai due carboni, comportano una differente portata molare del ricircolo in funzione di F_0/F_{CO_2} (figura 5.6). A pari F_0/F_{CO_2} utilizzando carbone Douglas conseguono quantitativi di solidi circolati fra i reattori superiori, dovuti al suo alto contenuto di ceneri.

Riducendo in maniera continua il valore F_0/F_{CO_2} è possibile ricercare il limite inferiore per entrambi i carboni. Nel caso di $F_R/F_{CO_2}=10$ per il carbone scozzese risulta di poco inferiore a $F_0/F_{CO_2}=0,03$, mentre per il carbone Douglas è pari a circa 0,05. Entrambi i limiti si riscontrano quando la portata molare di solidi

circolati supera le 31 kmol/s e la frazione molare di inerti (CaSO_4 e ceneri) nel ricircolo raggiunge il 70%.

In generale un carbone povero di ceneri consente di esercire l'impianto a minori F_0/F_{CO_2} , fissato F_R/F_{CO_2} .

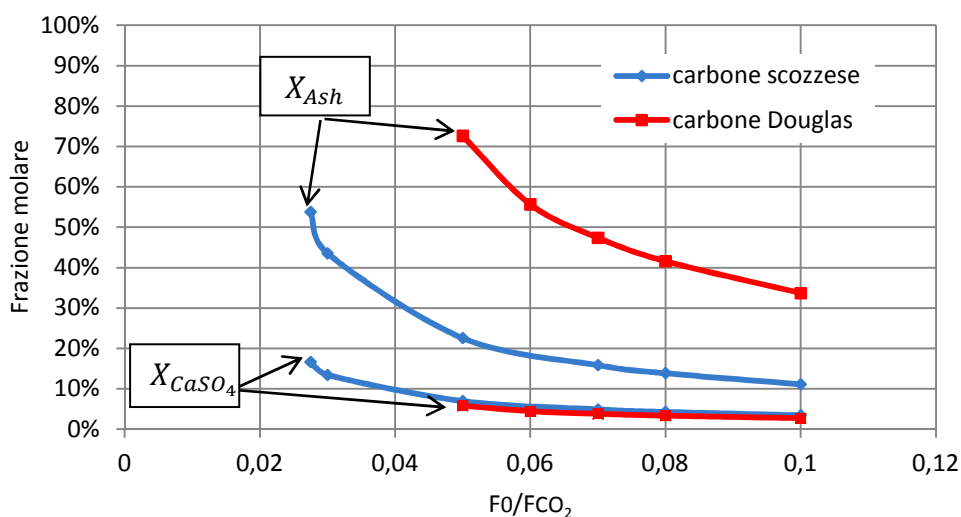


Figura 5.5. Andamento delle frazioni molari di inerti, CaSO_4 e ceneri, nel ricircolo, al variare di F_0/F_{CO_2} , fissato F_R/F_{CO_2} pari a 10.

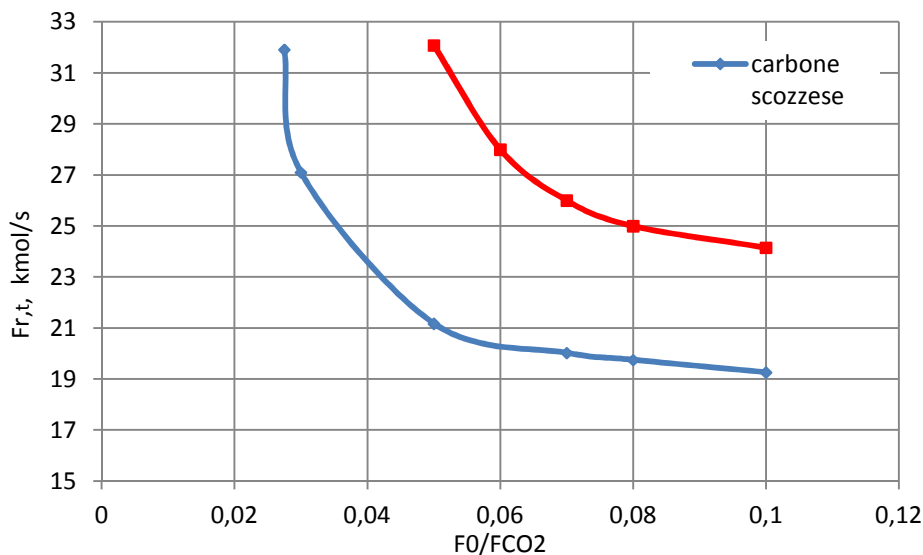


Figura 5.6. Andamento della portata molare di solidi circolata fra i reattori al variare di F_0/F_{CO_2} , a F_R/F_{CO_2} fissato a 10.

5.1. Analisi delle prestazioni energetiche

Considerando le analisi svolte variando i parametri W_s , F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} , si sono ottenute le seguenti curve di prestazione, riportate nelle figure 5.7 e 5.8.

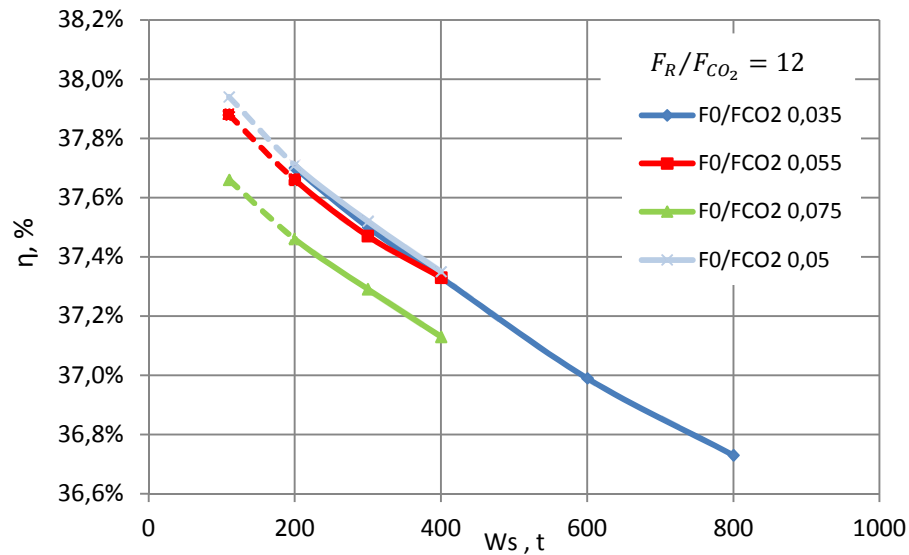


Figura 5.7. Andamento del rendimento al variare di W_s , per F_R/F_{CO_2} fissato a 12.

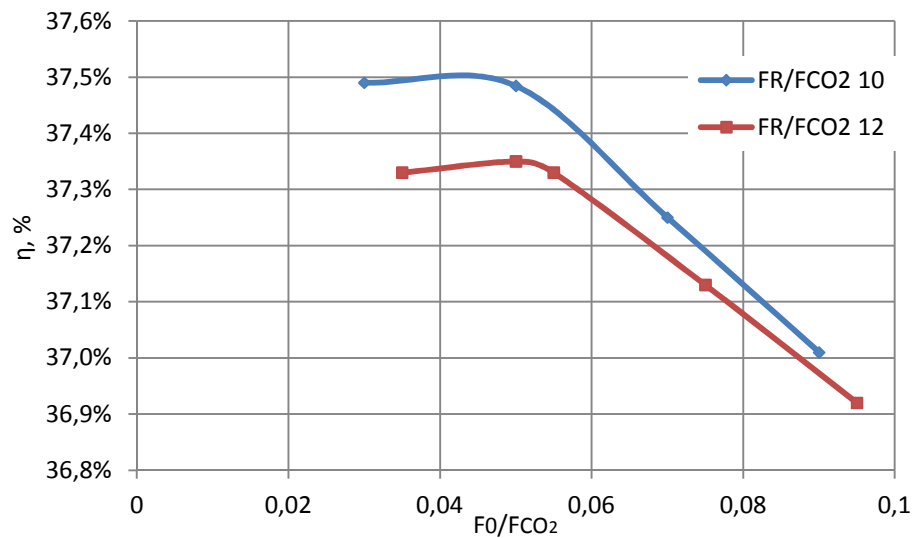


Figura 5.8. Andamento del rendimento in funzione di F_0/F_{CO_2} a W_s di 400 t.

Il rendimento in funzione dell'inventario di solidi risulta sempre decrescente. La perdita di rendimento è causata dalla crescita di solidi nel reattore con conseguente aumento della potenza elettrica al ventilatore.

Considerando la curva di rendimento a un W_s fissato, in questo caso pari a 400 tonnellate, al variare di F_0/F_{CO_2} si può apprezzare un massimo, determinato da due effetti contrastanti associati all'aumento di F_0/F_{CO_2} . Il primo effetto, positivo sulle prestazioni, è la diminuzione del calore al calcinatore, perché si riduce la quantità di solidi inerti a cui fornire calore. Il secondo, che invece provoca la riduzione del rendimento, è l'aumento del calore necessario alla prima calcinazione: una quota significativa di questo calore è persa nello spurgo, in cui è contenuto ossido di calcio, che ha energia chimica maggiore del calcare in ingresso al sistema. Gli andamenti di queste due potenze termiche sono riportati in figura 5.9.

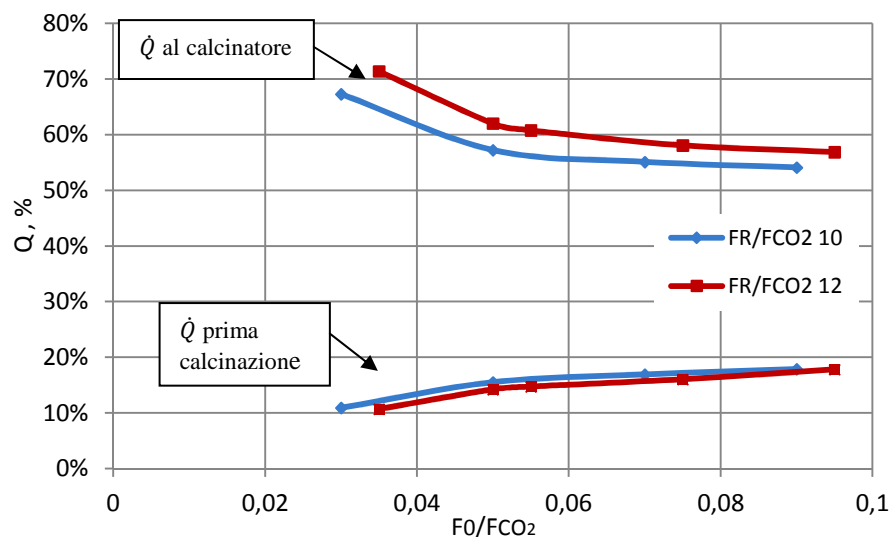


Figura 5.9. Andamento della percentuale di calore al calcinatore e di prima calcinazione, a W_s costante, al variare di F_0/F_{CO_2} .

Il rendimento decresce all'aumentare di F_R/F_{CO_2} a pari F_0/F_{CO_2} e W_s , come emerge dal grafico in figura 5.9: a F_R/F_{CO_2} più elevati corrisponde una maggior quantità di carbone bruciata in ossigeno al calcinatore, con maggiori consumi dell'ASU. La differenza di rendimento per i due diversi ricircoli è accentuata ai bassi valori F_0/F_{CO_2} per effetto dell'accumulo di inerti nel ricircolo con la crescita di $F_{R,t}$ di diversa entità per i due F_R/F_{CO_2} .

Il calore di prima calcinazione è poco sensibile al valore di F_R/F_{CO_2} . Fissato un valore di F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} questo calore rimane costante in termini assoluti, la

sua riduzione relativa all'aumento di F_R/F_{CO_2} , dipende solo dall'aumento della quota di combustibile nel calcinatore.

Analisi ad efficienza del carbonatore fissata al 90%

Operare analisi mantenendo fissata l'efficienza del carbonatore, al variare dei parametri F_R/F_{CO_2} e F_0/F_{CO_2} , significa avere come variabile dipendente W_s , quindi il consumo elettrico del ventilatore di mandata dei gas al carbonatore.

Le analisi, con queste modalità, sono svolte con entrambi i carboni presentati in tabella 5.1.

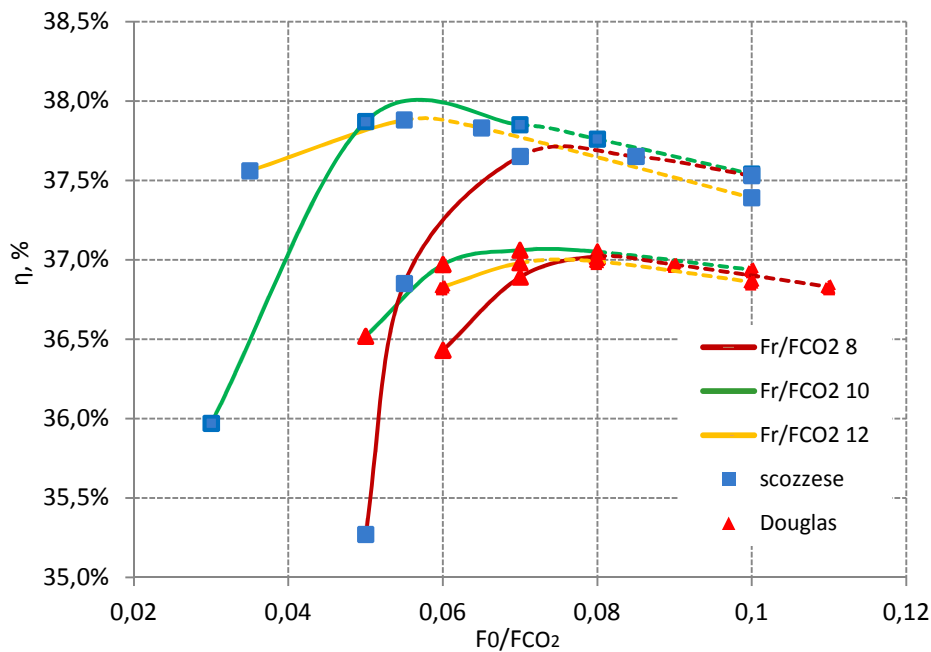


Figura 5.10. Andamento del rendimento in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore standard.

Le curve di prestazione, ricavate in funzione di F_0/F_{CO_2} , presentano tutte un massimo, che può essere a seconda di F_R/F_{CO_2} più o meno marcato. La ragione dell'esistenza di un punto di ottimo in funzione della variazione della quantità di make-up, nasce dai seguenti motivi. Ai bassi valori di F_0/F_{CO_2} il rendimento risulta penalizzato, perché il reattore richiede un'elevata quantità di inventario, che comporta consumi elevati del ventilatore del carbonatore. Invece alti valori di F_0/F_{CO_2} richiedono maggior energia termica per calcinare il calcare fresco, energia che poi è persa nello spurgo; questa penalizzazione risulta maggiore del vantaggio dato dai minori consumi del ventilatore, che si riducono per la diminuzione di W_s .

Anche in funzione del ricircolo di solidi si può avere un ottimo di rendimento a F_0/F_{CO_2} fissato. Bassi ricircoli comportano infatti minori consumi dell'ASU, perché è minore la richiesta termica al calcinatore, d'altro canto si sperimentano maggiori consumi al ventilatore del carbonatore per la necessità di adottare W_s superiori. A F_R/F_{CO_2} maggiori si riduce l'energia elettrica assorbita dal ventilatore, ma aumenta la quota di potenza termica prodotta attraverso l'ossicombustione.

Tuttavia lavorando a F_0/F_{CO_2} superiori le curve si avvicinano e tendono a "ordinarsi" in funzione di F_R/F_{CO_2} , con rendimenti superiori ai F_R/F_{CO_2} minori. Questo effetto è determinato dal minor contenuto di inerti e conseguentemente dalla minore variazione di W_s , per ottenere la percentuale di cattura stabilita.

La scelta del carbone condiziona le prestazioni, perché determina la quantità di solidi circolata fra i due reattori, di conseguenza la quantità di calore al calcinatore. L'utilizzo di un carbone ricco di ceneri, tipo Douglas, rispetto ad uno povero implica una perdita di rendimento di circa un punto percentuale, oltre alla necessità di operare con maggiori portate di make-up e spurgo.

Reattore compatto

Operare con carbonatore di dimensioni minori e gas più veloci, implica una minor quantità di solidi che può essere contenuta nel reattore ed un tempo di reazione inferiore. Per tali motivi per ottenere efficienze del 90% è necessario operare con maggiori F_0/F_{CO_2} , a pari F_R/F_{CO_2} , rispetto a casi di reattore standard.

Questo tipo di reattore causa maggiori perdite di carico, per la quantità superiore di solidi per unità di superficie.

Le curve delle prestazioni, presentate in figura 5.11, risultano più piatte rispetto a quelle del reattore standard questo è dovuto a due effetti. Il primo è una riduzione del massimo rendimento, causato dalle sempre maggiori perdite di carico riscontrate con questo tipo di reattore. Il secondo risiede nelle minori perdite per la riduzione della quantità di solidi circolanti, dovuta ai maggiori valori di F_0/F_{CO_2} utilizzati in queste simulazioni.

Le curve presentano tutti i massimi, che rispetto al carbonatore standard risultano spostati a F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} maggiori. Questo comportamento è determinato dalla maggior influenza dei consumi del ventilatore, quindi la zona in cui l'aumento delle penalizzazioni termiche (calore di prima calcinazione o calore per scaldare il ricircolo) contrasta la riduzione di consumi del ventilatore, si sposta a valori maggiori di F_R/F_{CO_2} e F_0/F_{CO_2} .

L'effetto di F_R/F_{CO_2} è meno marcato, rispetto a un reattore standard, perché il campo operativo di F_0/F_{CO_2} è spostato a destra: le portate di solidi circolati risultano minori e meno variabili in funzione di F_R/F_{CO_2} . Con alti make-up le curve a F_R/F_{CO_2} diversi tendono allo stesso valore, perché è molto piccola

l'influenza di W_s ed anche la quantità di solidi circolanti risulta molto simile fra i vari casi.

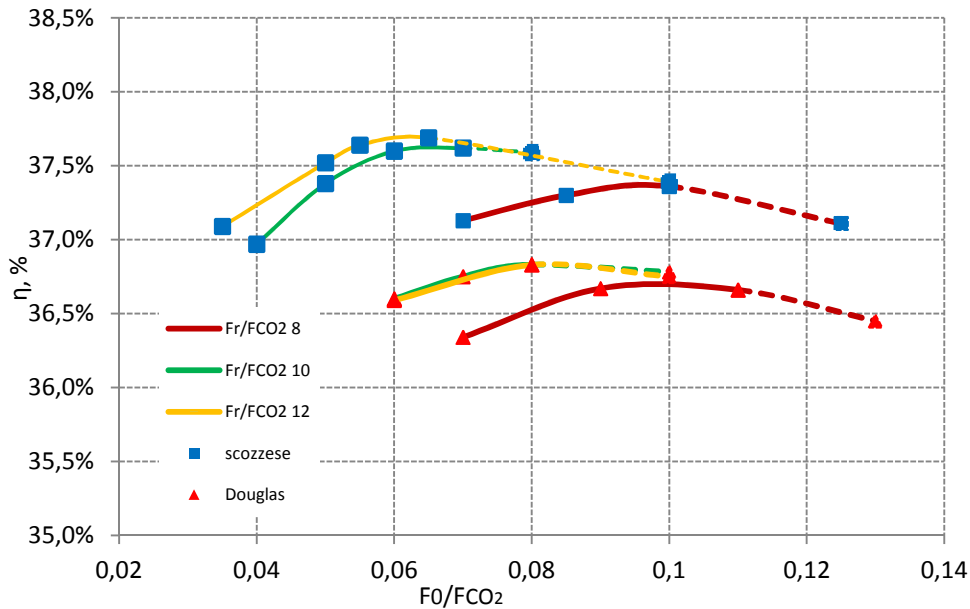


Figura 5.11. Andamento del rendimento in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto.

Il carbone Douglas, a pari F_R/F_{CO_2} e F_0/F_{CO_2} , risulta sempre penalizzato rispetto al carbone scozzese, la perdita di rendimento anche in questo caso è di circa un punto percentuale. La penalizzazione invece che si ha rispetto al carbonatore standard varia fra 0,3-0,5 punti percentuali per entrambi i carboni.

Sorbente migliorato

Nel caso di sorbente migliorato si è deciso di operare con carbonatore di tipo compatto, perché le penalizzazioni che introduce questo reattore rispetto allo standard non sono elevate, inoltre ci si aspetta che esso incida meno sul costo di investimento dell'impianto e quindi permetta costi minori.

Il sorbente con conversione superiore consente di operare ad F_R/F_{CO_2} minori, perché il carbonatore richiede meno solidi circolanti, essendo maggiore l'attività dei solidi presenti. Avere dei F_R/F_{CO_2} operativi inferiori permette F_0/F_{CO_2} più bassi, infatti è minore la quantità di solidi circolata e il conseguente fabbisogno di calore al calcinatore.

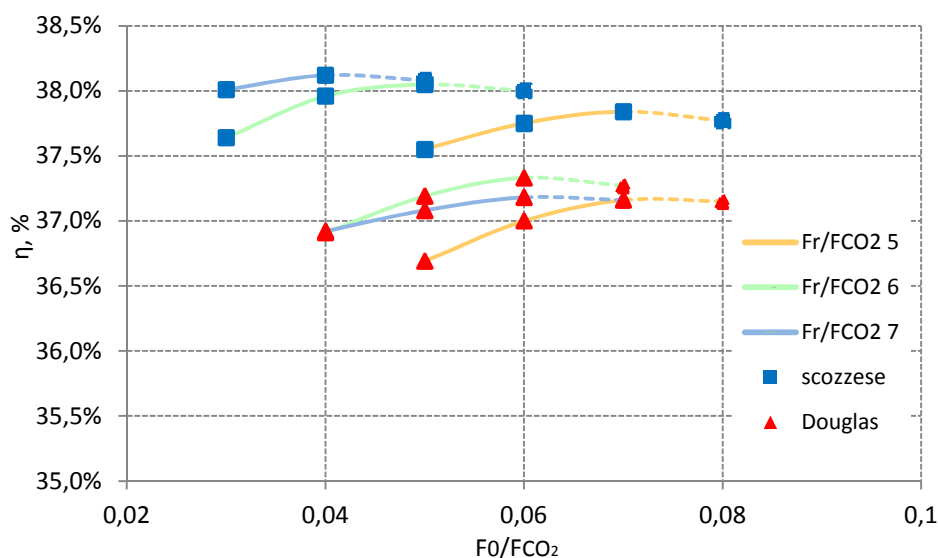


Figura 5.12. Andamento del rendimento, per sorbente migliorato, in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto.

Le curve di prestazione ricavate (figura 5.12) risultano essere meno dipendenti da F_0/F_{CO_2} , soprattutto riferendosi ai F_R/F_{CO_2} maggiori, poiché gli inventari richiesti sono bassi, per la maggior attività dei solidi. Come già avveniva per gli altri due casi fissato F_R/F_{CO_2} esiste un F_0/F_{CO_2} che massimizza il rendimento, nel punto in cui è minima la somma dei consumi del ventilatore e dell'ASU.

Se si confrontano le curve ottenute con il caso sorbente base e carbonatore standard, si nota un moderato incremento del rendimento. Il massimo incremento lo presentano i casi con carbone Douglas ed è di circa 0,3 punti percentuali, il carbone con maggior contenuto di ceneri è più sensibile alla riduzione F_R/F_{CO_2} , perché è maggiore la riduzione di solidi inerti circolanti rispetto ai casi analizzati precedentemente.

Il carbone scozzese ha prestazioni migliori rispetto al Douglas, ma le differenze di rendimento fra i due, in questo caso, oscillano fra 0,6-1 punti di rendimento.

5.2 Analisi delle emissioni

La quantità di CO_2 emessa per unità di energia elettrica prodotta, risulta proporzionale alla frazione di CO_2 , che si cattura rispetto al carbonio in ingresso nel sistema con il carbone. La cattura a sua volta è influenzata dall'efficienza di cattura del carbonatore e dalla quantità di CO_2 in entrata in esso, che è funzione della ripartizione fra carbone bruciato in aria e in ossigeno.

La prima caratterizzazione dell'andamento delle emissioni è fatta a W_s variabile, in figura 5.13 sono riportate le curve dell'andamento della percentuale di CO_2 catturata.

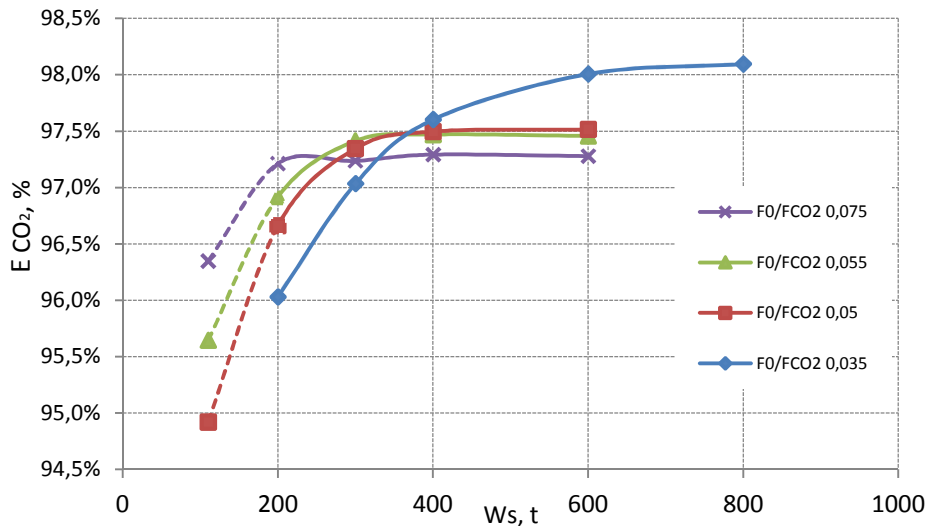


Figura 5.13. Andamento della frazione di CO_2 catturata al variare di W_s .

Si nota che le curve all'aumentare di W_s sono crescenti per un primo tratto, poi invece hanno un andamento costante, infatti in questo campo l'aumento di inventario non incrementa l'efficienza di cattura del carbonatore. In aggiunta, non variando la distribuzione di carbone fra calcinatore e generatore ad aria la quantità di CO_2 catturata è costante.

La quantità massima di CO_2 catturata risulta, invece, condizionata dalla quantità di combustibile bruciata in aria. Le catture sono superiori per maggiori quantità di carbone bruciate in ossigeno, infatti della CO_2 prodotta nel calcinatore viene emessa solo la frazione che rimane negli incondensabili separati dalla CPU, inoltre questa quantità è ulteriormente ridotta mandando tali gas al carbonatore e quindi catturando una frazione di CO_2 contenuta in essi, pari all'efficienza del reattore. Invece considerando la CO_2 prodotta con la combustione in aria è catturata solo una quota, corrispondente all'efficienza del carbonatore.

Oltre alla CO_2 catturata è interessante analizzare le emissioni specifiche dell'impianto, che conteggiano sia il valore di CO_2 emessa che il rendimento del ciclo (figura 5.14).

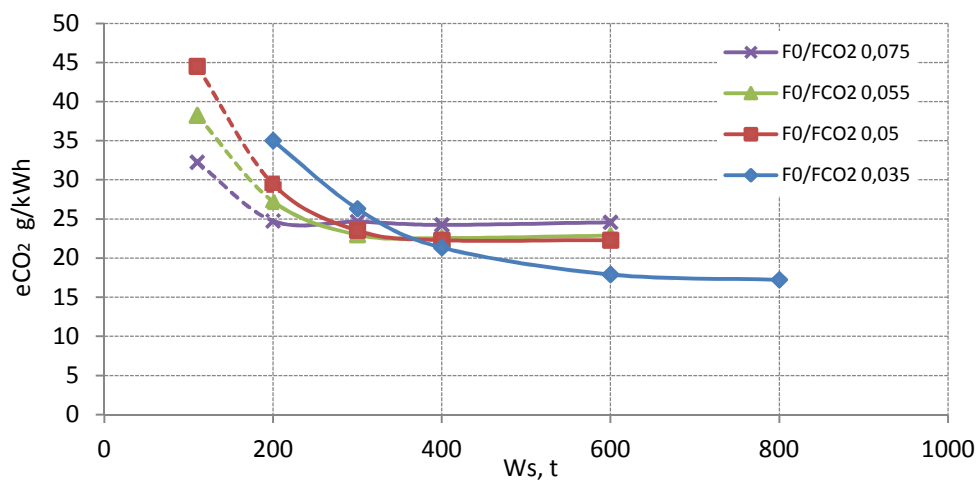


Figura 5.14. Andamento delle emissioni specifiche di CO₂ al variare di W_s.

Le curve per le emissioni specifiche rispecchiano quanto ottenuto per la quantità di CO₂ catturata.

Per meglio comprendere l'influenza dell'efficienza del carbonatore e della ripartizione del carbone fra i due combustori, si sono svolte delle analisi a W_s fissato al variare dei parametri dei reattori F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} .

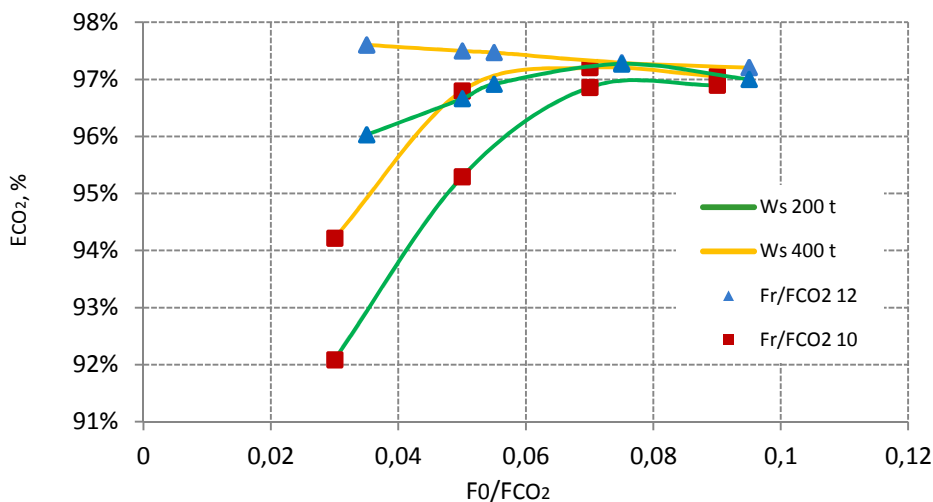


Figura 5.15. Andamento della frazione di CO₂ catturata a W_s fissato, in funzione di F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} .

Operando a pari inventario si osserva (figura 5.15) che la quantità di anidride carbonica catturata ha un massimo in funzione del parametro F_0/F_{CO_2} . Ai bassi

F_0/F_{CO_2} si cattura meno perché è minore l'efficienza del carbonatore; aumentando F_0/F_{CO_2} è maggiore l'efficienza di cattura del carbonatore, ma allo stesso tempo si riduce la quantità di CO_2 prodotta al calcinatore, che è la quota in ogni caso separata con maggior efficienza di cattura.

L'aumento di F_R/F_{CO_2} , migliora la cattura, perché incrementa l'efficienza del carbonatore e la quantità di carbone combusta in ossigeno. All'aumentare di F_0/F_{CO_2} l'influenza di F_R/F_{CO_2} tende ad annullarsi, poiché il carbonatore ha efficienza circa costante, la cattura è solo condizionata dalla ripartizione del carbone tra calcinatore e GV ad aria, ma anche essa in questo campo risulta poco dipendente da F_R/F_{CO_2} .

Emissioni ad efficienza del carbonatore fissata al 90%

Ragionando ad efficienza del carbonatore costante, l'unica variabile che influenza la quantità di CO_2 catturata è la ripartizione del carbone fra i due combustori; mentre le emissioni specifiche risultano anche condizionate dal rendimento dell'impianto.

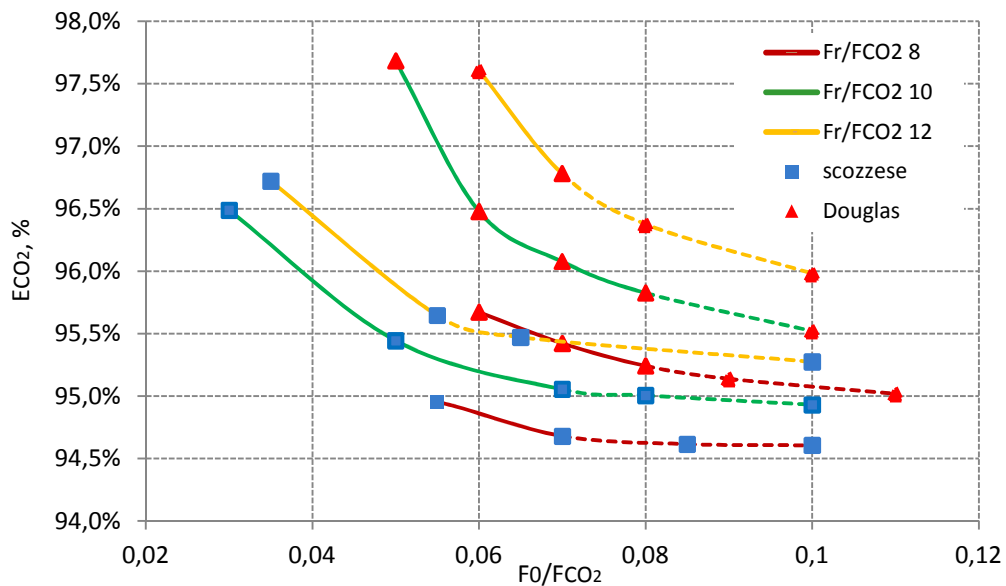


Figura 5.16. Andamento della frazione di CO_2 catturata in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore standard

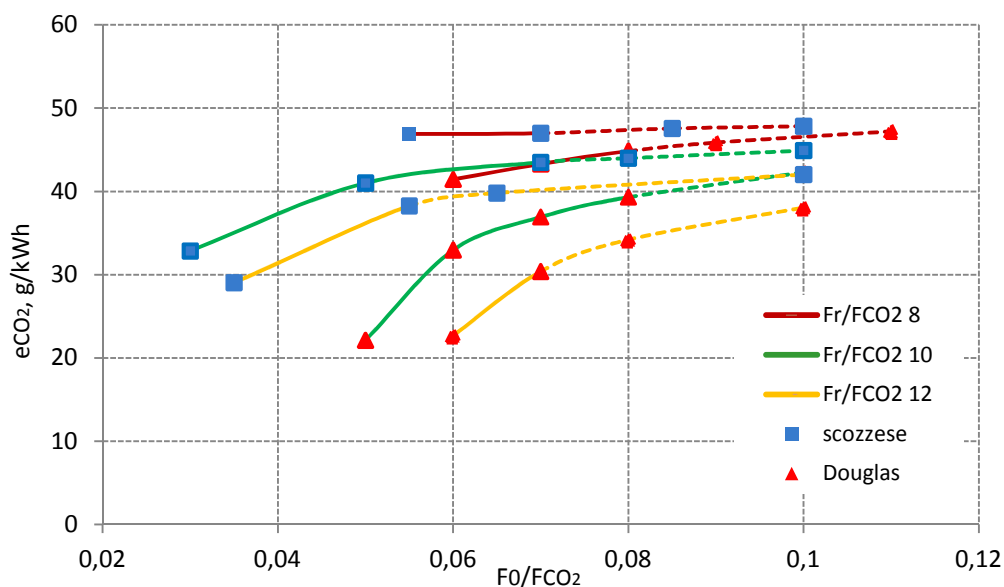


Figura 5.17. Andamento delle emissioni specifiche in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore standard

La quantità di CO_2 catturata (figura 5.16) risulta sempre decrescente all'aumentare di F_0/F_{CO_2} , perché con l'incremento di questo parametro si modifica la ripartizione del carbone fra i due combustori, aumentando la quota di quello bruciato in aria, di conseguenza è maggiore la CO_2 da catturare attraverso la reazione di carbonatazione. Ad alti make-up le curve tendono ad appiattirsi, perché la ripartizione del calore risulta all'incirca costante.

I ricircoli di solidi permettono catture maggiori a pari F_0/F_{CO_2} , siccome è maggiore la quantità di CO_2 prodotta al calcinatore.

Analizzando il comportamento della CO_2 catturata in funzione del tipo di carbone, si nota che il carbone Douglas ha una quota di cattura superiore al carbone scozzese a pari parametri operativi dei reattori. Infatti il carbone Douglas introducendo una maggior quantità di ceneri al calcinatore, comporta maggior calore in ingresso al calcinatore rispetto al carbone più povero di ceneri.

La distinzione fra i due carboni non è più netta come nel caso del rendimento, ma per bassi F_R/F_{CO_2} il carbone Douglas ha minore cattura rispetto a casi carbone scozzese ed alti F_R/F_{CO_2} . Questo andamento è determinato dal fatto che il carbone con più ceneri con F_R/F_{CO_2} inferiori ha ricircoli di solidi simili ad un carbone con meno ceneri, ma che opera in un impianto con maggiori F_R/F_{CO_2} .

Nel campo analizzato è sempre possibile ottenere catture superiori al 90%.

Considerando le emissioni specifiche (figura 5.17) esse sono sempre crescenti in funzione di F_0/F_{CO_2} , perché si riduce la quantità di CO_2 globalmente catturata, questa riduzione non è contrastata dall'aumento del rendimento.

Al ridursi di F_R/F_{CO_2} le curve sono meno condizionate da F_0/F_{CO_2} , perché a bassi ricircoli F_0/F_{CO_2} condiziona meno la quantità di solidi circolanti, quindi il calore al calcinatore.

Risultano invece più mitigate le differenze fra i carboni, a pari parametri operativi F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} , risulta sempre favorito il carbone con più ceneri in termini di emissioni.

Reattore compatto

Il cambiamento di reattore non influenza la percentuale di CO_2 catturata, perché l'efficienza di cattura del carbonatore rimane sempre al 90% e la suddivisione del calore non varia, perché l'unica differenza rispetto al caso precedente è il consumo del ventilatore del carbonatore.

Le emissioni specifiche risultano di poco superiori circa 0,05 g/kWh nei casi in cui il reattore da maggiori penalizzazioni energetiche, per i consumi superiori richiesti al ventilatore. Le emissioni risultano comunque minori di 50 g/kWh, circa la metà dei valori ottenuti con impianti con cattura post-combustione [2].

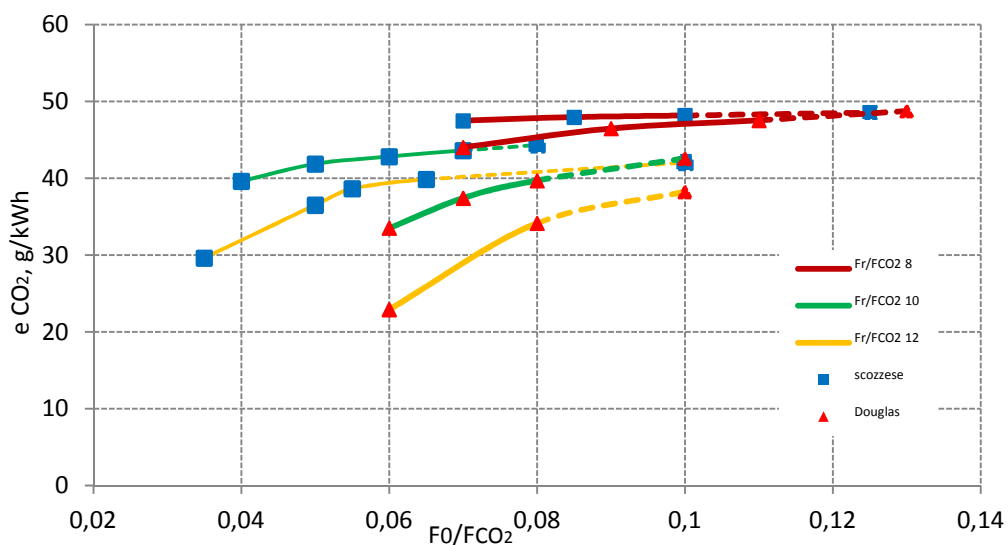


Figura 5.18. Andamento delle emissioni specifiche di CO_2 in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto.

Sorbente migliorato

L'uso di un sorbente con maggior conversione, implica una riduzione della quantità di CO_2 catturata, perché si opera a F_R/F_{CO_2} minori, quindi con minor carbone al calcinatore.

Gli andamenti della frazione della CO₂ catturata (figura 5.19) al variare dei parametri operativi F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} , sono i medesimi riscontrati nel caso di reattore compatto.

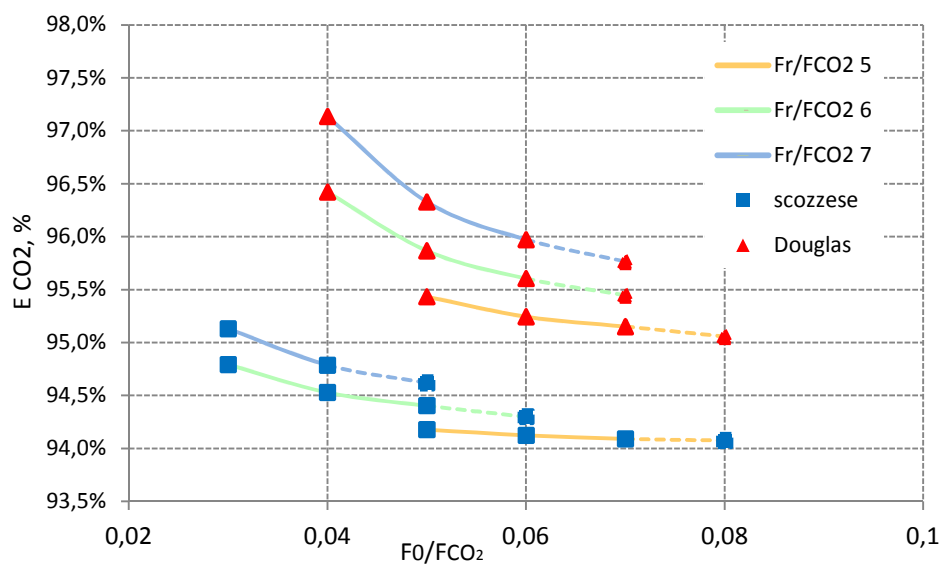


Figura 5.19. Andamento della quantità di CO₂ catturata, per sorbente migliorato, in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto.

Le emissioni specifiche che si ottengono (figura 5.20) risultano superiori rispetto al caso di sorbente standard, perché la riduzione di CO₂ catturata non viene compensata dall'aumento del rendimento dell'impianto.

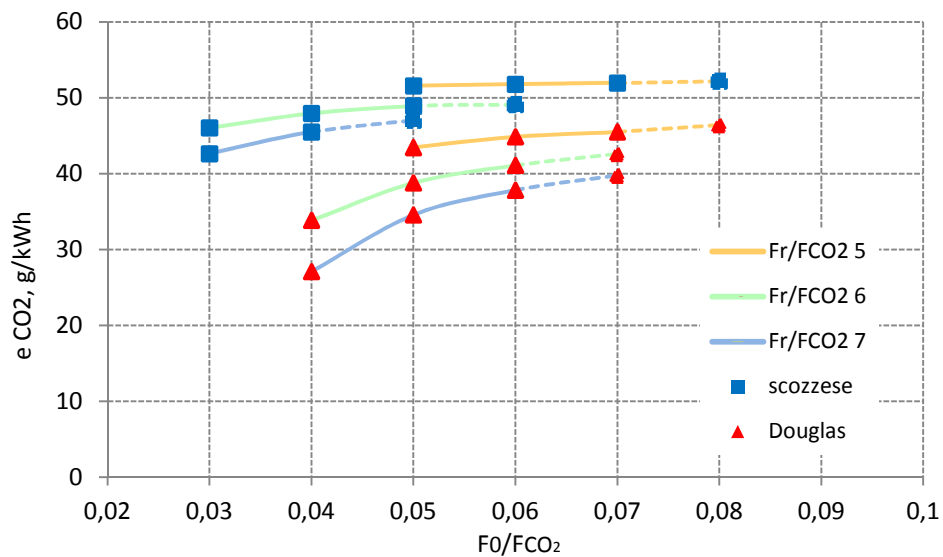


Figura 5.20. Andamento delle emissioni specifiche di CO₂, per sorbente migliorato, in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto.

I valori di cattura anche in questo caso rimangono superiori al 94%, e le emissioni, nel campo di analisi variano fra 27-53 g/kWh.

5.3 Analisi dei costi

Per motivare il costo dell'elettricità ottenuto e gli andamenti nei grafici successivamente presentati, sono distinte le incidenze:

- del costo del sistema carbonatore più calcinatore;
- del costo dell'ASU;
- degli altri costi fissi che comprendono il costo delle restanti singole componenti e della messa in opera dell'impianto;
- il costo del combustibile;
- i costi variabili operativi e di manutenzione, che comprendono anche i costi del calcare, del trasporto e stoccaggio della CO₂.

Nella stima dell'investimento del carbonatore non è considerata la variazione di altezza, utilizzata per rimanere nel campo di validità del modello di calcolo. La variazione di altezza è invece utilizzata nello stimare il costo dei reattori compatti, secondo le modalità esposte nel capitolo 4.

Il costo per la produzione dell'energia elettrica, se analizzato in funzione dell'inventario di solidi nel carbonatore, risulta crescente all'aumentare di W_s (fig. 5.21). Ai maggiori inventari aumentano sia la componente fissa che quella

variabile del COE. La prima aumenta per la maggior incidenza che hanno il costo dei due reattori e dell'ASU, dovuta:

- al leggero incremento della taglia di queste componenti, infatti all'aumentare di W_s cresce la quantità di calore nei due reattori e la portata di ossigeno richiesta all'ASU;
- alla riduzione di rendimento in relazione all'aumento di W_s .

La seconda componente aumenta, perché diminuisce il rendimento e quindi aumentano i consumi di combustibile per unità di energia elettrica prodotta.

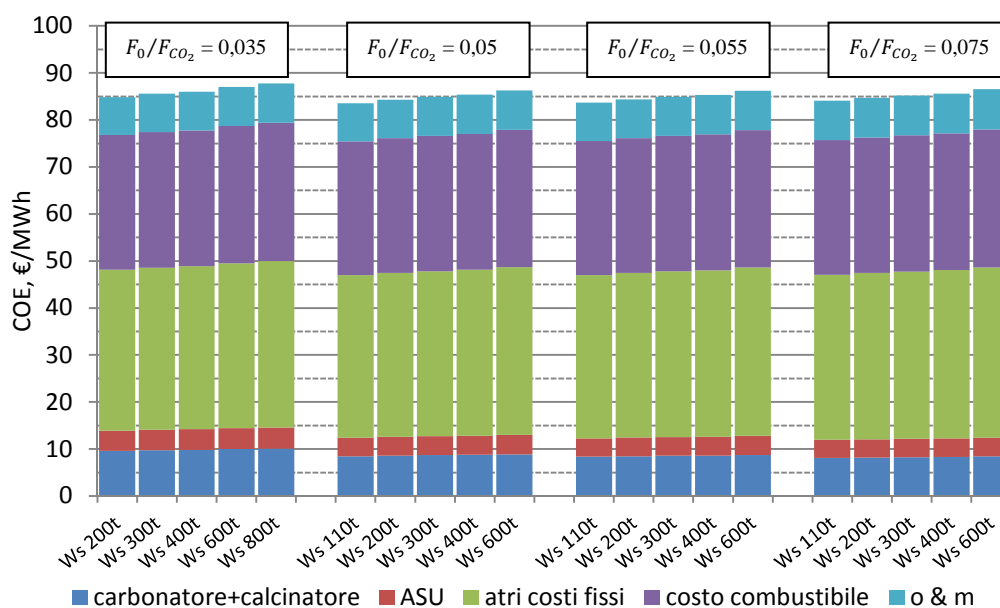


Figura 5.21. Andamento del costo dell'elettricità in funzione dell'inventario di solidi.

Il costo della CO_2 evitata ha lo stesso comportamento del COE, cioè risulta minimo agli inventari minori. L'aumento di inventario comporta una riduzione delle emissioni specifiche, ma allo stesso tempo aumentano i costi della produzione dell'elettricità.

Così facendo studiando il COE in funzione dell'inventario sostanzialmente, è stato spiegato il comportamento dei costi al variare del rendimento, ma non della taglia della sezione di cattura, che dipende dal calore entrante al calcinatore, che varia di poco (circa l'1%)

Per comprendere il comportamento dei costi di produzione dell'elettricità e della cattura della CO_2 , in funzione della taglia della sezione di cattura, essi sono analizzati a inventario fissato in funzione di F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} (figura 5.22).

A W_s e F_R/F_{CO_2} fissati, in funzione F_0/F_{CO_2} si ha un minimo di costo, determinato dal fatto che al crescere di F_0/F_{CO_2} diminuisce il costo di investimento del sistema di cattura, ed aumentano i costi del resto delle componenti, principalmente per l'aumento del costo del generatore ad aria. Inoltre con l'aumento di F_0/F_{CO_2} , confronta figura 5.8, si ha un primo tratto in cui il rendimento aumenta quindi si riducono i costi variabili, il secondo tratto è a rendimento decrescente, per cui crescono i costi variabili. Il minimo dei costi in funzione di F_0/F_{CO_2} risulta spostato di poco a destra rispetto al massimo di rendimento.

Fissata la massa di inventario, se si utilizzano bassi valori di F_R/F_{CO_2} i costi tendono a decrescere, per effetto della minor taglia della sezione di cattura e del conseguente miglior rendimento. Per questo motivo si verifica la diminuzione dei costi fissi legati alla taglia dei reattori e anche di quelli variabili, in particolare per la voce associata al consumo di carbone.

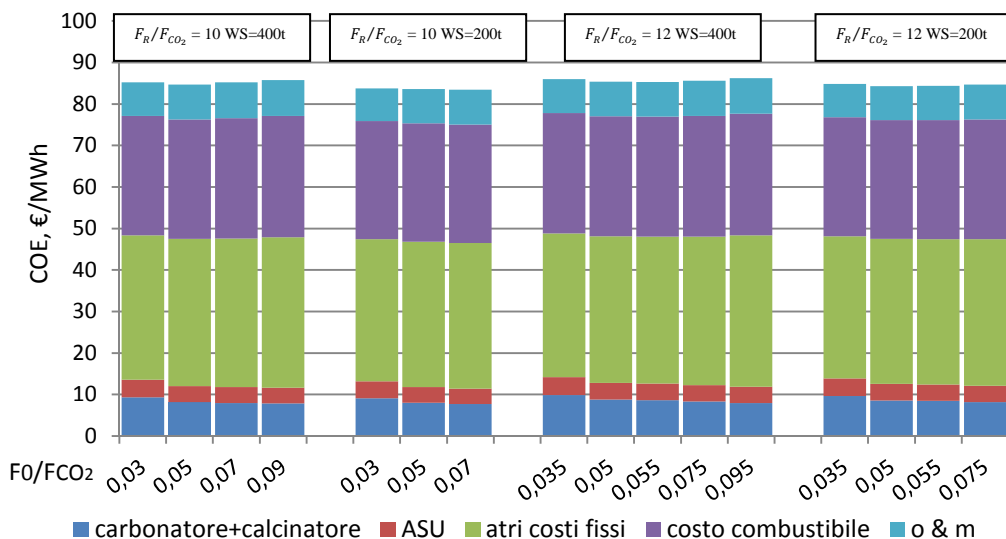


Figura 5.22. Andamenti dei costi a W_s e F_R/F_{CO_2} fissati al variare di F_0/F_{CO_2} .

Analizzando la figura 5.23 si osserva che l'andamento del costo della CO_2 evitata, è simile a quello del costo dell'elettricità. I costi minori si hanno per bassi inventari e riciccoli di solidi. A pari inventario si ha un minimo del costo di cattura in funzione di F_0/F_{CO_2} , che coincide con la condizione di minimo COE. Se l'inventario del reattore è mantenuto costante, si nota che ai bassi make-up le curve tendono a convergere, riducendo la sensibilità del costo di cattura dalla frazione di ricircolo. Questo avviene perché i valori più alti di F_R/F_{CO_2} determinano un incremento del costo dell'elettricità, ma allo stesso tempo

garantiscono un assetto più performante del carbonatore, quindi una cattura più efficace.

Invece l'aumento di inventario, necessario per incrementare l'efficacia della cattura al carbonatore, non permette mai una riduzione del costo della CO₂ evitata.

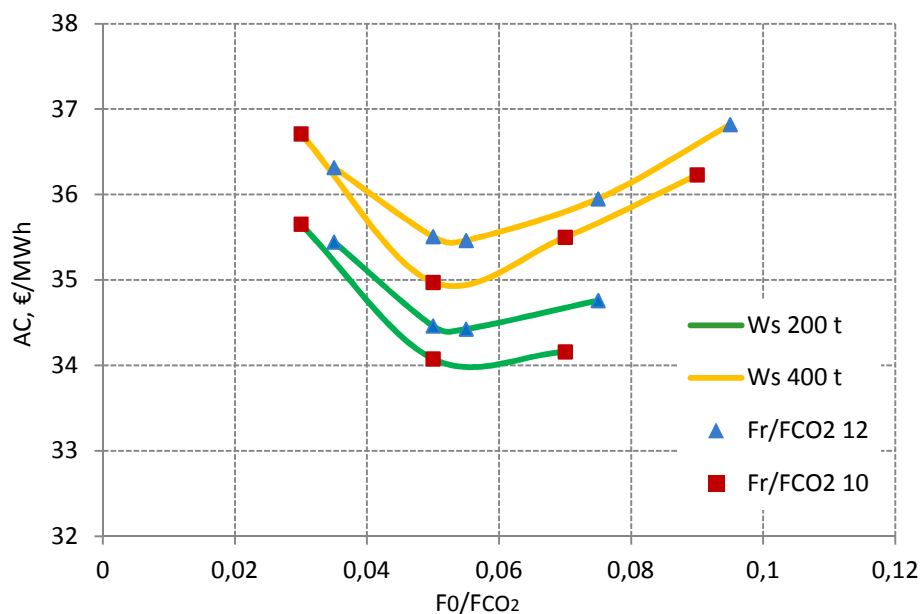


Figura 5.23. Andamento della del costo della CO₂ evitata a Ws fissato, in funzione di F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} .

Costi ad efficienza del carbonatore fissata al 90%

I costo dell'elettricità prodotta, mantenendo la cattura nel carbonatore costante, risulta dipendente da F_0/F_{CO_2} , F_R/F_{CO_2} e il tipo di carbone: le curve di costo sono presentate in figura 5.24.

Fissando F_R/F_{CO_2} le curve ricavate presentano un minimo in funzione di F_0/F_{CO_2} , che risulta più marcato per il carbone scozzese e per i valori di F_R/F_{CO_2} maggiori. Ai bassi F_0/F_{CO_2} si ha un costo superiore della sezione di cattura ed il costo d'investimento specifico è maggiore perché i rendimenti sono bassi. Aumentando F_0/F_{CO_2} si riduce il costo di carbonatore, calcinatore ed ASU, ma il costo specifico dell'impianto si riduce fino al punto di rendimento ottimo, poi ritorna debolmente a crescere.

Il costo in funzione di F_R/F_{CO_2} risulta ottimo per i valori che massimizzano il rendimento dell'impianto.

Utilizzando il carbone con un maggior contenuto di ceneri si hanno costi superiori di circa 3 €/MWh, a pari parametri operativi, perché con questo

combustibile si hanno costi d'investimento per la sezione di cattura superiori e minori rendimenti, entrambi dovuti dal maggior calore al calcinatore.

L'utilizzo del carbone comporta costi dell'elettricità che variano fra 82,2-84,7 €/MWh, se si escludono i punti singolari a bassi F_0/F_{CO_2} e F_R/F_{CO_2} che risultano penalizzati sia per le prestazioni che per i costi.

L'uso del carbone Douglas determina un campo più limitato di variazione, il COE varia fra 86,4-88,6 €/MWh.

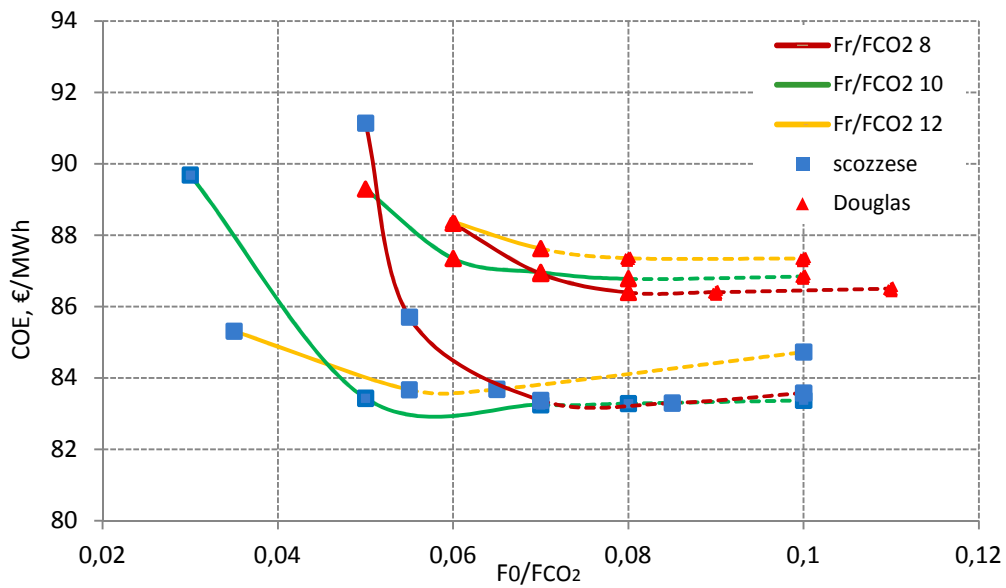


Figura 5.24. Andamento del costo dell'elettricità in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore standard.

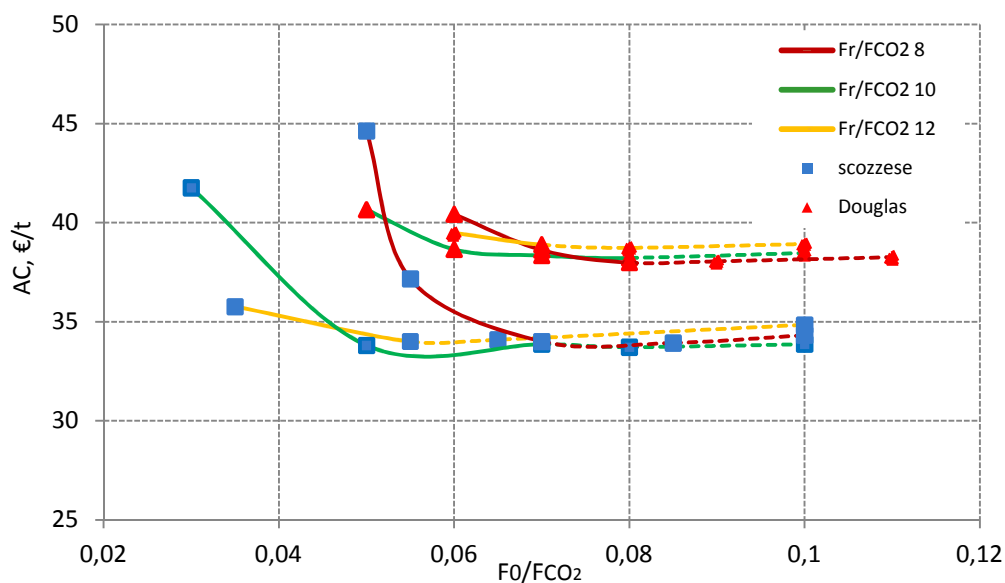


Figura 5.25. Andamento del costo della CO₂ evitata in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore standard.

Il costo della CO₂ evitata (figura 5.25) presenta un comportamento simile a quello del costo dell'elettricità. Si può notare dalle curve riportate nel grafico che all'aumentare di F_0/F_{CO_2} le differenze di costo fra i diversi F_R/F_{CO_2} si riducono, perché a F_R/F_{CO_2} superiori è maggiore la quantità di CO₂ catturata. Il costo della CO₂ evitata per il carbone scozzese varia tra 33,7 e 37,2 €/t, sempre escludendo i punti singolari a minori prestazioni. Mentre per il carbone Douglas i costi sono compresi fra 38,0-39,5 €/t di CO₂ evitata.

Reattore compatto

Operare con un reattore di minori dimensioni, se da un lato comporta uno scadimento delle prestazioni energetiche, dall'altro permette minori costi dell'energia prodotta, infatti sono minori i costi del carbonatore.

Gli andamenti dei costi, riportati in figura 5.26, sono simili a quelli esaminati per il reattore standard. La principale differenza si riscontra nel caso del carbone scozzese per il quale l'ottimo di costo si verifica per $F_R/F_{CO_2} = 12$ e non più 10. Con il carbone con più ceneri questa differenza non si riscontra, rimangono favoriti i casi a $F_R/F_{CO_2}=10$ a make-up inferiori, $F_R/F_{CO_2}=8$ a quelli maggiori.

Il costo di produzione dell'elettricità rimane differente per i due carboni, la riduzione delle dimensioni del reattore permette una diminuzione di costi maggiori per il carbone con più ceneri, perché sono i casi con maggiore taglia della sezione di cattura.

Utilizzando carbone scozzese si hanno COE compresi fra 81,8-84,4 €/MWh, con carbone Douglas invece variano da 85,3 a 86,2 €/MWh

Il costo della CO₂ evitata, il cui andamento è riportato in figura 5.27, ha valori fra i 31,6 e 34,4 €/t per il carbone scozzese, fra i 36,2 e 38,0 €/t per quello Douglas.

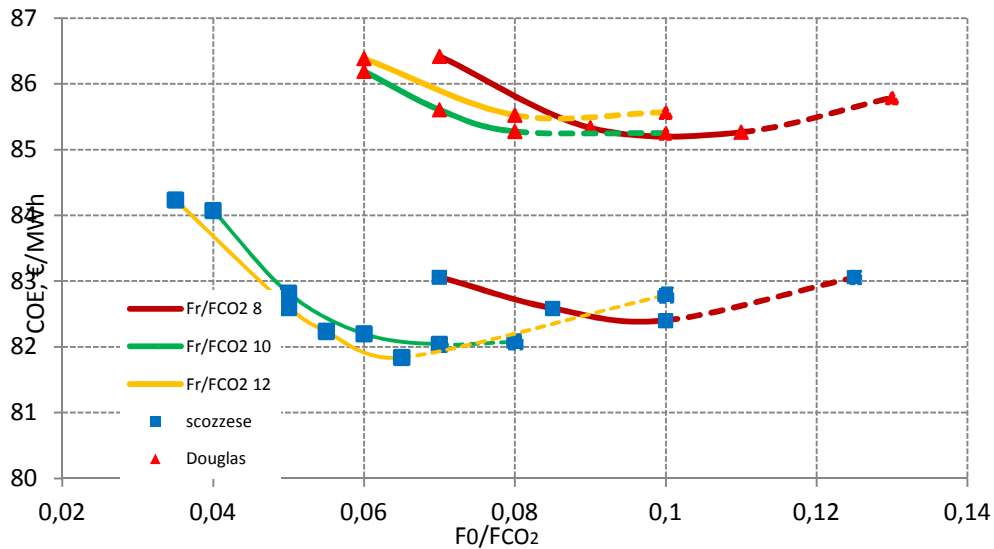


Figura 5.26. Andamento del costo dell'elettricità in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto.

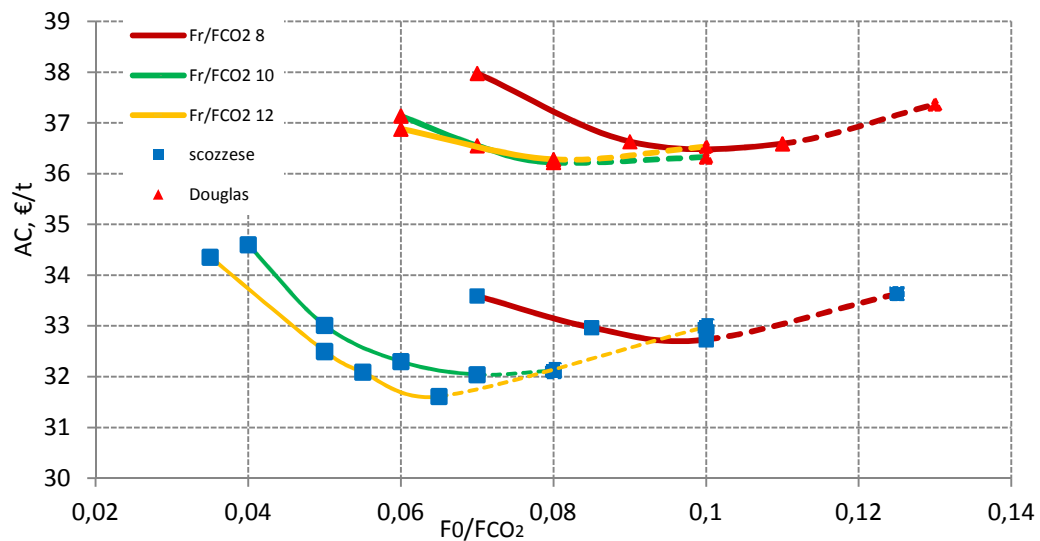


Figura 5.27. Andamento del costo della CO₂ evitata in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni con reattore compatto.

Sorbente migliorato

L'aumento della conversione del sorbente ha un'influenza positiva sui costi di investimento per due motivi:

- utilizzo di reattori compatti, che in questa situazione sono meno penalizzanti e hanno minor costo d'investimento;
- minor taglia del processo di cattura, infatti il calore necessario al calcinatore è minore rispetto all'uso di un sorbente standard, perché è minore la quantità di solidi inerti circolata.

L'influenza dei parametri operativi sui costi è la stessa già esaminata per reattore e sorbente standard. Cambiano invece i valori di costo:

- il carbone scozzese ha COE compreso fra 80,6 e 81,5 €/MWh;
- il carbone Douglas permette COE fra i 83,4-85,3 €/MWh.

Si può notare che il carbone scozzese ha una variabilità inferiore del costo nel campo d'analisi, dovuto alla minor variazione della taglia della sezione di cattura, infatti il carbone con poche ceneri ai bassi F_R/F_{CO_2} risulta meno condizionato dal cambiamento delle quantità di solidi inerti.

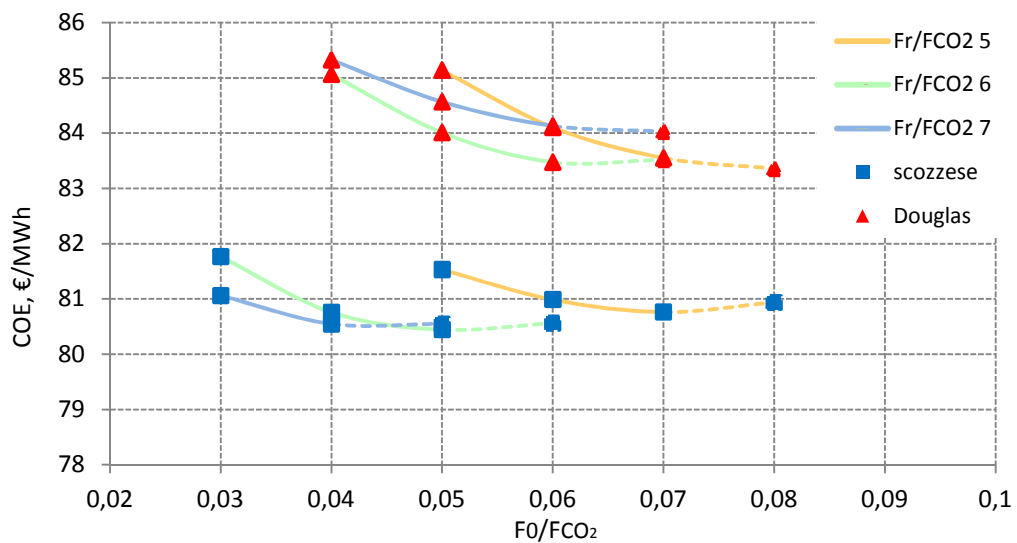


Figura 5.28. Andamento del costo dell'elettricità in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni, reattore compatto e sorbente migliorato.

I costi della CO_2 evitata sono:

- carbone scozzese: compresi fra 30 €/t e 31,8 €/t;
- carbone Douglas: variano fra i 33,8 €/t e 35,7 €/t.

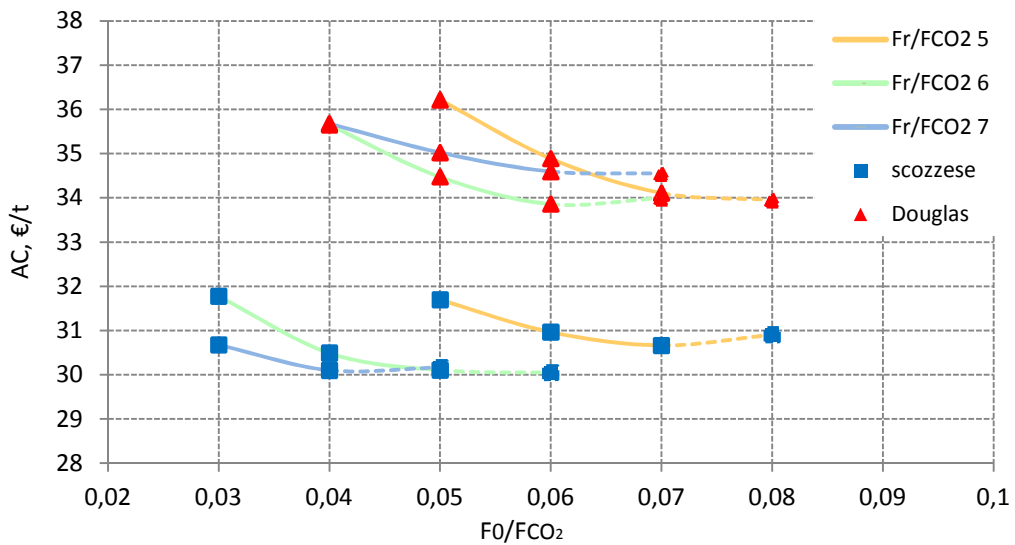


Figura 5.29. Andamento del costo della CO₂ evitata in funzione di F_0/F_{CO_2} , al variare di F_R/F_{CO_2} , per entrambi i carboni, reattore compatto e sorbente migliorato.

5.3.1 Costi ottimi per efficienza del carbonatore del 90%

In questa sezione sono presentati in parallelo i casi che presentano i minori costi della CO₂ evitata, per entrambi i carboni al variare del tipo di reattore e sorbente, mantenendo fissata l'efficienza di cattura al 90%. In tabella 5.2 sono riportati i dati più significativi calcolati per questi casi, in cui per comodità le lettere che compaiono nell'intestazione indicano:

- la prima il tipo di carbone: S scozzese, D Douglas;
- la seconda il tipo di carbonatore: T standard, C compatto;
- la terza il sorbente: B sorbente base ($Xr = 0,075$), M sorbente migliorato ($Xr = 0,15$).

Tabella 5.2. Principali risultati dei casi in cui il costo della CO₂ evitata risulta minimo.

Casi	STB	DTB	SCB	DCB	SCM	DCM
F_0/F_{CO_2}	0,06	0,08	0,065	0,08	0,06	0,06
F_R/F_{CO_2}	10	8	12	10	6	6
η (LHV) %	37,80	37,02	37,69	36,83	38,00	37,33
e_{CO_2} g/kWh	42,6	44,8	39,84	39,68	49,1	42,6
SPECCA MJ/kgCO ₂	1,94	2,22	1,97	2,27	1,88	2,10
TRC €/kW	2051	2132	1977	2075	1931	2019
COE €/MWh	83,25	86,37	81,84	85,58	80,56	83,47
AC €/tCO ₂	33,87	37,99	31,62	36,22	30,05	33,86

La figura 5.30 riporta il contributo delle diverse voci di costo alla composizione finale del costo dell'elettricità.

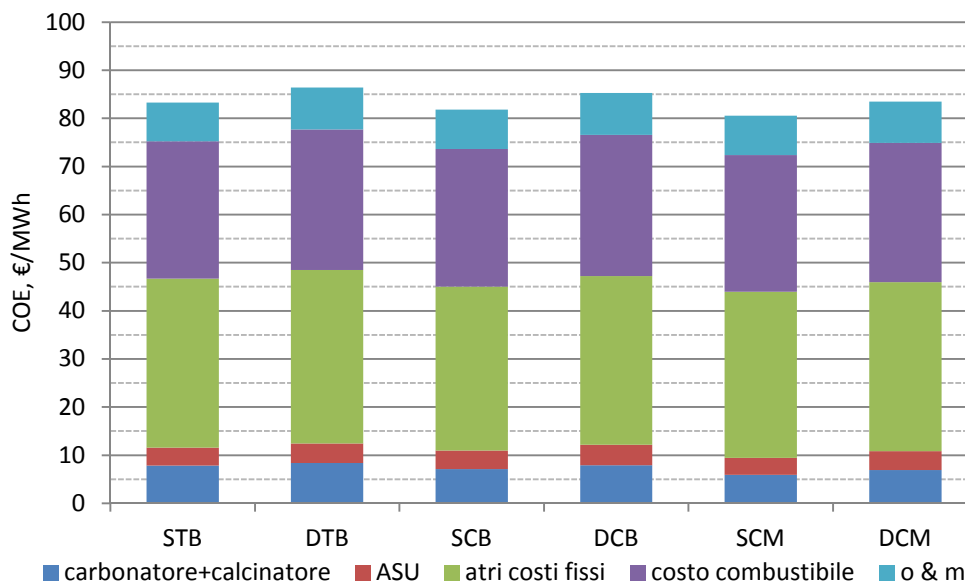


Figura 5.30. Confronto della composizione del COE per casi che presentano il minor costo della CO₂ evitata.

In generale l'utilizzo di un carbone con più ceneri implica una maggior taglia della sezione di cattura quindi maggiori costi per i reattori di carbonatazione e calcinazione e dell'ASU.

Si può notare inoltre che la riduzione delle dimensioni del carbonatore (reattore compatto), quindi del suo costo, sia la quota che determina il minor costo finale ottenuto rispetto ai casi con reattore standard.

5.4 Casi di ottimo

In questa sezione sono presentati i flussi di massa, i bilanci di potenza, i diagrammi di scambio termico e le tabelle con i principali parametri operativi.

I casi scelti sono, per entrambi i carboni, quelli che presentano il minor costo della CO₂ evitata con carbonatore normale e efficienza del carbonatore del 90%.

Per il carbone scozzese, è il caso con F_R/F_{CO_2} 10 e F_0/F_{CO_2} 0,06.

Con carbone Douglas, è il caso con F_R/F_{CO_2} 8 e F_0/F_{CO_2} 0,08.

5.4.1 Principali parametri operativi del ciclo

Di seguito è presentata la tabella che riporta il dettaglio dei parametri operativi del ciclo termodinamico, dei reattori di Ca-looping e il bilancio delle potenze elettriche e termiche dell'impianto.

L'indice SPECCA e la perdita di rendimento, sono calcolati riferendosi all'impianto di riferimento a polverino di carbone, presentato nel capitolo 3.

Tabella 5.3. Tabella dei principali parametri operativi degli impianti con COE minore per carbonatore normale

F0/FCO ₂		0,06	0,08
Fr/FCO ₂		10	8
Tipo carbone		Scotland	Douglas
Carbone totale	kg/s	57,85	60,28
Carbone al GV		44,76%	40,83%
Carbone al calcinatore		55,24%	59,17%
Calcare	kg/s	10,34	13,51
Potenza netta	MWe	576,50	561,66
Rendimento netto		37,80%	37,02%
Emissioni specifiche	g/kWh	42,59	44,84
CO ₂ catturata	g/kWh	837,12	897,57
Efficienza effettiva di cattura		95,16%	95,24%
SPECCA	MJ/kgCO ₂	1,94	2,22
Perdita di rendimento		-15,12%	16,88%
Ws/Q in GV	t/MWt	0,22	0,29
Q in GV/area carbonatore	MWt/m ²	4,56	4,63
CICLO A VAPORE			
Potenza termica entrante	MWt	1555,56	1549,34
Potenza elettrica al generatore	MWe	749,06	742,58
Pompa di alimento	MWe	26,91	26,42
Consumi ausiliari condensatore	MWe	9,07	9,23
CONSUMI IMPIANTO			
Fan generatore di vapore	MWe	7,31	6,51
Fan carbonatore	MWe	10,87	10,77
Fan accessori calcinatore	MWe	2,84	3,33
Consumo elettrico ASU	MWe	49,66	54,73
Compressione e purificazione CO ₂	MWe	59,35	62,39
Trattamento carbone	MWe	1,74	1,76
Precipitatori e trattamento ceneri e blow-down	MWe	0,93	1,81

Trattamento calcare	MWe	0,98	1,22
Pompe acqua di raffreddamento	MWe	3,27	2,76
Ca-Looping			
Potenza termica calcinatore	MWt	842,4	897,7
Potenza termica di calcinazione/input termico	%	15,9%	17,9%
DATI CARBONATORE			
Fs/FCO ₂		0,0039	0,0038
Fash/FCO ₂		0,0136	0,0460
Efficienza cattura		90%	90%
Tipo carbonatore		Normale	Normale
Portata volumetrica	m ³ /s	801,8	754,54
Ws	tonn.	146,9	188,80
Caduta di pressione	bar	0,11	0,15
Area	m ²	149,8	140,10
Volume	m ³	5992	5604
Gs	kg/s/m ²	73,6	76,60
Blow-off	kg/s	7,64	13,31
Frazione di ceneri nel ricircolo		18,62	36,40
Frazione di CaSO ₄ nel ricircolo		5,76	2,92

5.4.2 Diagrammi di scambio termico

Nei diagrammi di scambio termico sono rappresentate le curve dei fumi e dei solidi, che cedono calore al fluido di lavoro del ciclo a vapore.

Della curva “calda” si possono distinguere i seguenti tratti:

- primo: i gas ricchi di CO₂ che si raffreddano dalla temperatura di uscita del calcinatore fino alla temperatura di 850°C;
- secondo: rappresenta il calore ceduto a temperatura costante dal letto fluido del generatore di vapore ad aria;
- terzo: i fumi in uscita dal generatore ad aria che si raffreddano fino alla temperatura del carbonatore;
- quarto: il calore ceduto a temperatura costante dai solidi e gas del carbonatore;
- quinto: i gas in uscita dal carbonatore ed i solidi di spurgo utilizzati per l'economizzazione dell'acqua;
- sesto: i recuperi di bassa temperatura utili per preriscaldare l'acqua.

Mentre per la curva fredda sono distinguibili:

- il primo tratto di preriscaldamento dell'acqua;
- il secondo di economizzazione, evaporazione e surriscaldamento del vapore;
- il terzo di risurriscaldamento del vapore.

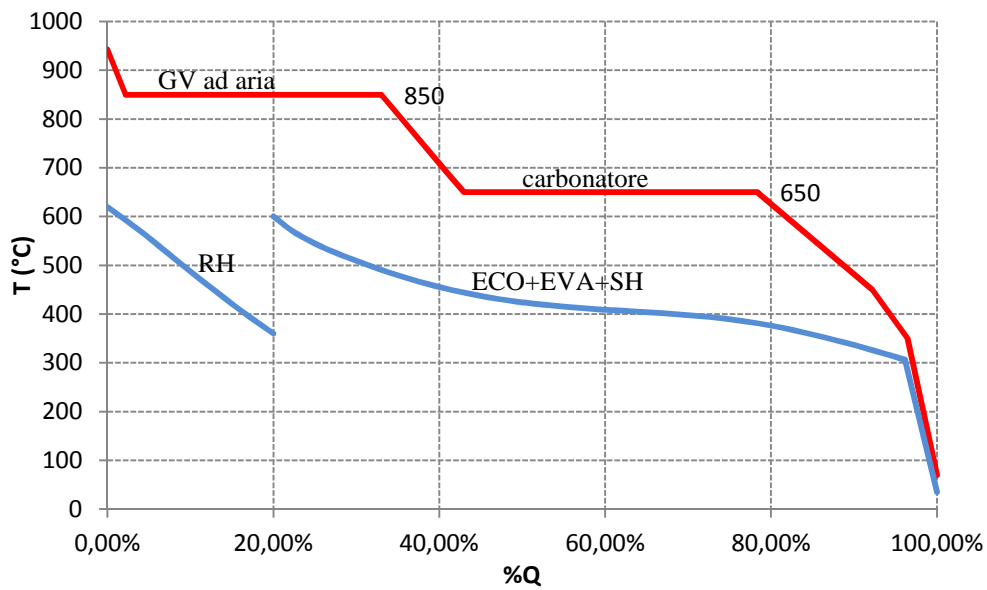


Figura 5.31. Cumulata di scambio termico caso carbone scozzese.

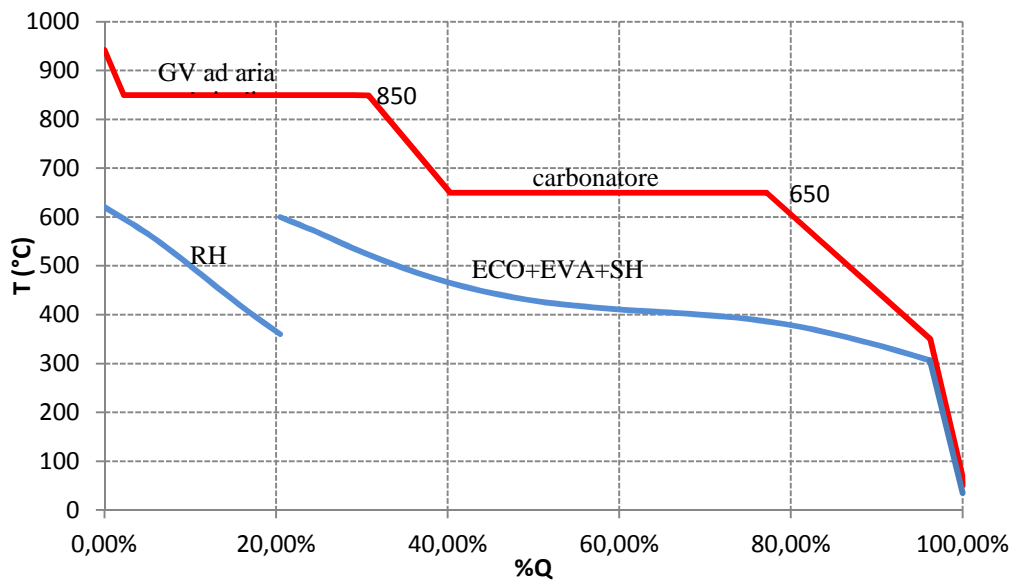


Figura 5.32. Cumulata di scambio termico caso carbone Douglas.

Osservando le cumulate di scambio termico dei due casi analizzati con i due diversi carboni si nota la diversa ripartizione della fornitura del calore, fra carbonatore e generatore di vapore ad aria.

5.4.3 Principali flussi di massa

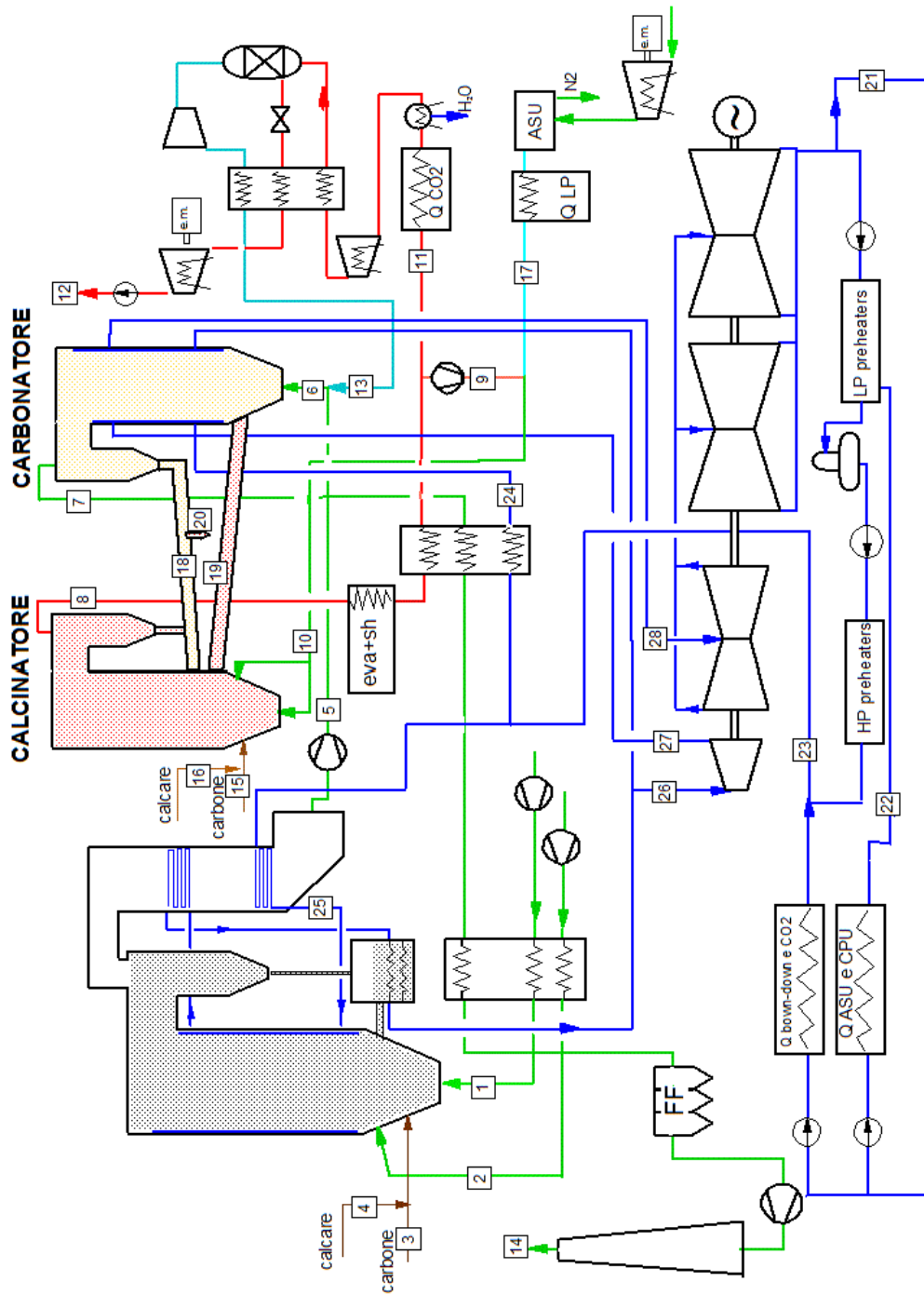


Figura 5.33. Schema dell'impianto con i principali flussi.

Tabella 5.4 Tabella dei flussi caso carbone scozzese.

F_0/F_{CO_2} 0,06 F_R/F_{CO_2} 10 carbone scozzese														
Punti	G, kg/s	T, °C	P, bar	M, kmol/s	Ar	CO ₂	N ₂	O ₂	SO ₂	H ₂ O	Ash	CaO	CaCO ₃	CaSO ₄
1	175,2	32,9	1,20	6,07	0,92	0,03	77,282	20,733	-	1,034	-	-	-	-
2	105,1	29,2	1,16	3,64	0,92	0,03	77,282	20,733	-	1,034	-	-	-	-
3	25,89	-	-	2,18	Carbone tabella 5.1									
4	1,05			0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-
5	305,11	379,7	1,15	10,29	0,87	14,05	73,17	3,50	0,001	8,41	-	-	-	-
6	315,79	369,9	1,15	10,58	1,20	14,60	72,01	4,01	-	8,18	-	-	-	-
7	254,56	650	1,01	9,19	1,38	1,68	82,91	4,62	-	9,41	-	-	-	-
8	251,29	950	1,01	6,66	1,52	71,89	2,92	2,74	-	20,94	-	-	-	-
9	81,17	377,4	1,19	2,15	1,52	71,89	2,92	2,74	-	20,94	-	-	-	-
10	153,87	302,0	1,19	4,41	2,28	34,06	2,45	50,00	-	10,21	-	-	-	-
11	170,11	30	0,97	4,51	1,52	71,89	2,92	2,74	-	20,94	-	-	-	-
12	142,42	35	150	3,27	0,96	96,16	1,06	1,74	-	-	-	-	-	-
13	10,68	30	1,06	0,30	12,50	33,67	32,08	21,75	-	-	-	-	-	-
14	238,97	126,7	1,01	8,33	1,52	1,86	91,52	5,10	-	-	-	-	-	-
15	31,95	-	-	2,69	Carbone tabella 5.1									
16	9,28	-	-	0,93									100,00	
17	72,70	200	1,30	2,26	3	-	2	95	-	-	-	-	-	-
18	1346,4	650	-	20,34	-	-	-	-	-	-	18,62	68,82	6,80	5,76
19	1292,9	950	-	20,45	-	-	-	-	-	-	18,62	75,62	-	5,76
20	7,64	650	-	0,12	-	-	-	-	-	-	18,62	68,82	6,80	5,76
21	323,84	35	0,05	17,98	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
22	290,57	110	9,0	16,13	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
23	542,65	306	320	30,12	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
24	174,04	404,4	320	9,66	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
25	368,60	404,4	320	20,46	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
26	542,65	591,7	270,01	30,12	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
27	452,11	359,8	64,01	25,10	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
28	452,11	616,7	60	25,10	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-

Tabella 5.5 Tabella dei flussi caso carbone Douglas

F_0/F_{CO_2} 0,08 F_R/F_{CO_2} 8 carbone Douglas														
Punti	G, kg/s	T, °C	P, bar	M, kmol/s	Ar	CO ₂	N ₂	O ₂	SO ₂	H ₂ O	Ash	CaO	CaCO ₃	CaSO ₄
1	164,48	32,9	1,20	5,70	0,92	0,03	77,282	20,733	-	1,034	-	-	-	-
2	98,69	29,2	1,16	3,42	0,92	0,03	77,282	20,733	-	1,034	-	-	-	-
3	24,62	-	-	1,75	Carbone tabella 5.1									
4	0,80	-	-	0,80	-	-	-	-	-	-	-	-	100,00	-
5	284,33	381,9	1,16	9,52	0,88	14,43	74,20	3,50	0,001	6,99	-	-	-	-
6	301,20	370,0	1,16	9,99	1,28	15,91	71,86	4,06	-	6,89	-	-	-	-
7	238,32	650	1,01	8,55	1,50	1,86	83,87	4,74	-	8,04	-	-	-	-
8	272,26	950	1,01	7,06	1,61	74,97	3,03	2,74	-	17,65	-	-	-	-
9	96,25	377,2	1,19	2,50	1,61	74,97	3,03	2,74	-	17,65	-	-	-	-
10	171,55	302,2	1,19	4,86	2,32	36,57	2,50	50,00	-	8,61	-	-	-	-
11	176,01	30	0,97	4,57	1,61	74,97	3,03	2,74	-	17,65	-	-	-	-
12	149,44	35	150	3,43	0,92	96,43	1,01	1,64	-	-	-	-	-	-
13	12,05	30	1,06	0,33	12,55	35,85	31,00	20,60	-	-	-	-	-	-
14	225,94	126,8	1,01	7,86	1,63	2,02	91,20	5,16	-	-	-	-	-	-
15	35,67	-	-	2,54	Carbone tabella 5.1									
16	12,71	-	-	0,13									100,00	
17	80,11	200	1,30	2,49	3	-	2	95	-	-	-	-	-	-
18	1376,0	650	-	20,74	-	-	-	-	-	-	36,70	53,85	6,82	2,92
19	1326,4	950	-	20,94	-	-	-	-	-	-	36,70	60,68	-	2,92
20	13,31	650	-	0,20	-	-	-	-	-	-	36,70	53,85	6,82	2,92
21	345,73	32,2	0,05	19,19	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
22	309,46	110	9,0	17,18	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
23	536,26	306	320	29,77	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
24	214,86	404	320	11,93	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
25	332,16	404	320	18,44	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
26	536,26	591,7	270,01	29,77	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
27	447,70	359,8	64,01	24,85	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
28	447,70	616,7	60	24,85	-	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-

5.4.4 Confronto con dati EBTF

In questo paragrafo sono riportati i dati dei due casi di ottimo, confrontandoli con i casi studiati nel documento EBTF, di impianto a carbone senza cattura e impianto con cattura post-combustione utilizzando solvente MEA.

Tabella 5.6. Confronto fra i casi di ottimo con carbonatore standard e sorbente base con i casi senza e con cattura EBTF

Casi		STB	DTB	EBTF senza cattura	EBTF con cattura (MEA)
Potenza lorda ciclo	MWe	749,06	742,58	779,92	684,2
Consumo aux.	MWe	173,65	180,91	61,24	135,0
Potenza netta	MWe	575,50	561,66	757,96	549,2
η (LHV)	%	37,80	37,02	44,54	33,4
e_{CO_2}	g/kWh	42,6	44,8	783,9	104,7
SPECCA	MJ/kg _{CO2}	1,94	2,22	Nd	4,35
COE	€/MWh	83,25	86,37	58,32	92,27
AC	€/t _{CO2}	33,87	37,99	nd	49,98

La tecnologia studiata, rispetto alla più affermata tecnica di cattura dell'anidride carbonica con le ammine, presenta vantaggi in termini di:

- rendimento migliore di oltre 3,5 punti percentuali;
- emissioni circa tre volte minori;
- indice SPECCA che rimane su valori sempre prossimi a 2 MJ/kg_{CO2} la metà del caso di utilizzo di solvente MEA;
- minori COE si riduce di circa il 9% ma la maggior riduzione riguarda il costo della CO₂ evitata che diminuisce dal 24 al 40% a seconda dei casi esaminati.

5.5. Analisi di sensibilità economica

Per il caso di ottimo del carbone scozzese (STB), si è svolta un'analisi di sensibilità economica, variando i principali parametri di questo tipo di impianto. Sono variati in un range del $\pm 50\%$ il costo del combustibile, del calcare e il costo di acquisto dei reattori di cattura dell'impianto.

Nel caso in esame si osserva che:

- la variazione di costo del calcare non determina variazioni incisive del COE;
- la variazione del costo del combustibile è quella che incide maggiormente sul costo dell'elettricità, la riduzione del 50% del costo del combustibile porta a un COE di 69,1 €/MWh;

- Il costo dei reattori condiziona il COE, l'aumento del costo dei reattori del 50% rispetto al costo stimato in questo lavoro determina un COE di 90,27 €/MWh, comparabile con i costi dei sistemi di cattura della CO₂ con MEA [ebtf].

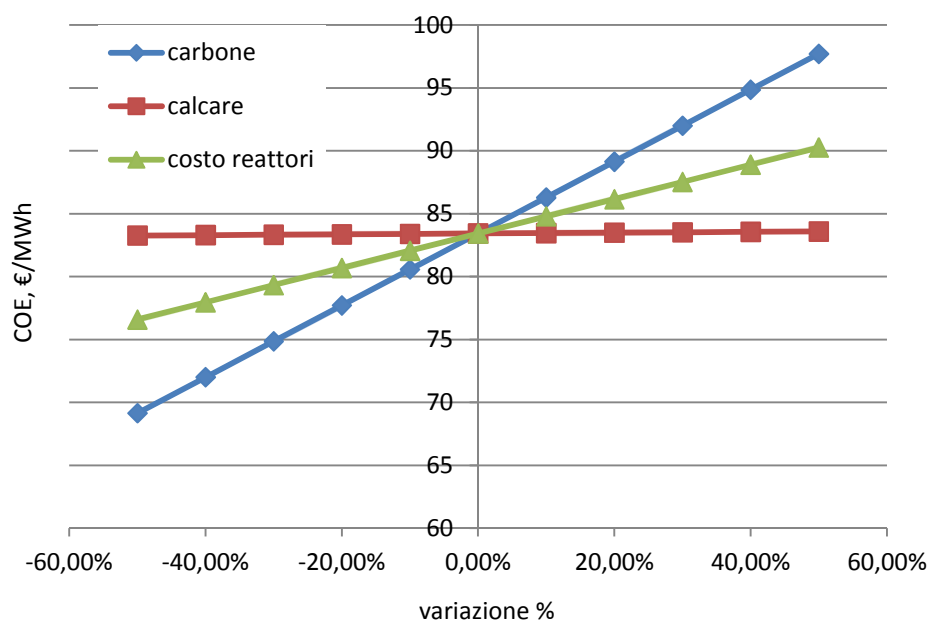


Figura 5.34. Effetto della variazione di alcuni parametri sul costo dell'energia prodotta, caso carbone scozzese.

Per quanto riguarda il costo della CO₂ evitata risulta essere poco dipendente dal costo del calcare, il costo del combustibile determina sempre una variazione di tale costo, ma in maniera meno marcata rispetto a quanto avviene con il COE. Il costo dei reattori è quello che maggiormente influenza il costo della cattura della CO₂ e di cui si ha la maggior incertezza, determina, nel campo di analisi, un intervallo di variazione dell'AC da 28,5 €/t a 39,2€/t.

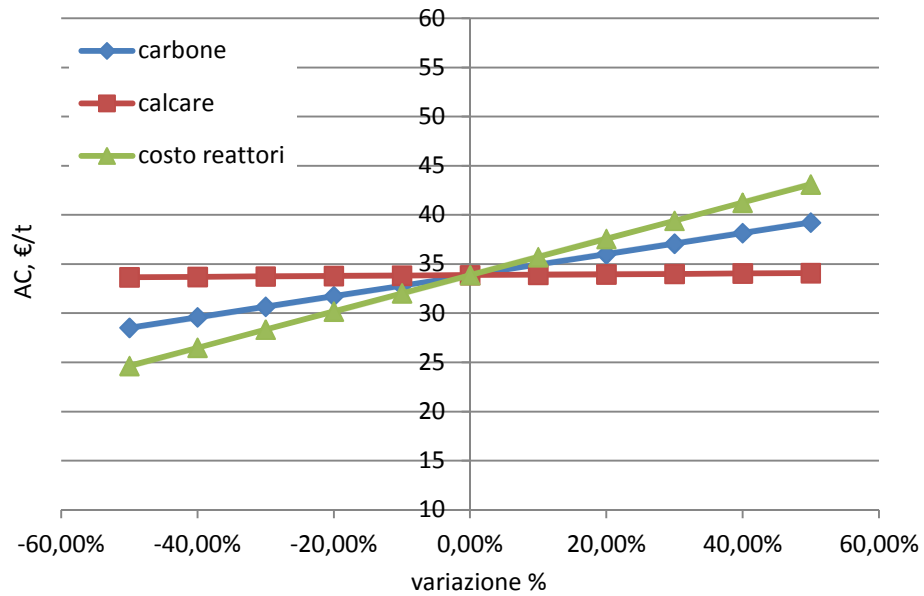


Figura 5.35. Effetto della variazione di alcuni parametri sul costo della CO₂ evitata, caso carbone scozzese.

5.5.1 Costo del calcare

Si è analizzata anche l'influenza della variazione del costo del calcare, poiché i dati presenti in letteratura sono molto diversi. Il campo analizzato varia da -15 €/t, nell'ipotesi di poter sfruttare dei crediti dalla vendita dello spurgo a un cementificio, a 40 €/t.

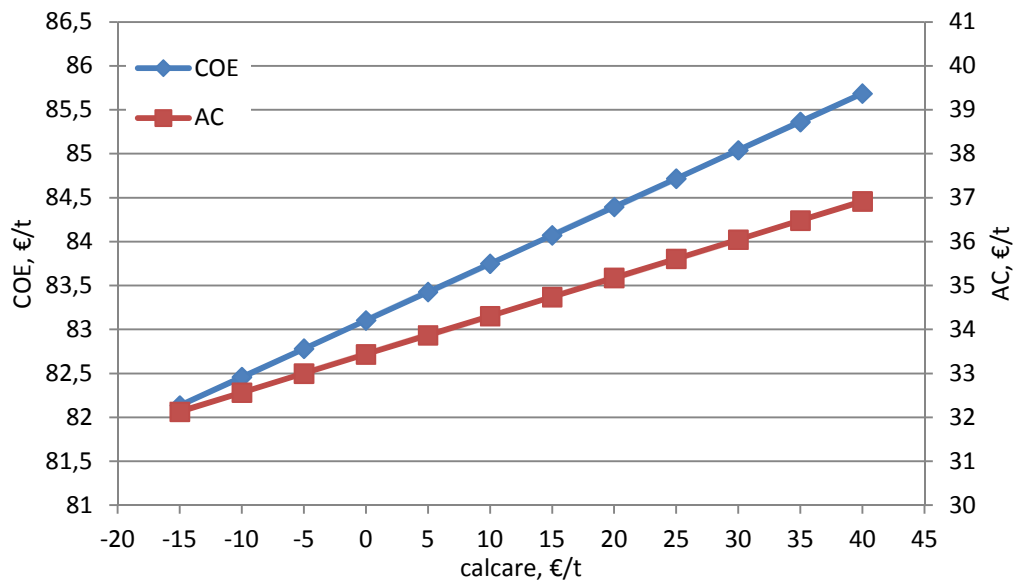


Figura 5.36. Andamento del costo dell'elettricità e della CO₂ evitata in funzione della variazione del costo del calcare

Grazie all'eventualità che il costo del calcare sia nullo oppure generi un credito dalla vendita dello spurgo a un cementificio è possibile ottenere un costo dell'elettricità inferiore a 83 €/MWh e un costo della CO₂ evitata minore di 33 €/t.

Capitolo 6:

Retrofitting

Un'altra possibilità di utilizzare il sistema di cattura della CO₂ con il metodo del Ca-looping, è quello di integrarlo a valle di un impianto già esistente.

In questa ottica, bisogna aggiungere all'impianto una nuova sezione, alla quale vengono inviati i gas combustibili. La nuova sezione sarà composta da:

- carbonatore;
- calcinatore;
- unità separazione aria;
- turbina a vapore;
- unità compressione e purificazione della CO₂.

L'aggiunta di questa sezione, oltre a permettere la cattura dell'anidride carbonica, origina un'extra produzione di energia elettrica, ottenuta attraverso il calore estratto dal carbonatore.

6.1 Schema di impianto

La centrale senza riduzione delle emissioni di CO₂, a cui si pensa di integrare la sezione di cattura, è quella presa come riferimento durante il lavoro.

Le situazioni analizzate sono due in funzione della condizione dei fumi entranti: desolforati e non desolforati.

Nel primo caso oltre a essere ridotta la quantità di zolfo, la temperatura dei fumi sono minori ed è maggiore la quantità di umidità, perché i fumi sono prelevati a valle del FGD della centrale tradizionale. Per aumentare la temperatura dei fumi all'ingresso del carbonatore essi sono preriscaldati attraverso il calore ceduto dai fumi in uscita del carbonatore, che dopo aver ceduto calore negli economizzatori dell'acqua, vengono raffreddati da 350°C fino alla temperatura di 120°C e quindi inviati al camino.

Per il secondo caso i gas sono prelevati prima del Ljungstrom della centrale senza cattura, quindi sono più caldi e non necessitano di essere preriscaldati, ma sono direttamente mandati al carbonatore. Questi gas oltre ad essere più caldi contengono più zolfo e meno umidità. In questo caso i gas in uscita dal carbonatore dopo essere raffreddati alla temperatura di 350°C nell'economizzatore, sono inviati nuovamente al Ljungstrom della centrale tradizionale, raffreddati ed espulsi in atmosfera dal camino. Eventuali modifiche al dimensionamento del preriscaldatore rigenerativo, che potrebbero essere necessario a fronte della diminuzione di portate dei fumi caldi, sono state trascurate.

In tabella 6.1 sono riportate le temperature e le composizione dei gas nelle due diverse situazioni.

Tabella 6.1. Caratteristiche dei fumi desolforati e non in ingresso alla sezione di cattura.

	G, kg/s	T, °C	M, kmol/s	Ar	CO ₂	N ₂	O ₂	SO ₂	H ₂ O
Senza S	779,46	50,2	26,63	0,833	14,088	70,247	2,759	0,004	16,067
Con S	764,52	350,0	25,38	0,876	14,781	73,702	2,894	0,043	7,162

Il modello di calcolo utilizzato per simulare questa sezione è simile a quello utilizzato in precedenza, però sono state operate alcune modifiche sulla fornitura di calore al ciclo a vapore. In questa situazione, tutto il calore necessario alla produzione di vapore è estratto dal carbonatore, dai gas in uscita dal carbonatore stesso e dal calcinatore.

Il carbone utilizzato per questa simulazione è il Douglas, perché è lo stesso impiegato nell'impianto già esistente a polverino di carbone. I parametri operativi dei reattori sono quelli trovati per il caso di ottimo con carbone Douglas e reattore standard: $F_R/F_{CO_2} = 8$ e $F_0/F_{CO_2} = 0,08$.

6.2 Calcolo delle emissioni e della CO₂ evitata

La nuova sezione che viene aggiunta ha emissioni negative, infatti la CO₂ prodotta in essa è totalmente catturata ed inoltre permette la cattura del 90% della CO₂ emessa dalla centrale tradizionale. La nuova sezione presenta emissioni specifiche (e'_{CO_2}) calcolabili secondo l'equazione 6.1.

$$E'_{CO_2} = \frac{G'_{CO_2} - G_{CO_2}}{EE2} \quad 6.1$$

In cui facendo riferimento alla figura 6.1:

- G'_{CO_2} è la quantità di CO₂ che viene emessa nella nuova configurazione;
- G_{CO_2} è la quantità di CO₂ emessa dalla centrale senza cattura;
- $EE2$ è l'energia elettrica prodotta dalla sezione di cattura aggiuntiva.

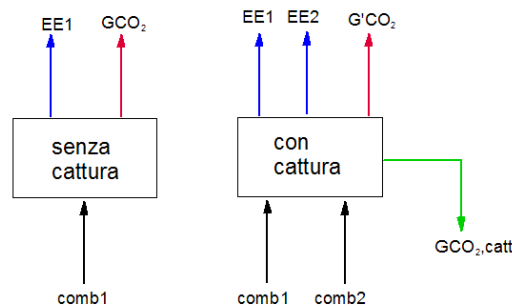


Figura 6.1. Schema input ed output della configurazione senza cattura e quella di retrofitting.

Il costo della CO₂ evitata per essere calcolato necessita dapprima la determinazione del costo dell'elettricità della nuova sezione di cattura (*COE'*), questo è calcolabile direttamente dal modello di analisi economica, utilizzato per l'impianto integrato, in cui sono azzerati i costi del GV ad aria. Quindi il costo della CO₂ evitata è così calcolato.

$$AC = \frac{COE' - COE_{ref}}{E_{CO_2,ref} - E'_{CO_2}} \quad 6.2$$

6.3 Risultati

Nel caso di fumi in ingresso al carbonatore preventivamente desolforati, si ottiene dal un nuovo ciclo di cattura, una potenza elettrica aggiuntiva di 732,24 MWe con un rendimento del 30,44%, mentre il rendimento globale di entrambi gli impianti è pari a 36,28%. Le emissioni della sezione di cattura, calcolate secondo la eq. 6.1, risultano $-720,1$ g/kWh.

Considerando di mandare fumi ricchi di zolfo al carbonatore, il rapporto F_S/F_{CO_2} è maggiore, quindi è necessario un inventario di solidi al carbonatore maggiore per raggiungere efficienza di cattura del 90%.

Nel caso di fumi in ingresso al carbonatore non desolforati, l'output di energia aggiuntivo è di 818,2 MWe, con rendimento della nuova sezione del 31,74%, il rendimento globale risulta 36,83%; le emissioni specifiche sono $-642,97$ g/kWh.

Il rendimento della sezione aggiuntiva in questo caso è maggiore per le seguenti motivazioni:

- i fumi in ingresso al carbonatore sono più caldi;
- i gas prelevati prima del FGD hanno un contenuto di umidità inferiore, è minore il calore da fornire per l'evaporazione dell'acqua.

Il costo dell'elettricità aggiuntiva prodotta, nel primo caso, è di 96,61 €/MWh, e il costo della CO₂ evitata è di 25,48 €/t. Il costo medio dell'elettricità prodotta, sia con l'impianto tradizionale che con quello di cattura, vale 77,62 €/MWh.

Nel caso di fumi non desolforati, il COE è 93,2 €/MWh, il AC 24,45 €/t, il costo dell'elettricità globalmente prodotta è 76,42 €/MWh

Se il COE complessivo si confronta con quello trovato per l'impianto integrato (86,4 €/MWh), risulta inferiore di circa il 10%. La riduzione del costo è data:

- dall'effetto scala superiore, infatti la taglia del nuovo impianto di cattura è circa 3 volte maggiore, rispetto ai casi integrati analizzati in precedenza;
- i costi dell'impianto tradizionale sono minori rispetto al caso di impianto integrato, perché sono costi di una tecnologia nota e già diffusa.

Di seguito sono riportate le tabelle con i principali risultati ottenuti, parametri operativi del carbonatore e dettagli delle voci di costo.

Tabella 6.2. Tabella dei risultati delle due sezioni di cattura.

		Sezione di cattura fumi desolforati	Sezione di cattura fumi non desolforati
Rendimento	%	30,44	31,74
Potenza netta	MWe	732,24	818,2
Emissioni	g/kWh	-720,1	-642,97
COE	€/MWh	96,61	93,19
AC	€/t	25,48	24,45

DATI CARBONATORE

F ₀ /FCO ₂		0,08	0,08
F _r /FCO ₂		8	8
F _s /FCO ₂		0,0040	0,0065
F _{ash} /FCO ₂		0,0460	0,0485
Efficienza cattura		90%	90%
Tipo carbonatore		Normale	Normale
Portata volumetrica	m ³ /s	2110,86	2034,504
W _s	tonn.	565,4	751,3
Caduta di pressione	bar	0,16	0,2245
Area	m ²	393,3	377,6
Volume	m ³	15732	15104
G _s	kg/s/m ²	77,4	78,05
Blow-off	kg/s	4770,3	4677,5
Frazione di ceneri nel ricircolo		37,84	37,82

Frazione di CaSO ₄ nel ricircolo	5,01	5,02
---------------------------------------------	------	------

DATI DI COSTO

Carbonatore	M€	179,5	199,1
Calcinatore	M€	241,3	254,0
ASU	M€	164,0	169,7
TRC nuova sezione	€/kW	2267	2167

Conclusioni

In questo lavoro sono state analizzate le prestazioni energetiche ed economiche di centrali elettriche a carbone con la cattura della CO₂ con il processo di “Calcium-Looping”.

Inizialmente si sono sviluppati i modelli di calcolo di simulazione dell'intero impianto e della stima dei costi economici dell'impianto.

Il primo modello comprende le simulazioni: dell'impianto di potenza effettuate con il codice di calcolo GS; il carbonatore attraverso un codice di calcolo in Matlab; la sezione di purificazione e compressione della CO₂ catturata con l'utilizzo di Aspen Plus.

Il secondo è stato sviluppato e validato considerando i dati riportati in letteratura su impianti a letto fluido.

Una prima caratterizzazione dell'impianto è svolta in funzione dei diversi parametri operativi dei reattori di cattura:

- l'inventario di solidi del carbonatore, W_s : un suo aumento penalizza sempre le prestazioni sia energetiche che economiche;
- la quantità di solidi circolanti, F_R/F_{CO_2} : in funzione di questo parametro esiste un massimo di rendimento ed un ottimo economico;
- la quantità di make-up di sorbente, F_0/F_{CO_2} : anche questo parametro determina un ottimo termodinamico ed economico.

La seconda è svolta mantenendo costante l'efficienza del carbonatore e considerando le seguenti variabili:

- tipo di carbone: in particolare la differenza fra i due combustibili è la quantità di ceneri. Si è concluso che combustibili più ricchi di ceneri permettono minori rendimenti di circa un punto percentuale e maggiori costi dell'elettricità di circa 3 €/MWh.
- tipo di carbonatore: valutando l'influenza delle dimensioni del reattore. Reattori con minori dimensioni determinano minori rendimenti pari a circa 0,2 punti percentuali, dovuti ai più alti consumi elettrici del ventilatore, ma permettono minori costi per la produzione dell'elettricità di circa 2 €/MWh.
- Proprietà del sorbente: considerando sorbente con maggiore attività residua. I risultati ottenuti evidenziano che in questa situazione aumenta il rendimento di 0,3 punti percentuali e si riducono il costo dell'elettricità di 3 €/MWh.

In definitiva è emerso che utilizzando questa tecnologia è possibile ottenere rendimenti compresi fra 36,5% e 38% con catture della CO₂ del 94-98%. Il costo dell'elettricità varia fra i 80,5 €/MWh e 86,4 €/MWh, invece il costo della CO₂ evitata varia fra 30-38 €/t. La tecnologia, da questa preliminare analisi, risulta molto promettente sia in termini energetici ed economici se confrontata

con i metodi post-combustione attualmente diffusi, che hanno rendimenti del 33,4% costo dell'elettricità di 92,3 €/MWh e della CO₂ evitata di circa 50 €/t.

Un'ultima breve analisi è stata dedicata al caso di retrofittig di una centrale già esistente. In questa situazione oltre alla cattura della CO₂ è possibile avere un'extra produzione elettrica dalla sezione di cattura. Il costo dell'elettricità dell'intero impianto risulta prossimo 77 €/MWh, il costo della CO₂ evitata di circa 25 €/t.

Possibili future ricerche potrebbero concentrarsi sull'analisi del processo d'idratazione del sorbente, non valutato in questo lavoro.

Abbreviazioni ed acronimi

IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
CCS	Carbon Capture and Storage
SPECCA	Specific Primary Energy Consumption for CO ₂ Avoid
WGS	Water Gas Shift
ASU	Air Separation Unit
FTR	Fired Tubular Reforming
ATR	Auto Thermal Reformer
HRSG	Heat Recovery Steam Generator
MEA	Mono-Etanol-Ammina
MDEA	Metil-Di-Etanol-Ammina
SEWGS	Sorption Enhanced Water Gas Shift
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
EOR	Enhanced Oil Recovery
ESP	ElectroStatic Precipitator
GV	Generatore di vapore
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
PE	Purchase Equipment
CFB	Combustor Fluidized Bed
CPU	Compression and Purification Unit
TRC	Total Capital Requirement
SF	Scale Factor
FYCC	First Year Carrying Charge
COE	Cost of Electricity
AC	Avoid Cost of CO ₂
FGD	FlueGas Desulphurization

Bibliografia

- [1] IPCC. Climate Change 2007. The Physical Science Basis.
- [2] Project CAESAR. European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies
- [3] G. Lozza e P. Chiesa, “Cattura e sequestro della CO₂ nelle centrali a combustibile fossile”, osservatorio per l’energia “Mario Silvestri” 2007.
- [4] J.C. Abanades e D. Alvarez, “ Conversion Limits in the Reaction of CO₂ with Lime”, *Energy & Fuels* 2003.
- [5] Lu, Hughes, Anthony, 2008. Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds. *Fuel Processing Technology* 89, 1386-1395.
- [6] Alonso, Rodríguez, González, Grasa, Murillo, Abanades, 2010: Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 4, 167-173
- [7] Rodriguez, Alonso, Abanades, 2011: Experimental Investigation of a Circulating Fluidized-Bed Reactor to Capture CO₂ with CaO; *Environ. & Energy Eng.*, 57, 1356-66
- [8] Charitos, Hawthorne, Bidwe, Sivalingam, Schuster, Spliethoff, Scheffknecht, 2010: Parametric investigation of the calcium looping process for CO₂ capture in a 10 kWth dual fluidized bed. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 776-784.
- [9] Hawthorne, Dieter, Bidwe, Schuster, Scheffknecht S. Unterbergerb, Käß, 2011: CO₂ Capture with CaO in a 200 kWth Dual Fluidized Bed Pilot Plant; *Energy Procedia*, 4, 441-448.
- [10] Romano, 2011: “Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO₂ capture from power plant flue gas”. Submitted to *Chemical Engineering Science*.
- [11] G. S. Grasa, J. C. Abanades: CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 8846-8851
- [12] J. Blamey, E.J. Anthony, J. Wang, P.S. Fennell: The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 260–279
- [13] Alvarez D, Abanades JC. “Determination of the critical product layer thickness in the reaction of CaO with CO₂”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005.
- [14] Abanades JC. “The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/ calcination cycle of CaO/Ca CO₃”. *Chemical Engineering Journal* 2002

- [15] German R. "Surface area reduction during isothermal sintering". Journal of the American Ceramic Society 1976
- [16] Wang, J.; Anthony, E. J. On the Decay Behavior of the CO₂ Absorption Capacity of CO₂-Based sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*. 2005
- [17] Grasa, Alonso, Abanades, 2008: Sulfation of CaO Particles in a Carbonation/ Calcination Loop to Capture CO₂; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1630-1635.
- [18] B. Arias, G.S. Grasa, J.C. Abanades : Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca-looping system. *Chemical Engineering Journal* 163 (2010) 324–330
- [19] Bhatia S. K., Perlmutter D. D.: "Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂ – lime reaction"; *AIChE Journal*, 29, 79,1983.
- [20] Grasa G.S., Abanades J.C, Alonso M., Gonzales B.: "Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop"; *Chemical Engineering Journal* 137 561–567, 2008.
- [21] G. Grasa,J. C. Abanades, E J. Anthony: Effect of Partial Carbonation on the Cyclic CaO Carbonation Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 9090–9096
- [22] N. Rodríguez, M. Alonso, J.C. Abanades: Average activity of CaO particles in a calcium looping system. *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 388–394
- [23] L. Bernstein, J. Roy, K. C. Delhotal, J. Harnisch, R. Matsushashi, L. Price, K. Tanaka, E. Worrell, F. Yamba and Z. Fengqi, Industry, in *Climate Change 2007: Mitigation, Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, ed. B. Metz, O. R. Davidson, P. R. Bosch, R. Dave and L. A. Meyer, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, 2007.
- [24] The cement sustainability initiative (CSI report), The Cement sustainability Initiative, CSI report, 2007, p. 8, <http://www.wbcsdcement.org>.
- [25] Charles C. Dean, Denis Dugwell and Paul S. Fennell: Investigation into potential synergy between power generation, cement manufacture and CO₂ abatement using the calcium looping cycle. *Energy & Environmental Science*
- [26] L. Strömberg e al.: Update on Vattenfall's 30 MWth Oxyfuel Pilot Plant in Schwarze Pumpe. *Energy Procedia* 00 (2008) 000–000
- [27] MitsuiBabcock: Oxy Combustion Processes for CO₂ Capture from Power Plant. Greenhouse gas R & D programme IEA
- [28] D. Kunii e O. Levenspiel: Circulating fluidized-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, No. 15, pp. 2471-2482, 1997

- [29] D. Kunii e O. Levenspiel: The K-L reactor model for circulating fluidized beds. *Chemical Engineering Science* 55 (2000)
- [30] A. MacKenzie, D. L. Granatstein, E. J. Anthony, J. C. Abanades: Economics of CO₂ Capture Using the Calcium Cycle with a Pressurized Fluidized Bed Combustor. *Energy & Fuels* 2007, 21, 920-926
- [31] J. C. Abanades, G. Grasa, M. Alonso, N. Rodriguz, E. J. Anthony, L. M. Romeo: Cost Structure of a Postcombustion CO₂ Capture System Using CaO. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 5523-5527
- [32] L. M. Romeo, Y. Lara, P. Lisbona, J. M. Escosa: Optimizing make-up flow in a CO₂ capture system using CaO. *Chemical Engineering Journal* 147 (2009) 252–258
- [33] Li Zhen-shan, Cai Ning-sheng: Process Analysis of CO₂ Capture from Flue Gas Using Carbonation/Calcination Cycles. *Environmental and engineering AIChE*
- [34] *Chemical Engineering Journal*
- [35] E. Martelli et al.: Shell coal IGCCS with carbon capture: Conventional gas quench vs. innovative configurations. *Applied Energy*
- [36] ThomasKreutz et al.: Co-production of hydrogen, electricity andCO₂ from coal with commercially ready technology. Part B: Economic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 769 – 784
- [37] C. Allevi Techno-economical analysis of coal fired oxy-combustion power plants with CO₂ capture. *Tesi politecnico di Milano*
- [38] J. Koornneef: Development of fluidized bed combustion—An overview of trends, performance and cost. *Progress in Energy and Combustion Science* 33 (2007) 19–55
- [39] Alstom: EVALUATION OF ADVANCED COAL COMBUSTION & GASIFICATIONPOWER PLANTS WITH GREENHOUSE GAS EMISSION CONTROL, 2003
- [40] DOE/NETL-2007/1291: Pulverized Coal Oxycombustion Power Plants
- [41] Zhen Fan et al.: ULTRA-SUPERCritical Pressure CFB BOILER CONCEPTUAL DESIGN STUDY, 2006
- [42] Singer J. G. et al. : “Combustion Fossil Power”, 1991