

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Energetica



Modellizzazione di caldaie a letto fluido
circolante per ossicombustione di carbone

Relatore:

Prof. Matteo C. ROMANO

Co-relatore:

Dott. Ric. Aldo BISCHI

Tesi di Laurea Magistrale di:

Giulio GUANDALINI Matr. 766230

Anno Accademico 2011 - 2012

Ringraziamenti

Un sincero ringraziamento al Prof. Matteo Romano e al Dott. Ric. Aldo Bischi per la loro disponibilità, per il tempo che mi hanno dedicato e per la loro guida nello sviluppo di questa tesi; è sempre un piacere avere accanto persone appassionate del proprio lavoro.

Non meno importante, un grazie con affetto ai miei genitori, perché a loro devo tanto di quello che faccio e che sono diventato. Un pensiero va sicuramente a Paolo, Laura, Matteo, Samuel, Elena, Mapi e ai tanti altri che hanno condiviso con me questi anni di fatiche e di soddisfazioni al Politecnico. Un grazie a Pietro per l'interesse e la curiosità che lo contraddistinguono, per essere sempre stato un grande compagno di viaggio in questi anni, e un grazie ad Alice per la capacità di ascoltarmi e sostenermi in ogni occasione. Il contributo di tutti loro è stato indispensabile per raggiungere questa meta.

Infine l'augurio che i tanti lavori di ricerca che vengono svolti negli anni, possano spingere sempre un po' più in là la conoscenza che abbiamo del mondo che ci circonda e quindi un grazie per aver avuto la possibilità di dare un piccolo contributo.

Indice

INDICE	5
SOMMARIO / ABSTRACT	7
INTRODUZIONE.....	9
1. GENERALITÀ SULLE TECNOLOGIE	11
1.1 LETTI FLUIDI CIRCOLANTI	11
1.2 OSSICOMBUSTIONE DEL CARBONE.....	15
2. MODELLO FLUIDODINAMICO DEL RISER.....	19
2.1 CARATTERISTICHE DEL MODELLO	20
2.2 VERIFICA DEL COMPORTAMENTO DEL MODELLO.....	30
2.2.1 <i>Confronto con dati sperimentali</i>	36
2.3 SENSIBILITÀ AI PARAMETRI	39
3. MODELLO DEL CICLONE.....	45
3.1 CARATTERISTICHE DEL MODELLO	46
3.2 VERIFICA DEL COMPORTAMENTO DEL MODELLO.....	49
3.3 SENSIBILITÀ AI PARAMETRI	52
4. COMBUSTIONE E SCAMBIO TERMICO	55
4.1 MODELLO DI COMBUSTIONE	56
4.1.1 <i>Deumidificazione e devolatilizzazione</i>	57
4.1.2 <i>Combustione del char</i>	59
4.2 MODELLO DI TRASMISSIONE DEL CALORE.....	63
4.2.1 <i>Particelle</i>	63

4.2.2	<i>Pareti del reattore</i>	65
4.3	VALIDAZIONE DEL MODELLO TERMICO.....	66
4.4	RICIRCOLO DEI FUMI.....	75
4.5	SCAMBIATORE ESTERNO.....	78
4.5.1	<i>Modello per lo scambiatore esterno</i>	80
4.5.2	<i>Dimensionamento dello scambiatore esterno</i>	85
5.	RIMOZIONE DELLO ZOLFO	97
5.1	MODELLO DI SOLFATAZIONE.....	106
5.1.1	<i>Modello semplificato</i>	108
5.1.2	<i>Verifica del processo limitante</i>	112
5.1.3	<i>Modello complessivo di solfatazione</i>	116
5.1.4	<i>Applicazione al caso di letto fluido circolante</i>	120
5.2	TARATURA DEI PARAMETRI.....	122
6.	DIMENSIONAMENTO DI CALDAIE CFB	131
6.1	DIMENSIONAMENTO A DIVERSI TENORI DI OSSIGENO.....	135
6.2	INFLUENZA DELL'ALTEZZA DEL RISER.....	148
6.3	CALDAIA AD ALTA TEMPERATURA.....	153
6.4	INFLUENZA DELLA CADUTA DI PRESSIONE NEL RISER.....	160
	CONCLUSIONI	163
	APPENDICE A	168
	NOMENCLATURA, ACRONIMI E SIGLE	175
	BIBLIOGRAFIA	181

Sommario / Abstract

In questo lavoro viene studiato un modello matematico per la descrizione di una caldaia a letto fluido circolante applicata all'ossicombustione di carbone. Si analizza la struttura e il comportamento del modello fluidodinamico in assenza di combustione (modello "freddo") per i diversi componenti, verificando i risultati con dati di letteratura e studiando la sensibilità ai parametri con l'obiettivo di identificare le grandezze più influenti. In particolare vengono studiati i profili di trascinato del solido nella camera di combustione e il modello del separatore gas/solido (ciclone). Un secondo scopo è la verifica delle emissioni di zolfo previste dal modello a seguito di una rimozione nella camera di combustione; si analizza dunque il diverso comportamento del sorbente in regime di ossicombustione, ricavando da dati di letteratura informazioni per la taratura dei parametri. In seguito al confronto dei risultati del modello termico con altri risultati disponibili, si dimensionano caldaie CFB di grossa taglia in diversi casi di ossicombustione al fine di valutarne le criticità; particolare attenzione si dedica alla cattura dello zolfo e alla distribuzione delle superfici di scambio, con lo studio dell'estrazione di calore tramite uno scambiatore esterno. A questo componente è dedicato ampio spazio, poiché risulta critico per il corretto funzionamento di caldaie alimentate con alti tenori di ossigeno; se ne fornisce quindi un modello che permetta un primo dimensionamento.

This work presents a mathematical model of coal oxy-combustion in circulating fluidized beds. First of all the fluid-dynamics of a cold bed, without chemical reactions, is studied verifying the various components submodels. A comparison with literature data and a sensitivity analysis are performed with the aim to highlight significant parameters. Solid profiles in the furnace and solid separators performances are analyzed. Due to its importance for this technology and the differences between air- and oxy-fired furnaces, the sulphur capture model is accurately studied and his parameters are fitted on literature data. After that large oxy-fired coal CFB furnaces are sized to find out the critical features; model's results are compared with published ones. Special

attention is given to sulphur emissions and heat exchange surfaces, studying in depth the role of external heat exchangers. This unit is modeled to permit a preliminary sizing, because of its importance for large plants and high-oxygen feedings.

PAROLE CHIAVE:

**CFB, letti fluidi circolanti,
ossicombustione, carbone, rimozione
dello zolfo, scambiatori esterni**

KEYWORDS:

*CFB, circulating fluidized-bed, oxy-
combustion, coal, sulphur capture,
external heat exchangers*

INTRODUZIONE

Il presente lavoro prende in considerazione la possibilità di integrare la tecnologia di ossicombustione per la riduzione delle emissioni di anidride carbonica, con le caldaie a letto fluido circolante che sono attualmente in forte sviluppo per la combustione di solidi (principalmente carbone, ma anche biomasse e rifiuti). Nei paragrafi 1.1 e 1.2 vengono esposti in forma sintetica le caratteristiche di queste due tecnologie e i vantaggi derivanti dalla loro implementazione.

Nella tesi si procede alla valutazione di un modello per la simulazione del comportamento di una caldaia del tipo sopra citato. Il modello è ottenuto a partire da quello IEA-CFBC studiato da Hannes [1] per la modellizzazione di caldaie a letto fluido circolante alimentate ad aria. Si applicano diverse modifiche sostanziali al sistema a causa delle diverse condizioni operative nel caso di ossigeno (variazione delle proprietà termo-fisiche, diversi meccanismi di reazione chimica, ...), aggiornando dove possibile sia i modelli adottati sia la loro implementazione numerica tramite il linguaggio FORTRAN. Si dota inoltre il sistema di un'interfaccia che migliori la chiarezza e l'interpretazione dell'inserimento dati e della lettura dei risultati.

Poiché il modello è complesso e considera numerosi aspetti sia della fluidodinamica (particelle solide con una distribuzione di diametro, fenomeni di frammentazione, ...) che della chimica (combustione a livello di particella, cattura dello zolfo, ...), si procede alla valutazione dei parametri rilevanti per il caso in esame e alla verifica della riproducibilità dei fenomeni.

Nei capitoli 2 e 3 vengono trattati i modelli fluidodinamici "freddi" (in assenza di reazioni chimiche) rispettivamente della camera di combustione e del separatore gas/solido. Lo scopo è individuare le grandezze significative e gli intervalli di valori più adatti al corretto funzionamento della caldaia. A tal fine viene effettuata un'analisi di sensibilità a diversi parametri (dimensioni geometriche, caratteristiche del solido, caduta di pressione, velocità del gas, ...). Al capitolo 4 è dedicata invece la descrizione e la validazione con casi di letteratura del modello termico.

Poiché uno dei vantaggi fondamentali della tecnologia risulta la possibilità di rimuovere gli ossidi di zolfo direttamente nella camera di combustione tramite un sorbente solido, al capitolo 5 si studia nel dettaglio il modello che ne permette la descrizione. Dopo una prima analisi finalizzata ad identificare lo stadio controllante nel meccanismo di reazione, si procede all'adattamento del modello di solfatazione al caso di ossicombustione. La validazione effettuata su dati sperimentali pubblicati in letteratura permette inoltre di ricavare i parametri del modello che vengono introdotti nella simulazione complessiva della caldaia per stimare le emissioni di ossidi di zolfo.

Viene quindi utilizzato nel capitolo 6 il modello per valutare il dimensionamento di alcune caldaie di grande taglia alimentate ad ossigeno. Le taglie scelte corrispondono allo stato dell'arte attuale e a un obiettivo futuro. Si cerca quindi di individuare i componenti e i parametri che richiedono una maggiore attenzione e uno studio più approfondito, oltre a valutare la realizzabilità pratica di alcune scelte teoriche. In primo luogo viene valutata la qualità del modello tramite il confronto con risultati di altre simulazioni e con dati sperimentali. Tra i punti fondamentali che si sceglie di studiare rientrano la possibilità di scegliere fra un ricircolo caldo dei fumi e uno a valle della rimozione dell'acqua, la distribuzione del calore utile estratto fra le varie sezioni di scambio e l'efficienza di rimozione dello zolfo. Per quanto riguarda il primo lo scopo è evidenziare la possibilità di sfruttare l'aumento di efficienza che si è riscontrato nella cattura dello zolfo in presenza di acqua. La ripartizione delle superfici di scambio risulta particolarmente rilevante nell'ottica dello sfruttamento dell'estrazione di calore dal solido nel passaggio all'esterno della camera di combustione; si implementa quindi un modello per stimare le dimensioni del componente atto a questo scopo nei casi studiati. Si vogliono infatti individuare eventuali casi irrealizzabili o che richiedano di ripensare in modo radicale la configurazione dell'impianto.

1. GENERALITÀ SULLE TECNOLOGIE

1.1 LETTI FLUIDI CIRCOLANTI

La tecnologia dei letti fluidi è nota da decenni ed ha avuto molteplici applicazioni in diversi campi dell'industria. I primi reattori per la gassificazione del carbone operanti in regime di letto fluido risalgono agli anni '20 del secolo scorso, mentre negli anni '40 si sono realizzati i primi reattori industriali a letto fluido per la realizzazione di FCC (*fluid catalytic cracking*) e trasformazioni di Fischer-Tropsch utilizzate nella lavorazione di combustibili [2]. Questa tecnologia si è poi differenziata e raffinata nel corso degli anni, trovando applicazioni anche nella metallurgia, nello scambio termico, nell'asciugatura di materiale solido e nell'adsorbimento, oltre alle applicazioni nel campo dei combustibili e delle reazioni di sintesi di diversi composti chimici. Negli ultimi decenni le caldaie a letto fluido hanno assunto una rilevanza sempre maggiore nel campo della produzione termica ed elettrica, a seguito dello sviluppo di reattori di grande taglia per la combustione e la gassificazione di combustibile solido sotto la spinta di alcune grandi società nel campo della progettazione di sistemi energetici (*Foster Wheeler, Alstom* e altre) che hanno puntato fortemente su questa tecnologia [3].

Il fenomeno della fluidizzazione consiste nell'attraversamento di un letto di particelle solide da parte di una corrente gassosa a velocità sufficientemente elevata da generare una sospensione del solido nel gas. Tale sospensione presenta a livello macroscopico un comportamento analogo a quello di un liquido. A seconda delle condizioni operative e delle caratteristiche del solido si possono ottenere diversi regimi di moto che possono spaziare dalla formazione di un letto denso attraversato dal gas in modo più o meno uniforme con la formazione di bolle (letto fluido bollente), passando per i letti circolanti in cui la corrente gassosa trascina una quota rilevante di solido, fino al trascinamento completo del solido da parte della corrente di gas (trasporto pneumatico). Si rimanda alla trattazione di Kunii e Levenspiel [2] per una rassegna esauriente delle applicazioni e dei possibili regimi di moto.

Nel campo della produzione termica ed elettrica, i regimi di moto generalmente utilizzati sono quelli corrispondenti ai letti fluidi bollenti e ai letti fluidi circolanti; i secondi si differenziano dai primi per un elevato trascinamento di particelle solide al di sopra del letto denso, che vengono poi separate dai fumi e reimmesse nella camera di combustione. Quest'ultima caratteristica permette flussi termici più elevati e un'ulteriore estrazione di calore tramite il solido, per cui le caldaie a letto circolante risultano favorite per taglie commerciali nel campo della produzione elettrica. In generale la tecnologia del letto fluido presenta alcuni vantaggi rispetto alle configurazioni più tradizionali delle caldaie a polverino (PC) (Basu [4]), tra cui:

- la possibilità di alimentare combustibili di diversa natura e qualità, quali carbone, ligniti, biomassa, RSU con trattamenti preliminari contenuti.
- utilizzo di un sorbente solido (in genere calcare) immesso direttamente in caldaia per la rimozione degli ossidi di zolfo, eliminando il componente ad essa dedicato nella linea trattamento fumi e i possibili problemi di condense acide
- efficienze di combustione elevate a causa dell'elevato tempo di residenza in caldaia del solido
- possibilità di mantenere a valori contenuti le dimensioni della caldaia a causa dell'elevata velocità del gas nel caso di letti circolanti
- temperature uniformi e contenute lungo l'altezza della caldaia che mantengono a livelli accettabili le emissioni di NO_x

I reattori a letto fluido per la combustione e la gassificazione di combustibili solidi si differenziano da quelli utilizzati per i processi chimici di sintesi per un minor rapporto altezza/diametro (Pallares [5]); non si hanno dunque in genere problemi relativi ad effetti di bordo o di ostruzione, poiché le sezioni di passaggio sono molto estese. Si utilizzano inoltre portate specifiche di solido circolante (kg di solido al secondo per unità di area della sezione) minori di quelle generalmente utilizzate nei reattori di processo; si forma quindi generalmente un letto bollente sul fondo della caldaia, al di sopra del quale vi è una zona di trasporto del solido.

La struttura di una caldaia a letto fluido circolante è riportata in Fig. 1.1. Si possono distinguere tre componenti fondamentali, che verranno poi trattate nel seguito. Il *riser* che costituisce la camera di combustione vera e propria in cui si può formare un letto denso bollente e in cui si ha il trascinarsi del solido; in essa si hanno le reazioni di combustione e di cattura dei composti di zolfo e l'estrazione del calore può avvenire tramite pareti membranate e scambiatori immersi. Una sua descrizione e il relativo modello vengono trattati al capitolo 2.

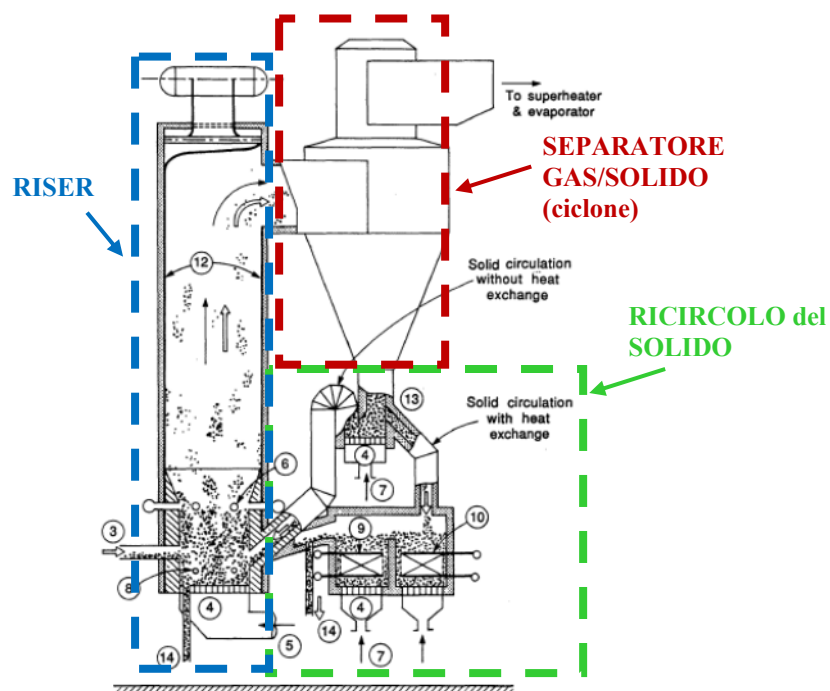


Fig. 1.1 - Struttura di caldaia a letto fluido circolante (Kunii & Levenspiel [2])
 (3 Alimentazione del solido, 4 Griglia di distribuzione aria, 5 Aria primaria, 6 Aria secondaria, 8 Letto denso bollente, 9/10 Scambiatore esterno, 12 Pareti membranate, 13 "Loop seal", 14 Scarico ceneri)

Il *separator di solido*, necessario a rimuovere l'elevata quantità di materiale trascinato dai fumi prima dei trattamenti per la rimozione degli inquinanti; essi infatti costituirebbero una perdita rilevante in termini di sorbente non reagito e di solido incombusto. In genere la tecnologia utilizzata è quella del ciclone e si rimanda al capitolo 3 per una trattazione dettagliata.

Il terzo componente è un sistema per il ricircolo del solido in caldaia; a sua volta può essere costituito da diverse parti: una “loop seal” che permette tramite un letto fluido ausiliario di regolare la portata di solido reimpressa in caldaia, e uno scambiatore esterno (EHE, “external heat exchanger”) che permette di raffreddare il solido estraendo calore utile per il ciclo di potenza e migliorando il controllo della temperatura in caldaia. Non necessariamente sono presenti entrambi ed esistono diverse configurazioni alternative. Per una trattazione dello scambiatore esterno e della sua modellizzazione si rimanda al paragrafo 4.5.

La diffusione delle caldaie a letto fluido ha visto un notevole incremento negli ultimi decenni, con una prevalenza dei letti circolanti (CFB) su quelli bollenti (BFB), come riportato in Fig. 1.2.

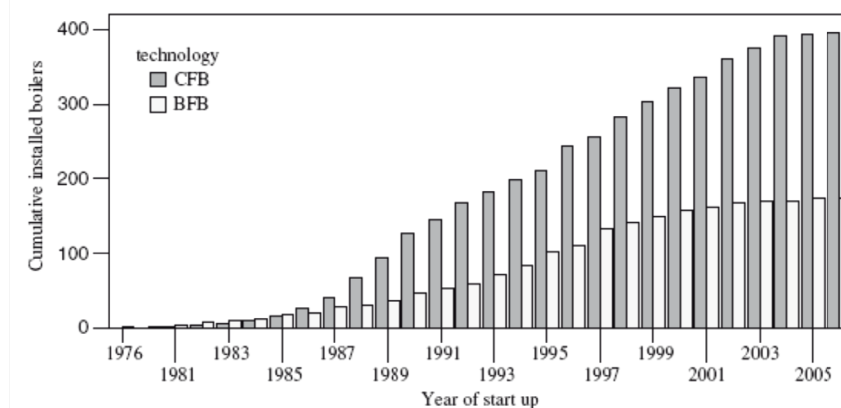


Fig. 1.2 - Diffusione delle caldaie a letto fluido circolante (CFB) e bollente (BFB) per produzione elettrica a livello mondiale negli ultimi anni (Koorneef [3])

La caldaia a letto fluido circolante più grande attualmente in esercizio è situata a Lagisza (Polonia), ha una taglia nominale di 460 MW_e ed è alimentata a carbone bituminoso, con una notevole variabilità della composizione; quest’impianto entrato in funzione nel 2009 costituisce un passo particolarmente importante per la tecnologia, in quanto è la prima caldaia a letto fluido circolante *once-through* ad alimentare un ciclo USC (“ultra super critical”, 560/580 °C, 27.5 bar) [6]. La centrale raggiunge un rendimento elettrico nominale pari al 43.3 %, del tutto competitivo con impianti di analoga taglia che utilizzano la tecnologia a polverino di carbone. Tale impianto costituisce lo stato dell’arte attuale, ma sono già in sviluppo unità da 800 MW_e [7].

Per una trattazione accurata dell'evoluzione storica della tecnologia delle caldaie a letto fluido circolante, delle società che realizzano questo tipo di impianti a livello commerciale e dell'aspetto economico si rimanda al lavoro di Koornneef (2007) [3].

1.2 OSSICOMBUSTIONE DEL CARBONE

Secondo gli scenari previsti dalla IEA (*International Energy Agency*), in assenza di politiche destinate alla riduzione delle emissioni di anidride carbonica in atmosfera, queste ultime aumenterebbero del 130 % entro il 2050 [8]. Uno dei possibili scenari (*IEA ETP BLUE Map*), secondo il quale sarebbe invece possibile una riduzione dell'immissione di anidride carbonica in atmosfera, prevede lo sviluppo contemporaneo di diverse strategie. Tra queste assume un ruolo rilevante (19 % della riduzione complessiva) l'implementazione di tecnologie CCS ("*Carbon capture and storage*"). La rimozione dell'anidride carbonica può essere attuata tramite tre diverse strategie: cattura pre-combustione, cattura post-combustione e ossicombustione. In ogni caso si rileva una perdita di efficienza dell'impianto e un aumento dei costi d'investimento rispetto a casi equivalenti senza cattura. Mentre le prime due strategie presentano già numerose applicazioni a livello industriale, la terza si limita a impianti di scala pilota ed è tuttora in fase di miglioramento per divenire competitiva a livello commerciale (IEA - CCS Roadmap [9]), con una notevole rapidità di sviluppo e la costruzione di numerosi impianti dimostrativi (Scheffknecht [10]).

Il presente lavoro si focalizza sulla possibilità di applicare la combustione del carbone in correnti ad elevato tenore di ossigeno unitamente alla tecnologia delle caldaie a letto fluido circolante, al fine di generare una corrente di CO₂ quasi pura destinata allo stoccaggio.

Il carbone è ad oggi il combustibile più utilizzato per la produzione di energia elettrica e in prospettiva il suo utilizzo in questo campo è in crescita, a causa del basso costo e della forte disponibilità (IEA Statistics [11]). Si pone quindi il problema di migliorare i sistemi di abbattimento delle emissioni inquinanti, che risultano elevate per questo combustibile a causa delle impurità presenti, e di aggiornare le unità ormai datate esistenti. Inoltre l'emissione specifica di CO₂ per impianti alimentati a

carbone è elevata (media europea 881 g_{CO2}/kWh, media mondiale 1116 g_{CO2}/kWh (2011) [12]). Questo combustibile si presta quindi all'introduzione di sistemi CCS nell'ottica di adattare centrali esistenti alle normative in termini di emissioni, oltre che alla realizzazione di nuovi impianti.

I vantaggi dell'utilizzo della tecnologia del letto fluido circolante sono già stati introdotti al paragrafo precedente; nel caso di ossicombustione si aggiunge la possibilità di ridurre la quantità di fumi da ricircolare rispetto ad una caldaia equivalente a polverino di carbone. Le temperature adiabatiche di fiamma per alimentazione ad alto tenore di ossigeno sono molto elevate; nel caso di combustione ad aria infatti l'azoto introdotto insieme all'ossidante costituisce un moderatore inerte della temperatura che risulta invece assente nel caso di ossicombustione. Al fine di limitare la temperatura è necessario introdurre quindi un inerte sostitutivo; l'unica possibilità è costituita dalla CO₂ presente nella corrente di fumi, una parte della quale viene quindi reimpressa in caldaia in seguito al raffreddamento nella sezione convettiva. Qualsiasi altra specie introdotta infatti costituirebbe un'impurità nella corrente destinata allo stoccaggio, vanificando lo scopo stesso dell'ossicombustione. Mentre per caldaie a polverino la necessità di inerte gassoso per il controllo della temperatura è elevata, nel caso di caldaie a letto fluido circolante parte di questo compito è assunto dal solido inerte che circola all'esterno del reattore e che può essere raffreddato; risulta possibile quindi un ricircolo inferiore di gas combustibili. Questo effetto viene studiato in termini quantitativi nel dimensionamento di alcune caldaie al capitolo 6. Un ulteriore vantaggio della combustione in ossigeno in letti fluidi consiste nel fatto che essa avviene in maniera omogenea in caldaia, senza necessità quindi di studiare bruciatori appositi per l'alimentazione ad ossigeno.

Attualmente questa tecnologia è utilizzata in impianti dimostrativi tra cui Compostilla (30 MW_{th}, ENDESA, Spagna) per cui è previsto lo scale-up a 300 MW_{th} per il 2015, mentre sono più numerosi gli impianti pilota di piccolissima taglia per la sperimentazione (0.1 MW_{th} CzUT/Foster Wheeler [13], 0.8 MW_{th} Canmet Energy [14], 5 MW_{th} Metso Power/Fortum [15] e altri).

Di notevole importanza per lo sviluppo della tecnologia su grande scala saranno le informazioni provenienti dall'impianto di Lagisza citato al paragrafo precedente per la validazione dei criteri di scale-up di caldaie CFB.

2. MODELLO FLUIDODINAMICO DEL RISER

Di fondamentale importanza per la corretta modellazione del funzionamento del sistema è la rappresentazione dei fenomeni fluidodinamici che avvengono al suo interno, in quanto essi influenzano in maniera determinante gli altri fenomeni (combustione, scambio termico, ...). Poiché si tratta di comportamenti estremamente complessi di un sistema bifase, legati dunque sia alla singola fase che all'interazione fra gas e solido, la modellazione è necessariamente approssimata e in parte empirica.

Come riportato da Harris e Davidson (1994) [16], in letteratura sono stati formulati diversi tipi di modello che si possono raggruppare secondo le rispettive assunzioni fondamentali e formulazioni matematiche:

- modelli 1D, nei quali viene considerata esclusivamente la distribuzione assiale e trascurata ogni variazione radiale delle grandezze;
- modelli 1.5D (core-annulus), nei quali la distribuzione radiale viene approssimata, in seguito ad un'evidenza sperimentale, con due o più zone distinte tra le quali si impostano i bilanci per lo scambio di massa e di energia;
- modelli 3D (CFD), che implementano le equazioni fondamentali della fluidodinamica in forma discreta secondo la teoria dei volumi finiti per prevedere il flusso di gas e solido nel riser.

Pugsley e Berruti (1996 a,b) [17] nel loro lavoro concludono che i modelli più adatti per una stima dell'influenza delle condizioni operative e del dimensionamento sull'effettivo funzionamento della colonna sono quelli appartenenti alla seconda categoria. Un'estesa trattazione delle differenze fra i vari modelli si può trovare in Hannes (1996) [1]. I modelli 1D risultano essere eccessivamente approssimati, per quanto estremamente poco onerosi in termini di risorse e tempi di calcolo richiesti; i modelli CFD dal lato opposto richiedono ancora oggi tempi e risorse di calcolo eccessivi a fronte di risultati dettagliati ma non sempre accurati, che non sono compatibili con uno studio del comportamento generale del sistema. Tali modelli 3D sono infatti più

adatti alla fase progettuale di un ben preciso reattore, per lo studio delle problematiche di dettaglio fissate le geometrie di massima. In un campo intermedio si posizionano i modelli 1.5D e in particolare il sottogruppo di modelli a due zone denominati core-annulus. A questa categoria appartengono numerosi modelli presenti in letteratura di cui si può trovare un'accurata rassegna in Löffler (2003) [18]. Tra essi è presente il modello che è stato implementato da Hannes (1996) [1] per il gruppo di ricerca IEA-AFBC e di cui si fa uso in questo lavoro.

Nel seguito viene proposta una rapida trattazione delle caratteristiche del modello e dei suoi limiti; si è inoltre ritenuto importante effettuare una verifica dei risultati forniti dal codice sulla base di dati sperimentali e risultati teorici presenti in letteratura. Il modello implementato nel codice IEA-CFBC è stato strutturato secondo uno schema modulare, in modo da rendere ogni sezione modificabile in modo indipendente; si può dunque procedere ad un'analisi del comportamento della sola sezione fluidodinamica trascurando le influenze dei fenomeni di combustione, di variazione dell'inventario di solido nel riser e delle altre componenti dell'impianto.

2.1 CARATTERISTICHE DEL MODELLO

La descrizione completa e dettagliata del modello si può trovare in Hannes (1996) [1]; qui di seguito se ne riportano i punti ritenuti utili alla trattazione, sottolineando eventuali interventi o modifiche.

Come dati in ingresso è possibile fornire la geometria del reattore, i flussi in ingresso e la loro posizione. Devono essere fornite inoltre le proprietà di ciascun materiale solido presente sia in termini di composizione e granulometria, sia in termini di proprietà termo-fisiche; il modello considera infatti separatamente i comportamenti del combustibile (*coal*), dell'inerte per il controllo della temperatura e della fluidizzazione (*inert*) e della calce per l'abbattimento delle emissioni di ossidi di zolfo (*lime*). Si considera una combustione in aria, dunque la fase gassosa ha le proprietà di questa miscela, considerata come gas ideale.

Il reattore viene in primo luogo discretizzato in direzione assiale in un numero finito di celle, le quali vengono trattate ciascuna come

reattori perfettamente miscelati; in direzione radiale si ha una suddivisione in tre sezioni (*core, annulus, bubble*) che non è necessariamente una rappresentazione geometrica del comportamento del fluido, ma serve a modellare l'interazione fra le fasi presenti.

Il calcolo nel suo insieme è di tipo iterativo e necessita di alcune condizioni al contorno che vengono calcolate sulla base di un materiale medio (*bed*) il quale presenta proprietà ricavate come una media pesata sulle portate in ingresso dei vari materiali. Da esso si ricava inoltre una stima del grado di pieno ε se le condizioni nel riser fossero perfettamente omogenee, applicando l'equazione

$$\varepsilon_{hm} = \frac{\Delta p_{ris}}{gH_{ris}(\rho_{bed} - \rho_{gas})} \quad (2.1)$$

dove con Δp_{ris} si indica la caduta di pressione sul riser di altezza H_{ris} . Essa è stata ricavata da Kunii e Levenspiel (1969) [2] nell'ipotesi che in condizioni di minima fluidizzazione la perdita di carico nel riser equilibri il peso delle particelle solide presenti, trascurando gli altri effetti d'attrito.

In primo luogo viene calcolata la quantità di solido alla saturazione, che corrisponde alla frazione di solido trasportabile in modo stazionario dalla corrente gassosa (ε_{∞}) in un riser di lunghezza infinita. La stima di tale quantità può essere effettuata con molti modelli di cui si trova una rassegna in Löffler (2003) [18]; nel codice sono implementati due di questi modelli, dovuti rispettivamente a Wen e Chen (1982) [19] e a Wirth (1990) [20]. Nonostante il secondo approccio sia più completo e tenga conto di disomogeneità nella distribuzione del solido, descrivendo tramite un sistema di sette equazioni di bilancio una fase dispersa e degli agglomerati che seguono la corrente gassosa, tale modello presenta dei problemi di convergenza numerica in alcuni casi; si è dunque optato per l'utilizzo del modello di Wen e Chen in modo da garantire la confrontabilità fra le varie simulazioni. Il grado di pieno alla saturazione viene quindi stimato in base ad un bilancio di forze sulle pareti con l'equazione

$$\varepsilon_{\infty} = 1 - \left(1 + \frac{\lambda u_s^2}{2gD}\right)^{-1/4.7} \quad (2.2)$$

in cui compare un fattore di attrito λ e il diametro del riser D , oltre alla velocità di risalita del solido u_s . Il fattore d'attrito viene a sua volta stimato con l'equazione

$$\lambda = 12.3 \frac{D}{\rho_s \sqrt{d_p} u_s^{2.5}} \quad (2.3)$$

in cui compare la densità del solido ρ_s e il diametro delle particelle d_p . E' interessante il fatto che sostituendo l'espressione del fattore d'attrito nella correlazione per la capacità di trasporto a saturazione, si semplifica il diametro del reattore; ciò risulta corretto per una descrizione di grandi unità dove gli effetti delle pareti sono trascurabili.

La velocità di risalita del solido (u_s) che compare nelle equazioni (2.2) e (2.3) si può calcolare come differenza tra la velocità del gas (u_g) e la velocità di caduta libera della particella solida o velocità terminale (u_t). Quest'ultima viene calcolata secondo le correlazioni date da Kunii e Levenspiel (1969) [2] in funzione del numero di Archimede

$$Ar = \frac{g d_p^3 (\rho_s - \rho_g) \rho_g}{\mu_g^2} \quad (2.4)$$

e del numero di Reynolds della particella riferito alla velocità terminale

$$Re_t = \frac{\rho_g u_t d_p}{\mu_g} \quad (2.5)$$

in cui compaiono le densità del solido e del gas ρ_s e ρ_g e la viscosità dinamica di quest'ultimo μ_g .

In particolare nel modello viene implementata la seguente correlazione

$$u_t = \begin{cases} \frac{Ar}{18}, & Re_t < 0.4 \\ \left(\frac{4}{225} Ar^2 \right)^{1/3}, & 0.4 < Re_t < 500 \\ \sqrt{3.1 Ar}, & 500 < Re_t < 2e5 \end{cases} \quad (2.6)$$

che è stata ricavata analiticamente a partire dai coefficienti empirici di trascinamento per particelle sferiche in una corrente gassosa.

La portata di solido trascinata all'infinito specifica all'area del reattore risulta quindi pari a

$$\dot{m}_\infty = \varepsilon_{s,\infty} u_s \rho_s \quad (2.7)$$

ed è molto importante nel modello, in quanto da essa si ricava la portata di solido che viene inviata al ciclone. E' possibile fare ciò nell'ipotesi che il riser sia sufficientemente alto da permettere la ricaduta di tutto il solido in eccesso rispetto alla capacità di saturazione; in genere per le unità industriali tale condizione è soddisfatta.

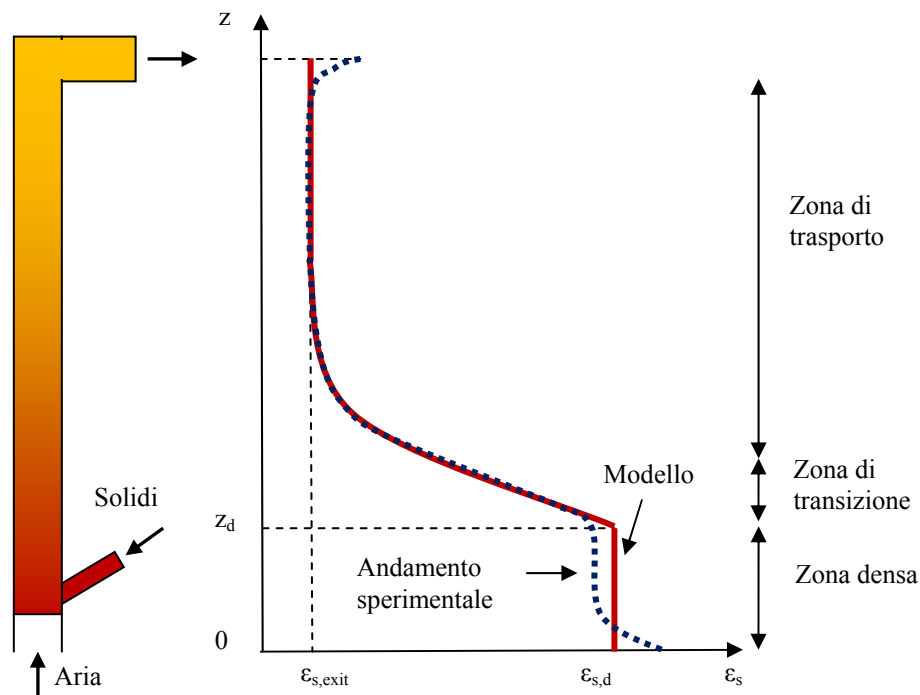


Fig. 2.1 - Andamento assiale della frazione di solido nel reattore

Nota la quantità di solido trascinato, è fondamentale per conoscere la fluidodinamica del reattore ricavare l'andamento della frazione di solido presente in funzione della quota. Evidenze sperimentali a partire da Yang (1988) [21] mostrano che è possibile distinguere diverse zone all'interno del reattore con comportamenti diversi (Fig. 2.1), qui riportate in senso concorde con il movimento del gas:

- una *zona densa* sul fondo in cui si riscontra una caduta di pressione lineare con la quota e in cui si formano bolle all'interno dell'emulsione; tale zona può scomparire al crescere della velocità

superficiale del gas o per particelle fini, nel qual caso si assume che il regime di moto sia di tipo “*trasporto pneumatico*”

- una *zona di transizione* in cui le bolle esplodono, immettendo una rilevante quantità di solido nella zona soprastante il quale ricade nella fase densa se eccede la quantità trasportabile dal flusso
- una *zona di trasporto* in cui è possibile distinguere la struttura core-annulus; nella zona centrale (*core*) la velocità del gas trasporta le particelle solide, mentre nella zona adiacente alle pareti (*annulus*) il rallentamento della vena fluida e l’interazione con le pareti causa una ricaduta verso il basso di solido. Nella parte iniziale di questa zona (*TDH, Transport disengaging height*) si verifica una riduzione della quantità di solido trasportata al crescere della quota, idealmente fino al limite di saturazione dato dall’equazione (2.2) se il reattore è sufficientemente alto.

Nel corso degli anni sono state proposte numerose interpolazioni dei dati per riprodurre questi andamenti come riportato da Hannes (1996) [1]. Nel modello in esame si è scelto l’approccio di Kunii e Levenspiel (1969) [2]. Si ipotizza una frazione di solido costante (ε_{sd}) nella fase densa e si unificano in un andamento di tipo esponenziale sia la fase di transizione che quella di trasporto; tale andamento è espresso da Wen e Chen (1982) [19] come

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{s,\infty} + (\varepsilon_{s,d} - \varepsilon_{s,\infty})e^{-a(z-z_d)} \quad (2.8)$$

dove il parametro a è il fattore di decadimento che regola la dimensione della zona di ricaduta del solido, ε_s , $\varepsilon_{s,\infty}$ e $\varepsilon_{s,d}$ le frazioni volumetriche di solido presenti rispettivamente alla quota z , all’infinito e nel letto denso di altezza z_d . Il suo valore è calcolabile con un gran numero di correlazioni di cui si può trovare una rassegna esauriente in Löffler (2003) [18]; in generale si assume

$$au_0 = cost \quad (2.9)$$

dove con u_0 si indica la velocità superficiale del gas e la costante a secondo membro può in realtà dipendere da diversi fattori geometrici (sia del riser che delle particelle), dalle proprietà fisiche o per alcuni

modelli più raffinati dalla distribuzione del solido stessa. L'influenza di tale parametro è rilevante, per cui viene studiata in seguito al paragrafo 2.3.

Il modello CFBC calcola l'altezza del letto denso sotto la stessa ipotesi di equilibrio tra peso del solido e perdita di carico complessiva adottata per l'equazione (2.1); applicando il bilancio in forma locale e integrando sull'intera altezza del riser si ottiene dunque (Hannes (1996) [1]):

$$\frac{\Delta p_{ris}}{g(\rho_{bed} - \rho_{gas})} = H_d \varepsilon_{s,d} + \int_0^{H_{ris}-H_d} \varepsilon_{s,\infty} + (\varepsilon_{s,d} - \varepsilon_{s,\infty}) e^{-ah} dh \quad (2.10)$$

dove con H_d si indica l'altezza della zona densa e con H_{ris} l'altezza complessiva del reattore su cui si ha una caduta di pressione Δp_{ris} . Si considerano dunque i contributi separati della zona densa che causa una perdita di carico lineare e della zona di trasporto in cui si ha l'effetto della distribuzione esponenziale scelta.

Poiché l'altezza della zona densa è un'incognita del problema, è necessario stimare la frazione di solido al suo interno per chiudere il problema. Si fanno dunque (Hannes (1996) [1]) alcune ipotesi semplificative: le bolle sono costituite di solo gas e non trasportano solido al loro interno; l'emulsione che circonda le bolle si trova in condizioni di minima fluidizzazione. La frazione di solido risulta allora essere pari a

$$\varepsilon_{s,d} = (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_{s,mf} \quad (2.11)$$

dove $\varepsilon_{s,mf}$ è la frazione di solido in condizioni di minima fluidizzazione e ε_b è la frazione volumetrica di bolle presenti nella fase densa.

Per quanto riguarda la prima, essa viene stimata utilizzando la correlazione di Broadhurst e Becker (1975) [22] in funzione del numero di Archimede (eq. (2.4)) e della sfericità delle particelle Φ

$$\varepsilon_{s,mf} = 1 - \left(0.586 \Phi^{-0.72} Ar^{-0.029} \left(\frac{\rho_{gas}}{\rho_{bed}} \right)^{0.021} \right) \quad (2.12)$$

mentre la frazione di bolle viene ricavata dalla correlazione empirica di Johnson (1991) [23]

$$\varepsilon_b = \frac{1}{1 + \frac{1.3}{F(u_0 - u_{mf})^{-0.8}}} \quad (2.13)$$

dove

$$F = (0.26 + 0.70e^{-3300d_p})(0.15 + u_0 - u_{mf})^{-1/3} \quad (2.14)$$

e u_0 e u_{mf} sono rispettivamente la velocità superficiale del gas nel riser e quella necessaria ad ottenere condizioni di minima fluidizzazione.

Il calcolo che verrà effettuato è di tipo discreto; di conseguenza una volta ricavata l'altezza della zona densa dall'equazione (2.10), essa viene adattata alla quota della cella che la contiene. Questo di fatto implica che non è necessaria un'eccessiva accuratezza nella stima di H_d , sia per l'approssimazione successiva dovuta alla discretizzazione, sia per l'approssimazione insita nel modello stesso che trascura l'irregolarità della superficie di separazione dovuta all'esplosione delle bolle. La bontà di tali assunzioni viene verificata nei paragrafi seguenti.

I flussi di massa scambiati con l'esterno vengono stimati a partire dalla portata di solido alla saturazione e dall'interazione con le altre componenti. La portata di solido che raggiunge la cima del reattore si ipotizza essere quella di saturazione della portata di gas calcolata dall'equazione (2.7), considerando una lunghezza del riser sufficientemente elevata come già specificato; si tiene poi conto della presenza del ciclone, che separa due correnti, una destinata ai filtri e alla linea trattamento fumi (\dot{m}_{bag}), l'altra ricircolata alla base del reattore (\dot{m}_{ric}). Nel modello si tiene conto di ciò calcolando separatamente le due portate

$$\dot{m}_{bag} = \dot{m}_\infty S_{rif}(1 - \eta_{exit})(1 - \eta_{cyc}) \quad (2.15)$$

$$\dot{m}_{ric} = \dot{m}_\infty S_{rif}(1 - \eta_{exit})\eta_{cyc} \quad (2.16)$$

dove gli effetti della zona di uscita dal reattore e della presenza del ciclone sono riassunti in due rendimenti che vengono trattati

rispettivamente nel paragrafo 2.3 e nel capitolo 3. Poiché la portata di saturazione è diversa per ogni possibile diametro delle particelle trascinate, anche le portate uscenti e i rendimenti vengono calcolati in funzione del diametro. Nel caso sia assegnato un inventario con una distribuzione di diametro delle particelle, viene risolto il sistema costituito dal bilancio di massa per ogni classe di diametro

$$\dot{m}_{in}y_{i,in} = y_{i,out} \sum (\dot{m}_{i,bag} + \dot{m}_{i,over}) + \sum_{j \neq i} k_{attr,ji} y_{j,out} \quad (2.17)$$

dove i termini in ingresso sono noti e l'indice si estende a tutte le classi di diametri. Il termine \dot{m}_{over} si riferisce alla portata di cenere rimossa dal fondo che si ricava per semplice differenza tra la portata alimentata e la portata di solido che è diretta alla linea fumi. Risolvendo il sistema si ricava la frazione massica presente per ogni classe; il calcolo viene ripetuto all'interno delle iterazioni legate al calcolo dell'inventario presente in quanto l'efficienza del ciclone e le portate trascinate dipendono a loro volta dalla frazione massica di ogni classe.

Nel codice sono implementati anche modelli che considerano fenomeni di aggregazione delle ceneri, di rimozione di solido alla base e di attrito tra le particelle che modificano la distribuzione dell'inventario; in questa trattazione non si tiene conto dei loro effetti e tali modelli vengono disattivati, ma nel bilancio sono inclusi tramite un fattore $k_{attr,ji}$ che rappresenta il trasferimento di massa dalla classe j alla classe i causato dai suddetti fenomeni. Il bilanciamento fra la riduzione della presenza di alcune classi di particelle e l'aumento di altre è legato al segno di tale fattore.

Per il calcolo delle portate di solido circolanti si stima una velocità di risalita del solido con l'equazione

$$u_{s,core} = 1.5 \frac{u_0}{1 - \varepsilon_s} - \left(u_{rif} - \frac{\dot{m}_\infty}{\rho_s \varepsilon_{s,\infty}} \right) \quad (2.18)$$

dove il termine fra parentesi non è altro che la velocità relativa tra gas e solido in condizioni di trascinamento e il fattore 1.5 implica una forma parabolica del profilo di velocità; inoltre il primo termine contiene la frazione di solido locale e rappresenta la velocità reale del gas, la quale risulta sempre superiore a quella superficiale a causa della ridotta

sezione di passaggio dovuta alla presenza del solido. Per quanto riguarda la velocità di ricaduta del solido nell'annulus in letteratura sono presenti varie ipotesi, ma come riportato da Löffler (2003) [18] tale scelta non ha rilevanza sul risultato finale; si mantiene dunque l'ipotesi già presente che

$$u_{s,ann} = -u_{s,core} \quad (2.19)$$

La ripartizione della sezione di passaggio fra core e annulus viene calcolata risolvendo il sistema costituito dai bilanci di massa in ogni cella della discretizzazione

$$\varepsilon_s = \alpha \varepsilon_{s,core} + (1 - \alpha) \varepsilon_{s,ann} \quad (2.20)$$

$$\dot{m}_s = u_{s,core} \rho_s \alpha \varepsilon_{s,core} + u_{s,ann} \rho_s (1 - \alpha) \varepsilon_{s,ann} \quad (2.21)$$

dove α è il rapporto fra l'area di passaggio del core rispetto a quella complessiva del riser, la frazione di solido complessiva ε_s è stimata con l'equazione (2.8), il valore della frazione di solido nell'annulus $\varepsilon_{s,ann}$ si assume pari a quella di minima fluidizzazione e \dot{m}_s è la portata di solido che attraversa la cella; l'ipotesi relativa alla frazione di solido nell'annulus, al pari di quella della velocità di ricaduta del solido, non ha influenza rilevante sul risultato come riportato dal lavoro di Löffler (2003) [18]. Una variazione dell'1% di tali valori infatti porta a una modifica della portata circolante e della distribuzione del solido pari a circa il 0.05%.

I modelli fin qui introdotti vengono applicati in prima approssimazione al materiale medio *bed*, le cui proprietà vengono calcolate come media pesata sulle portate entranti, e quindi raffinati con l'applicazione ad ogni materiale presente nell'inventario, singolarmente. Note le portate in ingresso e uscita dal reattore e le loro distribuzioni di diametro, oltre alle frazioni di solido presenti nelle celle e alla ripartizione tra *core* e *annulus*, si risolve il sistema costituito dai bilanci di massa per ogni cella e zona ottenendo la distribuzione completa per l'intero reattore. La struttura di tali bilanci è dettagliatamente esposta in Hannes (1996) [1] e si rifà agli schemi riportati in Fig. 2.2.

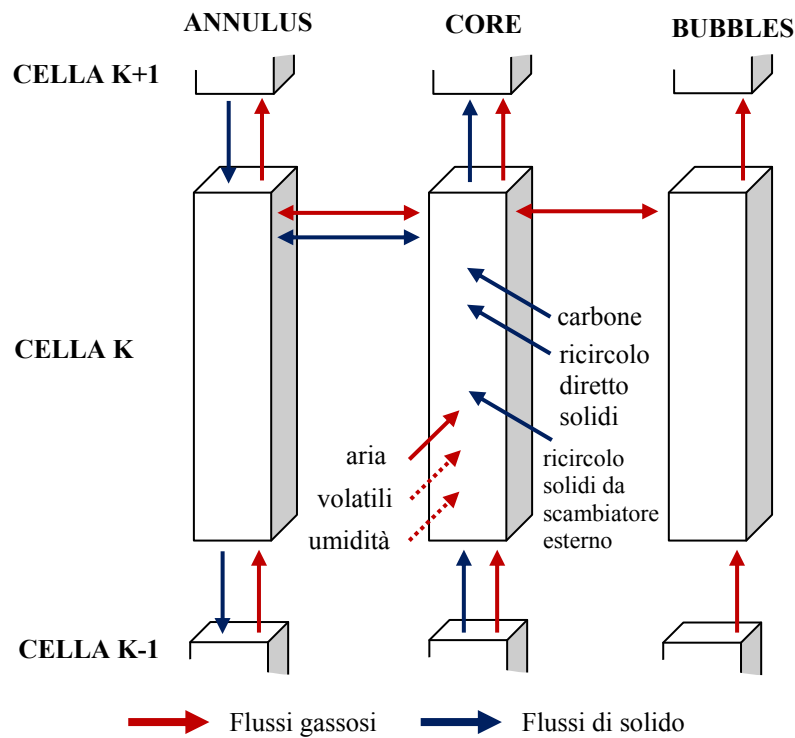


Fig. 2.2 - Schemi dei bilanci di massa relativi alla fase gas (rosso) e alla fase solida (blu) per una cella della discretizzazione, suddivisa nelle zone core-annulus-bubble

In conclusione il modello presenta le seguenti caratteristiche:

- il modello è stazionario;
- si effettua il calcolo sulla base di una discretizzazione assiale imposta dall'utente; ogni cella risulta essere completamente omogenea in composizione e temperatura;
- la suddivisione tra una zona densa e una zona di trasporto è modellata tramite una correlazione che introduce come condizioni al contorno la frazione di solido nell'emulsione, la frazione di bolle e la frazione di solido trascinata all'infinito; tali valori sono a loro volta stimati a partire da correlazioni semi-empiriche;
- nella zona densa si formano bolle completamente prive di solido;
- viene considerata una suddivisione radiale in due zone: *core*, dove si ha la risalita del gas e il trascinamento del solido, e *annulus*, in cui si ha una ricaduta del solido; la suddivisione è ricavata tramite un bilancio di massa a partire da ipotesi e correlazioni relative alla velocità del gas e al trascinamento delle particelle;

- si tiene conto di una distribuzione non uniforme nel diametro delle particelle, nonché di differenti materiali presenti; a ciascuno di essi viene applicato il modello descritto e il risultato complessivo è ottenuto tramite una media pesata sulla frazione massica presente;
- fenomeni di frammentazione del carbone in ingresso, di disgregazione delle particelle per attrito e di rimozione in forma di ceneri delle particelle più grandi modificano la distribuzione complessiva rispetto a quella alimentata ed è possibile attivare sezioni del modello dedicate alla loro stima;
- la ripartizione del gas nelle zone core-annulus e nelle bolle viene calcolata a partire da modelli diffusivi presenti in letteratura; è possibile imporre una ripartizione della corrente d'aria in ingresso su più livelli.

2.2 VERIFICA DEL COMPORTAMENTO DEL MODELLO

Esplorati i concetti alla base del modello sopra descritto, si effettua una sua verifica per il solo componente "riser" utilizzando il codice CFBC. Nell'ottica di un'analisi complessiva si escludono tutti i fenomeni più dettagliati quali la frammentazione e la stratificazione del solido; si considera inoltre un reattore "freddo", cioè in assenza di reazioni chimiche in genere (combustione, assorbimento inquinanti, ...) e di variazioni dei parametri ad esse collegati (variazione del diametro delle particelle,...). Poiché la distribuzione di solido presente nel reattore è fortemente legata alla portata di solido ricircolata, non si può prescindere a priori dalla presenza di un componente di separazione gas/solido sul ramo di ricircolo (ciclone); tuttavia allo scopo di separare l'analisi dei due componenti si suppone che l'efficienza di separazione del ciclone sia unitaria per ogni classe di particelle.

Sotto tali ipotesi si effettuano delle simulazioni per due reattori rappresentativi rispettivamente di un dimensionamento adatto a prove di laboratorio e di uno tipico della scala industriale. Le caratteristiche geometriche dei reattori presi in considerazione sono riportate in Fig. 2.3.

I valori scelti per il caso industriale coprono l'intervallo in cui si trovano i casi analizzati da Hannes [1], mentre per un reattore più

piccolo i valori sono simili a quelli riportati da Löffler [18], Davidson [24], Smolders [25] e altri autori in letteratura. Poiché il codice utilizza come dato unicamente la sezione di passaggio e non considera eventuali effetti dovuti agli spigoli, non è necessario distinguere fra una geometria rettangolare tipica dei combustori industriali e una geometria cilindrica tipica dei letti da laboratorio.

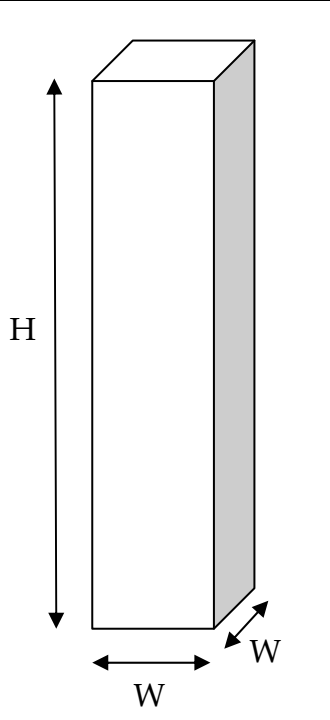
 <p>The diagram shows a 3D perspective of a rectangular reactor. A vertical double-headed arrow on the left is labeled 'H', representing the height. A horizontal double-headed arrow at the bottom is labeled 'W', representing the width. A diagonal double-headed arrow at the bottom right is also labeled 'W', representing the depth of the reactor.</p>	Geometria di laboratorio	
	<i>H</i>	5 m
	<i>W</i>	0.22 m
	numero celle discretizzazione	81
	posizione alimentazione	0 m
	posizione ricircolo solidi	0 m
	fattore di decadimento (au_0)	4
	effetto di uscita (η_{exit})	0.3
	Geometria industriale	
	<i>H</i>	40 m
	<i>W</i>	10 m
	numero celle discretizzazione	81
	posizione alimentazione	0 m
	posizione ricircolo solidi	0 m
fattore di decadimento (au_0)	4	
effetto di uscita (η_{exit})	0.3	

Fig. 2.3 - Caratteristiche dei reattori usati per le valutazioni

Tra i parametri non viene riportato come parametro la quantità di solido in ingresso in quanto l'ipotesi di un ciclone di efficienza unitaria, unitamente alla stazionarietà del sistema, implicano l'assenza di tale flusso; nelle simulazioni è tuttavia necessario introdurre un valore arbitrario per chiudere i bilanci complessivi. Si è verificato che tale valore non ha nessuna influenza sul risultato e che corrisponde esattamente con la portata di solido espulsa sotto forma di ceneri.

Si è inoltre verificato che il numero di celle scelto per la discretizzazione in direzione assiale sia sufficiente al fine di evitare un'influenza sul risultato finale; considerando la necessità di scarse risorse computazionali per la risoluzione numerica del modello sarebbe

inoltre possibile raffinare ulteriormente la discretizzazione senza rilevanti rallentamenti dei tempi di calcolo. Non si è però rilevato un corrispondente aumento nell'accuratezza dei risultati.

In Fig. 2.4 sono riportati in forma grafica i risultati relativi all'andamento della frazione di solido per la geometria industriale al variare dei parametri ritenuti influenti sulla fluidodinamica. Come previsto dalla teoria, al crescere dell'inventario presente aumenta la perdita di carico e si forma la zona di letto bollente sul fondo caratterizzata da una frazione di solido costante. A particelle di diametro maggiore corrisponde infatti una velocità di minima fluidizzazione (u_{mf}) più elevata; vengono dunque trascinate più difficilmente dal flusso gassoso. Di conseguenza aumenta la frazione di solido presente nella fase densa e se ne riduce l'altezza, poiché la quantità di solido complessivamente presente è fissata dalla perdita di carico. Un aumento della velocità superficiale causa un aumento delle particelle trascinate e una riduzione della fase densa.

L'effetto qualitativo di un aumento della densità delle particelle è analogo a quello dell'aumento del diametro, per quanto quantitativamente tali valori differiscano; infatti risulta differente l'effetto sulla velocità terminale (u_t) come evidente dalle equazioni (2.4) e (2.6).

I risultati in Fig. 2.4 sono concordi con gli andamenti dei risultati riportati in letteratura ([1],[18],[24],[25]). Si è verificato inoltre l'effetto di una variazione della temperatura su un intervallo tra 20 °C e 800 °C. Tale influenza è irrilevante sulla fluidodinamica, poiché agisce unicamente sulla densità e sulla viscosità del gas; gli scostamenti generati possono anche essere sensibili, ma nelle correlazioni tali valori sono sempre accompagnati dalla densità del solido, di ordini di grandezza maggiore, che ne smorza notevolmente l'effetto sulla fluidodinamica complessiva.

Si può inoltre osservare che al variare dei parametri cambia il regime di fluidizzazione, come si deduce dal cambiamento nell'andamento della frazione di solido; i casi in cui è presente una frazione di solido costante alla base e un andamento esponenziale nella zona sovrastante corrispondono a un letto circolante.

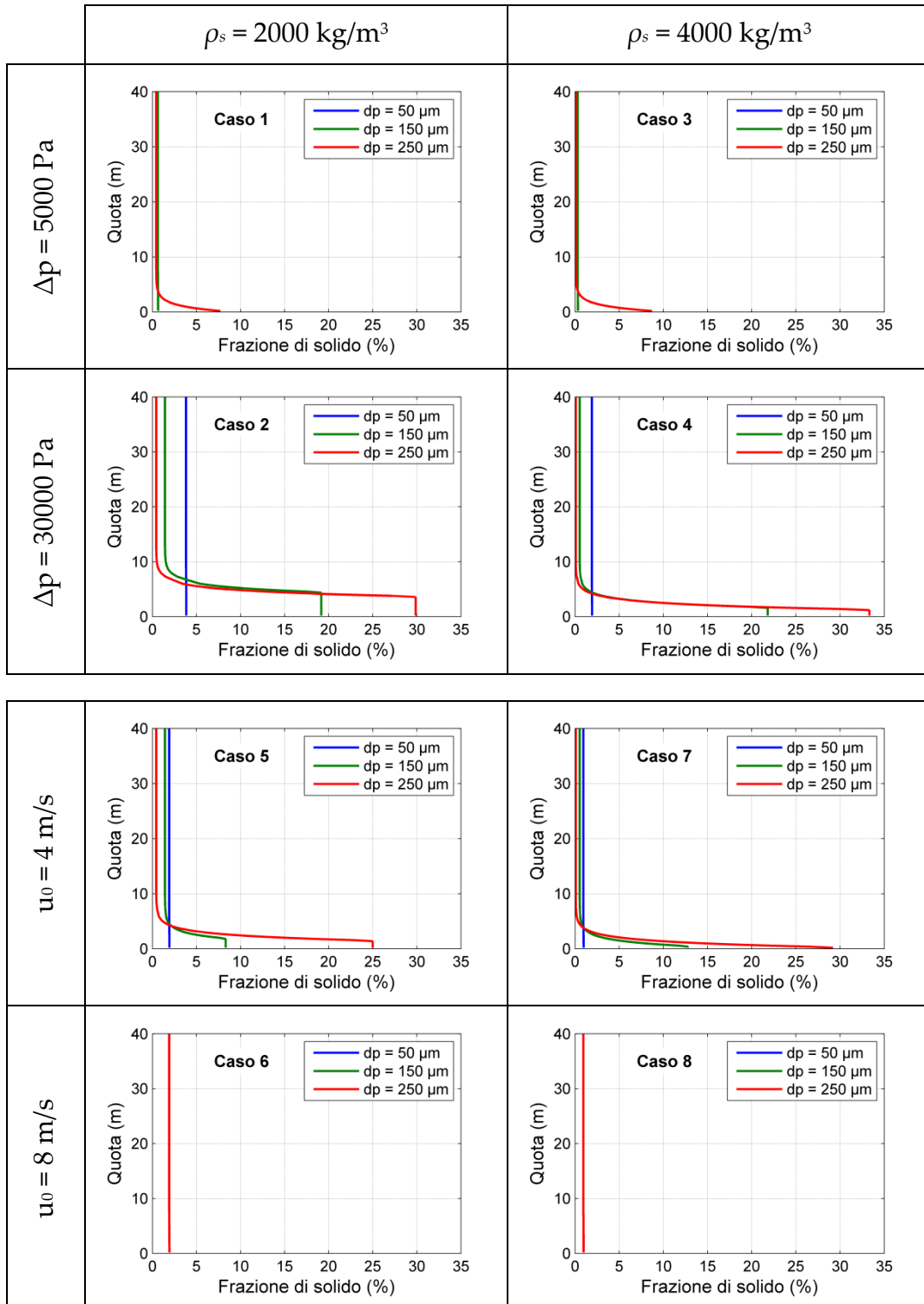


Fig. 2.4 - Andamenti della frazione di solido al variare di diversi parametri per una geometria industriale

I casi in cui la frazione di solido si mantiene invece costante lungo tutta l'altezza del reattore corrispondono a casi di trasporto pneumatico del solido; questi ultimi vengono correttamente previsti come modalità di fluidizzazione. Tuttavia i valori della frazione di solido calcolati sono falsati in quanto legati alla perdita di carico e dunque all'inventario complessivo presente che sono imposti dall'utente per la struttura stessa del modello; nel caso reale sarebbe invece imposta la frazione di solido corrispondente a quella di massima capacità di trascinamento (ε_∞), dalla quale si ricaverebbero un inventario e una perdita di carico. Tali casi esulano comunque dall'applicazione in esame, oltre a presentare una scarsa corrispondenza con le ipotesi dei modelli precedentemente presentati, quindi nelle simulazioni si eviteranno questi regimi di fluidizzazione.

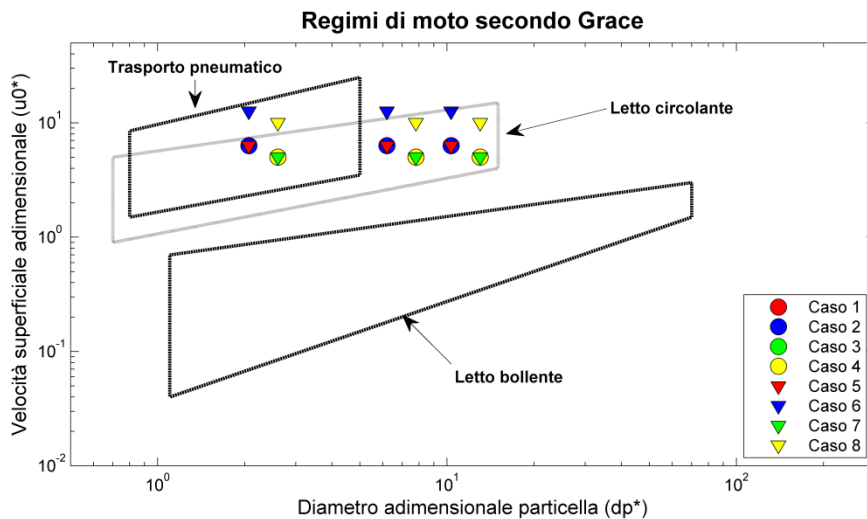


Fig. 2.5 - Posizionamento dei casi considerati sul diagramma di Grace

Si confronta, per effettuare una verifica del modello, il regime di moto calcolato con quello previsto dal grafico di Grace [26]. Tale studio è riassunto in Fig. 2.5 utilizzando il diagramma riportato da Kunii e Levenspiel [27], dove le variabili sono parametrizzate come

$$d_p^* = Ar^{1/3} = d_p \left[\frac{\rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad (2.22)$$

$$u_0^* = ReAr^{-1/3} = u_0 \left[\frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_s - \rho_g)g} \right]^{1/3} \quad (2.23)$$

Si può notare che le previsioni del modello sul tipo di moto sono accurate, escluso per i casi 6 e 8 dove il modello stima un trasporto pneumatico anche per i diametri maggiori; tali casi corrispondono però a condizioni estreme per quanto riguarda la velocità superficiale che in generale si mantiene molto più bassa.

Una variabile importante per il funzionamento dell'impianto è la portata di solido ricircolata (Fig. 2.6), poiché essa influenza il dimensionamento del ciclone e del ramo di ricircolo; il solido ricircolato dovrà essere sufficiente a mantenere nella "loop seal", componente adibito al ricircolo del solido e al controllo, la caduta di pressione necessaria a chiudere il bilancio complessivo. Per motivi di confrontabilità fra reattori di geometria diversa, essa viene data in termini relativi alla sezione di passaggio.

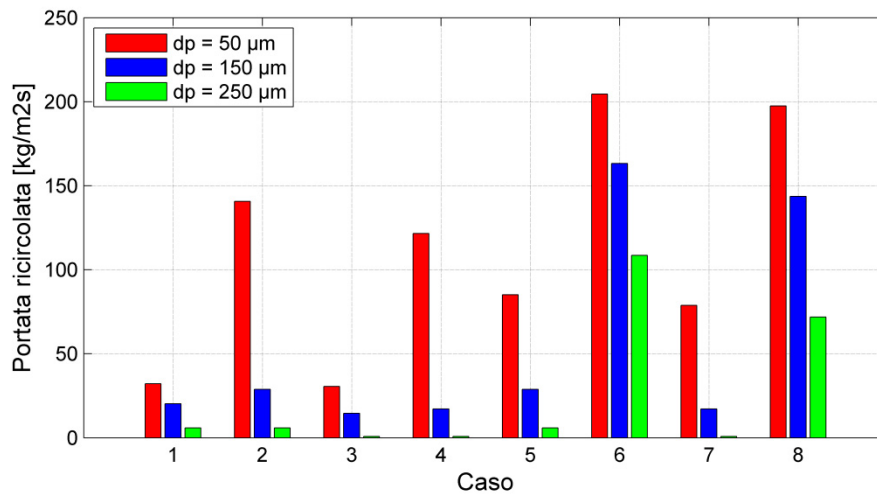


Fig. 2.6 - Variazione della portata di solido ricircolata per i casi considerati

Come prevedibile le particelle di diametro minore a pari densità risultano più leggere e vengono trascinate in maggior quantità, mentre un aumento della densità causa una riduzione a pari diametro. I picchi sono i casi in cui il regime di moto è di tipo pneumatico, per cui tutto il

solido presente viene trascinato dal gas nelle condizioni stimate con le equazioni (2.2) e (2.7).

Tali valori di portata di solido determinano valori molto ridotti del tempo di residenza del solido nel reattore, considerando che confrontiamo casi stazionari che presentano le stesse geometrie e lo stesso inventario. Si tratta quindi di casi in cui il solido permane poco tempo nella camera di reazione, ma può effettuare molti passaggi prima di venire consumato a sufficienza per essere perso dal ciclone insieme ai fumi. I valori ottenuti per i letti circolanti sono negli stessi intervalli dei dati presenti in letteratura ([18],[25],[24]).

E' opportuno inoltre verificare che i parametri utilizzati per il materiale solido siano tali da garantire una sua classificazione secondo la scala di Geldart [28] nelle classi A o B adatte alla fluidizzazione; tale condizione è verificata come è possibile riscontrare in Fig. 2.7.

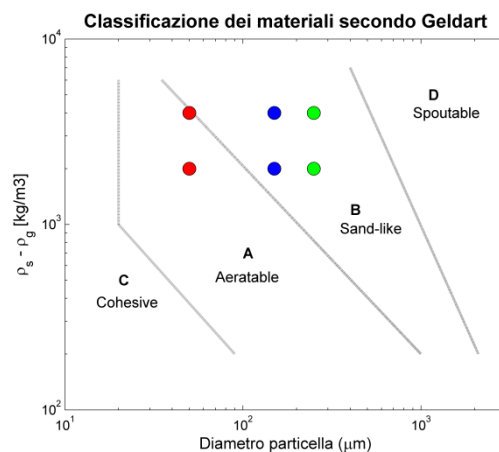


Fig. 2.7 - Classificazione dei materiali considerati secondo Geldart

Per la geometria sperimentale si ottengono risultati ovviamente diversi, ma che conducono a conclusioni del tutto analoghe.

2.2.1 Confronto con dati sperimentali

Effettuate delle verifiche generiche sui parametri del modello, si utilizzano i dati di un caso presente in letteratura per controllare se è possibile una descrizione accurata. Si è scelto il caso presentato da Davidson [24], poiché nell'articolo sono riportate le caratteristiche e i dati sperimentali relativi ad un reattore che risulta adatto agli scopi di questa

tesi. I casi A e B corrispondono a un diametro del riser pari a 5 cm e a delle velocità superficiali rispettivamente di 3.4 e 3.8 m/s; i casi C e D riguardano invece un riser con diametro di 0.4 m e velocità superficiali rispettivamente di 4.2 e 4 m/s. Si utilizza un solido costituito da particelle di densità pari a 2600 kg/m^3 e diametro uniforme stimato nella misura di $58 \text{ }\mu\text{m}$.

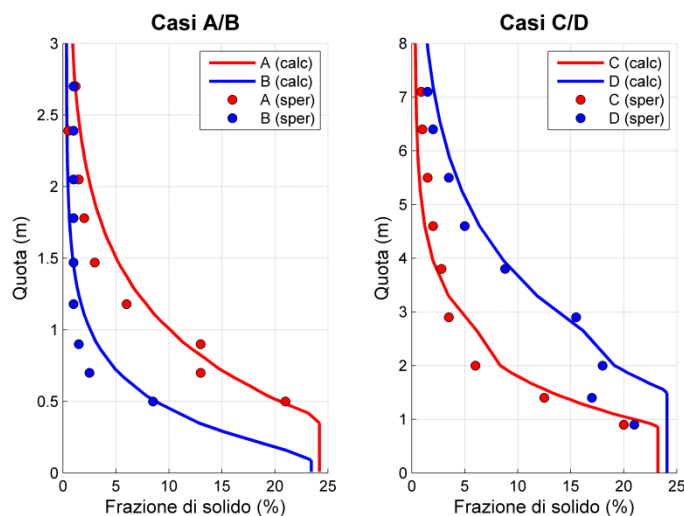


Fig. 2.8 - Confronto di dati sperimentali con i risultati delle simulazioni (Davidson)

Il confronto tra i dati sperimentali e i risultati ottenuti dalla simulazione sono riportati in Fig. 2.8. Come evidente lo scostamento è ridotto e dunque il modello è in grado di riprodurre fedelmente il reattore in esame; condizione necessaria è però l'adattamento alle condizioni specifiche del fattore di decadimento a (equazione (2.9)) e della caduta di pressione a cavallo del riser.

I valori del fattore au_0 ottenuti per i vari casi sono rispettivamente di 5, 10, 4 e 2; sono valori accettabili e si trovano nell'intervallo specificato da Kunii e Levenspiel [2]. Il fatto che tali valori risultino diversi nei vari casi sottolinea come questo parametro sia all'atto pratico estremamente dipendente dalle caratteristiche del singolo reattore considerato e delle sue caratteristiche operative, necessitando quindi di una taratura specifica. Anche i valori di caduta di pressione, rispettivamente 6.5, 3, 12, 22 kPa, rientrano negli intervalli presenti in letteratura. Per quanto riguarda la portata ricircolata, i valori si

avvicinano a quelli forniti a seguito di una taratura dell'efficienza dell'uscita definita nell'equazione (2.16).

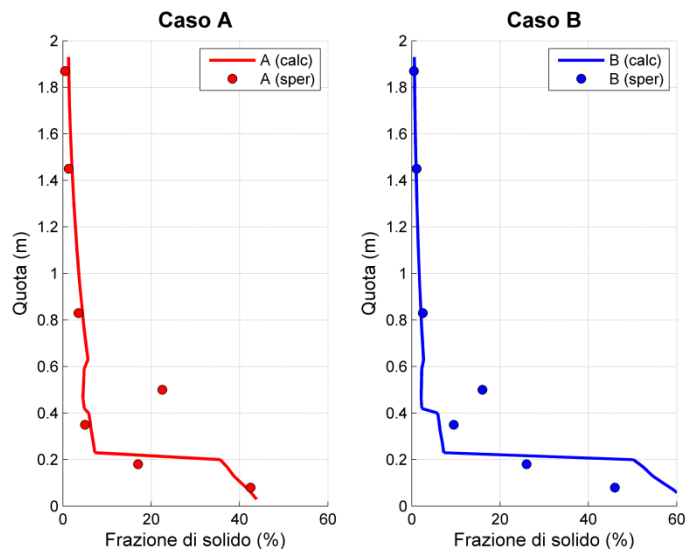


Fig. 2.9 - Confronto di dati sperimentali con i risultati delle simulazioni (Löffler)

Analogamente in Fig. 2.9 è riportato il confronto fra dati sperimentali presenti in un articolo di Löffler [18] e il corrispondente andamento della frazione di solido stimato dal modello. I due casi considerati sono analoghi per quanto riguarda le dimensioni e la densità delle particelle, oltre che per la portata di gas complessivamente iniettata, ma differiscono per la perdita di pressione nel riser che risulta più elevata nel caso B ($\Delta p_A = 11960$ Pa, $\Delta p_B = 12614$ Pa). La previsione come nel caso precedente è buona, a seguito della taratura dei medesimi parametri, ma c'è uno scostamento rilevante a 0.5 m che corrisponde ad un aumento della sezione del riser, in genere realizzata tramite una sezione divergente ("diffusore") che consente una variazione graduale. Nelle caldaie tale aumento di sezione è comune per mantenere la velocità superficiale costante a seguito dell'introduzione di una corrente di aria secondaria per il completamento della combustione; il modello in esame può prevedere correttamente l'andamento della fluidodinamica a seguito della variazione di portata, come dimostrato dalla buona corrispondenza tra le curve e i punti nella parte alta del reattore. L'aumento della frazione di solido in corrispondenza del diffusore è indicata da Löffler come un inspessimento della zona annulus in

corrispondenza delle pareti inclinate; questo fenomeno di cui si ha un'evidenza sperimentale non è colto dal modello in esame.

Nelle simulazioni si è introdotta la diversa ripartizione dell'aria d'alimentazione tra il fondo del reattore (aria primaria) e l'area al di sopra del diffusore (aria secondaria); come si può osservare in Fig. 2.9, l'influenza di tale condizione operativa è colta dal modello e riprodotta esattamente in termini di distribuzione del solido. In particolare nel caso A l'aria secondaria rappresenta il 15 % del totale, a fronte del 60 % nel caso B.

In conclusione il modello è in grado di riprodurre fedelmente in termini globali la fluidodinamica di un reattore a letto fluido circolante, ma necessita della scelta da parte dell'utilizzatore di alcuni parametri fondamentali quali il fattore di decadimento a e la perdita di carico globale. In termini locali l'errore può essere molto rilevante; il modello prevede infatti di considerare la geometria dell'uscita con un semplice coefficiente correttivo, di non considerare gli effetti di disturbo introdotti ad esempio da una variazione di sezione oppure da una corrente secondaria in ingresso e trascura gli effetti di bordo (spigoli, contatto con le pareti, ...). Quest'ultima semplificazione risulta in realtà buona per unità industriali, in cui la sezione di passaggio è sufficientemente ampia da rendere ininfluenti gli effetti di parete. Il modello risulta quindi adatto in particolare ad effettuare valutazioni su impianti di cui siano disponibili dati sperimentali su cui effettuare la taratura, oppure per dimensionamenti di massima del sistema con una taratura basata su dati di letteratura finalizzati a analisi di sensibilità o a stime di prima approssimazione dei fenomeni collegati alla fluidodinamica (ad esempio la combustione). Questo secondo approccio verrà utilizzato nel seguito.

2.3 SENSIBILITÀ AI PARAMETRI

A seguito delle considerazioni sviluppate nel paragrafo 2.2 si effettua un'analisi quantitativa sull'effetto dei parametri ritenuti rilevanti. A tale scopo si introduce un coefficiente relativo di sensibilità lineare definito [18] come

$$S = \frac{\Delta R / R_{rif}}{\Delta P / P_{rif}} \quad (2.24)$$

in cui R rappresenta un risultato ritenuto significativo e P il parametro del quale si vogliono stimare gli effetti.

In particolare si studia l'effetto di modifiche ai parametri che dovrebbero essere ricavati per taratura da risultati sperimentali, quali il fattore di decadimento della zona di trasporto (a) e l'effetto di uscita (η_{exit}); questa verifica si rende necessaria poiché nello studio seguente non si farà in generale riferimento ad un caso reale particolare, per cui i valori saranno stimati da letteratura ed è necessario avere un'indicazione degli effetti di eventuali scostamenti dal valore reale. Si verifica inoltre l'influenza del diametro delle particelle (d_p), della velocità superficiale (u_0) e della caduta di pressione (Δp_{ris}); questi infatti non sono valori soggetti a taratura, quanto parametri di progetto ritenuti influenti.

La distribuzione del solido nel reattore viene descritta tramite l'utilizzo di sei indicatori, la cui sensibilità S ai parametri indicati viene riportata in Fig. 2.10. La presenza di una zona densa alla base viene introdotta tramite la sua altezza (H_d) e la frazione di solido nell'emulsione (E_d). I valori di portata di solido in uscita specifica alla sezione del riser (G_s) con la corrispondente frazione di solido (E_e) descrivono la corrente che viene inviata al ciclone. Il profilo assiale della frazione volumetrica di solido è descritto tramite un indicatore introdotto da Löffler [18] e riconducibile alla posizione del centro di massa del solido presente nel reattore, definito come

$$H_C = \frac{\int_0^{H_{ris}} \varepsilon_s(h) A_{ris} \rho_s h dh}{\int_0^{H_{ris}} \varepsilon_s(h) A_{ris} \rho_s dh} \quad (2.25)$$

in cui compare la densità delle particelle ρ_s , la sezione del riser A_{ris} e la distribuzione assiale del solido ε_s .

Un valore di H_c piccolo implica una distribuzione del solido spostata verso il basso, cioè con una fase densa nettamente prevalente su quella trascinata; al contrario un valore elevato si avvicina al regime di moto corrispondente al letto trascinato. Ai fini del dimensionamento si ritiene anche significativa la massa di solido complessivamente presente nel reattore (M).

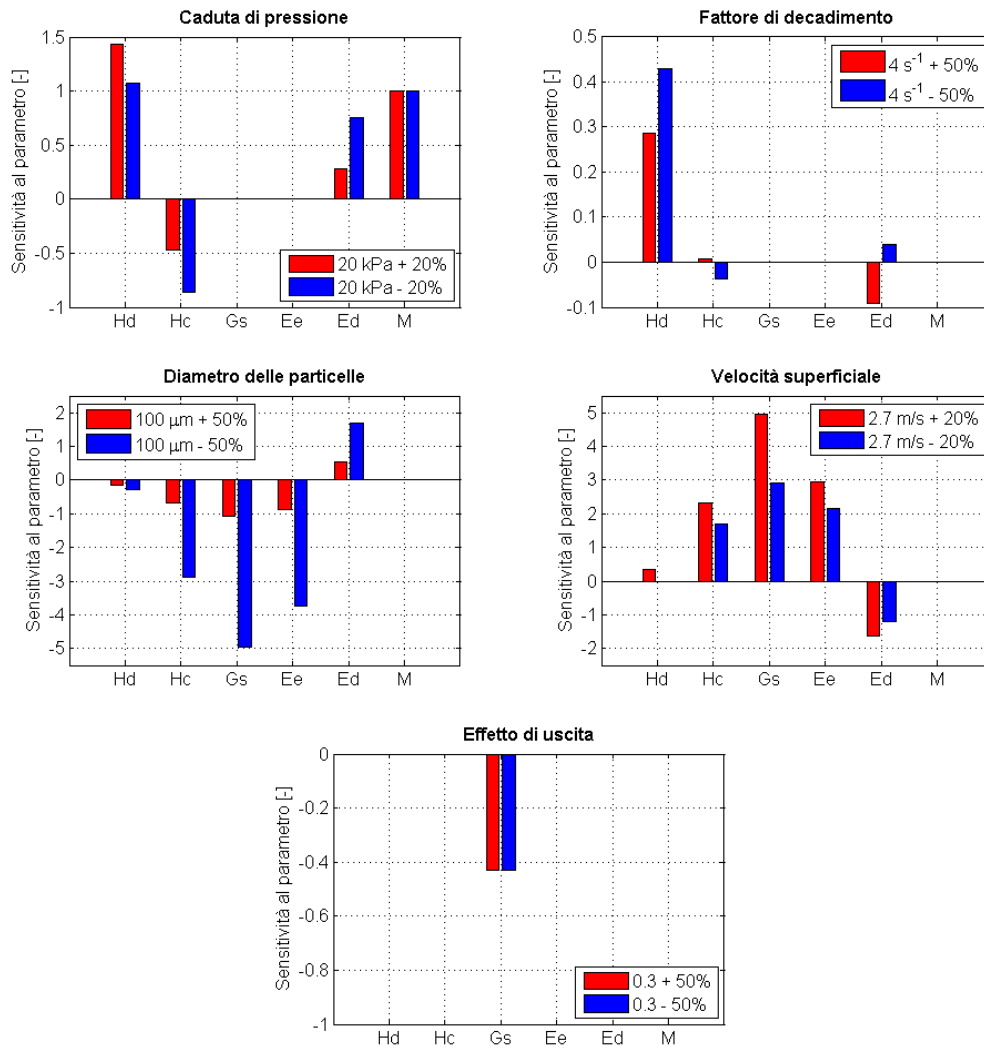


Fig. 2.10 - Sensibilità delle variabili fluidodinamiche al variare dei parametri per un dimensionamento industriale del reattore (vedi Fig. 2.3)

I risultati portano a concludere che sia la caduta di pressione che il fattore a influenzano in modo sensibile la zona densa; mentre il primo parametro ha un forte effetto anche sulla distribuzione complessiva e sulla quantità di solido presente, il secondo ha un effetto trascurabile su questi due aspetti. Inoltre i valori assoluti di sensibilità legati al fattore di decadimento sono inferiori a quelli derivanti da variazioni degli altri parametri; si può concludere che anche l'utilizzo di valori per au_0 derivanti da correlazioni o da stime, come quelli indicati ai paragrafi

precedenti, non influenzano in modo significativo l'andamento globale del sistema.

Il diametro delle particelle e la velocità superficiale presentano un'influenza molto più marcata rispetto agli altri parametri sulle grandezze legate alla zona di trasporto (H_c , G_s , E_e) e sulla frazione di solido in fase densa (E_d), anche se quest'ultima in modo meno significativo. Questi due parametri vanno dunque introdotti con la dovuta accuratezza, poiché una loro stima errata porta a variazioni molto rilevanti dei risultati.

La massa di solido presente nel reattore risulta dipendere unicamente dalla perdita di carico imposta come previsto dall'equazione (2.10).

Un discorso a parte va riservato all'influenza dell'efficienza di scarico. Tale parametro infatti mostra di avere unicamente effetto sulla portata di solido ricircolata; questo poiché nelle simulazioni si è introdotta un'efficienza di separazione del ciclone unitaria. Nel caso reale l'efficienza del ciclone è funzione della frazione e della portata di solido entranti (vedi paragrafo 3.2), di conseguenza una variazione di G_s porta a una diversa composizione del ricircolo e a un'alterazione dell'inventario nel riser; tale effetto è però contenuto in quanto l'efficienza di separazione si mantiene comunque di fatto molto vicina all'unità. Si può concludere quindi che il parametro η_{exit} risulta un valore ininfluenza sulla fluidodinamica complessiva nel reattore, ma importante in eventuali valutazioni sul ramo di ricircolo, in quanto altera sensibilmente la quantità di solido che lo attraversa.

Analogamente si possono ripetere le simulazioni per un reattore di dimensioni più contenute (vedi *Geometria sperimentale* in Fig. 2.3) ottenendo i risultati riportati in Fig. 2.11. Le uniche variazioni significative sono legate alla frazione di solido all'uscita e alla distribuzione complessiva; tali risultati risultano infatti dipendenti, a differenza del caso industriale, dalla caduta di pressione e dal fattore a . Questo fenomeno è dovuto al fatto che l'altezza del reattore non è sufficiente a completare la ricaduta del solido e dunque non si raggiungono nella parte alta del reattore le condizioni asintotiche per la frazione di solido corrispondenti alla zona di trasporto. I valori delle

grandezze restano dunque influenzati dalle condizioni del letto immediatamente sottostante.

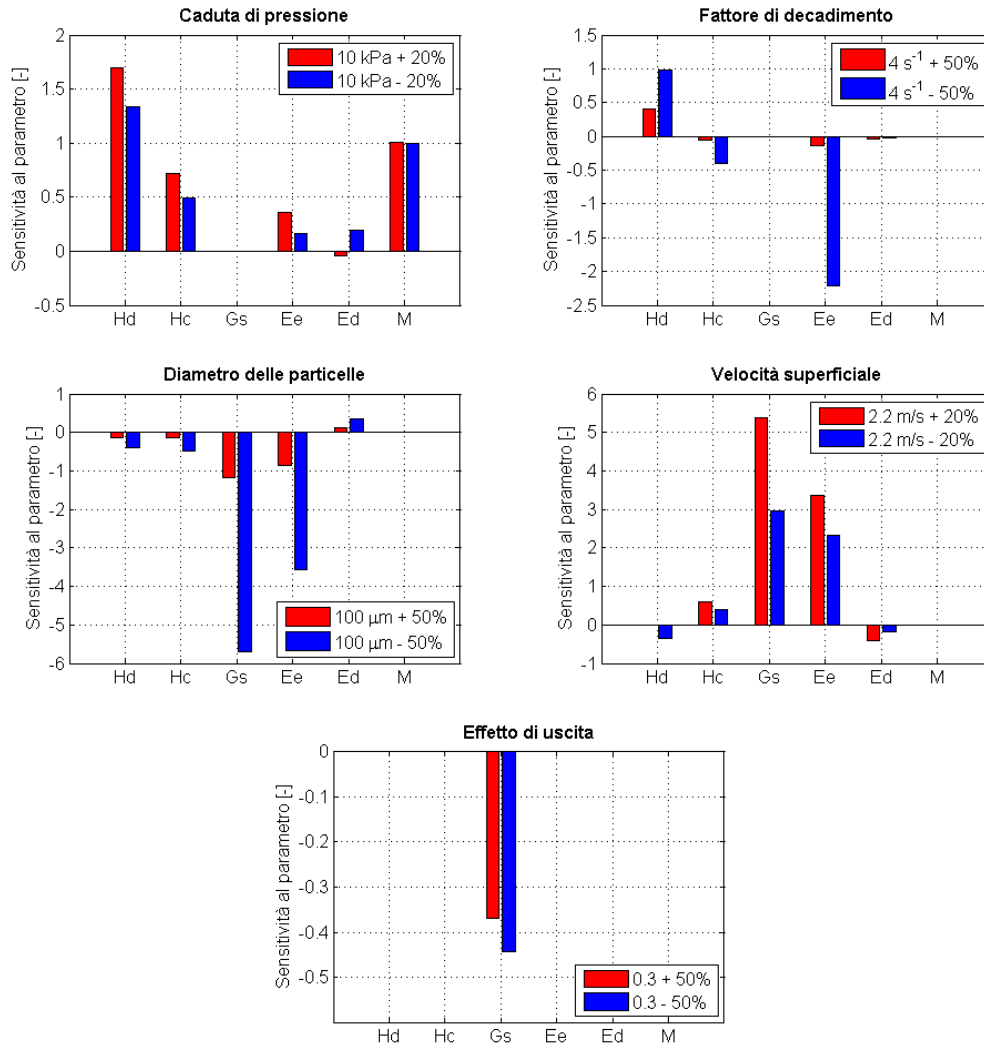


Fig. 2.11 - Sensibilità delle variabili fluidodinamiche al variare dei parametri per un dimensionamento sperimentale del reattore (vedi Fig. 2.3)

Per quanto riguarda gli altri valori di sensibilità, le considerazioni restano del tutto analoghe al caso precedente.

3. MODELLO DEL CICLONE

I risultati forniti dal modello del riser sopra descritto e analizzato sono dipendenti dalle prestazioni del ciclone. Questo componente adibito alla separazione delle particelle solide trascinate dalla corrente di gas in uscita dal riser non ha efficienza unitaria. Di conseguenza non tutto il solido trascinato, la cui quantità viene stimata con l'equazione (2.7), risulta poi reimpresso nel riser come accadrebbe in condizioni ideali. Ulteriore caratteristica del ciclone è di effettuare la separazione con un'efficienza diversa a seconda del diametro delle particelle, essendo progettato per ottenere la massima separazione possibile per un determinato diametro di particelle alla velocità di progetto scelta per il flusso; dunque nel caso comune della presenza nel reattore di una distribuzione di diametro non uniforme, il ciclone causa una variazione di tale distribuzione nel ramo di ricircolo. In condizioni stazionarie si raggiunge quindi un equilibrio in cui l'inventario nel riser ha una distribuzione di diametro che non corrisponde a quella della corrente in ingresso.

Tale effetto viene considerato nel modello fluidodinamico tramite il rendimento η_{cyc} nelle equazioni (2.15) e (2.16). A sua volta esso viene stimato a partire dalla geometria del ciclone e dalle caratteristiche del flusso in ingresso utilizzando il modello descritto nel seguito.

Il ciclone in esame fa parte della categoria dei cicloni "*heavy-dust*" utilizzati in campo industriale per i letti fluidi circolanti; essi vengono progettati per correnti in ingresso con frazioni di solido molto rilevanti a differenza dei cicloni utilizzati per il filtraggio. Tale concentrazione di solido elevata all'ingresso ha effetti positivi sul rendimento di separazione complessivo del componente. La distribuzione delle particelle trasportate dal flusso nel caso di caldaie a letto fluido circolante contiene solido di dimensioni più elevate (75 - 150 μm [29]) rispetto a quello presente ad esempio nel caso di reattori catalitici. Il meccanismo di separazione del solido dovuto all'inerzia in ingresso e all'urto delle particelle con la parete risulta prevalente in questo caso rispetto all'effetto generato nella parte conica della struttura. In questa zona infatti avviene la separazione di particelle più fini che trascinate

dalla corrente percorrono una lunga traiettoria a spirale contro la parete del ciclone; particelle più grandi e pesanti tendono invece a cadere per gravità percorrendo un numero ridotto di passaggi. Il modello deve dunque tenere conto di questi fenomeni separando i vari contributi e gli effetti della quantità e della natura delle particelle.

Nella progettazione del componente poi va considerato che la grande quantità di solido che urta la parete all'ingresso causa un'erosione rilevante in questa zona; cicloni che trattano una minore concentrazione di solido all'ingresso e particelle più piccole hanno problemi invece nella parte conica, dove i numerosi passaggi del solido nel suo moto a spirale rovinano le superfici [30].

Nella configurazione impiantistica di un letto fluido circolante è d'obbligo la presenza di un componente di separazione del solido trascinato dal gas. La scelta di un ciclone è legata all'assenza di componenti in movimento e alla natura puramente meccanica del meccanismo di separazione; queste caratteristiche lo rendono particolarmente adatto alla corrente ad alta temperatura e fortemente erosiva che si ha allo scarico del riser. Inoltre esso non è soggetto a ostruzione delle sezioni di passaggio o saturazione, non richiedendo quindi particolare manutenzione. Separatori elettrostatici o filtri a manica, viceversa, risultano più adatti alla separazione del particolato fine residuo a valle di un raffreddamento dei fumi.

3.1 CARATTERISTICHE DEL MODELLO

Analogamente alla sezione relativa alla fluidodinamica del riser, anche nel caso del ciclone si può trovare una descrizione accurata del modello implementato in Hannes (1996) [1]; esso è stato introdotto da Barth (1956) [31] e successivamente raffinato.

Il rendimento del ciclone viene calcolato come somma di due contributi

$$\eta_{cyc} = \eta_{in} + \eta_{eddy} \frac{\mu_{s,max}}{\mu_s} \quad (3.1)$$

dove il primo termine η_{in} rappresenta l'effetto dell'ingresso nel ciclone e considera una separazione istantanea di tutto il solido che eccede la

capacità di saturazione della corrente gassosa $\mu_{s,max}$; il secondo termine (η_{eddy}) tiene conto della separazione generata per effetto centrifugo dal vortice che si viene a formare a causa della geometria, pesato sul solido rimanente dopo la prima separazione. Nel caso il solido in ingresso non ecceda la capacità di saturazione il primo termine non è presente e il rendimento complessivo eguaglia quello del vortice.

Il valore di efficienza dell'ingresso η_{in} viene calcolato semplicemente come eccesso rispetto alla saturazione, ottenendo

$$\eta_{in} = 1 - \frac{\mu_{s,max}}{\mu_s} \quad (3.2)$$

in cui il valore di frazione massica di solido alla saturazione viene stimato come

$$\mu_{s,max} = 0.005 k_{cyc,e} \frac{\frac{D_{cyc}}{D_{out}} u_{in}}{k_{cyc,a}^{1.5} \sqrt{\frac{\pi A_{in}}{A_{out}}} u_t} \quad (3.3)$$

in cui oltre alla dipendenza da fattori geometrici e dalle velocità del flusso compaiono due parametri forniti dall'utente $k_{cyc,e}$ e $k_{cyc,a}$. Il primo corrisponde ad un fattore correttivo che viene stimato da Muschelknautz (1980) [32] in un intervallo compreso tra 0.002 e 0.1; esso viene mantenuto nel modello come un parametro utilizzabile dall'utente per l'adattamento a singoli casi reali. Il coefficiente $k_{cyc,a}$ tiene invece conto dell'accelerazione imposta dalla geometria all'ingresso del ciclone in termini di rapporto fra le velocità; tale aumento della velocità circonferenziale all'ingresso migliora le prestazioni dell'apparecchio a fronte di una maggior caduta di pressione e di un maggior rischio di erosione [29].

Il valore dell'efficienza di separazione η_{eddy} data dal vortice che si viene a formare all'interno del ciclone a causa della geometria circolare e del prolungamento del tubo di scarico all'interno ("vortex finder"), viene stimato con una correlazione introdotta dallo stesso Hannes [1]

$$\eta_{eddy} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{d_p - d_{crit}}{d_{crit}}}} \quad (3.4)$$

scelta fra diverse presenti in letteratura. Il diametro critico delle particelle d_{crit} è quello per cui la forza centrifuga che trascina le particelle

contro le pareti e le fa precipitare equilibra la forza di trascinamento del gas. In termini matematici questo bilancio è espresso dalla seguente relazione

$$d_{crit} = \sqrt{18 \frac{\mu_g}{(\rho_s - \rho_g)} \frac{r_{out}}{v_{tan}^2} \frac{v_{ax}}{2H_{out}}} \quad (3.5)$$

in cui la velocità assiale v_{ax} viene stimata a partire dalla caduta di pressione con la correlazione di Krambrock (1971) [33]

$$\Delta p_{cyc} = \left[\frac{r_{out} U^2}{r_{cyc}} \left(\left(1 - 0.005 U \frac{H_{cyc}}{H_{out}} \right)^{-2} - 1 \right) + 2.3 U^2 \right] \frac{\rho_g}{2} v_{ax}^2 \quad (3.6)$$

in cui a sua volta il rapporto U fra le velocità tangenziale e assiale è stimato con la correlazione

$$U = \frac{v_{tan}}{v_{ax}} = \left[\frac{A_{in}}{A_{out}} \frac{r_{out}}{r_{in}} k_{cyc,a} + 0.005 \frac{H_{cyc}}{2r_{out}} \right]^{-1} \quad (3.7)$$

Questo modello è valido per valori del numero di Reynolds definito come

$$Re = \frac{\rho_g v_{ax}}{\mu_g} \frac{2r_{out}}{\frac{H_{cyc}}{2r_{out}} \left(\frac{r_{in}}{r_{out}} - 1 \right)} \quad (3.8)$$

superiori a 500.

Nel modello il valore della caduta di pressione nel ciclone è un parametro introdotto dall'utente, nel presupposto che disponga di dati sperimentali relativi a un caso specifico. Per ottenere una stima di tale valore si utilizza la correlazione fornita da Basu [29], il quale riporta un metodo implementato da Muschelknautz e Greif (1997) [34]. Viene calcolata la caduta di pressione come somma di due contributi derivanti rispettivamente dall'attrito con le pareti (Δp_f) e dalle perdite fluidodinamiche nel vortice (Δp_{eddy})

$$\Delta p_{cyc} = \Delta p_f + \Delta p_{eddy} \quad (3.9)$$

che per una presenza di solido rilevante, come nel caso dei letti circolanti, sono entrambe non trascurabili [29].

Il primo contributo relativo all'attrito con le pareti viene stimato con un coefficiente d'attrito f_w tramite l'equazione

$$\Delta p_f = f_w \frac{A_{sup}}{\dot{V}_g} \frac{\rho_g}{2} (v_{tan} u_{in})^{3/2} \quad (3.10)$$

in cui il fattore d'attrito stesso è calcolato come

$$f_w = f_0 (1 + 2\sqrt{\mu_s}) \quad (3.11)$$

dove il termine f_0 si riferisce al fattore di attrito di un gas puro, che si può ricavare tramite equivalenti del diagramma di Moody in funzione del numero di Reynolds. Il termine moltiplicativo è un fattore di correzione che tiene conto della presenza del solido e costituisce una buona approssimazione per μ_s compresi fra 10^{-3} e 10 kg_s/kg_g [29].

L'attrito fluidodinamico generato dal vortice che causa la perdita di pressione Δp_{eddy} è descritta invece dalla correlazione

$$\Delta p_{eddy} = \left[2 + 3 \left(\frac{v_{tan}}{v_{ax}} \right)^{4/3} + \left(\frac{v_{tan}}{v_{ax}} \right)^2 \right] \frac{\rho_g}{2} v_{ax}^2 \quad (3.12)$$

Gli effetti della variazione dei parametri geometrici e della quantità di solido presente sono studiati nel paragrafo seguente, sia nel caso di perdita di carico imposta, sia nel caso in cui essa venga calcolata con il metodo esposto.

3.2 VERIFICA DEL COMPORTAMENTO DEL MODELLO

Analogamente a quanto esposto per il riser al paragrafo 2.2, anche per il modello del ciclone si effettuano delle simulazioni per il singolo componente al fine di verificare l'accettabilità dei risultati e l'influenza di determinati parametri. Per il ciclone la variabile determinante è l'efficienza di separazione al variare del diametro delle particelle e della portata di solido trascinata. Viene inoltre verificata la caduta di pressione a cavallo del componente, poiché essa deve essere compatibile con la chiusura del bilancio di pressione dell'intero letto fluido.

Per le simulazioni si è scelto di utilizzare la geometria di un ciclone esistente, in particolare di quello utilizzato nella centrale di Tonghae

(Korea, 200 MW_e), di cui sono riportati i dati in Lee (2003) [35] e in Fig. 3.1.

Le efficienze calcolate al variare del diametro delle particelle, della frazione massica di solido entrante (μ_s) e portata di gas (G_g) sono riportate in Fig. 3.2. I valori riportati con linea tratteggiata si riferiscono ad un calcolo effettuato con ΔP_{cyc} costante imposto, mentre quelli in linea continua considerano il modello sopra descritto di Muschelknautz e Greif (1997) [34]. In Fig. 3.3 sono riportate le variazioni stimate per la caduta di pressione, secondo il modello sopra citato.

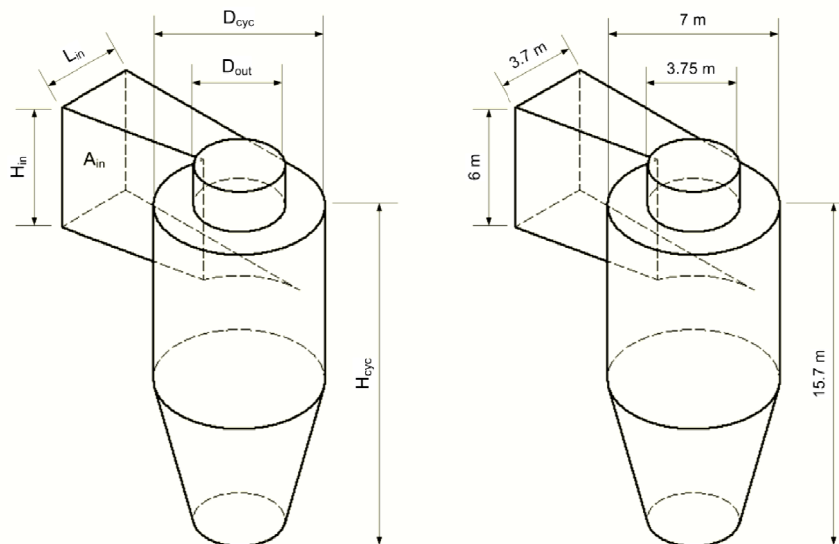


Fig. 3.1 - Parametri geometrici per il modello del ciclone heavy-duty e valori utilizzati per le simulazioni

L'efficienza del ciclone è intrinsecamente più elevata per particelle di diametro maggiore, poiché esse vengono trascinate più difficilmente dal flusso di gas. Al crescere della frazione massica di solido in ingresso aumenta l'efficienza del ciclone; nel caso di cicloni *heavy-duty*, come quelli utilizzati nei CFB, si hanno frazioni di solido elevate anche superiori all'unità che corrispondono ad efficienze superiori al 99 % che vengono correttamente previste dal modello.

Nel secondo in Fig. 3.2 si nota come la variazione di portata di gas genera risultati notevolmente diversi tra il caso a perdita di carico

imposta (tratteggiato) e stimata (linea continua). Quest'ultimo riproduce più accuratamente gli andamenti previsti [1]. Inoltre è evidente che anche in questo caso le efficienze stimate per i casi heavy-duty sono molto elevate, come previsto in letteratura.

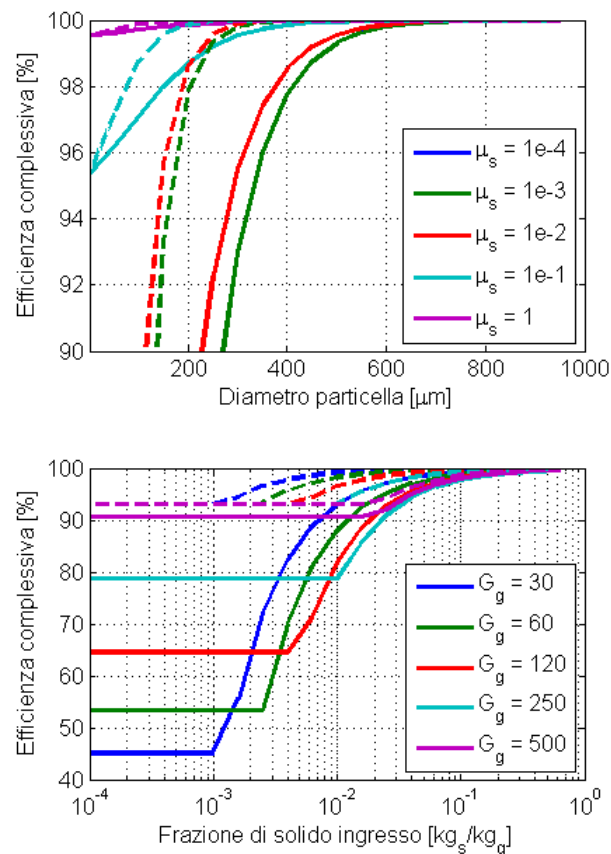


Fig. 3.2 - Efficienza complessiva del ciclone stimata per variazioni di diametro della particella [μm], frazione massica di solido [kg_s/kg_g] e portata volumetrica di gas [m³/s]

Le simulazioni condotte al variare dei parametri mostrano come l'efficienza di separazione all'ingresso è fortemente influenzata dalla velocità del gas e dal carico di solido in ingresso, mentre risulta indipendente dalla geometria complessiva del ciclone e dalla perdita di carico. L'efficienza del vortice è invece molto sensibile a questi ultimi aspetti.

L'effetto di una variazione del rapporto fra l'altezza del ciclone e il suo diametro ha effetti trascurabili sull'efficienza, come verrà riportato quantitativamente nel paragrafo seguente. Un aumento della sezione di

scarico rispetto a quella complessiva del ciclone causa una riduzione delle velocità nel vortice, legate dall'equazione (3.7), e dell'effetto centrifugo con conseguenze negative sull'efficienza.

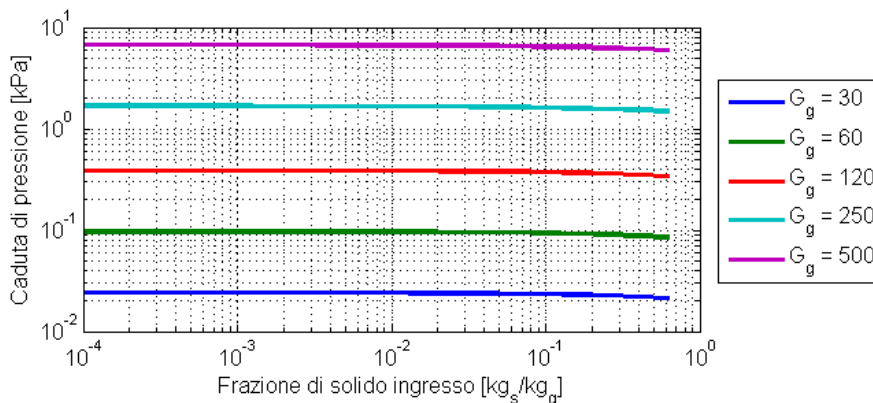


Fig. 3.3 - Caduta di pressione [kPa] stimata per il ciclone al variare della frazione massica di solido in ingresso [kg_s/kg_g] e della portata volumetrica di gas [m³/s]

La variazione di scala del ciclone a pari rapporti geometrici mostra come un ciclone di dimensioni più contenute abbia vantaggi in termini di efficienza, poiché si genera un aumento delle velocità e delle perdite di carico; è necessario però tenere conto delle dimensioni minime delle sezioni di passaggio e degli effetti sui consumi dell'aumento delle perdite di carico.

Una forte accelerazione all'ingresso, introdotta tramite il parametro $k_{cyc,a}$, genera un effetto positivo sul rendimento d'ingresso e negativo su quello del vortice con un effetto complessivo variabile a seconda dei casi.

3.3 SENSIBILITÀ AI PARAMETRI

Considerati gli effetti descritti nel paragrafo 3.2, si cerca di fornire una descrizione quantitativa dei loro effetti, introducendo il medesimo coefficiente di sensibilità utilizzato per il riser al paragrafo 2.3.

Nel caso del ciclone i risultati rilevanti sono le efficienze all'ingresso, del vortice e complessiva. I parametri presi in considerazione sono invece la frazione di solido all'ingresso, la portata di gas, il fattore di accelerazione $k_{cyc,a}$ e le proporzioni geometriche. Tutti i casi vengono valutati in condizioni di temperatura e pressione ambiente (25°C, 1 atm), con riferimento al ciclone per cui si sono effettuate le

simulazioni al paragrafo 3.2. Si scelgono come riferimenti per i parametri fissati quelli riportati come casi “heavy-duty”, più interessanti ai fini della modellazione di un CFB.

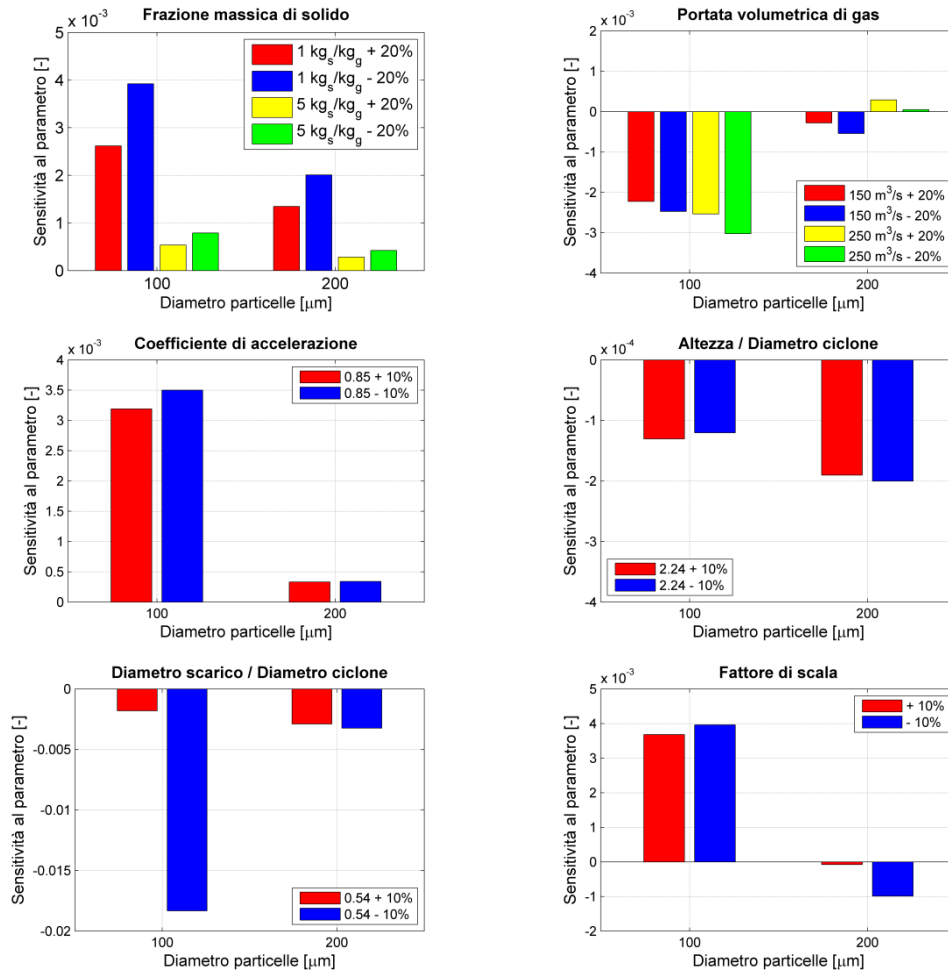


Fig. 3.4 - Sensibilità del rendimento complessivo di separazione al variare di diversi parametri per due classi di dimensioni delle particelle (riferimento e variazione percentuale in legenda)

In Fig. 3.4 sono riportati in forma grafica i valori di sensibilità S , definita con l'equazione (2.24), per i parametri in esame; vista la definizione scelta, valori positivi di S implicano una variazione concorde in segno fra il parametro e l'efficienza, discorde in caso opposto. Con l'unica eccezione delle variazioni dell'altezza rispetto al diametro del ciclone, si può rilevare che le variazioni di efficienza sono molto più evidenti per particelle di piccolo diametro; le particelle di diametro

elevato vengono separate facilmente anche senza particolari attenzioni di progetto.

E' evidente una notevole influenza della riduzione del diametro di scarico, la quale non è però presente nel caso opposto in cui esso aumenti; esiste dunque una forte variazione dell'effetto del parametro in una zona ristretta intorno al riferimento scelto.

Sia la frazione di solido che la portata volumetrica in ingresso risultano parametri rilevanti; per quanto riguarda la frazione di solido però, l'influenza si riduce in modo sensibile all'aumentare del riferimento. Valori di sensibilità simili si ottengono per variazioni del coefficiente di accelerazione in ingresso e delle dimensioni complessive del ciclone, mantenendo invariata le proporzioni.

Nel complesso risulta invece trascurabile l'influenza di una variazione di forma, espressa tramite il rapporto fra altezza e diametro del ciclone, la quale appare di un ordine di grandezza inferiore alle altre in termini relativi.

Per un ciclone *heavy-duty* risulta inoltre opposto l'effetto di scala rispetto alla trattazione generale del paragrafo precedente. Si ottiene infatti un coefficiente S positivo per particelle di piccolo diametro, che implica un aumento dell'efficienza all'aumentare delle dimensioni. Gli andamenti previsti invece per gli altri parametri sono verificati.

4. COMBUSTIONE E SCAMBIO TERMICO

Nel passaggio da una combustione in aria a una in atmosfera ricca di ossigeno è necessario valutare gli effetti sulla combustione e sui bilanci termici del reattore, a causa della diversa natura delle specie coinvolte.

Nel seguito si analizzano in primo luogo i modelli implementati per la combustione e per lo scambio termico nella caldaia allo scopo di valutare la loro applicabilità anche al caso di combustione in ossigeno. Il modello di combustione considera le reazioni a livello di particella, introducendo la sequenza di processi che dalla particella di carbone umida in ingresso porta al suo completo consumo. In ciascuno di essi si valuta la validità delle ipotesi in presenza di ossigeno e si verificano eventuali parametri derivanti da tarature sperimentali. Lo scambio termico è valutato in forma adimensionale e quindi le correlazioni utilizzate non risultano teoricamente influenzate dalla variazione delle specie presenti.

Si procede quindi ad un confronto dei risultati ottenuti dal modello con quelli di casi presenti in letteratura riferiti alla tecnologia in esame. In particolare si utilizzano i lavori di Seddighi et al. [36], Saastamoinen [37] e Nsakala [38] a cui a sua volta fa riferimento Bolea [39].

Si passa quindi a valutare alcuni aspetti che si rivelano rilevanti nel caso di ossicombustione. Si studia in primo luogo l'influenza di un'eventuale ricircolo dei fumi e della sua configurazione sulle dimensioni della caldaia e sulle sue condizioni operative. In secondo luogo si dimensiona in prima approssimazione uno scambiatore esterno che raffreddi la portata di solido ricircolata dal ciclone prima di reimmetterla in caldaia; il calore estratto contribuisce in modo significativo al controllo di temperatura nel riser e costituisce un effetto utile rilevante per il ciclo. La configurazione comunemente adottata per scambiatori di questo genere nelle unità CFB è quella dei tubi immersi in un letto fluido bollente; si mantiene questa struttura anche per i casi in esame.

Nel capitolo 6 si utilizzerà il modello studiato per ottenere un dimensionamento di massima per caldaie a letto fluido circolante utilizzabili per cicli supercritici.

4.1 MODELLO DI COMBUSTIONE

Per descrivere il comportamento della caldaia in diverse condizioni di progetto e operative, è necessario poter stimare correttamente il contributo fornito al bilancio di massa e al bilancio di energia dal combustibile. Nel codice IEA-CFBC viene implementata la combustione del carbone a livello di particella; una descrizione accurata del modello è riportata da Hannes [1]. Nel seguito vengono riportati i meccanismi principali con lo scopo di valutare criticamente la loro applicabilità al caso in esame di combustione in ossigeno.

Il carbone non è un combustibile omogeneo e dunque non è possibile introdurre la sua combustione in termini di reazioni elementari. Per descrivere correttamente il comportamento del tipo di carbone in esame è necessario fornire sia una composizione elementare (*“ultimate analysis”*), sia il contenuto di ceneri, umidità e volatili (*“proximate analysis”*).

Il processo di combustione può però, nonostante la sua complessità, essere ricondotto alle seguenti fasi:

- riscaldamento della particella e evaporazione dell'umidità
- rilascio in fase gas della frazione volatile (*devolatilizzazione*)
- combustione dei volatili in fase gas
- combustione del carbonio fisso residuo (*char*)

Il modello prevede di stimare l'effetto di ciascuna di esse in funzione del diverso diametro delle particelle presenti nel riser; in particolare si ottengono delle portate di acqua rilasciate dal primo fenomeno, delle portate di volatili generate dal secondo e una velocità di combustione complessiva del char per il terzo. Ciascuna di queste grandezze viene poi introdotta nel bilancio di massa e nel bilancio di energia. La combustione dei volatili avviene in fase gas e viene introdotta in termini di portate consumate e generate direttamente nei bilanci di massa ed energia tramite una velocità di reazione di tipo Arrhenius.

4.1.1 Deumidificazione e devolatilizzazione

Il processo di riscaldamento della particella con conseguente rilascio dell'acqua e della frazione volatile viene studiato applicando il modello semplificato di Preto [40] che considera un bilancio complessivo sulla particella nella forma a parametri concentrati

$$m_p c_{p,p} \frac{dT_p}{dt} = \pi d_p^2 \alpha (T_p - T_{bulk}) - h_{vap} \dot{m}_{H_2O} \quad (4.1)$$

dove i termini con pedice p sono riferiti alla particella di carbone: m è la massa [kg], c_p il calore specifico [J/kgK], T la temperatura [K] e d il diametro [m]. La temperatura T_{bulk} corrisponde alla temperatura indisturbata del flusso gassoso all'esterno della particella; in particolare si utilizza come valore la temperatura media nel letto fluido. L'ultimo termine corrisponde al calore di evaporazione dell'acqua che man mano viene rilasciata. Il coefficiente di scambio α comprende sia lo scambio convettivo tra la particella e il flusso gassoso che una linearizzazione del coefficiente di scambio radiativo; chiarimenti sulla sua modellizzazione sono forniti al paragrafo 4.2.1. L'utilizzo della forma a parametri concentrati può essere giustificata tramite una stima del valore del numero di Biot (Bi) definito nel caso di particelle sferiche come

$$Bi = \frac{\alpha d_p}{6\lambda_p} \quad (4.2)$$

che rappresenta il rapporto fra il flusso termico globale scambiato con l'esterno e la conduzione all'interno della particella; nel caso in esame si assume che il char sia composto di carbonio a cui è possibile associare una conduttività termica λ_p pari a circa 150 W/mK. I valori ottenuti tramite il modello descritto al paragrafo 4.2.1 per il coefficiente di scambio globale α variano tra 500 e 10000 W/m²K, mentre si considerano diametri della particella d_p tra 100 μ m e 1 mm. Il numero di Biot varia di conseguenza fra $5 \cdot 10^{-5}$ e $1 \cdot 10^{-2}$; si può considerare accettabile l'approssimazione di temperatura uniforme nella particella per $Bi \ll 1$ [41], dunque valida nel caso in esame.

Questo approccio trascura le variazioni del diametro della particella e considera una distribuzione omogenea dell'umidità nella

particella; si ipotizza inoltre che l'unico parametro rilevante sul meccanismo di deumidificazione sia la temperatura.

L'equazione (4.1) viene integrata nel tempo con una temperatura iniziale della particella pari a quella di ingresso del combustibile. Si ipotizza che fino a una temperatura di 100 °C il calore proveniente dal flusso gassoso riscaldi la particella, mentre superato questo valore la temperatura si mantiene costante e il calore scambiato è utilizzato per il cambiamento di fase dell'acqua. Il tempo complessivo necessario al completamento di entrambi i fenomeni corrisponde a una costante di tempo utilizzata per la stima della portata di acqua rilasciata localmente nel riser da ogni classe di particelle, a partire dai profili noti di velocità del solido e di distribuzione lungo l'altezza del riser.

Un procedimento analogo viene utilizzato per la stima del tempo di devolatilizzazione, a sua volta suddiviso in un tempo necessario al riscaldamento della particella e uno necessario alla formazione delle specie volatili. Il primo intervallo viene calcolato come nel caso precedente tramite l'integrazione dell'equazione (4.1), mentre il secondo è ottenuto tramite la seguente correlazione

$$t_{devol} = 10 \left(\frac{1048}{T_{bulk}} \right)^{0.38} (1000d_p)^{0.75} T_{bulk}^{1/1048} \quad (4.3)$$

dove T_{bulk} è la temperatura media della corrente gassosa [K] e d_p il diametro della particella [m]. Alla base di questo modello vi è l'ipotesi di omogeneità delle specie all'interno della particella solida e un contributo energetico trascurabile del rilascio di volatili, la cui importanza è invece fondamentale nel momento in cui tali volatili reagiscono con le altre specie in fase gas. Si ipotizza inoltre che la devolatilizzazione abbia inizio alla temperatura di 900 K. In modo analogo a quanto indicato precedentemente per il rilascio di acqua, si ottiene una costante di tempo per la devolatilizzazione che combinata con il profilo di concentrazione del solido nel riser e le velocità delle particelle, permette di stimare una portata di volatili rilasciata localmente.

La composizione dei volatili viene calcolata a partire dalle seguenti ipotesi:

- tutto il carbonio (C) rilasciato forma CO e viene calcolato poi in fase omogenea l'equilibrio con la CO₂

- tutto lo zolfo (S) rilasciato forma SO_2
- l'azoto (N) e l'idrogeno (H) formano NH_3 fino al completo consumo di uno dei due reagenti, quindi l'eccesso forma rispettivamente H_2 e NO
- l'ossigeno viene consumato dalle reazioni precedenti; un'eventuale eccesso viene introdotto in forma di O_2 nella corrente gassosa, mentre un eventuale difetto viene sottratto a quest'ultima

Il solido residuo, denominato *char*, si assume essere costituito dal carbonio fisso e dalle sostanze inerti già presenti nella particella e che costituiscono le ceneri.

Approcci più complessi che considerano la trasmissione del calore all'interno della particella e modelli cinetici per la devolatilizzazione non vengono utilizzati da Hannes [1] poiché l'ulteriore onere computazionale non è compensato da un corrispondente aumento dell'accuratezza che lo giustifichi.

Come riportato da Toftegaard [42] per la combustione di carbone in atmosfera ricca di ossigeno in caldaie a polverino, il riscaldamento della particella e la devolatilizzazione risultano alterate rispetto al caso ad aria; tuttavia ciò sembra dovuto esclusivamente alla variazione delle proprietà della miscela di gas e della temperatura, non a modifiche del meccanismo stesso. Si mantiene dunque lo stesso modello che essendo implementato in termini adimensionali per quanto riguarda lo scambio termico, tiene conto delle variazioni delle proprietà termofisiche. E' comunque necessario tenere conto del fatto che lo studio citato è stato effettuato per caldaie a polverino, nelle quali la temperatura è mediamente più elevata nella zona di fiamma rispetto a quella di letti circolanti; le particelle sono inoltre in genere di dimensioni ridotte a causa dei tempi di residenza nella camera di combustione inferiori. Non si trovano però in letteratura giustificazioni per una modifica sostanziale del modello.

4.1.2 Combustione del *char*

Per quanto riguarda la combustione del *char*, è implementato il modello di Field [43], il quale considera un approccio di tipo "*shrinking*

particle”; a differenza di quanto ipotizzato per la solfatazione del calcare, il prodotto solido della combustione del *char* (ceneri) non tende a restare aderente alla particella ma si distacca, come riportato da Levenspiel [44]. Il diametro della particella risulta dunque variabile con l’avanzare della reazione. Si ipotizza che la combustione avvenga unicamente in superficie e non vi sia diffusione all’interno della particella.

La diffusione dell’ossigeno nel film gassoso che circonda la particella viene calcolato a partire dal numero di Sherwood (Sh)

$$Sh = \frac{k_{diff}d_p}{D} \quad (4.4)$$

dove k_{diff} è il coefficiente di scambio di massa specifico [m/s] incognito, d_p è il diametro della particella [m] e D la diffusività di massa dell’ossigeno nel film gassoso [m^2/s], calcolata con le relazioni riportate in Appendice A. Il valore di tale numero adimensionale si ricava tramite diverse correlazioni a partire dal numero di Schmidt (Sc)

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D} \quad (4.5)$$

dove μ_g è la viscosità dinamica del gas [$Pa \cdot s$] e ρ_g la sua densità [kg/m^3]. La dipendenza dalla fluidodinamica è introdotta tramite un numero di Reynolds (Re) riferito alla velocità terminale della particella.

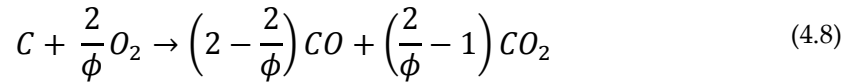
La cinetica di reazione del *char* sulla superficie è introdotta tramite la legge di Arrhenius

$$k_{reaz} = k_{r,0} e^{-E/RT_p} \quad (4.6)$$

dove k_{char} è la velocità di reazione specifica [m/s], $k_{r,0}$ è una costante cinetica [m/s], E/R un parametro legato all’energia di attivazione [K] e T_p è la temperatura della particella [K]. Questi ultimi due valori devono essere forniti dall’esterno e uno studio relativo ai loro valori per la combustione in aria è riportato da Hannes [1]. Si combinano quindi i due fenomeni nella forma

$$\frac{1}{k_{char}} = \frac{1}{k_{reac}} + \frac{1}{\phi k_{diff}} \quad (4.7)$$

dove Φ è il rapporto fra le moli consumate di carbonio e quelle di ossigeno. La combustione può infatti originare due possibili prodotti secondo la stechiometria



ed è necessario determinare la selettività fra le due. In particolare se definiamo

$$\phi_c = \frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO}} \quad (4.9)$$

dove \dot{n} sono le portate molari dei due prodotti, dalla stechiometria (4.8) si ricava

$$\phi = \frac{2 + 2\phi_c}{1 + 2\phi_c} \quad (4.10)$$

Il valore di Φ_c viene ricavato tramite la correlazione

$$\phi_c = 0.02 \left[\frac{p}{101325} x_{O_2} \right]^{0.2} e^{2980/T} \quad (4.11)$$

riportata da Hannes [1], dove la pressione p è in Pa , x_{O_2} è la frazione molare di ossigeno nel gas e T la temperatura in K . Viene inoltre introdotta una correzione funzione del diametro della particella, poiché la correlazione (4.11) è ricavata per diametri piccoli ($50 \mu m$) e si ha un diverso comportamento ($\Phi \rightarrow 1$) per diametri grandi ($\geq 1 mm$), secondo il modello di Tognotti riportato da Hannes [1], il quale raccorda dunque le funzioni per i valori di diametro intermedi.

Il modello “*shrinking particle*” calcola quindi una velocità di reazione media per la particella in termini di moli di carbonio consumate per unità di tempo e per unità di massa di char presente, nella forma [1]

$$r = \frac{6}{d_p} k_{char} \frac{p}{RT_{bulk}} x_{O_2} \quad (4.12)$$

dove r è la velocità di reazione [mol/s] che viene poi rapportata alla massa della particella per ottenere la velocità specifica di consumo [$mol/kg s$]; x_{O_2} è la frazione molare di ossigeno presente nella corrente indisturbata e T_{bulk} la temperatura della corrente gassosa [K]. Poiché il

diametro della particella varia nel corso del processo è necessario calcolare il tempo complessivo di consumo della particella tramite un'integrazione nel tempo che consideri tale aspetto.

Inoltre poiché nell'equazione (4.6) compare la temperatura della particella, è necessario ricavare il suo valore in funzione del flusso termico generato dalla combustione; in particolare si considera, come nel caso della devolatilizzazione, un modello a parametri concentrati per cui in condizioni stazionarie il calore liberato dalla reazione deve eguagliare quello trasmesso al flusso di gas per convezione e irraggiamento. Si considera dunque la variazione di calore sensibile dei reagenti e dei prodotti che compaiono nella stechiometria (4.8) unitamente alla variazione entalpica corrispondente alla differente composizione tramite le entalpie di formazione delle specie. Il valore ottenuto moltiplicato per la portata di reagenti consumata data dalla (4.12) deve eguagliare il calore trasmesso alla corrente gassosa nella forma

$$\dot{Q}_{tr} = \alpha \pi d_p^2 (T_p - T_{bulk}) \quad (4.13)$$

dove T_p è la temperatura della particella [K] e T_{bulk} quella della corrente indisturbata [K], α è il coefficiente di scambio globale che tiene conto sia della convezione che dell'irraggiamento e il cui valore viene stimato secondo il metodo riportato al paragrafo 4.2.1.

Si confrontano i risultati ottenuti dal modello citato con quelli del modello proposto da Saastamoinen [37] in termini di tempo di combustione del *char*. I valori forniti per la cinetica di combustione (equazione (4.6)) sono k_r pari a 3000 kg/m²s e E/R pari a 14800 K. In Fig. 4.1 sono riportati i risultati forniti dal modello per diverse dimensioni iniziali della particella di *char* a confronto con le misure sperimentali per una distribuzione di particelle la cui dimensione media è pari a 600 μ m.

In mancanza di una maggiore disponibilità di dati riguardo la combustione del *char* in regime di ossicombustione in letto fluido circolante, si accetta l'approssimazione per i bassi tenori di ossigeno riservando di approfondire lo studio di questo aspetto nel momento in cui si disporrà di un maggior numero di informazioni.

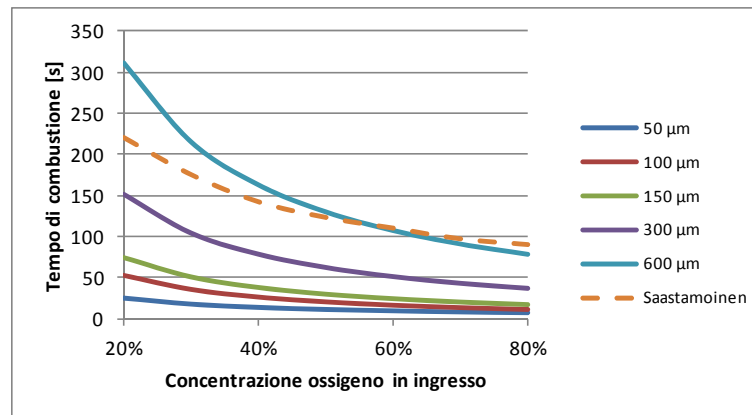


Fig. 4.1 - Confronto tempi di combustione modello combustione con dati sperimentali di Saastamoinen [37] ($T = 880 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.2 MODELLO DI TRASMISSIONE DEL CALORE

Fondamentale per la modellazione dei fenomeni in caldaia è anche la scelta dei modelli relativi alla trasmissione del calore. In particolare è necessario descrivere sia la trasmissione del calore fra flusso gassoso e particelle solide che influenza i fenomeni di essiccazione e devolatilizzazione, sia lo scambio termico tra la corrente e le pareti che costituisce uno degli effetti utili più rilevanti; infatti l'involucro della camera di combustione è costituito da pareti membranate in cui avviene il cambio di fase dell'acqua d'alimento del ciclo a vapore.

Si distinguono quindi nel seguito i modelli adottati per la descrizione di questi due aspetti.

4.2.1 Particelle

Lo scambio termico tra le particelle e la corrente gassosa deve tenere conto sia dei fenomeni convettivi che di quelli radiativi. Il valore del coefficiente di scambio globale α viene ricavato in termini adimensionali tramite il numero di Nusselt definito come

$$Nu = \frac{\alpha d_p}{\lambda_g} \quad (4.14)$$

dove d_p è il diametro della particella in m e λ_g la conduttività termica della miscela di gas in W/mK calcolata tramite i metodi introdotti in Appendice A.

Per particelle di grandi dimensioni è possibile utilizzare la correlazione di Prins per ricavare direttamente il numero di Nusselt globale

$$Nu_p = 3.539 \left(\frac{d_p}{\bar{d}} \right)^{-0.257} Ar^{0.105(d_p/\bar{d})^{0.082}} \left(0.844 + 0.0756 \frac{T}{T_0} \right) \quad (4.15)$$

dove d_p è il diametro della particella, \bar{d} il diametro medio delle particelle presenti, T la temperatura e T_0 la temperatura di riferimento fissata a 25 °C. Il numero di Archimede Ar della particella è definito tramite l'equazione (2.4).

Per particelle piccole invece è possibile adottare il classico approccio per la convezione esterna su una sfera, per cui il contributo convettivo si ottiene come

$$Nu_{conv} = 2 + 0.69Re^{0.5}Pr^{0.33} \quad (4.16)$$

dove il numero di Reynolds è riferito al diametro della particella e alla velocità terminale, mentre quello radiativo si linearizza nella forma

$$Nu_{rad} = \sigma \varepsilon \frac{(T_p^4 - T_{bulk}^4)d_p}{(T_p - T_{bulk})\lambda_g} \quad (4.17)$$

dove σ è la costante di Stefan-Boltzmann pari a $5.67 \cdot 10^{-8}$ W/m²K⁴ e l'emissività ε è considerata nell'intervallo $0.79 \div 0.91$ [1].

Poiché si sono linearizzati i coefficienti di scambio in funzione della temperatura è possibile calcolare un numero di Nusselt globale per sovrapposizione

$$Nu_s = Nu_{conv} + Nu_{rad} \quad (4.18)$$

Poiché i campi di validità delle correlazioni sono diversi e al fine di evitare discontinuità, se ne sovrappongono gli effetti tramite la seguente equazione [1]

$$Nu = \frac{Nu_p}{1 + \frac{d_t}{d_p}} + \frac{Nu_s}{1 + \frac{d_p}{d_t}} \quad (4.19)$$

nella quale si assume un valore di taglio d_t fra le due correlazioni pari a 300 μm .

Tutti i valori delle proprietà termodinamiche vengono stimati alla temperatura di film, definita come media aritmetica fra la temperatura del flusso indisturbato e quella della particella.

4.2.2 Pareti del reattore

In letteratura vengono riportati diversi modelli di trasmissione del calore tra letto fluido e pareti del reattore di cui una rassegna è riportata da Hannes [1]. Il modello implementato nel codice IEA-CFBC è quello dovuto a Wirth [45], che stima il contributo convettivo tramite la correlazione

$$Nu_{conv} = 2.85 \left(\frac{1 - \varepsilon_g}{1 - \varepsilon_{g,mf}} \right)^{0.5} + 3.28 \cdot 10^{-3} RePr \quad (4.20)$$

dove ε_g è la frazione di vuoto nel riser [m^3_{gas}/m^3_{tot}] e $\varepsilon_{g,mf}$ l'analogo in condizioni di minima fluidizzazione; il numero di Reynolds è riferito alla velocità del solido nell'annulus e al diametro della particella solida, mentre il numero di Nusselt è definito come nella (4.14) con il coefficiente di scambio globale α riferito allo scambio termico fra parete del reattore e corrente gas-solido. Il contributo radiativo è invece linearizzato nella forma già riportata nell'equazione (4.17) dove è semplicemente necessario sostituire la temperatura della parete a quella della particella; in tal modo è possibile calcolare un coefficiente di scambio complessivo nella forma

$$Nu = Nu_{conv} + Nu_{rad} \quad (4.21)$$

Il modello citato per lo scambio termico con le pareti è quindi di tipo empirico; tiene dunque conto della variazione dell'ambiente operativo nel caso di ossicombustione unicamente tramite la variazione delle proprietà termodinamiche contenute nei numeri adimensionali. L'ipotesi sembra ragionevole a patto di mantenersi nel campo di validità della correlazione sviluppata da Wirth [45]:

$$10 \leq Ar \leq 10^6$$
$$10^{-3} \leq \frac{1 - \varepsilon_g}{1 - \varepsilon_{g,mf}} \leq 0.1 \quad (4.22)$$

4.3 VALIDAZIONE DEL MODELLO TERMICO

Al fine di valutare se il modello termico della caldaia permette una descrizione accurata nel caso di ossicombustione, si confrontano i risultati ottenuti con diversi casi presenti in letteratura. Come anche riportato da Bolea [39], non sono disponibili i dati relativi a impianti commerciali che sono ancora oggetto di ricerca ed ottimizzazione. Si procede quindi al confronto con i risultati di altri modelli applicati alla stessa tecnologia, paragonando in particolare il calore utile estratto dalla caldaia e la sua ripartizione fra i vari scambiatori presenti, a pari condizioni. Le superfici di scambio considerate, di cui si riporta uno schema in Fig. 4.2, sono:

- pareti membranate che costituiscono la struttura della camera di combustione (*WW*, “*water walls*”); in genere sono utilizzate per la sezione di evaporazione dell’acqua, essendo direttamente esposte sia al flusso termico convettivo della camera che a quello radiativo generato dalla combustione;
- scambiatori immersi, cioè tubi inseriti trasversalmente all’interno della camera di combustione (*P*, “*panels*”); possono essere disposti diversamente all’interno del volume della caldaia a seconda dello scopo a cui sono destinati (evaporatori, surriscaldatori, ...). Non vengono posizionati nella parte bassa del letto fluido per evitare un’eccessiva erosione legata all’elevata quantità di solido trascinato dalla corrente gassosa, e lontani dal condotto di scarico dei fumi per non alterare eccessivamente la fluidodinamica e il ricircolo dei solidi;
- scambiatore esterno, posizionato nel ramo di ricircolo dei solidi a valle del ciclone (*EHE*, “*external heat exchanger*”); una valvola meccanica permette di regolare la proporzione fra la corrente solida direttamente reimpressa nel riser e quella raffreddata dallo scambiatore. E’ inoltre possibile modificare la quantità di calore estratto in modo da ottenere una temperatura di reimmissione che

permetta il controllo della temperatura interna del riser. Una descrizione più accurata dello scambiatore è riportata al paragrafo 4.5.

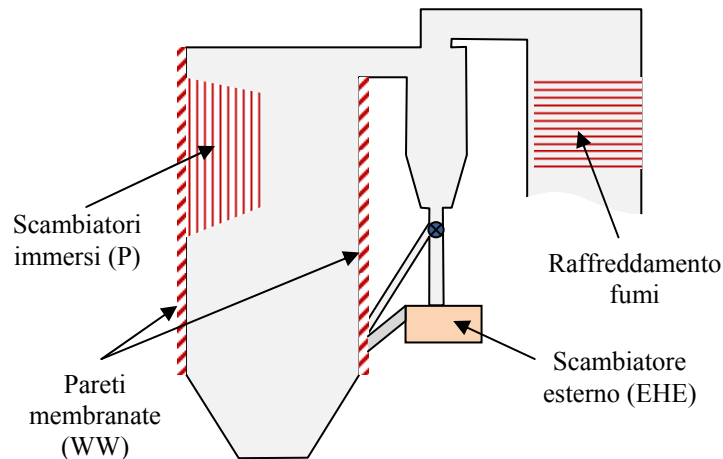


Fig. 4.2 - Schema degli scambiatori considerati per l'estrazione del calore dalla caldaia

Le caratteristiche di tali superfici di scambio non sono riportate nel dettaglio dagli autori, come anche il tipo di carbone utilizzato, le portate circolanti, le temperature operative e la caduta di pressione nel riser. Questi parametri infatti sono legati alle condizioni operative degli impianti reali e dunque non vengono resi pubblici. Si utilizzano quindi valori riportati in letteratura come riferimenti.

In particolare si assume una temperatura di reimmissione del solido imposta e riportata di caso in caso, analogamente a quanto ipotizzato da Bolea [39] al fine di mantenere confrontabili le simulazioni; i fumi inoltre vengono raffreddati fino alla temperatura di 300 °C, ipotizzando in tal modo di consentire il preriscaldamento della corrente ossidante con un'adeguata differenza di temperatura (20 °C).

Le caratteristiche dei carboni utilizzati per le simulazioni sono riportate in Appendice A, mentre i valori degli altri parametri vengono riportati caso per caso dove significativi.

Una prima serie di dati è riportata da Seddighi [36], il quale utilizza un modello studiato per caldaie a letto circolante validato su dati non pubblicati resi disponibili all'autore. La validazione è stata effettuata su una caldaia di taglia pari a 287 MW_{th} alimentata ad aria. Le simulazioni riportate studiano gli effetti sullo scambio termico di una variazione

della frazione di ossigeno nella corrente gassosa d'alimentazione mantenendo inalterate le geometrie della camera di combustione. Poiché, al fine di mantenere inalterato il regime di fluidizzazione, la velocità superficiale del gas non deve variare in modo significativo, la portata volumetrica di gas in ingresso è circa costante; in conseguenza a questa scelta, nota la frazione molare di ossigeno all'ingresso, dovrà essere variata la portata di combustibile e quindi la potenza termica estratta dal sistema. In Tabella 4.1 vengono riportate le caratteristiche geometriche principali della caldaia e il tipo di carbone utilizzato per le simulazioni.

Tabella 4.1 - Geometria caldaia e tipo di carbone (Seddighi [36], Bolea [39])

	Sezione riser	6 x 15 m	
	Altezza riser	47 m	
	Altezza immissione combustibile	5 m	
	Altezza ricircolo solido	5 m	
	Altezza aria primaria	0 m	
	Altezza aria secondaria	5 m	
	Numero cicloni	6	
	Carbone	Tipo	A
		LHV [MJ/kg]	25.17
		Umidità [% ar]	8.00
Ceneri [% dry]		15.38	
	Volatili [% dry]	24.95	

I casi considerati e i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4.2 e in Fig. 4.3. Ad esclusione del primo caso in cui la corrente di ossidante è aria, la miscela considerata è costituita da ossigeno nella frazione indicata e da anidride carbonica a complemento. In tutti i casi la velocità superficiale all'interno del riser viene mantenuta intorno ai 4 m/s; la potenza termica prodotta dalla caldaia varia quindi fra 257 MW_{th} (alimentazione ad aria) e 1120 MW_{th} (alimentazione al 99% ossigeno). Si considera una temperatura di reimmissione del solido pari a 600 °C. Inoltre poiché non espressamente indicata dagli autori, si verifica

l'effetto di una variazione della temperatura finale a cui vengono portati i fumi nella sezione convettiva della caldaia. Risulta una variazione dei risultati riportati in Tabella 4.2 dell'1 % circa a fronte di una variazione di 30 °C della temperatura. I risultati riportati ipotizzano di mantenere lo stesso limite al raffreddamento per tutti i casi.

Tabella 4.2 - Confronto dati di letteratura (Seddighi [36], Bolea [39]) con risultati del modello (CFBC)

%vol O ₂ ingresso	Gs			Calore scambiato [%]								
	[kg/m ² s]			WW+P			EHE			Fumi		
	Seddighi	Bolea	CFBC	Seddighi	Bolea	CFBC	Seddighi	Bolea	CFBC	Seddighi	Bolea	CFBC
aria	1.9	2.4	5.1	68.0	68.5	68.8				32.0	31.5	31.2
30.0	1.9	7.8	1.9	89.5	86.0	83.4				10.5	14.0	16.6
48.0	5.2	7.0	7.0	63.9	62.1	56.5	26.5	27.5	26.8	9.7	10.5	16.7
68.0	14.8	14.2	14.6	41.3	43.4	44.2	49.8	47.0	42.3	8.9	9.6	13.6
85.0	24.2	22.4	23.2	30.8	30.9	34.1	60.8	60.8	54.2	8.4	8.3	11.7
99.0	33.1		34.1	25.0		30.3	66.9		59.8	8.1		9.9

Il modello fornisce risultati analoghi a quelli assunti come riferimento per quanto riguarda la ripartizione del calore utile. Le assunzioni fatte nei modelli sono notevolmente diverse, soprattutto per la stima dello scambio termico; è inoltre presente una notevole incertezza riguardo i valori assunti per alcuni parametri (superfici di scambio, combustibile, ...). Nonostante ciò la concordanza dei risultati è buona. Il modello CFBC tende ad attribuire un ruolo più rilevante al raffreddamento dei fumi a valle del ciclone per il surriscaldamento del vapore, a scapito del calore estratto direttamente dalla camera di combustione e dallo scambiatore esterno.

Analogamente a quanto riportato per i modelli presi come riferimento, anche il codice in esame porta a concludere che un aumento della potenza termica conseguente all'aumento del tenore di ossigeno in ingresso, non può essere gestito unicamente tramite le superfici di

scambio interne alla caldaia. L'estensione complessiva di tali superfici risulta infatti limitato nel momento in cui si considera una geometria fissata; anche l'inserimento di scambiatori immersi infatti deve tenere conto della riduzione della sezione di passaggio che essi causano. Inoltre al fine di ottimizzare la combustione, lo scambio termico e la rimozione degli inquinanti, la temperatura interna del reattore non può essere eccessivamente elevata (in genere viene mantenuta intorno agli 850 °C [36]). Di conseguenza si verifica un notevole aumento del contributo dello scambiatore esterno al crescere della frazione di ossigeno in ingresso, come evidente in Fig. 4.3.

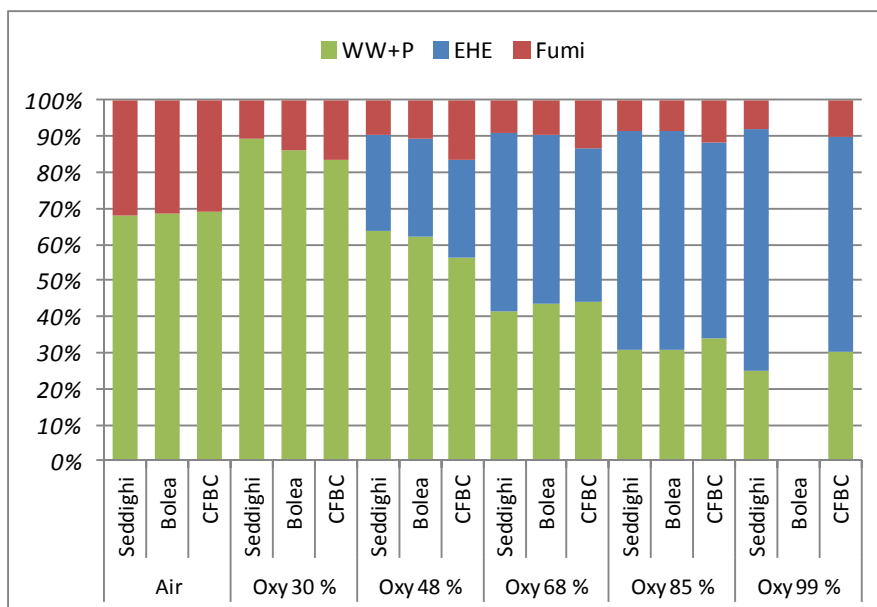


Fig. 4.3 - Confronto risultati di letteratura (Seddighi [36], Bolea [39]) con il modello in esame (CFBC)

L'ipotesi di una variazione dell'ossigeno fissato il dimensionamento risulta plausibile nel momento in cui si desiderasse una caldaia in grado di funzionare sia con un'alimentazione ad aria che ad ossigeno a seconda delle necessità di mercato oppure nello studio del comportamento all'avviamento che per motivi impiantistici può essere effettuato ad aria.

Un diverso approccio viene invece adottato da Nsakala [38] e Saastamoinen [37], i quali considerano invece diversi dimensionamenti della caldaia, ottimizzati in funzione della frazione di ossigeno in

ingresso. Il primo in particolare considera due impianti, uno ad aria e il secondo di pari taglia alimentato tramite un ASU (“air separation unit”); per concordanza con le simulazioni di Bolea si assume una potenza termica di 543 MW_{th} per il caso ad aria e 529 MW_{th} per il caso relativo ad un'alimentazione con una miscela di ossigeno e anidride carbonica. In Tabella 4.3 sono riportate le geometrie per i due casi e il tipo di carbone considerato per la simulazione.

Tabella 4.3 - Geometrie caldaia e tipo di carbone (Nsakala [38], Bolea [39])

		Corrente ossidante			
		Aria	70 % _{vol} O ₂		
		Sezione riser	7.68 x 16.9 m	4.27 x 8.93 m	
		Altezza riser	37.32 m	32.12 m	
		Altezza immissione combustibile	3 m	2 m	
		Altezza ricircolo solido	3 m	2 m	
		Altezza aria primaria	0 m	0 m	
		Altezza aria secondaria	6 m	2 m	
		Numero cicloni	2	2	
		Carbone	Tipo	Polish	
			LHV [MJ/kg]	28.60	
			Umidità [% ar]	2.90	
Ceneri [% dry]	16.59				
Volatili [% dry]	42.00				

Anche in questo caso la velocità superficiale all'interno della caldaia viene mantenuta costante, intorno a 5 m/s; a tale scopo viene ridotta la sezione del riser per mantenere la portata di gas e la potenza estratta costanti. Lo studio di questi casi è rilevante in quanto permette di valutare i vantaggi che si avrebbero a livello di ingombro dell'impianto, di superfici di scambio e quindi di riduzione del costo d'investimento a pari taglia a fronte di un incremento della concentrazione di ossigeno all'ingresso; una valutazione economica di

tale aspetto è riportata da Nsakala nel suo lavoro [38]. Le temperature di reimmissione del solido sono pari a 650 °C e 700 °C nell'ordine per i due casi proposti da Nsakala, mentre si assume un valore di 700 °C per entrambi i casi proposti da Saastamoinen.

Tabella 4.4 - Confronto dati di letteratura (Nsakala [38], Bolea [39]) con risultati del modello (CFBC)

% _{vol} O ₂ ingresso	Gs			Calore scambiato [%]								
	[kg/m ² s]			WW+P			EHE			Fumi		
	Nsakala	Bolea	CFBC	Nsakala	Bolea	CFBC	Nsakala	Bolea	CFBC	Nsakala	Bolea	CFBC
aria		7.6	13.7	48.9	49.2	48.7	20.3	23.2	19.2	30.8	27.7	32.1
70.0		35.0	57.8	18.9	23.2	28.0	68.5	63.1	53.8	12.6	13.7	18.2

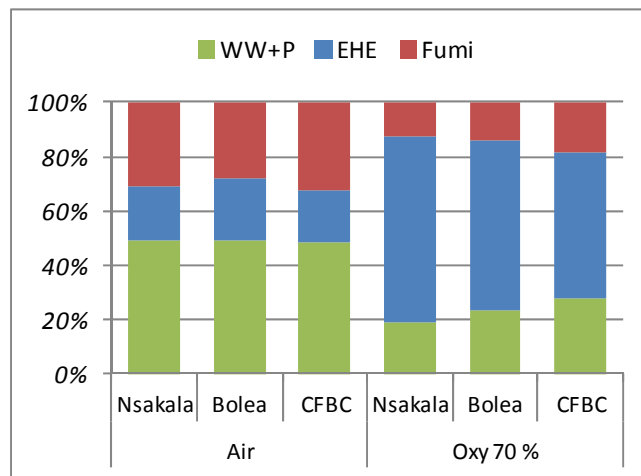


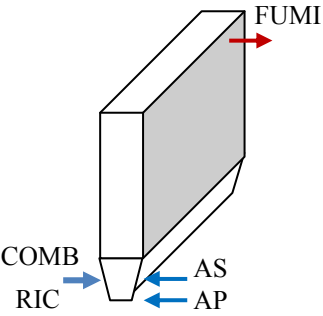
Fig. 4.4 - Confronto risultati di letteratura (Nsakala [38], Bolea [39]) con il modello in esame (CFBC)

In Tabella 4.4 e Fig. 4.4 sono confrontati i risultati ottenuti tramite il codice in esame con quelli riportati dagli autori citati per i rispettivi modelli. Anche in questo caso è evidente una buona concordanza tra i valori riportati; come già nel confronto precedente, il modello CFBC tende a stimare un contributo inferiore dello scambiatore esterno a vantaggio delle altre superfici di scambio. Tale contributo si conferma

però essere estremamente rilevante per elevate concentrazioni di ossigeno. A pari potenza però il modello CFBC prevede un ricircolo di solido più elevato; i valori ottenuti risultano comunque plausibili a confronto con quelli riportati in letteratura e la differenza è dovuta principalmente al diverso approccio con cui viene introdotta la concentrazione di solido nel calcolo dei coefficienti di scambio termico.

Tabella 4.5 - Geometrie caldaia e tipo di carbone (Saastamoinen [37], Bolea [39])

		Corrente ossidante	Aria	70 % _{vol} O ₂
		Sezione riser		
Altezza riser			40.8 m	45 m
Altezza immissione combustibile			4.5 m	4 m
Altezza ricircolo solido			0 m	3 m
Altezza aria primaria			0 m	0 m
Altezza aria secondaria			4.5 m	3 m
Numero cicloni			6	2
Carbone	Tipo	Polish		
	LHV [MJ/kg]	28.60		
	Umidità [% ar]	2.90		
	Ceneri [% dry]	16.59		
	Volatili [% dry]	42.00		



Del tutto analogo al precedente il caso presentato da Saastamoinen [37], il quale studia due caldaie di diversa sezione, alimentate rispettivamente ad aria e con una miscela di ossigeno e anidride carbonica. Se ne riportano le caratteristiche in Tabella 4.5.

I risultati a confronto sono riportati in Tabella 4.6 e Fig. 4.5, e le considerazioni fatte per il caso precedente restano valide. Anche qui si verifica che la quantità di solido circolante stimata dal modello è più elevata di quella prevista da Bolea [39].

Nel complesso quindi il modello in esame fornisce risultati analoghi a quelli di altri studi presenti in letteratura e compatibili con i dati a disposizione. Nel capitolo 6 verrà quindi utilizzato per valutare il design di caldaie per cicli supercritici.

Tabella 4.6 - Confronto dati di letteratura (Saastamoinen [37], Bolea [39]) con risultati del modello (CFBC)

% _{vol} O ₂ ingresso	Gs			Calore scambiato [%]								
	[kg/m ² s]			WW+P			EHE			Fumi		
	Saast.	Bolea	CFBC	Saast.	Bolea	CFBC	Saast.	Bolea	CFBC	Saast.	Bolea	CFBC
aria		8.0	9.5	39.8	39.4	40.5	23.1	25.7	23.5	37.1	34.9	36.0
60.0		19.0	23.2	47.4	47.5	48.1	35.4	31.8	33.5	17.2	20.7	18.4

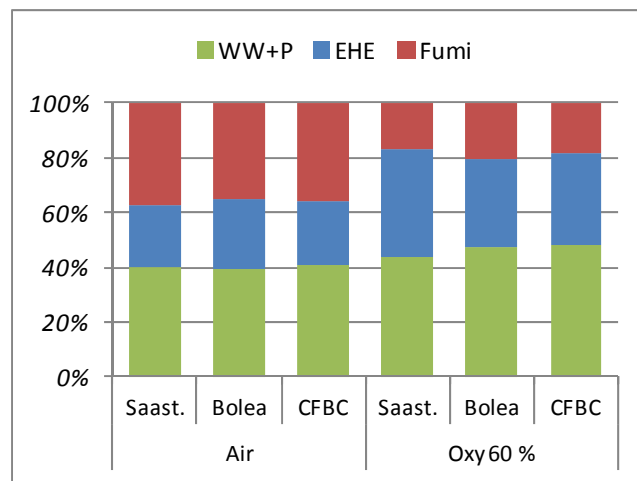


Fig. 4.5 - Confronto risultati di letteratura (Saastamoinen [37], Bolea [39]) con il modello in esame (CFBC)

Inoltre dai confronti sono emersi come aspetti critici la riduzione di sezione della caldaia a fronte dell'aumento della concentrazione di ossigeno in ingresso e, ancora più rilevante, la necessità di asportare calore all'esterno della camera di combustione tramite il solido ricircolato per contenere le superfici di scambio interne e le dimensioni complessive. Nel seguito dunque si approfondiranno questi aspetti.

4.4 RICIRCOLO DEI FUMI

Nelle caldaie a polverino per ossicombustione, si verifica la necessità di ricircolare parte dei fumi al fine di controllare la temperatura interna della caldaia. La diluizione dell'ossidante con l'anidride carbonica dei fumi permette infatti di far circolare nel combustore una forte quantità di gas inerte che assorbe il calore generato dalla combustione. Tipicamente viene ricircolata tra il 60 e l'80 % della portata dei fumi con temperature comprese fra 200 e 350 °C [42]. Nel caso di letti fluidi circolanti tale necessità è ridotta dalla possibilità di estrarre calore tramite i solidi che circolano all'esterno della camera di combustione; la loro reimmissione in caldaia a temperature contenute consente infatti di rimuovere una quantità consistente di calore e migliorare il controllo termico. La possibilità quindi di diluire in modo meno rilevante la portata di ossidante proveniente dall'ASU ("*air separation unit*") consente come indicato al paragrafo precedente di ridurre le portate volumetriche di gas e di conseguenza le sezioni della caldaia.

Per quanto riguarda le caldaie a polverino sono adottate diverse configurazioni che differiscono per il punto di prelievo della corrente ricircolata dalla linea di trattamento fumi. Una rassegna di possibili schemi d'impianto è riportata da Toftegaard [42]. E' comunque possibile ricondurre gli schemi a due tipologie principali: ricircolo caldo, in cui la corrente di fumi viene prelevata con la stessa composizione presente all'uscita della caldaia dopo un raffreddamento che non porta a condensazione l'umidità, e ricircolo freddo, dove il prelievo avviene a valle della condensazione di una parte dell'acqua presente. Scelte diverse influenzano la presenza di acqua nella caldaia e di conseguenza i fenomeni di combustione e scambio termico. Una particolare attenzione merita l'influenza sulla cattura dello zolfo. Nel caso di caldaie a polverino, infatti, il posizionamento del ricircolo a monte o a valle del componente adibito alla rimozione influenza la concentrazione di inquinante presente nel reattore e sono possibili problemi di corrosione. Nel caso di letti fluidi circolanti la questione non si pone poiché la rimozione dello zolfo avviene direttamente in caldaia e la concentrazione di SO₂ nei fumi è notevolmente inferiore; tuttavia la scelta del tipo di ricircolo ha anche in questo caso influenza poiché, come indicato al

capitolo 5, la concentrazione di acqua ha effetto sulla capacità di rimozione dello zolfo in caldaia.

Si integra quindi nel modello CFBC una stima della composizione in ingresso della corrente ossidante, nota la composizione del carbone utilizzato e l'eccesso di ossigeno che si accetta nei fumi, essendo quest'ultimo una perdita visti i costi energetici e economici della sua separazione dall'aria. Gli schemi considerati in forma semplificata sono riportati in Fig. 4.6.

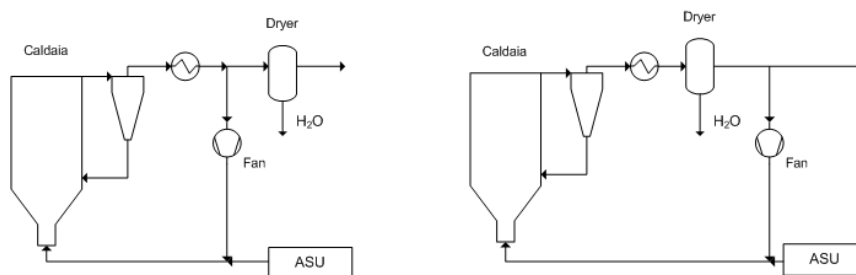


Fig. 4.6 - Posizionamento ricircolo caldo (sinistra) e freddo (destra)

E' dunque possibile impostare i bilanci di massa delle specie presenti, nell'ipotesi di considerare la combustione completa del carbonio e dell'idrogeno presenti nel carbone. Si impone la concentrazione di ossigeno nei fumi in uscita, la portata di carbone entrante e la frazione di ossigeno della corrente ossidante in ingresso alla caldaia. Nel caso di ricircolo freddo è imposta anche la temperatura in uscita dal *dryer*, poiché si ipotizza che la corrente gassosa sia in condizioni di saturazione per quanto riguarda la presenza di acqua; nota la pressione totale e la pressione di saturazione a tale temperatura, risulta definita la frazione molare di acqua.

Si studia quindi l'effetto della variazione del tenore di ossigeno in ingresso, fissata la frazione di ossigeno al 4 % all'uscita della caldaia. La corrente proveniente dall'ASU si assume avere composizione pari a 95 % O₂, 3 % Ar e 2 % N₂ e il carbone utilizzato è il tipo A, le cui caratteristiche sono riportate in Appendice A. Nel caso di ricircolo freddo si assume una pressione totale nel *dryer* pari al 97% di quella in caldaia per considerare le perdite di carico e una temperatura di 35 °C a cui vengono raffreddati i fumi.

Si riporta a titolo esemplificativo in Fig. 4.7 una stima della riduzione della sezione del riser. Il calcolo è effettuato tramite un bilancio di massa tra le correnti in ingresso e uscita dalla camera di combustione, considerando la combustione completa del carbone; la riduzione di sezione in termini relativi non risente delle condizioni specifiche di temperatura e velocità superficiale, nell'ipotesi che esse vengano mantenute invariate fra il caso di alimentazione ad aria presa come riferimento e i casi a diverso tenore di ossigeno. Non si rileva una sostanziale variazione fra il caso di ricircolo caldo e di ricircolo freddo.

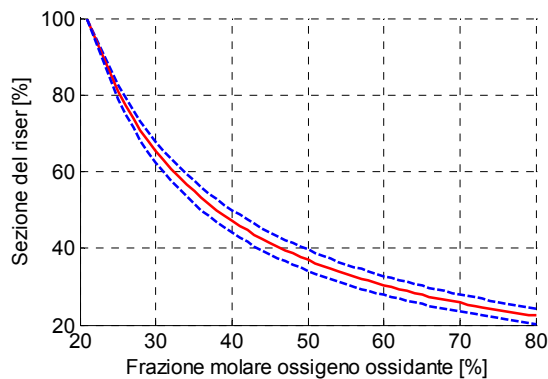


Fig. 4.7 - Sezione del riser rispetto al caso di alimentazione ad aria, ottenuta al variare della frazione molare di ossigeno in ingresso. O₂ nei fumi tra 2 e 6 % (blu), riferimento al 4% (rosso), ricircolo caldo

A pari condizioni si valuta anche la concentrazione di acqua presente nella corrente ossidante e nei fumi in uscita dalla camera di combustione, riportate in Fig. 4.8.

Gli andamenti in figura sono giustificati dalla variazione contemporanea delle portate assolute circolanti nel reattore. Si riporta la frazione molare, pur essendo riferita a quantità totali diverse, poiché essa influenza i processi chimici che avvengono nel reattore. Una variazione della frazione di ossigeno nei fumi tra 2 e 6 % non varia significativamente i valori ottenuti; si riportano dunque per chiarezza solo le curve con % O₂ nei fumi pari a 4. L'intervallo in cui varia la frazione di acqua è infatti compreso fra 1 e 25 %, estremamente rilevante per il meccanismo di cattura basato sulla reazione di solfatazione diretta. I valori a disposizione su cui si è effettuata la taratura del modello al paragrafo 5.2 coprono un intervallo molto più contenuto; è dunque

necessario reperire per via sperimentale valori su un campo più ampio. Nel seguito si farà uso dei parametri ottenuti per una quantità di acqua al 10%; tale scelta risulta conservativa in quanto l'efficienza di rimozione tende a crescere in presenza di acqua, ma non si hanno conferme per dell'effettiva efficacia anche per quantità elevate, al di fuori del campo investigato in precedenza.

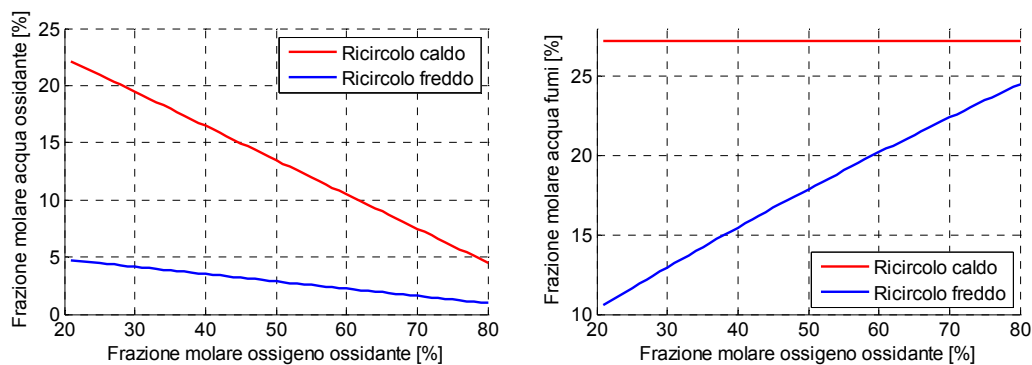


Fig. 4.8 - Concentrazione di acqua nella corrente di ossidante e nei fumi all'uscita della camera di combustione (O_2 nei fumi al 4%)

I valori calcolati risultano indipendenti dalle dimensioni assolute della caldaia e dalla portata di carbone, poiché valutati con un eccesso di ossigeno fissato.

4.5 SCAMBIATORE ESTERNO

Considerando i risultati studiati al paragrafo 4.3, il peso del calore asportato tramite lo scambiatore esterno sul totale della potenza termica della caldaia può raggiungere il 60 %. Si ritiene dunque opportuno studiare un possibile dimensionamento di questo componente nei casi precedentemente valutati; si potrebbe infatti ottenere uno scambiatore di dimensioni eccessive, oppure un numero troppo elevato di unità a fronte delle dimensioni della caldaia stessa.

Le tipologie di scambiatori citate dagli autori e riportate in Bolea [39] sono costituite da tubi immersi in un letto fluido bollente (Seddighi [36], Saastamoinen [37]) oppure in un letto mobile (Nsakala [38]). Delle due possibilità il letto fluido è lo standard attuale, poiché consente coefficienti di scambio maggiori e dunque un contenimento delle

dimensioni; si ricorre al letto mobile nel caso in cui le elevate potenze da asportare implicassero delle portate di gas per la fluidizzazione del letto eccessive. Si prende dunque in considerazione per il dimensionamento la prima possibilità, che corrisponde a quella adottata da Foster Wheeler per la tecnologia INTREX™ attualmente utilizzata negli impianti di più grande taglia realizzati [46]. La sezione di una delle configurazioni è riportata in Fig. 4.9.

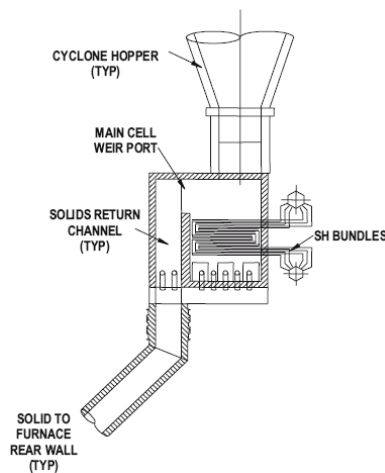


Fig. 4.9 - Sezione dello scambiatore INTREX™ (Foster Wheeler) [46]

Il solido in ingresso allo scambiatore si trova alla stessa temperatura presente nella zona alta della caldaia; risulta dunque possibile utilizzare il componente sia come evaporatore aggiuntivo, sia come surriscaldatore o risurriscaldatore del vapore. I coefficienti di scambio esterni sui tubi che si possono ottenere sono piuttosto elevati (anche $500\div 600 \text{ W/m}^2\text{K}$ [46]) con evidenti vantaggi sulle dimensioni dello scambiatore.

Problemi fondamentali da considerare a livello di design sono legati all'erosione dei tubi causata dal moto dei solidi a contatto con le pareti dei tubi immersi, che possono essere contenuti tramite una velocità di fluidizzazione ridotta. La scelta di una velocità bassa non costituisce un problema per la fluidizzazione del letto in quanto il solido presente nel ramo di ricircolo è in genere di diametro contenuto, poiché di fatto si tratta della frazione trascinata nel riser, e quindi facilmente fluidizzabile.

Poiché uno degli scopi fondamentali del componente è il controllo della temperatura in caldaia, la quantità di calore da asportare può variare con le condizioni operative. Una possibilità di regolazione è costituita da una valvola che reimmetta in caldaia parte del solido senza che attraversi lo scambiatore; vista la criticità in termini di temperatura e flusso di solido da trattare, si sono studiate diverse soluzioni per questo componente. Una seconda possibilità di regolazione è invece legata alla variazione della velocità di fluidizzazione del letto bollente che, alterando i coefficienti di scambio termico esterni dei tubi e la fluidodinamica complessiva, modifica la quantità di calore scambiato.

Nel seguito si utilizza un modello per la descrizione del letto fluido bollente e per lo scambio termico al fine di determinare le superfici di scambio necessarie a smaltire il calore richiesto. Sotto determinate ipotesi sulle dimensioni dei tubi utilizzati e su quelle massime consentite dall'accoppiamento alla caldaia, si ottiene una stima dello spazio occupato dal componente.

4.5.1 Modello per lo scambiatore esterno

Per lo studio dello scambiatore esterno si considera lo schema riportato in Fig. 4.10.

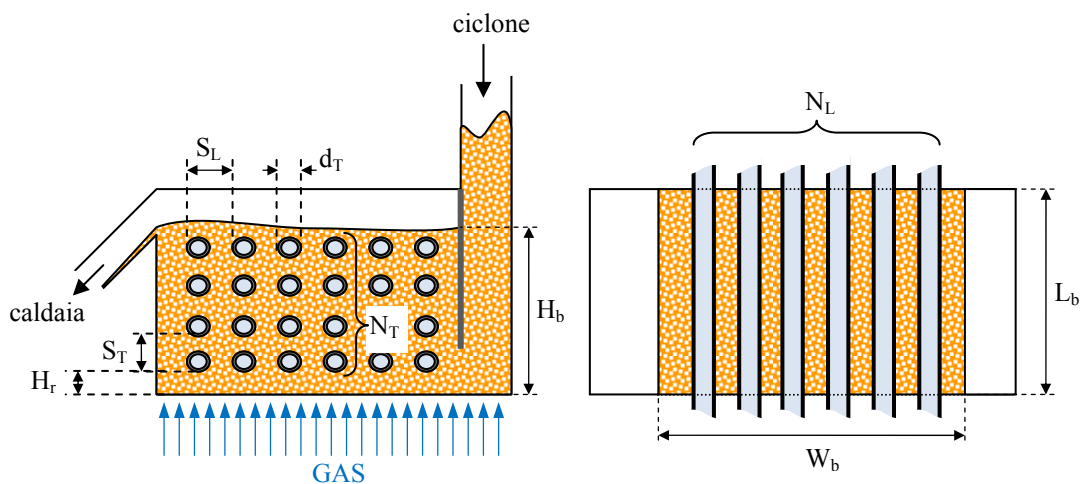


Fig. 4.10 - Schema dello scambiatore esterno e parametri per il dimensionamento (sezione trasversale e pianta)

Si procede al dimensionamento unicamente della sezione contenente i tubi immersi, nell'ipotesi che il condotto di alimentazione, a sua volta costituito da un letto fluido bollente, e quello di scarico siano dimensionati in modo opportuno da mantenere le condizioni operative ottimali.

Il modello dello scambiatore può essere concettualmente diviso in due parti. La prima riguardante la modellazione del letto bollente che deve essere in grado di smaltire la portata di solido proveniente dal ciclone e che definisce l'altezza del letto. Un secondo modello poi definisce lo scambio termico interno ai tubi, il quale a temperature di progetto fissate determina la superficie di scambio necessaria. L'unione dei due aspetti determina poi le dimensioni del sistema nel suo complesso.

Per quanto riguarda il letto fluido bollente si utilizzano i modelli forniti da Basu [47] e Hannes [1] per la loro descrizione. La forza di trascinamento del gas sulle particelle deve equilibrare il peso del letto, al netto delle forze di galleggiamento, per cui si ha [47]

$$\Delta p = H_b(1 - \varepsilon_g)(\rho_p - \rho_g)g \quad (4.23)$$

dove Δp è la caduta di pressione del gas misurata a cavallo del letto [Pa], H_b l'altezza del letto stesso [m], ε_g la frazione volumetrica complessiva di gas [m^3/m^3], ρ_p e ρ_g rispettivamente le densità del solido e del gas [kg/m^3] e g l'accelerazione di gravità. Imposta quindi una caduta di pressione e stimato il grado di vuoto ε_g è possibile derivarne l'altezza del letto.

Il grado di vuoto deve tenere contemporaneamente conto della fase dispersa di solido nel gas (*emulsione*) e delle bolle che per ipotesi non contengono solido. L'emulsione presenta caratteristiche molto simili in termini di velocità del gas e di frazione di vuoto a quelle di minima fluidizzazione. Si ipotizza dunque che la velocità del gas nell'emulsione sia pari a quella in tali condizioni, la quale può essere ricavata da una correlazione nella forma

$$Re_{mf} = \frac{u_{mf}\rho_g d_p}{\mu_g} = \sqrt{C_1^2 + C_2 Ar} - C_1 \quad (4.24)$$

riportata sia da Hannes [1] che da Basu [47] dove i valori delle due costanti empiriche C_1 e C_2 possono essere assunti pari rispettivamente a 27.2 e 0.0408 (Grace [48]). ρ_g e μ_g sono rispettivamente la densità e la viscosità del gas, mentre d_p è il diametro delle particelle. Il numero di Archimede Ar è definito come

$$Ar = \frac{gd_p^3(\rho_p - \rho_g)\rho_g}{\mu_g^2} \quad (4.25)$$

A tale velocità di minima fluidizzazione corrisponde una frazione di vuoto calcolabile come riportato da Hannes [1]

$$\varepsilon_{mf} = 0.586 \Phi^{-0.72} Ar^{-0.029} \left(\frac{\rho_g}{\rho_p} \right)^{0.021} \quad (4.26)$$

dove Φ è la sfericità della particella.

Per quanto riguarda la fase bolle, si riporta una correlazione dovuta a Johnson e utilizzata da Hannes [1] per la stima della frazione volumetrica di bolle presenti nel letto

$$\delta_b = \left[1 + \frac{1.3}{f} (u_0 - u_{mf})^{-0.8} \right]^{-1} \quad (4.27)$$

$$f = 0.24 (1.1 + 2.9 e^{-330 d_p}) [0.15 + (u_0 - u_{mf})]^{0.33} \quad (4.28)$$

dove si utilizza la notazione precedente e u_0 è la velocità superficiale del gas [m/s]. La frazione totale di vuoto nel letto risulta allora essere pari a

$$\varepsilon_g = 1 - (1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta_b) \quad (4.29)$$

che inserita nell'equazione (4.23) permette di calcolare l'altezza del letto.

Si verifica inoltre che la velocità superficiale del gas rientri nella fascia tale per cui il regime di fluidizzazione è di tipo bollente; deve infatti risultare superiore al massimo fra la velocità di minima fluidizzazione (equazione (4.24)) e la velocità di minima bolla stimabile [47] come

$$u_{mb} = 2.07 e^{0.716 F} \frac{\rho_g^{0.06}}{\mu_g^{0.347}} \quad (4.30)$$

dove F è la frazione di solido di diametro inferiore a $45 \mu\text{m}$. Come limite superiore invece si può stimare una velocità alla quale si ha la transizione a regime di letto fluido turbolento; Basu [47] ne riporta una stima nella forma proposta da Grace [48]

$$u_{tr} = 3 \sqrt{\rho_p d_p} - 0.17 \quad (4.31)$$

Per quanto riguarda il modello di scambio termico, si lavora nell'ipotesi che il rimescolamento nel letto bollente sia sufficiente a mantenere una temperatura approssimabile come costante nel letto bollente; per la verifica di tale ipotesi si controlla che la velocità trasversale del solido lungo lo scambiatore sia sensibilmente inferiore a quella del gas che lo trascina verticalmente. Tale scelta risulta conservativa, poiché un calcolo più rigoroso porterebbe ad una configurazione di tipo controcorrente e a differenze di temperatura maggiori.

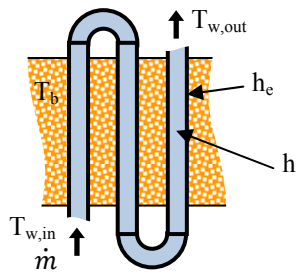


Fig. 4.11 - Schema di un circuito

Considerando un singolo circuito, cioè una serie di passaggi del singolo tubo nello scambiatore che portano l'acqua del ciclo dalla temperatura di ingresso a quella di uscita desiderata come illustrato in Fig. 4.11, è possibile esprimere quindi il calore scambiato come

$$\dot{Q}_{cir} = \dot{m}(h_{w,out} - h_{w,in}) \quad (4.32)$$

dove \dot{m} è la portata massica di acqua o vapore riscaldata $[\text{kg/s}]$ e h_w le entalpie in ingresso e uscita dal circuito alle condizioni di pressione e temperatura corrispondenti, stimate tramite la libreria IF97 del software

FluidProp [49]. Tale calore deve anche eguagliare quello imposto dallo scambio termico ed esprimibile come

$$\dot{Q}_{cir} = UL_{cir}\pi d_T \Delta T_{ml} \quad (4.33)$$

dove U è un coefficiente di scambio globale [W/m^2K], L_{cir} è la lunghezza del circuito [m], d_T il diametro del singolo tubo e ΔT_{ml} una differenza di temperatura media logaritmica definita come

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_b - T_{w,in}) - (T_b - T_{w,out})}{\ln \frac{T_b - T_{w,in}}{T_b - T_{w,out}}} \quad (4.34)$$

dove T_b è la temperatura del letto fluido bollente supposta uniforme, $T_{w,in}$ e $T_{w,out}$ rispettivamente la temperatura dell'acqua in ingresso e in uscita. Il coefficiente di scambio globale U è definito come

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_i} \quad (4.35)$$

nell'ipotesi di trascurare lo spessore del tubo e dunque la conduzione, oltre a eventuali fenomeni di sporcamento; i coefficienti h_e e h_i sono i coefficienti di scambio convettivo all'esterno e all'interno del tubo [W/m^2K]. Per quanto riguarda il primo, il valore viene assunto a partire dai dati sperimentali forniti da Wang [50] in funzione della velocità superficiale del gas; il secondo viene invece calcolato con le correlazioni per lo scambio all'interno di tubi di sezione circolare fornite da Incropera [41]. In particolare si utilizza la seguente forma della correlazione di Dittus-Boelter

$$Nu = \frac{h_i d_T}{\lambda_w} = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4} \quad (4.36)$$

valida per flussi che si riscaldano internamente a tubi di diametro d_T , con Re , riferito al diametro idraulico, maggiore di 10000 e Pr compreso tra 0.6 e 160. Il termine λ_w corrisponde alla conduttività termica dell'acqua nelle condizioni considerate [W/mK].

Poiché è possibile ottenere lo stesso scambio termico con diverse combinazioni del numero di circuiti e della loro lunghezza, risulta necessario fissare un parametro per rendere il problema determinato. In

particolare si assume una velocità massima all'interno dei tubi per la fase vapore surriscaldato, al fine di contenere le perdite di carico; nota la sezione del tubo e la densità del fluido si ottiene quindi la massima portata massica smaltibile da un circuito la quale a sua volta, tramite l'equazione (4.32), fissa il massimo calore scambiabile dal singolo circuito.

Vista la notevole variazione delle proprietà tra ingresso e uscita, il calcolo viene effettuato discretizzando il calore scambiato in un opportuno numero di intervalli e applicando il modello precedentemente descritto a ciascuno. La lunghezza totale del circuito sarà quella corrispondente alla somma dei singoli tratti. Nota la superficie di scambio necessaria, da cui il numero di passaggi per ogni circuito nel letto e il numero di circuiti in parallelo, fissate le distanze fra i tubi S_L e S_T (vedi Fig. 4.10) si ottengono le dimensioni complessive dello scambiatore.

Per ogni tratto si calcola la pressione effettiva; si verifica infatti una diminuzione causata dalle perdite di carico stimate come

$$\Delta p = f \rho \frac{u^2}{2} \frac{L}{D} \quad (4.37)$$

dove ρ [kg/m^3] è la densità del fluido, u [m/s] la sua velocità nel tratto di condotto di lunghezza L [m] e diametro idraulico D [m]. Il coefficiente di attrito f per numeri di Re superiori a 20000 può essere stimato con la relazione

$$f = 0.184 Re^{-0.2} \quad (4.38)$$

con il numero di Reynolds riferito al diametro idraulico. Poiché il valore di pressione nominale è riferito all'ingresso in turbina, si assume imposta la pressione all'uscita dello scambiatore.

4.5.2 Dimensionamento dello scambiatore esterno

Si procede dunque all'applicazione del modello precedentemente descritto ai casi esaminati al paragrafo 4.3. Le potenze termiche e le portate di solido che devono essere trattate dallo scambiatore sono riportate in Tabella 4.7.

Le ipotesi adottate per i parametri presenti nel modello sono le seguenti:

- d_T pari a 20 mm, con interassi fra i tubi S_L e S_T pari a 40 mm e una distanza H_r del primo rango di tubi dalla grata di distribuzione del gas pari a 0.6 m (con riferimento alle quote in Fig. 4.10)
- temperatura media del letto pari a 620 °C
- vapore surriscaldato a 600 °C e 250 bar (ciclo USC); ingresso dell'acqua a 300 °C nel caso di evaporatore, mentre nel caso di risurriscaldatore riscaldo vapore a partire da 400 °C
- velocità massima del vapore nei tubi pari a 20 m/s
- particelle solide nel letto di diametro pari a 200 μm e densità pari a 2500 kg/m^3
- velocità superficiale del gas pari a 0.5 m/s, con un Δp nel letto tra 2 e 4 volte la caduta di pressione nel riser (20 ÷ 40 kPa); nel seguito si assumerà il valore medio pari a 30 kPa

Tabella 4.7 - Casi per cui si effettua il dimensionamento dello scambiatore esterno (% riferita al calore utile totale scambiato)

CASO	Ossigeno	Potenza termica EHE		Portata solido ricircolo	Sezione del riser	Numero di cicloni
	[%vol]	[MW]	[%]	[kg/s]	[m x m]	[-]
<i>Seddighi 1</i>	48	118	26.8	633.6	6.0 x 15.0	6
<i>Seddighi 2</i>	68	290	42.3	1313.1		
<i>Seddighi 3</i>	85	532	54.2	2087.1		
<i>Seddighi 4</i>	99	707	59.8	3070.8		
<i>Nsakala 1</i>	aria	104	19.2	1776.9	7.68 x 16.90	2
<i>Nsakala 2</i>	70	284	53.8	2203.6	4.27 x 8.93	2
<i>Saast. 1</i>	aria	145	23.5	1526.6	9.4 x 20.3	6
<i>Saast. 2</i>	60	212	33.5	1258.8	5.3 x 12.5	2

I valori adottati per la dimensione e disposizione dei tubi oltre che per le caratteristiche delle particelle sono quelli per cui sono disponibili i dati sperimentali di Wang [50] per il coefficiente di scambio esterno dei tubi h_e . Il valore di quest'ultimo risulta pari a circa 350 $\text{W/m}^2\text{K}$ in media; il

valore è inferiore a quello dichiarato per gli scambiatori commerciali INTREX™, ma risultando conservativo si ritiene accettabile. La velocità superficiale è quella consigliata da Günther [51] per scambiatori esterni a letto fluido bollente al fine di limitare l'erosione delle strutture immerse; lo stesso autore riporta i valori plausibili per la caduta di pressione, il cui valore viene fissato per ottenere un'altezza accettabile del letto bollente (2 ÷ 3 m circa). Vi è infatti un legame di proporzionalità diretta tra altezza del letto e caduta di pressione (equazione (4.23)); si verifica inoltre a posteriori l'influenza di queste scelte sui consumi di compressione del mezzo fluidizzante.

Si ipotizza inoltre di inserire un numero di scambiatori pari al numero di separatori di solido (cicloni) posti sulla corrente gassosa; ciò consente, oltre ad ottenere dei componenti modulari, di escludere delle sezioni di scambio nel caso di funzionamento ai carichi parziali.

Il profilo delle temperature ottenuto nello scambiatore è riportato in funzione del calore scambiato in Fig. 4.12 per uno dei casi considerati. Come evidente la configurazione ipotizzata prevede ΔT elevati che riducono la superficie complessiva di scambio a potenza fissata, ma non sono ottimali a livello di irreversibilità di scambio termico.

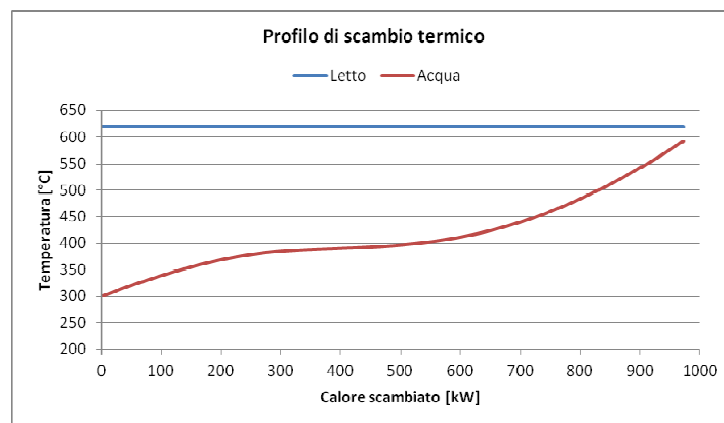


Fig. 4.12 - Profilo di scambio termico (EVA+SH, singolo circuito, caso Saast. 1)

I risultati ottenuti in termini di dimensioni del singolo scambiatore sono riportati in Tabella 4.8. Le quote fanno riferimento a quelle riportate in Fig. 4.10; vengono inoltre riportati in termini percentuali il rapporto fra la superficie del singolo scambiatore e la sezione del riser, oltre alla portata relativa di fumi necessaria ad alimentare il letto bollente.

L'altezza del letto bollente è direttamente proporzionale alla caduta di pressione imposta, mentre si assume un valore massimo di 5 m per la larghezza dello scambiatore al fine di contenere la campata libera dei tubi immersi. Nel caso si utilizzi lo scambiatore esterno per surriscaldamento o risurriscaldamento, a causa della minor quantità di calore estraibile dal singolo circuito (ΔT inferiori e assenza del calore di evaporazione) si ottengono dimensioni maggiori, ma con andamenti analoghi. I risultati sono riportati in Tabella 4.9.

Tabella 4.8 - Dimensionamento di un singolo scambiatore per i casi considerati (EVA+SH, S_{sc} e S_{ris} sezione in pianta dello scambiatore e del riser, G_{gas} portata necessaria ad alimentare lo scambiatore)

CASO	Hb	Lb	Wb	Ssc/Sris	Ggas/Gfumi
	[m]	[m]	[m]	[-]	[-]
Seddighi 1	3.13	4.94	1.90	10.43 %	1.32%
Seddighi 2	3.13	4.94	4.60	25.25%	3.40%
Seddighi 3	3.13	4.94	8.20	45.01%	6.01%
Seddighi 4	3.13	4.94	10.90	59.83%	6.78%
Nsakala 1	3.13	4.94	4.84	18.42%	1.93%
Nsakala 2	3.13	4.94	13.06	169.20%	8.47%
Saast. 1	3.13	4.94	2.38	6.16%	0.48%
Saast. 2	3.13	4.94	9.82	73.22%	6.80%

Come riportato precedentemente (Tabella 4.7) a valori crescenti del tenore di ossigeno nella corrente ossidante corrispondono potenze termiche da asportare superiori; poiché il numero di scambiatori varia in modo contenuto, questo andamento si ripercuote sulle dimensioni del singolo scambiatore. Per i primi quattro casi (*Seddighi*) si rileva un aumento praticamente lineare della superficie occupata al crescere del tenore di ossigeno.

Per quanto riguarda gli altri casi, lo scambiatore necessario per l'alimentazione ad aria risulta di parecchie volte più piccolo rispetto a quello dei casi ad ossicombustione; va però valutato che nel caso *Saastamoinen 2* viene contemporaneamente ridotto il numero di scambiatori. La ridotta portata volumetrica di fumi causata dall'aumento

del tenore di ossigeno in ingresso permette infatti di ridurre il numero di cicloni mantenendo un'efficienza inalterata.

Tabella 4.9 - Dimensionamento di un singolo scambiatore per i casi considerati (SH, S_{sc} e S_{ris} sezione in pianta dello scambiatore e del riser, G_{gas} portata necessaria ad alimentare lo scambiatore)

CASO	Hb	Lb	Wb	Ssc/Sris	Ggas/Gfumi
	[m]	[m]	[m]	[-]	[-]
Seddighi 1	3.13	4.89	3.46	18.80%	2.39%
Seddighi 2	3.13	4.89	8.38	45.53%	6.13%
Seddighi 3	3.13	4.89	15.34	83.35%	11.13%
Seddighi 4	3.13	4.89	20.32	110.41%	12.51%
Nsakala 1	3.13	4.89	9.04	34.06%	3.56%
Nsakala 2	3.13	4.89	24.46	313.68%	15.71%
Saast. 1	3.13	4.89	4.24	10.87%	0.85%
Saast. 2	3.13	4.89	18.28	134.93%	12.53%

Le dimensioni assolute non sono però molto significative; esse risultano infatti realizzabili in termini pratici, per quanto siano presenti delle problematiche non indifferenti. Ad esempio sarebbe necessario studiare nel dettaglio l'effettivo moto dei flussi gassosi per determinare la loro eventuale immissione nel riser oppure l'estrazione tramite appositi condotti, il posizionamento degli ugelli di alimentazione e l'eventuale divisione in diverse sezioni del letto. Più rilevante invece per giudicare l'impatto sull'impianto nel complesso e la realizzabilità di alcune scelte, è il confronto dello spazio complessivamente occupato in pianta dagli scambiatori rispetto al riser e la frazione complessiva di fumi necessaria ad alimentarli.

Il confronto tra le impronte degli scambiatori e quelle del riser è riportato in Fig. 4.13 e in Fig. 4.14.

Una prima osservazione conferma l'idea intuitiva dell'aumento del peso dello scambiatore esterno corrispondente all'aumento del calore che esso deve asportare; sia nel caso di una sezione del riser costante (*Seddighi*), sia nel caso di una sezione variabile (*Nsakala* e *Saastamoinen*) si

verifica infatti un notevole aumento del rapporto fra l'area degli scambiatori e quella del riser. Se si considera però lo spazio occupato nel complesso, come riportato in Fig. 4.15, il comportamento non è uniforme per i diversi casi. Infatti una sezione del riser costante corrisponde ad un aumento della superficie totale, al quale però è associato anche un notevole aumento della taglia termica dell'impianto.

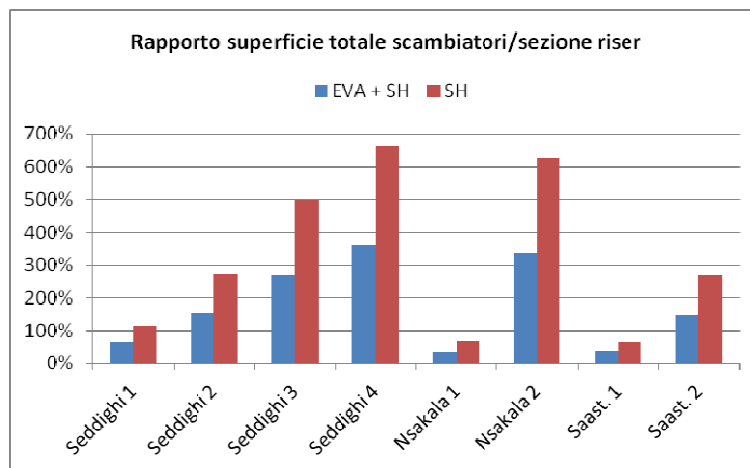


Fig. 4.13 - Rapporto fra la superficie complessivamente occupata dagli scambiatori e quella occupata in pianta dal riser

Nei casi invece in cui si mantenga inalterata la potenza e si aumenti il tenore di ossigeno al fine di ridurre la sezione del riser, tale vantaggio viene di fatto compensato dall'aumento delle superfici di scambio esterne.

Solo il caso presentato da Saastamoinen presenta una rilevante riduzione dello spazio occupato nel passaggio a ossicombustione.

La valutazione economica relativa al minor costo delle superfici di scambio deve quindi essere effettuata in termini globali, comprendendo anche i costi dello scambio esterno; in questi termini il vantaggio degli elevati tenori di ossigeno può risultare molto contenuto.

Come già accennato inoltre si possono presentare problematiche di tipo tecnico nel caso di scambiatori esterni molto estesi; dalle rappresentazioni in pianta in Fig. 4.14 si può notare infatti come in tali casi il solido debba percorrere delle distanze rilevanti per attraversare lo scambiatore.

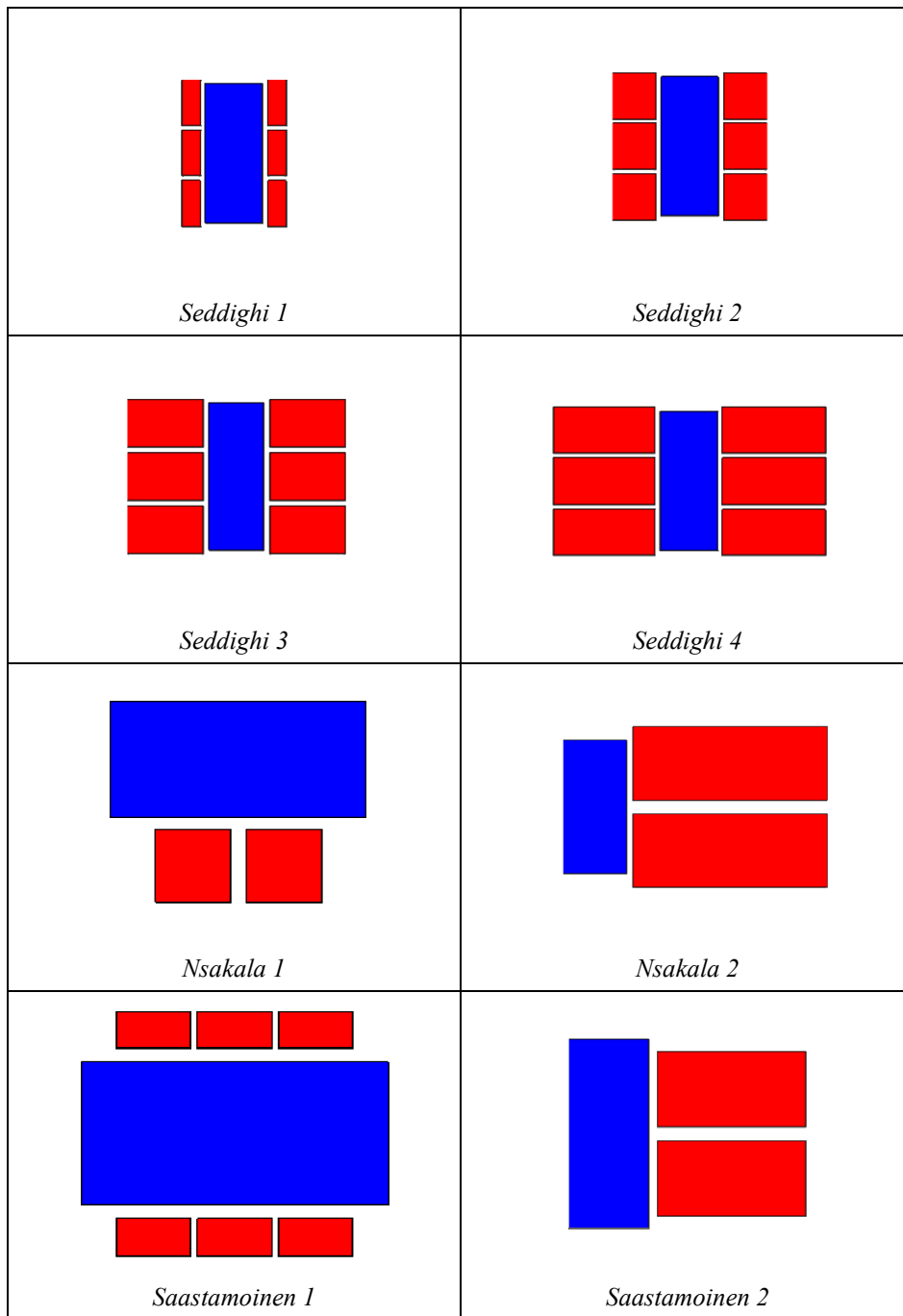


Fig. 4.14 - Disposizione e dimensioni in pianta del riser (blu) e degli scambiatori esterni in modalità EVA+SH (rosso)

Risulta quindi necessario studiare attentamente la configurazione interna del letto bollente per garantire condizioni uniformi ed evitare

percorsi preferenziali del solido che possono portare a differenze di temperatura locali dannose per i tubi. Inoltre è necessario garantire la corretta alimentazione del solido separato dal ciclone, evitando dispersioni termiche nel condotto e nella "return leg" che risulterebbero di lunghezza notevole (diversi metri).

Per quanto riguarda il gas si rende necessario studiare attentamente la fluidodinamica interna al fine di evitare risalite verso il ciclone dannose per l'efficienza di quest'ultimo.

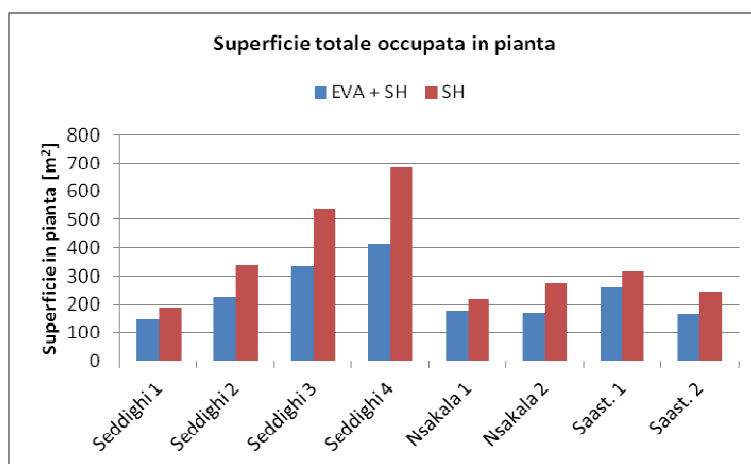


Fig. 4.15 - Superficie totale occupata in pianta dai componenti della caldaia

Considerazioni del tutto analoghe si possono effettuare per il caso di scambiatori dedicati alla sezione di surriscaldamento, rese ancora più rilevanti dall'ulteriore aumento della superficie di scambio necessaria.

La frazione di fumi da ricircolare per gli scambiatori considerati è riportata in Fig. 4.16. Le ridotte portate necessarie nei casi di alimentazione ad aria (*Nsakala 1* e *Saastamoinen 1*) aumentano in modo rilevante nel passaggio ad ossigeno, a causa della notevole sezione da fluidizzare. Nella maggior parte dei casi la frazione ricircolata resta al di sotto del campo (60 ÷ 80 %) tipico dell'ossicombustione in caldaie a polverino [42]; se la taglia dell'impianto diventa molto grande (*Seddighi 3* e *Seddighi 4*) con elevati tenori di ossigeno, la quantità di gas richiesta può diventare eccessiva. In tal caso si può pensare di ridurre la sezione da fluidizzare, a spese di una maggiore altezza del letto bollente e di una maggiore potenza di compressione necessariamente richiesta. Se non fosse applicabile nemmeno questa soluzione si può adottare una

configurazione di scambio diversa (ad esempio un letto mobile invece di un letto fluido) che non richieda portate di fluidizzazione.

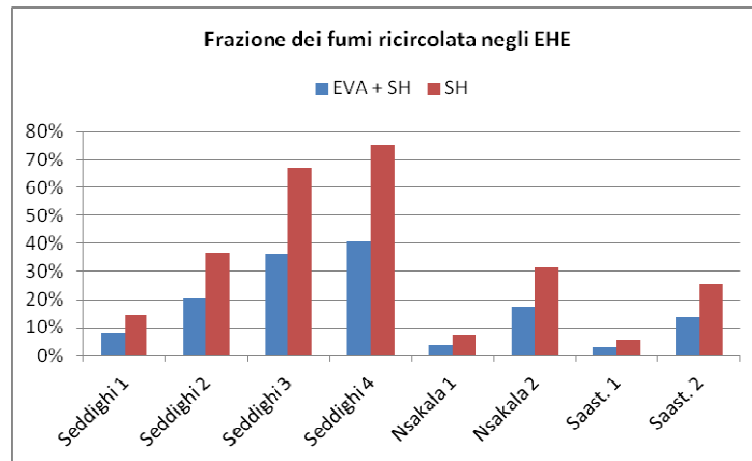


Fig. 4.16 - Frazione di fumi ricircolata per l'alimentazione dei letti fluidi bollenti degli scambiatori

Nel caso in cui si preveda la reimmissione del gas utilizzato per la fluidizzazione dei letti bollenti nel riser, esso contribuisce in maniera rilevante alla diluizione della corrente ossidante primaria; si valutano dunque le condizioni di quest'ultima. Nell'ipotesi di una corrente di ossigeno proveniente dall'ASU pura al 95 % (99 % solo per il caso *Seddighi 4*) si calcola il miscelamento fra quest'ultima e la quota di ricircolo che non è destinata allo scambiatore. La suddivisione fra la quota del ricircolo destinata alla diluizione dell'aria primaria e quella che viene introdotta a una quota superiore insieme al solido reimpresso è riportata in Tabella 4.10 secondo i flussi schematizzati in Fig. 4.17.

Poiché la portata ricircolata necessaria alla diluizione si riduce ad elevati tenori di ossigeno, in molti casi si rende necessaria un'estrazione del gas dallo scambiatore, senza che venga reimpresso in caldaia.

Si nota che la frazione di ossigeno effettivamente presente nella parte bassa della caldaia è molto superiore a quella complessivamente prevista per i casi in esame. Se ciò dovesse costituire un problema per la fluidizzazione o per la corrosione delle superfici, si rende necessario effettuare la diluizione completa della corrente primaria e impedire il passaggio del gas dallo scambiatore esterno alla caldaia tramite un

estrazione diretta (corrente *ESTR* in Fig. 4.17) di una quota maggiore di gas.

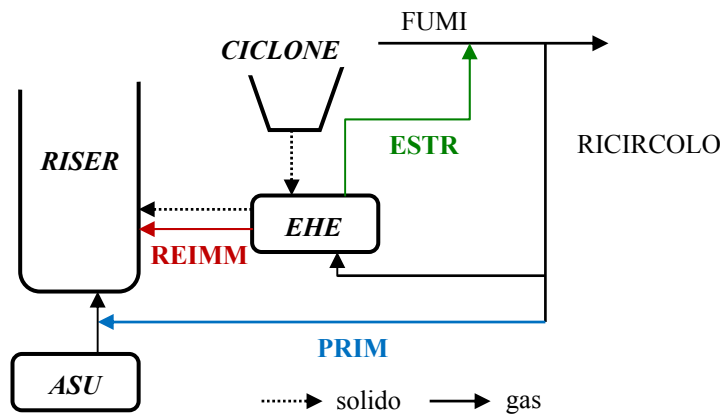


Fig. 4.17 - Schema dei flussi considerati nella ripartizione del ricircolo dei fumi tra riser e scambiatore esterno

Tabella 4.10 - Ripartizione della portata ricircolata fra riser e scambiatori (Fig. 4.17).
Frazione di ossigeno effettiva risultante per la corrente ossidante. (casi EVA+SH)

CASO	Ripartizione ricircolo			O ₂ all'alimentazione primaria
	PRIM	REIMM	ESTR	
	[%]	[%]	[%]	[%vol]
Seddighi 1	69.23%	30.77%	0.00%	56.32%
Seddighi 2	0.00%	87.58%	12.42%	95.00%
Seddighi 3	0.00%	19.88%	80.12%	95.00%
Seddighi 4	0.00%	0.00%	100.00%	99.00%
Nsakala 2	0.00%	88.41%	11.59%	95.00%
Saast. 2	43.45%	56.55%	0.00%	75.57%

Un'ulteriore possibilità sarebbe l'utilizzo di parte della corrente di ossidante fresca per la fluidizzazione dello scambiatore, la quale poi rientrerebbe in caldaia insieme al solido. Tale possibilità però andrebbe valutata attentamente poiché la combustione dell'eventuale carbone residuo e la presenza di eventuali reazioni di ricarbonatazione del sorbente (discusse nell'introduzione al capitolo 5) altererebbero il bilancio termico del componente.

Per quanto riguarda la potenza di compressione, nei dimensionamenti considerati si ottengono delle stime dell'ordine di $1 \div 5 \text{ MW}_e$ per i casi *Seddighi 1 e 2*, *Nsakala* e *Saastamoinen*, corrispondenti a una frazione estremamente contenuta della produzione complessiva. Nei casi invece di rilevanti portate di fumi da ricomprimere per alimentare il letto tali potenze raggiungono già per i casi esaminati valori intorno a $7 \div 10 \text{ MW}_e$.

In conclusione il trasferimento dello scambio termico dalle pareti della caldaia agli scambiatori esterni che raffreddano il solido è in prima approssimazione vantaggioso; la riduzione delle superfici dei tubi bollitori è però compensata da un aumento delle superfici di tubi nei letti bollenti esterni. Mentre le prime possono presentare problemi di resistenza meccanica e di durata se molto estese e soggette a frequenti transitori, i secondi sono soggetti a forti problematiche di erosione a causa della miscela di gas e solido da cui sono investiti. La movimentazione del solido e del gas negli scambiatori risulta inoltre problematica per le grandi taglie.

I casi considerati porterebbero a concludere che caldaie funzionanti con elevati tenori di ossigeno nelle configurazioni proposte sono vantaggiose per taglie non molto elevate ($\sim 500 \div 600 \text{ MW}_{th}$, *Seddighi 1 e 2*, *Nsakala 2*, *Saastamoinen 2*), mentre richiedono configurazioni per lo scambio termico problematiche per potenze elevate ($\sim 900 \div 1100 \text{ MW}_{th}$, *Seddighi 3 e 4*). Nel caso invece si adottino configurazioni in regime di ossicombustione con tenori di ossigeno analoghi al caso ad aria, non si hanno particolari problemi relativi alle superfici di scambio, ma non si ottengono significative riduzioni delle dimensioni del riser.

Riguardo alle problematiche introdotte, esistono alcune soluzioni proposte dai costruttori per gli scambiatori esterni utilizzati nelle caldaie a letto fluido attualmente in esercizio e di cui sarebbe possibile uno studio per l'applicazione sulle taglie più grandi sopra discusse. In particolare Foster Wheeler propone una configurazione composta di più letti in serie che consentono un'ottimizzazione dello scambio termico [7] oppure un'integrazione diretta dello scambiatore con il riser che condivide alcune superfici di scambio e permetta il passaggio controllato di solido direttamente dalla caldaia allo scambiatore [46]. In Fig. 4.18 sono riportati gli schemi relativi a queste configurazioni. Un altro

produttore di caldaie a letto fluido circolante, Alstom, propone invece di utilizzare i diversi scambiatori esterni in diverse sezioni di scambio (EVA, SH, RH) [52]. Queste configurazioni consentirebbero di differenziare l'alimentazione del gas, prevedendo che la corrente per fluidizzare alcuni scambiatori provenga dal ricircolo, mentre quella destinata ad altri sia ossidante fresco.

Nel seguito si procede quindi a dimensionare nel complesso la caldaia sia per una taglia commerciale per la quale sono già provate, seppur in caso di alimentazione ad aria, le soluzioni ai problemi indicati, sia nel caso di una taglia molto grande, al momento ancora lontana dalla realizzazione commerciale.

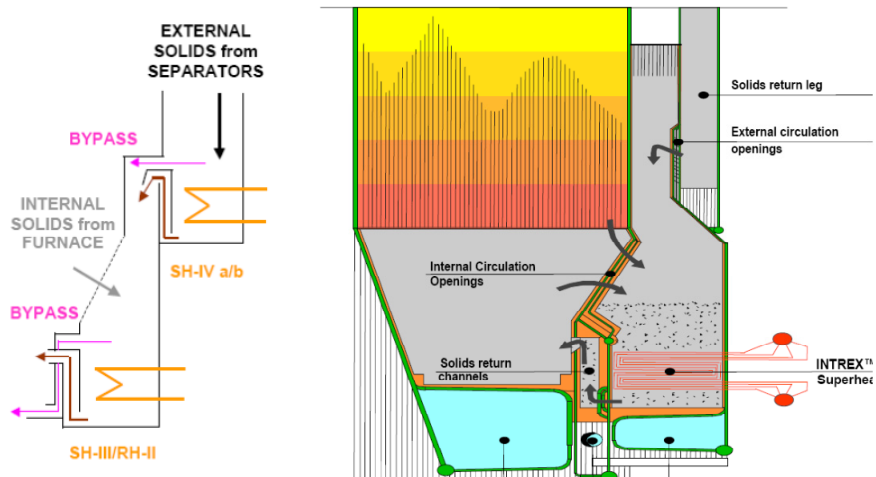


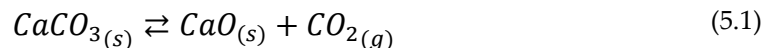
Fig. 4.18 - Configurazioni utilizzate da Foster Wheeler (Robertson [7], Goidich [46]) per scambiatori esterni

5. RIMOZIONE DELLO ZOLFO

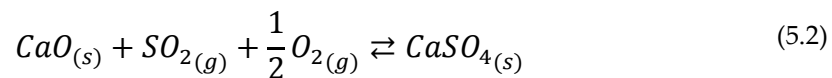
Uno dei vantaggi fondamentali della combustione in letto fluido in qualsiasi regime di moto è la possibilità di rimuovere lo zolfo direttamente nella camera di combustione, in genere tramite l'utilizzo di calcare o dolomite che agiscono come sorbenti chimici [53]. Questi materiali a base di calcio sono favoriti nel confronto con altre possibilità a causa del loro costo contenuto. La tecnologia attuale consente una conversione contenuta del sorbente e la rigenerazione dei prodotti è ancora in fase di ricerca; di conseguenza una buona parte del reagente introdotto viene scaricato insieme alle ceneri e costituisce una perdita. Per letti fluidi circolanti atmosferici e alimentati ad aria il valore di conversione del calcare si assesta intorno al 30 ÷ 40%, come riportato nell'articolo di Anthony [53] in cui è possibile trovare una discussione dei fenomeni che conducono a tale limite e dei metodi di riattivazione del sorbente attualmente studiati.

I meccanismi di reazione che possono legare l'SO₂ al calcare sono diversi; ciascuno infatti risulta favorito in determinate condizioni di temperatura e concentrazione dei reagenti.

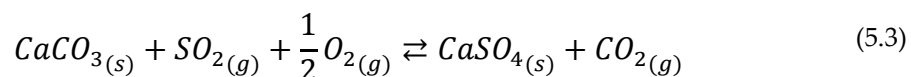
Il meccanismo favorito in una combustione ad aria a pressione atmosferica è costituito dalla calcinazione del calcare



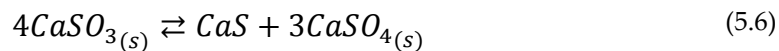
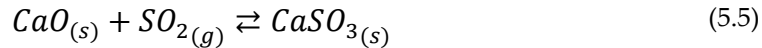
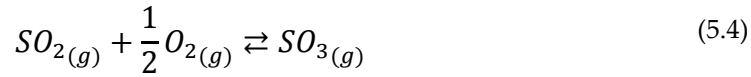
seguita dalla solfatazione della calce viva (CaO)



Nel caso invece di letti pressurizzati ad aria [53], di combustione in ossigeno oppure di una pressione parziale della CO₂ superiore a quella d'equilibrio per la reazione (5.1), il meccanismo favorito è la solfatazione diretta



Alcuni autori (Moss [54], Allen [55]) riportano come rilevanti anche le reazioni che formano come prodotti intermedi SO_3 , $CaSO_3$ e CaS



ma la loro importanza nella rimozione degli ossidi di zolfo è controversa e non sempre verificata in campo sperimentale [53]. Lo studio di tali meccanismi è interessante in quanto apparentemente la reazione della calce viva con SO_3 è più rapida rispetto a quella con SO_2 , come anche il passaggio intermedio attraverso il solfito $CaSO_3$; questi effetti tuttavia sono ancora dibattuti e influenzati dalle condizioni sperimentali.

Una stima della pressione di equilibrio della CO_2 sul calcare in funzione della temperatura è fornita da Hu [56] che riporta le conclusioni sperimentali di diversi autori riassunte nell'equazione

$$\log_{10} p_{CO_2}^e = -\frac{8308}{T} + 7.079 \quad (5.7)$$

dove la pressione parziale dell'anidride carbonica in condizioni di equilibrio $p_{CO_2}^e$ è espressa in *atm* e la temperatura T in *K*. Le temperature di esercizio di un letto fluido circolante si trovano nell'intervallo tra 800 e 950 °C, per cui si ottiene una pressione parziale di equilibrio della CO_2 tra 0.2174 atm e 1.9351 atm. Se la pressione parziale dell'anidride carbonica nel reattore è inferiore al valore di equilibrio è possibile la reazione di calcinazione (5.1), in caso contrario è favorita la reazione diretta (5.3). In Fig. 5.1 è riportato l'andamento della temperatura all'equilibrio al variare della frazione molare di anidride carbonica presente nei gas, essendo quest'ultima direttamente legata alla pressione parziale una volta fissata la pressione assoluta. Come si può notare, in condizioni di elevata presenza di CO_2 è inibita la calcinazione fino a temperature intorno ai 900 °C; poiché queste sono le condizioni in cui opera in genere una caldaia alimentata ad ossigeno, come anticipato il

meccanismo di solfatazione diretta prevale. Le motivazioni per cui è possibile una forte presenza di anidride carbonica sono trattate al paragrafo 4.4.

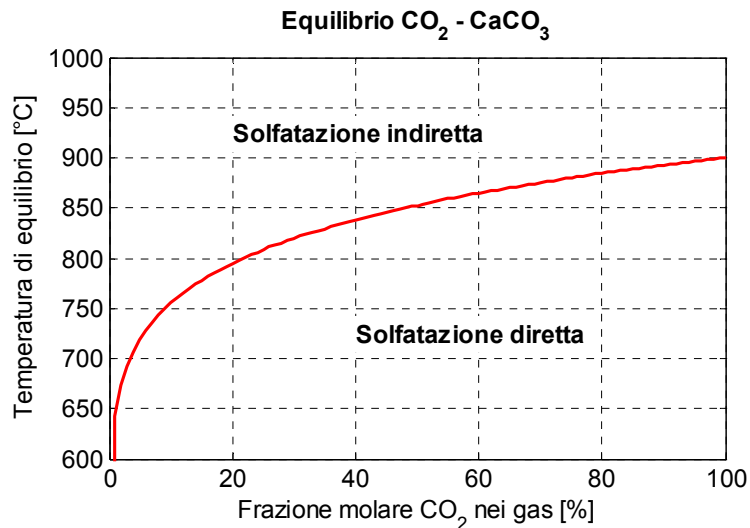


Fig. 5.1 - Temperatura di equilibrio della reazione (5.1) al variare della frazione molare dell'anidride carbonica (equazione (5.7))

Il lavoro sperimentale di Tan e Jia [57] su un reattore in scala pilota alimentato ad ossigeno riporta un notevole incremento nella rimozione dello zolfo a pari rapporto Ca/S rispetto all'alimentazione ad aria; il risultato però è comunque legato alla natura del calcare utilizzato. Si verifica inoltre che a temperatura inferiore a 920 °C prevale il meccanismo di solfatazione diretta (reazione (5.3)) a causa dell'elevata presenza di CO_2 ; superata tale soglia l'elevata temperatura riattiva la calcinazione e il meccanismo torna quello costituito dalle reazioni (5.1) e (5.2). In questo secondo caso gli autori rilevano un aumento del fattore di rimozione, da cui si ipotizza un vantaggio in termini operativi nell'esercizio del sistema ad alta temperatura (> 920 °C) con un meccanismo di tipo indiretto.

Nella trattazione del meccanismo di solfatazione sono presenti anche altri aspetti rilevanti che influenzano in modo significativo i risultati. In primo luogo si verifica sperimentalmente un massimo del valore di conversione in funzione della temperatura. Come riportato da Anthony [53] è noto da anni che per combustione in letti fluidi

atmosferici alimentati ad aria il picco di conversione si raggiunge intorno agli 850 °C ed è influenzato dal rapporto Ca/S. Anche nel caso di ossicombustione si rileva questa tendenza a diminuire il valore di conversione per temperature molto elevate (Wang [58]), per quando le evidenze sperimentali in letteratura siano molto ridotte. Per il fenomeno sono state presentate da diversi autori spiegazioni di diverso genere [53]. Una possibilità è il superamento della temperatura di sinterizzazione dei prodotti di reazione che causa l'occlusione dei pori e nel complesso riduce l'afflusso di reagenti verso il cuore delle particelle. Tale soluzione sembra poco plausibile vista la forte variazione di conversione in intervalli di temperatura contenuti, molto più rapida di quella verificata per i fenomeni di sinterizzazione; inoltre questi ultimi non sono in grado di spiegare la rinnovata capacità di assorbimento dell'inquinante da parte di una particella portata a temperature più contenute (850 °C circa) dopo una permanenza in condizioni più onerose (930 °C). La sinterizzazione del prodotto infatti risulta essere un processo irreversibile [59]. Una seconda spiegazione è la variazione del rapporto fra SO₂ e SO₃ dovuta al variare dell'equilibrio chimico in funzione della temperatura, come già citato precedentemente la possibilità di una diversa reattività delle due specie con la calce viva presente come sorbente, porterebbe ad una variazione della conversione complessiva. Il difetto di questa visione consiste nel non riuscire a rappresentare l'influenza delle proprietà del calcare, in quanto il picco di conversione sarebbe generato da una limitazione costituita da reazioni in fase gas. Anthony [53], riportando il lavoro di Ulerich [60], ipotizza come meccanismo più probabile un'occlusione dei pori più piccoli dovuta alla più rapida produzione di prodotto ad alte temperature. Anche questa spiegazione è messa in dubbio, considerando l'assenza del picco di conversione in prove sperimentali in condizioni controllate (TGA) che non cerchino di riprodurre le condizioni di atmosfera ossidante e riducente presente invece in una caldaia a letto fluido. Un'ultima possibilità esposta riguarda l'inversione della reazione di calcinazione (5.2), con conseguente emissione di SO₂ a temperature elevate; tale fenomeno sarebbe favorito da condizioni di atmosfera riducente causate da un forte consumo di ossigeno per la combustione dei volatili ad alta temperatura. Uno studio approfondito di questo comportamento viene

svolto da Leckner [61], il quale riporta sia una campagna sperimentale sull'oscillazione delle condizioni ossidanti in un letto fluido, sia risultati riguardo il conseguente effetto sulla rimozione dello zolfo.

Nel complesso il fenomeno non ha ancora una spiegazione univoca e l'incertezza sui meccanismi di solfatazione nei letti fluidi è ancora molto elevata. Come riporta Hu [56], l'approccio più comune nella modellazione è ipotizzare un meccanismo di reazione complessivo e un modello cinetico corrispondente, per il quale ricavare i parametri caso per caso da dati sperimentali. Questo è anche il metodo utilizzato nel seguito per la taratura dei parametri legati all'assorbimento dello zolfo nel modello CFBC in regime di ossicombustione.

Oltre all'effetto della temperatura è necessario considerare una sensibile variazione nella struttura dei pori del prodotto CaSO_4 rispetto al reagente, sia esso CaCO_3 o CaO . I volumi molari delle tre specie sono riportati in Tabella 5.1 insieme alla variazione percentuale del volume durante la reazione di solfatazione; come si può notare, sia nel caso di solfatazione diretta che indiretta il volume molare del prodotto è notevolmente superiore a quello del reagente.

Tabella 5.1 - Volumi molari dei reagenti e dei prodotti solidi della solfatazione, variazione di volume nella reazione

<i>Specie</i>	<i>Volume molare</i> <i>[cm³/mol]</i>	<i>Variazione</i> <i>[%]</i>
<i>CaSO₄</i>	45.99	
<i>CaO</i>	16.64	276 %
<i>CaCO₃</i>	34.16	134 %

Nonostante la porosità iniziale del calcare sia in genere inferiore all'aumento di volume, lo strato di prodotto risulta poroso e presenta diametri dei pori compresi fra pochi nm e 1 μm a seconda delle condizioni ambientali e della conversione raggiunta [56].

Sia Hu [56] che Chen [62] riportano l'influenza di vari parametri sulla porosità. Il lavoro di quest'ultimo in particolare è più rilevante per il lavoro in esame in quanto lo studio è effettuato in un'atmosfera di ossigeno e anidride carbonica, tipica dell'ossicombustione, al variare del

rapporto fra le due specie chimiche. In tali condizioni viene misurata una riduzione della porosità del materiale per temperature superiori ai 950 °C che sono compatibili con il picco di conversione in funzione della temperatura sopra discusso. Viene verificata inoltre una sinterizzazione del materiale con conseguente riduzione della porosità, ma lo studio, effettuato a 1000 °C, non è significativo per le temperature d'esercizio più basse come quelle rilevate nei combustori a letto fluido. Tuttavia un indicatore della presenza del fenomeno può essere la temperatura di Tamman, corrispondente alle condizioni alle quali si avvia la sinterizzazione e pari a circa il 40-50 % della temperatura assoluta di fusione del materiale. Per il CaSO_4 si ottiene un valore di tale temperatura di circa 600-700 °C, inferiore alle comuni temperature di esercizio delle caldaie a letto fluido nelle quali si presenterebbero dunque le condizioni adatte al fenomeno di sinterizzazione. Nel complesso gli autori registrano una porosità del prodotto solido più elevata nel caso di alimentazione ad aria in confronto al caso di alimentazione con elevati tenori di ossigeno.

La variazione di porosità influenza fortemente l'assorbimento dello zolfo come viene discusso nel seguito; tuttavia alcuni autori ipotizzano un diverso meccanismo di contatto fra i reagenti. Fuertes [63], Han [64] e altri riportano infatti un meccanismo basato sulla diffusione solida. Il primo ipotizzando un movimento di ioni CO_3^{2-} attraverso lo strato di prodotto e la loro reazione sia in quest'ultimo che sulla superficie esterna, il secondo descrivendo un moto di ioni Ca^{2+} e O^{2-} verso l'esterno attraverso i prodotti con lo svolgimento della reazione chimica sulla superficie esterna a contatto con la fase gas. In entrambi i casi il fenomeno limitante risulta la diffusione degli ioni in sostituzione della diffusione delle molecole nei pori. Questi modelli sono ancora alquanto lacunosi [56], per quanto trovino una giustificazione negli ordini di grandezza dei valori di diffusività misurati che sono compatibili con la diffusione solida.

Un'ulteriore effetto da tenere in conto è la composizione chimica unita alle proprietà fisiche del calcare stesso, il quale non è costituito da solo CaCO_3 , ma presenta impurità di vario genere a seconda del luogo di provenienza e dei trattamenti subiti. In particolare vengono alterati in modo significativo i risultati forniti dai modelli legati a diffusione solida

sopra descritti. Il moto degli ioni nel reticolo cristallino infatti risulta fortemente influenzato dalla presenza di vacanze o di difetti nel reticolo stesso del solido. Si rileva inoltre che la presenza di impurità modifica anche il meccanismo di variazione della porosità del solido. Hu [56], Han [64] e Anthony [53] riportano una vasta gamma di studi riguardanti l'effetto della composizione della pietra calcarea utilizzata come sorbente sulla rimozione dello zolfo in diverse condizioni; non è però possibile trovare una regola generale e si rende necessaria una taratura basata sul materiale a disposizione. Nella pratica infatti per motivi di costo in genere viene utilizzato il calcare estratto da cave vicine all'impianto [53] e la cui composizione può variare in modo sensibile a seconda della zona geografica.

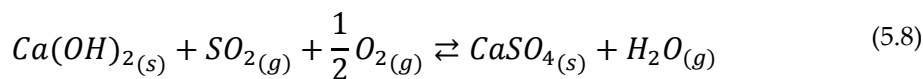
L'influenza inoltre delle concentrazioni dei reagenti nel flusso gassoso ha un ruolo non trascurabile nella stima delle prestazioni del processo di rimozione dello zolfo. Hu [56] riporta diversi studi dell'effetto delle concentrazioni di SO_2 , CO_2 e O_2 sulla reazione (5.3). Per quanto riguarda il primo, essendo la specie reagente principale in fase gas, la sua quantità risulta sempre influente; i diversi autori riportano però ordini di reazione apparenti diversi e talvolta anche dipendenti dall'avanzamento della reazione stessa. Tale fenomeno può essere spiegato in parte dalle diverse condizioni sperimentali, in quanto i parametri cinetici possono essere ricavati su tempi di reazione brevissimi (dell'ordine dei millisecondi) per studiare la cinetica intrinseca della reazione oppure su tempi più lunghi corrispondenti all'effettiva reazione presente in camera di combustione. I risultati forniti dai due approcci possono essere notevolmente diversi. In particolare nel secondo caso risentono dell'influenza dei meccanismi diffusivi (siano essi di tipo solido o attraverso i pori) che non si possono scindere completamente dalla cinetica chimica nell'elaborazione dei dati sperimentali.

La presenza di ossigeno è significativa per la cinetica di reazione, per quanto alcuni autori riportino un ordine di reazione che tende a zero con il crescere della concentrazione della specie stessa. Gli autori stessi non trovano però una spiegazione per questo fenomeno che si verificherebbe proprio nelle condizioni corrispondenti agli elevati tenori di ossigeno dell'ossicombustione. L'ordine di reazione apparente dell'ossigeno si mantiene comunque su valori inferiori a 0,5, per cui il

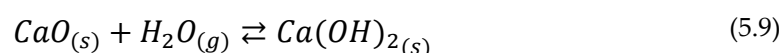
risultato complessivo non è particolarmente influenzato se si trascura la sua variazione.

Più dibattuto è l'effetto della concentrazione di CO_2 , anch'essa rilevante nel caso di ossicombustione con ricircolo dei fumi di combustione; una forte presenza di anidride carbonica inibisce infatti la calcinazione, come prima discusso, favorendo un meccanismo di solfatazione diretta che si verifica essere meno efficiente della sua alternativa indiretta. Entrambi i meccanismi però sono negativamente influenzati dall'aumento della concentrazione di CO_2 . Hu [56] riporta diverse spiegazioni presenti in letteratura, che vanno dall'alterazione della struttura cristallina del solido che altera la diffusione solida nel caso sia presente, alla riduzione del flusso dei prodotti verso l'esterno per diffusione in fase gas che sposta l'equilibrio della reazione. Presenta inoltre i risultati di una specifica campagna sperimentale [65]. Non si è ancora giunti comunque ad una spiegazione coerente e definitiva del fenomeno, considerando che come già discusso non ci sono certezze sul meccanismo stesso di solfatazione. Analoghi risultati vengono presentati da Wang [66], che illustra l'influenza delle concentrazioni delle specie in fase gas sia per la solfatazione che per l'eventuale reazione inversa di calcinazione che si potrebbe verificare ad elevate temperature.

Sia Hu [56] che Wang [66] riportano inoltre un effetto positivo della presenza di acqua sulla reazione nella forma di un aumento dell'ordine di reazione apparente dell' SO_2 oppure di un incremento complessivo della cinetica stessa. Nel lavoro di Wang [58], in cui viene approfondito l'argomento, sono presentate due spiegazioni possibili: una prima legata alla diffusione solida a cui parteciperebbero anche ioni OH^- e che risulterebbe incrementata da questi ultimi; una seconda, sostenuta dall'autore, in cui il meccanismo di reazione includerebbe anche la reazione



che comprende la specie calce idrata $Ca(OH)_2$ prodotta dalla reazione



La reazione (5.8) risulta più rapida della (5.3) e porta dunque ad un incremento della conversione. La calce idrata non è stabile alle temperature di esercizio delle caldaie a letto fluido, ma in caso di presenza di acqua si forma per brevi periodi consentendo il contatto con le molecole di SO₂ e la conseguente solfatazione; il meccanismo non può dunque essere quello dominante, però può spiegare l'incremento di prestazioni nel caso di forte presenza di acqua.

Un'ulteriore considerazione riguarda la possibilità di utilizzare le reazioni di calcinazione e carbonatazione del sorbente per il controllo di temperatura nel reattore. Nelle condizioni che si riscontrano in caldaie alimentate ad aria (basse concentrazioni di anidride carbonica e temperature intorno agli 850 °C) la calcinazione del sorbente avviene all'ingresso in caldaia e il CaO prodotto che non reagisce con lo zolfo resta inalterato nel corso del processo. La reazione di calcinazione, espressa dalla stechiometria (5.1), è endotermica ($\Delta H_{R,298K} = 178 \text{ kJ/mol}$). Il suo contributo nel caso in cui la calcinazione sia limitata alla portata fresca entrante risulta trascurabile. Nel caso invece in cui la caldaia sia in regime di ossicombustione, è possibile che si presentino in alcune parti del sistema condizioni di temperatura e di concentrazione di anidride carbonica tali per cui l'equilibrio della stechiometria (5.1) si inverte e avviene la carbonatazione della CaO con assorbimento di CO₂. In particolare è possibile che a causa dello scambiatore esterno inserito nel ramo di ricircolo (*loop-seal*), la temperatura di tale sezione diminuisca in modo sensibile, causando la carbonatazione della CaO non reagita trascinata dalla corrente gassosa. Bolea [39] sostiene che l'assorbimento della CO₂ immessa per fluidizzare la *loop-seal* e l'aumento della temperatura legato alla reazione esotermica possano causare problemi di de-fluidizzazione. Un vantaggio potrebbe però riguardare la re-immissione del CaCO₃ così ottenuto in caldaia; in tale modo la quantità di calcare che calcina nel reattore è notevolmente superiore rispetto alla sola portata fresca alimentata dall'esterno e di conseguenza l'assorbimento di calore legato alla reazione endotermica contribuirebbe al controllo della temperatura nella zona bassa del letto. Lo stesso fenomeno di calcinazione/carbonatazione si potrebbe avere in altre sezioni della caldaia in cui la temperatura varia in modo sensibile intorno al valore di equilibrio (vedi Fig. 5.1). Poiché l'alimentazione con

elevate concentrazioni di ossigeno può generare picchi elevati di temperatura, un ulteriore strumento di smorzamento può essere importante. Il suo utilizzo richiede però un'accurata progettazione del sistema, sia a livello di caldaia che di *loop-seal*. Nel seguito si assume quindi di mantenere la temperatura inferiore ai 900 °C in modo da non causare la calcinazione della pietra calcarea utilizzata come sorbente.

In conclusione le certezze riguardo alla rimozione dello zolfo in condizioni di ossicombustione all'interno di letti fluidi circolanti non sono molte; come riportato in letteratura l'approccio comune è la scelta di un modello cinetico e diffusivo in grado di descrivere gli andamenti sperimentali e la conseguente taratura dei parametri basata su di essi. Questo è l'approccio che viene applicato nel seguito utilizzando i dati sperimentali riportati da Wang [58] misurati simulando il caso specifico di un letto fluido circolante alimentato con miscele di ossigeno e anidride carbonica.

5.1 MODELLO DI SOLFATAZIONE

Il modello più comunemente adottato per la descrizione del fenomeno di solfatazione diretta in particelle di calcare è detto *shrinking unreacted core*, come riportato nella review sullo stato dell'arte proposta da Hu [56]. In tale modello, descritto da Levenspiel [44], si suppone che il prodotto di reazione formi un guscio che riveste il reagente solido e che deve essere attraversato dai reagenti freschi presenti nella fase gas. Inoltre si suppone che il diametro complessivo della particella non vari in modo sensibile, ma quello del cuore non reagito (*core*) si riduca man mano che procede la reazione; lo spessore dello strato di prodotto influenza la velocità complessiva del processo, dovendo essere attraversato dai reagenti. Si ipotizza inoltre che la zona di reazione coincida con la superficie ideale di separazione fra il guscio e il *core*; quest'ultima ipotesi è quella più limitante poiché è difficile che in un solido poroso la reazione avvenga su una superficie senza spessore. Per quanto riguarda l'ipotesi di particella di diametro costante, si tratta di un'approssimazione poiché, come già riportato in precedenza, il volume molare del prodotto solido è superiore a quello del reagente. Una stima di massima può essere effettuata a partire dai valori riportati in Tabella 5.1; poiché le reazioni (5.2) e (5.3) sono a numero di moli solide costanti,

il rapporto fra i volumi delle particelle corrisponde al rapporto fra i volumi molari. La variazione di diametro corrispondente è circa del 10 %; considerando una conversione massima per la particella del 50 % l'effetto viene già ridotto al 5 %. Inoltre l'aumento di volume in parte viene compensata dalla riduzione di porosità. Risulta quindi ragionevole non considerare la variazione di raggio complessivo nel modello, approccio comunemente adottato in letteratura [56].

Pochi autori utilizzano tuttavia approcci diversi al problema come ad esempio il modello "*parallel pore*" di Spartinos [67] oppure il CIS ("*changing internal surface*") di Zevenhoven [68]. Il primo ricava i parametri legati alla diffusività nei pori a partire da una media, pesata su una distribuzione di probabilità, dei valori ottenuti per pori perfettamente cilindrici di diverso diametro e di diverso orientamento nello spazio il cui volume si modifica durante la reazione; il secondo considera l'effettiva superficie di reazione dei pori all'interno della particella, rimuovendo l'ipotesi ideale della reazione limitata su una superficie geometrica. Un terzo modello ("*grain model*") considera la particella di solido costituita a sua volta da un elevato numero di grani non porosi sulla cui superficie avviene la reazione; gli interstizi fra un grano e quelli adiacenti costituiscono la via preferenziale di diffusione del reagente gassoso attraverso la particella. Inizialmente proposto da Szekely e Evans [69], viene più recentemente utilizzato in una versione mista con il modello *shrinking-core* da Mahuli [70] per la modellazione contemporanea di fenomeni di calcinazione, *sintering* e solfatazione. Un'ulteriore rassegna di possibili modelli per la solfatazione del calcare è riportata da Korbee [71].

La scelta del modello *shrinking unreacted core*, che verrà utilizzato nel seguito, è legata in primo luogo alla sua semplicità e alla vasta documentazione presente in letteratura, in secondo luogo alla possibilità di tarare i parametri sulla base di dati sperimentali comprendendo in essi l'effetto complessivo dei diversi fenomeni presenti, quali ad esempio la possibilità di una sinterizzazione delle particelle oppure l'effetto delle impurità del sorbente. Viste le pesanti incertezze sul meccanismo reale del processo discusse precedentemente, appare poco sensato complicare eccessivamente il modello per poi doverlo comunque ricondurre ad una taratura sperimentale.

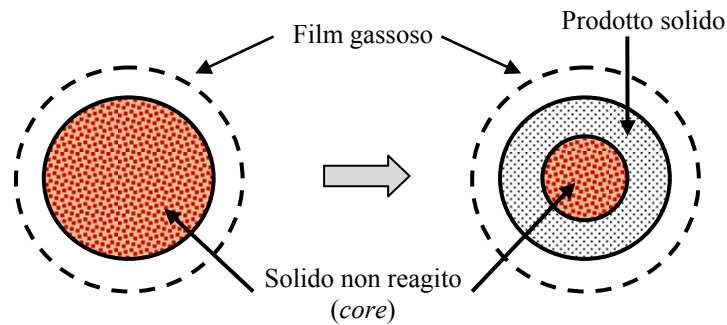


Fig. 5.2 - Schema del modello shrinking unreacted core

I fenomeni principali considerati sono dunque la diffusione dei reagenti nel film gassoso che circonda la particella, la loro diffusione successiva nello strato di prodotto solido e la reazione chimica sulla superficie del *core*. La conseguente diffusione dei prodotti verso l'esterno nel caso di solfatazione indiretta è assente poiché il prodotto è esclusivamente solido; se la modalità di solfatazione è diretta esiste un flusso di CO₂ verso l'esterno, ma poiché si ipotizza una concentrazione complessiva costante e tale specie è già presente anche nella fase gassosa, il flusso è calcolabile per differenza dal flusso dei reagenti.

5.1.1 Modello semplificato

Un primo semplice modello riportato da Levenspiel [44] prevede di stimare separatamente gli effetti dovuti ai tre fenomeni citati nell'ipotesi che uno di essi sia limitante nei confronti degli altri. La geometria considerata e le concentrazioni di inquinante corrispondenti ai tre casi sono riportate in Fig. 5.3.

Si considera come prima possibilità il fatto che sia la diffusione nel film gassoso a controllare la dinamica del sistema; la diffusione attraverso lo strato di solido e la velocità di reazione sono sufficientemente rapide da garantire una concentrazione uniforme all'interno di tutta la particella.

Nel caso di una generica stechiometria



dove i prodotti C possono essere sia in fase solida che in fase gas, il trasporto di materia attraverso il film gassoso è descritto dall'equazione

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi R^2 D_g (C_{A,\infty} - C_{A,s}) \quad (5.11)$$

nella quale N_A rappresenta le moli di reagente che attraversano il film, R è il raggio esterno della particella, D_g la diffusività del reagente attraverso il film, $C_{A,\infty}$ e $C_{A,s}$ sono le concentrazioni molari dei reagenti rispettivamente nella zona indisturbata del flusso gassoso e sulla superficie della particella. Le ipotesi di diffusività all'interno della particella e di velocità di reazione sufficientemente elevata da essere trascurata, derivanti dal fatto che il fenomeno sia controllato dalla diffusività nel film, portano a concludere che tutte le moli di reagente che giungono alla superficie esterna vengono istantaneamente consumate dalla reazione; questo fatto si traduce in un valore di $C_{A,s}$ nullo. Considerando ciò nell'equazione (5.11), unito al fatto che la stechiometria (5.10) implica

$$dN_A = b dN_B \quad (5.12)$$

dove N_A sono le moli di reagente gassoso e N_B le moli di reagente solido, ed esprimendo la variazione di quantità di reagente solido in funzione del raggio del *core* r_c come

$$dN_B = \rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) \quad (5.13)$$

si ottiene

$$-\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = b D_g C_{A,\infty} \quad (5.14)$$

che integrata con condizione iniziale $r_c = R$ per $t = 0$ fornisce la relazione

$$t = \frac{\rho_B R}{3b D_g C_{A,\infty}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (5.15)$$

Tale funzione può essere riscritta nella forma adimensionale

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad (5.16)$$

introducendo un tempo specifico τ pari a quello necessario per ottenere la completa conversione della particella

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bD_g C_{A,\infty}} \quad (5.17)$$

e la conversione X_B del reagente solido, pari al volume di solido reagito rispetto al volume totale della particella.

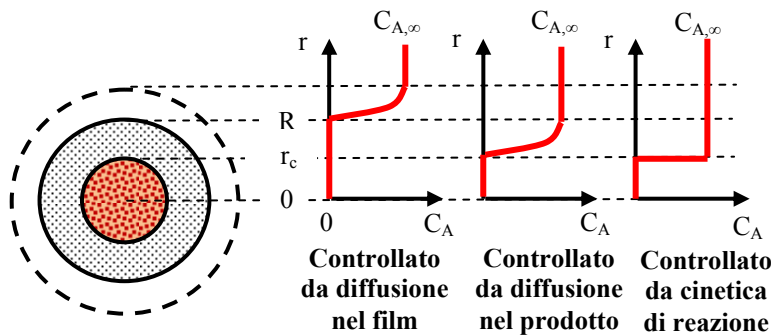


Fig. 5.3 - Andamento della concentrazione del reagente gassoso per i tre casi considerati

Un'alternativa è il caso in cui risulti limitante la diffusione attraverso lo strato di prodotto che si inspessisce al crescere della conversione attorno al *core*. Per l'impostazione dei bilanci si può assumere che la velocità di spostamento dell'interfaccia tra *core* e prodotti sia molto inferiore alla velocità di trasporto del reagente A , ipotesi valida per sistemi gas/solido ma non necessariamente per sistemi liquido/solido; si può allora impostare il trasporto di massa considerando stazionaria la geometria della particella. Poiché il film gassoso non oppone alcuna resistenza alla diffusione e, anche in questo caso, la cinetica di reazione è sufficientemente rapida da essere trascurata, è possibile esprimere il consumo di moli di reagente come

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_r \quad (5.18)$$

dove il flusso specifico è espresso tramite la legge di Fick in funzione della variazione puntuale di concentrazione del reagente (C_A) e di una diffusività effettiva di massa D_e che dipende da diversi parametri (porosità, temperatura, impurità del solido, ...). Essa è valida per una

generica superficie ideale di raggio r interna alla particella ed esterna al *core*, poiché per rispettare il bilancio molare complessivo della specie A, il membro di destra della (5.18) è costante nell'ipotesi di assenza di reazioni nello strato di prodotto.

Si integra quindi l'equazione (5.18) considerando come condizioni al contorno

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A,\infty} & r &= R \\ C_A &= 0 & r &= r_c \end{aligned} \quad (5.19)$$

e esprimendo le moli di reagente consumate dN_A in funzione del raggio del *core* r_c tramite le equazioni (5.12) e (5.13); un'ulteriore integrazione con condizione iniziale $r_c = R$ per $t = 0$ fornisce la relazione

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{A,\infty}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (5.20)$$

che analogamente al caso precedente può essere espressa in forma adimensionale come

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (5.21)$$

dove

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{A,\infty}} \quad (5.22)$$

è ancora il tempo necessario alla completa conversione del reagente solido e X_B la frazione volumetrica convertita.

L'ultimo caso prevede che sia la reazione chimica a limitare il processo e che dunque la diffusione attraverso il film e quella attraverso i prodotti siano abbastanza rapide da non influenzare il processo. Sotto tale ipotesi la concentrazione di reagente gassoso sulla superficie del *core* è esattamente pari a quella nel flusso esterno indisturbato. Esprimendo dunque il consumo di reagente tramite una cinetica del prim'ordine si ottiene

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 k'' C_{A,\infty} \quad (5.23)$$

dove k'' rappresenta una velocità di reazione specifica alla superficie e alla concentrazione. La scelta di una cinetica del prim'ordine è quella più comunemente adottata per la reazione in esame (Hu [56]), per quanto i risultati di diversi studi riportino un ordine di reazione apparente inferiore all'unità; ciò è dovuto fondamentalmente al fatto che non si è al momento riusciti a trovare un legame diretto fra le condizioni al contorno della reazione e questo valore che ne consenta una stima accurata.

Sostituendo nell'equazione (5.23) le espressioni (5.12) e (5.13), integrando con condizione iniziale $r_c = R$ per $t = 0$ si ottiene la relazione

$$t = \frac{\rho_B R}{bk''C_{A,\infty}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right) \right] \quad (5.24)$$

anch'essa esprimibile in forma adimensionale

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (5.25)$$

con

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk''C_{A,\infty}} \quad (5.26)$$

Anche in questo caso X_B è la conversione del reagente solido e τ il tempo necessario alla completa conversione.

E' possibile dimostrare [44], vista la forma lineare dei modelli adottati in funzione della concentrazione, che nel caso in cui più di un fenomeno sia rilevante e costituisca una limitazione alla velocità del processo, il tempo necessario a raggiungere una determinata conversione è dato dalla somma dei tempi necessari ad ottenere la stessa conversione considerando ciascun fenomeno separatamente tramite le equazioni (5.16), (5.21) e (5.25).

5.1.2 Verifica del processo limitante

Il modello descritto al paragrafo 5.1.1, nella forma dei suoi tre sottomodelli, viene applicato ai dati sperimentali forniti da Wang [58] al fine di verificare se uno dei fenomeni prevale sugli altri nel caso della reazione di solfatazione. I risultati sperimentali sono ricavati tramite un

analizzatore termo-gravimetrico (TGA) introducendo una quantità fissata di calcare e alimentando una corrente gassosa tale da riprodurre le condizioni che si trovano all'interno di una caldaia in regime di ossicombustione. I valori dei parametri sperimentali sono riportati in Tabella 5.2; la procedura utilizzata viene descritta in [58].

Tabella 5.2 - Parametri utilizzati da Wang [58] per ricavare sperimentalmente la conversione del calcare in regime di ossicombustione simulata

<i>Temperatura</i>	800 - 850 °C
<i>Concentrazione CO₂</i>	80 % vol
<i>Concentrazione O₂</i>	4 % vol
<i>Concentrazione SO₂</i>	5000 ppm vol
<i>Concentrazione H₂O</i>	0 - 10 - 15 % vol
<i>Concentrazione N₂</i>	bil.
<i>Diametro particelle</i>	75 - 425 µm

Le prove sono state svolte per due tipi di pietra calcarea, denominati Kelly Rock e Havelock, entrambe con un contenuto di calcare pari a circa il 51 % ma impurità di diverso genere. Di particolare rilevanza è inoltre la durata delle prove, superiore alle 2 ore; un intervallo sufficiente a coprire i tempi di permanenza del calcare in un letto fluido circolante. Moltissimi dati presenti in letteratura infatti sono misurati su prove di breve (minuti) o brevissima (millisecondi) durata per studiare il meccanismo di reazione e la cinetica intrinseca, le quali non forniscono certezze sull'effettivo comportamento del sorbente per lunghe permanenze nel reattore.

Si prova dunque a simulare con il modello sopra descritto l'andamento rilevato dalle prove sperimentali. La reazione utilizzata è quella di solfatazione diretta (5.3), di conseguenza il coefficiente stechiometrico b per il reagente in fase solida utilizzato nelle equazioni (5.17), (5.22) e (5.26) è pari a 1. Nei tre casi vengono modificati rispettivamente i parametri diffusività in fase gas D_g , diffusività effettiva nello strato di prodotto D_e e velocità di reazione k'' .

Le simulazioni svolte utilizzando l'equazione (5.25) e dunque nell'ipotesi che il fenomeno dominante sia la cinetica di reazione sulla

superficie del *core*, non forniscono risultati soddisfacenti. In Fig. 5.4 e Fig. 5.5 sono riportati i risultati per due dei numerosi casi presentati da Wang [58]; come si può notare l'andamento simulato non è in grado di riprodurre la notevole riduzione nella velocità di conversione successiva ai primi minuti.

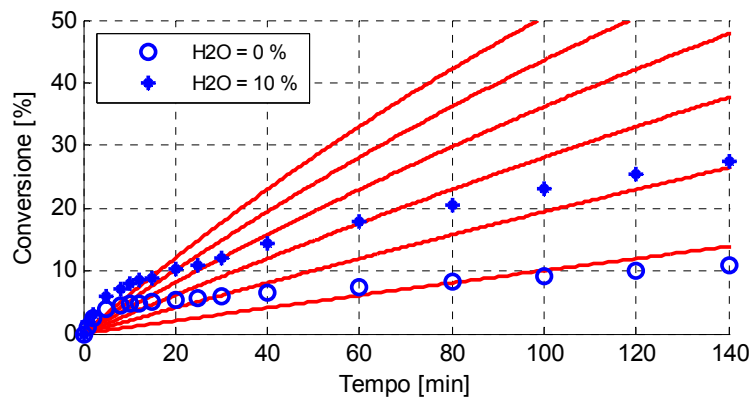


Fig. 5.4 - Confronto dati sperimentali (blu) e risultati del modello (rosso) nell'ipotesi di cinetica chimica limitante al variare della velocità di reazione per il calcare Kelly Rock ($T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_p = 250 \text{ }\mu\text{m}$, $k' = 3e-4 \div 2e-3 \text{ m}^2/\text{s}$)

Se ne può dedurre che la riduzione del raggio del *core* e di conseguenza della superficie su cui avviene la reazione non è sufficiente a spiegare la riduzione effettiva di efficienza del sorbente. Gli altri casi presentati dall'autore portano agli stessi risultati.

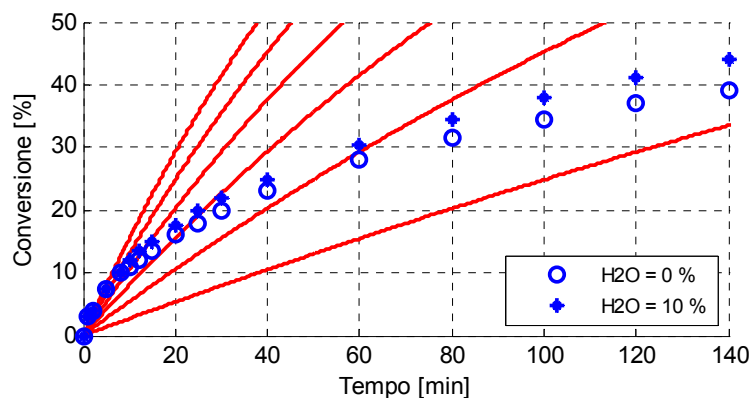


Fig. 5.5 - Confronto dati sperimentali (blu) e risultati del modello (rosso) nell'ipotesi di cinetica chimica limitante al variare della velocità di reazione per il calcare Kelly Rock ($T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_p = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $k' = 3e-4 \div 2e-3 \text{ m}^2/\text{s}$)

Se si assume come fenomeno limitante invece la diffusione dei reagenti nello strato di prodotto attorno al *core*, utilizzando l'equazione (5.21), si ottengono gli andamenti presentati in Fig. 5.6 e Fig. 5.7.

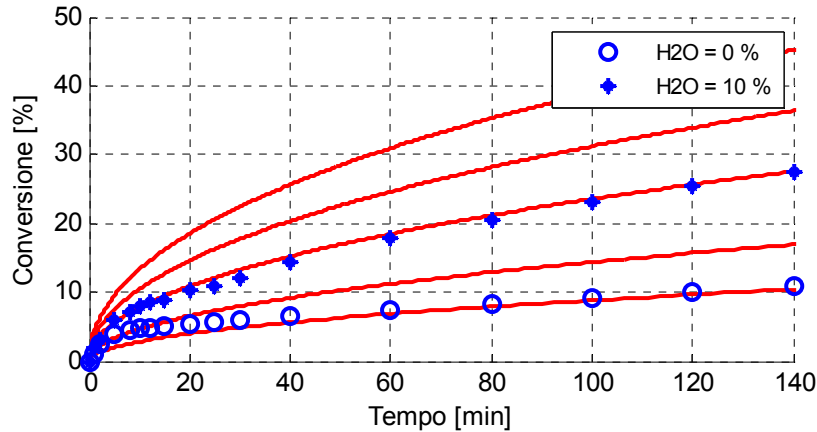


Fig. 5.6 - Confronto dati sperimentali (blu) e risultati del modello (rosso) nell'ipotesi di diffusione nel prodotto limitante al variare della diffusività per il calcare Kelly Rock ($T = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_p = 250 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{\text{pore}} = 0.72 \div 22.5 \text{ nm}$)

Come immediatamente evidente la corrispondenza fra i dati sperimentali e le curve calcolate è molto migliore; un modello che consideri quindi come fattore dominante per il processo la diffusività nel prodotto, sia essa in fase solida o attraverso le porosità, è in grado di descrivere l'andamento complessivo della conversione.

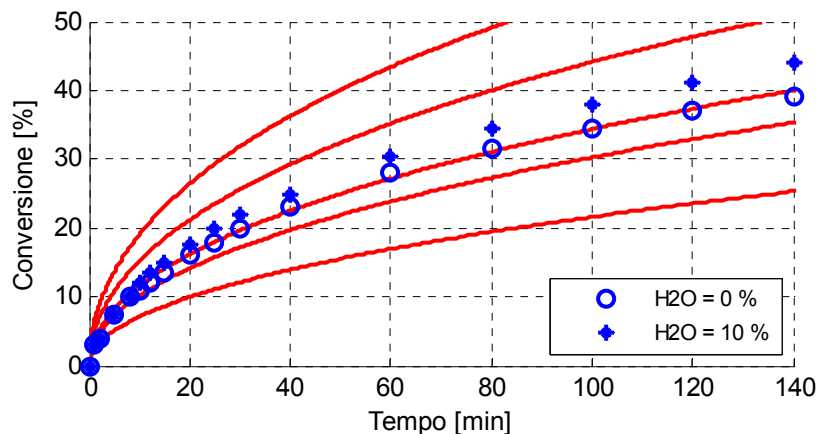


Fig. 5.7 - Confronto dati sperimentali (blu) e risultati del modello (rosso) nell'ipotesi di diffusione nel prodotto limitante al variare della diffusività per il calcare Kelly Rock ($T = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_p = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{\text{pore}} = 0.72 \div 6.0 \text{ nm}$)

La terza possibilità, che prevede come fenomeno limitante la diffusività nel film gassoso, è descritta dall'equazione (5.16). I valori del parametro D_g (diffusività in fase gas) in grado di riprodurre gli andamenti sperimentali sono risultati non compatibili con gli usuali ordini di grandezza (10^{-4} - 10^{-6} m²/s [72]). Si esclude quindi la possibilità che l'assorbimento sia controllato da questo fenomeno. Questa considerazione va trattata con cautela nel passare dai dati sperimentali ricavati tramite TGA alle condizioni che si riscontrano invece in un letto fluido. La fluidodinamica maggiormente turbolenta di quest'ultimo infatti potrebbe incrementare i coefficienti di scambio di massa e alterare il risultato; poiché però già nel caso di condizioni sperimentali (TGA) la diffusione nel film gassoso è così elevata da non influenzare il fenomeno, a maggior ragione un suo ulteriore aumento in un letto circolante non genererà effetti rilevanti.

Si valuta inoltre la possibilità che una descrizione ancora più accurata possa derivare dalla contemporanea influenza della velocità di reazione e della diffusività nello strato di prodotto solido. La variazione contemporanea dei due parametri non porta a significative modifiche nell'andamento. Infatti per riprodurre la conversione nei primi minuti sono necessari valori di velocità di reazione tali da rendere la limitazione cinetica trascurabile rispetto a quella diffusiva, ricadendo quindi nel caso sopra descritto. Una riduzione della velocità di reazione porta invece a sottostimare nel complesso la conversione, che può essere corretta ipotizzando una maggiore diffusività; si ottengono però curve analoghe a quelle in Fig. 5.4 e Fig. 5.5 che non corrispondono agli andamenti misurati.

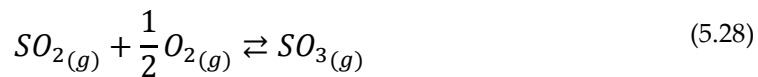
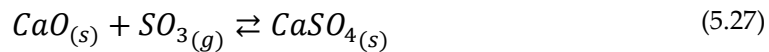
Il modello di solfatazione che viene adottato nel seguito dunque verrà tarato in base a parametri legati alla diffusività dello strato di prodotto che circonda il solido non reagito nel *core*, ipotizzando valori sufficientemente alti della velocità di reazione da non renderla limitante per il processo.

5.1.3 Modello complessivo di solfatazione

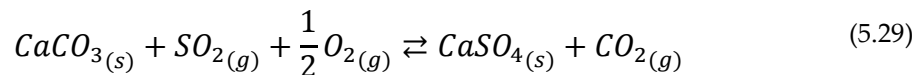
Il modello di solfatazione incluso nel codice IEA-CFBC è stato implementato a partire dall'approccio di Wolff ([73],[1]) che si basa su considerazioni analoghe a quelle del modello semplificato

precedentemente trattato. La scelta di questo approccio è dovuta alla possibilità di descrivere la reazione di solfatazione per le singole particelle e di descrivere poi l'effettiva rimozione dell'inquinante tenendo conto della loro permanenza nel reattore; l'equazione differenziale che descrive il fenomeno comprende sia derivate rispetto al raggio del sorbente, sia derivate temporali. Il metodo utilizzato per la risoluzione consente però l'integrazione analitica della dipendenza dal raggio, in modo da limitare l'utilizzo di un'integrazione numerica alla sola variabile temporale.

La stechiometria inizialmente implementata comprende le reazioni



che formalmente corrispondono a un meccanismo di solfatazione diretta del tutto analogo a quello della stechiometria (5.2); nel caso in esame il modello deve essere in grado di descrivere anche il meccanismo di solfatazione diretta



presente sotto alcune condizioni di esercizio nel caso di caldaia in regime di ossicombustione.

Il modello è di tipo *unreacted shrinking core*, le cui caratteristiche sono state già discusse al paragrafo 5.1.1; si riportano in Fig. 5.8 le grandezze coinvolte e la geometria considerata.

La variazione di moli di reagente solido dovuta alla reazione può essere scritta, considerando la stechiometria (5.27) e un'equazione cinetica del primo ordine

$$\frac{dN_c}{dt} = -4\pi r_c^2 k_s C_{SO_3} \quad (5.30)$$

dove N_s sono le moli di reagente solido nel core, r_c è il raggio di quest'ultimo, k_s è la velocità specifica di reazione e C_{SO_3} la concentrazione di reagente gassoso. Poiché il composto presente nella fase gas

indisturbata è l'SO₂ è necessaria la presenza della reazione (5.28) il cui avanzamento è legato all'equilibrio chimico, che nota la stechiometria può essere espresso nella forma

$$k_0 = \frac{C_{SO_2} \sqrt{C_{O_2}}}{C_{SO_3}} \quad (5.31)$$

dove k_0 è la costante di equilibrio.

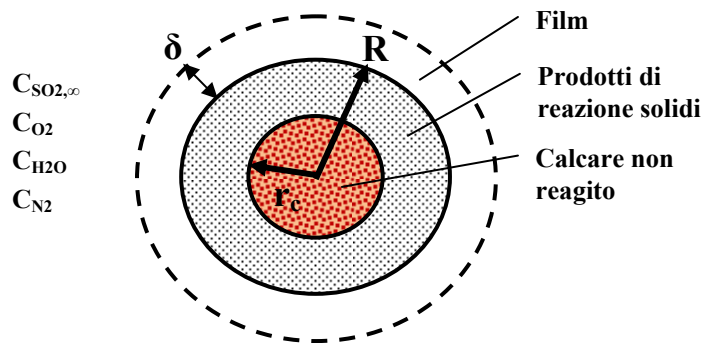


Fig. 5.8 - Grandezze fisiche e geometriche utilizzate nel modello di solfatazione

Si considera inoltre che il parametro rilevante ai fini del calcolo della conversione non è il numero di moli di reagente nel *core* N_c , ma il suo raggio r_c . Si esprime dunque la relazione fra le due grandezze nella forma

$$N_c = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \frac{\rho}{M_{CaCO_3}} x_{CaCO_3} \quad (5.32)$$

dove ρ è la densità della pietra calcarea alimentata, M_{CaCO_3} è la massa molare del calcare e x_{CaCO_3} è la frazione massica di calcare presente nelle particelle alimentate, la quale corrisponde fondamentalmente al suo grado di purezza.

Sostituendo la (5.31) e la (5.32) nella (5.30) si ottiene

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{M_{CaCO_3}}{\rho x_{CaCO_3}} k \sqrt{C_{O_2}} C_{SO_2}(r) \quad (5.33)$$

dove si sono raggruppate le costanti k_0 e k_s nella costante k . Un'ulteriore ipotesi del modello è che la concentrazione di ossigeno si mantenga costante nel tempo in tutti i punti; poiché le concentrazioni di SO₂ sono

molto basse rispetto a quelle dell'ossigeno stesso, le reazioni di solfatazione non possono generare flussi significativi di quest'ultimo e dunque la concentrazione non può variare in modo sensibile in condizioni stazionarie. La (5.33) costituisce dunque il legame fra l'evoluzione nel tempo della dimensione del *core*, a sua volta legata alla conversione, e le concentrazioni locali dell'inquinante da rimuovere. Si può osservare che la forma dell'equazione è valida anche per la stechiometria (5.29) poiché di fatto introduce una cinetica del prim'ordine per l'anidride solforosa e di ordine $\frac{1}{2}$ per l'ossigeno. Tali valori sono quelli comunemente ipotizzati in letteratura per la solfatazione diretta, anche se alcuni autori riportano in determinati casi un ordine di reazione nullo per l'ossigeno (Hu [56]) come discusso più approfonditamente in precedenza. Il valore di k deve dunque essere determinato a seconda dei casi.

Il profilo di concentrazione dell' SO_2 deriva da una descrizione del trasporto di massa che può essere espressa introducendo delle generiche diffusività per le specie da

$$4\pi r^2 \left[D_{\text{SO}_2} \frac{dC_{\text{SO}_2}}{dr} + D_{\text{SO}_3} \frac{dC_{\text{SO}_3}}{dr} \right] = \vartheta \quad (5.34)$$

dove si considerano sia la diffusività dell' SO_2 che dell' SO_3 in modo da tenere conto dei due possibili meccanismi di reazione. Il termine ϑ rappresenta la portata molare che si deve conservare al variare del raggio, poiché si ipotizza l'assenza di reazioni nello strato di prodotto e nel film gassoso. L'integrazione della (5.34) con condizione al contorno $C_{\text{SO}_2}(R+\delta) = C_{\text{SO}_2,\infty}$, introducendo il legame (5.31), permette di ricavare la concentrazione in funzione del raggio nella forma

$$C_{\text{SO}_2}(r) = C_{\text{SO}_2,\infty} - \vartheta [f_{\text{shell}}(r) + f_{\text{film}}] \quad (5.35)$$

dove f_{shell} e f_{film} rappresentano le resistenze alla diffusione offerte rispettivamente dallo strato di prodotti e dal film gassoso. Le espressioni che si ricavano per esse sono

$$f_{\text{shell}}(r) = \frac{1}{D_{\text{SO}_2,s} + k_0 \sqrt{C_{\text{O}_2}} D_{\text{SO}_3,s}} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right] \quad (5.36)$$

dove le diffusività D delle due specie sono quelle che considerano anche gli effetti della porosità, e

$$f_{film} = \frac{1}{D_{SO_2,f} + k_0 \sqrt{C_{O_2}} D_{SO_3,f}} \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{R + \delta} \right] \quad (5.37)$$

dove le diffusività D sono invece quelle in fase gas; come si può notare questa seconda resistenza non è influenzata dal raggio e dunque si mantiene costante durante la solfatazione.

Considerando inoltre che la portata molare trasportata in condizioni stazionarie deve corrispondere a quella consumata dalla reazione sul guscio esterno del *core* si ha

$$\vartheta = -4\pi r_c^2 k_s k_0 \sqrt{C_{O_2}} C_{SO_3} \quad (5.38)$$

poiché la variazione di moli di solido calcolata con l'equazione (5.30) è la stessa delle moli di reagente gassoso, essendo uguale il coefficiente stechiometrico sia nella reazione (5.27) che nella (5.29). Considerando quindi nel complesso le equazioni (5.33), (5.35) e (5.38) si ottiene l'equazione differenziale ordinaria

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{M_{CaCO_3}}{\rho x_{CaCO_3}} k \sqrt{C_{O_2}} \frac{C_{SO_2,\infty}}{1 - kr_c^2 \sqrt{C_{O_2}} [f_{shell}(r) + f_{film}]} \quad (5.39)$$

che sotto le ipotesi sopra citate è in grado di descrivere il fenomeno di solfatazione sia nel caso in cui esso sia limitato dalla diffusione sia nell'alternativa di una cinetica dominante, considerando la possibilità di un meccanismo diretto o indiretto al variare dei parametri che esso comprende.

5.1.4 Applicazione al caso di letto fluido circolante

Il modello sopra descritto permette tramite l'integrazione dell'equazione (5.39) di calcolare una conversione del sorbente definita come

$$X = 1 - \frac{r_c^3}{R^3} \quad (5.40)$$

dove le grandezze si riferiscono alla Fig. 5.8, la quale rappresenta il volume di sorbente reagito rispetto a quello iniziale. La funzione del

tempo che si ottiene deve però essere applicata al sorbente presente in un letto fluido circolante. Il problema fondamentale è descrivere nel modo più corretto possibile il fenomeno per una distribuzione di particelle di diverso diametro contemporaneamente presenti, le quali hanno tempi di residenza nella caldaia che sono funzione del diametro e della capacità del gas di trascinarle; tale funzione non è però univocamente definita, poiché sussiste comunque un grado di aleatorietà legato alla storia della singola particella.

Ai fini della modellazione dell'assorbimento è però sufficiente conoscere un valor medio per la velocità di reazione dell'inquinante funzione della quantità di sorbente presente; si ricorre dunque ad una distribuzione di probabilità per il tempo di residenza. Questo approccio è comunemente adottato per la correzione dell'ipotesi di reattore perfettamente miscelato nel campo della modellazione dei processi chimici (Levenspiel [44]); poiché le ipotesi per le celle del modello di letto fluido circolante in esame ricadono nel caso citato, si può assumere che

$$E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (5.41)$$

dove E è la probabilità che la particella sia già uscita dal reattore al tempo t e τ è una stima del tempo di residenza medio. Nel modello di letto fluido che si sta studiando, il valore di τ è calcolato come rapporto fra la massa presente nel riser e la portata massica in ingresso, separatamente per ogni classe di diametro considerata.

La conversione media viene quindi calcolata per ciascun diametro come

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X(t) \cdot E(t) dt \quad (5.42)$$

dove il valore di $X(t)$ risulta dall'integrazione della (5.39) rispetto a r_c e dall'applicazione della (5.40). Hannes [1] riporta un metodo di soluzione che permette tramite un cambio di variabile di evitare l'integrazione della (5.39); si ricava infatti un'equazione che richiede unicamente un'integrazione nel tempo senza la soluzione esplicita della conversione in funzione del tempo. Nel modello IEA-CFBC viene implementata tale

soluzione in forma numerica con un passo di integrazione variabile che tiene conto della forte variazione di pendenza della curva di conversione (vedi ad esempio Fig. 5.6). Considerando la superficie del *core* corrispondente alla conversione media tramite la definizione (5.40), si ricava una superficie media S_s su cui avviene la reazione specifica alla massa di sorbente; da essa è possibile stimare una velocità di conversione nella forma

$$\dot{n}_{SO_2} = k S_s M_{calc} \sqrt{C_{O_2}} C_{SO_2} \quad (5.43)$$

dove n_{SO_2} è la portata molare di inquinante assorbita, la costante k è quella utilizzata nel modello per descrivere le cinetiche di reazione (equazione (5.39)), C sono le concentrazioni delle specie (mol/m^3) e M_{calc} è la massa di sorbente presente (kg). Risulta dunque possibile stimare l'assorbimento dell' SO_2 cella per cella nella discretizzazione utilizzata dal modello, nota la distribuzione del sorbente; le concentrazioni in ogni cella devono essere ricavate tramite un processo iterativo, poiché la conversione media è a sua volta dipendente dalle concentrazioni e devono essere risolti i bilanci di massa fra le celle. Tale iterazione viene inglobata in quella relativa al bilancio complessivo di massa delle specie chimiche presenti nel reattore.

5.2 TARATURA DEI PARAMETRI

Il modello di solfatazione descritto ai paragrafi 5.1.3 e 5.1.4 è utilizzato nel modello di caldaia a letto fluido IEA-CFBC. Risulta però necessaria la taratura del parametro k e delle diffusività del reagente gassoso nello strato di prodotto solido; si considera quindi un caso sperimentale in condizioni che possano riprodurre quelle presenti in un letto fluido circolante alimentato ad ossigeno come quello trattato nel presente lavoro. Come già riportato al paragrafo 5.1.2 si fa uso dei dati sperimentali ricavati da Wang nel suo articolo [58], nel quale è possibile trovare la descrizione delle modalità sperimentali utilizzate; in Tabella 5.2 vengono riportati i valori dei fattori di maggior influenza. Questa campagna sperimentale risulta adatta al caso in esame in particolare per l'attenzione a riprodurre le condizioni (concentrazioni, temperature, ...) presenti in un letto fluido circolante alimentato ad ossigeno, unita a

misure su tempi (140 minuti) compatibili con quelli di permanenza del solido nel reattore. Molti autori in letteratura infatti limitano lo studio a tempi molto brevi per lo studio del meccanismo di solfatazione e della cinetica intrinseca della reazione.

Come discusso nell'introduzione al capitolo, tra i parametri più rilevanti che devono essere considerati è presente l'effetto della temperatura e quello della presenza di acqua; i risultati sperimentali sono riportati per diversi valori di tali grandezze, per due tipi diversi di calcare e diversi diametri delle particelle. L'effetto della concentrazione del reagente è già inclusa nel modello di solfatazione sopra descritto.

Il meccanismo di reazione è quello di solfatazione diretta, poiché i dati sperimentali su cui si effettua la calibratura dei parametri sono ricavati in condizioni di temperatura e concentrazioni di anidride carbonica che corrispondono al campo in cui è favorito questo meccanismo (vedi Fig. 5.1). Nelle caldaie andrebbe indagata anche la possibilità di raggiungere temperature più elevate che consentirebbero una solfatazione indiretta, intrinsecamente più efficiente; poiché però esse sono rischiose in termini di picchi in caldaia, dannosi se portano a fusione delle ceneri con conseguente de-fluidizzazione del letto, ci si limita allo studio per condizioni operative più comuni. Inoltre non si dispone di una quantità sufficiente di dati ad alta temperatura per tarare il modello in queste condizioni.

Le diffusività vengono calcolate tramite i modelli descritti in Appendice A, in cui i parametri indipendenti sono il diametro dei pori d_{pore} e la porosità del materiale ε_p ; poiché non si dispone dei valori corrispondenti ai risultati sperimentali, si fissa il secondo ad un valore dell'1% ricavato dai dati di Mahuli [70], variando il primo per minimizzare la differenza fra i risultati del modello e i dati sperimentali. Questa scelta equivale a ricavare per determinate condizioni di temperatura e di concentrazione di acqua, la conformazione dei pori nello strato di prodotto solido della reazione di solfatazione e, di conseguenza, la sua resistenza al trasporto di SO_2 .

Poiché la resistenza offerta dallo strato di prodotto in termini specifici non deve dipendere dalla dimensione della particella di sorbente, si ricava un unico valore per particelle di diametro diverso a pari altre condizioni.

A seguito delle considerazioni effettuate al paragrafo 5.1.2, si può ritenere che l'effetto del parametro k e dunque della velocità di reazione sia trascurabile nel momento in cui si assuma per esso un valore sufficientemente alto da non rendere limitante la cinetica di reazione. La taratura per confronto con i dati sperimentali riguarderà dunque unicamente la diffusività di massa al variare delle condizioni al contorno. Si sceglie in particolare un valore di 0.1 m/s per k , riservando di controllare in seguito la sua influenza sul risultato. Inoltre, a seguito delle valutazioni nel paragrafo 5.1.2, si considera nulla la resistenza alla diffusione del film gassoso che circonda la particella; in termini matematici corrisponde ad un valore nullo di f_{film} nell'equazione (5.39).

Tabella 5.3 - Valori ottenuti per regressione sui dati sperimentali dei parametri del modello di solfatazione (dati da Wang [58])

<i>Caso</i>	<i>Tipo di calcare</i>	<i>T</i> [°C]	<i>% H₂O</i> (vol)	<i>Diametri</i> [μm]	<i>d_{pore}</i> [nm]	<i>Max errore</i> (ΔX)
1	Kelly Rock	800	0	100, 130, 250, 300	0.853	0.0426
2	Kelly Rock	850	0	100, 130, 250, 300	0.383	0.0256
3	Havelock	800	0	300	0.709	0.0165
4	Havelock	850	0	100,300	0.368	0.0246
5	Kelly Rock	800	10	100, 130, 250, 300	1.139	0.0266
6	Kelly Rock	850	10	100, 130, 250, 300	(2.142)	(0.0762)
7	Havelock	800	10	300	2.647	0.0186
8	Havelock	850	10	100, 300	1.789	0.0439
9	Kelly Rock	850	15	130	2.609	0.0643

Poiché i risultati sperimentali sono forniti nella forma di grafici che riportano la conversione X in funzione del tempo, per effettuare la taratura è necessario integrare l'equazione (5.39); a tal fine si utilizzano le funzioni *ode45* e *ode23* di MATLAB, le quali a loro volta fanno uso di una versione modificata del metodo di Runge-Kutta. Per ogni caso il calcolo viene effettuato con entrambe per verificare l'assenza di variazioni legate al metodo numerico scelto. Al variare del parametro d_{pore} si calcola la somma dei quadrati degli scostamenti della curva calcolata dai punti ricavati dal grafico sperimentale; si considera quindi il valore che minimizza tale errore complessivo. Come già indicato ogni caso comprende più curve stimate per diverse dimensioni delle particelle e l'errore complessivo viene calcolato come somma degli errori di ciascuna.

I casi considerati e i valori ottenuti sono anch'essi riportati in Tabella 5.3; l'errore riportato si riferisce al massimo scostamento in termini di conversione. I diametri delle particelle riportati sono stati ricavati come punti medi degli intervalli riportati dall'autore.

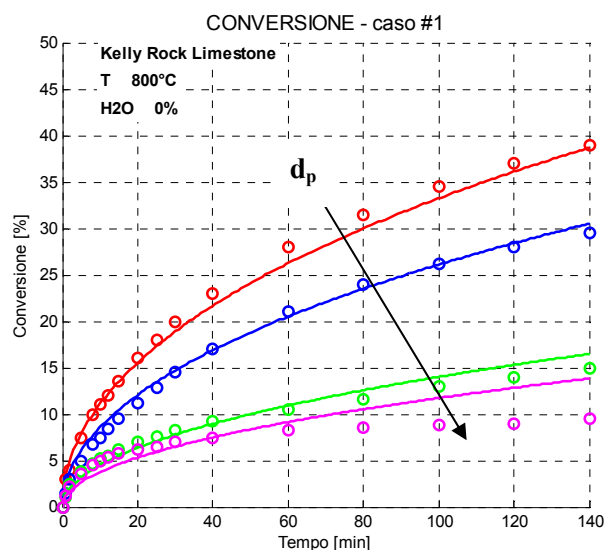


Fig. 5.9 - Confronto dati sperimentali (O) e risultati del modello (linea continua) per il caso 1 (vedi Tabella 5.3) al variare del diametro delle particelle

Il diametro dei pori per i casi considerati ha valori ragionevoli se confrontati per ordine di grandezza con quelli riportati nel lavoro di Chen [62]. Inoltre un confronto con i dati riportati da Han [64] per

diversi sorbenti freschi porta a concludere che questi ultimi hanno pori con diametri medi di diversi ordini di grandezza maggiori, a riprova dell'ipotesi assunta di un rallentamento della reazione legata a un peggioramento della diffusione nello strato di prodotto rispetto alla diffusione nel sorbente fresco. In Fig. 5.9 e Fig. 5.10 sono rappresentate in forma grafica due tra le interpolazioni ottenute. Si può notare che l'approssimazione è molto buona per diametri delle particelle inferiori, con un errore che aumenta passando man mano a diametri superiori.

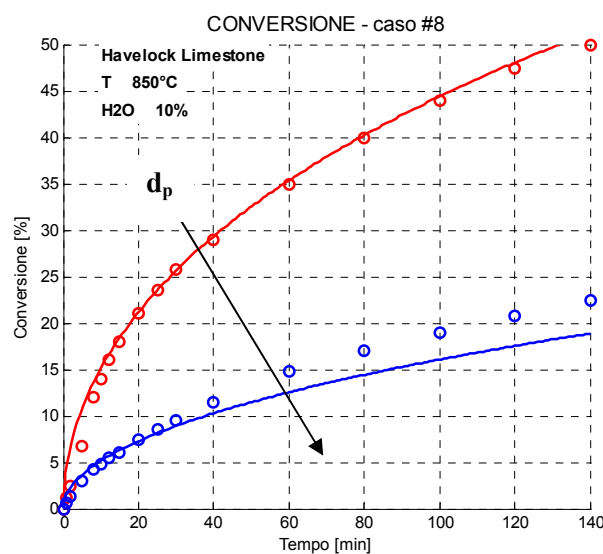


Fig. 5.10 - Confronto dati sperimentali (O) e risultati del modello (linea continua) per il caso 8 (vedi Tabella 5.3) al variare del diametro delle particelle

Inoltre per i diametri inferiori l'andamento dei risultati sperimentali è ben riprodotto per tutti i tempi riportati; per i diametri più elevati si riscontra un andamento che sottostima, per i calcari denominati "Kelly Rock", la conversione nei primi minuti di permanenza nel reattore. L'errore è comunque contenuto; inoltre nel caso dell'applicazione a letto fluido, la permanenza dei solidi di diametro elevato nel reattore è lunga (anche 1 o 2 ore) per cui un errore nella conversione su tempi brevi, ma compensato già su tempi di circa 20 minuti, è accettabile. Si verifica inoltre in ogni caso un aumento dell'errore al crescere del tempo; gli errori massimi riportati in Tabella 5.3 corrispondono dunque agli errori ottenuti per permanenze nel

reattore di ore. I tempi di residenza inferiori vengono modellati più accuratamente.

Risultati analoghi a quelli riportati si ottengono per tutte le altre curve, con l'eccezione dei casi 6 e 9 nei quali sono evidenti errori significativi che meritano dunque un approfondimento. Per quanto riguarda il primo il problema, esso è legato ad un forte scostamento della curva per diametro pari a 130 μm dai dati sperimentali come evidente in Fig. 5.11. Negli altri casi l'approssimazione, una volta fissato il parametro indipendente (d_{pore}), risulta buona per ogni diametro delle particelle, confermando l'ipotesi che le proprietà diffusive dello strato di prodotto non dipendano da esso.

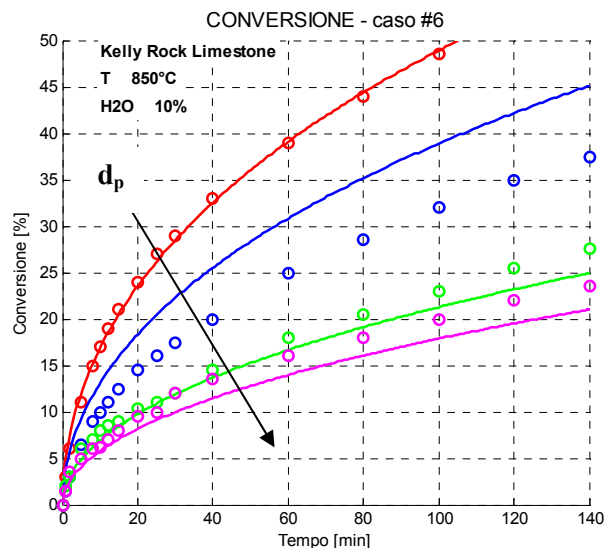


Fig. 5.11 - Confronto dati sperimentali (O) e risultati del modello (linea continua) per il caso 6 (vedi Tabella 5.3) al variare del diametro delle particelle

E' dunque probabile che si tratti di un errore sperimentale, oppure di uno scostamento del diametro rispetto agli altri casi; esso infatti non altera la diffusività, ma rientra comunque nelle equazioni (5.36) e (5.40) tramite cui si stima la conversione. Le misure sperimentali riportano per il diametro esclusivamente degli intervalli, non delle misure esatte, come già precedentemente riportato.

Nel caso in cui si escluda la curva per particelle di dimensione 130 μm al fine di migliorare la regressione, si ottiene un diametro dei

pori di 2.308 nm con un errore massimo pari a 0.0251. Il miglioramento dell'approssimazione delle altre curve non è però sensibile.

Per quanto riguarda il caso 9, riportato in Fig. 5.12, si riscontra un andamento che non corrisponde a quello sperimentale per tempi superiori ai 100 minuti, mentre per tempi inferiori le considerazioni fatte precedentemente restano valide. La curva misurata infatti tende ad assumere un valore di conversione praticamente costante mentre quella calcolata cresce ancora in modo significativo. Poiché però si dispone della curva per un unico tipo di calcare a diametro 130 μm , con temperatura di 850 $^{\circ}\text{C}$ e frazione volumetrica di acqua al 15 %, non è possibile verificare se il fenomeno è presente anche in condizioni diverse. Inoltre il caso in questione è quello con il maggior contenuto di acqua, la cui influenza è oggetto di studio della campagna sperimentale da cui provengono i dati; non è del tutto noto il meccanismo con cui l'acqua modifica le reazioni e non si può dunque escludere che, per questo caso, sia il modello ad essere insufficiente.

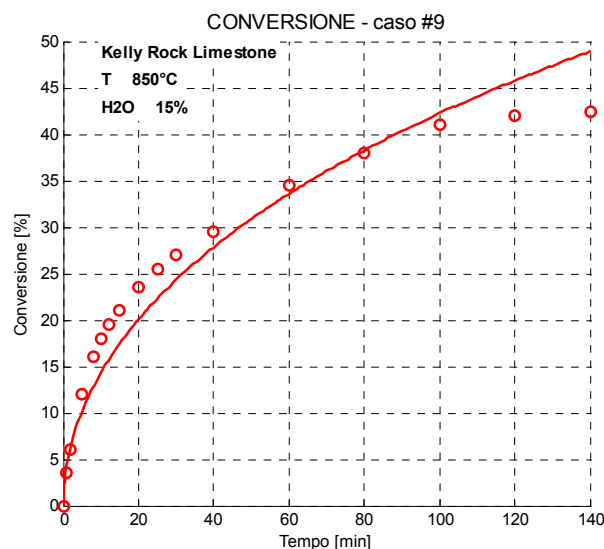


Fig. 5.12 - Confronto dati sperimentali (O) e risultati del modello (linea continua) per il caso 6 (vedi Tabella 5.3) per particelle di diametro pari a 130 μm

Una frazione d'acqua pari al 15 % in caldaia non è però così improbabile. Nell'ipotesi infatti della necessità di un ricircolo dei gas combusti in caldaia per il controllo di temperatura o per mantenere la velocità superficiale del gas nell'intervallo di valori adatto alla

fluidizzazione, è possibile un notevole incremento della frazione d'acqua. Una valutazione approssimata di tale fenomeno viene fornita nel seguito al paragrafo 4.4. I dati sperimentali di Wang [58] risultano dunque insufficienti a descrivere i possibili regimi operativi che si verificano in regime di ossicombustione e si presenta dunque la necessità di investigare sperimentalmente l'effetto di una maggiore concentrazione di acqua.

Come anticipato si verifica inoltre l'ipotesi precedentemente fatta sulla costante k del modello; valori inferiori a quello imposto rendono la cinetica chimica paragonabile alla diffusione, generando andamenti per la conversione non compatibili con le curve sperimentali. Al contrario un aumento non varia in modo significativo gli errori stimati in Tabella 5.3. Si ritiene quindi accettabile il valore imposto.

Ai fini della modellazione del processo sarebbe utile ottenere dai parametri ricavati una correlazione che legghi il diametro dei pori e dunque la diffusività nel prodotto solido alla temperatura e alla frazione volumetrica di acqua presente. Ognuno dei valori riportati in Tabella 5.3 corrisponde ad una ben determinata coppia di tali variabili. Alcuni autori (Han[64], Mahuli [70]) propongono per la diffusività nel prodotto leggi di tipo Arrhenius. Si ipotizza dunque di correlare le variabili con leggi in forma esponenziale del tipo

$$d_{pore} = Ae^{-BT} \quad (5.44)$$

oppure

$$d_{pore} = Ae^{-Bx_{H_2O}} \quad (5.45)$$

in entrambi i casi le costanti A e B dovrebbero essere ricavate per regressione dai dati riportati in Tabella 5.3.

I risultati sono esposti in Fig. 5.13; come evidente i valori noti risultano insufficienti oppure troppo dispersi per poter considerare le correlazioni rilevanti e i valori delle costanti affidabili. Inoltre non è possibile tenere conto dei diversi tipi di calcare utilizzato.

L'unica eccezione è la curva ottenuta per una temperatura pari a 850 °C al variare del contenuto di acqua x_{H_2O} , la quale riproduce

abbastanza bene l'andamento dei valori ricavati ma non può comunque essere ritenuta significativa, vista la scarsità di punti da cui sarebbe interpolata.

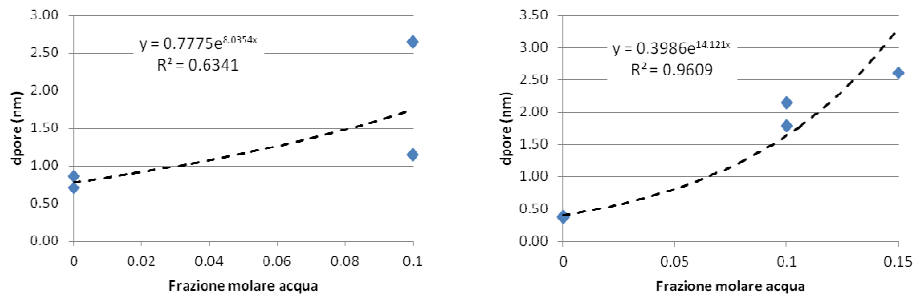


Fig. 5.13 - Interpolazione dei parametri ricavati con una legge di tipo esponenziale (T = 800°C e T = 850 °C)

Non è quindi possibile implementare nel modello complessivo una stima del parametro d_{pore} calcolata in base alle condizioni operative; la bontà dei risultati forniti da esso riguardo la rimozione dello zolfo sarà vincolata alla corrispondenza tra la condizioni simulate e quelle in cui è stato ricavato il valore utilizzato per il parametro d_{pore} . Nel complesso il modello riproduce comunque bene gli andamenti sperimentali e sarà dunque utilizzato all'interno della simulazione complessiva della caldaia. Va ricordato che i parametri ricavati sono fortemente legati al calcare utilizzato e che vanno quindi tarati caso per caso qualora si cercassero di riprodurre tramite simulazione le grandezze operative misurate su un impianto specifico.

6. DIMENSIONAMENTO DI CALDAIE CFB

Il modello studiato viene applicato al dimensionamento di diverse caldaie a letto fluido circolante per la combustione di carbone. Al fine di valutare i vantaggi e i difetti di diverse configurazioni, si utilizzano diversi tenori di ossigeno e diverse temperature operative.

La più grande caldaia a letto fluido circolante in esercizio per la produzione di vapore in condizioni supercritiche è situata a Lagisza (Polonia). La sua taglia nominale è di 460 MW_e, corrispondenti a circa 1100 MW_{th}; si studiano quindi due taglie di impianto, una da 700 MW_{th} corrispondente a una tecnologia commerciale e una da 1500 MW_{th} che costituisce uno sviluppo futuro. Il tipo di ciclo scelto è un USC (“ultra super critical”) con temperatura di surriscaldamento pari a 600 °C e pressione del vapore di 250 bar, il quale corrisponde alle tecnologie attualmente in esercizio per i cicli a vapore [74]; la scelta non influenza direttamente la struttura della caldaia, in quanto non si effettua il calcolo dei passaggi convettivi dei fumi, ma fornisce alcune condizioni al contorno necessarie per la stima dello scambio termico.

Il procedimento adottato per il dimensionamento ha inizio con la definizione della taglia termica dell’impianto e con la scelta del carbone da utilizzare; il potere calorifico di quest’ultimo definisce la portata di combustibile in ingresso. Si ricava dunque la portata di ossidante necessaria ad ottenere una frazione di ossigeno nei fumi pari a circa il 4 %; il processo risulta iterativo poiché la composizione stessa dell’ossidante è influenzata dai fumi a causa del ricircolo (vedi paragrafo 4.4). In caldaia è necessario mantenere un regime di fluidizzazione corretto per i fenomeni chimici e di scambio termico; come già riportato al capitolo 2, secondo quanto comunemente riportato in letteratura [75], si mantiene una velocità nell’intervallo 4 ÷ 6 m/s all’interno del riser.

Poiché la temperatura media del letto è un parametro di progetto, è possibile una stima della densità del flusso gassoso; la sezione del riser viene quindi definita in modo tale da permettere il passaggio della portata volumetrica richiesta rispettando il vincolo sulla velocità che viene poi verificato a posteriori. Il rapporto fra la larghezza e la profondità della caldaia non influenza direttamente il modello che

considera ai fini della fluidodinamica esclusivamente la sezione (modello 1.5 D). Tuttavia la scelta di tale valore altera il rapporto fra la sezione di passaggio, legata alla fluidodinamica, e il perimetro, legato alle superfici di scambio; si ipotizza dunque di mantenere la larghezza nell'intervallo $5 \div 10$ m, consigliata al fine di garantire una penetrazione sufficientemente uniforme dei flussi in ingresso (carbone, calcare, eventuale aria secondaria) [75].

Uno dei vantaggi fondamentali nell'utilizzo di caldaie a letto fluido circolante per la combustione del carbone è costituito dalla possibilità di cattura dello zolfo all'interno della camera di combustione; si valuta quindi per i casi selezionati l'efficacia di tale provvedimento. I valori dei parametri del modello sono quelli ricavati al paragrafo 5.2, mentre per quanto riguarda la quantità di sorbente si adotta un valore del rapporto molare in caldaia Ca/S pari a circa 2.5 (Anthony [53], Adanez[76]) analogo a quello ottimale in caldaie ad aria. Si ricava di conseguenza la portata necessaria di calcare, nota la composizione di quest'ultimo e la quantità di zolfo in ingresso con il carbone.

I parametri che restano quindi non vincolati e sui quali è necessario fare delle assunzioni caso per caso sono l'altezza della caldaia, le temperature delle pareti e delle correnti, l'estensione e la ripartizione delle superfici di scambio, il dimensionamento degli apparati esterni al riser (ciclone e scambiatori esterni).

Per quanto riguarda le altezze della caldaia si adottano valori di circa 20 m per la caldaia da 700 MWth e 40 m per quella da 1500 MWth; essi sono i valori riportati da Nsakala [38] per caldaie di analoga taglia. Inoltre Leckner [75] suggerisce di limitare l'altezza del riser a $40 \div 50$ m. Poiché tale scelta influenza pesantemente il sistema a causa della notevole variazione delle superfici di scambio presenti, si valuta per ogni caso l'influenza sulle prestazioni e sul dimensionamento di una variazione di ± 10 % dell'altezza. Per la temperatura delle pareti si ipotizza un valore di 450 °C, plausibile nel caso del ciclo USC considerato. La temperatura a cui viene immesso in caldaia l'ossidante è di 250 °C; poiché il preriscaldamento avviene in genere a spese dei fumi, si considera in prima approssimazione di poter raffreddare i fumi nel passaggio convettivo fino a una temperatura non inferiore a questo

valore, mantenendo comunque un margine per garantire lo scambio termico (20 °C).

Si sceglie di utilizzare esclusivamente le pareti membranate per l'asportazione del calore dalla camera di combustione.

Definite le dimensioni del riser, si introducono i componenti esterni, ciclone e scambiatori. Si utilizzano due diversi dimensionamenti del ciclone, riportati in Tabella 6.1.

Tabella 6.1 - Dimensioni dei ciclone utilizzati nella simulazione delle caldaie

	<i>Ciclone A</i>	<i>Ciclone B</i>
Diametro (D)	10.4 m	3.0 m
Altezza (H)	13.0 m	8.0 m
Larghezza ingresso (L_{in})	2.6 m	0.6 m
Altezza ingresso (H_{in})	4.0 m	3.0 m
Posizione radiale ingresso (R_{in})	3.9 m	1.2 m
Diametro scarico (D_{sc})	5.2 m	1.4 m
Altezza vortex finder (H_{vx})	5.2 m	1.5 m

Il primo dimensionamento (*ciclone A*) corrisponde ai ciclone utilizzati da Nsakala [38] per un'unità da 543 MW_{th}; i valori relativi al secondo (*ciclone B*) sono stati valutati in base ai criteri forniti da Knowlton [77], scegliendo un diametro contenuto (3 m) al fine di aumentare il numero di unità e consentire un controllo più accurato ai carichi parziali. Il numero di ciclone viene imposto in modo da suddividere la portata volumetrica di fumi e la conseguente portata di solido in modo da garantire il corretto funzionamento di ciascun ciclone con elevate efficienze. L'approccio che prevede l'utilizzo di unità dimensionate per reattori di una determinata grandezza su riser in scala maggiore è quello riportato da Leckner [75] come il più comune, in quanto risulta sempre possibile variando il numero complessivo di ciclone riportarsi in vicinanza delle condizioni operative di progetto per cui il componente ha un comportamento noto; la progettazione di un

componente specifico richiederebbe uno sforzo maggiore a fronte di incertezze sull'effettiva efficienza.

Caso per caso viene effettuato il confronto tra le due possibili configurazioni, variando il numero complessivo di cicloni necessari. Dove si presentasse la necessità di asportare calore dal solido all'esterno del riser per il controllo della temperatura interna, ad ogni ciclone viene associato uno scambiatore esterno dimensionato secondo i criteri esposti al paragrafo 4.5.

La temperatura all'interno del riser viene inizialmente mantenuta in un intervallo tra 800 e 850 °C; essi corrispondono ai valori adottati per le caldaie a letto fluido per la combustione di carbone in esercizio. Tali condizioni risultano ottimali per la combustione e per i processi di cattura dello zolfo [53], oltre ad essere sufficientemente lontane dalle temperature di fusione del solido circolante; se si raggiungesse infatti una temperatura troppo elevata, fenomeni di fusione e aggregazione delle ceneri potrebbero causare una defluidizzazione del letto. Inoltre si valuta la possibilità di portare le temperature del riser in un intorno dei 950 °C. Il rischio di fusione delle ceneri risulta più elevato, ma si è comunque al di sotto della temperatura limite. Un vantaggio consiste nel passaggio del meccanismo di cattura dello zolfo da diretto a indiretto; ad elevata temperatura infatti la presenza di una forte quantità di anidride carbonica non inibisce più la calcinazione, come mostrato dall'equazione (5.7) e in Fig. 5.1.

Il meccanismo di cattura indiretto ad alta temperatura sembra più efficiente (Anthony [78], Leckner [61]), per quanto i risultati sperimentali pubblicati in questo specifico campo siano molto scarsi. Poiché nel modello i parametri necessari per il calcolo del processo di solfatazione vengono inseriti a priori e sono diversi per i due meccanismi, si introduce nel modello una verifica locale (cella per cella) delle condizioni di temperatura e di concentrazione di anidride carbonica ottenute al termine del calcolo, al fine di valutare l'accettabilità delle ipotesi fatte a monte. Nella pratica si verifica che almeno il 90 % delle celle siano nelle condizioni di temperatura e concentrazione di anidride carbonica corrispondenti a quelle ipotizzate, in caso contrario viene segnalata l'inaffidabilità del risultato.

Le caratteristiche del carbone utilizzato e gli altri parametri di simulazione non esplicitamente indicati nel testo sono riportati in Appendice A. In particolare si fa uso del carbone indicato con la lettera A e del calcare di tipo "Kelly Rock".

6.1 DIMENSIONAMENTO A DIVERSI TENORI DI OSSIGENO

In primo luogo si dimensionano per ciascuna taglia tre impianti in cui si varia la concentrazione di ossigeno nella corrente ossidante in ingresso. Il primo caso considera un'alimentazione ad aria; nel secondo viene alimentata invece una miscela di ossigeno e anidride carbonica (30% O₂) e nel terzo si mantengono le specie presenti in miscela, ma il tenore di ossigeno viene elevato fino al 60 %. Poiché la composizione della corrente in ingresso alla caldaia viene ottenuta dalla miscelazione della corrente proveniente da un ASU (95 % O₂, 3 % N₂, 2% Ar) con i fumi ottenuti dalla combustione del carbone (vedi paragrafo 4.4), la frazione di ossigeno presente può variare da caso a caso, mantenendosi nell'intorno del valore previsto.

Le dimensioni delle caldaie ottenute secondo i criteri sopra descritti per i vari casi sono riportate in Tabella 6.2, insieme alla superficie di scambio interna al riser corrispondente, costituita dalle pareti membranate.

Il ricircolo dei fumi segue lo schema denominato "caldo" (vedi paragrafo 4.4) e il dimensionamento del ciclone indicato sopra con la lettera A; nel seguito verranno modificate tali ipotesi verificando l'influenza sul comportamento del sistema. Le portate di carbone e di ossidante necessarie per l'alimentazione di una caldaia della taglia scelta (carbone tipo A, vedi Appendice A) risultano pari a quelle riportate in Tabella 6.3. Come già discusso al paragrafo 4.4, esiste la possibilità di ridurre le sezioni della caldaia e le portate di ossidante necessarie all'alimentazione al crescere del tenore di ossigeno in ingresso. L'aggiunta di inerte (le cui caratteristiche sono riportate in Appendice A) è legata alla necessità in alcuni casi di variare la quantità di solido ricircolato al fine di variare la quantità di calore asportata tramite lo scambiatore esterno oppure per migliorare l'uniformità della temperatura lungo l'altezza del riser.

Tabella 6.2 - Dimensioni caldaie (700/1500 MW_{LHV}, diversi tenori di ossigeno, 850 °C), rapporto fra superficie di scambio interna al riser e potenza termica (S_{WW}/Q_{LHV}) e potenza specifica alla sezione del riser (Q_{LHV}/S_{ris})

		<i>Altezza</i>	<i>Larghezza</i>	<i>Profondità</i>	<i>Superficie scambio interna</i>	S_{WW}/Q_{LHV}	Q_{LHV}/S_{ris}
		[m]	[m]	[m]	[m ²]	[m ² /MW _{LHV}]	[MW _{LHV} /m ²]
<i>Aria</i>	<i>700 MW</i>	25.00	8.00	27.00	1470.00	2.10	3.24
	<i>1500 MW</i>	41.00	10.00	43.00	4240.00	2.83	3.49
<i>30% O₂</i>	<i>700 MW</i>	25.00	7.00	20.00	1058.40	1.51	5.00
	<i>1500 MW</i>	41.00	8.00	35.00	3440.00	2.29	5.35
<i>60% O₂</i>	<i>700 MW</i>	27.00	5.00	13.00	900.00	1.29	10.77
	<i>1500 MW</i>	41.00	7.50	18.00	2040.00	1.36	11.11

Tabella 6.3 - Correnti alimentate alle caldaie (850 °C)

		<i>Carbone</i>	<i>Ossidante</i>	<i>Calcare</i>	<i>Inerte</i>
		[kg/s]	[Nm ³ /s]	[kg/s]	[kg/s]
<i>Aria</i>	<i>700 MW</i>	28.00	240.00	2.25	3.00
	<i>1500 MW</i>	60.00	490.00	4.82	5.00
<i>30% O₂</i>	<i>700 MW</i>	28.00	140.00	2.25	0.00
	<i>1500 MW</i>	60.00	295.00	4.82	2.00
<i>60% O₂</i>	<i>700 MW</i>	28.00	65.00	2.25	0.00
	<i>1500 MW</i>	60.00	139.30	4.82	0.00

I profili di temperatura ottenuti per la caldaia di taglia pari a 700 MW_{th} sono riportati in Fig. 6.1, mentre quelli per la taglia superiore (1500 MW_{th}) in Fig. 6.2. In tutti i casi il profilo di temperatura si mantiene in un intervallo di valori contenuto.

Si considerano quindi per ognuno dei casi sia la possibilità di sostituire il ricircolo caldo con una configurazione che preveda la rimozione dell'umidità dai fumi prima che essi vengano ricircolati in caldaia (schema "freddo", vedi paragrafo 4.4), sia la possibilità di adottare

i cicloni corrispondenti al secondo dimensionamento riportato in Tabella 6.1 (*cicloni B*). In tutti i casi i profili di temperatura nel reattore non risultano alterati in modo significativo.

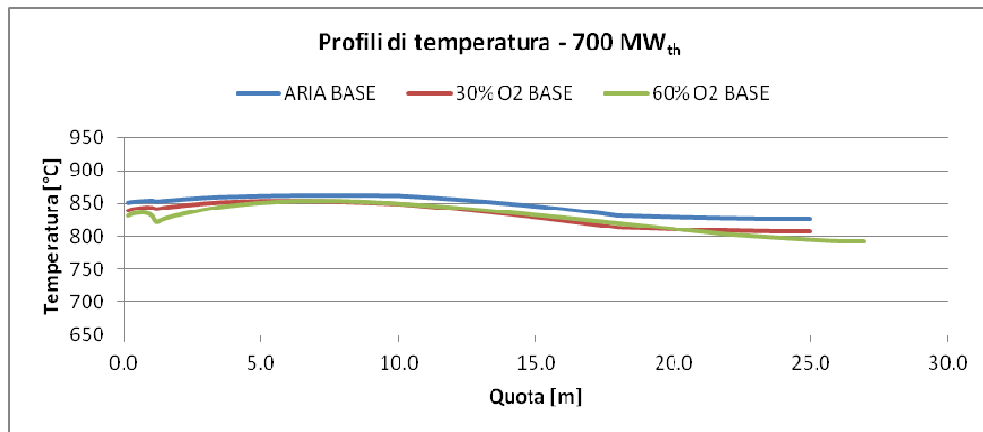


Fig. 6.1 - Profilo di temperatura per le caldaie di taglia 700 MW_{th} (caso base, ricircolo caldo, ciclone A, 850 °C)

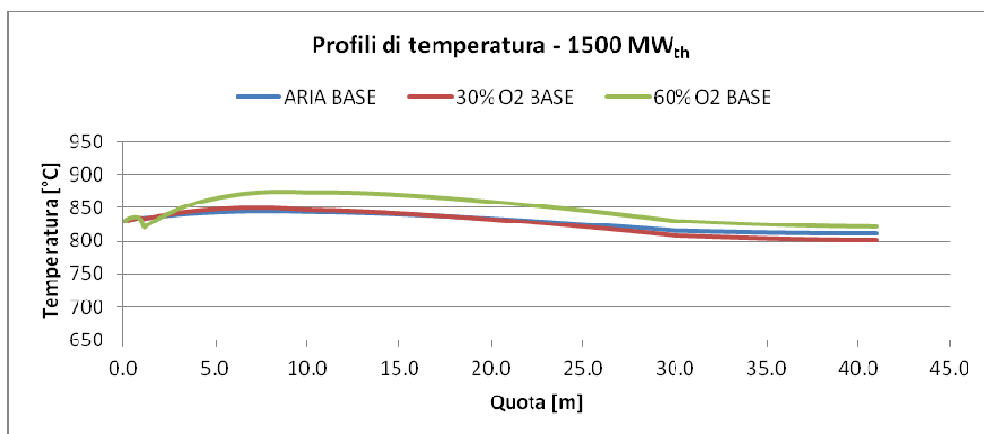


Fig. 6.2 - Profilo di temperatura per le caldaie di taglia 1500 MW_{th} (caso base, ricircolo caldo, ciclone A, 850 °C)

Si procede quindi ad una valutazione degli aspetti relativi allo scambio termico; in particolare si confrontano le ripartizioni del calore scambiato fra le varie superfici. In Fig. 6.3 e in Fig. 6.4 si riportano le distribuzioni ottenute rispettivamente per il caso da 700 MW_{th} e per il caso da 1500 MW_{th}; a differenza di quanto rilevato per i profili di temperatura, che vengono mantenuti in un intervallo controllato, questi valori sono influenzati dalle scelte effettuate sulla configurazione.

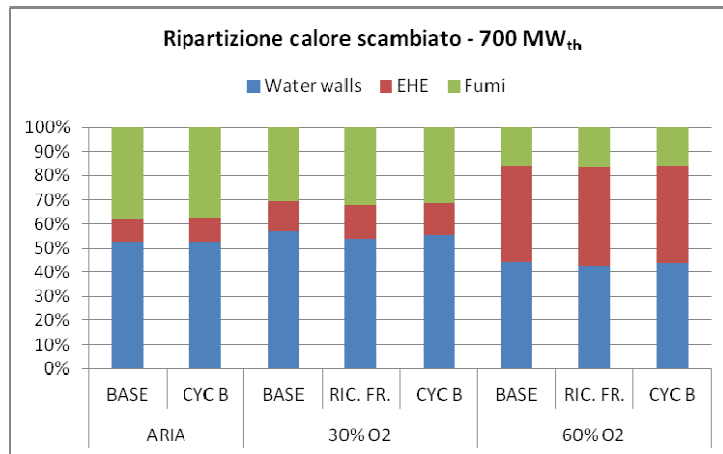


Fig. 6.3 - Ripartizione del calore scambiato fra pareti membranate (WW), scambiatori esterni (EHE) e raffreddamento convettivo dei fumi per i casi da 700 MW_{th} (caso base: ricircolo caldo, ciclone A)

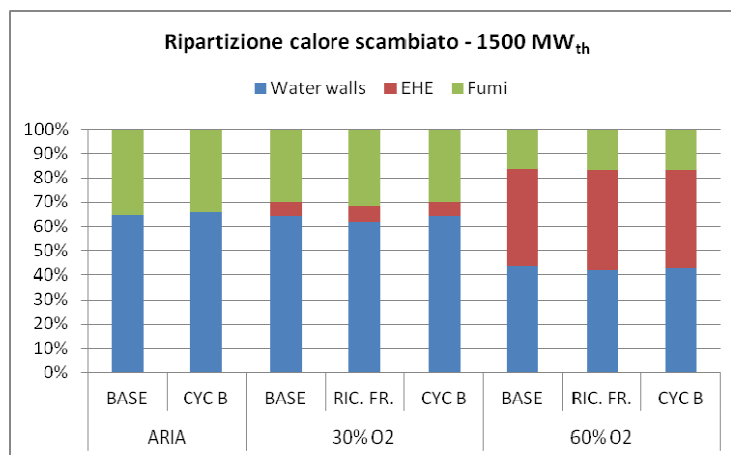


Fig. 6.4 - Ripartizione del calore scambiato fra pareti membranate (WW), scambiatori esterni (EHE) e raffreddamento convettivo dei fumi per i casi da 1500 MW_{th} (caso base: ricircolo caldo, ciclone A)

Al crescere del tenore di ossigeno risulta sempre più rilevante il contributo dello scambiatore esterno a scapito del calore estratto dalle pareti membranate, come già evidenziato dai casi al paragrafo 4.3. La riduzione contemporanea della superficie di scambio legata alla riduzione della sezione e della portata di gas inerte che assorbe parte del calore di reazione, causa una riduzione del calore estraibile all'interno del riser. La riduzione del contributo dei fumi è fondamentale

legato alla riduzione della portata a pari combustibile, poiché le temperature si mantengono all'incirca costanti.

La scelta di un diverso tipo di ciclone non altera il calore scambiato, mentre l'introduzione del ricircolo freddo causa una lieve diminuzione del calore scambiato in caldaia dovuto alla variazione delle proprietà del fluido e alla variazione, per quanto piccola, del profilo di temperatura. Nel complesso l'effetto è comunque trascurabile.

Considerando la composizione dei fumi, non si rileva una sostanziale variazione con la taglia d'impianto, per cui si riporta in Fig. 6.5 esclusivamente la composizione per il caso a 700 MW_{th}. Non si rilevano differenze rilevanti fra i due casi poiché si è utilizzato uno stesso carbone con un eccesso di ossigeno nei fumi fissato.

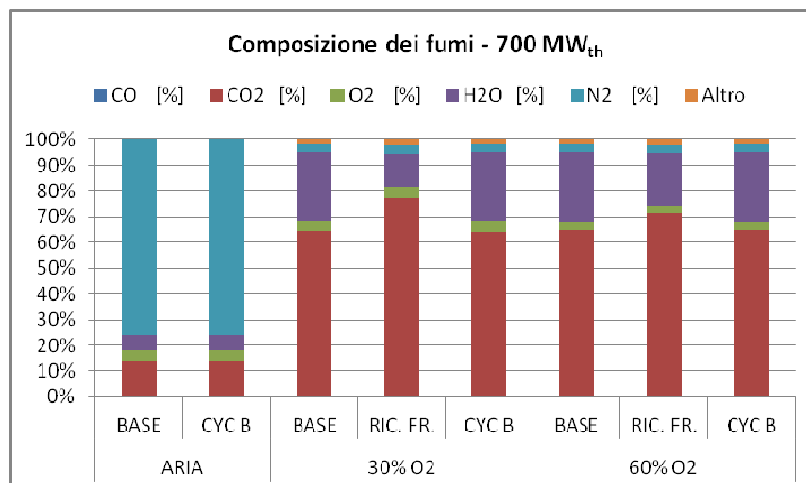


Fig. 6.5 - Composizione volumetrica dei fumi all'uscita della camera di combustione per i casi da 700 MW_{th} (caso base: ricircolo caldo, ciclone A)

Trascurando l'evidente differenza di composizione tra il caso di alimentazione ad aria e i casi di ossicombustione, si rileva che l'introduzione di un ricircolo freddo riduce notevolmente la presenza di acqua in caldaia. A tale proposito è necessario introdurre i risultati relativi alla cattura dello zolfo, poiché come rilevato al capitolo 5 il tenore di acqua è influente nel meccanismo di cattura.

La frazione di zolfo catturata rispetto a quella entrante per i vari casi è riportata in Fig. 6.6. I parametri utilizzati per il caso ad aria, nei quali è presente un meccanismo di solfatazione diretta, sono ricavati dai

casi presentati da Hannes [1], mentre per i casi a ossigeno si utilizzano i valori ricavati al paragrafo 5.2 per il calcare di tipo "Kelly Rock". I valori ottenuti vengono confrontati con la vigente normativa in ambito di controllo delle emissioni (DLGS 152/2006) che fissa a 200 mg/Nm³ al 6% di tenore di ossigeno il limite di emissione per SO₂ nel caso di caldaie di potenza superiore a 100 MW_{th} alimentate con combustibile solido. Poiché la normativa fa riferimento a combustione in aria, non si applica direttamente il limite, ma si calcola la percentuale di rimozione necessaria ad ottenere le emissioni di normativa con il combustibile in esame; per i casi ad ossicombustione deve essere garantita almeno la stessa frazione di zolfo rimossa. Il carbone considerato produce 10488 mg_{SO2}/kg_{carb} e la sua combustione in aria produce 10.84 Nm³_{fumi}/kg_{carb} al 6% di ossigeno; di conseguenza in assenza di sorbente si otterrebbe un'emissione pari a 967.53 mg_{SO2}/ Nm³_{fumi}. Per rientrare nei limiti di normativa si richiede quindi una cattura pari ad almeno l'80%.

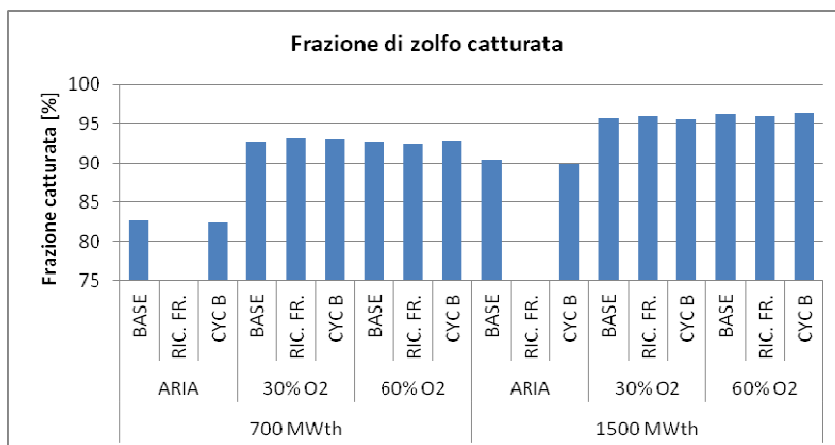


Fig. 6.6 - Frazione dello zolfo in ingresso con il carbone catturata dal sorbente (caso base: ricircolo caldo, ciclone A)

Come riportato in Fig. 6.6, tale limite viene abbondantemente superato dal processo di cattura in camera di combustione per le caldaie considerate. Va evidenziata però la sensibilità del risultato alla dimensione delle particelle di calcare utilizzate; si sono ottenuti i risultati indicati con una distribuzione di solido con diametro medio di 200 μm, che ricade nell'intervallo studiato da Wang [58] e per il quale si dispone dei valori per i parametri del modello di solfatazione. L'utilizzo di

particelle di diametro medio pari a $400\ \mu\text{m}$, corrispondenti al limite superiore dell'intervallo per il quale si dispone di dati sperimentali, causa una riduzione sensibile della cattura ($10 \div 20$ punti percentuali). Questo pesante effetto del diametro del sorbente trova corrispondenza nei risultati riportati da Mattisson [79].

L'influenza del tenore di acqua che dovrebbe differenziare i casi con ricircolo caldo da quelli con ricircolo freddo non è evidente; probabilmente ciò è dovuto al valore della frazione di acqua molto più elevato rispetto a quello per cui si è rilevato il fenomeno (paragrafo 5.2). Non essendo infatti disponibili evidenze sperimentali a tenori di acqua molto elevati ($20 \div 25\%$), si è considerato che le variazioni dei valori dei parametri rispetto ai valori massimi per cui si dispone di dati sperimentali ($10\% \text{H}_2\text{O}$) siano contenute. Risultati più attendibili richiedono uno studio più approfondito nelle condizioni operative che si verificano in caldaia.

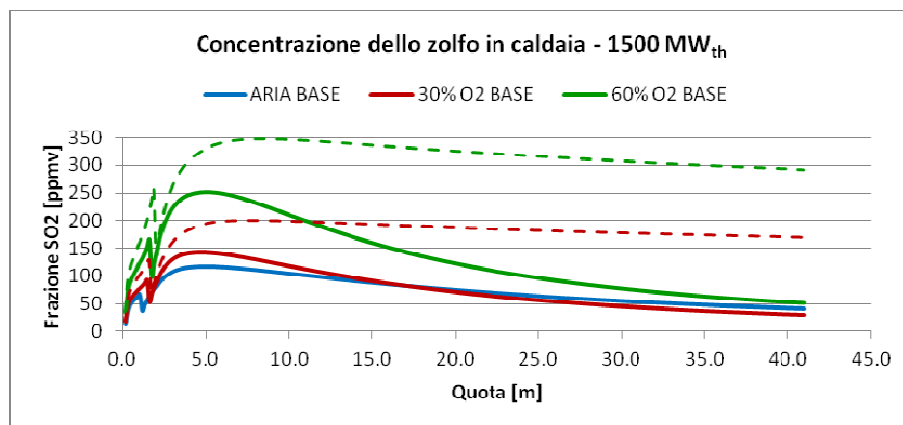


Fig. 6.7 - Profilo della concentrazione di zolfo lungo l'altezza della caldaia nel caso da $1500\ \text{MW}_{\text{th}}$ (caso base: ricircolo caldo, ciclone A, $d_p = 200\ \mu\text{m}$; in linea tratteggiata $d_p = 400\ \mu\text{m}$)

Il profilo della concentrazione di zolfo in termini di frazione volumetrica lungo l'altezza del riser per uno dei casi è riportato in Fig. 6.7. Per completezza si riporta in linea tratteggiata anche il profilo risultante dall'utilizzo di un sorbente di diametro maggiore ($400\ \mu\text{m}$) che come evidente porta a prestazioni nettamente peggiori come già discusso in precedenza. Nella parte bassa del riser si ha un picco di concentrazione in corrispondenza della zona dove è più attivo il rilascio

dei volatili da parte del carbone alimentato; la cattura avviene principalmente nella zona alta con un effetto che si riduce al crescere dell'altezza. La velocità di assorbimento è infatti legata alla concentrazione di SO₂ localmente presente. L'aumento della frazione di SO₂ al crescere del tenore di ossigeno è principalmente dovuta alla riduzione della portata totale di gas presente nel reattore che ne riduce quindi la diluizione. L'andamento è analogo anche nel caso del reattore da 700 MW_{th} con un picco di concentrazione inferiore a causa della minor quantità di volatili (tra cui SO₂) rilasciati nella zona di ingresso del carbone. In conclusione la cattura dello zolfo prevista risulta ottima anche nel caso di ossicombustione per tutti i casi esaminati, con un'incertezza legata alla scarsità di valori sperimentali su cui tarare i parametri.

Un ultimo aspetto considerato è il dimensionamento degli scambiatori esterni necessari a smaltire le potenze termiche assegnate a questi componenti. Per il mantenimento delle temperature nell'intervallo desiderato risulta necessario introdurre un'estrazione di calore dal solido ricircolato, come descritto al paragrafo 4.5; tuttavia per i casi considerati è possibile mantenere un controllo sulla temperatura anche raffreddando solo in parte la corrente di solido separata dal ciclone. La quantità di calore da asportare all'esterno del riser aumenta infatti con il tenore di ossigeno, portando ad adottare diverse configurazioni, nell'ipotesi che il numero di scambiatori corrisponda al numero di cicloni.

Le potenze termiche da asportare e il conseguente dimensionamento degli scambiatori sono riportati in Tabella 6.5. Le ipotesi e il modello utilizzati per stimare le caratteristiche dello scambiatore sono le medesime utilizzate al paragrafo 4.5. In particolare si considera la temperatura del letto bollente costante e pari a quella di reimmissione del solido. Il modello è valido sia per un utilizzo del componente come evaporatore che come surriscaldatore. Si assumono come parametri per il vapore generato una pressione di 250 bar e una temperatura di 580 °C; il solido non potrà quindi essere raffreddato al di sotto di questa soglia.

Nelle caldaie attualmente in esercizio che adottano questo componente, esso è adibito in genere al surriscaldamento o risurriscaldamento, sotto differenze di temperatura inferiori con un

conseguente aumento delle superfici di scambio. Per un dimensionamento di massima consideriamo invece il caso più favorevole della presenza dell'evaporatore, allo scopo di valutare la realizzabilità di alcune configurazioni, rimandando lo studio più accurato dello scambio termico per i casi in cui il componente risulti realizzabile.

Tabella 6.4 - Numero di scambiatori richiesti e condizioni operative per le caldaie dimensionate in precedenza (ricircolo caldo, ciclone A, 850 °C). Temperatura equivalente data dal miscelamento del solido proveniente dall'EHE con quello non raffreddato proveniente dal ciclone.

		Frazione del ricircolo nell'EHE	Temperatura reimmissione del solido in caldaia		Numero scambiatori
			EHE	equivalente	
		[%]	[°C]	[°C]	[-]
Aria	700 MW	20%	700	820	6
	1500 MW	0%	-	850	0
30% O ₂	700 MW	30%	700	805	6
	1500 MW	20%	700	820	8
60% O ₂	700 MW	100%	600	600	4
	1500 MW	100%	600	600	6

Si ipotizza di limitare la larghezza L_b dello scambiatore a $4 \div 5$ m, in modo da contenere la lunghezza del tubo immerso nello scambiatore, ricavando l'altra dimensione in funzione della superficie di scambio necessaria. L'altezza del letto bollente viene variata tramite la caduta di pressione Δp al fine di diminuire la sezione di base e di conseguenza la portata di gas necessaria alla fluidizzazione del letto. Si assume il valore limite inferiore di 20 kPa dove la sezione non è di dimensioni critiche, riservando di aumentare l'altezza del letto portando la caduta di pressione a 30 kPa dove risulta necessario contenere la sezione, come riportato in Tabella 6.5.

La quantità di calore da asportare viene agevolmente smaltita nei casi ad aria e al 30 % di ossigeno con un ingombro contenuto degli

scambiatori rispetto alla sezione della caldaia (tra il 17.8 % e il 37.61 %) e un ricircolo dei fumi modesto (fino al 9.86 %).

Tabella 6.5 - Dimensioni degli scambiatori esterni necessari per le configurazioni di caldaia discusse (ricircolo caldo, ciclone A)

	<i>700 MWth</i>			<i>1500 MWth</i>		
	<i>Aria</i>	<i>30 % O₂</i>	<i>60 % O₂</i>	<i>Aria</i>	<i>30 % O₂</i>	<i>60 % O₂</i>
Potenza termica [MW]	62.40	83.70	274.70		84.98	591.30
Portata di solido ricircolata [kg/s]	783	1241	2260		1331	4203
Numero di scambiatori	6	6	4		8	6
Larghezza scambiatore [m]	3.48	3.48	4.99		3.48	4.99
Profondità scambiatore [m]	1.42	1.90	8.08		1.54	11.86
Altezza scambiatore [m]	2.15	2.15	3.21		2.13	3.18
Portata necessaria a fluidizzare il letto [Nm³/s]	0.73	0.98	6.65		0.79	9.76
Caduta di pressione nel letto bollente [kPa]	20	20	30		20	30
Portata di gas per la fluidizzazione [% fumi]	1.70%	3.72%	32.03%		1.89%	32.90%
Rapporto sezione in pianta totale EHE/ sezione riser	13.73%	28.34%	248.12%		15.31%	263.03%

Una situazione più critica riguarda i casi ad elevato tenore di ossigeno, nei quali la quantità di fumi ricircolata risulta accettabile solo a fronte di una maggior altezza del letto bollente; si perde però comunque il vantaggio di evitare un forte ricircolo dei fumi e la riduzione della

pianta della caldaia legati all'aumento del tenore di ossigeno nell'ossidante. La sezione in pianta degli scambiatori risulta infatti circa 3 volte maggiore di quella della caldaia, vanificando la riduzione di quest'ultima pari a circa il 30% rispetto al caso ad aria.

In Fig. 6.8 sono riportate in forma semplificata ma in proporzione le piante della caldaia che si ottengono nei diversi casi, dove risultano evidenti le differenze.

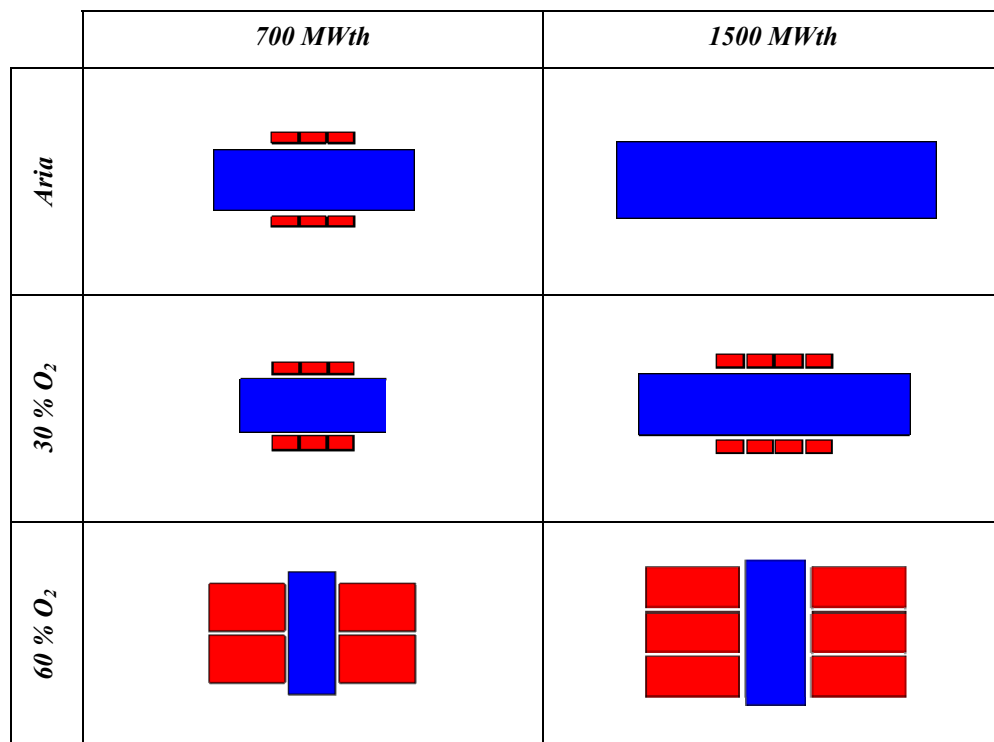


Fig. 6.8 - Confronto fra le piante della caldaia (blu) e degli scambiatori (rosso) per le diverse configurazioni

Come già sottolineato nel paragrafo 4.5 relativo agli scambiatori esterni, sono possibili altre configurazioni che migliorino il sistema, quale ad esempio una disposizione in cascata di più scambiatori a diversa temperatura. Nonostante ciò l'ingombro degli scambiatori esterni è un problema che riduce notevolmente la fattibilità di un impianto di grande taglia pensato per un'alimentazione ad elevato tenore di ossigeno; si presta maggiormente alla realizzazione un impianto di taglia analoga a quella del secondo dimensionato in questo

studio, in cui il regime di ossicombustione è realizzato con un tenore di ossigeno basso, anche per elevate potenze termiche.

Il passaggio ai cicloni di tipo B, le cui caratteristiche sono riportate sopra, non varia in modo significativo le osservazioni. Si ottengono infatti configurazioni costituite da più scambiatori più piccoli, ma il risultato complessivo è pressoché invariato, come riportato in Tabella 6.6. L'utilità di tale scelta ricade quindi nel controllo ai carichi parziali ed eventualmente nell'utilizzo modulare di componenti già esistenti progettati per caldaie di taglia inferiore.

Tabella 6.6 - Dimensioni degli scambiatori esterni necessari per le configurazioni di caldaia discusse (ricircolo caldo, ciclone B)

	<i>700 MWth</i>			<i>1500 MWth</i>		
	<i>Aria</i>	<i>30 % O₂</i>	<i>60 % O₂</i>	<i>Aria</i>	<i>30 % O₂</i>	<i>60 % O₂</i>
Numero di scambiatori	12	8	6		14	8
Larghezza scambiatore [m]	3.48	3.48	4.99		3.48	4.99
Profondità scambiatore [m]	0.82	1.54	5.50		0.94	8.98
Altezza scambiatore [m]	2.15	2.15	3.21		2.13	3.18
Portata di gas per la fluidizzazione [% fumi]	1.95 %	4.00 %	32.72 %		2.01 %	33.22 %
Rapporto sezione in pianta totale EHE/ sezione riser	15.85 %	30.62 %	253.34 %		16.36 %	265.54 %

In Tabella 6.7 si riportano in conclusione i rapporti fra le superfici di scambio e i calori scambiati per le diverse sezioni. Gli indici che rapportano la superficie al calore scambiato nella sezione stessa sono indice della qualità dello scambio termico; dove invece si rapporta la superficie di scambio alla taglia della caldaia si ha un valore che incide sui costi, poiché legato alla ripartizione delle superfici di scambio fra le

varie sezioni il cui costo specifico è diverso. Come già rilevato l'aumento del tenore di ossigeno rende più rilevante il contributo dello scambiatore esterno a scapito delle pareti membranate; un effetto opposto ha invece l'aumento della taglia. Per una valutazione completa del costo delle superfici di scambio è necessaria anche la valutazione dell'estensione delle superfici nel passaggio convettivo dei fumi.

Tabella 6.7 - Superfici di scambio termico specifiche (rispetto al calore effettivamente scambiato e rispetto al potere calorifico entrante)

		S_{EHE}/Q_{EHE}	S_{WW}/Q_{WW}	S_{EHE}/Q_{LHV}	S_{WW}/Q_{LHV}	% calore estratto dai fumi
		$[m^2/MW_{th}]$	$[m^2/MW_{th}]$	$[m^2/MW_{LHV}]$	$[m^2/MW_{LHV}]$	[%]
<i>Aria</i>	<i>700 MW</i>	1.97	4.21	0.18	2.10	38.1
	<i>1500 MW</i>	-	4.59	-	2.83	35.3
<i>30% O₂</i>	<i>700 MW</i>	2.00	2.78	0.24	1.51	30.6
	<i>1500 MW</i>	1.58	3.73	0.09	2.29	29.7
<i>60% O₂</i>	<i>700 MW</i>	6.56	2.95	2.57	1.29	15.8
	<i>1500 MW</i>	4.38	3.19	1.72	1.36	16.6

In conclusione il dimensionamento più promettente è quello per un tenore di ossigeno contenuto (30 %); il passaggio a concentrazioni più elevate permette una riduzione di sezione del riser a fronte di un aumento dell'ingombro degli scambiatori esterni. Anche il ricircolo dei fumi non viene di fatto ridotto, ma solo spostato ad alimentare i letti bollenti degli scambiatori. Poiché lo svantaggio principale lavorando al 60 % di ossigeno in ingresso è dovuto allo scambiatore esterno, si può pensare di aumentare le superfici di scambio modificando l'altezza del reattore oppure inserendo scambiatori immersi; è bene tenere in considerazione anche configurazioni alternative per lo scambiatore esterno (ad esempio la sostituzione del letto bollente con un letto mobile).

Per quanto riguarda la variazione di altezza del riser, essa viene trattata nel seguito; gli scambiatori immersi permettono comunque

un'estrazione di calore contenuta poiché il loro dimensionamento risente della necessità di garantire le sezioni di passaggio all'interno del riser e delle condizioni operative molto onerose a causa della forte erosione. Un'eccessiva superficie di scambio inoltre causa un forte gradiente di temperatura lungo l'altezza del riser, laddove invece si desidera mantenere condizioni il più possibile uniformi per garantire il corretto svolgimento della cattura dello zolfo e della combustione.

Un ulteriore vantaggio di mantenere contenuta la quantità di ossigeno è la possibilità di convertire il sistema indistintamente ad aria e a ossigeno, poiché il dimensionamento e le condizioni operative sono simili. Si garantisce quindi una flessibilità del sistema che non è possibile con tenori di ossigeno elevati e che permette una maggior elasticità del sistema alle condizioni del mercato e nei transitori di avviamento e spegnimento della caldaia.

6.2 INFLUENZA DELL'ALTEZZA DEL RISER

Come anticipato, l'altezza del reattore è un parametro rilevante poiché consente di variare la superficie di scambio interna e la temperatura allo scarico, con conseguenze sull'intero bilancio termico del sistema. Si assume un'altezza comunque sufficiente a superare la TDH ("*transport disengaging height*") nella quale si verifica la ricaduta del solido in eccesso rispetto alla capacità di saturazione della corrente gassosa, ottenendo quindi una frazione di solido all'uscita del riser praticamente indipendente dall'altezza di quest'ultimo. Nel caso questa condizione non sia soddisfatta, l'effetto è una variazione della portata di solido ricircolata che altera quindi i bilanci del riser nel suo complesso; nello studio che segue si verifica che non si ricada in questo caso semplicemente per non sovrapporre l'effetto dovuto all'aumento delle superfici e alla variazione della fluidodinamica (rapporto core/annulus, portata di solido che ricade lungo le pareti) con un eventuale variazione del solido ricircolato dovuta al fenomeno sopra descritto.

Al fine di valutare l'influenza dell'altezza del riser sul dimensionamento e sulle condizioni operative si mantengono le dimensioni e i parametri descritti al paragrafo precedente. Si varia esclusivamente la quota a cui è situata l'uscita del gas dal riser; restano

quindi inalterate le quote dell'immissione del solido e del gas, le portate in ingresso e le loro caratteristiche, le proprietà del solido e i parametri chimici del sistema. Il numero di celle della discretizzazione nella sezione di scambio non viene variato. Le superfici di scambio nel modello sono definite come frazione della superficie laterale del reattore, per cui variano in proporzione con le dimensioni di quest'ultimo.

Per valutare l'effetto della variazione nei diversi casi si confrontano caldaie di altezza pari al 90 % e 110 % di quelle di riferimento del paragrafo precedente (ricircolo caldo, ciclone tipo A).

Il primo aspetto che viene analizzato è l'eventuale alterazione dello scambio termico; si riporta quindi in Fig. 6.9 e Fig. 6.10 la ripartizione del calore utile ottenuto dalle diverse sezioni di scambio.

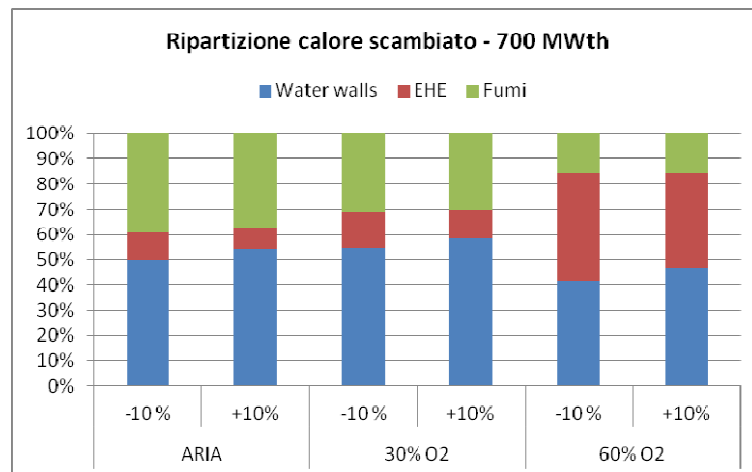


Fig. 6.9 - Ripartizione del calore scambiato fra pareti membranate (WW), scambiatori esterni (EHE) e raffreddamento convettivo dei fumi (confronto per diverse altezze del riser, 700 MW_{th})

Sia per la caldaia di media taglia che per quella di grande taglia, in ogni condizione operativa analizzata, si ottengono andamenti analoghi: si verifica un lieve aumento del calore estratto dalle pareti membranate a scapito sia del raffreddamento dei fumi nella sezione convettiva, sia del raffreddamento del solido nello scambiatore esterno. L'effetto su quest'ultimo è più rilevante di quello sui fumi, ma comunque modesto anche per una variazione complessiva del 20 % della quota; per contenere il peso dello scambiatore esterno nei casi ad elevato tenore di

ossigeno sarebbero quindi necessarie caldaie notevolmente più alte di quelle ipotizzate in base a dimensionamenti industriali esistenti.

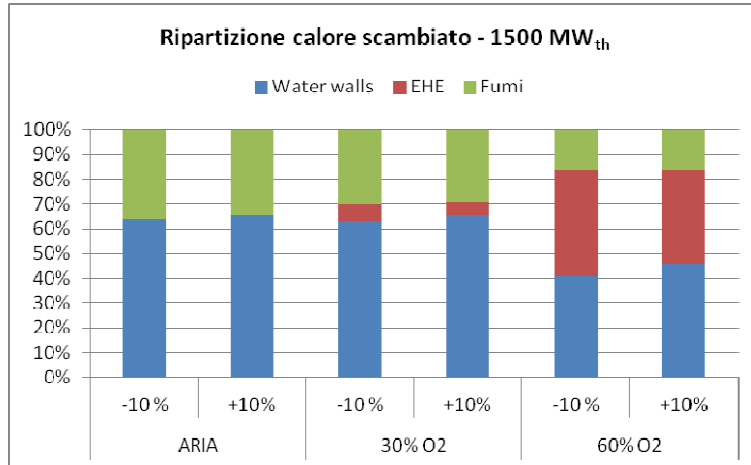


Fig. 6.10 - Ripartizione del calore scambiato fra pareti membranate (WW), scambiatori esterni (EHE) e raffreddamento convettivo dei fumi (confronto per diverse altezze del riser, 1500 MW_{th})

I profili di temperatura che si ottengono con l'altezza della caldaia modificata sono riportati in Fig. 6.11 per le caldaie da 700 MW_{th} e in Fig. 6.12 per quelle da 1500 MW_{th}.

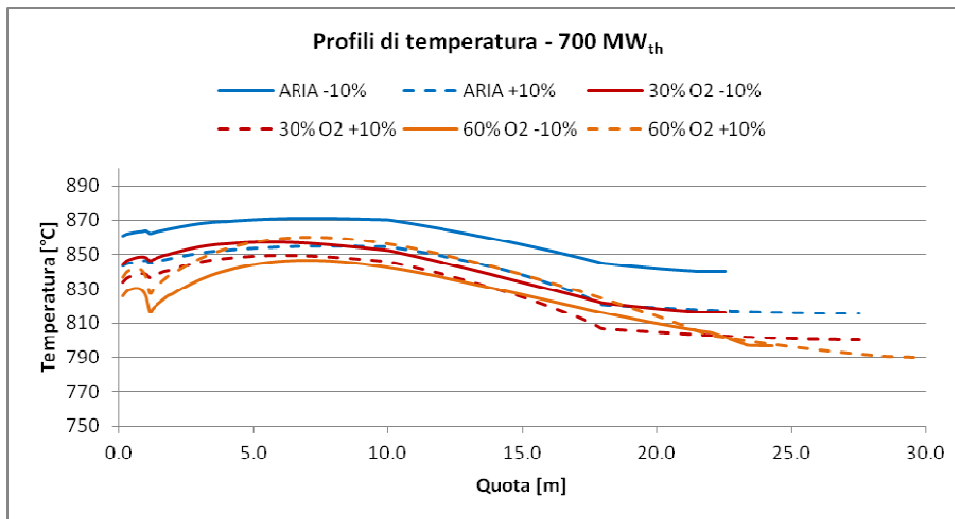


Fig. 6.11 - Profilo di temperatura per le caldaie di taglia 700 MW_{th} al variare dell'altezza di caldaia ($\pm 10\%$)

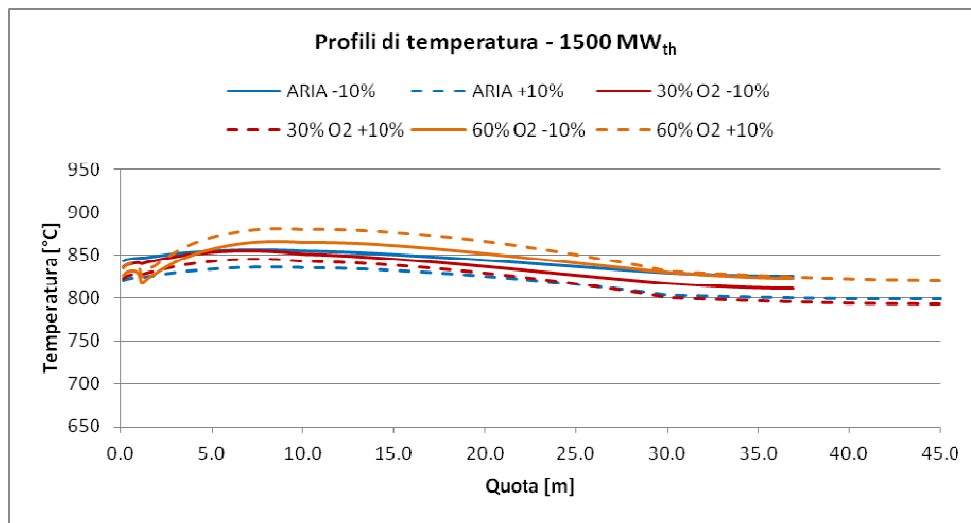


Fig. 6.12 - Profilo di temperatura per le caldaie di taglia 1500 MW_{th} al variare dell'altezza di caldaia ($\pm 10\%$)

Gli andamenti risultano fondamentalmente traslati al variare dell'altezza della caldaia con un'influenza diversa a seconda dei casi. Ciò è dovuto ad una variazione del solido circolante all'esterno e raffreddato. La variazione di altezza altera infatti sia le condizioni in cima al riser (temperatura, concentrazioni), sia quelle che si ottengono lungo l'altezza del riser (ripartizione core/annulus, frazione di solido); l'effetto sullo scambio termico è dunque duplice, legato sia alla variazione complessiva delle superfici, sia alla variazione delle condizioni nell'annulus (spessore e portata di solido che ricade).

Le concentrazioni delle specie gassose in uscita dal riser non risultano influenzate in modo sensibile, a meno di piccole variazioni probabilmente legate alle diverse temperature. La cattura dello zolfo risulta varia di qualche punto percentuale, migliorando per reattori più alti, come riportato in Fig. 6.13.

Tale fenomeno può essere spiegato considerando una maggior permanenza del gas nel sistema; in effetti se si valutano le curve della concentrazione di zolfo in funzione dell'altezza (Fig. 6.14), al variare della quota di scarico le curve si sovrappongono quasi perfettamente e risultano semplicemente l'una il prolungamento della precedente, con l'unica eccezione del caso ad elevato tenore di ossigeno per la caldaia da 1500 MW_{th} dove l'aumento dell'altezza del riser accentua il picco di SO₂,

probabilmente a causa della variazione di temperatura più significativa che si ha per questo caso e del notevole rilascio locale di volatili nel punto di ingresso del carbone.

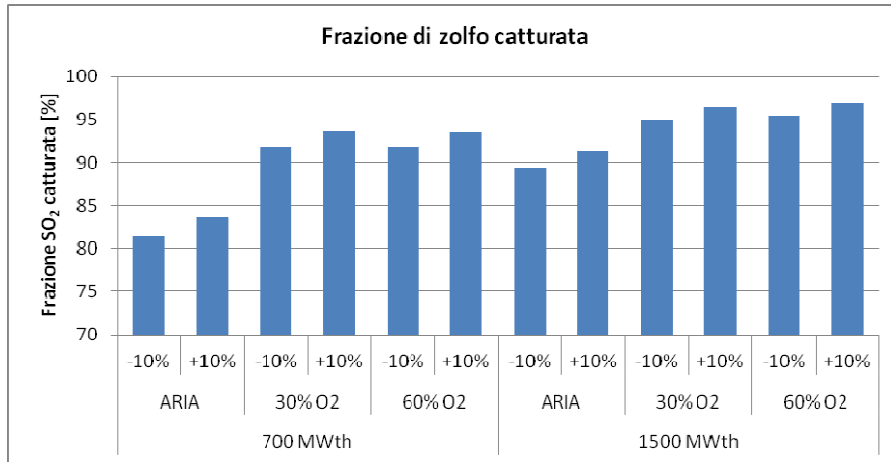


Fig. 6.13 - Frazione di zolfo catturata rispetto a quella entrante con il combustibile al variare dell'altezza del riser ($\pm 10\%$)

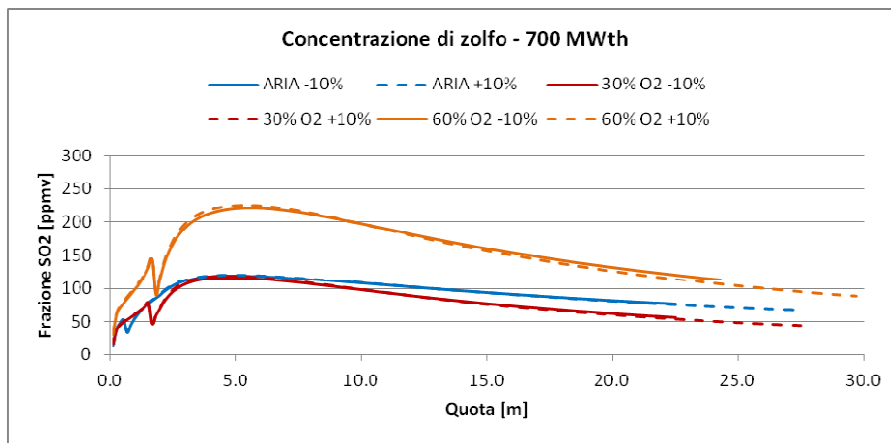


Fig. 6.14 - Frazione volumetrica di SO₂ lungo l'altezza del riser al variare di quest'ultima ($\pm 10\%$)

Come evidente l'effetto positivo tende a smorzarsi al crescere dell'altezza, per cui la possibilità di incrementare la rimozione dello zolfo aumentando l'altezza del riser non è conveniente oltre un certo limite.

Nel complesso non si hanno particolari vantaggi o svantaggi con la variazione dell'altezza a patto di valutare accuratamente il controllo

della temperatura in caldaia e le conseguenze che comporta (scambiatori esterni più grandi, ricircolo di solido). I criteri che andrebbero dunque analizzati per la scelta di questo parametro riguardano maggiormente il campo meccanico (resistenza delle pareti, struttura di sostegno, condotte, ...) ed economico (costo del materiale, possibilità di controllo ai carichi parziali, ...)

6.3 CALDAIA AD ALTA TEMPERATURA

Si valuta inoltre la possibilità di elevare la temperatura in caldaia in un intorno di 950 °C. Nelle caldaie convenzionali alimentate ad aria si cerca di mantenere la caldaia in condizioni di temperatura inferiori al fine di rimanere nel campo ottimale per la cattura dello zolfo.

In condizioni di ossicombustione l'elevata temperatura non può causare un aumento eccessivo degli ossidi di azoto; infatti la principale fonte di azoto costituita dall'aria di alimentazione è sostituita con una corrente in cui la specie inerte è anidride carbonica, e gli unici NO_x rilevanti sono quelli di tipo *fuel*, derivanti dall'azoto presente nel combustibile. E' quindi possibile realizzare una caldaia ad alta temperatura, che consentirebbe di passare a un meccanismo di cattura dello zolfo di tipo indiretto, che in tali condizioni appare essere più efficiente.

Lo studio si limita ai casi ad ossicombustione, trascurando la possibilità di esercire in queste condizioni un reattore alimentato ad aria. Dimensionando sulla base degli stessi criteri esposti ai paragrafi precedenti diverse tipologie di caldaia (diversa taglia e tenore di ossigeno in ingresso) si ottengono i risultati riportati nel seguito. In primo luogo in Tabella 6.8 si trovano i risultati relativi alle dimensioni del riser.

Come si può verificare confrontando i risultati con quelli dei casi a temperatura inferiore in Tabella 6.2, gli stessi andamenti al variare della potenza e del tenore di ossigeno sono invariati. Le sezioni del riser ottenute sono maggiori a causa del volume specifico superiore del gas a temperatura elevata, al fine di mantenere costante la velocità superficiale e il regime di fluidizzazione. Di conseguenza anche le superfici di scambio interne risultano aumentate a pari altezza del reattore.

Tabella 6.8 - Dimensioni caldaie (700/1500 MW_{th}, diversi tenori di ossigeno, 950 °C), rapporto fra superficie di scambio interna al riser e potenza termica (S_{WW}/Q_{LHV}) e potenza specifica alla sezione del riser (Q_{LHV}/S_{ris})

		<i>Altezza</i>	<i>Larghezza</i>	<i>Profondità</i>	<i>Superficie scambio interna</i>	S_{WW}/Q_{LHV}	Q_{LHV}/S_{ris}
		[m]	[m]	[m]	[m ²]	[m ² /MW _{LHV}]	[MW _{LHV} /m ²]
30% O₂	700 MW	25.00	7.00	22.00	974.40	1.39	4.55
	1500 MW	41.00	10.00	37.00	3008.00	2.00	4.05
60% O₂	700 MW	27.00	5.00	15.00	1000.00	1.43	9.33
	1500 MW	41.00	9.00	18.00	2160.00	1.44	9.26

Per quanto riguarda le portate di solido da alimentare, il carbone e il calcare restano inalterati essendo vincolati dalla potenza termica e dal rapporto Ca/S, come riportato in Tabella 6.9. Al fine di controllare la quantità di solido ricircolata, si ritiene necessario introdurre una certa portata di inerte; i valori sono però legati al caso specifico e in particolare dipendono dalla quantità di ceneri nel carbone scelto e dalle distribuzioni di diametro dell'inventario. Non si faranno dunque considerazioni di carattere generale su questa grandezza.

Tabella 6.9 - Correnti alimentate alle caldaie (950 °C)

		<i>Carbone</i>	<i>Ossidante</i>	<i>Calcare</i>	<i>Inerte</i>
		[kg/s]	[Nm ³ /s]	[kg/s]	[kg/s]
30% O₂	700 MW	28.00	140.00	2.25	0.70
	1500 MW	60.00	295.00	4.82	5.00
60% O₂	700 MW	28.00	65.00	2.25	0.00
	1500 MW	60.00	139.30	4.82	0.00

Confrontando le ripartizioni del calore scambiato per i due diversi livelli di temperatura si rileva una netta diminuzione della frazione riservata allo scambiatore esterno. I risultati sono riportati in Fig. 6.15 per la taglia 700 MW_{th}, in Fig. 6.16 per la taglia 1500 MW_{th}.

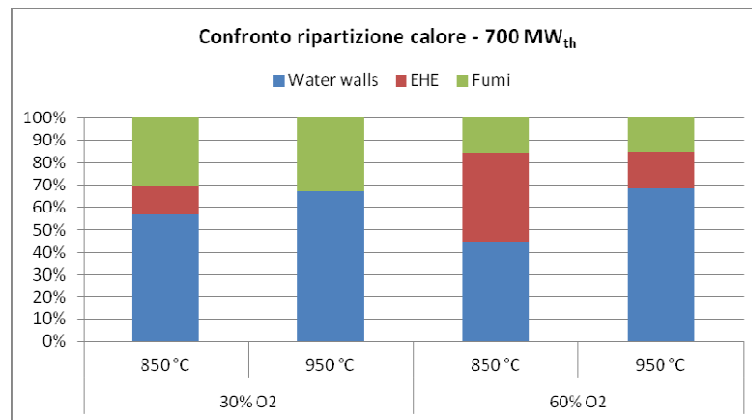


Fig. 6.15 - Confronto della ripartizione del calore scambiato fra pareti membranate (WW), scambiatori esterni (EHE) e raffreddamento convettivo dei fumi al variare della temperatura media (caso base: ricircolo caldo, ciclone A, 700 MW_{th})

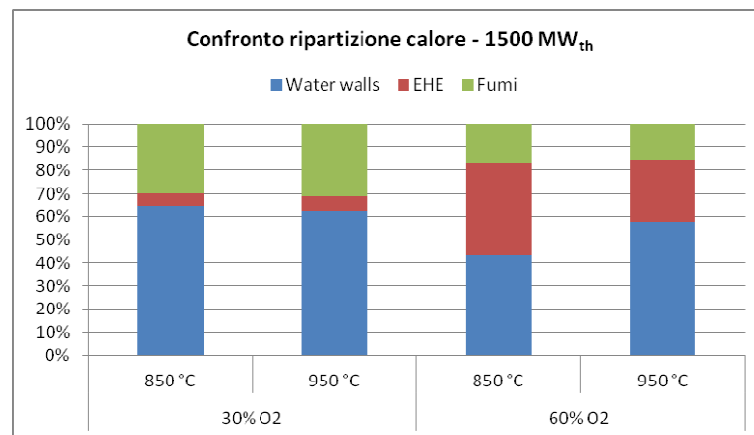


Fig. 6.16 - Confronto della ripartizione del calore scambiato fra pareti membranate (WW), scambiatori esterni (EHE) e raffreddamento convettivo dei fumi al variare della temperatura media (caso base: ricircolo caldo, ciclone A, 1500 MW_{th})

L'effetto è particolarmente rilevante per gli elevati tenori di ossigeno. La possibilità di aumentare la temperatura in caldaia ha portato a una minore necessità di raffreddamento del solido; nella pratica tale risultato si è ottenuto imponendo una temperatura di reimmissione del solido in caldaia più elevata oppure una maggiore quota di solido ricircolata senza essere raffreddata, come riportato in Tabella 6.10. Una temperatura di reimmissione di 700 °C permette di mantenere in caldaia una temperatura di circa 950 °C.

Si ripete quindi il procedimento per il dimensionamento degli scambiatori esterni analogamente a quanto effettuato in precedenza, i cui risultati sono riportati in Tabella 6.11.

Tabella 6.10 - Numero di scambiatori richiesti e condizioni operative per le caldaie dimensionate in precedenza (ricircolo caldo, ciclone A, 950 °C). Temperatura equivalente data dal miscelamento del solido proveniente dall'EHE con quello non raffreddato proveniente dal ciclone.

		<i>Frazione del ricircolo raffreddata</i>	<i>Temperatura reimmissione del solido in caldaia</i>		<i>Numero scambiatori</i>
			<i>EHE</i>	<i>equivalente</i>	
		[%]	[°C]	[°C]	[-]
30% O₂	700 MW	0%	-	950	0
	1500 MW	20%	700	900	8
60% O₂	700 MW	50%	700	825	4
	1500 MW	100%	700	700	6

Confrontando i risultati per i due livelli di temperatura si verifica immediatamente un sensibile vantaggio delle temperature elevate in termini di spazio occupato dagli scambiatori. Anche per tenori di ossigeno elevati si ottengono infatti valori accettabili, sia in termini di dimensioni che di ricircolo dei fumi richiesto.

Un innalzamento della temperatura appare vantaggioso nel caso si voglia lavorare ad elevato tenore di ossigeno, poiché si ottengono sezioni contenute sia per il riser che per gli scambiatori. Nel caso invece di un basso tenore di ossigeno risulta ridotto l'ingombro degli scambiatori, ma l'aumento di volume della corrente ossidante a causa della notevole quantità di inerte (CO₂) introdotta porta a un aumento notevole della pianta del riser stesso che non risulta conveniente in termini globali.

In Fig. 6.17 si confrontano i profili di temperatura ottenuti in uno dei casi considerati per i due livelli di temperatura in caldaia. E' possibile notare come l'andamento sia analogo, ma con gradienti maggiori nel caso a temperatura più elevata. Il flusso termico superiore legato alla maggior differenza di temperatura tra core e pareti, unito all'aumento

delle superfici di scambio, causa necessariamente una maggior estrazione di calore dalla corrente e dunque gradienti più elevati.

Tabella 6.11 - Dimensioni degli scambiatori esterni necessari per le configurazioni di caldaia discusse (ricircolo caldo, ciclone A, 950 °C)

	700 MW				1500 MW			
	30% O ₂		60% O ₂		30% O ₂		60% O ₂	
	850 °C	950 °C	850 °C	950 °C	850 °C	950 °C	850 °C	950 °C
Potenza termica [MW]	83.70		274.70	112.78	84.98	93.28	591.30	400.47
Portata di solido ricircolata [kg/s]	1241		2260	456.2	1331	2227	4203	4037
Temperatura di re immissione del solido [°C]	700		600	700	700	700	600	700
Numero di scambiatori	6		4	4	8	8	6	6
Larghezza scambiatore [m]	3.48		4.99	4.93	3.48	3.48	4.99	4.93
Profondità scambiatore [m]	1.90		8.08	1.60	1.54	1.66	11.86	3.58
Altezza scambiatore [m]	2.15		3.21	3.23	2.13	2.13	3.18	3.23
Portata necessaria a fluidizzare il letto [Nm³/s]	0.98		6.65	1.17	0.79	0.86	9.76	2.62
Caduta di pressione nel letto bollente [kPa]	20		30	30	20	20	30	30
Portata di gas per la fluidizzazione [% fumi]	3.72 %		32.03 %	5.64 %	1.89 %	2.06 %	32.90 %	8.83 %
Rapporto sezione in pianta totale EHE/ sezione riser	28.34 %		248.12 %	42.07 %	15.31 %	12.49 %	263.03 %	65.37 %

Poiché non si presentano problemi legati alla temperatura (produzione di NO_x , transizione di meccanismo per la cattura zolfo) essi non costituiscono in sé un problema, ma si presenta la necessità di studiare meglio lo scambio termico per ottimizzare l'efficienza della caldaia e gli effetti sui materiali.

I profili per gli altri casi portano a considerazioni del tutto analoghe.

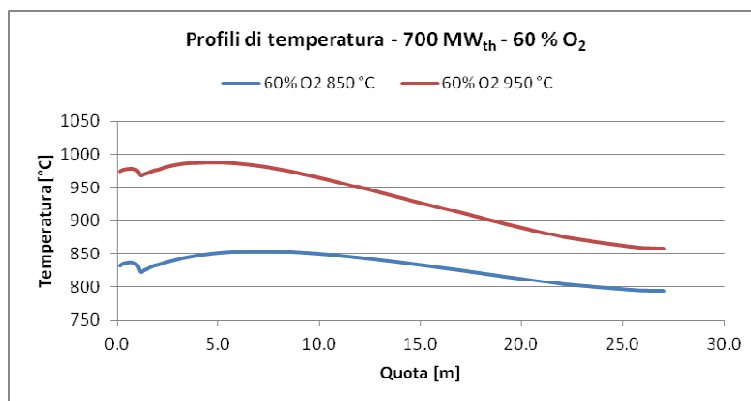


Fig. 6.17 - Confronto dei profili di temperatura per le caldaie di taglia 700 MW_{th} e tenore di ossigeno in ingresso 60 % (caso base, ricircolo caldo, ciclone A)

Un discorso a parte merita la cattura dello zolfo; il modello in esame richiede l'inserimento dei parametri chimico-fisici per il meccanismo di cattura dello zolfo (porosità del prodotto solido, composizione del calcare, ...). Poiché non si dispone di valori ricavati esplicitamente per regime di ossicombustione con meccanismo di cattura di tipo indiretto, si utilizzano i valori riportati da Hannes [1] per caldaie esercite ad aria. L'approssimazione sembra accettabile in quanto il meccanismo di reazione è analogo; si necessita però di una validazione per il caso specifico dei parametri utilizzati.

In particolare i casi ad elevata temperatura ed elevato tenore di ossigeno si scostano in modo significativo dalle condizioni in cui si sono ricavati i parametri in essi utilizzati. I risultati comunque sono concordi con le affermazioni presenti in letteratura e riportano un aumento della cattura dello zolfo ad alta temperatura, nel passaggio a solfatazione indiretta. Tale effetto potrebbe però essere generato dal diverso calcare utilizzato per ricavare i parametri da Hannes [1] e da Wang [58],

piuttosto che dal meccanismo di solfatazione considerato. I risultati in termini di SO₂ catturata sono riportati in Fig. 6.18.

Non si rilevano inoltre sostanziali variazioni a livello di composizione di uscita a diversi livelli di temperatura; una spiegazione ragionevole sta nel fatto che l'efficienza di combustione già elevatissima non viene alterata in modo sensibile passando da 850 a 950 °C. L'unico effetto è la riduzione della CO residua che passa da poche centinaia di ppm o meno a valori estremamente inferiori (poche decine o nullo).

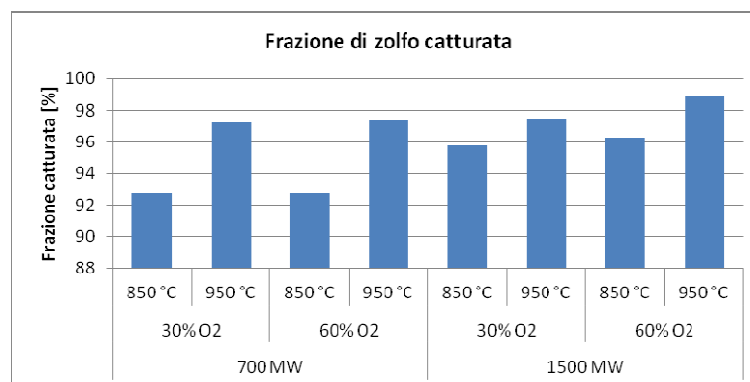


Fig. 6.18 - Confronto della frazione di zolfo in ingresso con il carbone catturata dal sorbente a diversi livelli di temperatura (caso base: ricircolo caldo, ciclone A)

In conclusione sembra che un aumento della temperatura sia conveniente nel caso si voglia lavorare in ossicombustione, mentre è sconsigliabile in caso contrario. Uno dei vantaggi più rilevanti riportati in letteratura riguarderebbe la cattura dello zolfo in tali condizioni, ma le informazioni a disposizione non sono sufficienti a modellizzare il fenomeno ottenendo risultati attendibili. Il passaggio a temperature ancora più elevate è sconsigliabile per il rischio di aggregazione delle ceneri e conseguente defluidizzazione del letto.

Inoltre va considerata la possibilità che il sorbente che ricircola nello scambiatore esterno si trovi in condizioni tali da permettere una ricarbonatazione, come discusso nell'introduzione al capitolo 5. Tale effetto sarebbe tuttavia contenuto soprattutto per l'elevato grado di solfatazione e per i tempi di permanenza brevi nello scambiatore.

6.4 INFLUENZA DELLA CADUTA DI PRESSIONE NEL RISER

Un ultimo aspetto da considerare è la possibilità di lavorare con un inventario nel riser superiore a quanto fatto finora. Nei casi precedenti si è ipotizzato un inventario corrispondente ad una caduta di pressione di 9 kPa tra il distributore e l'ingresso del ciclone. Come riportato dall'equazione (2.10) infatti le due grandezze sono direttamente legate; il valore scelto corrisponde ad un'altezza del letto bollente sul fondo della caldaia pari a circa 2 m ritenuto accettabile a confronto con le caratteristiche riscontrate in letteratura per impianti ad aria di analoga taglia. Si ipotizza ora invece di poter aumentare l'inventario e far raggiungere al letto bollente un'altezza di circa 4 m; il valore corrispondente di caduta di pressione è di 15 kPa.

Come prevedibile si verifica un aumento della frazione volumetrica di solido presente in ogni punto del riser; tale aumento influenza in modo significativo lo scambio termico. Come riportato in Fig. 6.19 infatti l'aumento dei coefficienti di scambio termico legati alla maggior presenza di solido elimina la necessità in alcuni casi dello scambiatore esterno, che potrebbe comunque rendersi necessario per motivi di controllo o al fine di ridurre le superfici di scambio interne.

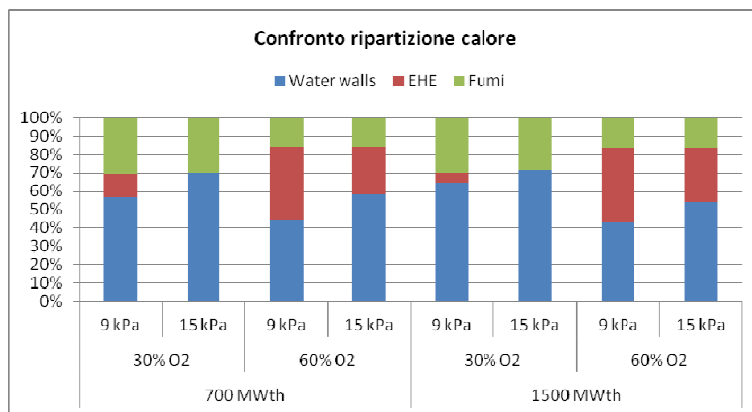


Fig. 6.19 - Confronto della ripartizione del calore scambiato fra pareti membranate (WW), scambiatori esterni (EHE) e raffreddamento convettivo dei fumi al variare della caduta di pressione nel riser (caso base: ricircolo caldo, ciclone A)

Il risultato è ottenuto modificando la frazione di solido inviata allo scambiatore esterno in modo da mantenere il profilo di temperatura invariato; nei casi con tenore di ossigeno pari al 30 % corrisponde ad una

quota raffreddata nulla, mentre nei casi al 60 % di ossigeno si riduce la frazione raffreddata dal 100 % al 50 %. La frazione di calore da estrarre tramite l'EHE risulta comunque minore di quello nel caso corrispondente a inventario inferiore e conseguentemente se ne riducono le dimensioni.

Nei casi con tenore di ossigeno pari al 30 % si rileva comunque una leggera riduzione della temperatura lungo tutta l'altezza del reattore, nonostante l'eliminazione del raffreddamento del solido. Negli altri casi si ottiene un profilo di temperatura praticamente identico; il calore estratto dai fumi resta di fatto invariato.

La maggior quantità di solido nel reattore causa un miglioramento dell'efficienza di cattura dello zolfo, come riportato in Fig. 6.20. La concentrazione volumetrica di zolfo lungo l'altezza del reattore risulta di conseguenza ridotta.

La possibilità di aumentare effettivamente l'inventario circolante è però legata anche alla gestione della zona densa del letto in termini di erosione e uniformità di condizioni, oltre a considerazioni riguardanti la compressione del gas necessario alla fluidizzazione. Un aspetto rilevante in quest'ottica, ma troppo di dettaglio per essere considerato dal modello studiato, sarebbe la configurazione della griglia di distribuzione; infatti la caduta di pressione attraverso questo componente è legata a quella interna al riser al fine di evitare ricadute di solido e problemi di funzionamento.

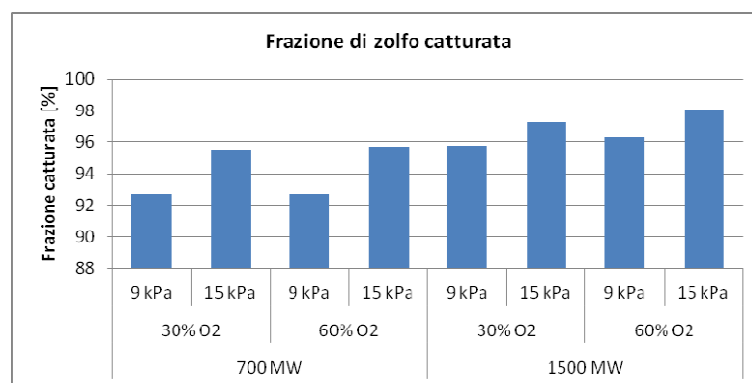


Fig. 6.20 - Confronto della frazione di zolfo in ingresso con il carbone catturata dal sorbente per diverse cadute di pressione nel riser (caso base: ricircolo caldo, ciclone A)

Le portate di solido ricirkolate risultano più elevate rispetto a quelle del caso a inventario inferiore, in media circa del 20 %. Tale aspetto va considerato nel momento in cui si consideri anche il dimensionamento della *loop-seal* necessaria alla reimmissione in caldaia.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro è stato sviluppato un modello per caldaie CFB operanti in regime di ossicombustione, a partire da un modello esistente sviluppato per il calcolo in condizioni di combustione ad aria.

In seguito ad un'attività di verifica del modello esistente, in particolare per quanto riguarda la fluidodinamica, se ne sono ampliate le potenzialità. E' stato infatti migliorato tra le altre cose il modello del separatore gas/solido e si è introdotto un modello adatto alla descrizione della solfatazione diretta, tipica del meccanismo di cattura dello zolfo in condizioni di ossicombustione. Infine si è utilizzato il modello per il dimensionamento di caldaie di grande taglia.

L'analisi fluidodinamica del reattore freddo ha evidenziato una buona risposta del modello in diverse condizioni nel confronto sia qualitativo che quantitativo con dati pubblicati in letteratura. Anche la modellazione del ciclone risulta particolarmente accurata, a seguito dell'inserimento di un ulteriore sottomodello per la stima della caduta di pressione.

Si è poi validato con successo il modello termico sulla base del confronto con diversi casi di letteratura in termini di calore utile scambiato e ripartizione di quest'ultimo fra le varie superfici di scambio. A causa dell'evidente importanza della rimozione di calore dal solido ricircolato all'esterno del riser, si è definito un modello per un componente adibito a questo scopo (EHE), in particolare nella forma di uno scambiatore a tubi immerso in un letto bollente. Le dimensioni ottenute per tali componenti risultano coerenti con quelle utilizzate in applicazioni esistenti per caldaie ad aria. Si è però verificato un notevole aumento delle dimensioni in pianta del componente che necessitano di uno studio accurato delle fluidodinamiche interne; la quota dei fumi per la fluidizzazione è inoltre rilevante.

La decisione di dedicare un ampio spazio nel lavoro al meccanismo di cattura dello zolfo ha portato a uno studio approfondito del meccanismo di reazione, in particolare soffermandosi sul caso di solfatazione diretta tipico dell'ossicombustione. La scelta di un modello

unreacted shrinking core, comune in letteratura, è stato giustificato sulla base di dati sperimentali anche per il caso di ossicombustione e analogamente è stato identificato come controllante lo stadio diffusivo nello strato di solido reagito. Conseguentemente è stato adattato il modello di solfatazione e ne sono stati ricavati i parametri per il caso in esame; la corrispondenza con i dati pubblicati è buona, si ritiene dunque raggiunto lo scopo di avere uno strumento di previsione accettabile per le emissioni di zolfo. La disponibilità futura di dati anche a temperature elevate, in cui prevale invece un meccanismo di tipo indiretto, e nel caso di alti tenori di acqua permetterebbe l'incremento dell'accuratezza previsionale in queste condizioni, per le quali sono presenti meccanismi di reazione diversi e non ancora del tutto compresi.

Si sono quindi analizzati i risultati forniti dal modello relativi al dimensionamento di caldaie di grande taglia (700 MW_{LHV} e 1500 MW_{LHV}) per diversi tenori di ossigeno nella corrente ossidante (fino al 60 %).

In particolare la ripartizione del calore utile fra le varie superfici evidenzia anche per questi casi l'importanza dello scambiatore esterno per il raffreddamento del solido. Si verifica infatti che:

- la sezione in pianta del riser si riduce all'aumentare del tenore di ossigeno a causa della minore diluizione dell'ossidante a pari velocità superficiale
- in conseguenza l'estrazione di calore dall'EHE risulta incrementata con un aumento delle dimensioni di quest'ultimo e della quota di fumi richiesta per la fluidizzazione
- la superficie occupata in pianta dall'insieme delle componenti è praticamente indipendente dalla frazione di ossigeno a pari potenza complessiva della caldaia

Esiste tuttavia un limite per la quantità di fumi riciclabile nello scambiatore, poiché la quantità di fumi da inviare al riser ha un andamento opposto rispetto a quella necessaria agli scambiatori. Una possibile soluzione a tale problema viene individuata nella possibilità di estrarre il gas dall'EHE senza che venga reimpresso in caldaia.

Se ne conclude che il passaggio ad elevati tenori di ossigeno è conveniente laddove si vogliano contenere le dimensioni del riser; esiste inoltre la possibilità di dimensionare la caldaia per bassi tenori di

ossigeno, in modo da poter alternare a seconda delle necessità il funzionamento in condizioni di ossicombustione e di alimentazione ad aria. Gli scambiatori esterni in quest'ultimo caso risultano più piccoli e meno influenti sul sistema complessivo.

Uno sviluppo futuro per quanto riguarda il modello degli scambiatori esterni potrebbe prevedere l'introduzione di scambiatori in cascata oppure l'alimentazione tramite una corrente di ossidante fresco che ridurrebbero i problemi relativi all'estensione delle superfici di scambio e al ricircolo dei fumi; in casi estremi si può comunque pensare di utilizzare letti mobili per gli scambiatori che non creano problemi in termini di portate di ricircolo.

Nello studio si è inserito inoltre un sottomodello per considerare gli effetti della scelta di un ricircolo freddo o caldo, al fine di valutarne l'influenza sul sistema; non si evidenzia una differenza significativa per i casi considerati. L'aggiunta del calcolo del bilancio termico per tutte le correnti presenti al fine di confermarne la correttezza permette inoltre una valutazione del peso dei singoli termini.

Le variazioni di alcuni parametri di progetto, quali l'altezza della camera di combustione, la temperatura media del sistema e il numero di unità esterne (ciclone e scambiatore) risultano influenti su diversi aspetti del sistema. In particolare è possibile ridurre lo spazio complessivamente occupato o migliorare le possibilità di controllo e di parzializzazione senza alterare in modo significativo le prestazioni. In particolare è possibile operare il sistema a 850 °C mantenendo la possibilità di alternare un'alimentazione ad aria e con miscele di CO₂ a bassi tenori di ossigeno; l'esercizio a 950 °C risulta invece vantaggioso per casi ad elevato tenore di ossigeno poiché viene incrementato lo scambio interno al riser, riducendo le problematiche relative allo scambio esterno. Un altro vantaggio delle alte temperature risiede nel diverso e più efficiente meccanismo di cattura dello zolfo.

A questo proposito, le emissioni di zolfo calcolate con il modello e i parametri inseriti a valle dello studio precedentemente citato risultano soddisfare ampiamente le specifiche richieste in normativa per casi ad aria analoghi.

Possibili sviluppi del modello per quanto riguarda la fluidodinamica consisterebbero nell'introduzione di un modello per la *loop seal*, al fine di chiudere il bilancio complessivo di pressione, e per il coefficiente di decadimento. A livello termico si potrebbe introdurre un modello per il raffreddamento convettivo dei fumi, al fine di valutare la disposizione delle varie sezioni (EVA, SH, RH). Sarebbe inoltre possibile valutare configurazioni alternative degli scambiatori esterni, come ad esempio il letto mobile, la disposizione in cascata oppure l'alimentazione con ossidante fresco.

La conversione completa del codice a standard di FORTRAN più recenti che ne migliorerebbero efficienza, comprensibilità e portabilità costituirebbero un miglioramento a livello di implementazione numerica. Nel corso del lavoro si è già provveduto ad attuare alcuni miglioramenti riguardanti la precisione numerica delle variabili e l'accuratezza del solutore di sistemi lineari precedentemente implementato.

Appendice A

A.1. PROPRIETÀ TERMO-FLUIDODINAMICHE

La miscela ossidante introdotta nel combustore nel caso di caldaie a polverino è aria; per tale miscela esistono correlazioni e dati sperimentali ricavati direttamente con i quali è possibile ricavare le proprietà termodinamiche utili quali la densità, la viscosità dinamica, la conduttività termica e la diffusività di massa. Nel caso invece di combustione in ossigeno, la miscela alimentata può avere svariate composizioni, in quanto in genere è il risultato della miscelazione di una corrente di ossigeno quasi puro proveniente da un ASU (unità di frazionamento aria) con una frazione variabile dei fumi della caldaia stessa. Lo scopo e le caratteristiche di tale scelta operativa sono esposti nel paragrafo 4.4.

Risulta quindi necessario ricavare le proprietà della miscela a partire dalla sua composizione e dalle proprietà dei gas puri nelle stesse condizioni.

Dove non è specificato diversamente, si considerano i gas come ideali, viste anche le alte temperature d'esercizio (800/900 °C) e le condizioni di pressione (1 atm) del componente in esame. Di seguito vengono riportate per le proprietà più rilevanti le correlazioni utilizzate per la stima delle proprietà e le rispettive regole di miscelazione.

A.1.1 Densità

La densità dei singoli gas viene ricavata a partire dalle densità in condizioni normali (1.013 bar, 15 °C) applicando la legge dei gas perfetti che risulta quindi

$$\rho_m = \rho_0 \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \quad (\text{A.1})$$

in cui la temperatura T è in K , la pressione p in bar e le densità ρ in kg/m^3 ; il pedice 0 identifica le grandezze in condizioni normali.

A.1.2 Viscosità dinamica

La viscosità dinamica viene ricavata dai dati presenti nel software *FluidProp* tramite le librerie GasMix (gas) e IF97 (acqua); per la stima della viscosità è implementato il metodo di Chapman e Enskog [49]. Vengono calcolate le viscosità per un intervallo di temperatura fra 200 °C e 1400 °C a pressione ambiente e interpolate tramite una regressione lineare con un polinomio nella forma

$$\mu_i(T) = aT^2 + bT + c \quad (\text{A.2})$$

dove le temperature T sono indicate in K e la viscosità in $Pa \cdot s$. Si trascura l'effetto della pressione nell'ipotesi di non scostarsi eccessivamente dalla pressione atmosferica.

Si utilizza come regola di miscela il metodo di Wilke (1950) [80], espresso dalle seguenti equazioni

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{1 + \sum_{j,j \neq i} \left(Q_{ij} \frac{x_j}{x_i} \right)} \quad (\text{A.3})$$

$$Q_{ij} = \frac{1 + \left[\left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\sqrt{8} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{1/2}} \quad (\text{A.4})$$

dove la viscosità della miscela (μ_m) e dei gas puri (μ_i) sono date in $Pa \cdot s$, x_i rappresenta la frazione molare del componente in miscela e M_i la sua massa molecolare in $kg/kmol$; Q_{ij} rappresenta il fattore di interazione fra le specie. L'errore medio previsto da questo metodo è il 3% [81].

A.1.3 Conduttività termica

Analogamente alla viscosità dinamica, anche la conduttività termica della miscela di gas comburente viene stimata a partire dalle conduttività dei gas puri ricavate tramite il software *FluidProp* in cui è implementato il metodo di Eucken [49]. Anche in questo caso si ricavano le conduttività termiche per un intervallo di temperatura fra 200°C e

1400 °C a pressione ambiente e i risultati vengono interpolati tramite una regressione lineare con un polinomio del tipo

$$\lambda_i(T) = aT^2 + bT + c \quad (\text{A.5})$$

dove le temperature T sono indicate in K e la conduttività in W/mK . Analogamente al caso della viscosità si trascura l'effetto della pressione.

La regola di miscela è fornita dal metodo di Wassiljewa [81] che è espresso nella forma

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \lambda_i}{\sum_j x_j A_{ij}} \quad (\text{A.6})$$

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_i}{\mu_j} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \left(\frac{T + S_i}{T + S_j} \right) \right]^{1/2} \right\}^2 \left(\frac{T + S_{ij}}{T + S_i} \right) \quad (\text{A.7})$$

$$S_{ij} = \sqrt{S_i S_j} \quad S_i = 1.5 T_{nb,i} \quad (\text{A.8})$$

dove le conduttività termiche della miscela (λ_m) e dei gas puri (λ_i) sono date in W/mK , x_i rappresentano le frazioni molari del gas in miscela, le temperature T sono date in K , le viscosità dinamiche (μ_i) dei gas puri in $Pa \cdot s$, M_i sono le masse molecolari delle specie in $kg/kmol$ e $T_{nb,i}$ è la temperatura di ebollizione normale del composto in K oppure $79 K$ nel caso tale valore non esista per la specie considerata. La legge per la stima del coefficiente di interazione A_{ij} è dovuta a Lindsay e Bromley [81]. L'errore previsto per questo metodo è circa del 4/5 %.

A.1.4 Diffusività di massa

Per il calcolo delle velocità di reazione del *char* e della solfatazione del calcare è necessario stimare le diffusività dei singoli composti in fase gas e nei pori del materiale. La stima della diffusività binaria di ciascuna coppia di specie i e j è effettuata tramite l'equazione di Fuller, Schettler e Giddings [72] nella forma

$$D_{ij} = \frac{1.013 \cdot 10^{-3} T^{1.75} \sqrt{\frac{M_i + M_j}{M_i M_j}}}{p \left[(\Sigma v)_i^{1/3} + (\Sigma v)_j^{1/3} \right]^2} \quad (\text{A.9})$$

dove T è la temperatura in K , M_i e M_j sono le masse molari delle specie in g/mol , p è la pressione assoluta in Pa e Σv sono volumi di diffusione atomica ricavati dagli autori e riportati in Tabella A.1. La diffusività di massa D_{ij} è in m^2/s . L'errore stimato per questa correlazione è del 5.4 %.

Tabella A.1 - Valori dei volumi di diffusione atomica Σv per le specie di interesse

O_2	16.6	N_2	17.9
CO_2	26.9	SO_2	41.1
H_2O	12.7		

Nell'applicazione in esame non si hanno miscele binarie, ma multicomponente; si applica dunque la regola di miscela proposta da Wilke [72] espressa per una specie i in una miscela di N_c componenti dall'equazione

$$D_{iM} = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_c} \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (\text{A.10})$$

dove D_{ij} sono le diffusività binarie stimate con il metodo sopra indicato e x_j la frazione molare del j -esimo componente nella miscela.

Inoltre è necessario stimare la diffusività dei gas attraverso materiali porosi, poiché di tale natura sono il *char*, il calcare e il solfato di calcio coinvolti nelle reazioni di combustione e di solfatazione. In generale si assume un modello analogo a quello della diffusione gassosa con un rallentamento dovuto alle pareti del poro. Tale effetto viene introdotto tramite il meccanismo detto diffusione di Knudsen [72] con l'equazione

$$D_K = 48.5 d_{pore} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{A.11})$$

dove la diffusività nel poro D_k è espressa in m^2/s in funzione della temperatura T in K , del diametro medio dei pori d_{pore} in m e della massa molecolare M della specie gassosa in g/mol . In generale la diffusione di Knudsen è combinata con quella in fase gassosa ed è necessario ricavare una diffusività effettiva che tenga conto di entrambi i fenomeni; Knudsen [72] propone la seguente relazione

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \left(\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad (A.12)$$

dove D_i e D_K sono rispettivamente la diffusività in fase gas e la diffusività di Knudsen della specie i . I parametri ε_p e τ sono nell'ordine la porosità del solido, definita come volume vuoto rispetto al volume totale, e la tortuosità, un valore che esprime la complessità delle geometrie dei pori. Purtroppo per quest'ultimo valore le stime non sono affidabili ed è necessario ricavare un valore plausibile da diffusività misurate; il suo valore è normalmente compreso tra 2 e 6 per i solidi porosi di comune utilizzo con l'eccezione dei carboni attivi [72].

La diffusività effettiva così stimata può essere introdotta nelle equazioni di trasporto tramite la legge di Fick in modo del tutto analogo al caso di diffusione in fase gassosa.

A.2. PROPRIETÀ SOLIDO

Per completezza si riportano nel seguito le proprietà del solido utilizzato per le simulazioni con il codice CFBC.

I carboni utilizzati sono riportati in Tabella A.2.

Tabella A.2 - Composizione carbone

Tipo	LHV	umidità	ash	vol	Cfix	C	H	O	N	S
	MJ/kg	% ar	% dry							
A (bituminoso)	25.17	8.00	15.38	24.95	59.67	72.31	4.11	5.93	1.70	0.57
Polish (bituminoso)	28.60	2.90	16.59	42.00	41.41	70.89	4.01	6.78	1.03	0.70

Per quanto riguarda invece i calcari utilizzati come sorbenti si riportano le loro caratteristiche in Tabella A.3.

Tabella A.3 - Caratteristiche calcare (Fonti: Wang [58], Hannes [1])

<i>Tipo</i>	<i>CaCO₃</i>	<i>Diametro medio particelle</i>
	%	[μm]
<i>Kelly Rock</i>	88.1 %	180
<i>Saarbrucken</i>	92.8 %	233

Poiché il modello richiede come dato in ingresso una distribuzione di diametri per le particelle solide, si ipotizzano quelle riportate in Fig. A.1, analoghe a quelle riportate da Hannes [1].

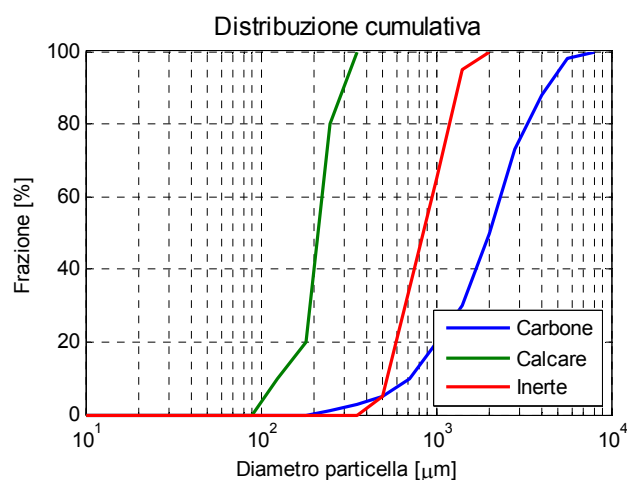


Fig. A.1 - Distribuzione cumulativa del diametro delle particelle solide adottata per le simulazioni delle caldaie

Si sono inoltre adottate le proprietà riportate in Tabella A.4 per i diversi materiali solidi, richieste come dati in ingresso dal modello; si assumono i valori riportati da Hannes [1] per casi analoghi a quelli considerati. I valori della costante d'attrito nulli corrispondono alla disattivazione del modello corrispondente a questo fenomeno, come anche i valori unitari nel caso della frammentazione. Si mantengono i valori riportati nel lavoro di Hannes [1], in particolare per il carbone e i

Appendice A

suoi derivati (*char* e ceneri), al fine di ottenere il calcolo corretto della combustione che risulta influenzata dalla distribuzione granulometrica.

Tabella A.4 - Proprietà dei materiali solidi (carbone, calcare, inerte, char)

		<i>Carbone</i>	<i>Calcare</i>	<i>Inerte</i>	<i>Char Ceneri</i>
<i>Densità (ρ)</i>	<i>kg/m³</i>	1900	2600	2600	800
<i>Sfericità (Φ)</i>	-	0.710	0.710	0.710	0.710
<i>Capacità termica</i>	<i>J/kgK</i>	840.0	840.0	840.0	600.0
<i>Costante d'attrito</i>	-	0.0	0.0	0.0	0.0001
<i>Costante di frammentazione</i>	-	2.0	1.0	1.0	1.0

Nomenclatura, acronimi e sigle

Nomenclatura - capitolo 2

a	fattore di decadimento	-
A_{ris}	sezione del riser	m^2
D	diametro equivalente del riser	m
d_p	diametro della particella di solido	m
E_d	frazione volumetrica di solido nel letto denso	m^3/m^3
E_e	frazione volumetrica di solido asintotica	m^3/m^3
G_s	portata di solido trascinata specifica alla sezione	kg/m^2s
H_c	altezza baricentro distribuzione di solido	m
H_d	altezza della zona densa del letto	m
H_{ris}	altezza del riser	m
\dot{m}_{bag}	portata di solido trattenuta dai filtri a valle del ciclone	kg/s
\dot{m}_{ric}	portata di solido separata dalla corrente gassosa e reimpressa in caldaia	kg/s
\dot{m}_{∞}	portata di solido trascinata in condizioni di saturazione	kg/s
Δp	caduta di pressione	Pa
S_{rif}	sezione del riser nella zona di trascinamento del solido	m^2
u_g, u_0	velocità superficiale del gas	m/s
u_{mf}	velocità del gas in condizioni di minima fluidizzazione	m/s
u_s	velocità di risalita del solido assoluta	m/s
u_t	velocità terminale della particella di solido	m/s
z	posizione assiale	m
α	frazione della sezione del riser occupata dal core	m^2/m^2
ϵ, ϵ_s	frazione volumetrica di solido	m^3/m^3
ϵ_{∞}	frazione volumetrica di solido asintotica	m^3/m^3
ϵ_b	frazione volumetrica di bolle nel letto denso	m^3/m^3
$\epsilon_{s,d}$	frazione volumetrica di solido nel letto denso	m^3/m^3
$\epsilon_{s,mf}$	frazione volumetrica di solido in condizioni di minima fluidizzazione	m^3/m^3
η_{cyc}	efficienza di separazione del ciclone	kg/kg
η_{exit}	effetto di separazione del solido dalla corrente gassosa legato alla forma dell'uscita del riser	kg/kg
μ, μ_g	viscosità dinamica del gas	$Pa s$

Nomenclatura, acronimi e sigle

ρ	densità	kg/m^3
Φ	sfericità delle particelle	m^2/m^2

Nomenclatura - capitolo 3

A_{in}	sezione del condotto di ingresso dei gas	m^2
A_{out}	sezione del condotto di scarico dei gas	m^2
A_{sup}	superficie interna totale del ciclone	m^2
d_p	diametro delle particelle di solido	m
d_{crit}	diametro delle particelle per cui si equilibrano forza centrifuga e forza di trascinamento	m
D_{cyc}	diametro del ciclone	m
D_{out}	diametro del condotto di scarico del gas	m
H_{cyc}	altezza del ciclone	m
H_{out}	altezza del "vortex finder"	
Δp_{cyc}	caduta di pressione nel ciclone	Pa
Δp_f	perdite di pressione per attrito	Pa
Δp_{eddy}	perdite di pressione nel vortice	Pa
r_{cyc}	raggio del ciclone	m
r_{out}	raggio del condotto di scarico del gas	m
u_{in}	velocità del gas in ingresso al ciclone	m/s
u_t	velocità terminale delle particelle	m/s
v_{ax}	velocità assiale del gas allo scarico	m/s
v_{tan}	velocità tangenziale del gas nel vortice	m/s
η_{cyc}	efficienza complessiva di separazione del ciclone	kg/kg
η_{eddy}	efficienza di separazione del vortice all'interno del ciclone	kg/kg
η_{in}	efficienza di separazione dovuta all'ingresso nel ciclone	kg/kg
μ_s	solido trascinato dal gas	kg_s/kg_g
$\mu_{s,max}$	solido trascinato dal gas in condizioni di saturazione	kg_s/kg_g
μ_g	viscosità dinamica del gas	Pa s
ρ	densità	kg/m^3

Nomenclatura - capitolo 4

C_i	concentrazione della specie i-esima	mol/m^3
d_{pore}	diametro equivalente per pori di forma cilindrica stimato	nm
D_e	diffusività in fase solida	m^2/s

D_g	velocità di diffusione in fase gas	m/s
D_i	diffusività totale della specie i-esima	m^2/s
k'', k_s	velocità di consumo del reagente	m/s
M	massa molare	$kg/kmol$
N_i	moli della specie i-esima	mol
$P_{CO_2}^e$	pressione parziale della CO ₂ in condizioni di equilibrio per la reazione di carbonatazione	atm
r	posizione radiale	m
r_c	raggio della parte non reagita della particella	m
R	raggio della particella solida	m
T	temperatura nel reattore	K
x	frazione massica	kg/kg
X_i	conversione del reagente i-esimo	m^3/m^3
ρ	densità	kg/m^3
τ	tempo necessario alla conversione completa della particella	s

Nomenclatura - capitolo 5

$c_{p,p}$	calore specifico della particella solida	J/kgK
d, d_p	diametro della particella solida	m
d_T	diametro di un tubo dello scambiatore	m
D	diffusività dell'ossigeno in fase gas	m^2/s
E	energia di attivazione della reazione	J
h_e	coefficiente di scambio termico totale all'esterno dei tubi	J/m^2K
h_i	coefficiente di scambio termico convettivo all'interno dei tubi	J/m^2K
h_{vap}	calore latente di evaporazione dell'acqua	J/kg
h_w	entalpia massica dell'acqua	J/kg
H_b	altezza letto bollente (scambiatore esterno)	m
k_{diff}	velocità di diffusione dell'ossigeno	m/s
L_{cir}	lunghezza di un circuito dello scambiatore	m
\dot{m}_{H_2O}	portata di acqua	kg/s
m_p	massa della particella solida	kg
p	pressione totale	Pa
Δp	caduta di pressione	Pa
\dot{Q}_{cir}	calore trasferito dal letto all'acqua per un singolo circuito	W
\dot{Q}_{tr}	calore trasferito dalla particella solida	W

Nomenclatura, acronimi e sigle

R	costante universale dei gas	$J/K \text{ kmol}$
t_{devol}	tempo complessivo di rilascio dei volatili	s
T	temperatura del reattore	K
T_b	temperatura media della sospensione nel letto bollente (scambiatore esterno)	K
T_{bulk}	temperatura del flusso indisturbato	K
T_p	temperatura della particella solida	K
ΔT_{ml}	differenza di temperatura media logaritmica	K
u_0	velocità superficiale del gas	m/s
u_{mb}	velocità minima del gas per la formazione di bolle	m/s
u_{mf}	velocità del gas in condizioni di minima fluidizzazione	m/s
u_{tr}	velocità del gas per la quale si ha la transizione da regime di letto bollente a quello di letto turbolento	m/s
U	coefficiente di scambio termico globale	W/m^2K
x	frazione molare	mol/mol
α	coefficiente di scambio termico globale	W/m^2K
δ_b	frazione volumetrica di bolle nel letto	m^3/m^3
ε	emissività media	-
ε_g	frazione volumetrica di gas	m^3/m^3
ε_{mf}	frazione volumetrica di gas in condizioni di minima fluidizzazione	m^3/m^3
λ_g	conduttività termica del gas	W/mK
λ_p	conduttività termica della particella solida	W/mK
λ_w	conduttività termica dell'acqua	W/mK
μ, μ_g	viscosità dinamica del gas	$Pa \text{ s}$
ρ	densità	kg/m^3
σ	costante di Stefan-Boltzmann	W/m^2K^4
Φ	moli consumate di C rispetto a quelle di O	mol/mol
Φ_c	selettività della CO_2 rispetto alla CO	mol/mol

Sigle e acronimi

ASU	Air Separation Unit
BFB	Boiling Fluidized Bed
CCS	Carbon capture and storage
CFB	Circulating Fluidized Bed
CFBC	Circulating Fluidized Bed Combustor

CFD	Computational Fluid Dynamics
EHE	External Heat Exchanger
EVA	Sezione degli scambiatori dedicata all'evaporazione
FCC	Fluid Catalytic Cracking
IEA	International Energy Agency
PC	Caldaie a polverino di carbone
RH	Sezione degli scambiatori dedicata al risurriscaldamento
SH	Sezione degli scambiatori dedicata al surriscaldamento
TGA	Thermo-gravimetric analyzer
USC	Ultra Super Critical
WW	Water Walls

Numeri adimensionali

Reynolds	$Re = \frac{\rho v L}{\mu}$	rapporto fra le forze d'inerzia e le forze viscosse
Archimede	$Ar = \frac{g d^3 (\rho_s - \rho_g) \rho_g}{\mu^2}$	rapporto fra le forze di galleggiamento e le forze viscosse
Biot	$Bi = \frac{hL}{\lambda_s}$	rapporto fra il flusso termico scambiato da un corpo con un fluido esterno e quello conduttivo all'interno del corpo stesso
Nusselt	$Nu = \frac{hL}{\lambda_f}$	rapporto fra il flusso termico scambiato per convezione e quello scambiato per conduzione
Prandtl	$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda_f}$	rapporto fra la diffusività cinematica e la diffusività termica in un fluido

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. P. Hannes, Mathematical modelling of circulating fluidized bed combustion, 1996, Ph.D. Thesis, Technical University of Delft, Delft, Denmark.
- [2] D. Kunii and O. Levenspiel, *Fluidization engineering*, 2nd ed. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1991.
- [3] J. Koorneef, M. Junginger, and A. Faaij, "Development of fluidized bed combustion - An overview of trends, performance and costs", *Progress in Energy and Combustion Science*, no. 33, pp. 19 - 55, 2007.
- [4] P. Basu, "Introduction", in *Combustion and gasification in fluidized beds*: Taylor & Francis, 2006, ch. 1, pp. 1 -19.
- [5] D. Pallares and F. Johnson, "Macroscopic modelling of fluid dynamics in large-scale circulating fluidized beds", *Progress in Energy and Combustion Science*, no. 32, pp. 539 - 569, 2006.
- [6] T. Jannti, K. Sundqvist, and R. Psik, "Lagisza 460 MWe Supercritical CFB - Design, start-up and initial operation experience", in *PowerGen Europe*, Cologne, Germany, 2009.
- [7] Archie Robertson, Steve Goidich, and Zhen Fan, "1300° F 800 MWe USC CFB Boiler Design Study", in *The 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Xi'an, China, 2009.
- [8] IEA, "Energy Technology Perspectives 2008", IEA/OECD, Paris, 2008.
- [9] IEA, "Technology Roadmap - Carbon capture and storage", IEA/OECD, 2009.
- [10] G. Scheffknecht, L. Al-Makhadmeh, U. Schnell, and J. Maier, "Oxy-fuel coal combustion - A review of the current state-of-art", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, no. 5S, pp. S16 - S35, 2011.
- [11] IEA, "Key World Energy Statistics", IEA/OECD, Paris, 2012.
- [12] K. Burnard and S. Bhattacharya, "Power generation from coal -

- Ongoing developments and outlook", IEA/OECD, Paris, 2011.
- [13] T. Czakiert and M. Klajny, "Experience of Operating a Small Pilot-Scale Oxy-fuel CFB Ring", in *2nd Oxyfuel Combustion Conference*, Queensland, Australia, 2011.
- [14] L. Jia, Y. Tan, Y. Wu, and E.J. Anthony, "Oxy-fuel tests and results using a pilot-scale circulating fluidized", in *2nd Oxyfuel Combustion Conference*, Queensland, Australia, 2011.
- [15] S. Seddighi, D. Pallares, and F. Johnsson, "Assessment of Oxyfuel Circulating Fluidized Bed Boilers – Modeling and Experiments in a 5 MW Pilot Plant", in *2nd Oxyfuel Combustion Conference*, Queensland, Australia, 2011.
- [16] B. J. Harris and J. F. Davidson, "Modeling options for circulating fluidized beds: a core/annulus deposition model.", in *Circulating fluidized bed technology IV*. New York: AIChE, 1994, pp. 32-39.
- [17] T. S. Pugsley, F. Berruti, L. Godfroy, J. Chaouki, and G. S. Patience, "A predictive model for the gas-solid flow structure in circulating fluidized bed risers", in *Circulating fluidized bed technology IV*. New York: AIChE, 1994, pp. 41-48.
- [18] G. Loeffler, S. Kaiser, K. Bosch, and H. Hofbauer, "Hydrodynamics of a dual fluidized-bed gasifier - Part I: Simulation of a riser with gas injection and diffuser", *Chemical Engineering Science*, no. 58, pp. 4197-4213, 2003.
- [19] Y. C. Wen and L. H. Chen, "Fluidized Bed Phenomena: Elutriation and entrainment", *AIChE Journal*, vol. 28, pp. 117-128, 1982.
- [20] K. E. Wirth, "Steady state diagram for circulating fluidized beds", in *Circulating fluidized bed technology III*. Oxford: Pergamon Press, 1990, pp. 99-104.
- [21] W. C. Yang, "A model for the dynamics of a circulating fluidized bed loop", in *2nd International Conference on Circulating Fluidized Beds*, 1988, pp. 181-191.
- [22] T. E. Broadhurst and H. A. Becker, "Onset on fluidization and slugging in beds of uniform particles", *AIChE Journal*, vol. 21, no. 2,

- pp. 238-247, 1975.
- [23] F. Johnson, S. Andersson, and B. Leckner, "Expansion of a freely bubbling fluidized bed", *Powder Technology*, vol. 68, pp. 117-123, 1991.
- [24] J. F. Davidson, "Circulating fluidized bed hydrodynamics", *Powder Technology*, no. 113, pp. 249-260, 2000.
- [25] K. Smolders and J. Baeyens, "Hydrodynamic modeling of circulating fluidized beds", *Advanced Powder Technology*, vol. 9, no. 1, pp. 17-38, 1998.
- [26] J. R. Grace, "Contacting modes and behavior classification of gas-solid and other two-phase suspension", *Can. J. Chem. Engng*, vol. 64, pp. 353-363, 1986.
- [27] D. Kunii and O. Levenspiel, "Circulating fluidized-bed reactors", *Chemical Engineering Science*, vol. 52, no. 15, pp. 2471-2482, 1997.
- [28] D. Geldart and A. R. Abrahamsen, "Homogeneous fluidization of fine powders using various gases and pressures", *Powder Technology*, vol. 19, pp. 133-136, 1978.
- [29] P. Basu, "Gas-solid separators", in *Combustion and gasification in fluidized beds.*: Taylor & Francis, 2006, ch. 12, pp. 381-416.
- [30] Y.-M. Chen, "Evolution of FCC and the challenges of operating a high temperature CFB system", in *International Conference on CFB and fluidization technology*, Sunriver, Oregon, USA, 2011.
- [31] W. Barth, "Berechnung und Auslegung von Zyklonabscheidern aufgrund neuerer Untersuchungen", *Brennstoff, Waerme, Kraft*, vol. 8, no. 1, pp. 1-9, 1956.
- [32] E. Muschelknautz, "Theorie der Fliehkraftabscheider mit besonderer Beruecksichtigung hoher Temperaturen und Druecke", *VDI-Report*, no. 363, pp. 49-60, 1980.
- [33] W. Krambrock, "Die Berechnung des Zyklonabschieders und praktische Gesichtspunkte zur Auslegung", *Aufbereitungs-Technik*, vol. 12, no. 7, pp. 391-401, 1971.

- [34] E. Muschelknautz and V. Greif, "Cyclone and other gas-solid separators", in *Circulating Fluidized Beds*. London: Blackie Academic, 1997, pp. 181-213.
- [35] J-M. Lee, J-S. Kim, and J-J. Kim, "Evaluation of the 200 MWe Tonghae CFB boiler performance with cyclone modification", *Energy*, vol. 6, no. 28, pp. 575-589, 2003.
- [36] S. Seddighi, D. Pallares, and F. Johnson, "One-dimensional modeling of oxy-fuel fluidized bed combustion for CO₂ capture", in *The 13th International Conference on Fluidization - New paradigm in fluidization engineering*, 2011.
- [37] J. Saastamoinen et al., "Fluidized bed combustion in high concentrations of O₂ e CO₂", in *19th CFB conference*, Vienna, Austria, 2006.
- [38] N. Nsakala, G.N. Liljedahl, and J. Marion, "Oxygen-fired circulating fluidized bed boilers for greenhouse gas emissions control and other applications", in *3rd Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*, Alexandria, USA, 2004.
- [39] I. Bolea, L.M. Romeo, and D. Pallares, "The role of external heat exchangers in oxy-fuel circulating fluidized bed", *Applied Energy*, no. 94, pp. 215-223, 2012.
- [40] F.D.S. Preto, *Studies and modelling of atmospheric fluidized bed combustion of coal*. Queen's University, Kingston, Canada: Ph.D. Thesis, 1986.
- [41] F.P. Incropera and D.P. DeWitt, *Fundamentals of heat and mass transfer*, 6th ed. USA: Wiley & sons, 2002.
- [42] M.B. Toftegaard, J. Brix, P.A. Jensen, P. Glarborg, and Jensen A.D., "Oxy-fuel combustion of solid fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, no. 36, pp. 581-625, 2010.
- [43] M.A. Field, D.W. Gill, R.B. Morgan, and P.G.W. Hawksley, "Combustion of pulverized coal", British Coal Utilization Research Association, Leatherhead, Great Britain, 1967.
- [44] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed.: Wiley & Sons,

1999.

- [45] K.-E. Wirth, "Heat transfer in circulating fluidized beds", *Chemical Engineering Science*, vol. 50, no. 13, pp. 2137-2151, 1995.
- [46] S.J. Goidich, T. Hyppanen, and K. Kauppinen, "CFB boiler design and operation using the INTREX heat exchanger", in *6th international conference on CFB*, Wuzburg, Germany, 1999.
- [47] P. Basu, "Hydrodynamics", in *Combustion and gasification in Fluidized Beds*: Taylor & Francis, 2006, ch. 2, pp. 21-58.
- [48] J.R. Grace, "Fluidized bed hydrodynamics", in *Handbook of multiphase systems*. Washington DC, USA: Hemisphere, 1982, ch. 8.1.
- [49] P. Colonna and T.P. Van der Stelt, *FluidProp: a program for the estimation of thermo physical properties of fluids*. Delft University of Technology, The Netherlands: Energy Technology Section, 2004, www.FluidProp.com.
- [50] Q. Wang, Z. Luo, M. Fang, M. Ni, and K. Cen, "Development of a new external heat exchanger for a circulating fluidized bed boiler", *Chemical Engineering and Processing*, no. 42, pp. 327-335, 2003.
- [51] C. Gunther, M. Weng, and A. Kather, "Restrictions and Limitations for the Design of a Steam Generator for a Coal-fired Oxyfuel Power Plant with Circulating Fluidised Bed Combustion", in *GHGT-11*, 2012.
- [52] G.N. Stamatelopoulos, J. Seeber, and R.S. Skowrya, "Advancement in CFB Technology: A Combination of Excellent Environmental Performance and High Efficiency", in *18th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Toronto, Canada, 2005.
- [53] E.J. Anthony and D.L. Granatstein, "Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems", *Progress in Energy and Combustion Science*, no. 27, pp. 215-236, 2001.
- [54] G. Moss, "The fluidized desulphation gasifier", in *Proceedings of the Second International Conference on Fluidized Bed*, 1970, pp. II 6-1-7.
- [55] D. Allen and A.N. Hayhurst, "Kinetics of the reaction between gaseous sulphur dioxide and solid calcium oxide, mechanism and

- kinetics", *Chemical Society of Faraday Transactions*, vol. 7, no. 92, pp. 1227-1238, 1996.
- [56] G. Hu, K. Dam-Johansen, S. Wedel, and J.P. Hansen, "Review of the direct sulfation of limestone", *Progress in Energy and Combustion Science*, no. 32, pp. 386-407, 2006.
- [57] Y. Tan, L. Jia, Y. Wu, and E.J. Anthony, "Experiences and results on a 0.8 MWth oxy-fuel operation pilot scale circulating fluidized bed", *Applied Energy*, no. 92, pp. 343-347, 2012.
- [58] C. Wang, L. Jia, Y. Tan, and E.J. Anthony, "Influence of Water Vapor on the Direct Sulfation of Limestone under Simulated Oxy-fuel Fluidized-Bed Combustion (FBC) Conditions", *Energy & Fuels*, no. 25, pp. 617-623, 2011.
- [59] A. Lyngfelt and B. Leckner, "SO₂ capture in fluidized-bed boilers: re-emission of SO₂ due to reduction of CaSO₄".
- [60] N.H. Ulerich, P. O'Neil, and D.L. Keairns, "A thermogravimetric study of the effect of pore volume-pore size distribution on the sulfation of calcined limestone", *Thermochimica Acta*, no. 26, pp. 269-282, 1978.
- [61] B. Leckner, "Fluidized bed combustion: mixing and pollutant limitations", *Progress in energy and combustion science*, vol. 24, pp. 31-61, 1998.
- [62] C. Chen, C. Zhao, C. Liang, and K. Pang, "Calcination and sintering characteristics of limestone under O₂/CO₂ combustion atmosphere", *Fuel Processing Technology*, no. 88, pp. 171-178, 2007.
- [63] A.B. Fuertes, G. Velasco, E. Fuente, and T. Alvarez, "Study of the direct sulfation of limestone particles at high CO₂ partial pressures", *Fuel Processing Technology*, vol. 38, no. 3, pp. 181-192, 1994.
- [64] K. Han et al., "Effect of characteristics of calcium-based sorbents on the sulfation kinetics", *Fuel*, no. 84, pp. 1933-1939, 2005.
- [65] G. Hu, K. Dam-Johansen, S. Wedel, and J.P. Hansen, "Direct sulfation of limestone", *AIChE Journal*, vol. 53, no. 4, pp. 948-960, 2007.

- [66] C. Wang, L. Jia, and Y. Tan, "Simultaneous carbonation and sulfation of CaO in Oxy-fuel circulating fluidized bed combustion", *Chemical Engineering & Technology*, vol. 34, no. 10, pp. 1685-1690, 2011.
- [67] D.N. Spartinos and C.G. Vayenas, "Kinetics of sulfation of limestone and precalcined limestone", *Chemical Engineering Processes*, no. 30, pp. 97-106, 1991.
- [68] R. Zevenhoven and P. Yrias, "Sulphur dioxide capture under PFBC conditions: the influence of sorbent particle structure", *Fuel*, vol. 4, no. 77, pp. 285-292, 1998.
- [69] J. Szekely and J.W. Evans, "A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary", *Chemical Engineering Science*, vol. 25, pp. 1091-1107, 1970.
- [70] S.K. Mahuli, R. Agnihotri, R. Jadhav, S. Chauk, and L.S. Fan, "Combined calcination, sintering and sulfation model for CaCO₃-SO₂ reaction", *AIChE Journal*, vol. 45, no. 2, pp. 367-382, 1999.
- [71] R. Korbee, *Regenerative desulfurization in an interconnected fluidized bed system*. Delft, The Netherlands: Ph.D. Thesis, 1995.
- [72] J.G. Knudsen, H.C. Hottel, and A.F. Sarofim, "Heat and mass transfer", in *Perry's chemical engineers' handbook - 7th edition.*: McGraw-Hill, 1997, ch. 5.
- [73] E.H.P. Wolff, *Regenerative sulphur capture in fluidized bed combustion of coal: a fixed bed sorption study*. TU-Delft, The Netherlands: Ph.D. Thesis, 1991.
- [74] Giovanni Lozza, *Turbine a gas e cicli combinati*, 2nd ed. Milano, Italia: Esculapio - Progetto Leonardo, 2006.
- [75] B. Leckner, P. Szentannai, and F. Winter, "Scale-up of fluidized-bed combustion - A review", *Fuel*, no. 90, pp. 2951 - 2964, 2011.
- [76] J. Adanez et al., "Circulating fluidized bed combustion in the turbulent regime: modelling of carbon combustion efficiency and sulphur retention", *Fuel*, no. 80, pp. 1405 - 1414, 2001.
- [77] Ted Knowlton, "Cyclone Design & Operation", in *CFB-10 Fluidization Seminar*, 2011.

Bibliografia

- [78] E.J. Anthony, "Sulphur issues for oxy-fuel FBC technology", in *IEA GHG Workshop*, London, UK, 2011.
- [79] T. Mattisson and A. Lyngfelt, "A method of evaluating limestone reactivity with SO₂ under fluidized bed combustion conditions", *The canadian journal of chemical engineering*, vol. 76, pp. 762 - 770, 1998.
- [80] C.R. Wilke, "A viscosity equation for gas mixtures", *The journal of chemical physics*, vol. 18, no. 4, pp. 517-519, april 1950.
- [81] P.E. Liley, G.H. Thomson, D.G. Friend, T.E. Daubert, and E. Buck, "Physical and chemical data", in *Perry's chemical engineers' handbook - 7th edition.*: McGraw-Hill, 1997, ch. 2.