Facoltà di Ingegneria
Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Meccanica e Industriale
Scuola dottorale di Ingegneria – XXII Ciclo

Coordinatore
Prof. Ing. **Edoardo Bemporad**

ANALISI DINAMICA DI SISTEMI INNOVATIVI PER LA PRODUZIONE DI POTENZA TERMICA ED ELETTRICA DA CARBONE

Candidato
Dott. Ing. **Marco Gazzino**

Docente guida
Prof. Ing. **Giovanni Cerri**

Correlatore
Dott. Ing. **Giancarlo Benelli**

"Yet look, how far

The substance of my praise doth wrong this shadow

In underprizing it, so far this shadow

Doth limp behind the substance."

William Shakespeare (1564-1616)

Premessa

Il carbone è un combustibile fossile di color nero o bruno chiaro e di formazione geologica. Normalmente presente in aree con rocce sedimentarie, è estratto in miniere, che possono essere sia sotterranee, sia a cielo aperto. Il carbone è composto principalmente da carbonio e, in misura minore, da idrocarburi volatili e materia minerale. Quest'ultima contiene spesso carbonati e composti dello zolfo. Il residuo inerte della materia minerale è chiamato cenere di carbone ed è composto prevalentemente da ossidi di silicio, alluminio e ferro.

Come risorsa, il carbone è ampiamente disponibile e omogeneamente distribuito sul pianeta ed è opinione largamente diffusa che il suo sfruttamento si manterrà rilevante nelle prossime decadi.

Per queste caratteristiche, che favoriscono la disponibilità negli approvvigionamenti e la stabilità dei prezzi, il carbone è da sempre una risorsa d'interesse per il settore termoelettrico.

Il carbone ha posto in passato delle sfide ambientali significative, legate alle emissioni di zolfo e di polveri, oggi gestite mediante l'impiego di tecnologie in grado di ridurre le emissioni inquinanti a valori confrontabili con quelli degli impianti alimentati con combustibili più nobili e costosi, come il metano.

Negli ultimi anni, la necessità di garantire la disponibilità nel tempo degli approvvigionamenti di fonti fossili, ha reso il carbone ancora più attraente. Parallelamente, la crescente preoccupazione ambientale per le emissioni di anidride carbonica, ha spinto il settore industriale a studiare e sviluppare processi per la cattura e il sequestro dell'anidride carbonica ("Carbon Capture and Sequestration" – CCS). Sebbene i modelli climatici non siano ancora pienamente sviluppati, lo sviluppo delle tecnologie CCS è stato avviato dal settore industriale, seguendo un principio di cautela e di responsabilità ambientale. Fra i processi di cattura dell'anidride carbonica, l'ossi-combustione in pressione è considerato uno dei più promettenti in termini di efficienza, per l'applicazione nel medio-lungo termine.

Enel ha avviato nel 2006 un progetto per lo sviluppo di una tecnologia di combustione denominata Isotherm e basata sull'ossi-combutione pressurizzata del carbone. L'Isotherm è un processo composto da un reattore e un generatore di vapore a recupero (GVR), opportunamente collegati con due ricircoli gas, necessari a controllare le temperature di combustione e d'ingresso nella sezione di scambio termico. Il processo è già stato sperimentato su scala 5 MW termici, in un impianto pilota esercito ad una pressione di 4 bar. Pressioni maggiori sono previste su scale più grandi. Nel processo Isotherm il carbone è bruciato nel reattore ad alta pressione, utilizzando ossigeno al posto dell'aria; i fumi prodotti dalla combustione sono costituiti da anidride carbonica e vapor d'acqua e grazie a un processo di condensazione, diventa possibile ottenere un flusso di anidride carbonica disponibile per il successivo sequestro geologico. Il processo Isotherm, ancora in fase di sviluppo, ha anche il potenziale di consentire l'impiego di carboni di basso rango, conseguendo nel contempo prestazioni ambientali migliori o confrontabili con quelle degli impianti basati su tecnologie convenzionali.

Il presente lavoro è stato svolto nell'ambito di un progetto dell'Enel Ricerca e nell'ambito di una collaborazione fra Enel, Itea e Ansaldo Caldaie. L'attività è stata rivolta all'integrazione del processo termico Isotherm con un ciclo Rankine, definendone le potenzialità in termini d'efficienza. Successivamente, è stato sviluppato uno strumento modellistico in grado di simulare il comportamento dinamico del GVR inserito nel processo Isotherm, identificato come componente limitante rispetto alla dinamica dell'intero processo termico.

Il modello dinamico è stato sviluppato e applicato nell'ottica di analizzare gli aspetti tecnologici più rilevanti durante i transitori e di verificare la compatibilità del processo con i vincoli di regolazione, primaria e secondaria, imposti dal gestore della rete elettrica e, quindi, particolarmente rilevanti per l'applicazione di una nuova tecnologia nel settore termoelettrico.

Indice

Premessa ..... **i**

Indice ..... **iii**

CAPITOLO I L'impiego del carbone per la produzione di potenza termica ed elettrica **1**

Premessa **1**

1 Il carbone **2**

2 Processi di conversione basati sulla combustione del carbone **3**

3 Cenni sulle tecnologie di abbattimento delle emissioni inquinanti in atmosfera **6**

3.1 Abbattimento dei macroinquinanti gassosi 7

3.2 Abbattimento delle polveri 11

4 Fattori che influenzano il clima a livello globale: forzanti climatiche **14**

4.1 Concentrazioni di gas serra nell'atmosfera 14

4.2 Variabilità dell'attività solare 17

4.3 Gli accordi internazionali per la riduzione delle emissioni di anidride carbonica 19

5 Tecnologie emergenti per il contenimento della CO_2 nell'atmosfera **22**

6 Conclusioni **27**

7 Nomenclatura **29**

8 Bibliografia **30**

CAPITOLO II Ossi-combustione del carbone **33**

Premessa **33**

1 Fondamenti dell'ossi-combustione **34**

1.1 Temperatura adiabatica di fiamma 34

1.2 Controllo delle temperature di combustione 35

1.3 Trasmissione del calore in ambienti gassosi derivanti da regimi di ossi-combustione 36

1.4 Tempo di devolatilizzazione e ignizione 38

1.5 Velocità di propagazione laminare di fiamma 41

1.6 Stabilità di combustione 43

1.7 Cinetiche di combustione del char 43

2 Meccanismi di combustione legati a specificità tecnologiche 49

2.1 Combustione di miscele acqua-carbone 50

2.2 Combustione di parete ("slagging combustion") 53

3 Regimi di ossi-combustione MILD e HiTAC 55

4 Il processo ISOTHERM 58

5 Panoramica dei progetti dimostrativi sull'ossi-combustione 60

6 Conclusioni 60

7 Nomenclatura 63

8 Bibliografia 64

CAPITOLO III Integrazione dell'ossi-combustione in pressione con un ciclo Rankine: definizione e analisi del processo 68

Premessa 68

1 Temperature di rugiada nei fumi derivanti da regimi ossicombustivi 69

1.1 Formazione degli SO_3 in regimi di ossi-combustione 69

1.2 Condizioni di riferimento e stima del punto di rugiada acida 71

1.3 Stima dell'effetto della composizione dei fumi sulla temperatura di rugiada acida 72

1.4 Stima dell'effetto della pressione totale dei fumi sulla temperatura di rugiada acida 73

1.5 Sensibilità della temperatura di rugiada acida rispetto al rapporto di conversione SO_3/SO_2 73

2 Definizione del ciclo 74

3 Criterio d'integrazione del processo di combustione col ciclo termico 76

4 Impianti di cattura della CO_2 basati sull'ossi-combustione 79

5 Simulazione di processo 82

5.1 Approccio adottato e quantità di riferimento 82

5.2 Prestazioni attese 85

5.3 Costi energetici di cattura e di abbattimento della CO_2 87

6 Conclusioni **89**

7 Nomenclatura **91**

8 Bibliografia **92**

CAPITOLO IV Modello dinamico e analisi numerica di un componente del processo proposto: il GVR **94**

Premessa **94**

1 Descrizione del GVR **95**

2 Sviluppo del modello instazionario del GVR **98**

2.1 Definizione del sistema fisico 100

2.2 Ipotesi costitutive del modello 101

2.3 Equazioni del modello, condizioni iniziali e condizioni al contorno 102

2.4 Formulazione discreta delle equazioni 105

2.5 Soluzione numerica delle equazioni 109

3 Calibrazione e validazione del modello **111**

4 Conclusioni **116**

5 Nomenclatura **118**

6 Bibliografia **119**

CAPITOLO V Applicazione del modello dinamico al GVR **120**

Premessa **120**

1 Schema di processo del GVR oggetto della simulazione **121**

2 Verifica della convergenza della soluzione **122**

2.1 Analisi di sensibilità rispetto al passo temporale d'integrazione 122

2.2 Analisi di sensibilità rispetto alle dimensioni della griglia di calcolo 124

3 Caratterizzazione dinamica del GVR **126**

3.1 Risposta ad ingressi canonici: risposta indiciale 127

3.2 Risposta ad una variazione a rampa della portata fumi 131

4 Conclusioni **137**

5 Nomenclatura **140**

6 Bibliografia **141**

CAPITOLO VI Conclusioni **142**

1 Bibliografia **151**

APPENDICE A Stima dei coefficienti di scambio termico **152**

Premessa **152**

2 Coefficiente di scambio termico lato fumi **153**

2.1 Coefficiente di scambio termico convettivo 153

2.2 Coefficiente di scambio termico radiativo 156

3 Coefficiente di scambio termico lato-acqua **158**

Bibliografia **160**

APPENDICE B Stima delle perdite di carico nel GVR **161**

Premessa **161**

1 Perdite di carico lato acqua **162**

2 Perdite di carico lato fumi **164**

3 Bibliografia **167**

Ringraziamenti **168**

CAPITOLO I

L'impiego del carbone per la produzione di potenza termica ed elettrica

Premessa

Il carbone è una risorsa fossile ampiamente disponibile e omogeneamente distribuita sul pianeta ed è opinione largamente diffusa che il suo sfruttamento si manterrà rilevante nelle prossime decadi.

Basandosi su un'estesa ricerca bibliografica e su un'analisi della letteratura di settore più recente, questo Capitolo descrive le tecnologie impiegate nei moderni impianti a carbone, dando particolare enfasi alle tecnologie di controllo delle emissioni inquinanti e citando anche le tecnologie emergenti e non ancora consolidate.

Poiché la combustione del carbone produce, fra i vari prodotti della combustione, anche anidride carbonica, al termine del Capitolo sono brevemente introdotte le tecnologie di "cattura" e "sequestro" dell'anidride carbonica. L'analisi dello stato dell'arte di queste tecnologie è preceduta da alcuni dati di letteratura riferiti ai fattori climatici più comunemente associati al fenomeno denominato "riscaldamento globale" o "effetto serra". I dati riportati sono analizzati e discussi.

1 Il carbone

Le fonti fossili coprono attualmente circa l'80% della domanda energetica globale: il petrolio per il 34%, il carbone per il 25%, il gas naturale per il 21%, le biomasse e i rifiuti per l'11%, il nucleare per il 6,5%, l'idroelettrico per il 2,2% e le energie rinnovabili per lo 0,4% (IEA, 2007a[2]; IEA, 2007b[3]). Negli Stati Uniti e in Germania oltre il 50% dell'energia elettrica è attualmente generata da carbone (IEA, 2007a[2]; IEA, 2007b[3]). Il carbone è una risorsa energetica abbondante e omogeneamente distribuita nel mondo ed è largamente diffusa (IEA, 1999[4]; MIT, 2007[5]; Platts, 2007; Zhou e Zhou, 1999; Glomsrød e Taoyuan, 2005) la convinzione che il suo impiego diventerà sempre più rilevante nei prossimi anni.

Il carbone è un combustibile fossile di color nero o bruno chiaro e di formazione geologica. Normalmente presente in aree con rocce sedimentarie, è estratto in miniere, che possono essere sia sotterranee, sia a cielo aperto.

Il carbone è composto principalmente da carbonio e, in misura minore, da idrocarburi volatili e materia minerale. Quest'ultima contiene spesso carbonati e composti dello zolfo, nei quali si raccolgono i quantitativi di zolfo e ossigeno quasi sempre presenti nel carbone in quantità complessivamente pari a qualche punto percentuale sulla massa totale del carbone. Il residuo inerte della materia minerale è chiamato cenere di carbone ed è composto prevalentemente da ossidi di silicio, alluminio e ferro.

Lo sfruttamento industriale del carbone è diventato significativo a partire dalla Rivoluzione Industriale e il suo impiego rimane rilevante ancora oggi, in quanto oltre un quarto della potenza elettrica mondiale è prodotta dal carbone (IEA, 2007a[2]; IEA, 2007b[3]). La rapida crescita della quota di carbone bruciato da parte delle economie asiatiche, come Cina e India, contribuisce in modo determinante all'aumento della potenza elettrica mondiale prodotta da carbone (MIT, 2007[5]). Ogni settimana, vengono avviati nel mondo due nuovi impianti elettrici alimentati a carbone (Platts, 2007). L'impiego delle moderne tecnologie di abbattimento[1] ha consentito ai sistemi di conversione basati sulla combustione del carbone di ottenere prestazioni ambientali confrontabili a quelle dei sistemi basati su altri combustibili fossili.

[1] Le moderne tecnologie raggiungono efficienze di abbattimento superiori al 90% e, in alcuni casi, pari al 99,9%.

tabella 1 – Sorgenti antropiche di CO_2, area dell'America del Nord, 2003 (DOE/EPA, 2007[1])

Settore	Emissioni di CO_2 (2003) (espresse in Mt di carbonio)	Percentuale sul totale (%)
Produzione elettrica	2285	28
Trasporti	1872	23
Industria	1664	21
Consumi residenziali	1225	15
Settore commerciale	1028	13
Totale	8074	–

2 Processi di conversione basati sulla combustione del carbone

Gli impianti di produzione termoelettrica basati sulla combustione del carbone sono prevalentemente realizzati sulla base del ciclo di Rankine o di Hirn. Poiché il fluido di lavoro impiegato dal ciclo è acqua, questi impianti vengono spesso anche chiamati impianti a vapore.

I gruppi funzionali degli impianti a vapore sono:

- **la caldaia**, dove si realizza la combustione del carbone e il calore rilasciato è impiegato come sorgente termica calda per il riscaldamento, la vaporizzazione e il surriscaldamento del fluido di lavoro;
- **i gruppi turbine**, dove si realizza l'espansione e il raffreddamento del fluido di lavoro, convertendo il suo contenuto entalpico in lavoro meccanico;
- **il condensatore**, che costituisce la sorgente termica fredda del ciclo e realizza la condensazione del vapore scaricato, a bassa pressione, a valle dei gruppi turbine;
- **la pompa del condensato**, dove il liquido estratto dal condensatore viene compresso fino alla pressione di esercizio della caldaia (a meno delle perdite di carico).

Il ciclo di riferimento è quello di Rankine/Hirn, che, per le moderne caldaie supercritiche ad attraversamento forzato, è composto dalle seguenti trasformazioni (figura 1):

- **(a-a') compressione adiabatica** del fluido di lavoro, sino alla pressione di esercizio del generatore di vapore (il punto a' non è riportato in figura, in quanto apparirebbe sovrapposto al punto a);
- **(a'-b) riscaldamento a pressione costante** (a meno delle perdite di carico nei componenti) del fluido di lavoro, sino al raggiungimento di una temperatura di poche decine di gradi inferiore alla temperatura critica del vapore;
- **(b-c) riscaldamento ulteriore dell'acqua** (fluido di lavoro) a pressione costante (a meno delle perdite di carico nei componenti) e in prossimità alla zona critica dell'acqua, sino all'ottenimento delle condizioni d'ingresso al banco surriscaldatore; la trasformazione avviene nelle pareti tubiere dell'evaporatore di caldaia;
- **(c-d) surriscaldamento del vapore** sino alla temperatura d'ingresso in turbina; questa trasformazione è realizzata nel surriscaldatore di caldaia;
- **(d-e) espansione adiabatica** (ma non reversibile) del vapore; questa trasformazione è realizzata nei gruppi turbine di alta pressione;
- **(e-f) ri-surriscaldamento del vapore** sino alla temperatura d'ingresso della sezione di media pressione della turbina; questa trasformazione è realizzata nel ri-surriscaldatore di caldaia;
- **(f-g) espansione adiabatica** (ma non reversibile) del vapore, fino alla pressione d'ingresso al condensatore; questa trasformazione è realizzata nella sezione di media e bassa pressione dei gruppi turbine;
- **(g-a) condensazione del vapore,** effettuata sottraendo calore, a pressione e temperatura costanti, al vapore scaricato dal gruppo turbine di bassa pressione. È realizzata in un condensatore a superficie, che utilizza acqua come fluido refrigerante; il condensatore è costituito da un mantello contenente fasci di tubi al cui interno scorre l'acqua di refrigerazione, mentre

all'esterno il vapore, raccolto nel pozzo del condensatore ed estratto da una pompa di estrazione.

Attualmente, gli impianti a vapore sono presenti in una grande varietà di taglie, fino a 1200 MW elettrici. Questi ultimi costituiscono i cosiddetti impianti termoelettrici di grande potenza, di importanza fondamentale per la copertura del carico di base nelle reti dei paesi fortemente industrializzati. Il massimo rendimento conseguibile dagli impianti a carbone ha raggiunto il 45%, con temperature del vapore d'ingresso in turbina di poco superiori ai 600°C.

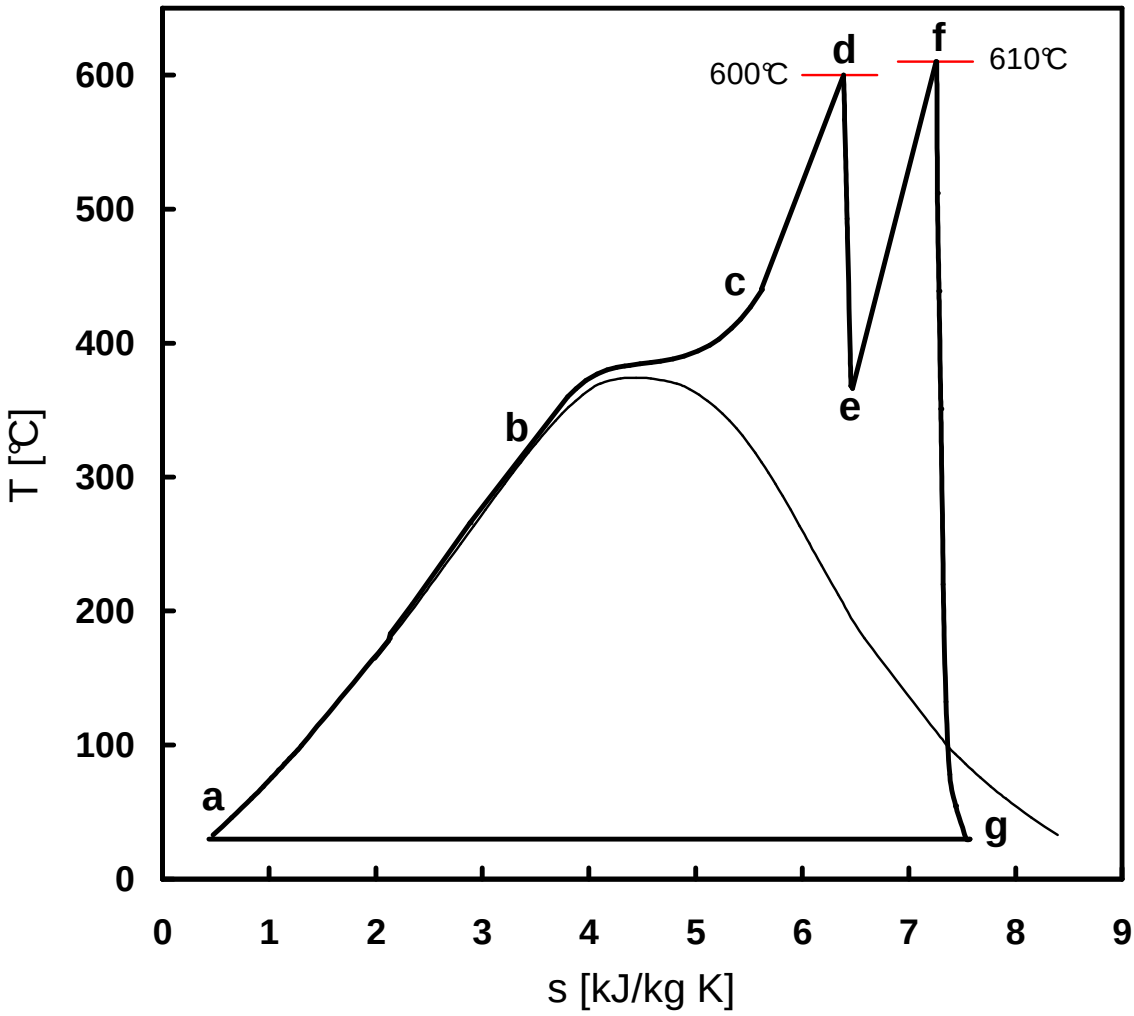


figura 1 –ciclo a vapore (ciclo di Hirn)

3 Cenni sulle tecnologie di abbattimento delle emissioni inquinanti in atmosfera

I prodotti della combustione del carbone sono principalmente anidride carbonica e vapor d'acqua. Le quantità di tali prodotti di combustione dipende dalla composizione del carbone. Per la maggior parte dei carboni, la frazione molare media di anidride carbonica nei fumi è prossima al 15%, mentre la frazione molare media di vapore d'acqua è prossima al 6%. Il complemento a cento è quasi del tutto dato dall'azoto (alimentato con il comburente), che non partecipa in misura rilevante alle reazioni di ossidazione.

In misura minore, sono anche presenti nei fumi altri gas, fra cui: anidride solforosa (SO_2), ossido di azoto (NO) e bi-ossido di azoto (NO_2). In tracce[2] sono anche presenti: anidride solforica (SO_3) e alogenuri (HF e HCl). I primi (SO_2, NO e NO_2) sono denominati macroinquinanti gassosi; i secondi (SO_3, HF e HCl) fanno parte dei microinquinanti gassosi. I quantitativi di questi ultimi sono talmente modesti da non costituire un rischio per la salute umana. Tuttavia, la loro presenza ha risvolti tecnologici importanti, specialmente nei processi ossi-combustivi.

Un altro inquinante gassoso è il monossido di carbonio (CO), che può formarsi solo in seguito ad imperfetta combustione, quando il processo di ossidazione del carbonio non riesce a completarsi formando anidride carbonica. Tuttavia, la maggior parte del monossido di carbonio immesso nell'atmosfera è formato dagli autoveicoli, mentre la formazione di monossido di carbonio negli impianti di produzione termoelettrica è praticamente assente.

Oltre agli inquinanti gassosi, sono anche presenti inquinanti solidi, denominati polveri. Le polveri sono agglomerati carboniosi (particolato) prodotti durante il processo di combustione o residui della materia minerale del carbone. Il particolato è composto da aggregati che hanno dimensioni maggiori delle singole molecole, ma minori di 500 μm.

Negli ultimi 20 anni il processo di ambientalizzazione degli impianti a carbone è stato rilevante, portando ad una riduzione massiccia delle emissioni inquinanti in

[2] Qualche ppm

atmosfera. Nel seguito sono descritti i sistemi di abbattimento installati negli impianti termoelettrici per il controllo delle emissioni inquinati.

3.1 Abbattimento dei macroinquinanti gassosi

Sistemi di abbattimento dell'SO2

Gli ossidi di zolfo sono l'anidride solforosa (SO_2) e l'anidride solforica (SO_3). Questi si formano nei processi di combustione, per ossidazione dello zolfo presente nei combustibili.

La riduzione degli ossidi di zolfo si può ottenere con l'impiego di combustibili primari a basso tenore di zolfo, con la desolforazione preventiva dei combustibili mediante lavaggi o processi di gassificazione e con il trattamento dei fumi di combustione, per la rimozione degli ossidi di zolfo. Quest'ultimo è il metodo più diffuso. Per la rimozione degli SO_2 vengono usati dei sorbenti basici. Nel mondo sono attivi più di 600 impianti equipaggiati con sistema di "Fuel Gas Desulphurization" (FGD).

Fra i processi basati su sorbente basico, quello più utilizzato è il processo "calcare-gesso" a umido (Wet-FGD). In questo processo viene utilizzata una soluzione acquosa di calcare come sorbente e il sottoprodotto del processo è gesso, rivendibile sul mercato. La diffusione di questi processi è dovuta al basso costo del solvente, alla sua ampia disponibilità e alla natura commerciale dei sottoprodotti. Inoltre, il processo calcare-gesso ha un'elevata efficienza di rimozione degli SO_2, compresa tra il 95 e il 99%.

A valle dell'apparecchiatura di rimozione del particolato, i fumi vengono prima raffreddati con uno scambiatore gas-gas, quindi vengono fatti passare attraverso un pre-scrubber che li satura e li raffredda ulteriormente, favorendo l'ulteriore rimozione del particolato e delle altre sostanze solubili in acqua.

Nel sistema FGD è presente una torre di assorbimento, in cui il gas viene a contatto con una soluzione acquosa in cui è presente anche il sorbente. Tale soluzione viene iniettata mediante ugelli che producono spray finemente atomizzati. Il gas è infine riscaldato nuovamente nello scambiatore gas-gas e quindi immesso nell'atmosfera da un camino.

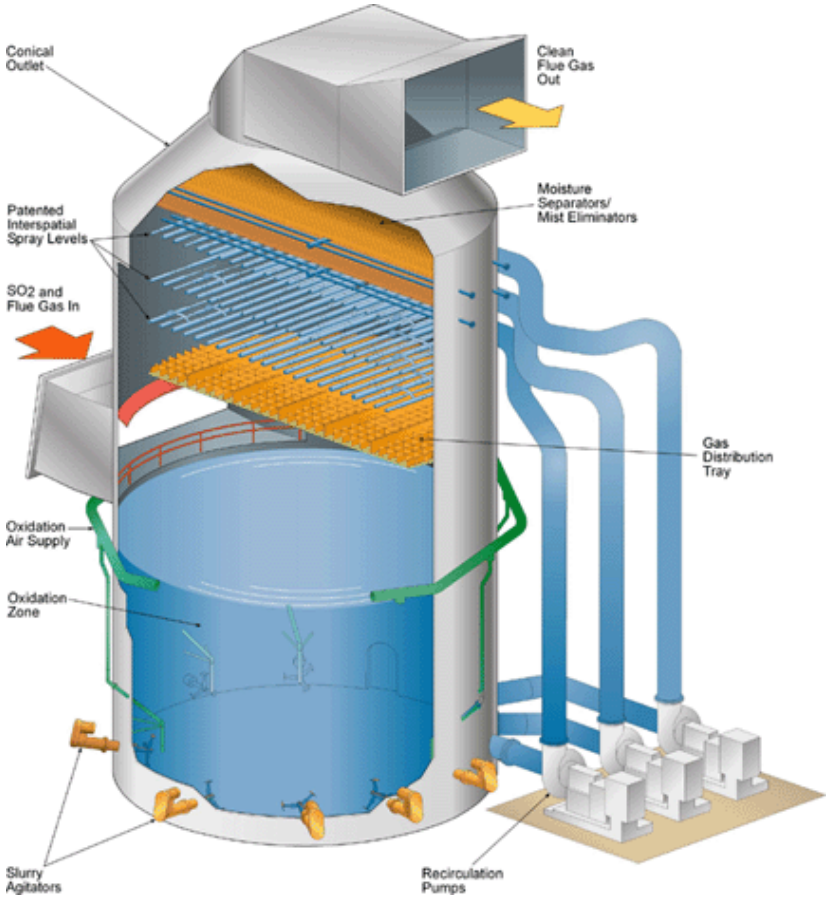


figura 2 – assorbitore di un impianto wet-FGD[6]

Oltre ai sistemi a umido, si possono usare anche sistemi a secco, semisecco e rigenerabili. I sistemi a semisecco usano come sorbente ossido di calcio e si impiegano a valle di generatori di vapore di piccole e medie dimensioni. Il maggiore costo del sorbente rende economicamente poco sfruttabile questo sistema, nonostante i minori costi di investimento.

I sistemi a secco adoperano un sorbente solido, iniettandolo direttamente in caldaia o all'uscita della caldaia. Questi sistemi sono poco costosi, ma hanno una bassa efficienza e richiedono un dimensionamento maggiore dei sistemi di filtrazione delle polveri dai fumi, installati, in questo caso, a valle del sistema di abbattimento dell'SO_2.

Nei processi rigenerabili il sorbente, dopo aver assorbito la SO_2, viene rigenerato e riutilizzato più volte. Lo zolfo viene recuperato come sottoprodotto commerciale, come zolfo o acido solforico. Questi processi richiedono limitati quantitativi di sorbente, e producono pochi rifiuti e acque di scarico; ma sono costosi e hanno alti assorbimenti energetici.

Sistemi di abbattimento degli NOx

Gli ossidi di azoto formati dalla combustione sono principalmente NO e NO_2. I primi sono pressoché insolubili in acqua, mentre i secondi, solubili, sono presenti normalmente in quantità pari al 5% rispetto alla massa totale di NO_X. Entrambe le molecole si formano tramite l'ossidazione dell'azoto ad alte temperature (superiori a 1250°C).

I meccanismi di produzione degli NO_X sono tre: l'ossidazione dell'azoto presente nell'aria usata come comburente (thermal NO_X), la reazione tra l'azoto dell'aria e i radicali idrocarburici del fronte di fiamma (prompt NO_X) e l'ossidazione dell'azoto originariamente presente nel combustibile (fuel NO_X). Questi ultimi sono i più rilevanti nel caso della combustione del carbone.

Per ridurre le emissioni di NO_X, i sistemi di controllo agiscono riducendo la temperatura di combustione, diminuendo il tempo di residenza e modificando il rapporto aria-combustibile. Gli interventi più comuni sono la combustione a stadi con frazionamento dell'aria o con il frazionamento del combustibile e il ricircolo dei gas combusti.

Questi interventi rendono più complesse le architetture delle caldaie, ma garantiscono una minore produzione di NO_X.

Si può anche operare una rimozione degli NO_X dai fumi di scarico, mediante tre metodologie:

- Riduzione selettiva catalitica (SCR)
- Riduzione selettiva non catalitica (SNCR)
- Rimozione combinata SO_2 e NO_X

Il processo SCR è quello più utilizzato. È realizzato mediante iniezione di ammoniaca nei gas combusti, la quale, in presenza di ossigeno e di un catalizzatore, reagisce con gli NO_X riducendoli ad azoto molecolare e producendo acqua come sottoprodotto. Queste reazioni avvengono a temperature comprese tra 300 e 400°C, anche se la finestra di temperatura ottimale è confinata nell'intervallo 360-380°C. Nel caso di temperature superiori ai 400°C, la reazione di formazione di NO diventerebbe rilevante, con conseguente aumento degli NO_X. I catalizzatori più utilizzati sono

l'ossido di titanio, l'ossido di ferro, l'ossido di vanadio, anche associate a carboni attivi e zeoliti. In ragione delle elevate temperature richieste dalle reazioni, l'SCR, generalmente, s'installa subito a valle della caldaia, prima del rigeneratore Ljungstrom e del sistema di rimozione delle polveri.

Il secondo processo, denominato SNCR, funziona sempre tramite l'iniezione di reagenti chimici, ma senza il ricorso di catalizzatori. I reagenti (NH3) vengono iniettati nel GV a temperature elevate. L'efficienza di rimozione è minore di quella dei sistemi catalitici (non supera il 50%) e il consumo di reagenti è maggiore. I sistemi non catalitici non richiedono però costosi catalizzatori. La temperatura a cui opera la reazione è compresa tra 900°C e 1100°C.

I processi combinati di rimozione di SO_2 ed NO_X non hanno ancora raggiunto la piena maturità industriale e sono qui solo menzionati.

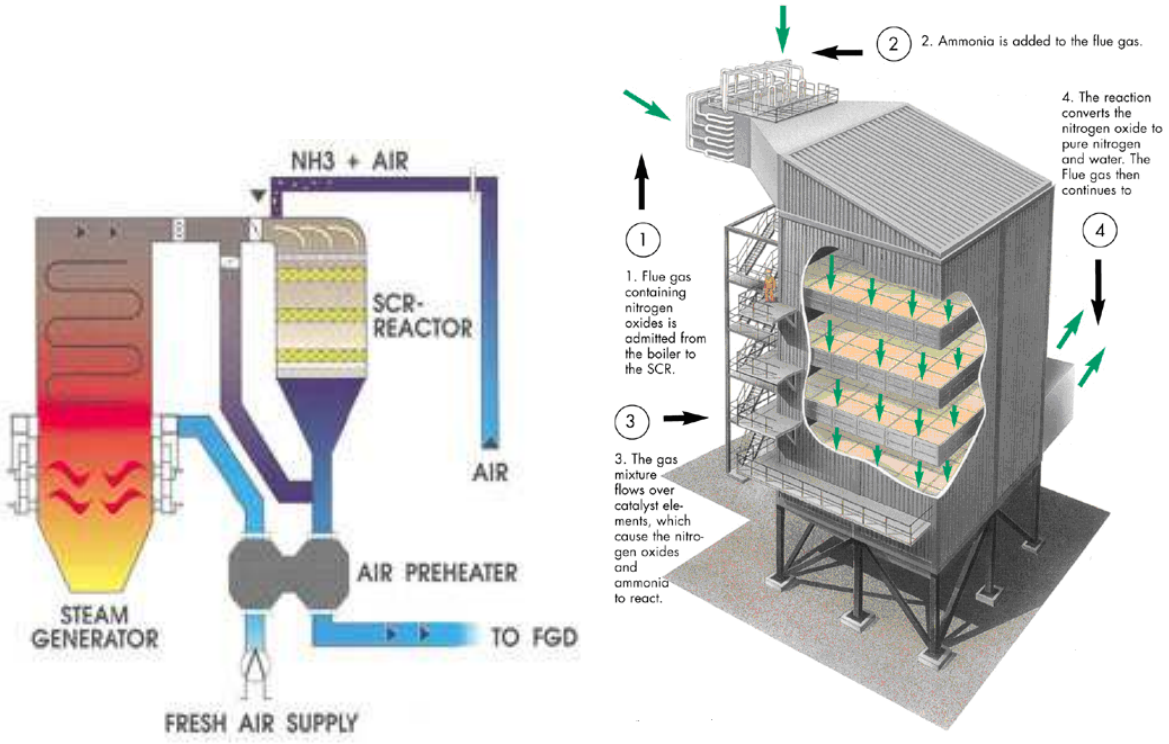


figura 3 – reattore SCR (sinistra) e inserimento del reattore SCR in uno schema di centrale

3.2 Abbattimento delle polveri

Le polveri sono agglomerati carboniosi (particolato) prodotti durante il processo di combustione o residui della materia minerale del carbone. Il particolato è composto da aggregati che hanno dimensioni maggiori delle singole molecole, ma minori di 500 μm. Sul particolato possono depositarsi per condensazione altre sostanze, quali ossidi metallici presenti in fase vapore nei fumi o anche solfati e nitrati. L'unico particolato pericoloso per l'uomo è quello con dimensioni minori ai 10 μm.

Le polveri si formano principalmente a causa del trasporto delle ceneri nei fumi o per agglomerazione di particelle carboniose. I sistemi per abbattere le polveri sono:

- separatori a gravità;
- separatori centrifughi;
- separatori ad umido;
- filtri a manica;
- precipitatori elettrostatici;
- precipitatori elettrostatici a umido.

Fra questi, i sistemi più comunemente adottati a livello industriale sono il filtro a maniche (FM o FF, nella dizione anglofona) e il precipitatore elettrostatico (PE o ESP, nella dizione anglofona).

I filtri a manica adottano un lungo condotto cilindrico (denominato "manica") come elemento filtrante, tessuto con fibre naturali o sintetiche. Le maniche sono alloggiate all'interno di un grande contenitore metallico, denominato cassa a maniche o "bag house". La separazione delle particelle dai fumi avviene per:

- intercettazione diretta;
- impatto inerziale;
- intercettazione per diffusione turbolenta.

L'accumulo di particelle sulla superficie aumenta l'efficienza di rimozione, ma, parallelamente, aumenta le perdite di carico attraverso il filtro. Per questa ragione, i filtri sono periodicamente puliti, prevalentemente con sistemi di pulizia in linea.

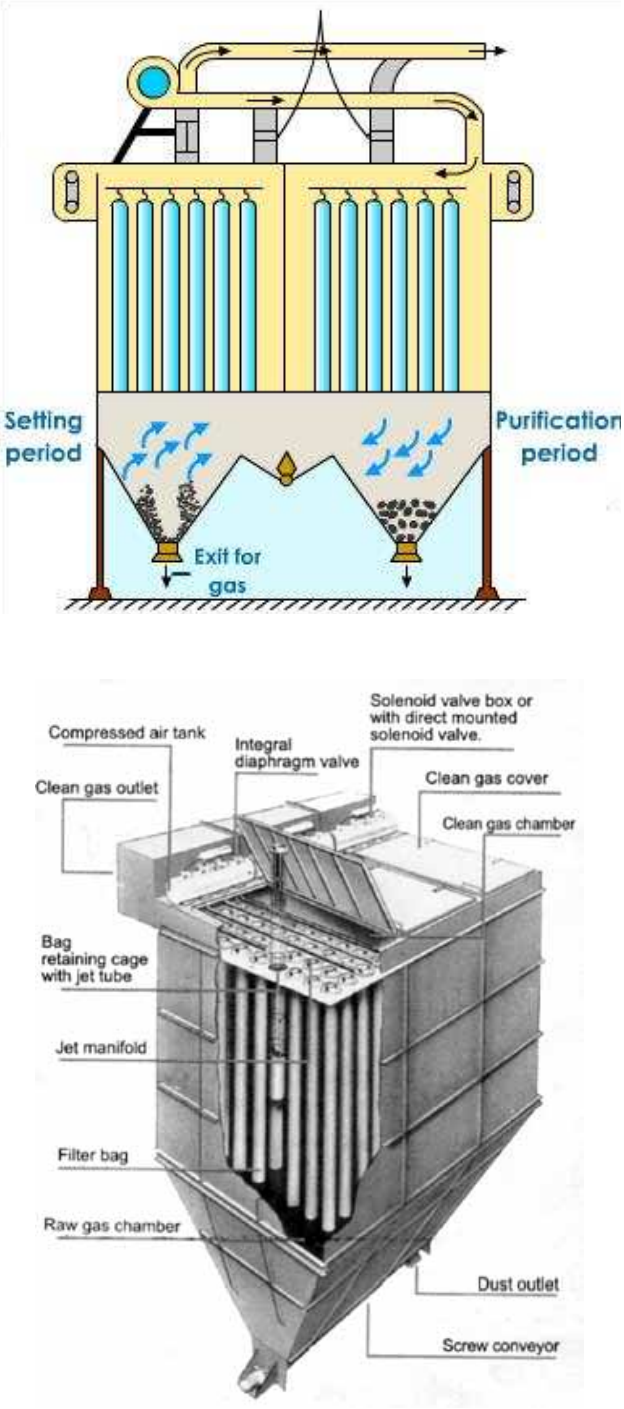


figura 4 – filtro a maniche: schema funzionale (a sinistra) e vista 3D (a destra)[7]

I filtri possono essere costruiti con fibre naturali o sintetiche. Le secondo resistono a temperature più alte, ma sono più costose. Normalmente, non si possono comunque superare i 250°C, salvo applicazioni speciali con particolari fibre ceramiche. I filtri a mancia hanno l'efficienza di rimozione più elevata. Per contro, è molto costoso, molto voluminoso ed ha i già menzionati limiti sulla temperatura d'esercizio.

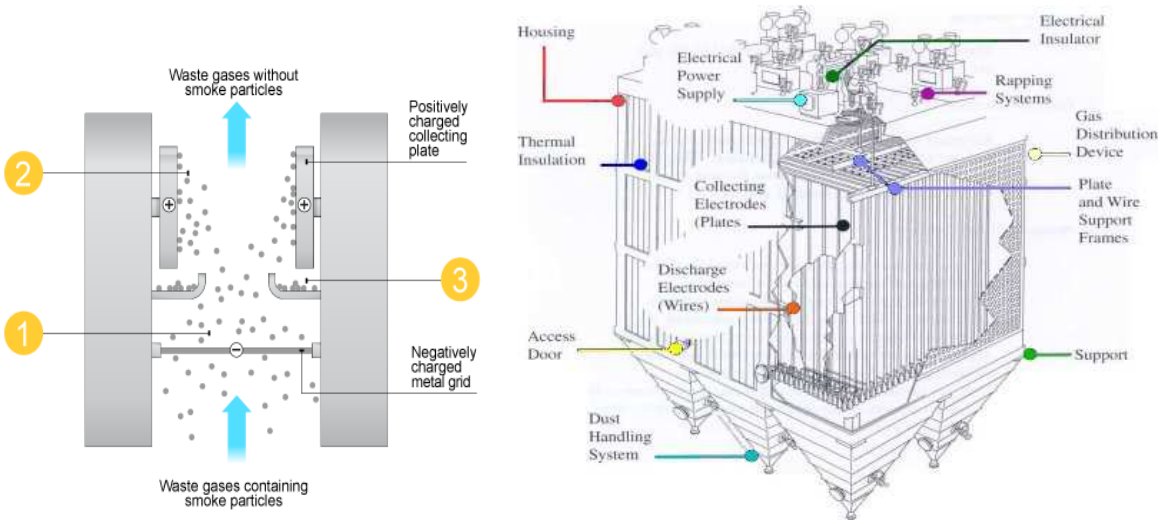


figura 5 – principio di funzionamento di ESP (a sinistra)[8] e vista 3D (a destra)[9]

Il meccanismo di funzionamento dell'ESP è quello della carica elettrostatica delle particelle di polvere, per favorirne la successiva migrazione verso una piastra a potenziale più alto (normalmente al potenziale di terra), dove le particelle vengono attratte e raccolte per poi essere rimosse periodicamente. L'ESP può funzionare sia a basse temperature (130-180°C), sia a temperature più elevate (300-400°C).

I cicloni sfruttano la forza centrifuga per raccogliere il particolato. Nonostante il basso costo, la bassa efficienza non ne fa un sistema che possa essere utilizzato nei grandi impianti per la produzione di energia elettrica.

Altri due sistemi di rimozione sono le torri di lavaggio e gli scrubber Venturi: entrambi i metodi catturano le polveri attraverso l'impatto con gocce d'acqua. I costi di gestione di entrambi i metodi sono troppo elevati per consentirne un uso sulle grandi centrali.

4 Fattori che influenzano il clima a livello globale: forzanti climatiche

L'effetto serra è un fenomeno naturale, normalmente sfruttato in agricoltura o anche nell'edilizia a basso impatto ambientale. Questo fenomeno è possibile solo in presenza di un mezzo trasparente alla radiazione solare incidente, ma opaco nell'infrarosso (radiazione con frequenze inferiori a 0,4 μm). Se questo mezzo viene interposto fra la sorgente della radiazione e l'ambiente investito dalla radiazione, la radiazione incidente attraversa il mezzo, ma dopo essere stata assorbita dall'ambiente interno e riemessa nell'infrarosso è in parte bloccata dal mezzo opaco, determinando l'innalzamento della temperatura media dell'ambiente.

Questo fenomeno si realizza artificialmente su scala locale (ad esempio nelle serre impiegate in agricoltura), ma è anche presente in natura, su scala globale. L'atmosfera, infatti, rende più omogenee le temperature sulla Terra e le innalza significativamente, consentendo di avere una temperatura media al suolo, durante l'anno, di 15°C. La Luna, che si trova investita da una radiazione solare di uguale intensità e non possiede effetto serra, essendo prima di atmosfera, ha una temperatura media di -18°C, con una variabilità locale delle temperature molto più accentuata.

I fattori che influenzano il clima a livello globale sono chiamati, nella letteratura tecnica di settore[12], forzanti climatiche. I gas serra sono considerati una delle forzanti climatiche più importanti, parallelamente all'attività solare, ovvero all'irradiazione solare che investe la Terra.

Queste due forzanti climatiche sono discusse nel seguito, riportando dati di letteratura.

4.1 Concentrazioni di gas serra nell'atmosfera

I principali gas serra sono l'anidride carbonica (CO_2), il metano (CH_4), l'ossido di diazoto (N_2O), gli idrofluorocarburi, i perfluorocarburi e l'esafluoruro di zolfo (SF_6). Fra questi, l'anidride carbonica è il più abbondante nell'atmosfera e, recentemente, anche uno dei più dibattuti[12].

Sebbene l'anidride carbonica sia un gas naturalmente presente nell'atmosfera e non sia né tossico, né nocivo per la salute dell'uomo, nelle ultime due decadi è progressivamente cresciuta l'attenzione rivolta nei confronti delle emissioni antropiche

di anidride carbonica, ritenuta una potenziale causa del riscaldamento a livello globale (Schimel, 1995[21]; MIT, 2007[5]).

La misura della CO_2 presente nelle carote di ghiaccio estratte dai depositi artici e antartici è, ormai, una tecnica consolidata per ricostruire la concentrazione nel tempo della CO_2 atmosferica[22],[23],[24],[25]. Piccolissime bolle di aria rimangono intrappolate nei ghiacci durante il loro processo di formazione, preservandone la composizione nel tempo. Sono state sviluppate delle tecniche per rimuovere quest'aria senza contaminarla con l'aria presente nel laboratorio dove si effettua la misura e questo consente di effettuare misure di composizione su aria vecchia di migliaia di anni.

Questo metodo, sebbene ritenuto sufficientemente accurato, è soggetto a diversi errori, fra cui[12]:

- inaccuratezze del modello applicato per datare il ghiaccio;
- ritardo fra istante di deposizione della neve (sulla base della quale si determina la datazione del campione) e istante di inclusione dell'aria nel ghiaccio (a cui è legato il risultato dell'analisi);
- miscelamento locale con l'aria attuale, a seguito di fratture nel ghiaccio;
- fenomeni di assorbimento delle inclusioni di aria bloccate nel ghiaccio, come conseguenza delle alte pressioni che si generano negli strati più bassi del deposito di ghiaccio.

Diversi autori[23],[24],[25],[26],[27],[28],[29],[30],[31],[32],[33] hanno pubblicato numerose stime sulle concentrazioni dei gas serra nell'atmosfera, ricostruendole su un arco temporale in alcuni casi anche di centinaia di migliaia di anni.

Robertson *et al.*[12] hanno raccolto questi studi e riportato la contrazione di CO_2, CH_4 e N_2O negli ultimi 500 anni (figura 6). I risultati in figura evidenziano un aumento significativo dei principali gas serra. La concentrazione della CO_2 (figura 6) è stata ricostruita sulla base della carota di ghiaccio antartico chiamata "Law Dome", in quanto è, ad oggi, considerato[12] uno dei più attendibili, i cui dati più recenti si sovrappongono con quelli misurati direttamente negli ultimi 50 anni. Sebbene i dati ricavati siano riferiti unicamente ad un carotaggio antartico, i risultati si possono estendere a tutto il globo, poiché, su scale temporali maggiori ai 10 anni, la concentrazione di CO_2 tende ad essere omogeneamente distribuita sulla Terra[28].

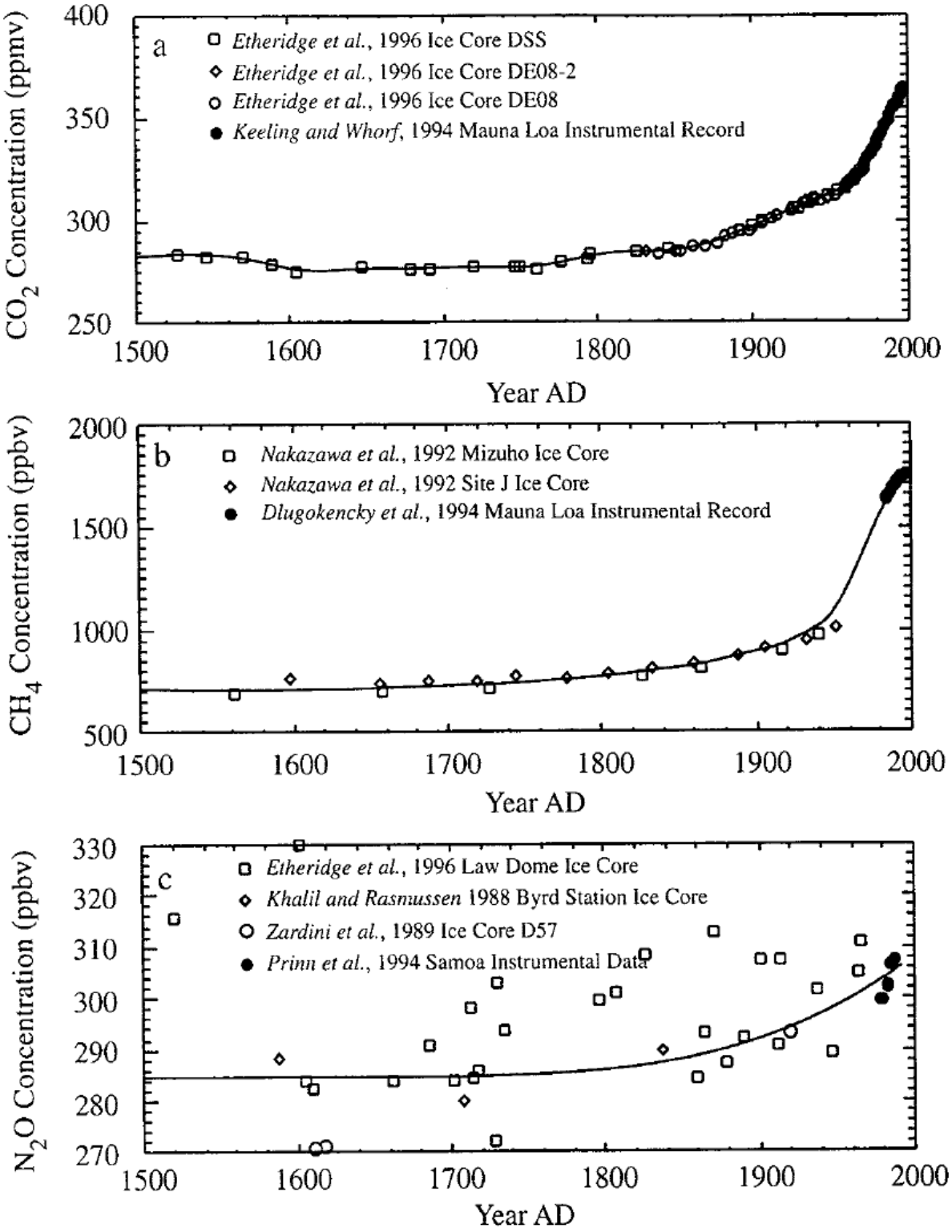


figura 6 – concentrazione nell'atmosfera di CO_2, CH_4 e N_2O, ricostruita sulla base dei carotaggi citati in figura (estratto da [12]).

Fra il 1850 e il 1900 è chiaramente evidente in figura 6 un aumento della concentrazione di CO_2 nell'atmosfera. Mentre la concentrazione media di CO_2 in epoca pre-industriale è stimata pari a 275,5 ppmv, attualmente il suo valore medio misurato è pari a 363,8 ppmv, che corrisponderebbe ad un aumento di 0,175 ppmv all'anno.

4.2 Variabilità dell'attività solare

L'intensità della radiazione solare per unità di superficie o irradiazione solare (W/m^2) è il fattore più importante che influenza il clima sulla Terra[12]. Il sole emette soprattutto radiazione visibile (0,4-0,7 μm), con una frazione emessa nell'infrarosso e nell'ultravioletto. L'irradiazione solare (fuori dall'atmosfera) è attualmente pari a 1368 W/m^2 (denominata costante solare). Questo valore può variare dello 0,4% in un periodo temporale compreso fra la decade e il secolo[13],[14]. La variabilità nell'irradiazione solare è ritenuta dovuta alla variabilità del campo magnetico del Sole[15]. Durante la fase in cui il campo magnetico diventa più intenso, parte dell'energia liberata dalle reazioni di fusione è convertita per generare il campo magnetico e si riduce la quota di calore prodotto; durante la fase di riduzione dell'intensità del campo magnetico, avviene il fenomeno inverso ed è rilasciata una quantità maggiore di calore. A questo effetto, si aggiunge anche l'interferenza del campo magnetico nei moti convettivi interni al Sole. Quando tale interferenza raggiunge la fascia fotosferica del sole, si formano delle macchie solari (visibili come zone scure sulla superficie solare), in ragione della capacità del campo magnetico di inibire localmente la convezione di calore verso la superficie. Le macchie solari si formano, in posizioni differenti, con cicli di 11 anni (ciclo di Schwabe)[20], mentre l'inversione del campo magnetico solare si ha ogni 22 anni (ciclo di Hale) [20].

Stuiver *et al.*[37],[38],[39] hanno ricostruito la variabilità dell'irradiazione solare misurando il contenuto dell'isotopo 14 del Carbonio (^{14}C) negli anelli dei tronchi degli alberi. Poiché il quantitativo di questo isotopo fissato negli anelli dipende dal vento solare che investe la Terra e quindi dall'attività solare, filtrando tutti gli altri effetti (campo geomagnetico, influenze climatiche) è possibile stimare la variabilità dell'irradiazione solare nel tempo. Il quantitativo di ^{14}C fissato è inversamente

proporzionale all'irradiazione solare sulla Terra. La misura è correlabile facilmente rispetto al tempo, poiché gli anelli nel tronco degli alberi si formano con il ritmo di uno all'anno.

Altri autori [16],[17],[18],[19] hanno ricostruito l'irradiazione solare sulla base della presenza dell'isotopo 10 del berillio (^{10}Be), misurato nelle carote di ghiaccio estratte con carotaggi nelle regioni antartiche della Terra. Questo isotopo si forma nell'alta atmosfera, in presenza di ossigeno e azoto, ed in misura inversa all'intensità del vento solare. Il ^{10}Be è facilmente fissato nei ghiacci e ciò rende possibile correlare l'irradiazione solare al ^{10}Be misurato nei carotaggi, dove la misura è facilmente correlabile al tempo in ragione della sua profondità nel carotaggio e in funzione della presenza di altri isotopi che consentono di datare l'età del ghiaccio.

Per ricostruire l'irradiazione solare nel tempo devono essere usate, contemporaneamente, entrambe le misure. La misura del ^{14}C consente di filtrare le variazioni ad alta frequenza che si riscontrano nelle misure di ^{10}Be, così come il loro spostamento di fase dovuto al tempo di residenza di questo isotopo nell'atmosfera. Analogamente, le misure di ^{14}C diventano progressivamente meno attendibili nel tempo, in quanto, dopo il 1850, il carbonio spento rilasciato nell'atmosfera dai processi di combustione inibisce la formazione dell'isotopo ^{14}C. Questo effetto modifica, nel tempo, la relazione fra ^{14}C e irradiazione solare, ma può essere filtrato basandosi sulle misure di ^{10}Be.

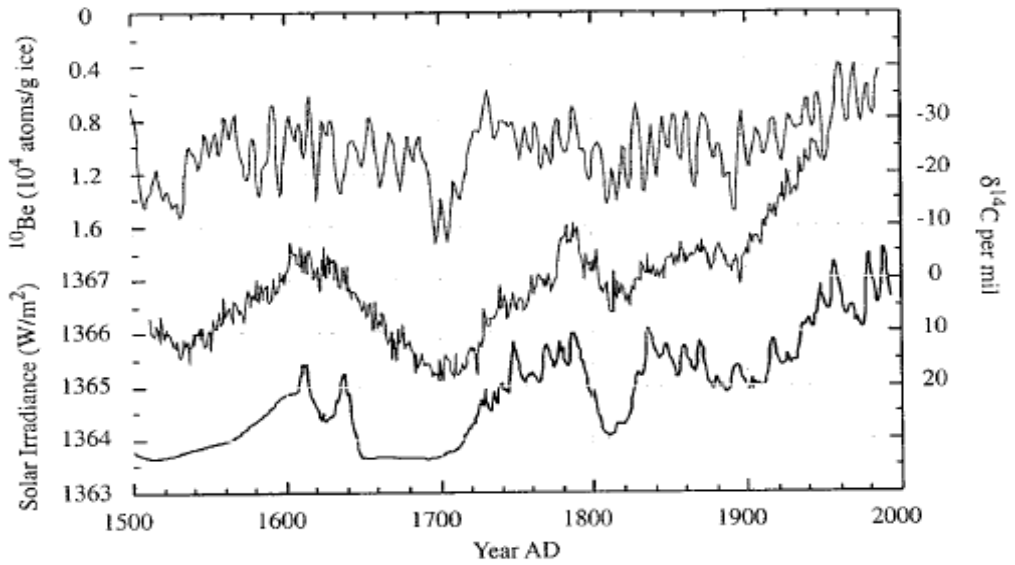


figura 7 – irradiazione solare storica stimata sulla base delle misure di δ^{14}C e di ^{10}Be [14]

Rind *et al.*[36], estendendo precedenti elaborazioni pubblicate da Lean *et al.*[14], hanno ricostruito l'irradiazione solare dal 1500 al 1990, basandosi ed elaborando le misure di ^{14}C e ^{10}Be. I risultati di questo lavoro (figura 7) evidenziano un aumento, negli ultimi 500 anni, di circa 3 W/m^2 dell'irradiazione solare media che investe la Terra fuori dall'atmosfera.

4.3 Gli accordi internazionali per la riduzione delle emissioni di anidride carbonica

Nel 1988 la "World Meteorological Organization" e lo "United Nations Environment Program" hanno fondato l'"Intergovernmental Panel on Climate Change" (IPCC), con la seguente missione[10]:

> *"The role of the IPCC is to assess on a comprehensive, objective, open and transparent basis the scientific, technical and socio-economic information relevant to understanding the scientific basis of risk of human-induced climate change, its potential impacts and options for adaptation and mitigation. IPCC reports should be neutral with respect to policy, although they may need to deal objectively with scientific, technical and socio-economic factors relevant to the application of particular policies.*
>
> *Review is an essential part of the IPCC process. Since the IPCC is an intergovernmental body, review of IPCC documents should involve both peer review by experts and review by governments"*

Nel 1990 l'IPCC ha pubblicato un rapporto sui potenziali effetti dei gas serra sul riscaldamento globale[11]. I contenuti di questo documento sono serviti da base e sono stati recepiti alla conferenza di Rio, chiamata "Summit della Terra", a cui parteciparono delegazioni provenienti da 154 nazioni. La conferenza produsse lo "United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC, ovvero "Convezione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici"), nel quale veniva indicata come necessaria la riduzione delle emissioni antropiche di gas serra. L'obiettivo dato nella Convenzione Quadro di Rio era il raggiungimento, entro il 2000, della stabilizzazione delle concentrazioni di gas serra nell'atmosfera rispetto ai livelli registrati nel 1990. La Convenzione Quadro è entrata in vigore il 21 marzo 1994, senza però alcun vincolo per i Paesi partecipanti.

Dopo il 1994, i paesi che parteciparono alla Conferenza di Rio decisero d'incontrarsi annualmente in incontri denominati "Conferenza delle Parti" (COP). Fra i COP che seguirono la conferenza di Rio, il più noto è senz'altro quello tenutosi a Kyoto l'11 dicembre del 1997, a cui presero parte più di 160 paesi. Come prodotto del COP di Kyoto, venne prodotto un trattato internazionale, denominato "Protocollo di Kyoto", che prevede, per i paesi che lo hanno sottoscritto, una riduzione delle emissioni dei sei principali gas serra[3] compresa tra il 6 e l'8% rispetto alle emissioni registrate nel 1990, da conseguirsi entro il 2012.

Il Protocollo di Kyoto è entrato formalmente in vigore il 16 febbraio 2005, dopo la sua sottoscrizione da parte di oltre 55 paesi, produttori di oltre il 55% delle emissioni antropiche di gas serra a livello globale.

Il Protocollo di Kyoto prevede, per i Paesi che hanno aderito, la possibilità di avvalersi di tre diversi meccanismi finalizzati al conseguimento degli obiettivi del protocollo:

- **Clean Development Mechanism (CDM)**: consente ai paesi industrializzati di realizzare progetti nei paesi in via di sviluppo, che producano benefici ambientali in termini di riduzione delle emissioni di gas-serra e di sviluppo economico e sociale dei paesi ospiti. L'applicazione dei CDM genera Crediti di Emissione Certificati (CER, "Certified Emission Reductions"), acquisiti dai paesi che promuovono gli interventi.
- **Joint Implementation (JI)**: consente ai paesi industrializzati di realizzare progetti per la riduzione delle emissioni di gas-serra in un altro paese industrializzato e di utilizzare i crediti derivanti (CER), congiuntamente con il paese ospite.
- **Emissions Trading (ET)**: consente lo scambio di crediti di emissione (CER) tra paesi industrializzati e ad economia in transizione. La cessione di CER può avvenire solo da parte di un paese che abbia già conseguito una diminuzione delle proprie emissioni di gas serra superiore al proprio obiettivo.

[3] anidride carbonica, metano, ossido di diazoto, idrofluorocarburi, perfluorocarburi ed esafluoruro di zolfo

Questi tre meccanismi garantiscono flessibilità al processo di riduzione e consentono di conseguire gli obiettivi al costo minimo possibile, ovvero, di massimizzare la riduzione delle emissioni a parità d'investimento. La riduzione dei costi è possibile in quanto si favorisce la riduzione delle emissioni di gas serra nei paesi meno sviluppati, dove il costo marginale per lo sviluppo tecnologico è inferiore e dove è, quindi, economicamente più conveniente ridurre le emissioni.

L'Unione Europea, per fronteggiare i problemi ambientali ed energetici, e per raggiungere gli obbiettivi fissati dal Protocollo di Kyoto, si è fissata per il 2020 degli obiettivi: ridurre del 20% le emissioni di gas a effetto serra, portare al 20% il risparmio energetico e aumentare al 20% il consumo di fonti e rinnovabili. Per raggiungere questi obiettivi, il parlamento della UE ha adottato *sei proposte legislative* sul pacchetto clima ed energia.

La prima proposta di legge intende semplificare il sistema di scambio delle emissioni di gas a effetto serra (ETS). La seconda proposta intende ripartire gli sforzi per ridurre le emissioni. La terza proposta riguarda la cattura e lo stoccaggio geologico dell'anidride carbonica. La quarta proposta fissa al 10% la quota di energia "verde" nei trasporti e i criteri di sostenibilità ambientale per i biocarburanti. La quinta proposta riguarda la riduzione della CO_2 emessa da parte delle auto (il livello medio di emissioni di CO_2 delle auto nuove è attualmente fissato a 130g CO_2/km a partire dal 2012). La sesta proposta prevede la riduzione dei gas a effetto serra prodotti durante il ciclo di vita dei combustibili.

L'ultimo COP si è tenuto nel dicembre 2009, a Copenhagen, dove si sono riunite delegazioni da 192 nazioni e 45 capi di stato. L'accordo, sottoscritto solo da alcuni dei paesi partecipanti (fra cui Europa e Giappone), ha confermato l'obiettivo di contenere entro i 2 gradi centigradi l'innalzamento della temperatura media della Terra e ha assunto un impegno finanziario verso i paesi poveri (30 miliardi di dollari per il triennio 2010-2012 e 100 miliardi all'anno dal 2020 in poi), finalizzandoli ad iniziative di ambientalizzazione e sviluppo tecnologico. Non sono stati presi impegni sugli obiettivi di riduzione delle emissioni-serra.

5 Tecnologie emergenti per il contenimento della CO_2 nell'atmosfera

I recenti processi termoelettrici con cui sono realizzate le centrali a "carbone pulito" prevedono che gli impianti siano equipaggiati con i più recenti e avanzati sistemi di abbattimento degli inquinanti (cfr. par. I.3). Queste tecnologie, dotate di efficienze di rimozione degli inquinanti sempre più elevate, hanno consentito di abbattere le emissioni inquinanti in atmosfera derivanti dalla combustione del carbone, raggiungendo prestazioni ambientali di rilievo, confrontabili con quelle di combustibili tradizionalmente percepiti come più puliti.

La combustione del carbone, in ragione della sua natura di combustibile fossile contenente carbonio, rimane una sorgente antropica di anidride carbonica, con una produzione specifica[4], in media, pari a circa 0,9 kg di CO_2 per kWh elettrico prodotto

Il settore termoelettrico contribuisce per meno di un terzo alla produzione delle emissioni antropiche di CO_2[1]. La tabella 2 mostra le emissioni medie di CO_2, valutate per diversi combustibili e relative al solo settore termoelettrico.

Sebbene le dinamiche che influenzano il clima a livello globale non siano pienamente comprese e siano ancora oggetto di studio (cfr. par. I.4.1 e I.4.2), è largamente condivisa[1],[2],[3],[4],[5] l'opinione che sia necessario adottare tutti gli sforzi possibili per ridurre le emissioni antropiche di CO_2, quale misura cautelativa per prevenire mutamenti climatici a livello globale e in accordo agli impegni internazionali siglati da numerosi paesi (cfr. par. I.4.3).

tabella 2 – Emissioni specifiche di CO_2 (DOE/EPA, 2007[1])

Classe d'impianti	Emissioni di CO_2 [g/kWh]
Impianti a Carbone tradizionali	900
Impianti a Carbone pulito	780
Impianti a Olio combustibile	720
Impianti Termoelettrici (media)	650
Media nazionale	530
Impianti a Gas naturale (ciclo semplice)	500
Impianti a Gas naturale (ciclo combinato)	370

[4] Il dato fa riferimento all'unità di potenza elettrica prodotta (kWh) e riguarda il settore termoelettrico statunitense, nel biennio 1998-1999. Più in generale, tale valore è influenzato dalla modernità delle tecnologie impiegate e, conseguentemente, dall'efficienza media del parco di produzione. In accordo a queste dipendenze, si possono avere emissioni di CO_2 anche più basse. Valori tipici sono compresi nell'intervallo 0.8÷1 kg_{CO2}/kWh, in ragione del livello tecnologico impiegato. Per i futuri impianti ultrasupercritici a carbone ad altissima temperatura è previsto il raggiungimento di livelli d'emissione vicini a 0.7 kg_{CO2}/kWh.

La riduzione delle emissioni di CO_2, intesa come misura cautelativa per prevenire fenomeni di alterazione del clima su scala globale, può essere conseguita mediante interventi diversi, sinergici e complementari. Fra gli interventi più efficaci vanno citati: l'impiego di tecnologie "carbon free"[5] (quali gli impianti basati su fonte nucleare o rinnovabile), l'aumento dell'efficienza di conversione negli impianti di produzione di potenza termica ed elettrica, così come lo sviluppo di tecnologie di cattura e sequestro della CO_2 (CCS). Queste ultime tecnologie hanno ricevuto nell'ultima decade un interesse crescente.

Cattura della CO_2

Con l'espressione "cattura della CO_2" si fa riferimento all'insieme delle operazioni di processo necessarie a produrre un flusso di CO_2 con caratteristiche tali da essere già disponibile per la sua successiva compressione, purificazione e trasporto verso il sito di stoccaggio. Lo stoccaggio, generalmente geologico, viene tipicamente denominato "sequestro". Il processo complessivo è identificato con la sigla CCS (Carbon Capture and Sequestration). I processi più comuni fra quelli proposti per la cattura della CO_2 sono: (a) la cattura con assorbimento chimico della CO_2; (a) l'ossicombustione (pressurizzata o atmosferica); (c) la gassificazione integrata con un reattore di "shift" (detta opzione di pre-combustione, perché i precursori della CO_2 sono rimossi nel combustibile, prima del processo di ossidazione).

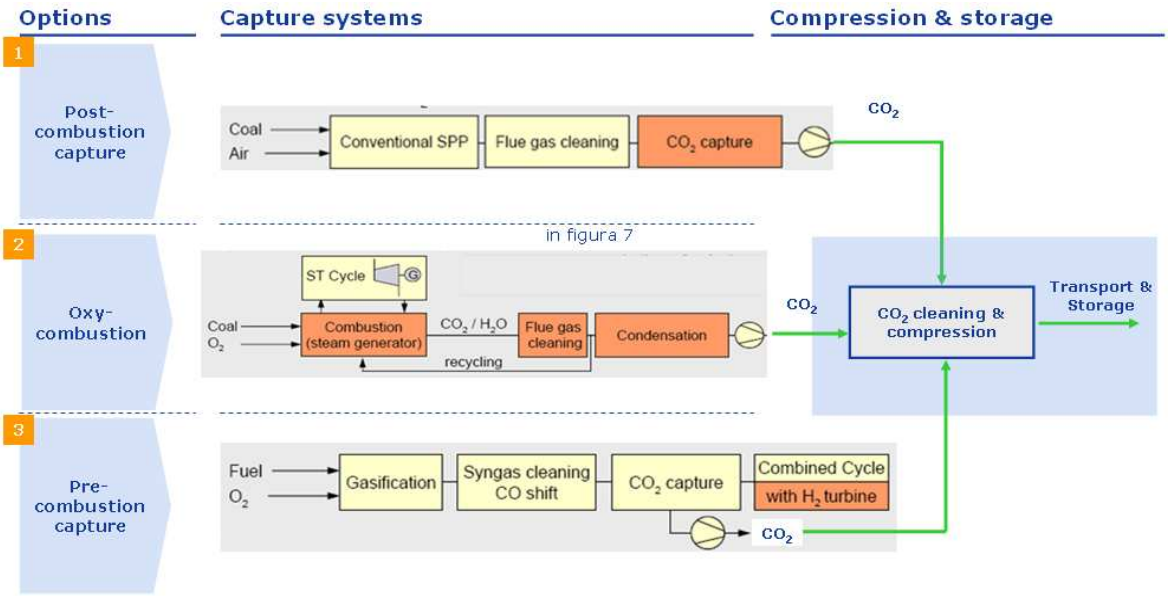


figura 8 – schematizzazione dei processi di cattura della CO_2

[5] ovvero in grado di produrre potenza termica od elettrica senza emettere emissioni di anidride carbonica durante la vita operativa dell'impianto

Le tre tecnologie di cattura appena introdotte [(a), (b) e (c)] sono brevemente descritte nel seguito (figura 8).

- **(a) cattura post-combustione della CO_2**: questa opzione impiega sorbenti chimici per realizzare l'assorbimento chimico della CO_2. I sistemi di cattura post-combustione sono realizzati secondo uno schema che accoppia una sezione di assorbimento a una sezione di rigenerazione termica del sorbente, normalmente diluito con un solvente in una soluzione acquosa. Esistono numerosi processi commerciali e tecnologicamente consolidati e, fra i solventi impiegati, i più comuni sono quelli appartenenti alla famiglia delle ammine e dei carbonati. I primi operano a pressione atmosferica, mentre i carbonati richiedono pressioni più alte (>10bar), ma consentono efficienze più alte e sono stabili all'ossigeno presente nel flusso da separare. Le soluzioni di cattura post-combustione, soffrono di penalità energetiche maggiori rispetto alle altre due tecniche disponibili [(b) e (c)], ma hanno il vantaggio di essere disaccoppiate col processo principale d'impianto, vantaggio particolarmente significativo nel caso di soluzioni di adeguamento d'impianti esistenti.
- **(b) cattura pre-combustione della CO_2**: questa opzione prevede la cattura della CO_2 dal syngas prodotto con processi di gassificazione. Questa opzione è facilmente integrabile con cicli combinati gas/vapore e offre efficienze più alte rispetto alle altre due soluzioni [(a) e (c)]. È considerata, in termini generali, una soluzione promettente nel lungo termine, pur non essendo ancora pienamente mature tutte le tecnologie necessarie a realizzare il processo.
- **(c) ossicombustione**: questa opzione consiste nel bruciare il combustibile in atmosfera di ossigeno, con un ricircolo di gas combusti (prevalentemente CO_2), necessario a moderare le temperature di combustione. Questa tecnica permette di ottenere fumi ricchi in CO_2, con frazioni molari sul secco maggiori del 90%. L'ossicombustione può essere realizzata sia a pressione atmosferica, sia a pressioni maggiori (almeno diversi bar). Fra le tecnologie ad ossicombustione, quelle in pressione, sebbene meno adatte all'adeguamento di centrali esistenti, hanno efficienze nette di conversione maggiori e hanno un flusso di CO_2, a monte della stazione di compressione, già parzialmente compresso, con una purezza maggiore rispetto alle soluzioni atmosferiche.

L'applicazione di queste tecniche è tipicamente accompagnata da penalità energetiche e implica un aumento sia dei costi di produzione, sia dei costi d'investimento.

Sequestro della CO_2

La CO_2 deve essere trasportata dal punto in cui viene "catturata" (cfr. par. I.5) al punto in cui viene raccolta per lo stoccaggio di lungo termine (denominato "sequestro"). Il trasporto può avvenire tramite gasdotti o, per distanze molto grandi, per via marittima, utilizzando la stessa tecnologia impiegata per il trasporto via mare del gas di petrolio liquefatto (GPL). Per essere trasportata, la CO_2 deve trovarsi a pressioni molto maggiori di quella critica, per lunghe distanze almeno pari a 110 bar.

Le opzioni attualmente considerate come le più promettenti per il sequestro della CO_2 sono:

- **stoccaggio in pozzi di gas o petrolio esausti**. Dopo un periodo di sfruttamento commerciale, numerosi pozzi di gas o petrolio hanno raggiunto o stanno raggiungendo l'esaurimento, che può essere geologico (ovvero la riserva estrattiva del pozzo si esaurisce completamente) o, più spesso, economico (il gas e il petrolio non si possono più estrarre in modo economicamente vantaggioso). Alcuni di questi pozzi possono diventare siti di stoccaggio geologico della CO_2. Il reimpiego di questi pozzi non richiede attività rilevanti di esplorazione geologica. Inoltre, l'immissione di CO_2 nei pozzi esausti consentirebbe, nelle prime fasi, di aumentare il loro sfruttamento estrattivo del 10-15% (pratica denominata Enhanced Oil Recovery, EOR);
- **acquiferi salini profondi**. La CO_2 immessa negli acquiferi si dissolve parzialmente nell'acqua presente nel bacino. La CO_2 può legarsi ai minerali presenti nei pozzi, formando carbonati o altre forme minerali che favoriscono la stabilizzazione dello stoccaggio;
- **miniere di carbone**. Un altro luogo di stoccaggio potenziale sono le miniere di carbone più difficilmente sfruttabili. Si ritiene che la CO_2 possa essere iniettata nella miniera, dove è assorbita in modo permanente dal carbone (purché il carbone non venga mai estratto).

Queste tre opzioni di stoccaggio geologico ("sequestro") sono schematicamente riassunte in figura 9.

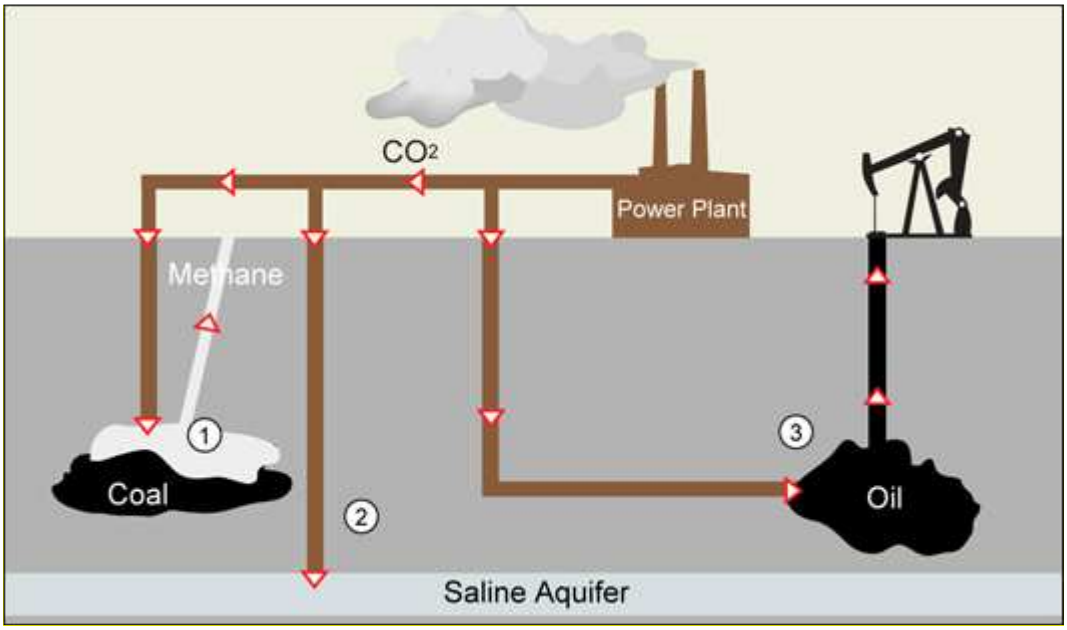


figura 9 – sequestro (stoccaggio) della CO_2

Nella tabella sottostante sono presenti le stime di stoccaggio della CO_2, sulla base delle previsioni di emissioni fino al 2050. Tuttavia, anche le stime di questa tabella sono approssimative: ulteriori ricerche sono necessarie.

tabella 3 – capacità di stoccaggio in base alla tipologia di stoccaggio

Tipo di stoccaggio	Stoccaggio	Capacità di stoccaggio	
		Gt CO_2	% emissioni al 2050
Geologico	Pozzi di gas e petrolio esauriti	920	45
	Bacini acquiferi salini	400-10000	20-500
	Miniere di carbone non estraibile	> 15	> 1

6 Conclusioni

Il carbone copre circa il 25% della domanda energetica globale (IEA, 2007a[2]; IEA, 2007b[3]), arrivando in alcuni paesi (fra cui Stati Uniti e Germania) a coprire oltre il 50% del fabbisogno nazionale di energia elettrica.

È opinione largamente diffusa (IEA, 1999[4]; MIT, 2007[5]; Platts, 2007; Zhou e Zhou, 1999; Glomsrød e Taoyuan, 2005) che il carbone manterrà un ruolo importante per diverse decadi ancora, poiché è una risorsa energetica abbondante e omogeneamente distribuita nel mondo.

Negli ultimi 20 anni le tecnologie di conversione energetica basate sulla combustione del carbone si sono sviluppate notevolmente, con l'introduzione, fra le altre, delle seguenti tecnologie:

- bruciatori low-NOx;
- tecnologie di abbattimento degli NOx (SCR, SNCR);
- tecnologie di abbattimento degli SO2 (principalmente Wet-FGD);
- tecnologie di abbattimento delle polveri (filtri a manica, precipitatori elettrostatici a secco o a umido);
- tecnologie di trattamento delle acqua reflue.

L'impiego di queste tecnologie ha permesso di ridurre in modo rilevante l'impatto ambientale degli impianti termoelettrici a carbone, riducendo le emissioni inquinanti in atmosfera di diversi ordini di grandezza, fino a livelli confrontabili o inferiori a quelli associati alla combustione di combustibili normalmente percepiti come meno inquinanti.

Oltre alle emissioni inquinanti, gli impianti termoelettrici sono una delle sorgenti antropiche di anidride carbonica nell'atmosferica. L'anidride carbonica è un gas naturalmente presente nell'atmosfera e non è tossico o nocivo per la salute dell'uomo. Ciononostante, l'attenzione rivolta all'anidride carbonica è cresciuta significativamente nelle ultime decadi, in quanto, insieme ad altri gas ad "effetto serra", è considerata una possibile forzante climatica [5],[12],[21].

Mediante carotaggio e analisi dei ghiacci artici e antartici è stato possibile ricostruire la concentrazione media della CO_2 nell'atmosfera[22],[23],[24],[25]. Diversi

autori[26],[27],[28],[29],[30],[31],[32],[33] hanno pubblicato numerose stime relative alla concentrazione di gas serra nell'atmosfera, ricostruendole su un arco temporale in alcuni casi anche di centinaia di migliaia di anni. Queste stime hanno evidenziato, negli ultimi due secoli, un raddoppio anomalo della contrazione di anidride carbonica nell'atmosfera.

Un forzante climatica di grande rilievo è l'irradiazione solare. Mediante la misura in sostanze organiche di isotopi sensibili e correlabili all'irradiazione solare, diversi autori[16],[17],[18],[19],[37],[38],[39] hanno ricostruito la variabilità dell'irradiazione solare nel tempo, evidenziano, negli ultimi 500 anni, un aumento di circa 3 W/m^2 nell'irradiazione solare media che investe la Terra.

L'attuale stadio di sviluppo dei modelli climatici non è sufficiente a predire in modo accurato l'evoluzione del clima a livello globale, né a definire l'influenza relativa delle possibili forzanti climatiche. Tuttavia, a titolo cautelativo, è opinione largamente diffusa che sia necessario intervenire per limitare le emissioni antropiche di anidride carbonica, riducendo il rischio che un aumento della sua concentrazione media nell'atmosfera possa indurre cambiamenti climatici a livello globale. Per tale ragione, sono attualmente in corso di sviluppo e di dimostrazione su scala pilota numerose tecnologie di cattura e sequestro dell'anidride carbonica (descritte in questo Capitolo).

La combustione del carbone con ossigeno, approfondita nei Capitoli successivi, è considerata una delle tecniche di cattura fra le più promettenti.

7 Nomenclatura

Acronimi	Significato
CCS	Carbon Capture and Sequestration
CDM	Clean Development Mechanism
CER	Crediti di Emissione Certificati
COP	Conferenze fra le Parti
DOE	U.S. Department of Energy
EPA	U.S. Enrionmental Protection Agency
EOR	Enhanced Oil Recovery
ESP	Elctrostatic Precipitator
ETS	Emission Trading System
FF	Fabric Filter
FGD	Flue Gas Desulphurization
FM	Filtro a Maniche
GPL	Gas di Petrolio Liquefatto
IEA	International Energy Agency
IPCC	Intergovernamental Panel on Climate Change
JI	Joint Implementation
MIT	Massachusetts Institute of Technology
PE	Precipitatore Elettrostatico
SCR	Selective Cathalitic Reduction
SNCR	Selective Non-Cathalitic Reduction
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change

8 Bibliografia

[1] **DOE/EPA (AA.VV.), (2007).** *Carbon Dioxide Emissions from the Generation of Electric Power in the United States*, Department of Energy – Environmental Protection Agency, June, 2007

[2] **EIA (AA.VV.), (2007a).** *EIA 2007 Annual Energy Review*, Annual report

[3] **IEA (AA.VV.), (2007b).** *IEA Key World Energy Statistic*, Annual report

[4] **IEA, (1999).** *Coal in the energy supply of China*, Report of the Coal Industry Advisory Board, OECD/IEA, Parigi, 1999

[5] **MIT (AA.VV.), (2007).** *The Future of Coal*, Interdisciplinary Study, MIT, 2007

[6] http://www.babcock.com/products/environmental_equipment/images/wet_fgd.gif

[7] http://www.sharpindia.in/full-images/729760.jpg

[8] http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/images/105_reducing_pollution_v2.gif

[9] http://www.alentecinc.com/images/electrostatic_precipitator.jpg

[10] **IPCC, (1990)**. *IPCC Principles*, Document approved at the Fourteenth Session (Vienna, 1-3 October 1998) on 1 October 1998, amended at the 21st Session (Vienna, 3 and 6-7 November 2003) and at the 25th Session (Mauritius, 26-28 April 2006)

[11] **IPCC, (1990)**. *First Assessment Report*, 1990

[12] **ROBERTSON A., OVERPECK J., RIND D., MOSLEY-<THOMPSON E., ZIELINSKI, LEAN J., KOCH D., PENNER J., TEGEN I., HEALY R., (2001)**. *Hypothesized Climate Forcing Time Series for the Last 500 Years*, J. Geoph. Res., 26, D14, 14783-14803, July 27, 2001

[13] **HOYT D.V., SCHATTEN K.H. (1993)**., *A Discussion of Plausible Solar Irradiance Variations, 1700-1992*, J. Geophys. Ress., 98, 18895-18906, 1993

[14] **LEAN J., BEER J., BRADLEY R., (1995)**. *Reconstruction of Solar Irradiance since 1610: Implication for Climate Change*, Geophys. Res. Lett., 22, 3195-3198, 1995

[15] **SPUITT H.C. (1994)**. *Theoretical Interpretation of Solar and Stellar Irradiance Variations, in The Sun as a Variable Star: Solar and Stellar Irradiance Variations*, edited by Pap J.M., Frolich C., Hudson H.S. e Solanki S.K., 270-279, Cambridge Univ. Press, New York, 1994

[16] **BEER J., SIEGENTHALER U., BONANI G., FINKEL H., OESCHGER M., SUTER M., WOLFLI W., (1988)**. *Information on Past Solar Activity and Geomagnetism from ^{10}Be in the Camp Century Ice Core*, Nature, 331 (6158), 675-679, 1988

[17] **BEER J., (1990)**. *Use of ^{10}Be in polar Ice to Trace the 11-year Cycle of Solar Activity*, Nature, 347, 164-166, 1990

[18] **BEER J., BAURAGARTNER S.T., DITTRICK-HANNEN B., HAUENSTEIN J., KUBIK P., LUKASCZYK C., MENDE W., STELLMACHER R., SUTER M., (1994a)**. *Solar Variability Traced by Cosmogenic Isotopes*, in The Sun as a Variable Star: Solar and Stellar Irradiance Variations, edited by J.M. Pap, C. Frolich, H.S. Hudson e S.K. Solanki, 291-300, Cambridge Univ. Press, New York, 1994

[19] **BEER J., JOOS F., LUKASCZYK C., MENDER W., RODRIGEZ J., SIEGENTHALER U., STELLMACHER R., (1994b)**. *^{10}Be as an Indicator of Solar Variability and Climate*, in The Solar Engine and Its Influence on Terrestrial Atmosphere and Climate, edited by E. Nesme-Ribbes, 221-233, Springer-Verlag, New York, 1994b

[20] **BEER J., MENDER W., STELLMACHER R., WHITE O.R., (1996)**. *Intercomparisons of Proxies for Past Solar Variability*, in Climatic Variations and Forcing Mechnanisms of the Last 2000 Years, edited by Jones P.D., Bradley R.S., Jouzel J., 501-517, Springer-Verlag, New York, 1996

[21] **SCHIMEL D., (1995)**. *Radiative Forcing of Climate Change*, in Climate Change, edited by J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg e K. Maskell, 65-131, Cambridge Univ. Press., New York, 1996

[22] **LORIUS C., JOUZEL J., RITZ C., MERLIVAT L., BARKOV N.I., KOROTKEVICH Y.S., KOTLYAKOV A. (1995)**. *100,000-year Climate Record from Antartic Ice*, Nature, 316, 591-596, 1985

[23] **RAYNAUD D., BARNOLA J.M., (1985)**. *An Antartic Ice Core Reveals Atmospheric CO_2 Variations over the Past Few Centuries*, Nature, 315, 309-311, 1985

[24] **BARNOLA J.M., RAYNAUD D., KOROTKEVICH Y.S., LORIUS C., (1985)**. *Vostok Ice Core Provides 160,000-year Record of Atmospheric CO_2*, Nature, 329, 408-414, 1987

[25] **NEFTEL A., OESCHGER H., STAFFELBACH T., STAUFFER B., (1988)**. *CO_2 Record in the Byrd Ice Core 50,000-5,000-years BP*, Nature, 331, 609-611, 1988

[26] **KEELING C.D., WHORF T.P., (1994)**. *CO_2 Records from Sites in the SIO Air Sampling Network*, Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn., 1994

[27] **ETHERIDGE D.M., PEARMAN G.I., DE SILVA F., (1988)**. *Atmospheric Trace-gas Variations as Revealed by Air Trapped in an Ice Core from Law Dome*, Antartica, Ann. Glaciol., 10, 28-33, 1988

[28] **ETHERIDGE D.M., STEELE R.I., LANGENFELDS R.I., FRANCEY R.J., BARNOLA J.M., MORGAN V.I., (1996)**. *Natural and Anthropogenic Changes in Atmospheric CO2 Over the Last 1000 Years from Air in Antracite Ice*, J. Geophys., 101, 4115-4128, 1996

[29] **NAKAZAWA T., MACHIDA T., TANAKA M., FUJII Y., AOKI S., WATANABE O., (1993)**. *Differences of the Atmospheric CH4 Concentration between the Arctic and Antartic Regions in Pre-industrial/pre-Agricultural Era*, Geophys. Res. Lett., 20, 943-946, 1993

[30] **DUGLOKENCKY E.J., LANG P.M., MASARIE K.A., STEELE L.P., (1994)**. *Global CH4 Records from the NOAA/CMDL Air Sampling Network*, Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn., 1994

[31] **KHALIL M.A.K., RASMUSSEN R.A., (1988)**. *Nitrous Oxide Trends and lobal Mass Balance over the Last 3000 Years*, Ann. Glaciol., 10, 73-79, 1988

[32] **ZARDINI D., REYNAUD D., SCHARFFE D., SEILER W., (1989)**. *N_2O Measurements of Air Extracted from Antarctic Ice Cores: Implication on Atmospheric N2O back to the Fast Glacial-interglacial Transition*, Journal of Atmos. Chem., 8, 189-201, 1989

[33] **PRINN R.G., WEISS R.F., ALYEA F.N., CUNNOLD D.M., FRASER P.J., SIMMONDS P.G., CRAWFORD A.J., RASUMSSEN R.A., ROSEN R.D. (1994)**. *Atmospheric CFC-11, CFC-12 and N2O from the ALE/GAGE Network*, Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn., 1994

[34] **RIND D., (1984)**. *The Influence of Vegetation on the Hydrologic Cycle in a Global Climate Model*, in Climate Processes and Climate Sensitivity, edited by J.E. Hansen and T. Takahashi, 73-91, Washinton D.C., 1984

[35] **RIND D., OVERPECK J., (1993)**. *Hypothesized Causes of Decade-to-century-scale Climate Variability: Climate Model Results*, Quat. Sci. Rev., 12, 357-374, 1993

[36] **RIND D., LEAN J., HEALY R., (1999)**. *Simulated Time-dependant Climate Response to Solar Radiative Forcing Since 1600*, J. Heoph. Res., 104, 1973-1990, 1999

[37] **STUIVER M., (1984)**. *Solar Variability and Climatic Change During the Current Millennium*, Nature, 286, 868-871, 1980

[38] **STUIVER M., BRAZIUNAS T.F. (1984)**. *Atmospheric ^{14}C and Century-scale Solar Oscillations*, Nature, 338, 405-408, 1989

[39] **STUIVER M., BRAZIUNAS T.F. (1984)**. *Sun, Ocean, Climate and Atmospheric $^{14}CO_2$: an Evaluation of Causal and Spectral Relationships*, Holocene, 3, 289-305, 1993

[40] **BEÉR J.M., (2007).** *High Efficiency Electric Power Generation: the Environmental Role*, Progress in Energy and Combustion Science, 33, 107–134, 2007

CAPITOLO II

Ossi-combustione del carbone

Premessa

Ossi-combustione è un termine coniato per identificare la combustione di un combustibile con ossigeno pressoché puro e può essere realizzata a pressione atmosferica o superiore. I regimi di ossi-combustione richiedono la moderazione delle temperature di combustione, altrimenti superiori alle temperature sopportabili dai materiali attualmente disponibili. Sono anche caratterizzati da condizioni di combustione differenti rispetto a quelle che si stabiliscono in regimi di combustione convenzionali. Tali differenze si esplicano in tutte le proprietà che definiscono un regime di combustione, quali: la temperatura di combustione, la trasmissione del calore, i tempi di devolatilizzazione, i tempi d'ignizione e le cinetiche di combustione. Si sperimentano anche differenze nella velocità di propagazione della fiamma e nella stabilità di combustione, significative nel caso di combustibili gassosi.

Gli aspetti peculiari dell'ossi-combustione sono descritti nel seguito, evidenziando di volta in volta le differenze che emergono rispetto a regimi di combustione tradizionali (atmosferici, con aria). L'attenzione maggiore dell'analisi bibliografica che segue è rivolta all'ossi-combustione del carbone.

1 Fondamenti dell'ossi-combustione

1.1 Temperatura adiabatica di fiamma

La temperatura di combustione aumenta significativamente quando l'ossigeno è sostituito all'aria come comburente, in quanto l'azoto svolge la funzione di diluente inerte dei prodotti di combustione, moderandone la temperatura. La stima della temperatura adiabatica di fiamma per miscele aria/metano e O_2/metano è mostrata in figura 10, in funzione della frazione molare di ossigeno nella miscela comburente. La stima si riferisce a condizioni stechiometriche e ad azoto come diluente (a complemento dell'ossigeno).

In figura 10 si osserva un progressivo aumento della temperatura adiabatica di fiamma all'aumentare della frazione molare di ossigeno (ovvero al ridursi della quantità di azoto di diluizione). Bruciando gas metano in condizioni stechiometriche, l'incremento di temperatura dovuto alla combustione con ossigeno puro rispetto alla combustione in aria è di 800 K. Si osserva anche che l'incremento marginale di temperatura si riduce per alte frazioni molari di ossigeno.

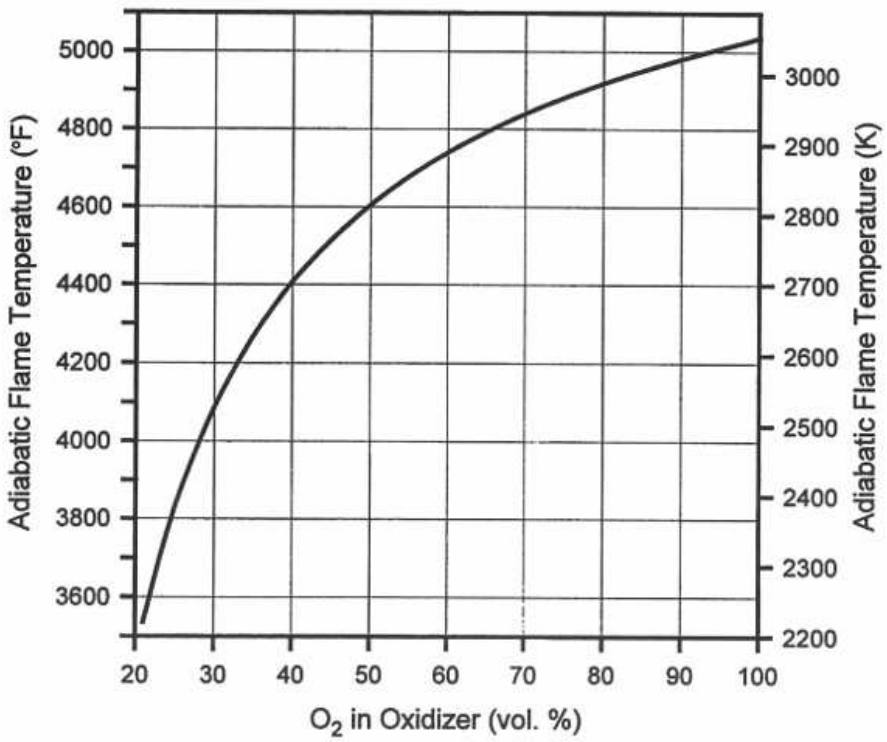


figura 10 – temperatura adiabatica di fiamma in funzione della frazione molare di ossigeno nella miscela comburente (calcolo all'equilibrio, condizioni stechiometriche)[55]

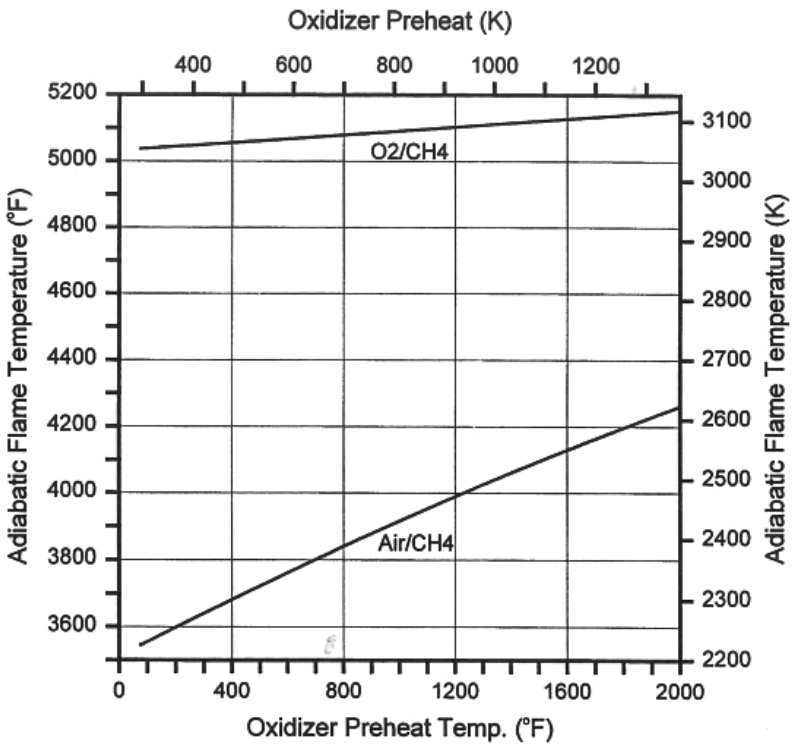


figura 11 – temperatura adiabatica di fiamma in funzione della temperatura del comburente (calcolo all'equilibrio, condizioni stechiometriche)[55]

La figura 11 mostra come la temperatura adiabatica di fiamma vari in funzione del grado di preriscaldamento del comburente e come tale variazione sia differente se si usa aria o ossigeno come comburente. Come atteso, l'influenza del grado di preriscaldamento del comburente sulla temperatura di combustione è più marcata nella combustione con aria. Infatti, il calore sensibile associato al preriscaldamento del comburente si riduce nel caso della combustione con ossigeno, mentre si mantiene (quasi) invariato in entrambi i casi il calore rilasciato dalla combustione.

1.2 Controllo delle temperature di combustione

La combustione con ossigeno alza la temperatura di combustione, a causa della mancata diluizione dell'azoto atmosferico normalmente presente nella combustione tradizionale con aria (cfr. par. 1.1).

La mancata diluizione dei gas di reazione con l'azoto atmosferico richiede l'adozione di tecniche alternative per moderare e controllare la temperatura di combustione. Le principali tecniche comunemente impiegate sono:

- il ricircolo dei gas di combustione nell'ambiente di reazione;
- l'iniezione di acqua (o vapore) nell'ambiente di reazione.

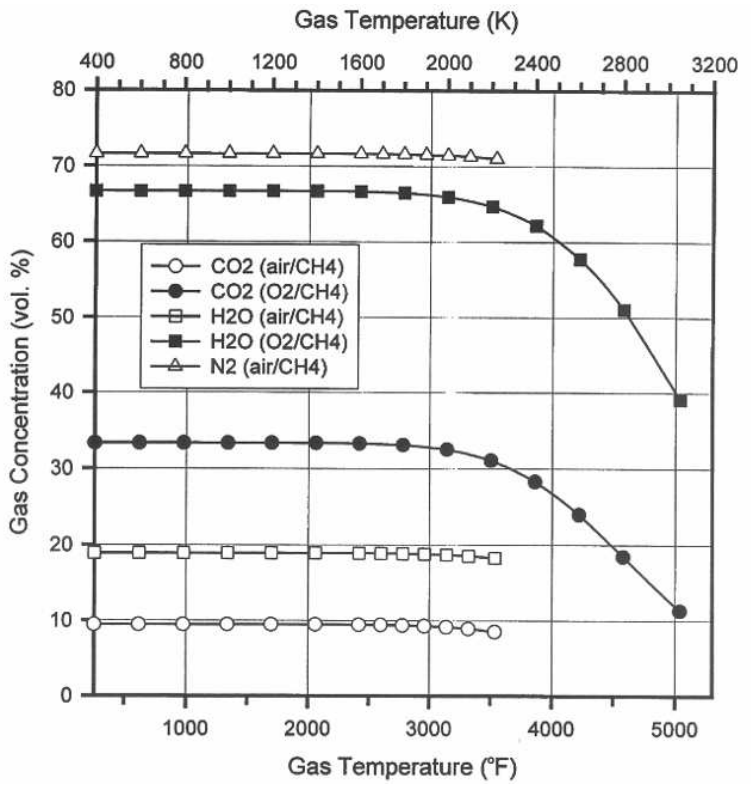


figura 12 – composizione dei prodotti di combustione all'equilibrio, in funzione della loro temperatura e per la combustione del metano[55]

Il ricircolo dei gas di combustione è senz'altro la tecnica più adottata, mentre l'iniezione di acqua o vapore è più spesso una conseguenza secondaria legata ad altre esigenze, quali l'alimentazione del carbone come miscela acqua-carbone (cfr. par. 2) e l'atomizzazione del getto.

La figura 12 evidenzia che, in regimi di ossi-combustione, i prodotti principali della reazione sono anidride carbonica e acqua. Pertanto, il ricircolo dei gas di combustione equivale a sostituire l'azoto di diluizione con anidride carbonica e vapore acqueo. Alte frazioni molari di anidride carbonica riducono efficacemente la temperatura di combustione, in ragione del maggiore calore specifico di questo gas rispetto all'azoto (figura 17).

1.3 Trasmissione del calore in ambienti gassosi derivanti da regimi di ossi-combustione

Le caratteristiche di scambio termico in regimi di ossi-combustione sono diverse da quelle che si sperimentano nelle fornaci dei GV tradizionali. Il trasferimento di calore all'interno dell'ambiente di reazione e attraverso i gas di combustione è fortemente influenzato dalla presenza consistente di gas triatomici. Poiché la

combustione avviene con ossigeno pressoché puro, i gas sono prevalentemente composti da acqua e anidride carbonica (cfr. par. 1.2), con frazioni molari che possono anche superare il 50%.

Il principale effetto dovuto alla maggiore presenza di gas triatomici è l'aumento dell'emissività dei gas presenti nell'ambiente di reazione, con una conseguente riduzione dello spessore ottico della miscela di gas. Diversi autori hanno studiato le caratteristiche di trasmissione del calore in regimi di ossi-combustione, con particolare riferimento al retrofit di GV esistenti[1],[2],[3] o, più in generale, con riferimento all'emissività attesa sia in regimi di combustione tradizionale, sia in regimi di ossi-combustione[4],[5],[6],[7].

Anderson[5] (2006) ha calcolato l'emissività dei gas presenti nella fornace di un GV atmosferico (cammino ottico medio L=0,8 m), sia in regime di combustione tradizionale, sia in regime di ossi-combustione e per diverse temperature medie dei gas di reazione. Lo studio condotto da Anderson ha evidenziato che l'emissività dei gas aumenta del 30% in regimi di ossi-combustione (a pressione atmosferica).

Pasini *et al.*[7] (1990) hanno sviluppato un modello per il calcolo delle proprietà ottiche dei prodotti di combustione al variare della loro composizione e temperatura. Questo modello è stato applicato per stimare l'emissività dei gas di combustione in regimi tradizionali e ossi-combustivi (figure seguenti).

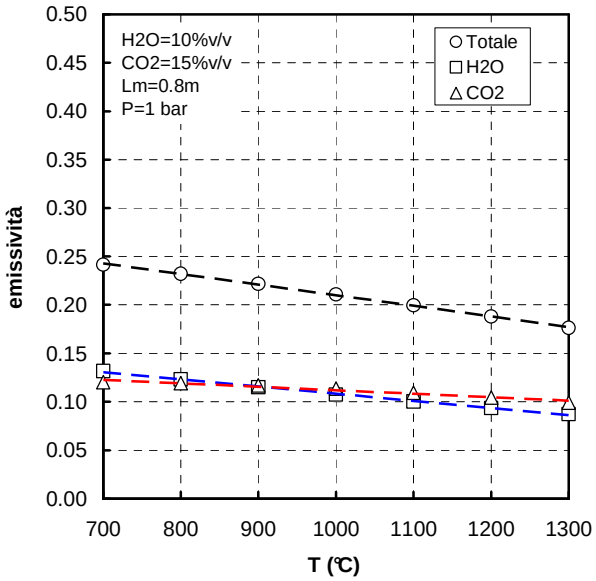


figura 13 – emissività dei prodotti di combustione derivanti dalla combustione in aria del carbone. Calcolo condotto adottando il modello sviluppato da Pasini *et al.*[7] (1990)

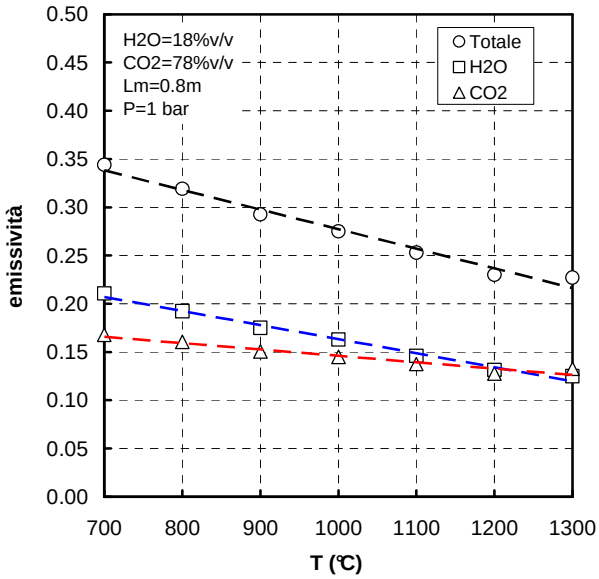


figura 14 – emissività dei prodotti di combustione derivanti dalla combustione di carbone e ossigeno. Calcolo condotto adottando il modello sviluppato da Pasini *et al.*[7] (1990)

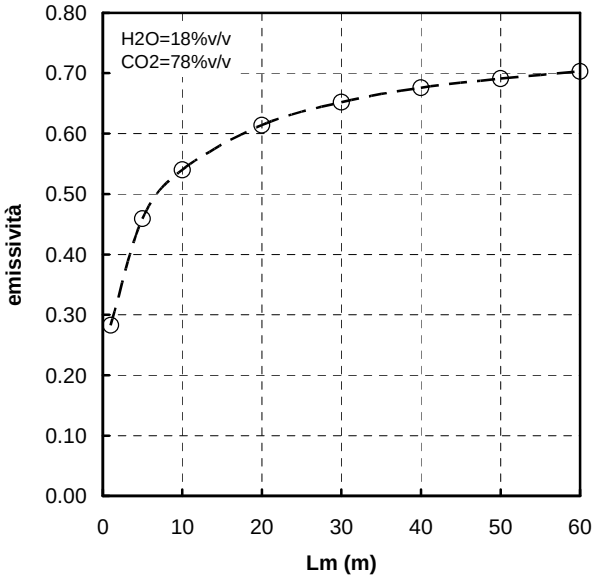


figura 15 – effetto del cammino ottico medio sull'emissività dei prodotti di combustione derivanti da ossi-combustione. Calcolo condotto adottando il modello di Pasini *et al.*[7] (1990)

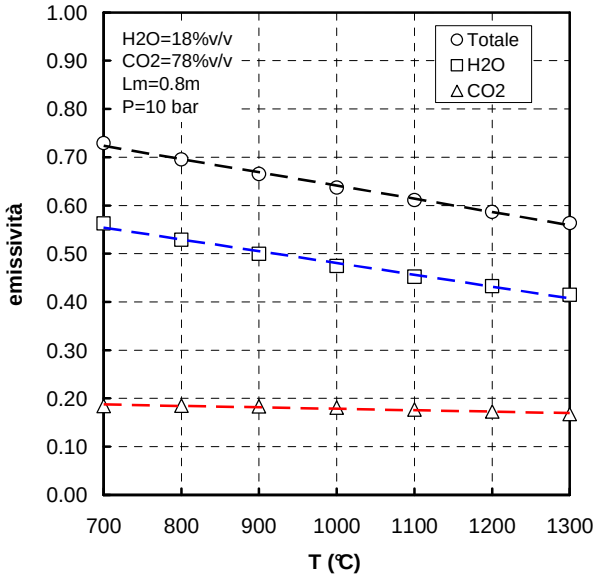


figura 16 – emissività dei prodotti di combustione derivanti dall'ossi-combustione in pressione (10 bar) del carbone. Calcolo condotto col modello di Pasini *et al.*[7] (1990)

Dal confronto di figura 13 e figura 14 si vede che la differente composizione dei prodotti della combustione con ossigeno (figura 14) rispetto a quelli derivanti da regimi di combustione in aria (figura 13), determina una maggiore emissività dei gas. Anche l'aumento della pressione totale dell'ambiente di combustione determina un aumento dell'emissività (figura 16), con la stessa dipendenza che si avrebbe aumentando il cammino ottico medio (figura 15).

L'aumento dell'emissività determina campi termici più uniformi nell'ambiente di combustione. La potenza termica scambiata per irraggiamento fra la fiamma e le pareti dell'ambiente di combustione si riduce, mentre aumenta l'irraggiamento associato ai prodotti di combustione. Questo effetto è benefico, in quanto, a parità di temperatura di fiamma, riduce localmente la violenza dell'irraggiamento in camera di combustione e contribuisce ad aumentare lo scambio termico lungo il percorso convettivo di generatori di vapore operanti in ossi-combustione.

1.4 Tempo di devolatilizzazione e ignizione

Molina e Shaddix[8] (2007) hanno condotto un'estensiva campagna di misure sulle caratteristiche di devolatilizzazione e ignizione di un carbone bituminoso. Il tempo di devolatilizzazione e ignizione è stato misurato impiegando un "L*aminar Entrained Flow Reactor*", in grado di condurre misure in condizioni isoterme e fino ad

una temperatura controllata di 1450°C. La matrice sperimentale è stata definita agendo su tre grandezze: temperatura di prova, tempo di riscaldamento e frazione molare di ossigeno. Tutte le prove sono state condotte a pressione atmosferica. Allo scopo di simulare i due diversi regimi di combustione (tradizionale e di ossi-combustione), la matrice sperimentale è stata ripetuta usando prima azoto e poi anidride carbonica come gas di diluizione.

Le prove condotte da Molina e Shaddix[8] hanno evidenziato:

- la presenza di CO_2, così come la riduzione della frazione molare di O_2 aumentano il ritardo d'ignizione, ma non hanno un effetto apprezzabile sul tempo richiesto per terminare la combustione degli idrocarburi volatili, una volta iniziata;
- variando la frazione molare d'ossigeno, il ritardo d'ignizione aumenta più lentamente nel caso di diluizione con CO_2 rispetto al caso che impiega N_2 come gas diluente;
- a prescindere dal gas di diluizione adottato (N_2 o CO_2), la combustione degli idrocarburi volatili avviene tanto più rapidamente, quanto maggiore è la pressione parziale dell'ossigeno;
- non è stata evidenziata in nessuna prova condotta una differenza significativa nel tempo di devolatilizzazione.

La devolatilizzazione è un processo endotermico, principalmente dipendente dalla velocità di riscaldamento della particella di carbone e dalla temperatura massima raggiunta. Questa dipendenza spiega perché il tempo di devolatilizzazione rimane invariato a prescindere dal gas di diluizione impiegato. Analogamente, è ragionevole quanto verificato sul tempo di combustione degli idrocarburi volatili, che si riduce all'aumentare della pressione parziale dell'ossigeno. La combustione degli idrocarburi volatili, infatti, avviene in fase omogenea e, nella maggior parte dei casi d'interesse industriale, in condizioni assimilabili al perfetto mescolamento fra combustibili e comburente. Le differenti velocità di diffusione dell'ossigeno in un'atmosfera di CO_2 o N_2 non giocano alcun ruolo e il tempo di combustione degli idrocarburi volatili rimane dipendente unicamente dalla pressione parziale dell'ossigeno e dalla temperatura iniziale di combustione.

Per quanto attiene al maggiore tempo d'ignizione sperimentato nel caso di ossi-combustione (misure condotte usando la CO_2 come gas diluente), questo può essere giustificato dal maggior calore specifico e dalla maggiore densità dell'anidride carbonica rispetto all'azoto. In generale, la combustione degli idrocarburi volatili s'innesca più rapidamente quando la capacità termica dei gas che compongono l'atmosfera di reazione è bassa. La figura 17 confronta le proprietà termofisiche dell'anidride carbonica e dell'azoto.

In conclusione, va osservato che le esperienze condotte, pur avendo una valenza generale, non si riferiscono a condizioni che riproducono completamente quelle di un ambiente di combustione reale. In particolare, il tempo di riscaldamento della particella non è determinato, nell'apparato sperimentale usato, dagli stessi fenomeni che lo governano in un ambiente di combustione reale (reattori o fornaci).

La velocità di riscaldamento della particella di carbone è descritta dalla seguente equazione di conservazione dell'energia:

$$\frac{dT_p}{dt} = -\frac{3}{c_p \rho_p r_p} \cdot \left[\varepsilon_p \sigma (T_p^4 - T_w^4) + \varepsilon_g \sigma (T_g^4 - T_p^4) + h(T_p - T_g) \right] \qquad \textbf{(II.1)}$$

dove i simboli hanno il significato riportato nella nomenclatura. Il contributo dell'irraggiamento del gas verso la particella [secondo termine fra parentesi nell'equazione (II.1)] è tanto più significativo, quanto maggiori sono le frazioni molari di anidride carbonica e acqua nel gas che circonda la particella di carbone.

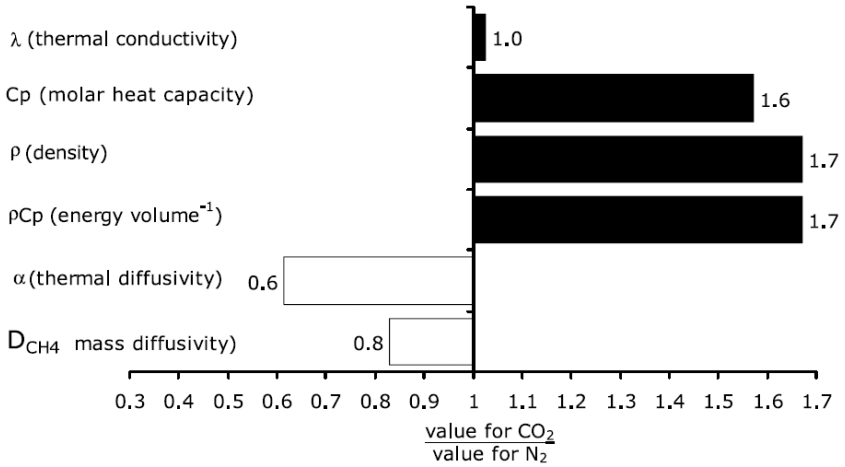


figura 17 – confronto delle proprietà termofisiche di CO_2 e N_2 valutate a 1200 K. Le differenze spiegano il maggiore ritardo d'ignizione che si ha in regimi di ossi-combustione[8]

L'aumento delle frazioni molari di CO_2 e H_2O che si verifica in regimi di ossi-combustione, determina un aumento dell'emissività del gas. Anche l'aumento della pressione totale dell'ambiente di combustione (come avviene in sistemi di combustione pressurizzati) determina un aumento dell'emissività del gas e, conseguentemente, un aumento dell'irraggiamento del gas verso la particella.

Quanto appena osservato sull'equazione (II.1) suggerisce che, in regimi di ossi-combustione e a parità di temperatura del gas, il tempo di riscaldamento della particella di carbone iniettata nell'ambiente di reazione si riduce rispetto a quello sperimentato in regimi di combustione con aria. Pertanto, anche se quanto emerge dalla sperimentazione di Molina e Shadix indica[6] che non vi sono differenze importanti sulle caratteristiche di devolatilizzazione e ignizione dovute a regimi di ossi-combustione, bisogna comunque attendersi tempi di devolatilizzazione e d'ignizione più bassi, in ragione del più veloce riscaldamento delle particelle di carbone. Tale caratteristica s'inverte nel caso di sistemi di combustione in cui la fiamma è lontana dalla sezione del bruciatore e lo spessore ottico del gas è elevato (come avviene, ad esempio, in sistemi pressurizzati, con elevati rapporti di diluizione e alimentati con miscele acqua-carbone).

1.5 Velocità di propagazione laminare di fiamma

La riduzione della velocità laminare di propagazione della fiamma in regimi ossi-combustivi è stata osservata per la prima volta da Kiga *et al.*[11] (1995) e, successivamente, da Suda *et al.*[28] (2007). In entrambi i casi la misura della velocità di propagazione della fiamma è stata condotta su una nube di particelle di carbone di uguale diametro e in atmosfera controllata. Le velocità misurate nelle diverse condizioni operative sono mostrate in figura 18 e in figura 19.

I risultati evidenziano che l'influenza maggiore sulle velocità di propagazione della fiamma è data, come atteso, dalla frazione molare dell'ossigeno nella miscela comburente. L'effetto dovuto al gas scelto come inerte diluente dell'ambiente di combustione (azoto, anidride carbonica o Argon) è un ordine di grandezza inferiore a quello dovuto alla concentrazione dell'ossigeno, ma resta significativo.

[6] A parità di condizioni al contorno, quali: tempo di riscaldamento della particella, temperatura media dell'ambiente di reazione e frazione molare di ossigeno.

Gli autori attribuiscono la riduzione della velocità di fiamma alla diversa diffusività termica della miscela comburente. In particolare, notano che al crescere delle diffusività termiche dei gas inerti ($D_{Ar}>D_{N2}>D_{CO2}$) si ha un parallelo incremento della velocità laminare di fiamma S_L [($S_L(Ar)>S_L(N2)>S_L(CO2)$].

La dipendenza della velocità laminare di fiamma dalla diffusività della miscela comburente è data dalla seguente legge semi-empirica:

$$S_L = \left[-2D \cdot (\phi + 1) \frac{\dot{m}_f^m}{\rho_U} \right]^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(II.2)}$$

dove i simboli hanno il significato riportato in nomenclatura. In base alla (II.2), la velocità laminare di fiamma dipende dalla radice quadrata della diffusività D della miscela comburente. Ciò determina, per uguali concentrazioni di ossigeno nella miscela comburente, la diminuzione della velocità di fiamma in regimi di ossi-combustione. Applicando la (II.2) alla combustione con aria (miscela comburente N_2/O_2) e alla combustione con ossigeno (miscela comburente CO_2/O_2) si verifica che stessa velocità di propagazione della fiamma si raggiunge, in regimi d'ossi-combustione, per concentrazioni di ossigeno pari al 30% molare.

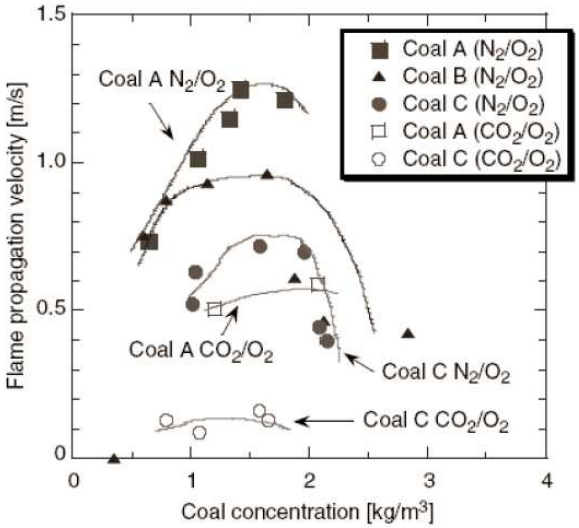


figura 18 – velocità di propagazione della fiamma per diversi gas diluenti (N_2, CO_2) e per diverse concentrazioni di carbone. Frazione molare O2=40% (estratto da rif. [11]).

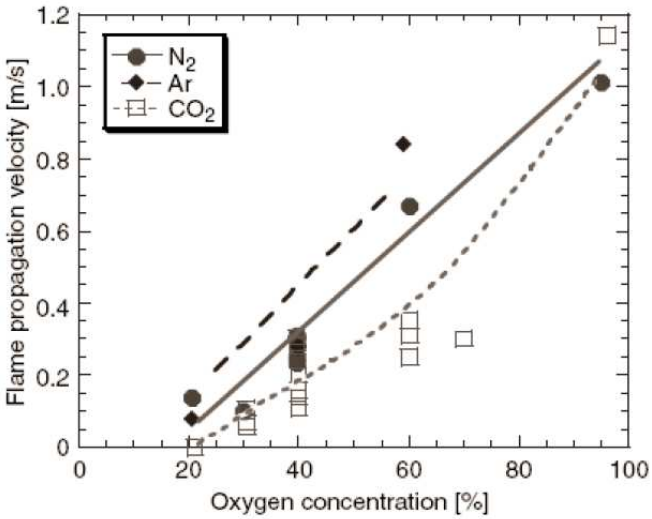


figura 19 – effetto del gas di diluizione della concentrazione d'ossigeno sulla velocità di propagazione della fiamma (estratto da rif. [11]).

1.6 Stabilità di combustione

In termini generali, la stabilità di combustione non è un problema caratteristico dei regimi di ossi-combustione del carbone. Nella maggior parte dei casi d'interesse industriale la combustione è di tipo a completo controllo diffusivo e con pressioni parziali d'ossigeno maggiori rispetto a quelle tipiche dei sistemi ad aria. Queste condizioni conferiscono stabilità alla combustione e consentono di ottenere profili termici stabili.

Ciononostante, Kimura *et al.*[9] (1995) segnalano condizioni d'instabilità di combustione, raggiunte sulla stazione sperimentale IHI da 1,2 MW termici. Problemi d'instabilità si possono avere per frazioni molari d'ossigeno inferiori al 25% e in misura fortemente dipendente dalle geometrie del bruciatore e dalla ripartizione del flusso d'ossigeno fra condotti primario, secondario e terziario. In generale, l'iniezione dell'ossigeno nel condotto primario garantisce condizioni di combustione stabili, ma penalizza significativamente le emissioni di NO_X.

Le differenze sui tempi d'ignizione, sulla temperatura di combustione e sulla velocità di propagazione della fiamma influenzano le condizioni di combustione stabile e possono richiedere la verifica dei bruciatori esistenti o lo studio di bruciatori con geometrie dedicate a regimi di ossi-combustione.

Altri istituti e centri di ricerca sperimentale, quali EERC[1], IFRF[2], B&W[3] e CANMET[10], non menzionano casi d'instabilità di combustione.

1.7 Cinetiche di combustione del char

Nella letteratura di settore s'impiega spesso la parola *char* per identificare i prodotti solidi che derivano dalle reazioni di devolatilizzazione di un combustibile solido in generale e, nella maggior dei casi, del carbone. La combustione del char è spesso rappresentata in modo semplice dalla reazione chimica:

$$\text{char} + O_2 \rightarrow CO + H_2 + N_2 + SO_2$$

la cui cinetica, che esprime il consumo di char nell'unità di tempo, è rappresentata (nella formulazione più semplice e più comunemente usata) dalla seguente legge di tipo Arrhenius:

$$\left(\frac{\partial mchar}{\partial t}\right)_{Char-O2} = W_{Char-O2} \cdot A_s = -k_C \cdot p_{O2}{}^n \cdot A_s = -\left(k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_P}}\right) \cdot p_{O2}{}^n \cdot A_s \qquad \textbf{(II.3)}$$

dove i simboli hanno il significato riportato in nomenclatura e dove i parametri di regressione K_0 e n sono ricavati dai dati delle cinetiche misurate sperimentalmente.

La relazione precedente serve a descrivere la cinetica intrinseca della reazione. Nei casi d'interesse industriale, tuttavia, la cinetica globale della reazione è influenzata anche dalla velocità con cui l'ossigeno diffonde verso la superficie della particella di char. Il coefficiente di diffusione o di trasporto di materia all'interfaccia gas-solido ("bulk" del gas verso superficie della particella) è dato dalla seguente legge:

$$k_D = Sh \cdot \frac{D_{O2}}{d} \cdot \frac{PM_{O2}}{RT} \qquad \textbf{(II.4)}$$

dove la diffusività molecolare dell'ossigeno segue una legge del tipo:

$$D_{O2} = C \cdot \frac{T^{\alpha}}{P} \qquad \textbf{(II.5)}$$

Mediante le equazioni (II.4) e (II.5) si esprime il flusso di massa del reagente gassoso dal bulk verso la superficie reagente:

$$J_{O2} = k_D \cdot (P_{O2,bulk} - P_{O2,s}) \qquad \textbf{(II.6)}$$

Questo è il flusso di ossigeno disponibile alla superficie reattiva della particella. La legge cinetica globale della reazione si ottiene uguagliando il flusso di massa perso dalla particella (dipendente dalla cinetica di reazione) con il flusso di massa che è imposto dalla diffusione all'interfaccia ed eliminando l'incognita della pressione parziale superficiale dell'ossigeno. Per ottenere una formulazione semplice si assume che il char sia interamente formato da carbonio e che tutto il carbonio reagisce convertendosi in anidride carbonica. Se il flusso di ossigeno J_{O2} garantito dalla diffusione è inferiore a quello convertito dalla reazione di combustione, istantaneamente tutto l'ossigeno che raggiunge la superficie reagisce ($p_{O2,s} \rightarrow 0$) e la combustione procede a controllo diffusivo.

Considerazioni analoghe possono essere fatte per le altre reazioni che coinvolgono il char, quali:

- la reazione di shift;
- le reazioni di gassificazione (con anidride carbonica e con acqua);
- la reazione di combustione.

La costante cinetica può essere descritta da leggi più complesse di quella di Arrhenius, quali la legge di Langmuir–Hinshelwood[19],[20], che tiene conto delle reazioni competitive di assorbimento e desorbimento sulla superficie della particella. La forma più comune di questa legge è la seguente:

$$k_C = \frac{k_{0,1} \cdot k_{0,2} p_{O2,s}}{k_{0,1} \cdot p_{O2,s} + k_{0,2}} \qquad \textbf{(II.7)}$$

dove le cinetiche $k_{0,1}$ e $k_{0,2}$ seguono a loro volta una legge di tipo Arrhenius.

I dati necessari a definire i parametri di regressione della legge cinetica adottata sono prodotti misurando direttamente le cinetiche di reazione con tecniche di termogravimetria[21],[22],[23],[24] o, più raramente, tecniche ottiche[8],[12] applicate a piccoli reattori di laboratorio, dove l'ambiente di reazione è controllato in temperatura, portata e composizione. Una tecnica alternativa alle precedenti, storicamente adottata dall'IFRF[13],[14],[15], è l'impiego di un reattore IPFR[7] strumentato con termocoppie per la misura della temperatura lungo l'asse di reazione e provvisto di sonde raffreddate in grado di prelevare campioni solidi dalla corrente gassosa a diversi tempi di residenza. Anche in questo caso l'ambiente di reazione è completamente controllato. Tutte queste tecniche di misura possono essere condotte sia a pressione atmosferica, sia a pressioni superiori, come riportato da diversi autori[16],[17],[18].

Murphy e Shaddix[12] (2006) hanno misurato le cinetiche di combustione del char di carboni bituminosi e sub-bituminosi, sia in regimi di reazione tradizionali, sia in condizioni con arricchimento di ossigeno. Le prove sono state condotte in un reattore di tipo "entrained flow", applicando tecniche ottiche di misura. La matrice sperimentale è stata definita nell'intervallo di temperatura 1320-1800 K e per frazioni molari di ossigeno comprese fra il 6% e il 36% molari. I due ricercatori hanno osservato che l'aumento della frazione molare d'ossigeno avvicina la combustione delle particelle di char a regimi di combustione a controllo cinetico (figura 20), sebbene parallelamente aumenti anche la temperatura di combustione (fatto che favorirebbe lo stabilirsi di regimi a controllo diffusivo). Come atteso, l'aumento della frazione molare d'ossigeno riduce il tempo di combustione ("burn-out time") delle particelle di char (figura 21 e figura 22).

[7] Isothermal Plug Flow Reactor

Varhegyi[25][26] ha osservato che la combustione del polverino di char avviene con controllo cinetico a temperature dell'ambiente di reazione inferiori ai 900°C. In queste condizioni la reazione di gassificazione del char con la CO_2 non gioca alcun ruolo, mentre diventa significativa (ma non dominante) per temperature superiori ai 1500°C e basse frazioni molari di ossigeno, comprese fra il 6% e il 15% molare.

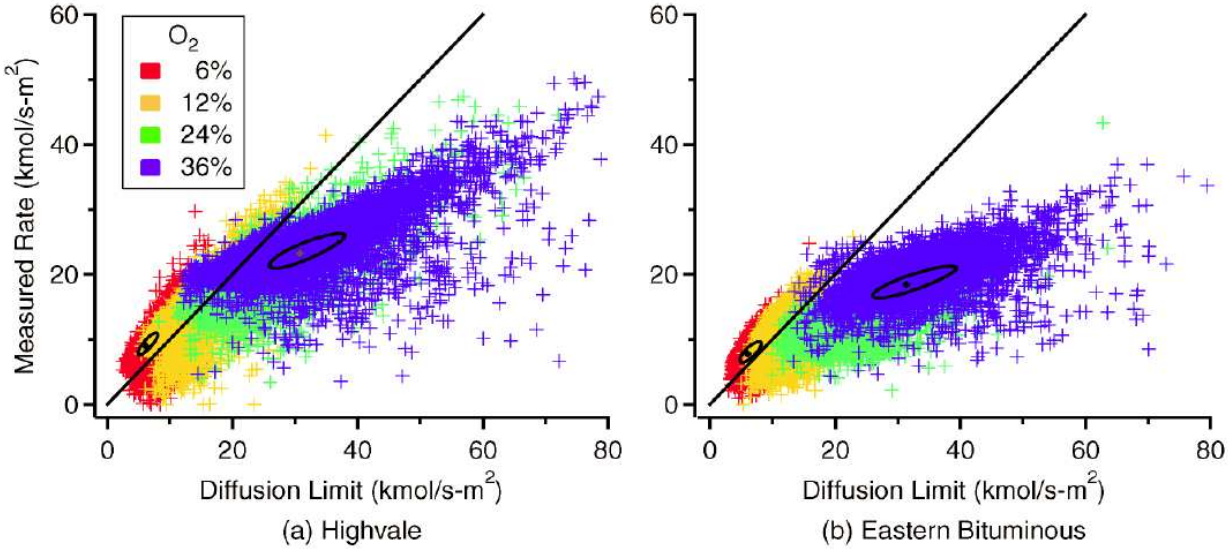


figura 20 – effetto della frazione molare dell'ossigeno sulle condizioni di controllo (cinetico o diffusivo) della combustione. L'aumento della concentrazione d'ossigeno sposta il regime di combustione verso condizioni di controllo cinetico (estratto da rif.[12]). Le misure si riferiscono a carboni sub-bituminoso (a) e bituminoso (b)

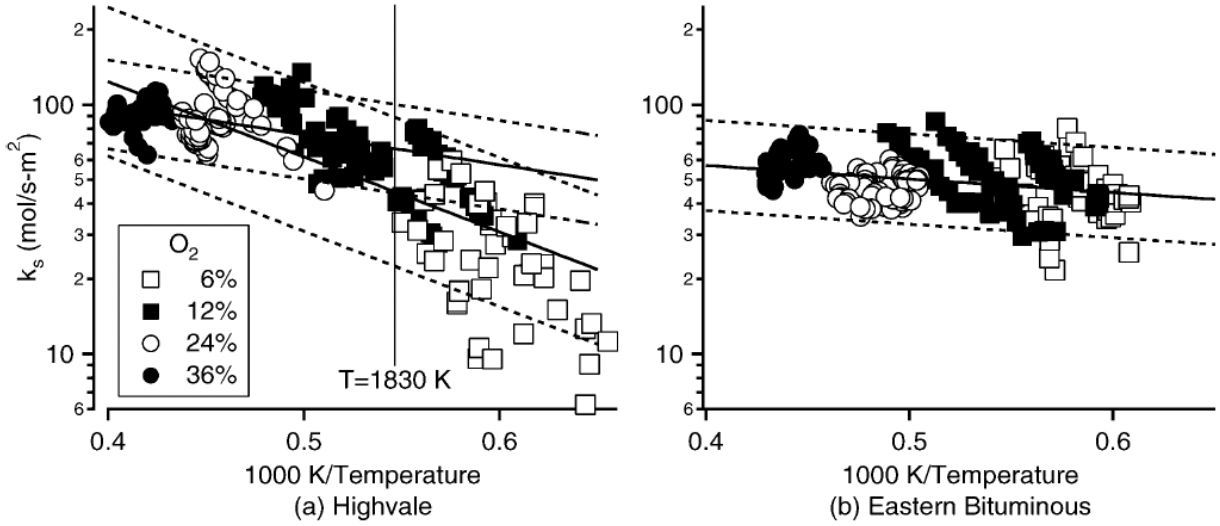


figura 21 – cinetiche (globali) di reazione di un carbone sub-bituminoso (a) e un carbone bituminoso (b), espresse in funzione della temperatura dell'ambiente di reazione e parametrizzate per diverse frazioni molari di ossigeno (estratto da rif.[12]).

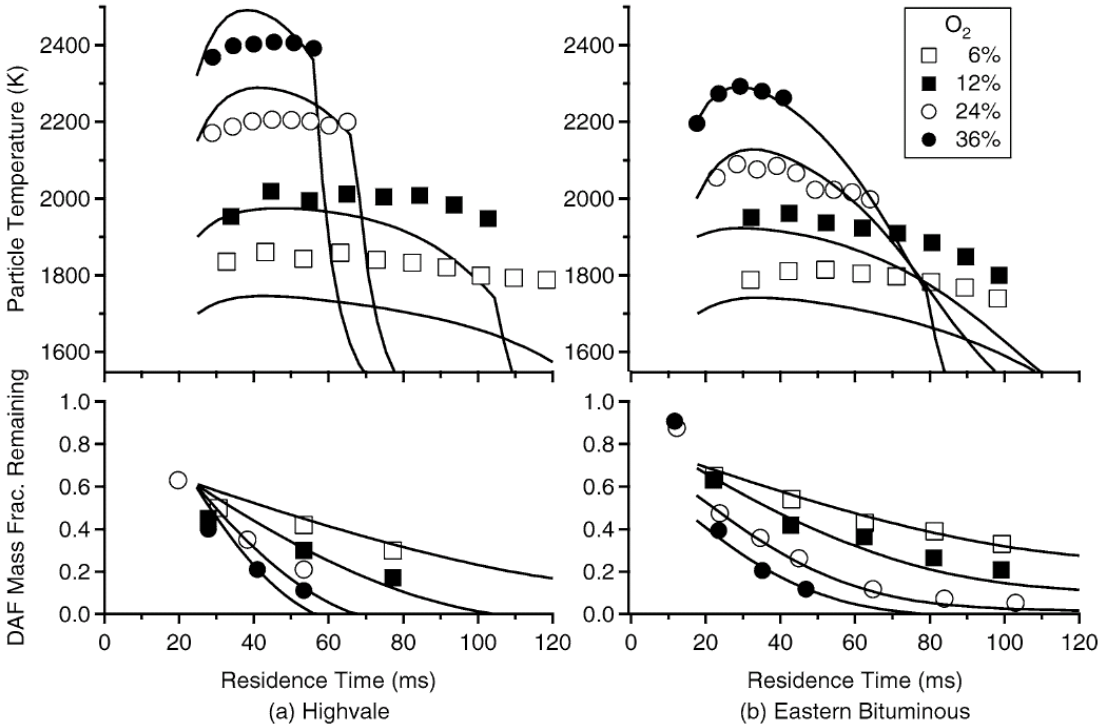


figura 22 – tempi di combustione delle particelle di char (75 micron) al variare della frazione molare di ossigeno (estratto da rif.[12]), usando azoto come diluente.

MacNeil e Basu[17] (1998) hanno condotto misure termogravimetriche su particelle di char di diverso diametro. Le prove sono state condotte aumentando la pressione totale dell'ambiente di misura, mantenendo sempre costante la pressione parziale dell'ossigeno. I risultati si riferiscono a condizioni di controllo cinetico, per temperature dell'ambiente di reazione variabili fra 700°C e 850°C. I risultati in figura 23 evidenziano un progressivo aumento delle cinetiche intrinseche di reazione del char fino a pressioni totali del processo di reazione pari a 5 bar. Aumentando ulteriormente la pressione totale si evidenzia in tutte le prove una riduzione consistente delle cinetiche, a prescindere dal valore dagli altri parametri sperimentali (temperatura dell'ambiente di reazione, diametro delle particelle, frazione molare dell'ossigeno).

Le misure condotte da MacNeil e Basu sono in accordo con quanto sperimentato da Monson *et al.* [27] (1995), per regimi di combustione intermedi fra quelli a controllo cinetico e quelli a controllo diffusivo. La diminuzione della cinetica globale di reazione è qui anche favorita dalla riduzione del coefficiente di trasporto di materia k_D. La dipendenza di k_D con la pressione è riportata in figura 24. I risultati di Monson *et*

al. sono riportati in figura 25. La diminuzione di k_D è dovuta alla parallela diminuzione della diffusività *D* dell'ossigeno con la pressione.

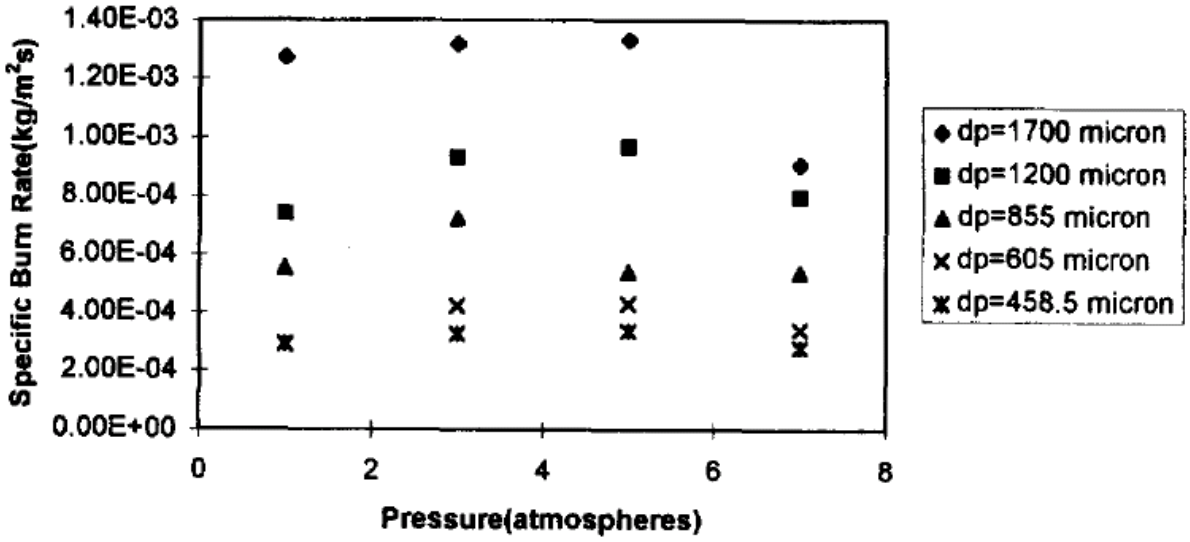


figura 23 – tempi di combustione delle particelle di char al variare del diametro delle particelle e per condizioni di combustione a controllo cinetico (T_g=750°C). È stato usato azoto come diluente (estratto da rif. [17]).

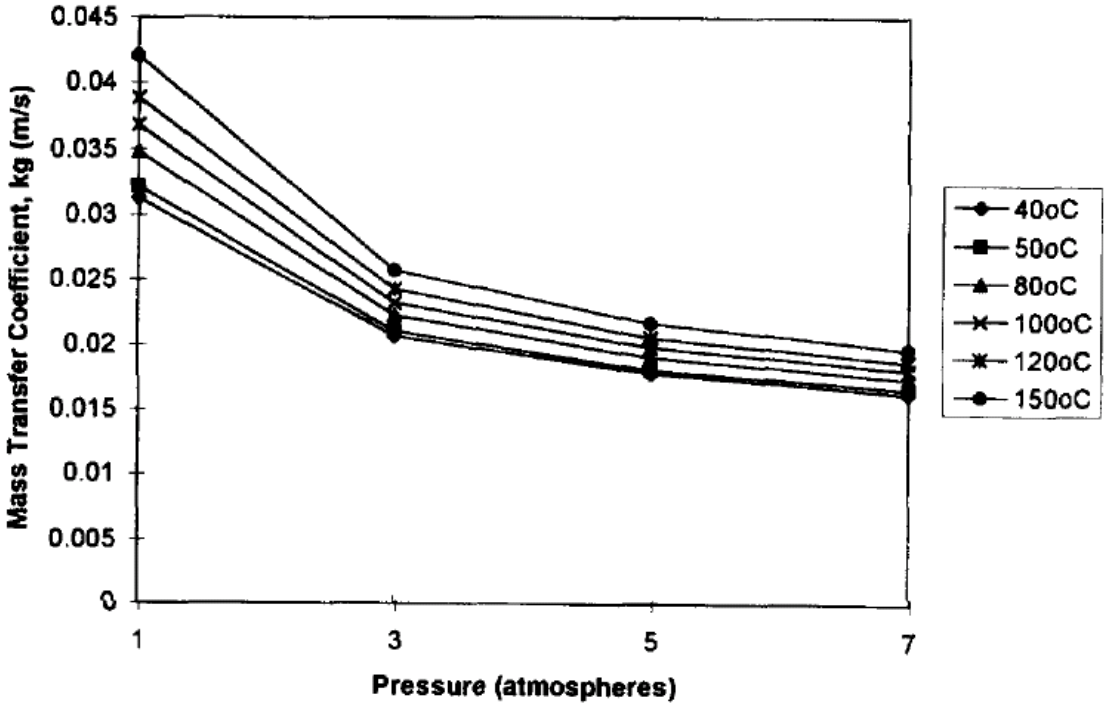


figura 24 – variazione del coefficiente di diffusione con la pressione totale (estratto da rif. [17]).

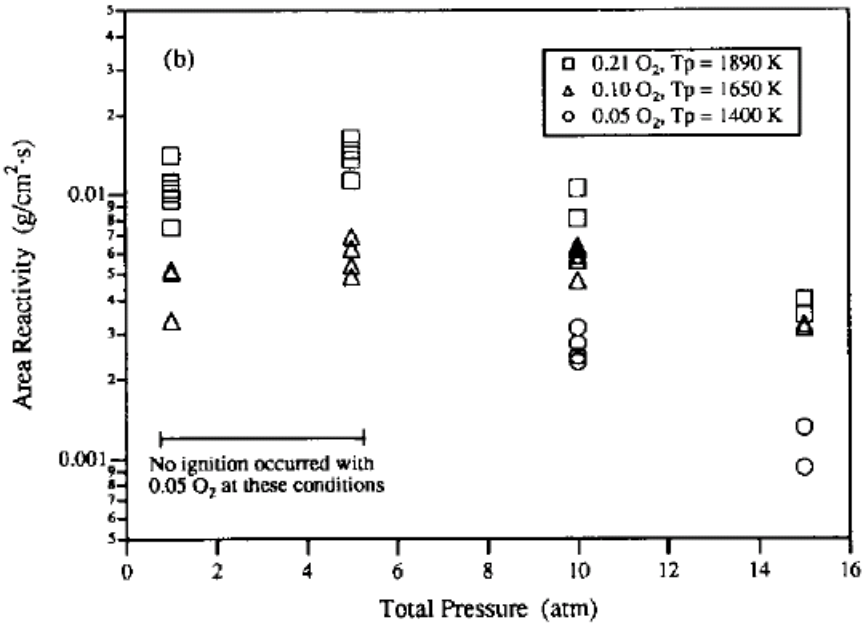


figura 25 – variazione della cinetica di reazione del char con la pressione totale del processo (estratto da rif. [27]). È stato usato azoto come diluente. Le prove si riferiscono a condizioni intermedie fra il regime a controllo cinetico e quello a controllo diffusivo.

2 Meccanismi di combustione legati a specificità tecnologiche

Vi sono alcuni meccanismi di combustione che si attivano o diventano significativi solo in alcune condizioni di processo tipiche di alcune tecnologie di combustione, come i letti fluidi, i bruciatori a ciclone, i combustori "slag" o i reattori fissi, rotativi o pressurizzati. Fra questi meccanismi, i più rilevanti sono elencati in tabella 4, che riporta anche le tecnologie a cui sono associati.

I meccanismi elencati in tabella 4 sono descritti nei paragrafi seguenti.

tabella 4

meccanismo di combustione legato a specificità tecnlogiche	tecnologie dove può diventare rilevante
meccanismi associati alla combustione di miscele-acqua carbone.	▪ reattori in pressione ▪ gassificatori
meccanismi associati alla combustione di parte	▪ "slag combustors" ▪ reattori/bruciatori a ciclone
frammentazione del char	▪ letti fluidi ▪ reattori ad alta temperatura

2.1 Combustione di miscele acqua-carbone

Le miscele acqua-carbone sono state proposte negli anni ’70 come sostituto dell’olio pesante, in risposta alla crisi del mercato petrolifero. Il loro punto di forza è la pompabilità, che le rende trasportabili su lunghe distanze con tecniche idrauliche, alla pari di un combustibile liquido. Una descrizione generale delle miscele acqua-carbone può essere trovata nella pubblicazione di Chaudhury[34] (1992).

L’applicazione maggiore delle miscele acqua-carbone risiede oggi nell’alimentazione dei gassificatori industriali o dei combustori pressurizzati. Queste miscele possono essere compresse facilmente a pressioni elevate[8], con consumi minimi di lavoro meccanico. Per tale ragione sono sfruttate per alimentare carbone in sistemi operanti ad alta pressione.

I meccanismi di combustione delle miscele acqua-carbone non sono ancora stati pienamente chiariti e investigati, anche perché le cinetiche di evaporazione dell’acqua alimentata sono molto più rapide delle cinetiche di pirolisi e di combustione e, normalmente, pesano poco sull’intero processo di combustione.

A differenza della combustione del polverino di carbone, le miscele acqua-carbone sono atomizzate e alimentate nel combustore in gocce (SMD=50-200 μm). Sojka e Lefebvre[30] (1980) hanno proposto la seguente correlazione per il calcolo del diametro medio di Sauter delle gocce di acqua-carbone:

$$SMD = \frac{12\sigma}{\rho_L \left(v_{L2} - v_{G2}\right)^2} \left(1 + \frac{1}{\varepsilon \cdot GLR}\right) \qquad \textbf{(II.8)}$$

dove:

- σ tensione superficiale del liquido atomizzato
- ρ_L densità del liquido atomizzato
- ε fattore di calibrazione rispetto a dati sperimentali
- GLR rapporto di massa fra liquido e gas di atomizzazione
- v_L velocità del liquido in ingresso al combustore
- v_G velocità del gas/vapore di atomizzazione in ingresso al combustore

[8] 60-70 bar in alcuni gassificatori

tabella 5 – proprietà tecniche delle miscele acqua carbone

Proprietà	Valori tipici
densità	1200-1400 kg/m^3
contenuto d'acqua a 105°C[9]	35-40% (in massa)
viscosità a 40°C	1-10 Poise

La distribuzione dimensionale delle gocce e il SMD dipendono fortemente dalla tecnica di atomizzazione adottata, così come dalle caratteristiche reologiche della miscela. La viscosità e le altre proprietà d'interesse tecnico, tipiche delle miscele acqua-carbone, sono riportate in tabella 5.

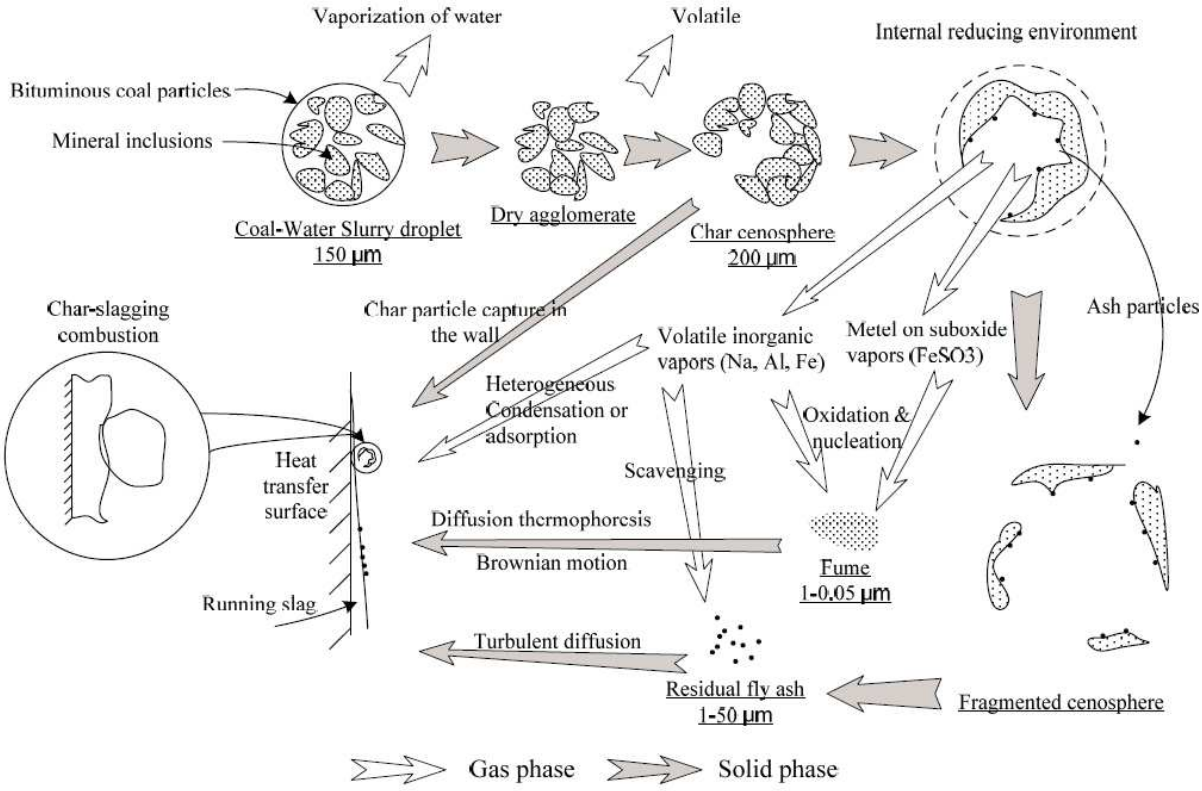


figura 26 – meccanismo di combustione di miscele acqua-carbone proposto da Béer[29] (1985).

[9] Definito in base alla norma ASTM D3173, *Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*

Una rappresentazione schematica dei meccanismi di combustione che seguono il processo di atomizzazione di miscele acqua-carbone è stata proposta da Béer[29] (1985). Il primo processo che ha luogo è l'evaporazione dell'acqua mediante scambio radiativo e convettivo con i gas che già si trovano nell'ambiente di combustione. Questo processo coinvolge sia l'acqua liquida della miscela, sia l'umidità del carbone e conduce alla formazione di agglomerati secchi (Shampine *et al.*[33], 1992), di dimensioni confrontabili a quelle della goccia iniziale. Come evidenziato dai risultati ottenuti da Dunn-Rankin[32] (1987) e, successivamente, da Millers e Schobert[31] (1990), il processo di agglomerazione agisce principalmente su particelle di carbone di dimensioni inferiori ai 100 μm, mentre non si hanno evidenze sperimentali su diametri superiori, pur non potendo escludere che il fenomeno avvenga anche su classi granulometriche superiori.

La formazione di agglomerati, più che i tempi necessari all'evaporazione dell'acqua, rallentano il processo di combustione di miscele acqua-carbone rispetto a quelli caratteristici della combustione di polverino di carbone. Tale limitazione, se indesiderata, può essere facilmente compensata da una buona atomizzazione e da alti numeri di "swirl" del bruciatore. I tempi d'ignizione e devolatilizzazione di miscele acqua-carbone sono maggiori rispetto a quelli della combustione del polverino, in ragione del calore latente richiesto per evaporare l'acqua della miscela e a causa della differente composizione dei gas (più ricchi in vapore acqueo) che circondano le particelle di carbone.

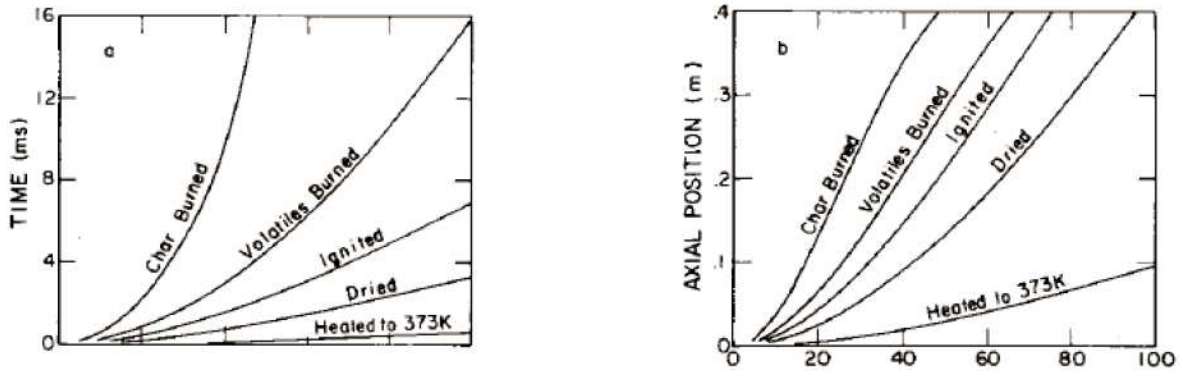


figura 27 – tempi (a) e distanze dal bruciatore (b) associate al completamento dei processi di riscaldamento, evaporazione, devolatilizzazione, combustione dei volatili e combustione del char nel caso di miscele acqua-carbone (fornaci atmosferiche convenzionali). Sulle ascisse compare la percentuale di completamento del processo; Walsh *et al.* [35] (1985).

Come risultato, il completamento del processo di devolatilizzazione e combustione degli idrocarburi volatili è ritardato fino a 3-4 ms (figura 27-a) e richiede quasi il doppio del tempo rispetto alla combustione del solo polverino. Questo ritardo, sostanzialmente, non modifica i tempi necessari al completamento della combustione rispetto a quelli del polverino di carbone, ma determina un ulteriore allontanamento della fiamma dal bruciatore (figura 27-b).

In sistemi reattivi di miscele acqua-carbone le reazioni di gassificazione (char-CO_2 e char-H_2O) non possono essere trascurate a priori, ma è necessario valutare se tenerne conto di caso in caso, in funzione delle condizioni di processo. Le reazioni di gassificazione diventano significative quanto più crescono la temperatura e la pressione dell'ambiente di reazione. Nelle tecnologie di combustione le cinetiche di conversione del char restano comunque sempre governate dalle cinetiche della reazione di combustione.

2.2 Combustione di parete ("slagging combustion")

Alcune tecnologie di combustione (reattori o bruciatori) sono progettate per operare a temperature significativamente superiori a quella di fusione delle ceneri del carbone[10], in modo da ridurre il particolato solido prodotto dalla combustione.

Con il termine "combustione di parete" si indica la combustione delle particelle di char che non hanno completato il processo di reazione eterogenea nella fase gas e che hanno raggiunto le pareti della camera di reazione, depositandosi su di esse e rimanendo intrappolate nello strato di ceneri fuse.

Le tecnologie in cui si verifica combustione sulle pareti sono:

- combustore "slagging" a ciclone[36]
- combustore "slagging" a stadi[38],[39]
- reattori rotativi[37]

Un esempio di combustore "slagging" è mostrato in figura 28, dove è riportato un bruciatore a ciclone della B&W, sviluppato negli anni '40 per consentire la combustione di carboni basso-fondenti nei grandi generatori di vapore, superando i tipici problemi di sporcamento dei banchi più caldi di caldaia.

[10] La temperatura di fusione delle ceneri di carbone in ambiente ossidante è tipicamente compresa fra i 1250°C (per carboni basso-fondenti) e i 1500°C (per carboni alto-fondenti).

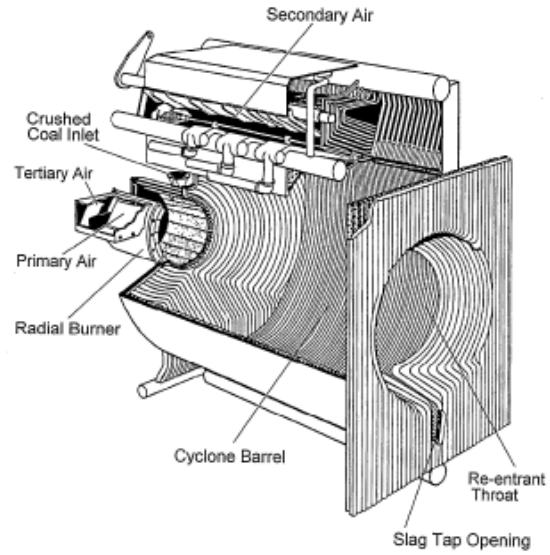


figura 28 – bruciatore a ciclone della B&W (estratto da rif. [36]).

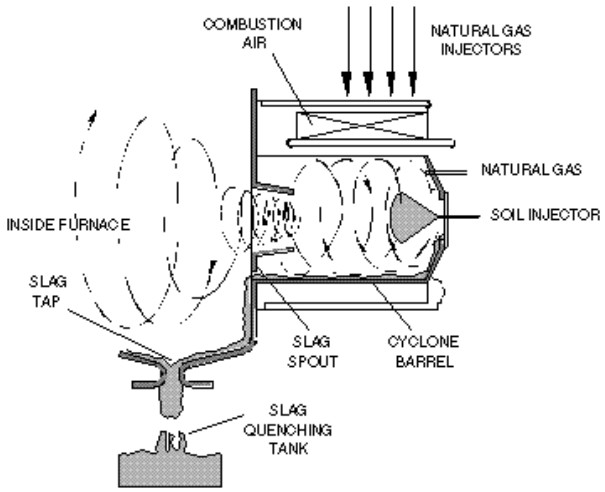


figura 29 – schema concettuale di funzionamento del bruciatore a ciclone (estratto da rif. [36]).

Il bruciatore della B&W (figura 28) è caratterizzato da un alto numero di swirl (che consente la separazione inerziale delle ceneri) e da alte temperature di parete (che mantengono fuse le scorie separate dalla corrente gassosa). Consente, inoltre, di alimentare carboni macinati in modo grossolano, con taglio sulla classe granulometrica corrispondente ai 4 mesh. Tutte le tecnologie “slagging” sono caratterizzate da uno strato di ceneri fuse che scorre sulle pareti della camera di reazione, per essere rimosso ad alta temperatura attraverso opportuni orifizi.

Wang *et al.*[40] (2007) hanno proposto lo schema riportato in figura 30 per descrivere la combustione di parete. La combustione è rappresentata in quattro fasi: formazione di gocce/particelle di cenere fusa/solida, deposizione delle gocce/particelle di ceneri sul bagno di ceneri fuse, deposizione delle particelle di char sul letto di ceneri e combustione “slagging” del char. Le reazioni avvengono prevalentemente in fase eterogenea e per diffusione dell’ossigeno dal “bulk” verso la particella depositata sulle ceneri fuse. Le reazioni interessano perlopiù le particelle ancora parzialmente esposte all’ambiente gassoso di reazione. L’ossigeno diffonde difficilmente nelle scorie e la combustione di parete della particella di char è conseguentemente molto più lenta di quella in fase eterogenea gas/solido. Le reazioni che si sviluppano fra char e ossidi fusi (presenti nel bagno di scorie) potrebbero essere significative (in funzione della composizione delle scorie) e non possono essere sempre trascurate nel bilancio complessivo delle reazioni di conversione.

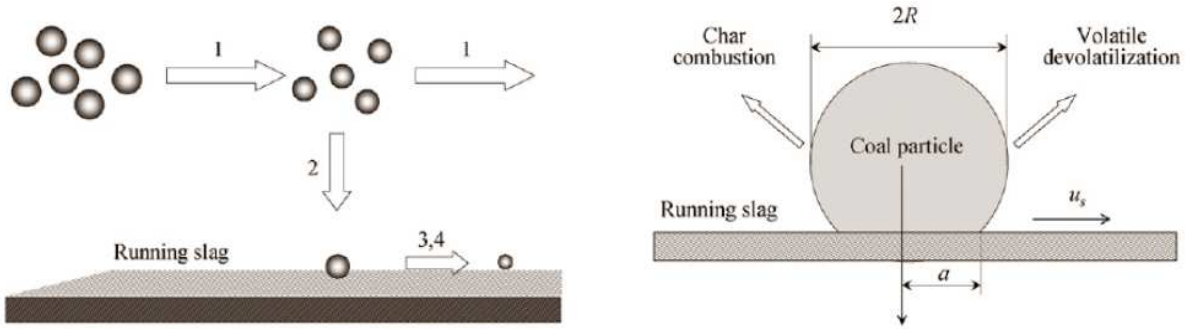


figura 30 – meccanismo di combustione di parete (estratto da rif. [40]).

3 Regimi di ossi-combustione MILD e HiTAC

La combustione MILD (Moderate and Intense Low Oxygen Dilution) è un processo in cui l'aria (o un'altra miscela ossidante, come O_2/CO_2) è preriscaldata a una temperatura superiore a quella di autoignizione della miscela comburente e, allo stesso tempo, l'incremento di temperatura dovuto alla combustione è inferiore alla temperatura (assoluta) di autoignizione. Questo regime di combustione, individuato e definito da Cavaliere e Joannon[42], è stato originariamente sviluppato per raggiungere elevati livelli d'efficienza termica e di combustione. In ragione dell'elevato preriscaldamento dell'aria in ingresso, il processo MILD consente di operare con elevati rapporti di diluizione e basse concentrazioni d'ossigeno. La caratteristica peculiare[43] dei sistemi MILD è di non avere fiamma visibile[11]. Un esempio di regime MILD è mostrato in figura 32. A titolo comparativo, la figura 31 riporta lo stesso bruciatore in regime di combustione convenzionale.

Il raggiungimento di regimi di combustione con forte diluizione della miscela reagente è possibile grazie alla dipendenza delle condizioni di ignizione rispetto alla temperatura. In figura 33 si osserva che l'intervallo di temperature di auto-ignizione di un combustibile gassoso si allarga se la temperatura iniziale della miscela aumenta. A temperatura ambiente, l'intervallo è confinato vicino a condizioni stechiometriche.

[11] La fiamma è incolore e trasparente ed è possibile individuare le zone dove si svolgono le reazioni mediante tecniche di chemiluminescenza, che evidenziano le emissioni luminose (UV) dei radicali di combustione.

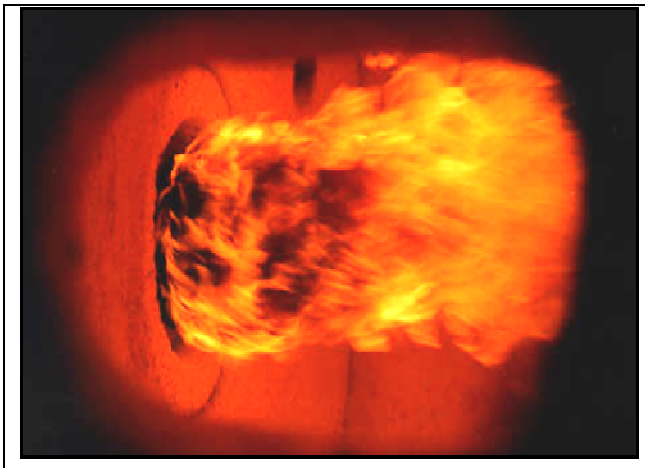


figura 31 – bruciatore in regime di combustione tradizionale (area sperimentale Ansaldo-Itea).

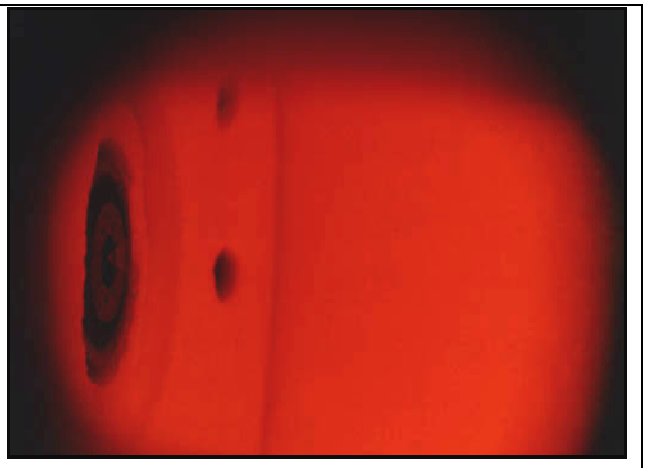


figura 32 – bruciatore in regime di combustione MILD (area sperimentale Ansaldo-Itea).

Un regime di combustione molto simile a quello MILD è lo "High Temperature Air Combustion" (HiTAC). Questo regime di combustione richiede il preriscaldamento della miscela comburente alimentata, così come la diluizione dell'ambiente di combustione con gas di combustione ricircolati, ma con rapporti di diluizione inferiori a quelli raggiunti nella MILD. Uno schema di processo è presentato in figura 34. La conservazione della massa e dell'energia applicate a questo schema di processo evidenziano (figura 35), come atteso, che la temperatura massima di combustione può essere regolata aumentando la temperatura di preriscaldamento o riducendo il rapporto di ricircolo. Parallelamente, si osserva un effetto analogo sul ΔT di combustione.

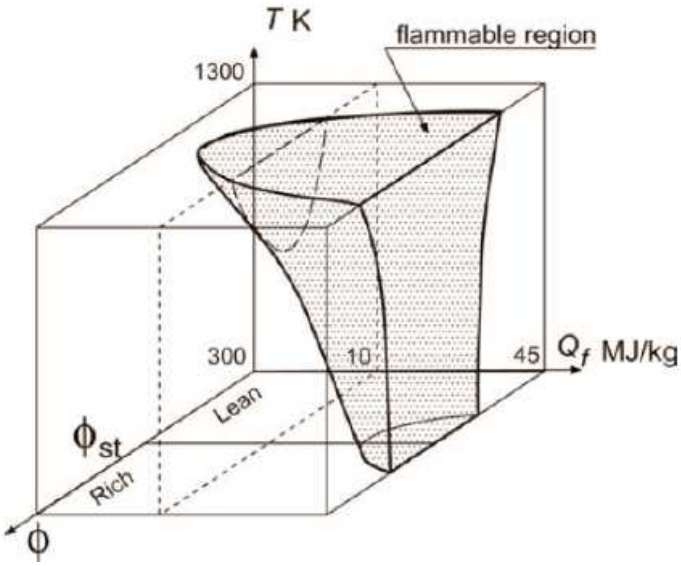


figura 33 – zone di infiammabilità di un combustibile gassoso in funzione del potere calorifico Q_f, della temperatura iniziale T della miscela comburente e del rapporto di equivalenza φ. ([41]).

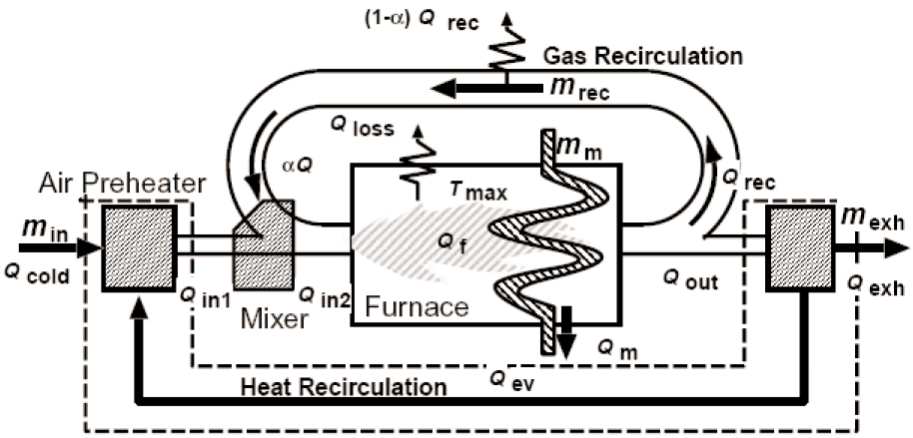


figura 34 – schematizzazione (flussi di massa e termici) di un processo HiTAC ([41]).

Un confronto qualitativo dei profili di temperatura e delle frazioni molari delle specie reagenti in regimi di combustione convenzionali, MILD e HiTAC è riportato in figura 36, con riferimento alla combustione di metano. Si osserva un progressivo appiattimento della temperatura di combustione e un allargamento della zona di reazione, con scomparsa di un fronte di fiamma netto.

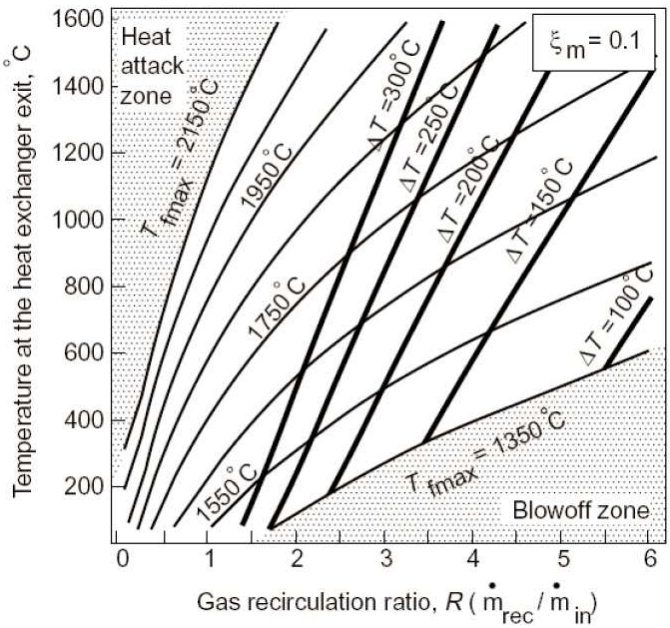


figura 35 – differenza nelle temperature di fiamma e dei gas di combustione in funzione del rapporto di ricircolo. ξm è un fattore proporzionale allo scambio termico convettivo nel pre-riscaldatore [41].

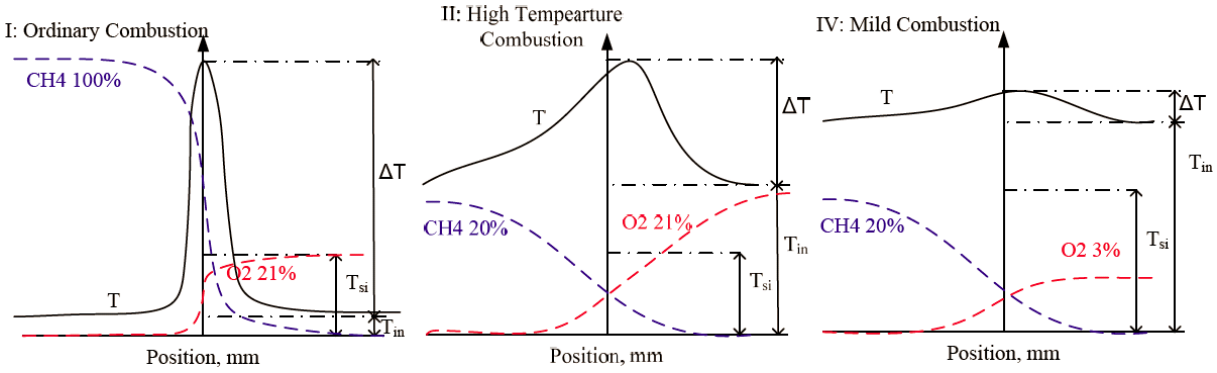


figura 36 – profili di temperatura caratteristici di regimi convenzionali, HiTAC e MILD ([41]).

Lo sviluppo di tecnologie MILD o HiTAC per carbone è ancora in corso. L'interesse per questi processi è crescente, anche in ragione delle prestazioni termiche e ambientali conseguibili. Numerosi i progetti di ricerca o di sviluppo industriale in questo settore (Suda *et al.*[44], Webber *et al.*[45], Zhang et al.[46], Gazzino *et al.*[47]).

4 Il processo ISOTHERM

L'ossi-combustione in pressione del carbone prevede che il combustibile solido sia alimentato in pressione (ad esempio come miscela acquosa) e bruciato con ossigeno puro. La combustione si realizza in un'atmosfera con alte frazioni molari di ossigeno, anidride carbonica e acqua. In ragione delle alte temperature adiabatiche di fiamma, dovute alla mancata diluizione dell'azoto atmosferico presente nella combustione tradizionale, è necessario ricircolare i fumi al combustore per moderare le temperature di combustione. Il rapporto di ricircolo e la temperatura dei fumi ricircolati definiscono il regime di combustione, che può anche diventare senza fiamma visibile.

Il processo di combustione Isotherm rientra nella classe dei processi di ossi-combustione in pressione ed è composto da: (1) un reattore a simmetria cilindrica internamente rivestito di refrattari e operante in pressione, (2) da un GVR e (3) da due linee per il ricircolo dei fumi in uscita dal GVR. Il processo è illustrato in figura 37.

I fumi ricircolati vengono in parte miscelati con i fumi in ingresso al GVR, per il controllo delle temperature, e in parte ricircolati al reattore, dove svolgono la funzione di controllo delle temperature di combustione.

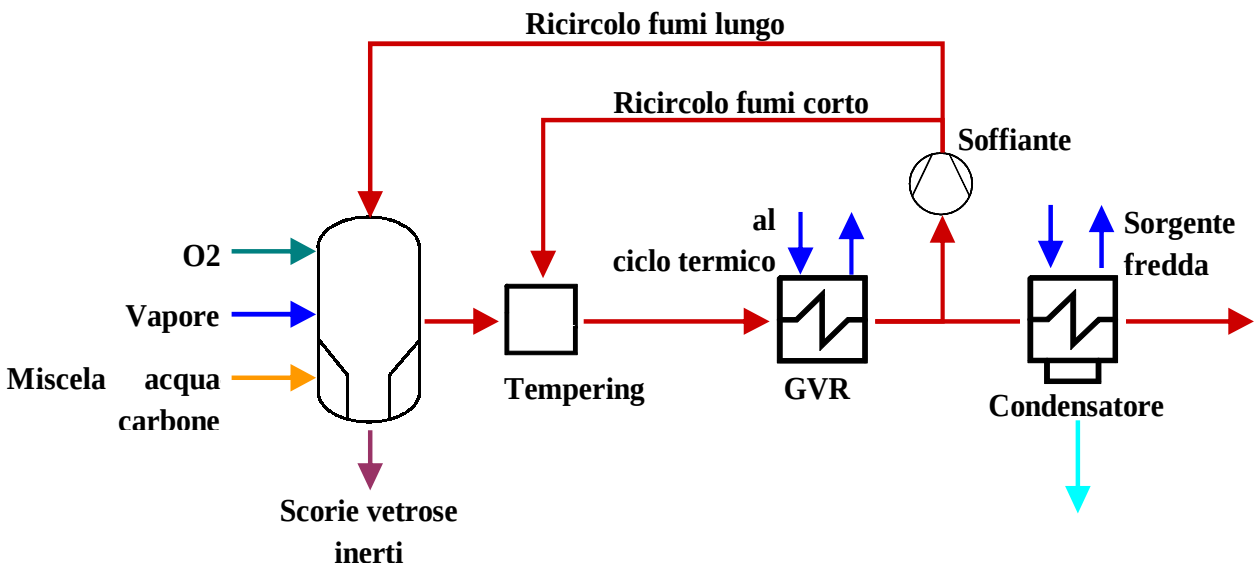


figura 37 – Schema di processo Isotherm, in cui è inserito il GVR oggetto delle analisi condotte nei successivi capitoli

Le principali caratteristiche che differenziano questo processo rispetto a quelli tradizionali sono:

- temperatura di prima zona legata ai processi di evaporazione e devolatilizzazione;
- profilo di temperatura piatto lungo il resto della lunghezza assiale del combustore;
- alta densità, emissività e capacità termica del gas nel quale si realizza la combustione;
- alta efficienza di rimozione delle ceneri;
- capacità di bruciare carboni di basso rango, usualmente non consentiti in caldaie convenzionali;
- produzione di un flusso di fumi altamente concentrato in CO_2 (>93% a valle della condensazione).

tabella 6 – progetti dimostrativi di ossi-combustione attualmente realizzati o pianificati

Sito	Nome del progetto	Partner industriali	Configurazione	Stato del progetto
Brindisi, Italia	Enel's Brindisi Pressurised oxy-combustion Demo Project[48]	Enel, Itea, Ansaldo Caldaie	48 MWt, reattore pressurizzato	Completata la progettazione esecutiva
Alliance, Ohio, USA	CEDF Oxy-coal[49]	B&W, American Air Liquid, AEP	30 MW Pilot plant of B&W	Completato nel 2007, test in corso
Schwarze Pumpe, Gemania	Vattenfall's Schwarze Pumpe Oxyfuel Pilot[50]	ALSTOM, Linde	30 MW PC boiler new-build	Completato nel 2008, test in corso
Australia	Callide Oxyfuel Project (CS Energy)[51]	IHI, Air Liquid	30 MW PC boiler retrofit	In costruzione, avviamento 2010
Jamestown, NY, USA	Jamestown BPU Power Plant[52]	Foster Wheeler, PRAXAIR	50 MW CFB	Pianificato, avviamento 2013
UK	Doosan Babcock[53]	Doosan Babcock, Air Products	40 MW PC boiler	Pianificato, avviamento nel 2009
Hammond, Indiana, USA	Jupiter Oxygen[54]	Jupiter Oxygen, Maxon Corp	15 MW test facility	--

5 Panoramica dei progetti dimostrativi sull'ossi-combustione

In tabella 6 è riportata la lista dei progetti dimostrativi di ossi-combustione realizzati o pianificati nel mondo.

Attualmente, solo il progetto di Vattenfall e quello di B&W risultano completati. Il progetto di Enel è l'unico italiano della lista e l'unico basato sull'ossi-combustione pressurizzata, mentre tutti gli altri sono atmosferici. Nel progetto guidato da Enel, è stata completata la progettazione esecutiva della sezione termica, che comprende il reattore pressurizzato, il generatore di vapore a recupero e le linee di ricircolo fumi.

6 Conclusioni

L'ossi-combustione è un regime di combustione in cui un combustibile, solido, liquido o gassoso, è bruciato in un atmosfera ricchissima di ossigeno, ottenuta alimentando ossigeno pressoché puro come comburente.

L'ossi-combustione è già applicata nell'industria siderurgica e del vetro, dove numerose applicazioni richiedono temperature adiabatiche di combustione più alte (cfr. II.1.1). Più recentemente, è cresciuto l'interesse dell'industria termoelettrica verso

tecnologie che prevedono regimi ossi-combustivi, come conseguenza della possibile applicazione di tecnologie di ossi-combustione alla cattura e sequestro dell'anidride carbonica (cfr. I.5). Tuttavia, l'applicazione di regimi di ossi-combustione alla produzione termoelettrica non è immediato, in quanto: (1) le tecnologie di ossi-combustione disponibili operano, tipicamente, con aria arricchita in ossigeno e non con ossigeno puro; (2) le tecnologie di ossi-combustione disponibili sono state sviluppate su taglie inferiori rispetto a quelle che caratterizzano gli impianti termoelettrici (>1000 MW termici).

Bruciando il combustibile con ossigeno pressoché puro, la temperatura di combustione aumenta significativamente, in quanto viene a mancare l'azione svolta dall'azoto come diluente inerte dei prodotti di combustione. Per controllare la temperatura si realizza un ricircolo dei gas di combustione nell'ambiente di reazione, replicando l'effetto dell'azoto atmosferico con l'anidride carbonica e l'acqua presenti come prodotti di combustione.

La maggiore presenza di molecole triatomiche nell'ambiente di reazione ne determina l'aumento dell'emissività, con una conseguente riduzione dello spessore ottico della miscela gassosa dove si realizzano le reazioni. Le caratteristiche di scambio termico all'interno di fornaci dove si sviluppano regimi di ossi-combustione cambiano conseguentemente. Lo studio condotto da Anderson[5] (2006) ha evidenziato, in regimi di ossi-combustione (a pressione atmosferica), un aumento del 30% nell'emissività dei gas di reazione. L'aumento della pressione totale dell'ambiente di combustione determina un ulteriore aumento dell'emissività (figura 16), con la stessa dipendenza che si avrebbe aumentando il cammino ottico medio (figura 15). L'aumento dell'emissività favorisce lo stabilirsi di campi termici uniformi nell'ambiente di combustione.

L'analisi di letteratura condotta ha anche evidenziato che, in regimi di ossi-combustione atmosferica non vi sono differenze sostanziali nelle caratteristiche di devolatilizzazione e ignizione sperimentate, pur essendo ancora molto limitati i dati di letteratura disponibili. In ragione della configurazione d'ignizione, si può assistere anche ad una riduzione dei tempi di devolatilizzazione e d'ignizione. La pressurizzazione del processo, invece, riduce la velocità di devolatilizzazione, in quanto riduce la differenza di pressione che consente agli idrocarburi volatili del

carbone di fuoriuscire dalla particella. In regimi di combustione pressurizzata del carbone si assiste anche alla diminuzione della cinetica globale di reazione, come conseguenza dalla riduzione del coefficiente di trasporto di materia k_D. La diminuzione di k_D è dovuta alla parallela diminuzione della diffusività D dell'ossigeno con la pressione.

La riduzione della velocità laminare di propagazione della fiamma in regimi ossi-combustivi è stata osservata per la prima volta da Kiga *et al.*[11] (1995) e, successivamente, da Suda *et al.*[28] (2007). Gli autori attribuiscono la riduzione della velocità di fiamma alla diversa diffusività termica della miscela comburente.

Nel seguito della tesi l'attenzione sarà rivolta al processo di combustione Isotherm, che rientra nella classe dei processi di ossi-combustione in pressione ed è composto da: (1) un reattore a simmetria cilindrica internamente refrattariato e operante in pressione, (2) da un GVR e (3) da due linee per il ricircolo dei fumi in uscita dal GVR. Il processo è illustrato in figura 37 di questo Capitolo. I fumi ricircolati (figura 1) vengono in parte miscelati con i fumi in ingresso al GVR, per il controllo delle temperature, e in parte ricircolati al reattore, dove svolgono la funzione di controllo delle temperature di combustione. L'ambiente di combustione è caratterizzato da un profilo di temperatura piatto lungo la lunghezza assiale del combustore da alta densità, emissività e capacità termica del gas nel quale si realizza la combustione. Queste caratteristiche consentono di ottenere un'alta efficienza di rimozione delle ceneri, permettendo di bruciare carboni di basso rango, usualmente non consentiti in caldaie convenzionali.

7 Nomenclatura

Grandezze	Significato	Unità di misura
A_S	area superficiale della particella di char	m^2
c_P	calore specifico a P cost.	$kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$
d	diametro della particella di carbone	m
E	energia di attivazione della reazione	J
k_C	costante cinetica intrinseca	$g\ s^{-1}\ m^{-2}$
k_D	coefficiente di trasporto della materia	$g\ m^{-2}$
k_0	fattore pre-esponenziale	$g\ s^{-1}\ m^2\ K^{-1}$
h	coefficiente di scambio termico	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$
m_f	combustibile bruciato nell'unità di tempo	$kg\ s^{-1}$
P	pressione totale	bar
p	pressione parziale	bar
PA	Peso Atomico	
R	costante universale dei gas	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
r	raggio	m
S_L	velocità laminare di fiamma	m/s
T	temperatura	°C
t	tempo	s

Apici/Pedici	Significato
b	grandezza che si riferisce al bulk
g	grandezza che si riferisce al gas di combustione
p	grandezza che si riferisce alla singola particella di carbone
O2	grandezza che si riferisce alla frazione molare di O2
s	Grandezza che si riferisce alla superficie della particella di carbone
w	grandezza che si riferisce alla parete

Grandezze Adimensionali	Significato
Nu	Numero di Nusselt
Pr	Numero di Prandtl
Re	Numero di Reynolds
Sh	Numero di Sherwood

Simboli greci	Significato	Unità di misura
α	esponente di regressione funzione della temperatura (legge di diffusione)	
ρ	massa volumica	kg/m^3
ε	emissività	
φ	rapporto stechiometrico combustibile/miscela comburente	
θ	coordinata angolare	rad
σ	costante di Stefan–Boltzmann	$W\ m^{-2}\ K^{-4}$

8 Bibliografia

[1] **MOLBURG, J.; DOCTOR, R.; BROCKMEIER, N., (2001)**. *CO2 capture from PC boilers with O2-firing*, International Pittsburgh Coal Conference, Newcastle, Australia

[2] **WOYCENKO, D.; VAN DE KAMP, W.; ROBERTS, P., (1995)**. *Combustion of pulverized coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas*, JOU2-CT92-0093, IFRF Doc F98/Y/4

[3] **SANGRAS, R.; CHATEL-PELAGE, F.; PRANDA, P.; FARZAN, H.; VECCI, S.; LU, Y., ET AL., (2004)**. *Oxycombustion process in pulverized coal-fired boilers: a promising technology for CO2 capture*, The 29th international technical conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, Florida, 2004.

[4] **WALL T.F. (2008),** *Performance of PF Boilers Retrofitted with Oxy-Coal Combustion: Understandig Burnout, Coal Reactivity, Burner Operation and Furnace Heat Transfer*, IEAGHG International Oxy-Combustion Network, 5-6 March 2008, Yocohama, Japan

[5] **ANDERSSON K. (2006),** *Combustion Tests and Modeling of the Oxy-Fuel Process: An Overview of R&d Activities at Chalmers University*, 1st Young Researchers Forum on Developments in Oxy-Combustion Technology for Power Plants with CCS, 8 Decembre 2006, Hamburg, Germany

[6] **LUDWIG C.B., MALKMUS W., REARDON J.E., THOMSON J.A. (1973),** *Handbook of Infrared Radiation from Combustion Gases*, NASA

[7] **PASINI S., PINTUS N., CASTELLANO L., LATTANZI S. (1990),** *Modelling Optical Properties of Air-CO2-H2O-Soot Mixtures for Engineerng Calculations*, in Heat Transfer in Radiating and Combusting Systems, M.G. Carvalho, F. Lockwood, J. Taine (Eds.), Springer Verlag, Berlin, 1990

[8] **MOLINA A., SHADDIX C. R., (2007),** *Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion*. Proceedings of the Combustion Institute 2007, 31, (2), 1905-1912

[9] **KIMURA N., OMATA K., KIGA T., TAKANO S., SHIKISIMA S., (1995)** *The characteristics of pulverized coal combustion in O2/CO2 mixtures for CO2 recovery*, Energy Conversion and Management 1995, 36, (6-9), 805-808

[10] **TAN Y., CROISET E., DOUGLAS M. A., THAMBIMUTHU K. V., (2006).** *Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas*, Fuel 2006, 85, (4), 507-512

[11] **KIGA T., TAKANO S., KIMURA N., OMATA K., OKAWA M., MORI T., KATO M., (1997).** *Characteristics of pulverized-coal combustion in the system of oxygen/recycled flue gas combustion*, Energy Conversion and Management 1997, 38, (Supplement 1), S129-S134

[12] **MURPHY J. J., SHADDIX C. R., (2006).** *Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments***,** Combustion and Flame 2006, 144, (4), 710-729

[13] **SHARMA R. K., WOOTEN J. B., BALIGA V. L., LIN X., CHAN G. W., HAJALIGOL M. R., (2004).** Characterization of chars from pyrolysis of lignin, Fuel 83 (2004) 1469–1482

[14] **LORENZ H., CARREAB E., TAMURAC M., HAASC J., (2000).** *The role of char surface structure development in pulverized fuel* combustion, Fuel 79 (2000) 1161–1172

[15] **HAAS J., TAMURA M., WEBER R., (2001).** *Characterization of coal blends for pulverised fuel combustion*, Fuel 80 (2001), 1317-1323

[16] **MONSON C. R., GEOFFREY J.G., ANGUS U.B., SMOOT L.D. (1995).** *Char Oxydation at Elevated Pressures*, Combustion and Flame 100 (1995), 669-683

[17] **MACNEIL S., BASU P., (1995).** *Effect of Pressure on Char Combustion in a Pressurised Circulating Fluidized Bed Boiler*, Fuel, Vol. 77, No. 4, pp. 269-275

[18] **CAI H.Y., GUELL A.J., CHATZAKIS I.N., LIM J.Y., DUGWELL D.R., KANDIYIOTI R. (1996).** *Combustion Reactivity and Morphological Change in Coal Chars: Effect of Pyrolysis, Temperature, Heating Rate and Pressure*, Fuel, Vol. 75, No. 1, pp. 15-24

[19] **R.H. ESSENHIGH, (1991).** Energy Fuels 5 (1991) 41–46

[20] **R.H. ESSENHIGH, A.M. MESCHER, (1996).** Proc. Combust. Inst. 26 (1996) 3085–3094

[21] **CAMPBELL P.A., MITCHELL R.E., LIQIANG M., (2002).** *Characterization of Coal Char and Biomass Char Reactivites to Oxygen*, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 29, pp. 519-526

[22] **KOK M.V., OKANDAN E., (1995).** *Kinetic analysis of in situ combustion processes with thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis and reaction tube experiments*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 31 (1995) 63-73

[23] **OTERO M., GOMEZ X., GARCIA A.I., MORAN A. (2008).** *Non-isothermal Thermogravimetric Analysis of the Combustion of two Different Carbonaceous Materials*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 93, 2, 619-626

[24] **NELSON M.I., BRINDLEY J. (1994).** *Modelling char formation in isothermal and non-isothermal thermogravimetric experiments*, Thermochimica Acta, 258 (1995) 175-188

[25] **VARHEGYI G., SZABO P., JAKAB E., TILL F., RICHARD J.R., (1996).** *Mathematical Modeling of Char Reactivity in Ar-O2 and CO2-O2 Mixtures*. Energy Fuels 1996, 10, (6), 1208-1214

[26] **VARHEGYI G., TILL F., (1999).** *Comparison of Temperature-Programmed Char Combustion in CO2-O2 and Ar-O2 Mixtures at Elevated Pressure*. Energy Fuels 1999, 13, (2), 539-540

[27] **MONSON C.R., GERMANE G.J., BLACKMAN A.U., SMOOT L.D., (1995).** Combustion and Flame, 100, 669-683

[28] **SUDA T., MASUKO K., SATO J. I., YAMAMOTO A., OKAZAKI K., (2007).** *Effect of carbon dioxide on flame propagation of pulverized coal clouds in CO2/O2 combustion*, Fuel 2007, 86, (12-13), 2008-2015

[29] **BEER, J., (1985).** *Clean combustion of coal, research and applications, An overview of recent development in the USA*. In Institute of Energy: 51st Melchett lecture, Cafe Royal, London, 1985

[30] **SOJKA P.E., LEFEBVRE A.H., (1990).** *A novel method of atomizing coal-water slurry fuels*, Final report for Grant No. DE-FG22-87PC79931 US DOE. May, 1990; pp 1-116

[31] **MILLERS S.F., SCHOBERT H.H., (1990).** *Effect of Fuel Particle and Droplet Size on Particle Size Distribution of Char and Ash during Pilot-Scale Combustion of Pulverized Coal and Coal-Water Slurry Fuels*, Energy & Fuels 7, 520-5314

[32] **DUNN-RANKIN D., HOORNSTRA J., GRUELICH F.A., HOLVE D.J., (1987)** *Combustion of Coal-water Slurries–Evolution of Particle Size Distribution for Coals of Different Rank*, Fuel, 1987, Vol, 66, August

[33] **SHAMPINE R., COHEN R., BAYAZITOGLU Y., ANDERSON C., (1992).** *Effect of Agglomeration on Pulverize-Coal Combustion*, Combustion & Flame, 101, 185-191

[34] **CHAUDHURY P., (1992).** *Slurry Fuels*, Prog. Energy Combust. Sci. 1992, Vol 18, pp. 409-427

[35] **WALSH P.M., ZHANG M., FARMAYAN W.F., BEER J.M., (1985).** *Ignition and combustion of coal-water slurry in a confined turbulent diffusion flame*, Symposium (International) on Combustion 1985, 20, (1), 1401-1407

[36] **BABCOCK & WILCOX, (1975).** *Steam, its generation and use*, 38th Edition

[37] **BOATENG A.A., (2008).** *Rotary kilns: transport phenomena and transport processes*. Elsevier/Butterworth-Heinemann: Amsterdam ; Boston, 2008

[38] **ZAUDERER B., FLEMING E., SWIFT W.M.**, *SOx-NOx Control in a Staged Cyclone Coal Combustor with Limestone Injection*

[39] **HEALY CLEAN COAL TEAM** - *Healy Coal Firing at TRW Cleveland Test Facility/Final Report*, August 1991

[40] **WANG X.H., ZHAO D.Q., HE L.B., JIANG L.Q., HE Q., CHEN Y., (2007).** *Modeling of a coal-fired slagging combustor: Development of a slag submodel*, Combustion and Flame 2007, 149, (3), 249-260

[41] **TSUJI H., GUPTA A.K., (2003).** *High temperature air combustion: from energy conservation to pollution reduction*, CRC Press, 2003

[42] **CAVALIERE A., JOANNON M., (2004).** *Mild combustion*, Progress in Energy and Combustion Science, 30 (2004) 329-366

[43] **GUPTA A.K., (2006)** *Development in high temperature air combustion (Flameless oxidation) and fuel reforming*, In 44th AIAA aerospace sciences meeting and exhibit, Reno, Nevada, 2006

[44] **SUDA T., TAKAFUJI M., HIRATA T., YOSHINO M., SATO J., (2002)** *A study of combustion behaviour of pulverized coal in high-temperature air*, Proceedings of the Combustion Institute 2002, 29, (1), 503-509

[45] **WEBER R., SMART J.P., KAMP W.V., (2005).** *On the (MILD) combustion of gaseous, liquid, and solid fuels in high temperature preheated air*, Proceedings of the Combustion Institute 2005, 30, (2), 2623-2629

[46] **ZHANG H., YUE G., LU J., JIA Z., MAO J., FUJIMORI T., SUKO T., KIGA T., (2007).** *Development of high temperature air combustion technology in pulverized fossil fuel fired boilers*, Proceedings of the Combustion Institute 2007, 31, (2), 2779-2785

[47] **GAZZINO M., CUMBO D., SAPONARO A., (2007).** *Mild Coal Combustion Technology for Future Zero Emission Power Plant*, Italian Section of the Combustion Institute, XXX Meeting On Combustion, Ischia, Italy, 20–22 Giugno, 2007

[48] **BENELLI G., CUMBO D., GAZZINO M., MORGANI E., (2008),** *Pressurized Oxy-combustion of Coal with Flue Gas Recirculation: Pilot Scale Demonstration*, PowerGen Europe Conference and Exhibition, Milan, Italy, 3-5 June 2008

[49] **FARZAN H., (2008).** *Oxy-coal combustion pilot*, In 3rd IEAGHG international oxy-combustion network, Yokohama, Japan, 2008.

[50] **ANHEDEN M., (2008).** *Vatternfall's schwarze pumpe oxyfuel pilot- an update*, In 3rd IEAGHG international oxy-combustion network, Yokohama, Japan, 2008

[51] **SPERO, C., (2008).** *Callide oxyfuel project technical evaluation of oxy-combustion and CO2 cpature system*, In 3rd IEAGHG international oxy-combustion network, Yokohama, Japan, 2008

[52] **BONAQUIST D., (2008).** *Oxy-coal combustion demonstration project*. In 3rd IEAGHG international oxy-combustion network, Yokohama, Japan, 2008

[53] **CAMERON E., FITZGERALD F., (2008).** Demonstration of an oxyfuel combustion system project update. In 3rd IEAGHG international oxy-combustion network, Yokohama, Japan, 2008

[54] **PATRICK B., (2008).** *Jupiter oxygen corporation update*, In 3rd IEAGHG international oxy-combustion network, Yokohama, Japan, 2008

[55] **BAUKAL C.E. JR., (1998).** *Oxygen Enhanced Combustion*, 1st Ed., CRC press, Boca Raton, Florida, USA, 1998

CAPITOLO III

Integrazione dell'ossi-combustione in pressione con un ciclo Rankine: definizione e analisi del processo

Premessa

In questo capitolo è affrontata l'integrazione di processi di ossicombustione in pressione con cicli Rankine. Tale problematica è stata affrontata con riferimento ad un processo di combustione in particolare, denominato Isotherm e descritto nel par. II.4 (Capitolo precedente). Tale processo, ancora in fase di sviluppo, appare attraente in quanto consente di bruciare combustibili solidi a basso potere calorifico e ad alto contenuto di ceneri, allargando il ventaglio dei carboni compatibili con la produzione termoelettrica.

Sono identificate le opportunità di aumento d'efficienza associate alla disponibilità di fumi pressurizzati, compatibilmente con i vincoli propri della tecnologia di combustione. Su questa base, è definito il processo d'impianto, successivamente analizzato per stabilire l'efficienza di conversione energetica attesa.

In accordo all'attuale interesse rivolto verso opzioni tecnologiche in grado di ridurre le emissioni di CO_2, l'analisi è stata estesa anche ad impianti equipaggiati con tecnologie di cattura e sequestro della CO_2 (denominate tecnologie CCS; cfr. I.5), avendo prima introdotto le principali sezioni d'impianto necessarie a realizzare un processo di cattura della CO_2.

1 Temperature di rugiada nei fumi derivanti da regimi ossicombustivi

La pressurizzazione del processo di combustione che si realizza in processi ossi-combustivi pressurizzati (cfr. par. II.4) determina l'aumento di tutte le temperature di rugiada, incluse quelle relative alle specie acide. A questo incremento si aggiunge quello derivante dalla maggiore concentrazione nei fumi di tutte le specie, mancando l'azoto atmosferico che è invece presente in regimi di combustione con aria.

L'aumento delle temperature di rugiada acida offre notevoli opportunità di recuperare una quantità molto maggiore di calore latente dai fumi, a parità di sorgente termica fredda. Partendo da questa osservazione, nel seguito sarà definito un criterio d'integrazione di processi ossi-combustivi pressurizzati (cfr. par. II.4) con un ciclo Rankine. Per l'integrazione termica, si farà riferimento al processo di ossi-combustione denominato Isotherm e già descritto al par. II.4.

Poiché la variazione delle temperature di rugiada acida ha un impatto notevole in termini di processo, prima di procedere con la definizione del processo d'impianto, sono discusse nel seguito le ragioni che determinano l'aumento della temperatura di rugiada acida associata alla concentrazione di SO_3 nei fumi.

1.1 Formazione degli SO_3 in regimi di ossi-combustione

Negli impianti a carbone operanti a pressione atmosferica e alimentati ad aria, la temperatura di rugiada acida dei fumi non supera generalmente i 135°C e può scendere sotto questa soglia se il contenuto di zolfo nel carbone bruciato è inferiore all'1%wt.

La stessa soglia di temperatura non può essere applicata al processo Isotherm (descritto al par. II.4), in quanto le condizioni di processo (pressione, distribuzione delle temperature nel reattore e tempi di residenza) sono diverse rispetto a quelle degli impianti tradizionali alimentati a carbone.

In figura 38 sono riportate le curve di equilibrio dei composti dello zolfo presenti nei fumi. La reazione di ossidazione dell'SO_2 in SO_3 è cineticamente favorita solo sopra i 1200°C e, pertanto, le porzioni di curva sotto questa soglia diventano progressivamente meno rappresentative dei reali quantitativi di SO_3 nei fumi. In assenza di catalizzatori (come quelli presenti nelle polveri dei fumi o come quelli installati nei dispositivi di abbattimento catalitico degli NO_X), si può assumere che l'SO_3 si formi principalmente ad alta temperatura, nell'ambiente di combustione. A

queste temperature l'equilibrio termodinamico favorisce la formazione di SO_2 e, quindi, il rapporto di conversione molare in camera di combustione si mantiene generalmente molto basso. La presenza di catalizzatori nelle polveri[12] potrebbe favorire l'ulteriore formazione di SO_3, eventualmente in misura significativa nell'intervallo di temperatura compreso fra 570°C e 640°C. Tuttavia, la polverosità totale nei fumi è normalmente molto bassa nel processo Isotherm e quindi il contributo delle polveri nella formazione di SO_3 potrebbe essere secondario.

In termini generali, comunque, è ragionevole aspettarsi che entrambi i meccanismi di formazione dell'SO_3 (quello che si realizza ad alta temperatura e quello che si svolge in presenza di catalizzatori) siano presenti e concorrano a determinare il rapporto molare SO_2/SO_3 misurabile nei fumi.

I seguenti fattori sfavoriscono la formazione di SO_3:

- fenomeni di "re-burning" di SO_3 in camera di combustione;
- la bassa polverosità totale misurabile nei fumi dell'Isotherm;

Al contrario, i seguenti fattori favoriscono la formazione di SO_3:

- la pressione totale alla quale si realizza il processo di combustione[13];
- i lunghi tempi di residenza della combustione;
- la presenza di Fe_2O_3 nelle polveri;
- la presenza prevalente di polveri fini;
- l'alta pressione parziale di O_2 in camera di combustione;

È molto difficile stabilire se, fra i fattori elencanti sopra, prevalgano i primi o i secondi. Senz'altro bisogna aspettarsi formazione di SO_3 nel processo di combustione. Qualunque sia il rapporto di conversione dell' SO_2 in SO_3, le considerazioni appena esposte impongono di non applicare i consueti limiti sulla temperatura di rugiada acida e sottolineano la necessità di valutare nuovamente la temperatura di rugiada acida, con riferimento alle condizioni di processo che caratterizzano la tecnologia ISOTHERM.

[12] Nel caso dell'Isotherm il Fe_2O_3 nelle polveri presenti nei gas potrebbe agire da catalizzatore.
[13] La reazione di conversione di SO_2 in SO_3 è favorita da un aumento di pressione (vedi figura 38)

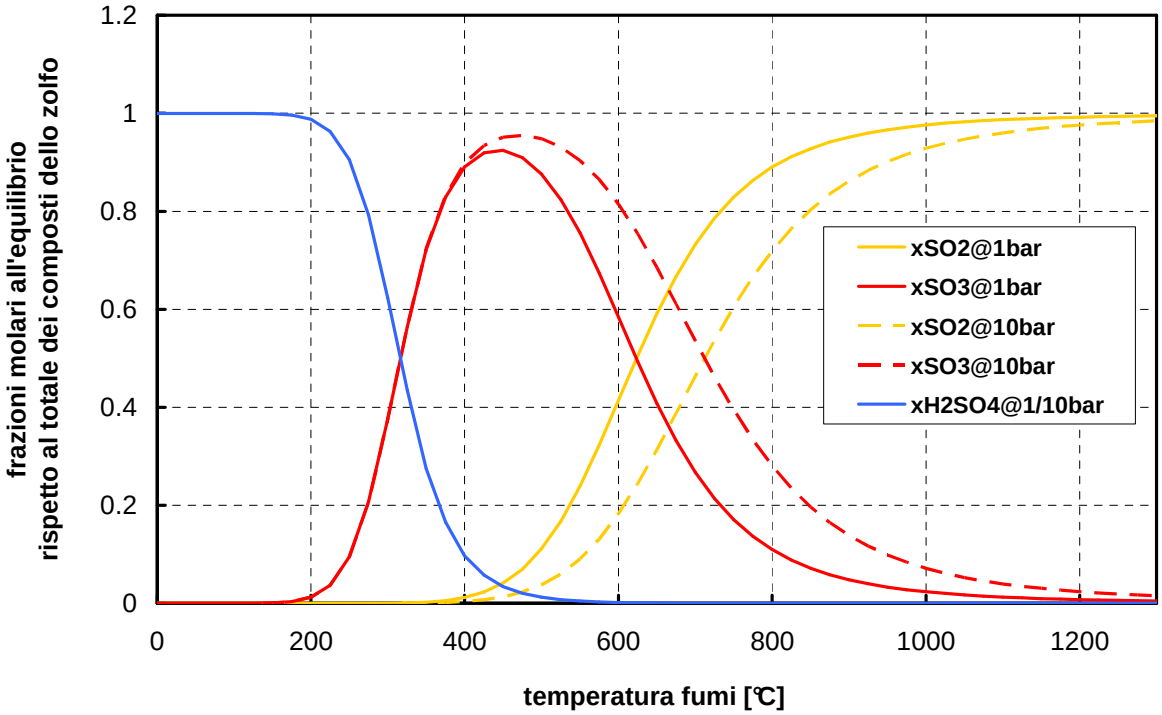


figura 38 – curve di equilibrio dei composti dello zolfo presenti nei fumi. Le curve sono valutate sia a 1 bar (tratto pieno), sia a 10 bar (curve tratteggiate). Si assume che l'acido solforico, una volta formato, sia rimosso dal sistema in fase liquida.

1.2 Condizioni di riferimento e stima del punto di rugiada acida

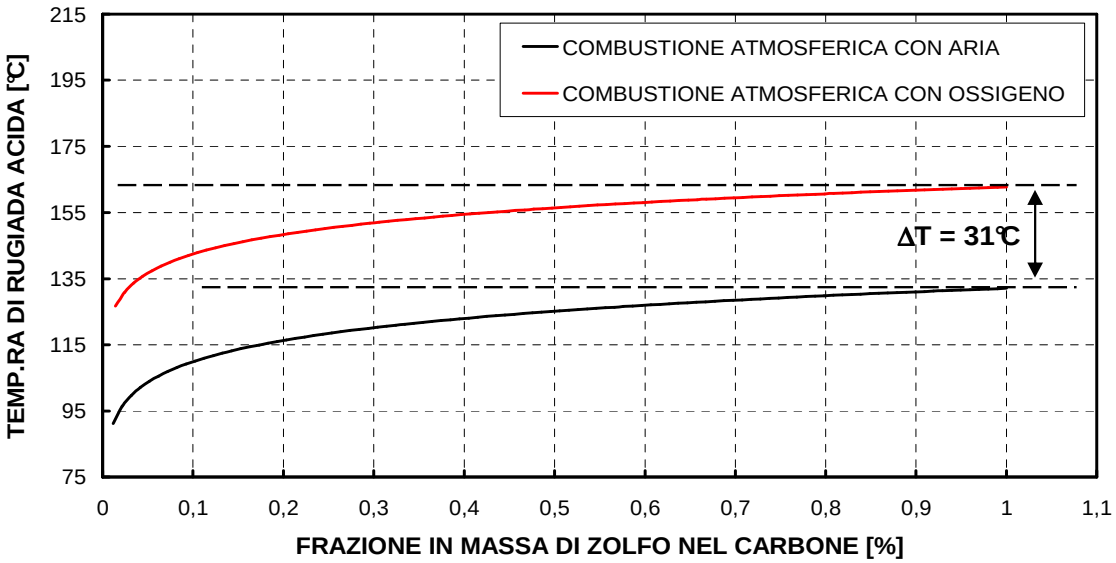
Le condizioni prese a riferimento per svolgere le valutazioni sono le seguenti:

- pressione dei fumi: 10 bar (assoluti);
- frazione molare di SO_2 nei fumi: è stata presa pari allo 0,24% (molare), corrispondente alla combustione di un carbone con l'1% in peso di zolfo;
- le frazioni molari delle altre specie presenti nei fumi sono quelle riportate nel documento PBBSO00104-03 (All.2), relative alla combustione del carbone di riferimento (cfr. ST Impianto, PBBSO01000, rev.05), alimentato come miscela acqua-carbone al 48% in peso d'acqua. Tali frazioni molari sono: O_2=1,22%, CO_2=40,78%, H_2O=52,52%, N_2=a complemento;
- rapporto di conversione dell'SO_2 in SO_3: è stato preso pari all'1% su base molare, corrispondente all'1,25% in peso.

Poiché il rapporto di conversione effettivo dell' SO_2 in SO_3 potrebbe essere diverso da quello assunto, è stata anche condotta un'analisi parametrica rispetto a questo parametro. Nelle condizioni di riferimento, la temperatura di rugiada è 237°C ([14]).

1.3 Stima dell'effetto della composizione dei fumi sulla temperatura di rugiada acida

Applicando i modelli NRTL (Chen *et. al.*, 1982[4]) e Pitzer-Debye-Huckel (Pitzer *et. al.*, 1986[14]) sono state calcolate le temperature di rugiada acida dei fumi derivanti da regimi di ossi-combustione. Tali temperature sono state confrontante con quelle tipiche di fumi derivanti da regimi di combustione in aria ed è stata condotta un'analisi parametrica per verificare la sensibilità della temperatura di rugiada acida ad una variazione di composizione o e della pressione totale dei fumi. In figura 39 è mostrato, rispetto alla temperatura di rugiada acida, l'effetto connesso con la differente composizione dei fumi in regimi di ossi-combustione (dovuta alla mancata diluizione dei fumi con azoto atmosferico). Le curve sono valutate entrambe a 1 bar. Per entrambi i regimi di combustione (curva rossa e curva nera), si evidenzia anche una marcata dipendenza rispetto al contenuto di zolfo nel carbone.



COMPOSIZIONE (FRAZIONI MOLARI %):				
COMBUSTIONE CON ARIA:	O_2 3%	H_2O 6%	CO_2 15%	N_2 a compl.
COMBUSTIONE CON OSSIGENO:	O_2 1.22%	H_2O 52.52%	CO_2 40.78%	N_2 a compl.

figura 39 – effetto sulla temperatura di rugiada acida dovuto alla differente composizione che caratterizza i fumi in regimi di ossi-combustione

[14] La stima è stata condotta applicando il modello elettrolitico NRTL per simulare le interazioni locali (ione-ione, ione-molecola, molecola-molecola) e il modello Pitzer-Debye-Huckel per le interazioni di lunga distanza.

1.4 Stima dell'effetto della pressione totale dei fumi sulla temperatura di rugiada acida

In figura 40 è riportata la dipendenza della temperatura di rugiada acida rispetto alla pressione totale nei fumi. Il calcolo è stato fatto variando solo la pressione totale e mantenendo costanti le altre quantità (frazione molare SO_2 e composizione dei fumi, rapporto di conversione dell' SO_2 in SO_3), secondo i valori di riferimento segnalati al paragrafo 1.1.

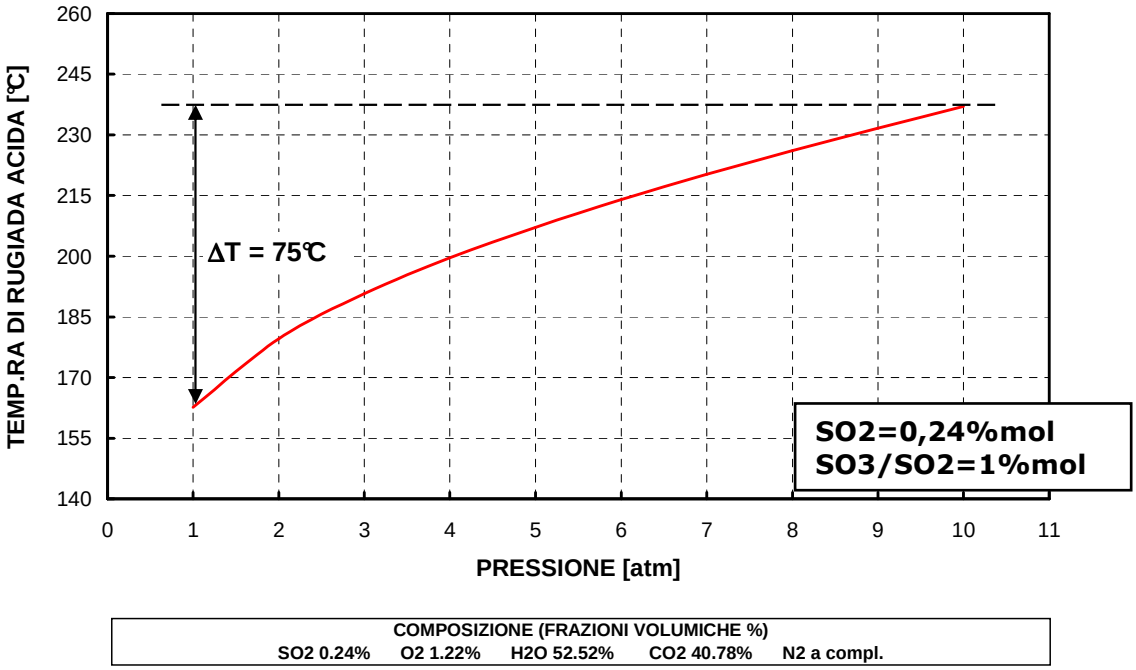


figura 40 – effetto sulla temperatura di rugiada acida dovuto all'aumento di pressione totale dei fumi

1.5 Sensibilità della temperatura di rugiada acida rispetto al rapporto di conversione SO_3/SO_2

In figura 41 è riportata la dipendenza della temperatura di rugiada acida rispetto al rapporto di conversione dell' SO_2 in SO_3. Il calcolo è stato fatto variando solo il rapporto di conversione e mantenendo costanti le altre quantità (frazione molare SO_2 e composizione dei fumi, pressione totale dei fumi), secondo i valori di riferimento segnalati al paragrafo 1.1.

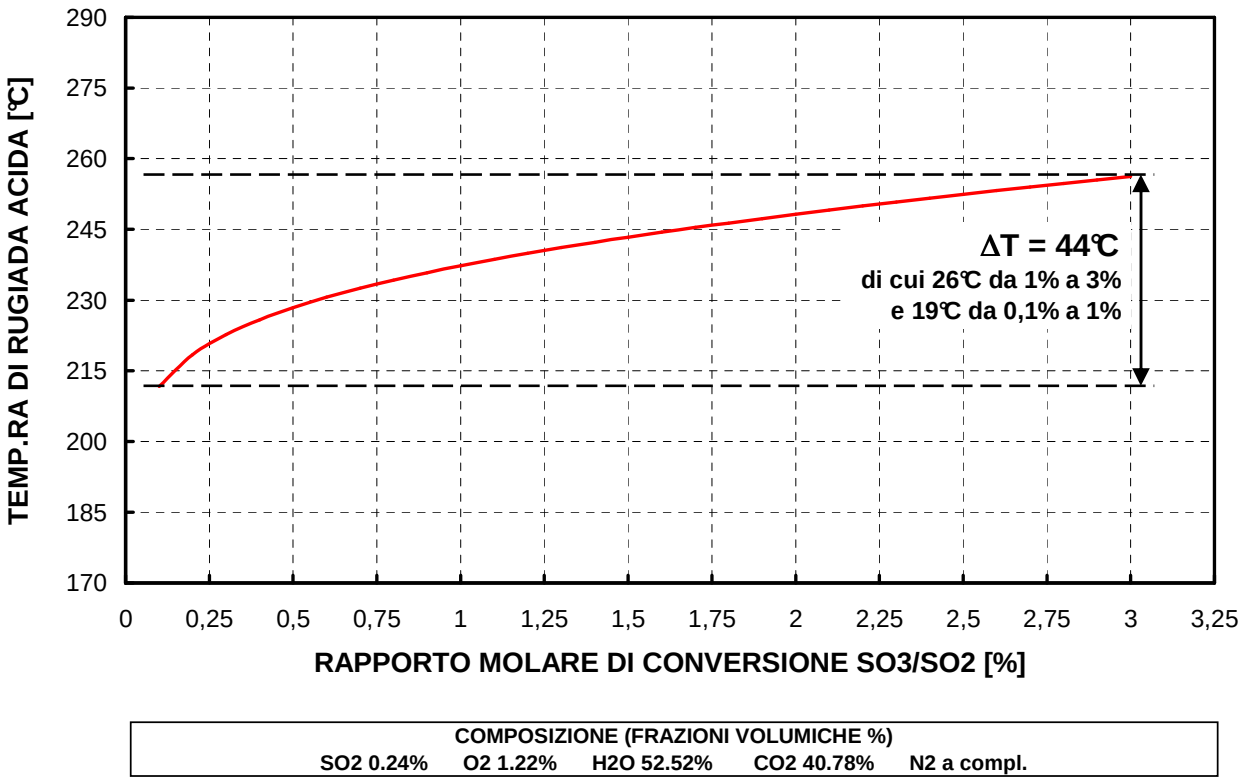


figura 41 – Sensibilità della temperatura di rugiada acida rispetto al rapporto di conversione SO_3/SO_2 (press totale: 10bar; SO_2 nei fumi: 0,24%mol)

2 Definizione del ciclo

Il ciclo selezionato per le successive analisi è stato costruito secondo un criterio di fattibilità tecnica. Gli obiettivi di un ciclo di questo tipo sono i seguenti:

- garantire un livello di affidabilità e disponibilità compatibile con l'applicazione commerciale del ciclo;
- conseguire la cattura della CO_2 limitando le penalità ad essa associate, anche attraverso l'applicazione di tecnologie non usuali negli impianti termoelettrici.

Le caratteristiche del ciclo Rankine selezionato sono riportate in tabella 7. Il fluido di lavoro viene mantenuto separato dai fumi in tutto il ciclo, realizzando lo scambio termico con scambiatori a superficie. Tale accortezza, evitando l'espansione diretta dei fumi di combustione, consente di proteggere le superfici della sezione di potenza da fenomeni di corrosione, erosione o sporcamento, che possono derivare dalla presenza di SO_2 e polveri nei fumi.

tabella 7 – Tabella riassuntiva del ciclo Rankine selezionato

Ciclo Rankine selezionato	
numero risurriscaldamenti	1
temperatura SH	605°C
pressione SH	250 bar
temperatura RH	610°C
pressione RH	54,3 bar
pressione al condensatore	0.043 bar
numero di scambiatori rigenerativi	3 (di cui 1 a miscela e due a superficie)
pressione al degasatore	9 bar

Il ciclo Rankine adottato, in accordo alla sua natura CCS, si distingue da quelli tradizionali. Le sue principali peculiarità sono di seguito elencate:

Recupero di calore sulla linea fumi: l'alto contenuto d'umidità nei fumi (45÷50%) rende significativo il calore recuperabile in uscita dalla caldaia. Su una scala di 100 MW termici, il calore recuperabile è dell'ordine dei 12 MW, di cui oltre il 60% è calore latente associato alla condensazione dell'umidità nei fumi. Il recupero di questo calore è realizzato da una sezione di scambio termico e condensazione. L'acqua di alimento costituisce il fluido di raffreddamento e l'entità del calore scambiato è sufficiente a sostituire tutti gli spillamenti di bassa pressione. Per tale ragione, questa sezione di scambio termico costituisce, da un punto di vista funzionale, una linea di condensazione per i fumi e uno scambiatore rigenerativo per l'acqua di alimento.

Pressione del degasatore: allo scopo di consentire il significativo recupero termico sulla linea fumi, è necessario aumentare la pressione al degasatore oltre il livello tipicamente applicato negli impianti termoelettrici a vapore. In ragione della capacità termica dell'acqua di alimento che attraversa la linea rigenerativa di bassa pressione e considerando l'entità del recupero termico dai fumi, la pressione al degasatore è stata fissata pari a 7,5 bar. Tale pressione consente un salto entalpico fra la sezione di mandata della pompa di estrazione e l'ingresso al degasatore di circa 500 kJ/kg.

Numero di scambiatori rigenerativi: si mantengono solo quelli di alta pressione. Il criterio è quello di tendere a ottenere salti entalpici uguali negli scambiatori. L'ultimo spillamento viene mantenuto ad alta temperatura, sfruttando la disponibilità di una

linea di espansione che parte da pressioni supercritiche. Introdurre uno spillamento a pressioni troppo alte avrebbe effetti negativi sul rendimento.

Pressioni negli scambiatori rigenerativi: il criterio è quello di ottenere salti entalpici uguali per ogni scambiatore rigenerativo. L'ultimo scambiatore viene mantenuto ad alta temperatura (oltre 230°C), sfruttando la disponibilità di una linea di espansione che parte da pressioni supercritiche e alte temperature (600°C). Uno spillamento a pressioni (e temperature) ancora più alte avrebbe risultati negativi sul rendimento, in quanto, rispetto all'effetto di migliore distribuzione delle sorgenti termiche, prevarrebbe quello di produzione entropica (effetto Clausius) dovuto al ricircolo di vapore che partecipa poco al processo di espansione.

Temperatura di uscita dalla caldaia convettiva: ci sono dei limiti imposti dalla temperatura di rugiada acida dei fumi. Nel caso in pressione (10 bar) e con carboni che contengono l'1% di zolfo, tale limite è fissato a circa 220°C. Conviene, poi, non scendere troppo con la temperatura in uscita dalla caldaia per ragioni di ordine economico[15].

3 Criterio d'integrazione del processo di combustione col ciclo termico

La tecnologia di combustione descritta al par. II.4 è stata integrata col ciclo Rankine definito al paragrafo precedente. In questo processo, il calore è prodotto nel combustore e trasferito al fluido di lavoro mediante un GVR USC, che lavora lato fumi alla stessa pressione del processo di combustione (10 bar). L'integrazione dell'ossi-combustione in pressione con un ciclo Rankine, è stata realizzata modificando il processo nel modo seguente:

- è stato inserito un condensatore acido (con tecnologia a contatto diretto) sulla linea fumi a valle del GVR, in modo da recuperare parte del calore sensibile e latente dai fumi;

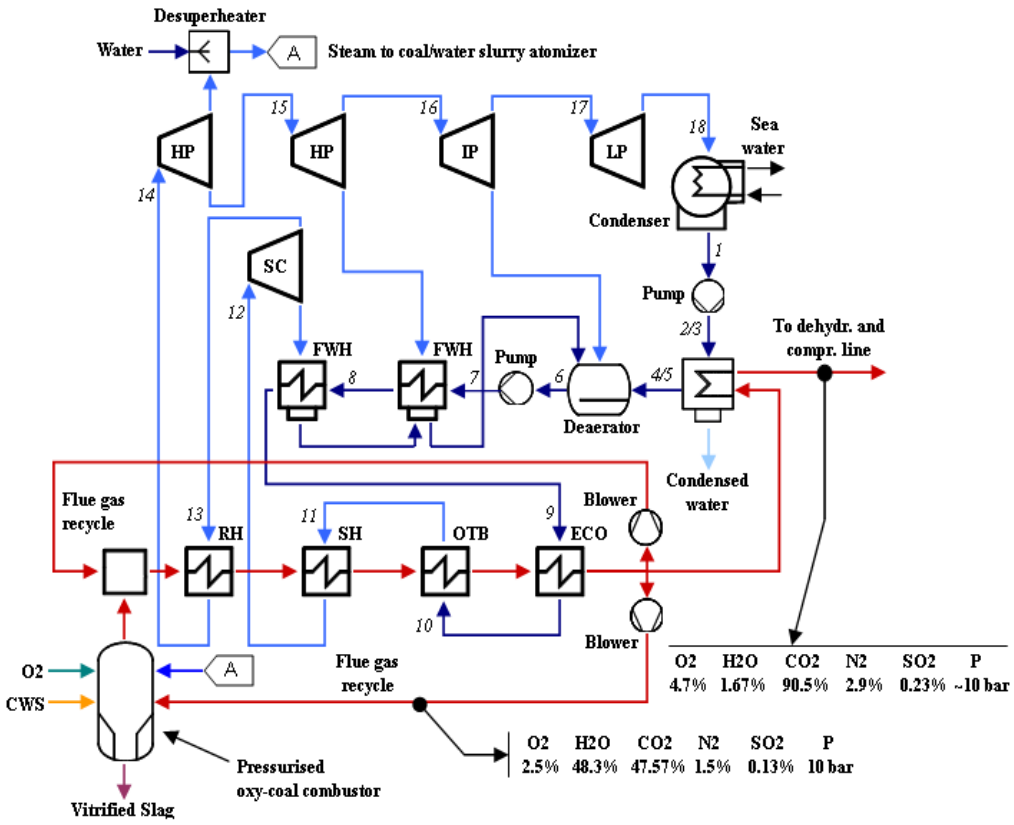
[15] Ridurre la temperatura di uscita dal banco economizzatore di 10°C comporta una riduzione significativa del minimo ΔT nello scambiatore e, stanti tutte le altre condizioni, un conseguente significativo aumento dell'efficienza di scambio termico, che salirebbe dall'86% al 92%. Le superfici di scambio termico aggiuntive per il banco aumenterebbero di circa 1300m^2 (52% in più). Inoltre, scendere con la temperatura in uscita dalla caldaia non è conveniente disponendo di uno scambiatore di recupero sulla linea fumi, che scambia con una sorgente a più bassa temperatura.

- l’acqua estratta dal condensatore è impiegata come sorgente termica fredda per recuperare il calore dai fumi;
- sono stati eliminati tutti gli spillamenti di bassa pressione e il calore recuperato dai fumi è rigenerato sulla linea di bassa pressione dell’acqua di alimento;
- la pressione al degasatore è stata aumentata fino a 9 bar, in modo da avere margine per rigenerare il calore recuperato dai fumi;
- il condensato di centrale è impiegato per raffreddare il reattore, recuperando e rigenerando anche le perdite termiche del sistema di combustione.

Queste modifiche conducono ad una configurazione di ciclo significativamente diversa da quelle Rankine convenzionali, dove, invece, gli spillamenti rigenerativi possono essere numerosi e sono presenti anche sulla linea di bassa pressione.

Il calore, sensibile e latente, dei fumi in uscita dal GVR è recuperato da un condensatore in pressione (operante a 10 bar lato fumi) e rigenerato nella linea di alimento di bassa pressione. Questa pratica è possibile, contrariamente a quanto avviene negli impianti atmosferici, in quanto il contenuto d’acqua dei prodotti dell’ossi-combustione è molto alto (>40%v/v) e la pressione dei fumi innalza le temperature di rugiada, favorendo un maggiore recupero di calore latente. A titolo di esempio, si segnala che a 10 bar di pressione totale dei fumi e con lo 0,4 di frazione molare d’acqua nei fumi, la temperatura di rugiada è pari a 143°C. Gli effetti dovuti alla presenza di specie acide nei fumi rendono il punto di condensazione dei fumi ancora più alto.

Questa pratica rigenerativa determina un guadagno netto di 3 punti percentuali di rendimento. Su una taglia di 320 MWe, la potenza termica recuperata fra le sezioni 2/3 e 4/5 in figura 42 è superiore al 13% della potenza termica introdotta col combustibile. La trasformazione fra i punti 1 e 4 del ciclo disegnato sul diagramma h-s rappresenta il riscaldamento dell’acqua di alimento compiuto sulla linea rigenerativa di bassa pressione, mentre il tratto 4-5 rappresenta il calore recuperato dalle perdite termiche dal combustore.



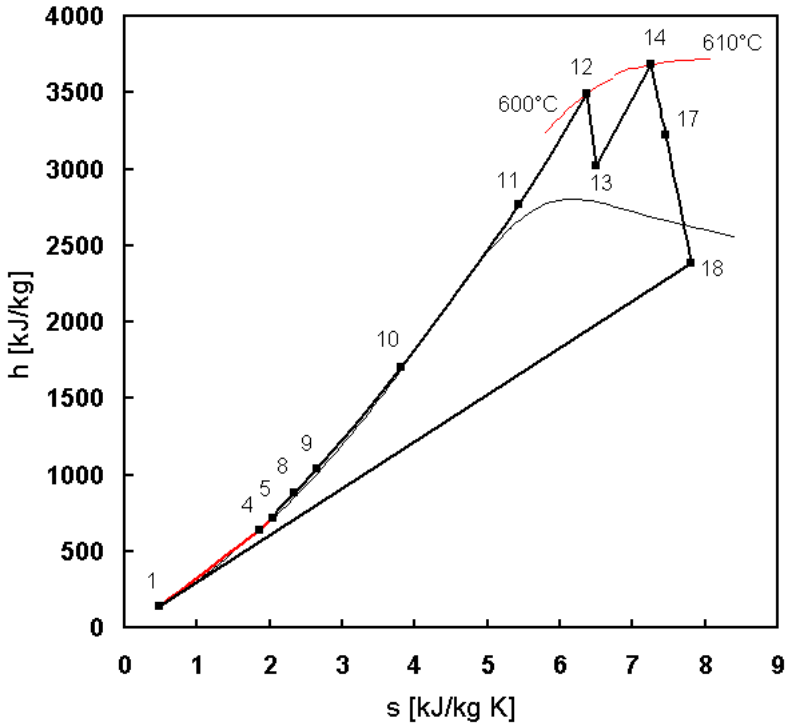


figura 42 – Schema di processo sviluppato per integrare la tecnologia di ossi-combustione in pressione con un ciclo Rankine (estratto e aggiornato da Gazzino *et al.*, 2008, [5])

4 Impianti di cattura della CO_2 basati sull'ossi-combustione

L'ossicombustione è una delle possibili tecnologie di cattura della CO_2. e consiste nel bruciare un combustibile utilizzando come comburente ossigeno ad elevato grado di purezza. L'impiego dell'ossigeno al posto dell'aria produce fumi con un'elevata frazione molare di anidride carbonica e un bassissimo contenuto d'inerti (azoto principalmente), risultando principalmente composti da anidride carbonica e acqua (quest'ultima in forma di vapore). L'assenza dell'azoto nel processo di combustione deve essere compensata con il ricircolo di una parte dei fumi, che svolgono la funzione di diluente dei gas di reazione e di moderatori della temperatura di combustione (cfr. CAPITOLO II).

Con il termine "cattura" si fa riferimento al processo di produzione di un flusso di anidride carbonica con livelli di purezza compatibili con il successivo trasporto verso il sito di stoccaggio. Lo stoccaggio, generalmente geologico, viene tipicamente denominato "sequestro". Il processo è complessivamente identificato con la sigla CCS (Carbon Capture and Sequestration).

Il processo di un impianto CCS basato sull'ossicombustione si distingue, rispetto ad un impianto tradizionale, per la presenza delle seguenti sezioni aggiuntive:

- ASU (Air Separation Unit). Impianto di produzione dell'ossigeno dall'aria
- CPU (Compression and Purification Unit). Impianto di compressione e purificazione della CO_2

ASU – "Air Separation Unit". L'ossigeno alimentato al sistema di combustione deve essere prodotto attraverso un processo di separazione dall'aria. Questo processo può essere realizzato attraverso numerose tecnologie: adsorbimento, membrane ceramiche e distillazione criogenica (tabella 8).

La tecnologia più consolidata per grandi capacità produttive è la tecnologia criogenica. La separazione criogenica dell'ossigeno dall'aria è una tecnologia matura e commerciale. La capacità produttiva tipica è di circa 3000 TPD ad unità, mentre sono in progettazione unità fino a 5000 TPD di ossigeno prodotto.

L'ossigeno viene separato dall'azoto per distillazione criogenica, realizzata in due colonne di distillazione separate, esercite a due livelli di pressione diversi.

tabella 8 – Sinottico delle principali tecnologie commerciali per la produzione d'ossigeno[1]

Tecnologia	Maturità tecnologica	Capacità produttiva [TPD]	Purezza
Adsorbimento	Commerciale	10÷150[16]	88÷94%
Distillazione criogenica	Commerciale	80÷3000	90%÷99,9%
Membrane a conduzione ionica	In sviluppo (scala Pilota)	-	99÷99,9%

Dopo un processo di filtrazione, deumidificazione e rimozione dell'anidride carbonica, l'aria viene raffreddata recuperando freddo dai gas in uscita dalla colonna e poi ulteriormente raffreddata fino alla temperatura del processo criogenico. Poi, l'aria viene inviata nelle colonne di distillazione.

Maggiore è la purezza desiderata dell'ossigeno, maggiore è il consumo energetico necessario a rimuovere l'argon dall'ossigeno già separato dall'aria, in quanto questi due gas hanno un punto di ebollizione simile. Una volta arrivati ad una purezza del 97,5% circa, i costi per aumentare la purezza crescono di molto. La purezza massima che l'ASU può raggiungere è il 99% per l'ossigeno gassoso e il 99,9% per l'ossigeno liquido. Il costo di produzione di un impianto criogenico è di circa 250 kWh per tonnellata di ossigeno separata.

CPU – "Compression and Purification Unit". La combustione con ossigeno al posto dell'aria ha il vantaggio di rendere disponibili, a valle del processo di combustione, fumi in larga parte costituiti da CO_2 (tipicamente in frazioni molari sul secco prossime o maggiori del 90%). Tuttavia, questo livello di concentrazione, così come la presenza di specie inerti e inquinanti, non è compatibile con il trasporto della CO_2 verso il sito di stoccaggio geologico ("sequestro") ed è necessario un processo di purificazione, nel quale sono rimosse le specie inquinanti e gli incondensabili.

In tabella 9 sono riportate le penalità energetiche associate alla purificazione della CO_2, qualora sia resa disponibile a monte del processo di purificazione col 93% di purezza e alla pressione di 10 bar.

[16] Impianti basati sulle tecnologie ad adsorbimento e progettati "ad hoc" possono superare la soglia delle 150 TPD. Rimangono tuttavia limiti economici connessi con la realizzazione o il trasporto di serbatoi di grande diametro e limiti tecnologici legati ad una distribuzione efficace del flusso nella camera di adsorbimento. La produzione d'ossigeno con purezze inferiori a quelle massime della tecnologia ad adsorbimento, consente di aumentare la capacità produttiva.

tabella 9 – Penalità energetiche associate alla purificazione della CO_2, resa disponibile al 93% di purezza e alla pressione di 10 bar

tecnologia	purezza della CO_2	contenuto di ossigeno	contenuto d'acqua	efficienza di cattura	penalità energetiche
Sola compressione	> 92%	1÷3%	0.5%	Prossima al 100%	52 kWh/t_{CO2}
compressione e purificazione (sola rimozione degli incondensabili)	> 96%	< 0.9%	< 450 mg/Nm^3	> 89%	113 kWh/t_{CO2} (1)
compressione e purificazione (rimozione degli incondensabili e degli inquinanti)	99.97%	10 ppmv	< 450 mg/Nm^3	> 87.4%	122 kWh/t_{CO2} (1)

(1) Dato modificato sulla base di quello riportato da Allam et al. (2005), relativo alla purificazione di un flusso di CO2 prodotto da processi di ossi-combustione atmosferici. Il dato in tabella è stato ottenuto sottraendo il lavoro di compressione da 1 bar a 10 bar (pressione del processo pressurizzato a cui la tabella fa riferimento). Questa estrapolazione è lecita in quanto il processo di purificazione inizia a pressioni superiori a 10 bar.

Il processo di purificazione della CO_2 consiste in tre operazioni fondamentali: deumidificazione, rimozione degli inquinati e rimozione dei gas incondensabili[17]. Il processo di deumidificazione si realizza, parzialmente, condensando il vapore presente con scambio a contatto diretto. Per economicità si utilizza una sorgente termica fredda a temperatura ambiente. Il lavaggio dei fumi che si realizza durante il processo di condensazione promuove l'abbattimento delle polveri e rimuove una quota significativa dei gas acidi e degli alogenuri. A valle di questo processo, per rimuovere ulteriormente il vapore acqueo fino a livelli compatibili con il trasporto (<500 ppm), s'impiegano setacci molecolari o sorbenti idrofili rigenerabili.

La rimozione dei gas incondensabili si realizza a pressioni superiori a quella critica della CO_2. Superata la pressione critica, la CO_2 liquida a temperatura ambiente è inviata in una camera pressurizzata, dove gli incondensabili si separano dalla fase liquida. Nella parte superiore del recipiente si raccolgono i gas incondensabili, mischiati alla CO_2 in fase vapore, che si trova in equilibrio con il suo liquido alla temperatura del recipiente. Questo miscuglio viene espulso attraverso uno spurgo. La frazione molare maggiore del flusso espulso è costituita da inerti, che vengono rimossi e inviati in atmosfera dopo essere stati riscaldati ed espansi per un recupero energetico.

[17] Si fa riferimento ai gas in condensabili nelle condizioni di trasporto della CO2 (110 bar, temperatura ambiente)

Poiché una parte della CO_2 viene trascinata insieme agli inerti, queste tecnologie impediscono di raggiungere il 100% di efficienza di cattura. Il flusso di CO_2 purificato è, infine, compresso fino alla pressione di trasporto, che dipende dalla lunghezza del gasdotto, ma che è tipicamente maggiore di 110 bar.

Alcuni autori (White 2007[17]) hanno proposto soluzioni di rimozione degli inquinanti integrate con il processo di purificazione della CO_2. La caratteristica unificante delle soluzioni integrate è che la rimozione degli inquinanti (prevalentemente SO_2) avviene in modo integrato col processo di rimozione degli inerti, eliminando il bisogno di apparecchiature dedicate per la rimozione degli inquinanti. Tali soluzioni si contrappongono a quelle basate su tecnologie più consolidate, nelle quali avviene prima la rimozione degli inquinanti e successivamente la rimozione degli inerti.

5 Simulazione di processo

5.1 Approccio adottato e quantità di riferimento

Per consentire le considerazioni sul processo e sulle tecnologie d'impianto, così come per costruire la base di informazioni necessaria alle future valutazioni di carattere economico, è stato costruito un modello d'impianto ed è stata condotta una simulazione di processo.

Le prestazioni di processo sono state valutate in accordo alle seguenti condizioni:

- le condizioni ambientali sono quelle fissate dall'International Organization for Standardization (ISO): 288 K, 1 atm, 60% di umidità relativa. Le simulazioni non fanno pertanto riferimento ad un sito specifico;
- le proprietà dell'acqua e del vapore impiegate nella simulazione fanno riferimento alle tabelle IAPWS-IF97 pubblicate dall'International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS);
- le proprietà dei gas impiegate sono basate sulla libreria NIST-JANAF "Thermochemical properties – gas tables";
- non sono considerate le perdite di carico nei condotti, mentre sono introdotte nella simulazione perdite di carico attraverso i componenti d'impianto;
- poiché esistono diverse opzioni tecnologiche possibili, i sistemi di compressione e purificazione della CO_2 non sono inclusi nella simulazione di

riferimento del processo. Le penalità energetiche associate a tali sistemi sono applicate e discusse in un paragrafo successivo dedicato, per ciascuna delle opzioni tecnologiche considerate;

- le caratteristiche determinanti le prestazioni dei componenti d'impianto (ad es. compressori, turbine, scambiatori, etc.) sono fissate in base al corrente livello tecnologico e in accordo alle usuali prassi di buona progettazione.

Allo scopo di rendere confrontabili i risultati delle analisi presentate con quelli pubblicati in letteratura o contenuti in altri studi, sono di seguito esplicitamente citate le quantità di processo o le proprietà applicate per ogni classe di componente d'impianto (tabella 11). Ove fossero scelti valori differenti da quelli riportati, verranno sempre opportunamente segnalati quelli adottati.

Tutte le grandezze sono sempre espresse nelle unità di misura del Sistema Internazionale (SI), ad eccezione delle portate, espresse per comodità in tonnellate orarie (t/h). Come riferimento, si assume nulla l'entalpia dell'acqua alla temperatura di 0°C e in condizioni di liquido saturo.

tabella 10 – Definizione delle alimentazioni

Ossigeno alimentato	
purezza	96%
pressione	> 10 bar
costo di produzione	0,275 kWh/kg
Carbone alimentato	
tipo di carbone	alto volatile, B bituminoso
temperatura di alimentazione	45°C
PCI	25460 kJ/kg
Umidità	7,4%
Ceneri	13,6%
Carbonio	54,4%
Idrogeno	3,6%
Azoto	1,6%
Cloro	0,014%
Zolfo	0,6%
Miscela acqua-carbone	
Frazione d'acqua	40% in massa
Vapore di atomizzazione	10% in massa

tabella 11 – Prestazioni di riferimento per le simulazioni dei componenti d'impianto

Componenti	Assunzioni sulle prestazioni dei componenti
Scambiatori di calore	L'efficienza di scambio termico in scambiatori di calore gas-gas è stata limitata a valori non superiori all'85%, mentre è stata fissata nell'intervallo 87÷92% nel caso di scambiatori che presentano un liquido su almeno uno dei due lati di scambio termico. Le perdite di carico sono pari all'1% per scambiatori convenzionali e al 3% per scambiatori di calore di interrefrigerazione. Le perdite di carico lato acqua negli scambiatori rigenerativi a superficie è pari al 2%. Le percentuali sono relative al valore di pressione statica in ingresso. Le perdite termiche sulle apparecchiature di scambio termico sono: dello 0.5% per i banchi di caldaia e dell'1% per tutti gli altri scambiatori d'impianto, dove le percentuali si riferiscono al calore scambiato con il fluido caldo.
Turbine a vapore	Sono state assunte le efficienze di stadio relative alle turbine a vapore del più moderno impianto di generazione a carbone del parco Enel.
Condensatore della sezione a vapore	La pressione di riferimento per il condensatore del vapore scaricato dalla turbina di bassa pressione è pari a 0,043 bar.
Combustore	Tecnologia di "slagging combustion" ad alta efficienza di rimozione delle polveri (99% di rimozione). Le perdite termiche (escluso il calore perso con le ceneri) sono pari all'1% della potenza termica introdotta con il combustibile. Le perdite di carico attraverso il combustore sono state assunte trascurabili rispetto a quelle attraverso le linee fumi.
Linee fumi	Le perdite di carico sono state calcolate in base alla formula di Darcy, utilizzando il fattore di attrito ricavabile dal diagramma di Moody [1]. Le perdite termiche sono state calcolate applicando le correlazioni empiriche di scambio termico della convezione naturale e forzata su tubazioni cilindriche [3].
Impianto di produzione dell'ossigeno	Il consumo di lavoro meccanico associato all'impianto di produzione dell'ossigeno è stato valutato in base ad un modello di processo di una ASU (Air Separation Unit) criogenica [6],[7]. Il dato ottenuto è stato confrontato con quelli tipicamente dichiarati dalle società produttrici di gas tecnici (valori riportati da Gazzino *et al.*, 2009; rif. [5]).
Trasmissioni meccaniche	Si assume un rendimento organico del 99%, ad eccezione dei compressori che equipaggiano la ASU, che hanno un rendimento organico pari al 97%.
Soffianti	Il rendimento isentropico è fissato pari all'70%. Il rendimento organico pari al 99%.

5.2 Prestazioni attese

Sono stati esaminate 4 configurazioni di processo. La prima, denominata caso base, non comprende il processo di cattura della CO_2 e si riferisce ad un impianto termoelettrico a carbone di ultima generazione. Le altre configurazioni si riferiscono ad ipotesi di processo che impiegano la combustione del carbone con ossigeno.

I quattro casi considerati sono:

- **CASO BASE**. Si riferisce ad un impianto a carbone di ultima generazione, basato su caldaie a "U rovescio" alimentate ad aria e integrate con un ciclo Rankine. Il ciclo a vapore selezionato è quello riportato in tabella 7. Le caratteristiche dei componenti d'impianto (ad es. compressori, turbine, scambiatori, etc.) sono fissate in accordo a quelle degli attuali impianti a carbone e in base al corrente livello tecnologico.
- **CASO OXY-C**. Si riferisce ad impianto di cattura della CO_2 basato su caldaie ad "U rovescio" operanti in regime di ossi-combustione del carbone. Il ciclo Rankine è il medesimo del caso precedente (tabella 7), mentre il percorso fumi è modificato in moda da prevedere un parziale ricircolo in caldaia, necessario a controllare le temperature di combustione. Il ricircolo fumi è completamente trattato (abbattimento NO_X, polveri, SO_2, deumidificazione).
- **CASO P-OXY**. Si riferisce al processo d'impianto rappresentato in figura 42. Tale processo integra la tecnologia di combustione ISOTHERM® (cfr. par. II.4) con il ciclo Rankine definito in tabella 7 secondo i criteri esposti al paragrafo III.4. Non è inserita la sezione di compressione e purificazione della CO_2 e non sono considerati i relativi consumi di potenza.
- **CASO P-OXY-C**. Si riferisce allo stesso processo precedente, al quale è aggiunta anche la sezione di cattura della CO_2 (CPU).

La taglia presa a riferimento per tutti i casi è 325 MW elettrici (potenza netta prodotta, immessa in rete). I risultati forniti dalla simulazione sono riportati in tabella 12, mentre lo schema di processo del Caso Base è illustrato in figura 42.

tabella 12 – Sinottico della simulazione di processo

	CASO BASE	CASO OXY-C	CASO P-OXY	CASO P-OXY-C
	Impianto a carbone convenzionale (senza cattura)	**Impianto ad ossi-combustione atmosferica (con cattura)**	**Impianto basato su ossi-combustione in pressione (senza cattura)**	**Impianto basato su ossi-combustione in pressione (con cattura)**
Comburente	aria	ossigeno	ossigeno	ossigeno
Pressione di combustione	atmosferica	atmosferica	10 bar	10 bar
Prestazione lorda				
Potenza termica (kW)	733551	993983	887696	926230
Potenza elettrica prodotta (kW)	357814	485863	434658	453526
Efficienza elettrica lorda (%)	48,78	48,88	48,96	48,96
Ausiliari d'impianto				
Air Separation Unit (kW)	-	77898	77125	80473
Compr. and Purif. Unit (kW)	-	42610.919	0	15520
Altri ausiliari d'impianto (kW)	32814	40354	32533	32533
TOTALE ausiliari (kW)	32814	160862	109657	128526
Prestazione netta				
Potenza elettrica netta (MW)	325	325	325	325
Heat rate (kJ/kWh)	8125	11010	9833	10260
Efficienza netta di convers. (%)	44,3	32,7	36,6	35,1

Il rendimento d'impianto della centrale a carbone di riferimento è 44,3%. Le penalità energetiche associate alla cattura della CO_2 (consumi della ASU e della CPU) dipendono principalmente dal grado di purezza della CO_2 da trattare e dal grado di purezza finale che si vuole conseguire. L'efficienza d'impianto, comprensiva delle penalità di cattura della CO_2, è superiore al 35% nel caso pressurizzato (CASO P-OXY-C) e al 32% nel caso atmosferico (CASO OXY-C).

Poiché la CO_2 prodotta da processi pressurizzati (CASO P-OXY-C) ha una purezza maggiore di quella attesa in processi atmosferici (CASO OXY-C), il processo di purificazione determina penalità inferiori e consente di raggiungere efficienze di cattura superiori (maggiori del 96%). Inoltre, la CO_2 prodotta da processi combustione pressurizzati è già parzialmente compressa e le penalità associate alla compressione della CO_2 sono significativamente inferiori rispetto a quelle del caso atmosferico (CASO OXY-C).

5.3 Costi energetici di cattura e di abbattimento della CO_2

Il costo energetico delle tecnologie CCS è rappresentato, nel caso dell'ossicombustione, dal consumo di lavoro associato agli ausiliari d'impianto necessari a realizzare il processo di cattura. Tale aumento è principalmente dovuto ai seguenti tre contributi:

- potenza assorbita dall'impianto di produzione dell'ossigeno
- potenza assorbita dall'impianto di compressione e purificazione della CO_2
- potenza assorbita dalle soffianti di ricircolo dei fumi in camera di combustione.

Il consumo di lavoro elettrico associato a questi tre contributi può essere riferito all'unità di CO_2 catturata o all'unità di CO_2 abbattuta. La CO_2 catturata è definita pari alla portata massica che viene inviata al sequestro geologico; la CO_2 abbattuta è definita dalla differenza fra la CO_2 emessa dall'impianto di cattura[18] e la CO_2 che sarebbe stata emessa in atmosfera da un impianto di riferimento (CASO BASE, cfr. tabella 12) e dotato della stessa potenza elettrica nominale dell'impianto di cattura.

Il costo energetico di abbattimento della CO_2 è più rappresentativo del costo di cattura della CO_2, in quanto tiene conto della perdita di efficienza associata alle apparecchiature CCS e, conseguentemente, della maggiore produzione di CO_2 per unità di elettricità prodotta.

In tabella 13 sono riassunte le quantità necessarie a calcolare i costi di cattura e abbattimento della CO_2.

Con riferimento alle quantità appena definite e alla simulazione di processo riportata in tabella 12 (CASO 1), si hanno i risultati riassunti in tabella 14 e rappresentati dal grafico di Figura 43.

[18] L'efficienza di cattura, definita come la frazione di CO2 catturata rispetto a quella prodotta, non è mai pienamente unitaria

tabella 13 – Prestazioni dei tre impianti considerati

Impianto di riferimento	
Efficienza	44,3%
Potenza elettrica lorda	734 MW
Potenza elettrica netta	325 MW
CO_2 emessa	207 t/h
CO_2 catturata	0 t/h
Impianto CCS atmosferico – CASO OXY-C di tabella 12	
Efficienza	32,7%
Potenza elettrica lorda	994 MW
Potenza elettrica netta	325 MW
Efficienza di cattura[19]	94%
CO_2 prodotta dal processo	280,3 t/h
CO_2 emessa	16,8 t/h
CO_2 catturata	263,5 t/h
CO_2 abbattuta[20]	190,1 t/h
Impianto CCS atmosferico – CASO P-OXY-C di tabella 12	
Efficienza	35,1%
Potenza elettrica lorda	926 MW
Potenza elettrica netta	325 MW
Efficienza di cattura	96%
CO_2 prodotta dal processo	261,2 t/h
CO_2 emessa	15,7 t/h
CO_2 catturata	245,6 t/h
CO_2 abbattuta	191,2 t/h

tabella 14 – Costo energetico di cattura e di abbattimento della CO_2

	CASO OXY-C (ossic. atmosf.)	**CASO P-OXY-C (ossic. in press.)**
Potenza assorbita dagli ausiliari CCS d'impianto (ASU + CPU + ausiliari convenzionali aggiuntivi)	128048 kW	95712 kW
CO_2 catturata	263,5 t/h	245,6 t/h
Costo di cattura della CO_2	**486 kWh/t**	**390 kWh/t**
CO_2 abbattuta ([21])	190,1 t/h	191,2 t/h
Costo di abbattimento della CO_2	**674 kWh/t**	**501 kWh/t**

[19] Nel caso della cattura con sola compressione (senza rimozione degli inerti), l'efficienza teorica di cattura è pari al 100%. Per tenere conto della realtà degli impianti, è stata assunta un'efficienza di cattura del 94%, allineata ai valori ottenuti dalle simulazioni di processo condotte[6].

[20] Valore calcolato in base alle prestazioni ambientali dell'impianto di riferimento (CASO BASE di tabella 12)

[21] Numericamente, il valore della CO_2 abbattuta si ottiene sottraendo dalla CO_2 emessa dall'impianto di riferimento, la CO_2 emessa dall'impianto CCS.

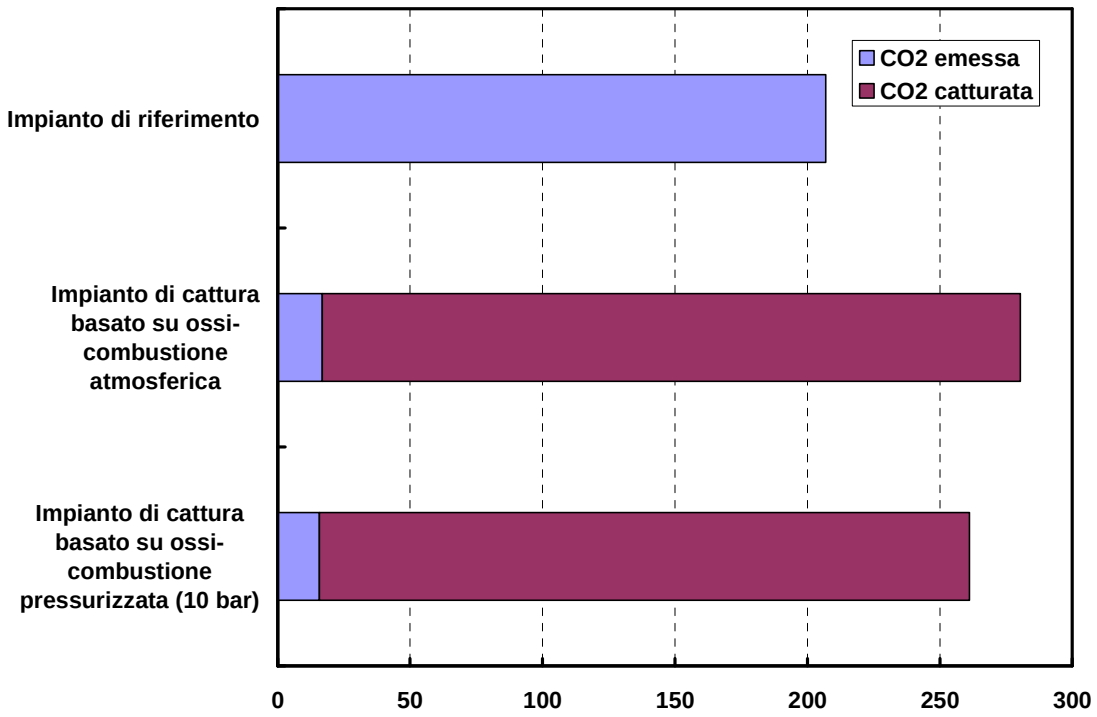


Figura 43 – Rappresentazione grafica delle quantità di CO_2 emessa e catturata relativa ad impianti dotati di 325 MW di potenza elettrica installata (cfr. tabella 12)

6 Conclusioni

L'analisi introduttiva sull'effetto della composizione e della pressione dei fumi sulle temperature di rugiada acida, ha evidenziato che il punto di rugiada acida s'innalza[22] oltre i 230°C nel caso di processi ossi-combutivi eserciti a 10 bar. È stato anche evidenziato che la pressurizzazione del processo da il contributo maggiore all'innalzamento delle temperature di rugiada.

Il processo Isotherm, sperimentato da Enel Ricerca, ITEA ed ENEA su scala 5MW termici e descritto al par. II.4, è stato preso in esame come processo ossi-combustivo pressurizzato da integrare con un ciclo Rankine. Nel processo Isotherm, dove la frazione d'acqua nei fumi può anche raggiungere il 50% molare, la temperatura di rugiada dell'acqua supera, nel caso di fumi a 10 bar, i 140°C.

L'innalzamento delle temperature di rugiada offre l'opportunità di recuperare efficacemente il calore latente dai fumi, adottando peraltro tecnologie consolidate come colonne di condensazione a contatto diretto. Partendo da quest'obiettivo, è stata

[22] Per carboni con l'1% in peso di zolfo

proposta una soluzione d'integrazione del processo termico Isotherm con un ciclo Rankine, modificando opportunamente la linea di rigenerazione di bassa pressione.

L'efficienza di conversione di una centrale a carbone di taglia 320 MW elettrici, basata sul processo Isotherm, è pari al 37%. L'efficienza ottenuta, prevalentemente penalizzata dal processo di produzione dell'ossigeno da alimentare come comburente, è inferiore a quella dei moderni impianti a carbone, che hanno oggi raggiunto il 45% di efficienza netta. Il vantaggio della tecnologia Isotherm deve, quindi, essere ricercato nella sua potenziale capacità di bruciare carboni di minor pregio e più economici, continuando a garantire prestazioni ambientali d'eccellenza, migliori o confrontabili con quelle degli impianti commerciali. Le potenzialità associate a questa possibilità sono state esplorate e quantificate (Gazzino *et al.*, 2008; Hong *et al.* 2009). L'analisi ha evidenziato che:

- l'uso di carbone bassofondente (temperatura di fusione in atmosfera riducente di circa 1250°C) è conveniente con prezzi d'acquisto del 3% inferiori a quelli di un carbone sudafricano, preso a riferimento;
- l'uso di carbone ad alto contenuto di ceneri (>30%) risulta conveniente per prezzi d'acquisto del 20% inferiori a quelli del carbone di riferimento.

Altro vantaggio dei processi di ossi-combustione in pressione è la loro compatibilità con le tecnologie di cattura dell'anidride carbonica. I fumi a valle della de-umidificazione sono prevalentemente costituiti da anidride carbonica e possono essere purificati dagli inerti e dall'ossigeno con penalità accettabili (-2 punti percentuali di rendimento). Nel caso di una centrale basata sul processo Isotherm ed equipaggiata con tecnologie di cattura della CO_2, il rendimento si riduce al 35,1%, valore superiore al 32,7% stimato per le tecnologie di ossi-combustione. Questo vantaggio diventa rilevante in uno scenario di diffusione delle tecnologie di cattura. Seguendo un principio di cautela e responsabilità ambientale, numerose Utility, in particolare in Europa, hanno avviato progetti di ricerca rivolti allo sviluppo delle tecnologie CCS, oggi non ancora mature sotto il profilo tecnologico, sulle scale d'interesse.

7 Nomenclatura

Acronimi	Significato
ASU	Air Separation Unit
CPU	Compressione and Purification Unit
ECO	economizzatore
GVR	generatore di vapore a recupero
IAPWS	Association for the Properties of Water and Steam
ISO	Organization for Standardization
NIST	National Institute of Standards and Technology
RH	risurriscaldatore
SH	surriscaldatore
TPD	Tons Per Day (tonnellate al giorno)
USC	Ultrasupercritico

8 Bibliografia

[1] **DOE/EPA (AA.VV.), (2007).** *Carbon Dioxide Emissions from the Generation of Electric Power in the United States*, Department of Energy – Environmental Protection Agency, June, 2007

[2] **ROSSI. N., (2003)**. *Manuale del Termotecnico*, Hoepli, sesta edizione

[3] **ÇENGEL Y. A., (2005)**. *Termodinamica e trasmissione del calore*, McGraw Hill, seconda edizione

[4] **CHEN C.C., BOSTON J.F., BRITT H.I., EVANS L.B.**, *Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems, Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems*, AIChE Journal, 1982, 23, 588-596

[5] **GAZZINO M., BENELLI G., (2008)**. *Pressurised Oxy-Coal Combustion Rankine-Cycle for Future Zero Emission Power Plants: Process Design and Energy Analysis*, Proceedings of ES2008 Energy Sustainability 2008, August 10-14, 2008, Jacksonville, Florida, USA

[6] **HONG J., CHAUDHRY G., BRISSON J.G., FIELD R., GAZZINO M., GHONIEM A., (2009a)**, *Analysis of Oxy-fuel Combustion Power Cycle Utilizing a Pressurized Coal Combustor*, Energy Journal, Elsevier, Vol.34, n.9, Sept. 2009

[7] **HONG J., FIELD R., BRISSON J.G., GAZZINO M., GHONIEM A., (2009b).** Performance of The Pressurized Oxy-Fuel Combustion Power Cycle with Increasing Operating Pressures, The 34th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, May 31 - June 4, Clearwater, Florida

[8] **BEÉR J.M., (2007).** *High Efficiency Electric Power Generation: the Environmental Role*, Progress in Energy and Combustion Science, 33, 107–134, 2007

[9] **BRATFOS H.A., BENTE H.L., TORBERGSEN L.E., SAUGERUD O.T., (2007).** *Challenges to the Pipeline Transportation of Dense CO2*, The Journal of Pipeline Engineering, Vol. 6, No. 3, 2007

[10] **COSHAM A., EIBER R., (2007).** *Fracture Control in Carbon Dioxide Pipelines*, The Journal of Pipeline Engineering, Vol. 6, No. 3, 2007

[11] **GALE J., DAVISON J., (2004).** *Transmission of CO2 — safety and economic considerations*, The Energy Journal, 29, 1319–1328, 2004

[12] **HENDRIKS C., BRANDSMA R., WILDENBORG T., LOKHORST A., GALE J., (2006).** *CO2 pipeline schemes and cost curves for the European sector*, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norway, 19-22 June, 2006

[13] **HERZOG, H., (1999).** *An Introduction to CO2 Separation and Capture Technologies*, MIT Energy Laboratory, Cambridge, 1999.

[14] **PITZER K.S., SIMONSON J.M.,** *Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems: Theory and Equations*, J. Phys. Chem., 1986, 90, 3005-3009

[15] **SEEVAM P.N., RACE J.M., DOWNIE M.J., (2007).** *Carbon dioxide pipelines for sequestration in the UK: an engineering gap analysis*, The Journal of Pipeline Engineering, Vol. 6, No. 3, 2007

[16] **SVENSSON R., ODENBERGER M., JOHNSSON F., STROMBERG L., (2004).** *Transportation systems for CO2 — application to carbon capture and storage*, Energy Conversion and Management 45,2343–2353, 2004

[17] **WHITE V., (2007).** *Purification of Oxyfuel Derived CO2 for Sequestration or EOR*, International Oxycombustion Research Network, 2nd Workshop, January 25-26, Windsor, CT, USA, 2007

[18] **WHITE V., ALLAM R., MILLER E., (2006).** *Purification of Oxyfuel-Derived CO2 for Sequestration or EOR*, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norway, 19-22 June, 2006

CAPITOLO IV

Modello dinamico e analisi numerica di un componente del processo proposto: il GVR

Premessa

Dopo aver definito e analizzato il processo di un impianto termoelettrico a carbone basato sull'ossi-combustione in pressione (cfr. CAPITOLO III), si rivolge l'attenzione al componente d'impianto che governa e limita la dinamica dell'intera sezione termica d'impianto: il Generatore di Vapore a Recupero (GVR). Si tratta di un GVR non convenzionale, progettato nell'ambito del progetto Combustione Innovativa di Enel per operare con l'ambiente di scambio lato fumi pressurizzato (>7 bar).

In questo capitolo è descritto il modello dinamico sviluppato e successivamente codificato in Fortran. È descritto il componente e il relativo sistema fisico oggetto del modello. Sono definite e discusse nel dettaglio le equazioni del modello (di governo, costitutive, ausiliarie) ed il relativo metodo di soluzione numerica.

In conclusione del capitolo, il modello è applicato per verificare la compatibilità del GVR con i requisiti della produzione termoelettrica.

1 Descrizione del GVR

L'apparecchiatura oggetto della simulazione dinamica è un GVR, con architettura in controcorrente e operante con fumi pressurizzati (fino a 10 bar) e derivanti da regimi di ossi-combustione del carbone. I fumi sono composti principalmente da anidride carbonica e acqua, essendo anche presenti altre specie in quantità minori, come SO_2, NO, NO_X, SO_3 e alogenuri.

Il vapore viene prodotto in condizioni supercritiche, alla pressione di 240 bar e alla temperatura di 600°C. I banchi economizzatori e surriscaldatori sono disposti in serie, perfettamente in controcorrente rispetto ai fumi, mentre sono presenti tre ri-surriscaldatori, disposti in modo alternato rispetto ai banchi surriscaldatori.

La peculiarità che distingue questa apparecchiatura dai GVR convenzionali è l'elevato valore dei coefficienti di scambio termico lato fumi, più alti di un ordine di grandezza. Tale aumento è dovuto sia alla rilevante concentrazione delle molecole triatomiche presenti nei fumi (composti quasi unicamente da CO_2 e H_2O), sia alla pressurizzazione del processo.

Le molecole triatomiche, contrariamente all'azoto, emettono nell'infrarosso e contribuiscono ad aumentare il contributo radiativo dello scambio termico, anche in percorsi di tipo convettivo. La composizione peculiare dei fumi e il funzionamento in condizioni pressurizzate, determina elevate pressioni parziali di CO_2 e H_2O e, come conseguenza, un aumento del contributo radiativo allo scambio termico nell'infrarosso.

La pressurizzazione dei fumi determina l'aumento dei coefficienti di scambio termico convettivo lato fumi. Le formulazioni empiriche che legano i parametri adimensionali coinvolti nei fenomeni di scambio termico assumono generalmente la formulazione seguente:

$$Nu = C \cdot \mathrm{Re}^m \cdot \mathrm{Pr}^n$$

dove *Nu*, *Re* e *Pr* sono rispettivamente i numeri di Nusselt, Reynolds e Prandtl, mentre *C*, *m* e *n* sono parametri empirici. Tale relazione stabilisce che, se la velocità dei fumi rimane costante, l'aumento del coefficiente di scambio termico dipende dall'aumento di pressione secondo una legge di potenza, dove l'esponente di tale legge è il parametro *m* del numero di Reynolds. Poiché tale parametro è tipicamente prossimo a 0,5, si può dire che i coefficienti di scambio termico convettivo aumentano secondo la

radice della pressione totale dei fumi. A questo aumento, che attiene al solo contributo convettivo, va aggiunto l'aumento dovuto al contributo radiativo.

Il grafico in figura 44 mostra i risultati in forma grafica, evidenziando che l'aumento del coefficiente di scambio termico lato fumi rende non più trascurabile l'effetto del coefficiente di scambio termico lato acqua nella determinazione del coefficiente di scambio termico globale. Si osserva anche il rilevante aumento del contributo radiativo, che aumenta di dieci volte pressurizzando il processo e quando i fumi sono prevalentemente composti da CO_2 e H_2O.

tabella 15 – Confronto fra i coefficienti di scambio termico nei seguenti casi: (1) fumi a pressione atmosferica derivanti da combustione del carbone con aria, (2) fumi a pressione atmosferica derivanti da combustione del carbone con ossigeno, (3) fumi a 10 bar derivanti da combustione del carbone con ossigeno

Scambio termico lato gas	**Unità di misura**	**aria 1 bar**	**oxy 1 bar**	**oxy 10 bar**
Pressione	bar	1	1	10
Temperatura d'ingresso	°C	780	780	780
Temperatura d'uscita	°C	496.3	548.5	561.5
Velocità d'ingresso	m/s	10	10	10
Diametro esterno del tubo	mm	38	38	38
Fattore di sporcamento	m^2 K/W	1.76E-4	1.76E-4	1.76E-4
Re	-	6566	7065	75889
Pr	-	0.7156	0.7296	0.7297
Nu	-	60.3	63.7	298.3
CST convettivo	W/(m^2 K)	97.8	117.9	554.4
CST radiativo	W/(m^2 K)	16.4	35.3	115.1
CST lato fumi	W/(m^2 K)	114.2	153.1	669.5
Scambio termico lato vapore		**valori comuni a tutti e tre i casi**		
Pressione	bar		250	
Temperatura d'ingresso	°C		465	
Temperatura d'uscita	°C		605	
Velocità	m/s		9	
Fattore di sporcamento	m^2 K/W		8.81E-05	
Re	-		520814	
Pr	-		1.07	
Nu	-		881	
CST lato vapore	W/(m^2 K)		3800	
Scambio termico globale		**air 1 bar**	**oxy 1 bar**	**oxy 10 bar**
Conduttività tubo	W/(m K)	19	19	19
CST globale	W/(m^2 K)	98	127	357

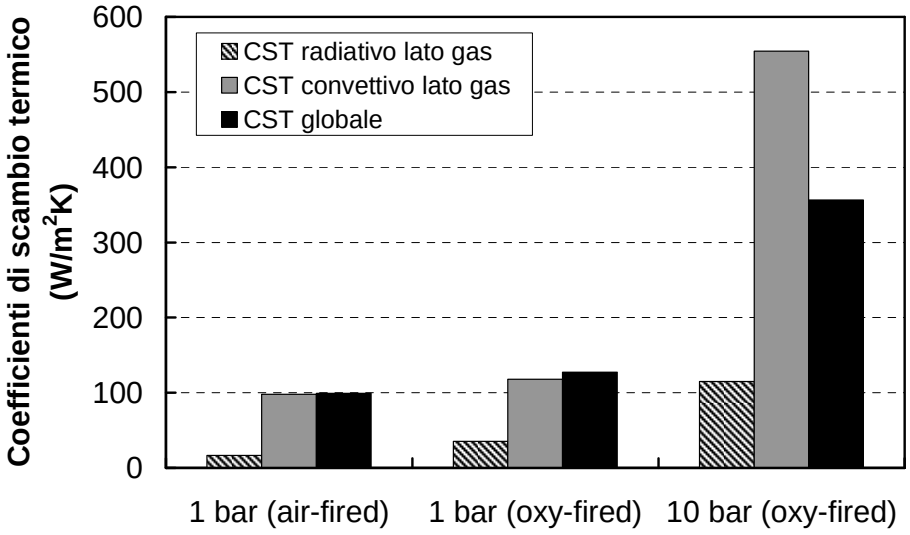


figura 44 – Confronto fra i coefficienti di scambio termico nei tre casi esaminati e con riferimento al banco SH considerato (cfr. tabella 5)

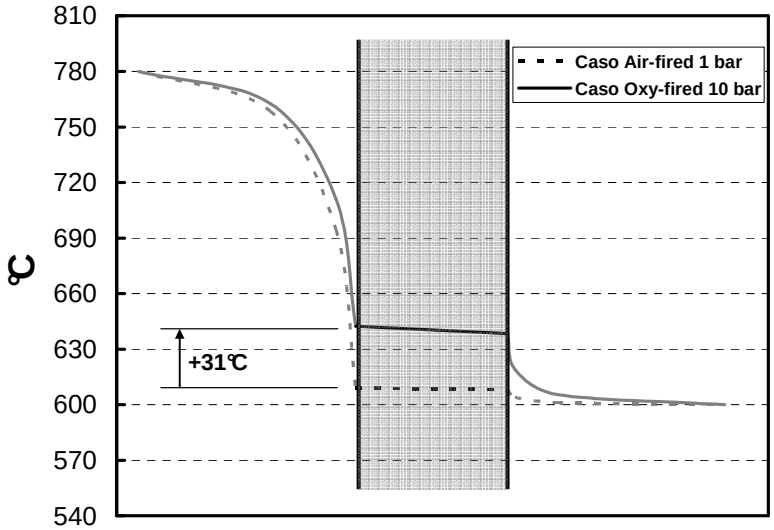


figura 45 – Profili di temperatura sulla parete tubiera del banco operante nelle condizioni descritte in tabella 15 (banco SH), stimati in condizioni stazionarie

tabella 16 – Valori dei profili di temperatura riportati in figura 45

	Profili termici	
	Air-fired (1 bar)	Oxy-fired (10 bar)
T bulk (lato fumi)	780	780
T media film (lato fumi)	694,5	711,2
T pelle esterna tubo	609,0	642,4
T pelle interna tubo	608,1	638,4
T media film (lato vap.)	604,1	619,2
T bulk (lato vap.)	600	600

La tabella 15 mostra il confronto fra le principali grandezze di scambio termico che si hanno nel componente in condizioni atmosferiche e pressurizzate lato fumi, con fumi derivanti sia da regimi di combustione con aria, sia da regimi di combustione con ossigeno. Si osserva un aumento dei coefficienti di scambio termico pari ad un fattore 4, quando la pressione dei fumi passa da 1 bar a 10 bar. L'aumento dei coefficienti è dovuto principalmente alla pressurizzazione del processo e, in misura minore, alla diversa composizione dei fumi.

2 Sviluppo del modello instazionario del GVR

È stato sviluppato un modello instazionario di scambio termico, in grado di simulare il comportamento dinamico di apparecchiature di scambio termico operanti in condizioni non convenzionali lato fumi. Il modello è stato codificato in Fortran 90 e applicato ad un Generatore di Vapore a Recupero ultrasupercritico (P vapore > 240 bar), operante con fumi in pressione (> 7 bar) derivati da un processo di ossi-combustione, che determina altissime concentrazioni di CO_2 e H_2O.

Le caratteristiche di scambio termico evidenziate al paragrafo precedente impongono di studiare con attenzione la dinamica del GVR considerato. Sia i profili di temperatura sui tubi, sia le tensioni termiche nei transitori saranno diverse rispetto a quelle attese in GVR atmosferici. In particolare, è lecito aspettarsi che l'aumento dei coefficienti di scambio termico determini un aumento della temperatura di pelle del tubo lato fumi, in misura maggiore di quanto non aumenti la temperatura di pelle interna. Tale circostanza allarga i profili termici e determina maggiori gradienti termici in direzione radiale, attraverso la parete del tubo.

Alla necessità di stimare i profili termici e le tensioni termiche sul tubo durante i transitori, si aggiunge l'esigenza di caratterizzare il comportamento dinamico dell'intero processo (figura 1). Guardando il processo in cui è inserito il GVR, si può facilmente vedere che vi sono tre sezioni che possono determinare la risposta dinamica del sistema: il reattore, il GVR e i condotti fumi. Questi ultimi non limitano la dinamica del sistema, in quanto rispondono su tempi molto veloci, legati ai ridotti volumi di gas circolato e alla dinamica della soffiante. Durante i transitori, il refrattario del reattore lavora a capacità termica costante, poiché viene mantenuta costante la temperatura media dei fumi grazie al grado di libertà aggiuntivo dato dal ricircolo fumi. Anche il reattore, quindi, non limita le dinamiche del sistema. Nei transitori,

dunque, il "collo di bottiglia" è il GVR, sebbene abbia dinamiche comunque veloci, date dal ridotto contenuto d'acqua e dagli elevanti coefficienti di scambio termico.

L'attività di ricerca e sviluppo del modello è stata strutturata nel seguente modo:

- **Analisi del sistema fisico**: analisi delle peculiarità fisiche di un GVR destinato a lavorare con fumi ad alta pressione e ad alta concentrazione di CO_2 e H_2O. Ricerca delle proprietà termofisiche dei fluidi d'interesse (CO_2, N_2, H_2O) nelle condizioni di lavoro previste, sia lato fumi, sia lato acqua. Ricerca delle proprietà termiche dei materiali metallici d'interesse. Fra le caratteristiche attese del mezzo riscaldante, si osserva che l'alta pressione, a parità di velocità, determina un proporzionale incremento della densità del gas e dei coefficienti di scambio termico convettivo. La presenza di molecole triatomiche determina contributi radiativi nettamente più alti rispetto a quelli che si hanno nel percorso convettivo di caldaie convenzionali.
- **Definizione delle ipotesi costitutive del modello**: definizione del campo di applicazione del modello e individuazione delle peculiarità modellistiche.
- **Scelta del metodo di soluzione numerica più adeguato**: individuazione delle peculiarità numeriche necessarie per la realizzazione del codice.
- **Codifica del modello (Fortran 90)**: costruzione di un modello dinamico di scambio termico.
- **Calibrazione e validazione del modello su un componente reale**: calibrazione del modello sulla base dei dati sperimentali raccolti su un impianto reale.
- **Applicazione al GVR USC**: applicazione del modello al GVR previsto per l'Impianto Pilota da 48 MWt, nelle condizioni di funzionamento in controllo a "pressione costante".

È stato sviluppato un modello di tipo "quasi-2D", ovvero:

- monodimensionale, a numero arbitrario di celle di calcolo, nella direzione assiale del GVR;
- monodimensionale, con quattro nodi, nella direzione radiale, in corrispondenza di ogni cella di calcolo;

- con accoppiamento delle fenomenologie lungo le due direzioni mediante la schiera dei nodi di calcolo sulla direzione assiale (schema “a pettine”).

Il modello tiene conto: I) della dipendenza di tutte le proprietà termofisiche dai valori locali della temperatura (fluidi e metalli); II) della pressione (fluidi); III) della specifica composizione dei fumi di una combustione in atmosfera di O_2, CO_2, H_2O e N_2, in pressione; IV) dei transitori sulle condizioni (portata, temperatura, pressione) lato fumi e dell’acqua dei tubi (portata, temperatura).

Le simulazioni forniranno la variazione temporale, in corrispondenza di ciascuna cella di calcolo, dei flussi termici, degli stress termici indotti, delle temperature di pelle “lato acqua” e “lato fumi” che si hanno sui tubi, della temperatura dei fumi (bulk temperature) e della temperatura dell’acqua nei tubi (bulk temperature). L’analisi nel tempo di queste quantità consentirà di caratterizzare la dinamica del componente e di determinare eventuali criticità tecnologiche.

Il modello dinamico consentirà di esplorare i seguenti punti:

- caratterizzare lo scambio termico in regimi di ossi-combustione pressurizzati, anche in condizioni non-stazionarie;
- studiare la dinamica del GVR e, conseguentemente, del processo rappresentato in figura 1, operante con fumi pressurizzati (10 bar);
- verificare l’idoneità dell’intero sistema a lavorare entro i vincoli di regolazione primaria e secondaria imposti dalla rete elettrica nazionale;
- tracciare i profili termici e stimare le tensioni termiche sui tubi durante i transitori;

2.1 Definizione del sistema fisico

Il sistema fisico oggetto del modello è costituito da: una parete metallica circolare, di spessore finito; da un flusso (da riscaldare) che scorre all’interno del tubo; da un flusso di prodotti di combustione che lambiscono esternamente il tubo. Lo schema complessivo è mostrato in figura 46.

Il sistema fisico è, quindi, costituito da un singolo tubo, percorso internamente da acqua o vapore ed, esternamente, dai gas di combustione. Lo scambio può avvenire sia in equicorrente, sia in controcorrente (figura 46), in funzione del verso dei fumi. I fumi

che lambiscono il tubo esternamente sono rappresentati paralleli all'asse di coordinata z, in accordo all'approssimazione 1D adottata per scrivere le equazioni del modello in forma discreta. La conduzione del calore attraverso la parete metallica è descritta, in approssimazione 1D, in direzione radiale, secondo la direzione individuata dall'asse di coordinata r, sebbene sia ammesso scambio termico assiale, per conduzione, alle estremità della sezione di tubo oggetto del modello. La parte metallica del tubo è divisa in due parti: "lato prodotti di combustione" e "lato acqua", a ciascuna delle quali è associato un valore di temperatura di pelle.

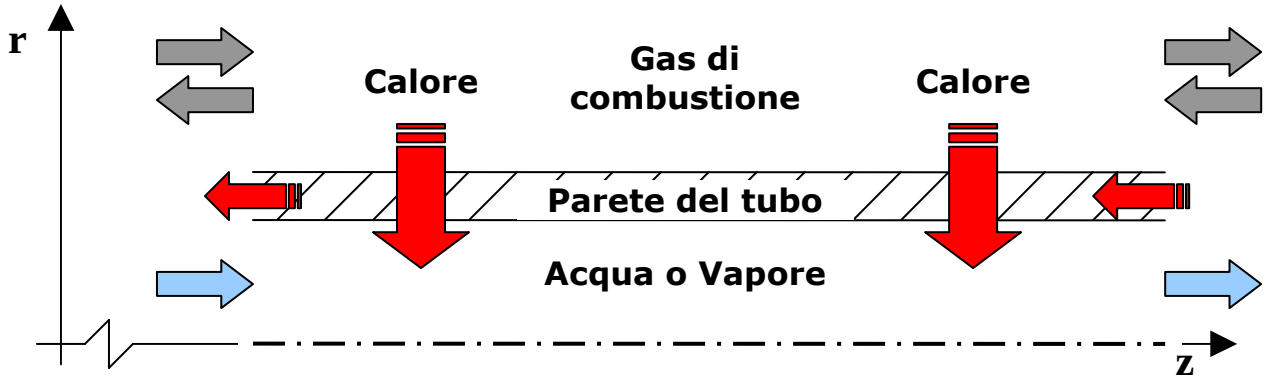


figura 46 – Schematizzazione del sistema fisico oggetto del modello dinamico

2.2 Ipotesi costitutive del modello

Il sistema fisico definito al paragrafo 2.1 e schematizzato in figura 5 è rappresentativo dello scambio termico che si ha nel sistema reale solo se sono rispettate le seguenti condizioni:

a) l'area della sezione effettiva di passaggio per i prodotti di combustione associata al singolo tubo è pari a quella che si ha nel sistema reale divisa per il numero di file di tubi;

b) i tubi di un banco hanno tutti la stessa geometria;

c) il flusso di massa del fluido da riscaldare è ugualmente ripartito tra tutti i tubi;

d) il flusso di massa dei prodotti di combustione è ugualmente ripartito tra tutti i tubi;

e) il numero di ranghi del fascio tubiero del sistema reale è sufficientemente elevato da poter approssimare lo scambio termico a quello che si realizza in uno schema controcorrente o equicorrente perfetti.

2.3 Equazioni del modello, condizioni iniziali e condizioni al contorno

Le equazioni di governo, applicate al modello fisico rappresentato in figura 5, sono espresse dalle seguenti equazioni:

(cons. della massa) $$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{A}\frac{\partial \dot{m}}{\partial z} \qquad \textbf{(IV.1)}$$

(cons. della quantità di moto) $$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot u) = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\rho \cdot u^2\right) - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \qquad \textbf{(IV.2)}$$

(cons. dell'energia; fluido caldo) $$\frac{\partial T_c}{\partial t} = \pm \frac{\dot{m}_c}{A_e \rho_c}\frac{\partial T_c}{\partial z} + \frac{\pi \cdot \alpha_c d_e}{A_e \rho_c c_{P,c}}\left(T_{p,c} - T_c\right) \qquad \textbf{(IV.3)}$$

(cons. dell'energia; sulla parete) $$\rho_p c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r k_p \frac{\partial T_p}{\partial r}\right) \qquad \textbf{(IV.4)}$$

(cons. dell'energia; fluido freddo) $$\frac{\partial T_f}{\partial t} = -\frac{\dot{m}_f}{A_i \rho_f}\frac{\partial T_f}{\partial z} + \frac{\pi \cdot d_i \alpha_f}{A_i \rho_f c_{P,f}}\left(T_{p,f} - T_f\right) \qquad \textbf{(IV.5)}$$

Le equazioni sono tutte monodimensionali. Le IV.1, IV.2, IV.3 e IV.5 sono scritte rispetto alla direzione assiale *z*, mentre la IV.4 è scritta rispetto alla direzione radiale *r*. Fissando l'attenzione sulle tre equazioni di conservazione dell'energia (cioè le IV.3, IV.4 e IV.5) si osserva che queste vanno risolte nelle quattro incognite: T_c temperatura del fluido caldo (bulk), $T_{p,c}$ temperatura di parete lato fluido caldo, $T_{p,f}$ temperatura di parte lato fluido freddo e T_f temperatura del fluido freddo (bulk).

L'equazione aggiuntiva che serve per chiudere il sistema sulle quattro incognite di temperatura si ottiene osservando che l'equazione IV.4 può essere integrata su due volumi di controllo: il primo compreso fra la parete cilindrica esterna del tubo e la superficie cilindrica coassiale alla precedente e passante per il raggio medio del tubo ($r_{EST} \leq r \leq r_{medio}$); il secondo volume di controllo, compreso fra la superficie cilindrica passante per il raggio medio del tubo e la parete cilindrica interna del tubo ($r_{medio} \leq r \leq r_{INT}$).

Applicando il teorema della media per gli integrali multipli:

$$\int_0^{2\pi} d\theta \int_{R_1}^{R_2} f(r)dr = A\bar{f} = \pi\left(R_2^2 - R_1^2\right)\bar{f} \qquad \textbf{(IV.6)}$$

e integrando la IV.4 rispetto alle variabili θ e r, su tutta la sezione circolare (0≤θ≤π) e sui due volumi di controllo appena definiti (cioè per $r_{EST} \le r \le r_{medio}$ e per $r_{medio} \le r \le r_{INT}$), si ottiene, lato fluido freddo:

$$\pi\left(r_{MEDIO}^2 - r_{INT}^2\right)\cdot\left(\rho_p c_p\right)\Big|_{r=r_{INT}} \cdot \frac{\partial T_{p,f}}{\partial t} = 2\pi\left(rk_p \frac{\partial T_p}{\partial r}\Big|_{r=r_{MEDIO}} - rk_p \frac{\partial T_p}{\partial r}\Big|_{r_{INT}} \right) \qquad \textbf{(IV.7)}$$

Analogamente, per il lato caldo, si ottiene:

$$\pi\left(r_{EST}^2 - r_{MEDIO}^2\right)\cdot\left(\rho_p c_p\right)\Big|_{r=r_{EST}} \cdot \frac{\partial T_{p,c}}{\partial t} = 2\pi\left(rk_p \frac{\partial T_p}{\partial r}\Big|_{r=r_{EST}} - rk_p \frac{\partial T_p}{\partial r}\Big|_{r_{MEDIO}} \right) \qquad \textbf{(IV.8)}$$

Si può osservare che i termini al secondo membro delle equazioni (IV.7) e (IV.8) sono tutti scalari. Tenendo conto delle seguenti condizioni di parete:

$$-\left(k_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \right)\Big|_{r=r_{INT}} = -\alpha_f \left(T_{p,f} - T_f\right) \qquad \textbf{(IV.9)}$$

$$-\left(k_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \right)\Big|_{r=r_{EST}} = -\alpha_c \left(T_{p,c} - T_c\right) \qquad \textbf{(IV.10)}$$

$$-\left(k_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \right)\Big|_{r=r_{MEDIO}} = -\bar{k}_p \frac{T_{p,c} - T_{c,f}}{r_{EST} - r_{INT}} \qquad \textbf{(IV.11)}$$

le (IV.7) e (IV.8) diventano le due equazioni di conservazione dell'energia scritte rispetto alla parete del tubo:

(cons. dell'energia, parete interna) $$\frac{\partial T_{p,c}}{\partial t} = A_1\left(T_c - T_{p,c}\right) + A_2\left(T_{p,f} - T_{p,c}\right) \qquad \textbf{(IV.12)}$$

(cons. dell'energia, parete esterna) $$\frac{\partial T_{p,f}}{\partial t} = B_1\left(T_f - T_{p,f}\right) + B_2\left(T_{p,c} - T_{p,f}\right) \qquad \textbf{(IV.13)}$$

dove tutti i simboli hanno il significato riportato in nomenclatura. I pedici *p*, *f* e *c* individuano, rispettivamente, le grandezze di parete, del fluido freddo e del fluido caldo, mentre i termini A_1, A_2, B_1 e B_2 raggruppano le quantità scalari associate alle proprietà termofisiche dei fluidi o alle caratteristiche geometriche del tubo:

$$A_1 = \frac{\pi \alpha_c d_o}{A_{p,c} \rho_p c_{P,p}} \qquad \textbf{(IV.14)}$$

$$A_2 = \frac{\pi d_m k_p}{A_{p,c} \delta_p \rho_p c_{P,p}} \qquad \textbf{(IV.15)}$$

$$B_1 = \frac{\pi \alpha_f d_{in}}{A_{p,f} \rho_p c_{P,p}} \qquad \textbf{(IV.16)}$$

$$B_2 = \frac{\pi d_m k_p}{A_{p,f} \delta_p \rho_p c_{P,p}} \qquad \textbf{(IV.17)}$$

Le equazioni IV.1, IV.2, IV.3, IV.5, IV.9 e IV.10 sono sufficienti a chiudere completamente il sistema nelle incognite di temperatura del problema, purché ad esse si affianchi un numero sufficiente di equazioni costitutive e ausiliarie necessarie a stimare il valore delle restanti variabili incognite.

Fra le equazioni costitutive vi sono, ad esempio, le leggi che stabiliscono la dipendenza delle proprietà termofisiche dei gas in funzione delle altre grandezze di stato o le leggi che descrivono la dipendenza delle proprietà termofisiche della parete tubiera rispetto alla sua temperatura.

Sono state introdotte anche numerose equazioni ausiliarie, come, ad esempio, le leggi empiriche che forniscono i coefficienti di scambio termico sulle superfici del tubo o le leggi che stabiliscono le perdite di carico nei condotti in funzione della velocità dei fluidi.

Il sistema del modello viene chiuso completamente dalle condizioni iniziali e dalle condizioni al contorno.

Le condizioni iniziali del modello fissano, per ciascun banco, il valore delle seguenti grandezze:

- temperatura di parete iniziale dei tubi
- temperatura iniziale dei fumi (bulk)
- pressione iniziale dei fumi
- frazione molare iniziale di anidride carbonica nei fumi
- frazione molare iniziale di vapore acqueo nei fumi
- frazione molare iniziale di ossigeno nei fumi
- frazione molare iniziale di azoto atmosferico nei fumi

- temperatura iniziale dell'acqua/vapore nei tubi
- pressione iniziale dell'acqua/vapore nei tubi

Le condizioni al contorno sono definite come distribuzioni temporali e stabiliscono il valore nel tempo assunto dalle seguenti grandezze in ingresso al GVR:

- portata dell'acqua di alimento
- temperatura dell'acqua di alimento
- pressione dell'acqua di alimento
- portata dei fumi
- temperatura dei fumi
- pressione dei fumi

2.4 Formulazione discreta delle equazioni

Il modello fisico rappresentato in figura 46 è stato reso discreto secondo lo schema riportato in figura 47. Su ogni sezione *j*-esima del tubo sono stati individuati quattro nodi: uno rappresentativo delle condizioni medie assunte dal fluido freddo, uno rappresentativo delle condizioni medie assunte dal fluido caldo e due rappresentativi delle condizioni medie di parte. I nodi delle temperature di parete lato fluido caldo e lato fluido freddo sono rappresentati collocati sulla "pelle", ma il loro volume di calcolo effettivo (per come sono state dedotte le rispettive equazioni) si estende radialmente per la metà del guscio metallico compreso tra la parete e la linea di mezzeria assiale del guscio stesso.

Si può osservare che i nodi adiacenti non sono tutti collegati fra loro. I nodi associati ai volumi dove evolvono i fluidi sono collegati unicamente in direzione assiale, mentre i nodi associati ai volumi dove è presente la parete del tubo sono collegati unicamente in direzione radiale. In questo senso il modello può essere inteso come un'approssimazione 2D ("quasi-2D"), anche se è composto da equazioni differenziali alle derivate parziali semplici (ovvero senza derivate multiple). L'accoppiamento tra due nodi adiacenti è descritto mediante correlazioni di scambio termico o attraverso le equazioni di continuità.

Le equazioni sono state rese discrete applicando uno schema alle differenze finite di tipo "staggered" (grandezze di stato al centro del volume e velocità o flussi sui

bordi). Le equazioni sono state integrate adottando il metodo d'integrazione di Eulero (metodo del primo ordine) per i termini temporali e l'approccio "up-wind" completo[7] per i termini derivati nello spazio (δz o δr). Le equazioni IV.1, IV.2, IV.3, IV.5, IV.9 e IV.10 sono state, pertanto, tradotte in forma discreta applicando un approccio alle differenze finite[9],[6], implicito, con schema "up-wind" completo[7].

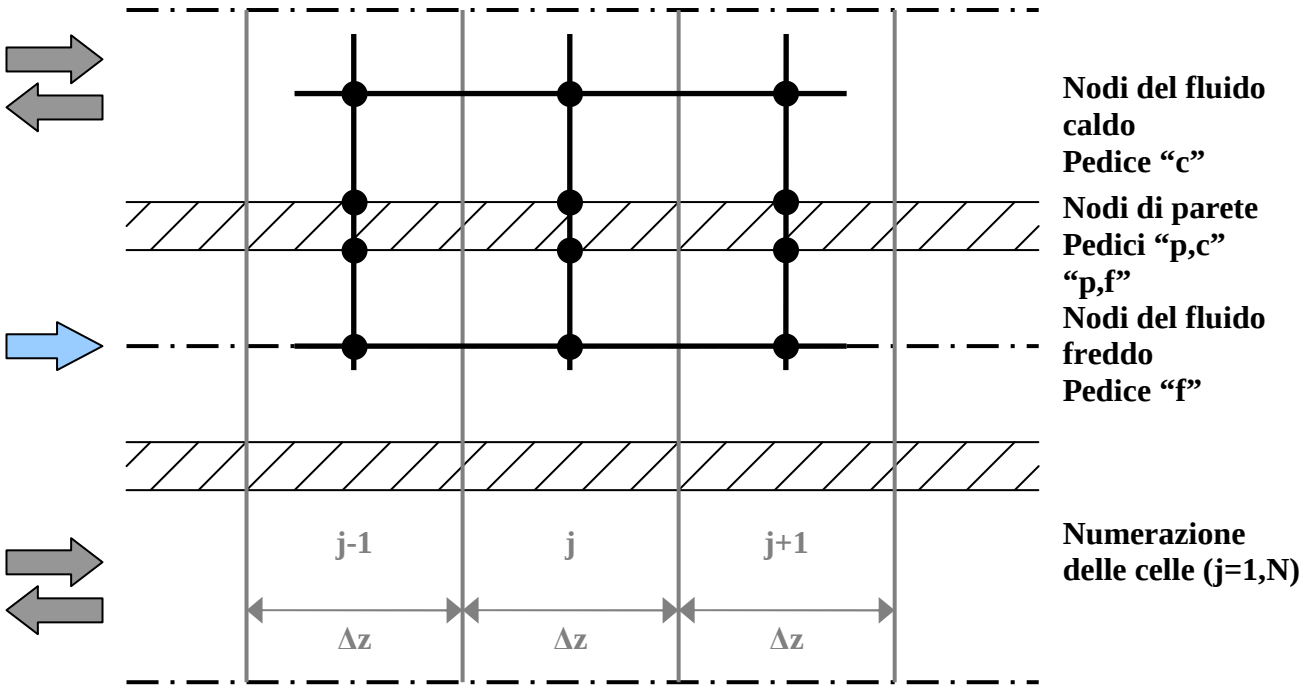


figura 47 – Forma discreta del sistema fisico

L'equazione di continuità (IV.1) si semplifica notevolmente assumendo che il flusso sia assimilabile, per ogni cella di calcolo, a quello di un fluido incomprimibile. Questa ipotesi è lecita (lato vapore) per i banchi economizzatori ed è ragionevole per qualsiasi banco di scambio termico, qualora l'analisi modellistica sia ristretta soltanto ai transitori possibili nella tecnica degli scambiatori convettivi. Sotto questa ipotesi, la conservazione della massa si scrive, in forma discreta, nelle due seguenti equazioni:

$$\rho_f^{(j)} \cdot u_f^{(j)} = \rho_f^{(j+1)} \cdot u_f^{(j+1)} \qquad \forall j = 1,\ldots,N-1 \qquad \textbf{(IV.18)}$$

$$\rho_c^{(j)} \cdot u_c^{(j)} = \rho_c^{(j+1)} \cdot u_c^{(j+1)} \qquad \forall j = 1,\ldots,N-1 \qquad \textbf{(IV.19)}$$

dove i pedici *f* e *c* identificano il fluido freddo e il fluido caldo, *j* individua la *j*-esima cella di calcolo del dominio discreto, mentre *N* è il numero complessivo di celle.

La formulazione più ampia della quantità di moto, espressa dalla IV.2, è rilevante solo se i fenomeni di propagazione delle onde di pressione giocano un ruolo rispetto ai fenomeni di scambio termico. Poiché le onde di pressione isentropiche si propagano attraverso i fluidi alla velocità del suono, i tempi caratteristici della propagazione delle onde di pressione sono ordini di grandezza inferiori rispetto ai tempi con cui si sviluppano i fenomeni di scambio termico.

Non essendo possibile operare delle semplificazioni sulle equazioni di conservazione dell'energia senza perdere la capacità del modello di descrivere i fenomeni d'interesse, la trattazione discreta delle equazioni IV.3, IV.4 e IV.5 è più complessa rispetto a quella delle equazioni di conservazione della massa (IV.1) e della quantità di moto (IV.2).

Le equazioni IV.3 e IV.5 diventano, rispettivamente:

$$\frac{\left(T_c^{(j)}\Big|_{t+\Delta t} - T_c^{(j)}\Big|_t\right)}{\Delta t} = \mp\left(\frac{\dot{m}_c}{A_e\rho_c}\right)\Bigg|_t \frac{\left(T_c^{(j)} - T_c^{(j-1)}\right)\Big|_{t+\Delta t}}{\Delta z} + \left(\frac{\pi\alpha_c d_e}{A_e\rho_c c_{P,c}}\right)\Bigg|_t \left(T_{p,c}^{(j)} - T_c^{(j)}\right)\Big|_{t+\Delta t} \qquad \textbf{(IV.20)}$$

$$\frac{\left(T_f^{(j)}\Big|_{t+\Delta t} - T_f^{(j)}\Big|_t\right)}{\Delta t} = -\left(\frac{\dot{m}_f}{A_i\rho_f}\right)\Bigg|_t \frac{\left(T_f^{(j)} - T_f^{(j-1)}\right)\Big|_{t+\Delta t}}{\Delta z} + \left(\frac{\pi\alpha_f d_i}{A_i\rho_f c_{P,f}}\right)\Bigg|_t \left(T_{p,f}^{(j)} - T_f^{(j)}\right)\Big|_{t+\Delta t} \qquad \textbf{(IV.21)}$$

dove *j* indica il numero di cella (*j*=1,…,*N*), mentre gli altri simboli hanno il consueto significato. Il segno "–" anteposto al primo termine del secondo membro dell'equazione si applica nel caso di flusso controcorrente, mentre il segno "+" si applica nel caso di flusso equicorrente.

Nelle equazioni (IV.20) e (IV.21), le proprietà termofisiche e le portate sono tutti valutati, per semplicità, all'istante *t*, precedente rispetto all'istante $t+\Delta t$ nel quale sono valutate le grandezze incognite. Questa semplificazione, che sarà discussa più ampiamente nel paragrafo 0, riduce significativamente la complessità del calcolo, eliminando il processo iterativo che sarebbe richiesto per armonizzare le temperature incognite con i parametri che da esse dipendono. Questa semplificazione è lecita in quanto il passo temporale Δt deve essere sempre scelto sufficientemente (cfr. 0) piccolo per garantire la stabilità del calcolo.

Le equazioni IV.9 e IV.10 non hanno termini assiali di trasporto e si scrivono in forma discreta, rispettivamente:

$$T_{p,c}^{(j)}\Big|_{t+\Delta t} = T_{p,c}^{(j)}\Big|_{t} + \Delta t\left[A_1^{(j)}\left(T_c^{(j)}\Big|_{t} - T_{p,c}^{(j)}\Big|_{t}\right) + A_2^{(j)}\left(T_{p,f}^{(j)}\Big|_{t} - T_{p,c}^{(j)}\Big|_{t}\right)\right] \qquad \textbf{(IV.22)}$$

$$T_{p,f}^{(j)}\Big|_{t+\Delta t} = T_{p,f}^{(j)}\Big|_{t} + \Delta t\left[B_1^{(j)}\left(T_f^{(j)}\Big|_{t} - T_{p,f}^{(j)}\Big|_{t}\right) + B_2^{(j)}\left(T_{p,c}^{(j)}\Big|_{t} - T_{p,f}^{(j)}\Big|_{t}\right)\right] \qquad \textbf{(IV.23)}$$

Per chiudere il sistema dato dalle equazioni (IV.18), (IV.19), (IV.20), (IV.21), (IV.22), (IV.23) è necessario introdurre le opportune equazioni ausiliarie.

Lo scambio termico convettivo lato fluido freddo e lato fluido caldo[23] è descritto tramite funzioni adimensionali nella forma:

$$Nu = C \cdot \mathrm{Re}^n \cdot \mathrm{Pr}^m \qquad \textbf{(IV.24)}$$

dove *C*, *n* e *m* sono parametri empirici, mentre *Nu*, *Re* e *Pr* sono rispettivamente i numeri di Nusselt, Reynolds e Prandtl. Le correlazioni per la stima dei coefficienti di scambio termico sono menzionate e illustrate in appendice (APPENDICE A). Analogamente, le perdite di carico sono state stimate mediante le correlazioni riportate in appendice (APPENDICE B). Le correlazioni adottate per stimare i coefficienti di scambio termico e le perdite di carico sono state introdotte nel sistema come equazioni ausiliarie.

Le proprietà termofisiche dei fluidi sono note tramite le funzioni IAPWS IF97[10], disponibili in letteratura (NIST, 2002). Le proprietà termofisiche di parete sono pubblicate dai costruttori dei materiali o reperibili nelle norme di settore (ASME-ASTM[1]).

Devono essere anche note le seguenti <u>condizioni iniziali</u>:

$$\begin{cases} T_{p,c}^{(j)}\Big|_{t=0} \\ T_{p,f}^{(j)}\Big|_{t=0} \\ T_{c}^{(j)}\Big|_{t=0} \\ T_{f}^{(j)}\Big|_{t=0} \\ P_{c}^{(j)}\Big|_{t=0} \\ P_{f}^{(j)}\Big|_{t=0} \end{cases} \quad \forall j = 1,\ldots,N \qquad \begin{cases} x_{CO2}^{(j=1)}\Big|_{t=0} \\ x_{H2O}^{(j=1)}\Big|_{t=0} \\ x_{N2}^{(j=1)}\Big|_{t=0} \\ x_{O2}^{(j=1)}\Big|_{t=0} \end{cases} \qquad \textbf{(IV.25)}$$

[23] Le correlazioni usate sono riportate in appendice

Le condizioni al contorno sono definite come distribuzioni temporali su temperature, pressioni e portate dei fluidi di scambio termico. Con riferimento al fluido freddo, le condizioni al contorno da introdurre sono:

$$\begin{cases} \dot{m}_{f,0}^{(j=1)}(t) = \dot{m}_c(z=0;t) \\ T_{f,0}^{(j=1)}(t) = T_c(z=0;t) \\ p_{f,0}^{(j=1)}(t) = p_c(z=0;t) \end{cases} \qquad \textbf{(IV.26)}$$

A cui si aggiungono quelle per il fluido caldo, che per flusso equicorrente sono:

$$\begin{cases} \dot{m}_{c,0}^{(j=1)}(t) = \dot{m}_c(z=0;t) \\ T_{c,0}^{(j=1)}(t) = T_c(z=0;t) \\ p_{c,0}^{(j=1)}(t) = p_c(z=0;t) \end{cases} \qquad \textbf{(IV.27)}$$

e, per flusso controcorrente, sono:

$$\begin{cases} \dot{m}_{c,0}^{(j=N)}(t) = \dot{m}_c(z=L;t) \\ T_{c,0}^{(j=N)}(t) = T_c(z=L;t) \\ p_{c,0}^{(j=N)}(t) = p_c(z=L;t) \end{cases} \qquad \textbf{(IV.28)}$$

Le equazioni (IV.18), (IV.19), (IV.20), (IV.21), (IV.22), (IV.23), (IV.24), (IV.25), (IV.26), (IV.27), (IV.28), insieme ai dati noti del problema (geometrie, architetture) e alle equazioni ausiliarie adottate fra quelle menzionate in APPENDICE A e in APPENDICE B, chiudono completamente il sistema di equazioni algebriche e consentono di trovare un'unica soluzione.

2.5 Soluzione numerica delle equazioni

Per risolvere il sistema di equazioni introdotto nel paragrafo precedente è stata adottata una metodologia di soluzione alle differenze finite. Le equazioni (IV.18), (IV.19), (IV.20), (IV.21), (IV.22), (IV.23) sono state risolte secondo un approccio semi-implicito iterativo. Le incognite centrali del modello (come, ad esempio, le

temperature dei fluidi) vengono stimate rispetto al passo temporale corrente, mentre le incognite laterali (come, ad esempio, le velocità dei fluidi o le portate dei flussi) sono fissate pari al valore assunto durante il passo temporale precedente. In termini generali, questo approccio non è rigoroso e sarebbe necessario, ad ogni passo temporale, un ciclo iterativo aggiuntivo per armonizzare ciascuna delle incognite con le proprietà termofisiche che da essa dipendono. In realtà, un ciclo iterativo aggiuntivo non è indispensabile se il passo temporale usato per risolvere le equazioni è sufficientemente piccolo e diventa possibile valutare le proprietà termofisiche e le correlazioni di scambio termico in funzione dei valori di temperatura assunti al passo d'integrazione precedente.

Il passo spaziale Δz è fissato assumendo che il numero di Biot rispetti la condizione:

$$Bi = \frac{h \cdot \Delta z}{k} < 0.1 \qquad \textbf{(IV.29)}$$

dove h e k sono il coefficiente convettivo di scambio termico e la conducibilità. Questa condizione garantisce che l'approccio ai volumi finiti sia applicabile.

Il passo temporale Δt è fissato in accordo alla condizione di Courant–Friedrichs–Lewy:

$$\Delta t < 0.8 \frac{\Delta z}{u} \qquad \textbf{(IV.30)}$$

Sebbene sia stato adottato un metodo di soluzione semi-esplicito (più stabile di un metodo totalmente esplicito), la condizione di Courant è necessaria per tenere conto del lavoro di pulsione trasferito, durante un transitorio, dall'acqua che evolve nel banco economizzatore al vapore che evolve nel banco surriscaldatore. Il vapore, nella zona prossima al passaggio di fase o al punto critico, subisce una rapida e marcata variazione delle proprietà termofisiche (in particolare calore specifico e massa volumica), creando un'ideale superficie di controllo che si sposta in ragione di una qualunque variazione delle condizioni al contorno. Tale circostanza equivale ad un "pistone" d'acqua che spinge o succhia il volume di vapore che lo segue. Lo spostamento di tale superficie determina il trasferimento di lavoro da un sistema all'altro e questo lavoro deve essere inevitabilmente tenuto in conto dalle equazioni di conservazione. Ciò si ottiene adottando un passo temporale sufficientemente piccolo.

3 Calibrazione e validazione del modello

Il modello è stato calibrato e validato con i dati di esercizio di un banco di scambio termico di un grande generatore di vapore ad "U rovescio" da 660 MW elettrici, di recente costruzione e appartenente al parco di generazione del Gruppo Enel.

Sono note tutte le grandezze geometriche relative al banco scelto per la validazione del modello, così come le grandezze che definiscono l'architettura del fascio tubiero. Tali informazioni sono state inserite nel modello e la validazione è stata condotta sui normali transitori d'impianto, acquisendo da DCS i dati d'esercizio. I dati acquisiti sono stati usati per stabilire le condizioni iniziali dei casi di validazione, così come le distribuzioni temporali delle condizioni al contorno.

Allo scopo di calibrare il modello è stato adottato il metodo delle "funzioni di realtà" (Cerri *et al.*, 2005-a; Cerri *et al.* 2005-b). Questo metodo prevede l'uso appropriato di funzioni polinomiali del tipo:

$$rf_{kj} = \sum_{i=0}^{N} r_{kj,i} Y_{kj}^{i} \qquad \textbf{(IV.31)}$$

dove N individua l'ordine del polinomio, k il k-esimo banco, j la j-esima funzione di realtà associata al banco k-esimo e Y la generica variabile del modello. Per la calibrazione del modello dinamico del GVR sono stati scelti dei polinomi di ordine 0 (parametri costanti).

Le funzioni di realtà sono state associate a grandezze del modello affette da particolari incertezze, mentre i fattori $r_{kj,i}$ sono stati fissati risolvendo un problema di ottimizzazione, nel quale è stato ricercato l'insieme dei fattori di realtà che rende minimo lo scarto fra valori calcolati e valori misurati delle incognite z del problema, ovvero:

$$rf = rf^{*} \mid \min\left\{ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} \left(1 - \frac{z_{k,i}^{calcolato}}{z_{k,i}^{misurato}} \right)^{2} \right\} \qquad \textbf{(IV.32)}$$

dove M è il numero delle variabili incognite e k l'indice del k-esimo banco.

Questo metodo di calibrazione consente di catturare la realtà dei fenomeni e rende il modello in grado di descrivere le peculiarità del componente, in condizioni

operative anche molto diverse da quelle relative all'insieme di dati usati per la calibrazione.

Le funzioni di realtà sono state inserite per correggere i coefficienti di scambio termico stimati dalle equazioni ausiliarie del modello. La scelta è ricaduta sui coefficienti di scambio termico in quanto sono le grandezze stimate che soffrono della maggiore incertezza

Poiché le funzioni di realtà usate dalla calibrazione sono state introdotte in equazioni ausiliarie del modello nelle quali non compare la dipendenza dal tempo, la calibrazione è stata condotta in condizioni stazionarie, rispetto ai dati d'impianto (DCS) estratti nel corso di quattro condizioni di esercizio a regime. L'effetto della calibrazione è evidente nel grafico di figura 48. In assenza di calibrazione, il modello tende a sovrastimare sia la potenza termica scambiata dal banco SH, sia la portata di vapore prodotto.

Il modello calibrato è stato validato rispetto ai dati del banco SH acquisiti durante una rampa di carico dell'impianto adottato a riferimento, in condizioni di esercizio diverse rispetto a quelle usate per la calibrazione.

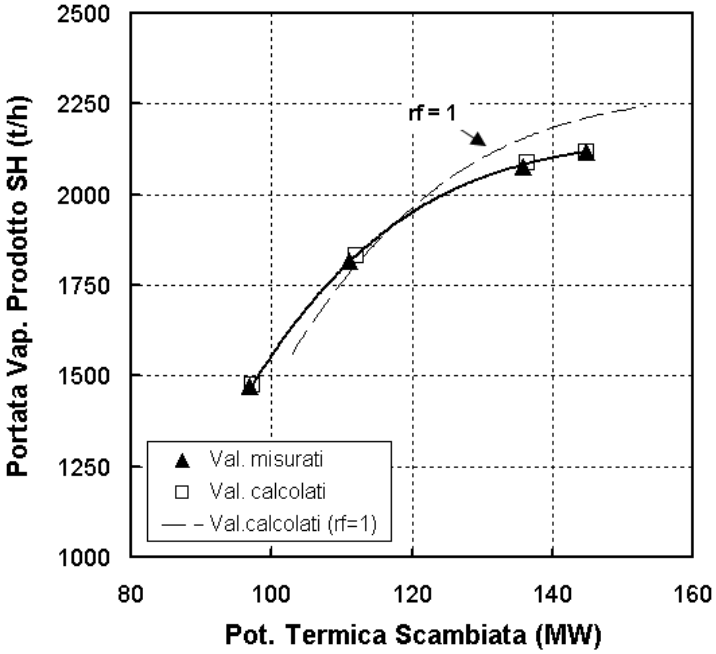


figura 48 – Effetto della calibrazione del modello

	Scambio termico lato fumi	Scambio termico lato vapore
Fattore di realtà	0,895	0,989

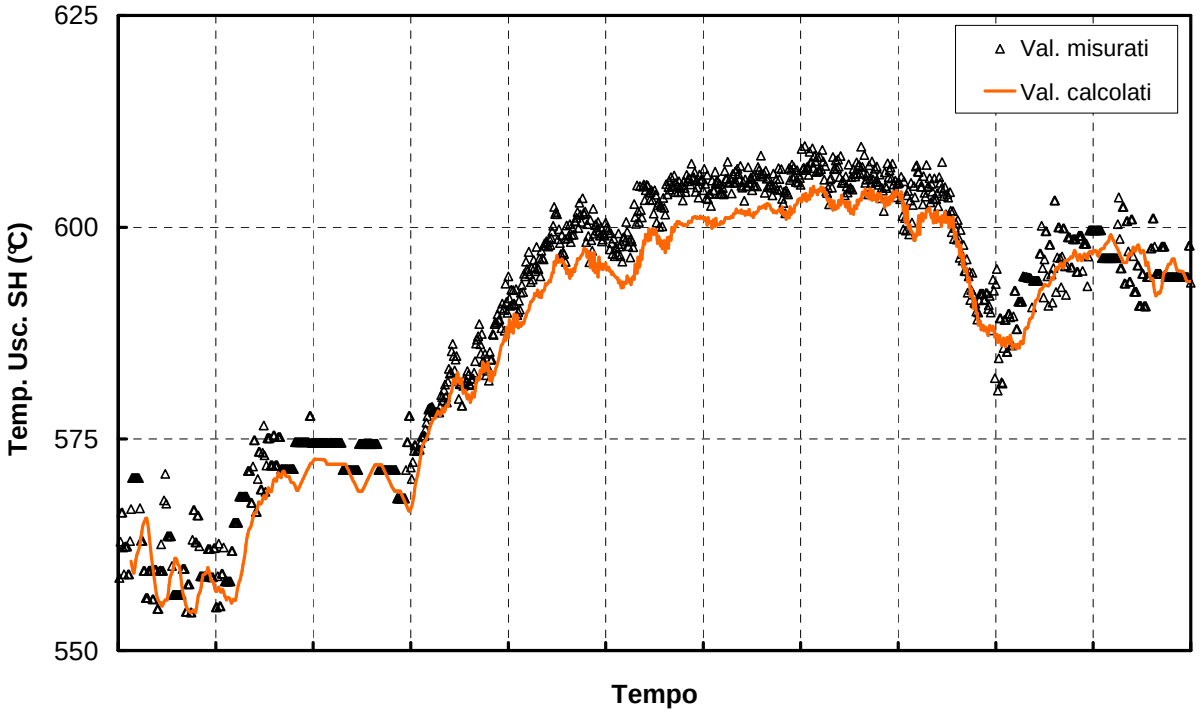


figura 49 – Validazione del modello rispetto a dati di esercizio di un impianto reale

I dati riportati in figura 49 confrontano i dati sperimentali relativi al banco SH scelto per la validazione con la relativa simulazione del modello dinamico sviluppato. Si osserva un buon accordo fra la simulazione e i dati d'impianto, scelti durante una rampa di avviamento del Generatore di Vapore, ovvero in condizioni operative molto diverse da quelle usate per la calibrazione.

I valori misurati della temperatura del vapore in uscita dall'SH sono stati confrontati con quelli calcolati, secondo quanto riportato nel grafico di figura 50. I valori misurati sono riportati sulle ascisse e i corrispondenti valori calcolati sulle ordinate. Si osserva che i punti sono accumulati attorno alla bisettrice del grafico e questo denota la presenza di un buon accordo fra i due insiemi di valori. La regressione lineare sui dati (curva nera tratteggiata) è poco discosta rispetto alla bisettrice e posta ad un livello leggermente inferiore. Ciò sta ad indicare che le stime del modello sono, mediamente, di poco inferiori rispetto ai valori misurati, in linea con quanto già osservato in figura 49, dove i valori misurati sono maggiori dei valori calcolati (linea arancione) su buona parte dell'intervallo temporale.

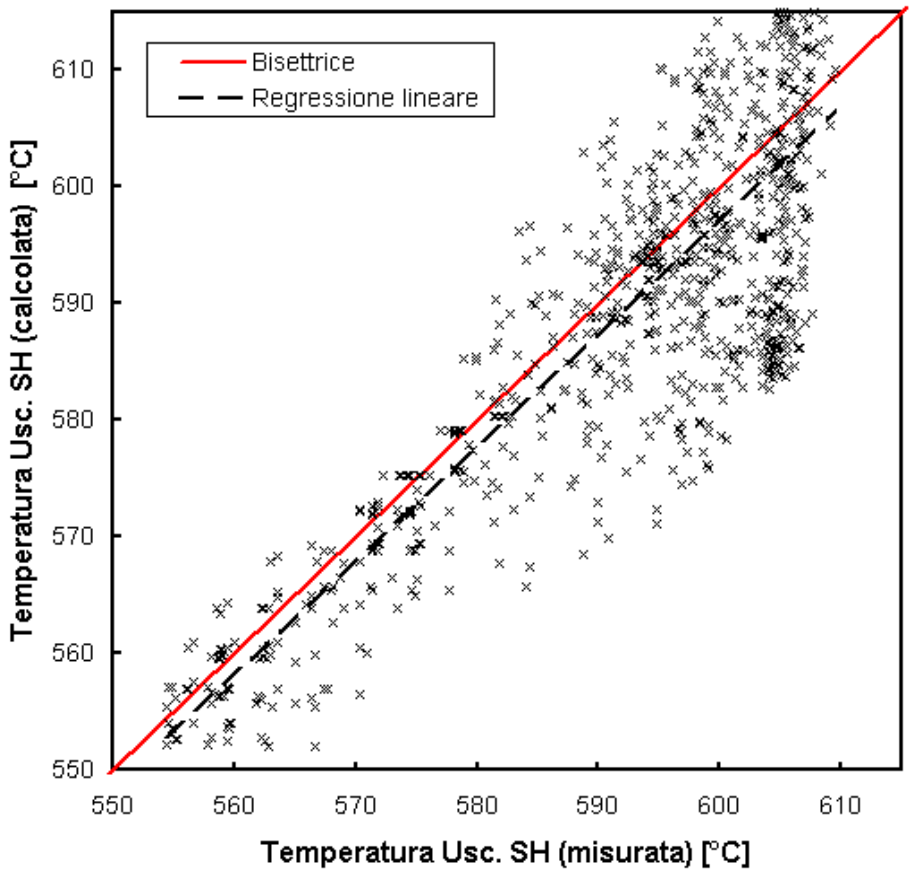


figura 50 – Validazione del modello rispetto a dati di esercizio di un impianto reale

Rispetto a quanto già osservato, va aggiunto che i dati misurati (rappresentati da croci in figura 50 e in figura 49) sono senz'altro affetti da un'incertezza di misura. Le incertezze di misura[24] associate ai canali adottati per estrarre i dati di esercizio dal sistema DCS d'impianto sono:

- **temperatura del vapore surriscaldato**: ±3,8°C (classe di accuratezza dello strumento di misura: 0,25; classe di accuratezza del convertitore: 0,3);
- **temperatura del vapore in ingresso al surriscaldatore**: ±2,5°C (classe di accuratezza dello strumento di misura: 0,25; classe di accuratezza del convertitore: 0,3);
- **pressione del vapore surriscaldato**: $\pm 27 \cdot 10^4$ Pa (classe di accuratezza dello strumento di misura: 0,6; classe di accuratezza del convertitore: 0,3).
- **portata acqua di alimento**: ±5 kg/s (classe di accuratezza dello strumento di misura: 1; classe di accuratezza del convertitore: 0,15);

[24] L'incertezza di misura è definita in base alle norme UNI ISO 3534-1:2000 e ISO/IEC 17025

Osservando il grafico riportato in figura 51, si vede che la curva dei valori calcolati (curva arancione) ricade sempre all'interno della banda d'errore valutata sui dati misurati, rispetto all'incertezza sulla misura di temperatura del vapore surriscaldato, che è pari a ±3,8°C.

Questo confronto conferma la validità della calibrazione condotta e giustifica gli scarti riscontrati fra valore misurato e valore calcolato (figura 50).

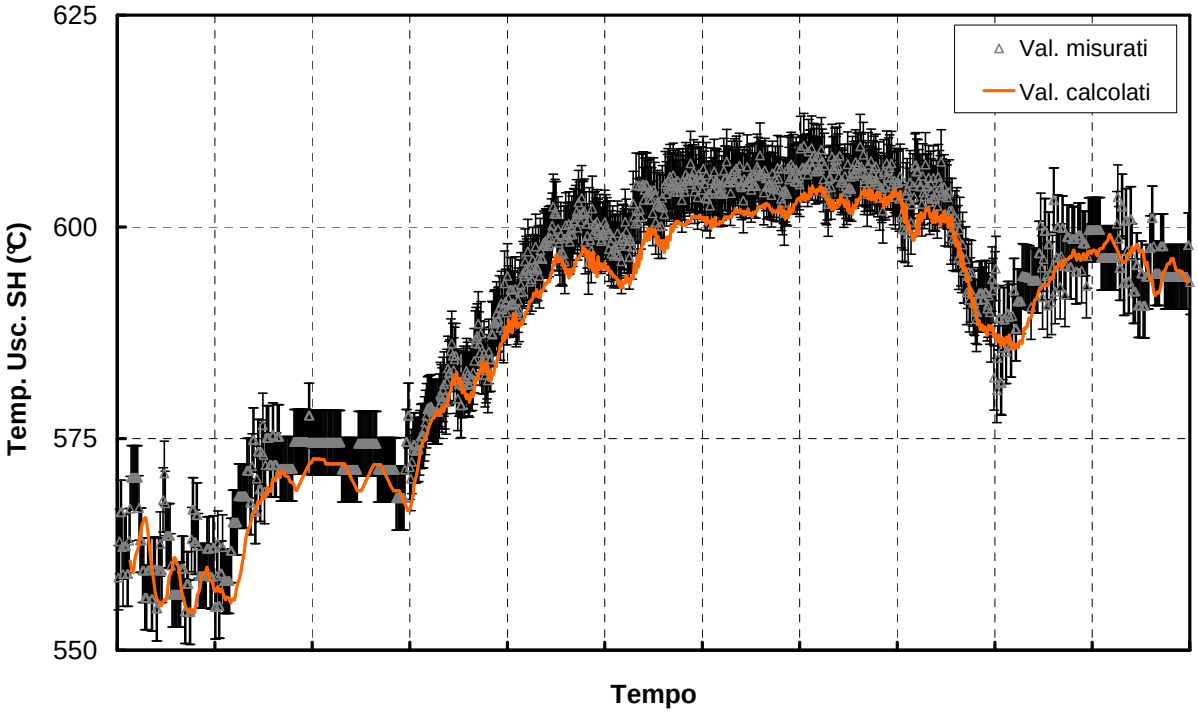


figura 51 – Validazione del modello rispetto a dati di esercizio di un impianto reale: confronto rispetto alle bande d'errore dei dati misurati

4 Conclusioni

È stato sviluppato il modello dinamico di scambio termico per un GVR a prevalente scambio termico convettivo, supercritico e operante con fumi pressurizzati (>7bar) derivanti da regimi di ossi-combustione. Il modello è stato successivamente calibrato e validato.

Secondo quanto osservato al par. IV.1, il GVR oggetto del modello si distingue dai GVR convenzionali per l'elevato valore dei coefficienti di scambio termico lato fumi (quasi quattro volte maggiori di quelli usuali). Il confronto condotto al par. IV.1 fra i coefficienti di scambio termico attesi sul banco SH del GVR nei seguenti tre casi: (1) fumi derivanti da regimi di combustione con aria, (2) fumi derivanti da regimi di ossi-combustione e (3) fumi derivanti da regimi di ossi-combustione pressurizzata, ha confermato che il contributo radiativo non può essere trascurato. Il confronto ha anche evidenziato che l'aumento del contributo radiativo rispetto al totale è principalmente dovuto alla pressurizzazione del processo, oltre che alla rilevante concentrazione nei fumi di molecole triatomiche (composti quasi unicamente da CO_2 e H_2O). A questo riguardo, l'analisi riportata al Capitolo II, par.1.3, condotta usando modelli di scambio termico applicati presso la Ricerca dell'Enel, aveva già evidenziato che le maggiori concentrazioni di anidride carbonica e acqua che si hanno negli ambienti gassosi derivanti da regimi di ossi-combustione determinano un aumento del contributo radiativo nello scambio termico.

Il metodo delle "funzioni di realtà" (Cerri *et al.*, 2005-a; Cerri *et al.* 2005-b), adottato per calibrare il modello, si è rivelato efficace. Questo metodo introduce nelle equazioni del modello delle "funzioni di realtà", i cui parametri sono fissati minimizzando il valore dello scarto quadratico medio fra il valore misurato e il valore calcolato di un'opportuna grandezza.

Poiché le funzioni di realtà usate dalla calibrazione sono state introdotte in equazioni ausiliarie del modello nelle quali non compare la dipendenza dal tempo, si è scelto di operare la calibrazione rispetto ad un caso stazionario. Questo approccio ha consentito di ridurre significativamente i tempi richiesti per la calibrazione, che, richiedendo la soluzione di un problema di minimo vincolato, sarebbe stata altrimenti molto lunga. I buoni risultati ottenuti dalla validazione hanno confermato la validità di questo approccio.

La validazione del modello è stata realizzata prendendo a riferimento i dati di esercizio di un SH di un impianto a carbone reale. Questi sono stati confrontati con i valori stimati dal modello, ottenendo sempre sulla base dei dati di esercizio le informazioni necessarie a fissare le condizioni iniziali e a definire nel tempo le condizioni al contorno della simulazione. Per la validazione è stato scelto un banco SH con l'intenzione di fare riferimento ad un componente di scambio termico dove il contributo radiativo non è trascurabile.

Il modello è stato validato con successo. Il confronto fra dati misurati e dati calcolati ha evidenziato che il valore stimato del modello ricade sempre all'interno della banda d'errore del dato misurato, confermando l'efficacia dell'approccio modellistico adottato e del metodo di calibrazione applicato.

Il buon accordo fra dati misurati e dati calcolati emerso dalla validazione del modello (condotta su un banco dove il contributo radiativo non è trascurabile) è in linea con quanto già evidenziato al par. IV.1 e ha convalidato la scelta d'introdurre nel modello il contributo radiativo allo scambio termico.

Il risultato della validazione condotta ha confermato anche le validità dell'approccio modellistico adottato. Come esposto al paragrafo IV.2.2, il modello sviluppato è:

- monodimensionale, a numero arbitrario di celle di calcolo, nella direzione assiale del GVR;
- monodimensionale, con quattro nodi, nella direzione radiale, in corrispondenza di ogni cella di calcolo;
- con accoppiamento delle fenomenologie lungo le due direzioni mediante la schiera dei nodi di calcolo sulla direzione assiale (schema "a pettine");

La validazione ha confermato l'applicabilità dell'approccio "quasi-2D", evidenziando che il livello di descrizione della fenomenologia introdotto nel modello è sufficiente a catturare la realtà dei fenomeni, rimanendo allineata al livello di dettaglio richiesto per raggiungere gli obiettivi del presente lavoro.

5 Nomenclatura

Grandezze	Significato	Unità di misura
A	sezione geometrica di passaggio	m^2
A_1, A_2	raggruppamento di quantità scalari	dip.
B_1, B_2	raggruppamento di quantità scalari	dip.
C	costante empirica	
c_P	calore specifico a P cost.	kJ/kgK
d	diametro	m
k	conducibilità	W/mK
h	coefficiente di scambio termico	W/m^2K
L	lunghezza del tubo	
m	portata massica	kg/s
M	numero delle variabili incognite	
N	numero di celle	-
p	pressione	bar
r	raggio del tubo	
rf	fattore di realtà	
T	temperatura	°C
t	tempo	s
u	velocità	m/s
x	frazione molare	
z	coordinata o lunghezza assiale	m

Apici/Pedici	Significato
0	grandezza che si riferisce all'istante iniziale
c	grandezza che si riferisce al fluido caldo
CO2	grandezza che si riferisce alla frazione CO2 del gas
EST	grandezza che si riferisce all'esterno del tubo
f	grandezza che si riferisce al fluido freddo
i	indice di numerazione generico
INT	grandezza che si riferisce all'interno del tubo
j	indice di numerazione delle celle o delle funzioni di realtà
k	indice di numerazione dei banchi
H2O	grandezza che si riferisce alla frazione H2O del gas
p,c	grandezza che si riferisce alla parete del tubo, lato fluido caldo
p,f	grandezza che si riferisce alla parete del tubo, lato fluido freddo
m	parametro scalare empirico
N	parametro scalare empirico
N2	grandezza che si riferisce alla frazione N2 del gas
O2	grandezza che si riferisce alla frazione O2 del gas

Grandezze Adimensionali	Significato
Bi	Numero di Biot
Nu	Numero di Nusselt
Pr	Numero di Prandtl
Re	Numero di Reynolds

Acronimi	Significato
GVR	generatore di vapore a recupero
USC	ultrasupercritico

Simboli greci	Significato	Unità di misura
ρ	massa volumica	kg/m^3
θ	coordinata angolare	rad

6 Bibliografia

[1] **AA.VV., (2009).** *Handbook of Steel Data: American and European*, ASTM Standards, 1st ed., 2009

[2] **CERRI G., BORGHETTI S., SALVINI C., (2005-b)**, *Inverse Methodologies for Actual Status Recognition of Gas Turbine Components*, ASME Paper PWR2005-50033, ASME Power, Chicago, Illinois, USA, 5-7 April, 2005

[3] **CERRI G., BORGHETTI S., SALVINI C., (2005-a)**: *Models for Simulation and Diagnosis of Energy Plant Components*, submitted to ASME Turboexpo 2005Iantovski E., Mathieu Ph., (1996) Highly efficient zero emission CO2-based power plant, Third Intern. Conf. on Carbon Dioxide Removal (ICCDR-3), Boston, 1996

[4] **KHAN W.A., CULHAM J.R., YOVANOVICH M.M. (2006)**, *Convection Heat Transfer from Tube Banks in Crossflow: Analytical Approach*, International J. Heat Mass Transfer, 49, 2006, pp. 4831–4838

[5] **HAUSEN H. (1983),** *Heat Transfer in Counterflow*, Parallel-Flow, and Cross-Flow, McGraw-Hill, New York, 1983

[6] **HIRSCH C., (1991)**. *Numerical Computation of Internal and External Flows – Computational Methods for Inviscid and Viscous Flows*, Wiley, 2nd ed., 1991, Vol.2, pp.473-474

[7] **MORTON K.W., MAYERS D.F. (1995)**. *Numerical Solution of Partial Differential Equations*, Cambridge University Press, 1995

[8] **SERTH R. W. (2007)**, *Process Heat Transfer. Principles and Applications*, Elsevier Science & Technology, United Kingdom, 2007

[9] **SMITH G.D. (2003)**. *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*, Oxford University Press, 3 Ed., 2003

[10] **WAGNER W., PRUSS A., (2002)**. *The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 31, 387-535 (2002)

[11] **ZIMA W. (2001)**, *Numerical modeling of dynamics of steam superheaters*, Energy 26 (2001) 1175–1184

[12] **ZIMA W. (2007)**, *Mathematical Modelling of Transient Processes in Convective Heated Surfaces of Boilers*, Forsch Ingenieurwesen, 71, 2007, pp. 113-123

CAPITOLO V

Applicazione del modello dinamico al GVR

Premessa

Nel CAPITOLO IV è stato descritto lo sviluppo di un modello dinamico di un Generatore di Vapore a Recupero (GVR), operante con fumi pressurizzati (>7 bar) derivanti da regimi di ossi-combustione. La pressurizzazione dei fumi, così come la maggiore presenza nei fumi di anidride carbonica e acqua, determinano flussi termici attraverso le superfici di scambio termico del GVR fino ad un ordine di grandezza più alti rispetto a quelli che si hanno in GVR atmosferici.

Lo sviluppo di un processo innovativo (cfr. par. II.4) e, in particolare, l'applicazione di un'apparecchiatura di scambio termico (cfr. par. IV.1) di cui non si hanno esperienze progettuali e operative pregresse, richiedono di procedere a condurre la caratterizzazione dinamica del sistema. Inoltre, gli elevati flussi termici e il ridotto contenuto d'acqua nello scambiatore[25], concorrono a stabilire condizioni di scambio termico non convenzionali, con caratteristiche dinamiche attese molto elevate.

La risposta dinamica di un sistema è particolarmente rilevante nel settore termoelettrico, dove la produzione deve rispettare i vincoli di regolazione primaria e secondaria imposti dal gestore della rete elettrica nazionale.

Il modello dinamico sviluppato è stato applicato per condurre la caratterizzazione dinamica del GVR e quantificare la risposta dinamica attesa del sistema.

[25] Si tratta di un GVR supercritico, senza volumi intermedi di accumulo d'acqua.

1 Schema di processo del GVR oggetto della simulazione

Il GVR oggetto della simulazione è stato progettato nell'ambito di una collaborazione Enel/Ansaldo Caldaie. Il GVR è stato già descritto nei capitoli precedenti (cfr. par. IV.1) e si rimanda a questi per una descrizione del componente.

In figura 52 è riportato lo schema di processo del GVR. Nel modello dinamico sono state inserite l'architettura e tutte le geometrie dei singoli banchi. Queste ultime informazioni non sono riportate in questa tesi per rispettare i vincoli di riservatezza sul progetto del componente e verso Ansaldo Caldaie.

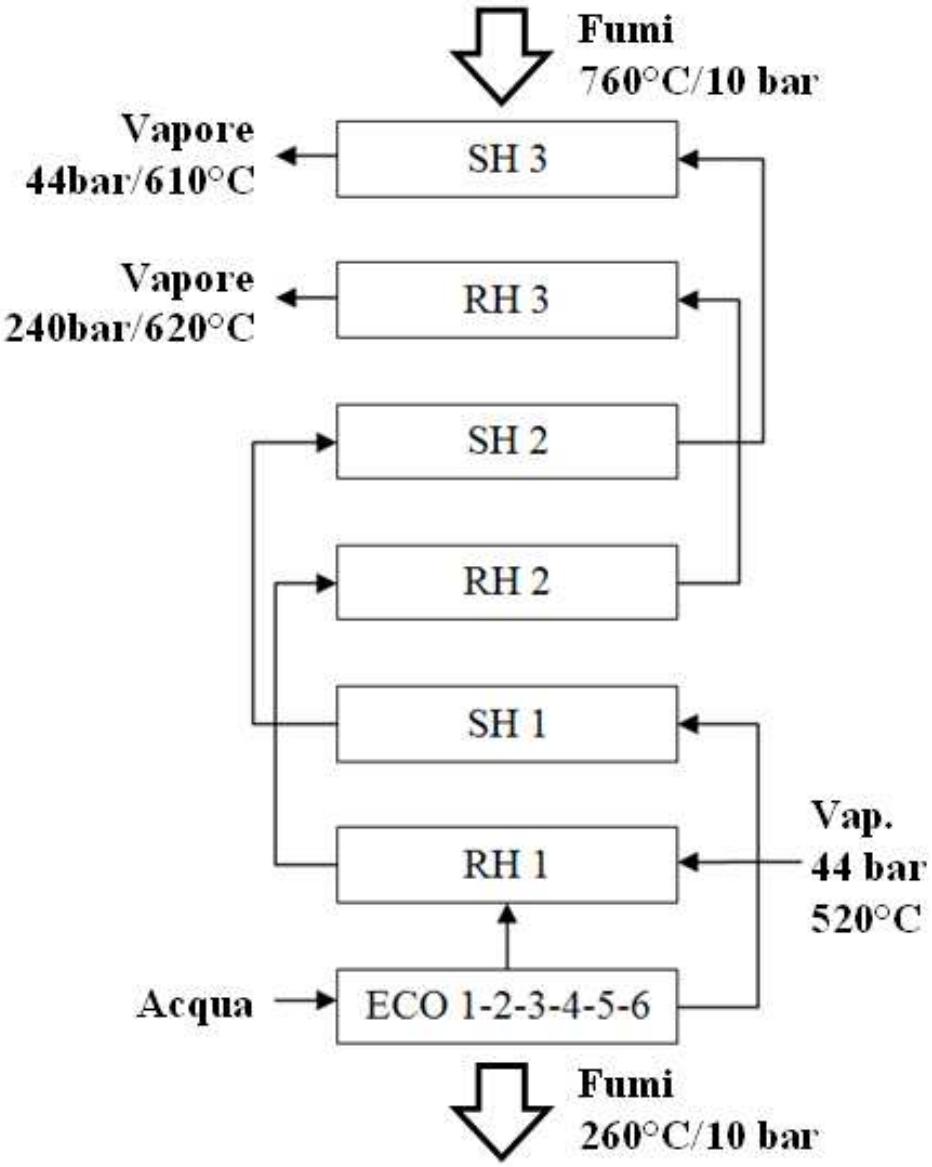


figura 52 – Schema di processo del GVR

2 Verifica della convergenza della soluzione

Le equazioni differenziali del modello IV.1, IV.2, IV.3 e IV.5, contengono derivate nel tempo e nello spazio, queste ultime applicate rispetto alle direzioni assiale z e radiale r. Tali equazioni sono state successivamente scritte in forma discreta, con le equazioni IV.18, IV.19, IV.20, IV.21, IV.22 e IV.23.

La stabilità della soluzione numerica è assicurata dal rispetto dei limiti imposti dalle equazioni (IV.29) e (IV.30), in particolare dal rispetto del limite di Courant. Tuttavia, una soluzione stabile non necessariamente è anche convergente. La convergenza è garantita solo per certi intervalli dei passi d'integrazione nel tempo Δt e nello spazio Δz. Pertanto, prima di procedere ad applicare il modello ad un caso d'interesse, è necessario individuare i passi d'integrazione che garantiscono la convergenza della soluzione. Questo obiettivo si ottiene svolgendo un'analisi di sensibilità del grado di convergenza rispetto ai passi d'integrazione nello spazio e nel tempo. Tale analisi è riportata nei due paragrafi seguenti.

2.1 Analisi di sensibilità rispetto al passo temporale d'integrazione

Le equazioni differenziali del modello contengono tutte almeno un termine di derivata temporale. Tali equazioni sono state risolte nel tempo applicando il metodo di Eulero per l'integrazione di un'equazione differenziale, nella sua formulazione totalmente esplicita[1].

Nei metodi d'integrazione del prim'ordine, l'errore d'integrazione dipende in modo pressoché lineare dal passo d'integrazione adottato (ovvero, il Δt d'integrazione) e non è sempre trascurabile. Pertanto, la convergenza del modello va verificata mediante un'analisi di sensibilità della soluzione rispetto alla variazione del passo temporale d'integrazione. In tabella 17 è riportato il risultato dell'analisi di sensibilità condotta. Si osserva che la soluzione converge in modo accettabile per passi temporali inferiori a 0,2 s. Un passo temporale ulteriormente inferiore non aumenterebbe il grado di convergenza della simulazione e contribuirebbe ad appesantire il calcolo. I tempi della simulazione, infatti, aumentano in modo lineare e inversamente proporzionale al passo d'integrazione della derivata temporale. Un passo temporale compreso fra 0,1 e 0,2 è il miglior compromesso fra grado di convergenza della soluzione e tempi di calcolo.

tabella 17 – analisi di sensibilità rispetto al passo temporale

passo temporale (s^{-1})	Convergenza
0,001	converge
0,05	converge
0,1	converge
0,2	converge
0,3	instabile, non converge

In tabella 17 si osserva che non sono state condotte simulazioni per passi temporali inferiori a 0,001. A questo proposito va osservato che un passo temporale molto piccolo (ovvero, di diversi ordini di grandezza inferiore allo zero o prossimo al limite di risoluzione numerica del codice) conduce a schemi di convergenza non plausibili o ad un'instabilità del processo di convergenza. Considerando, a titolo d'esempio, l'espansione in serie di Taylor di una generica funzione *f*, troncata al secondo ordine:

$$f(t+\Delta t) = f(t) + f'(t)\cdot\Delta t + \frac{1}{2}\Delta t^2 f''(t) + o(\Delta t^3) \qquad \textbf{(V.1)}$$

si osserva che, qualora Δt diventasse molto piccolo[26], la precedente equazione diventerebbe numericamente approssimabile alla seguente:

$$f(t+\Delta t) \cong f(t) \qquad \textbf{(V.2)}$$

ovvero, il codice non sarebbe più in grado di distinguere numericamente il valore attuale della funzione *f* dal valore che essa assume all'istante $t+\Delta t$. Quanto osservato rispetto all'espansione in serie di Taylor, che corrisponde ad un caso particolare di soluzione totalmente esplicita, continua ad essere vero anche per metodi impliciti, sebbene più stabili dei precedenti.

Con riferimento al grado di convergenza della soluzione in funzione del passo temporale scelto, va, infine, ricordato (cfr. CAPITOLO IV) che le incognite centrali del modello vengono stimate rispetto al passo temporale corrente, mentre le incognite laterali sono fissate pari al valore assunto al passo temporale precedente. Questo approccio evita di dover compiere un'iterazione aggiuntiva per armonizzare le proprietà termo-fisiche con ciascuna delle incognite centrali da cui esse dipendono.

[26] Ovvero, prossimo al numero di cifre decimali adottate per rappresentare i numeri nel compilatore usato per la codifica

Tuttavia, l'approccio resta valido solo per passi temporali sufficientemente piccoli, mentre tende a far divergere la soluzione quando si adottano passi temporali più grandi. Questo effetto si aggiunge a quello associato all'errore intrinseco del metodo d'integrazione di Eulero. Entrambi concorrono a far divergere la soluzione per passi temporali d'integrazione crescenti (come osservato in tabella 17). Per le simulazioni che seguono è stato adottato un passo d'integrazione nel tempo pari a 0,1 s.

2.2 Analisi di sensibilità rispetto alle dimensioni della griglia di calcolo

Allo scopo di verificare la convergenza del calcolo in funzione della griglia di calcolo, è stata condotta un'analisi di sensibilità della soluzione rispetto al numero di celle (ovvero, al variare del passo d'integrazione nello spazio Δz). L'analisi è stata condotta rispetto alla matrice di simulazione riportata in tabella 19.

Sono state fissate delle condizioni iniziali generiche, uguali per tutte le simulazioni. Le condizioni al contorno sono state poste costanti, rispetto ai valori che assumo in condizioni di esercizio nominale. Con un codice di processo commerciale è stata condotta una simulazione stazionaria del GVR, in modo da definire un riferimento per la soluzione del modello dinamico, ottenuta una volta raggiunte le condizioni stazionarie. Il risultato dell'analisi di sensibilità è riassunto nelle ultime tre colonne della tabella 19 ed è rappresentato dal grafico di figura 53. La linea rossa in figura 53 rappresenta il risultato della simulazione stazionaria condotta come riferimento di convergenza, adottando un simulatore stazionario commerciale. Si osserva che la convergenza non si raggiunge in misura soddisfacente per un numero di celle inferiore a 10 celle per banco (120 celle complessive) ed è raggiunta in misura pressoché piena con un numero di celle pari o superiore a 20 celle per banco (240 celle complessive). Si osserva anche (cfr. figura 53) che la soluzione è fortemente instabile per un numero di celle inferiore a cinque, in quanto il modello perde la sua capacità di descrivere correttamente la fenomenologia nella zona vicina al punto critico.

tabella 18 – condizioni al contorno adottate per svolgere l'analisi di sensibilità

Grandezza	Valore (costante nel tempo)
portata acqua di alimento	17,46 kg/s
temperatura acqua di alimento	230°C
pressione acqua di alimento	240 bar
portata fumi in ingresso al GVR	64,4 kg/s
temperatura fumi in ingresso al GVR	752°C
pressione fumi in ingresso al GVR	10 bar

tabella 19 – matrice di simulazione per valutare l'effetto della griglia di calcolo rispetto al grado di convergenza della soluzione

Numero della simulazione	Numero di celle per banco (totali)	Temp. uscita SH raggiunto lo stato stazionario	Scarto rispetto al riferimento	Grado di convergenza
1	1 (12)	571.42	-38.584	93.675
2	2 (24)	616.11	6.108	98.999
3	3 (36)	626.77	16.771	97.251
4	4 (48)	636.02	26.024	95.734
5	5 (60)	619.90	9.895	98.378
6	6 (72)	617.60	7.599	98.754
7	7 (84)	616.15	6.152	98.991
8	8 (96)	614.74	4.742	99.223
9	9 (108)	613.68	3.678	99.397
10	10 (120)	612.70	2.697	99.558
11	11 (132)	612.08	2.081	99.659
12	12 (144)	611.39	1.387	99.773
13	13 (156)	610.97	0.965	99.842
14	14 (168)	610.31	0.309	99.949
15	15 (180)	610.03	0.031	99.995
16	16 (192)	609.63	-0.368	99.940
18	18 (296)	609.09	-0.915	99.850
20	20 (240)	609.54	-0.461	99.924
25	25 (300)	609.18	-0.819	99.866
30	30 (360)	609.85	-0.147	99.976
50	50 (600)	609.99	-0.011	99.998

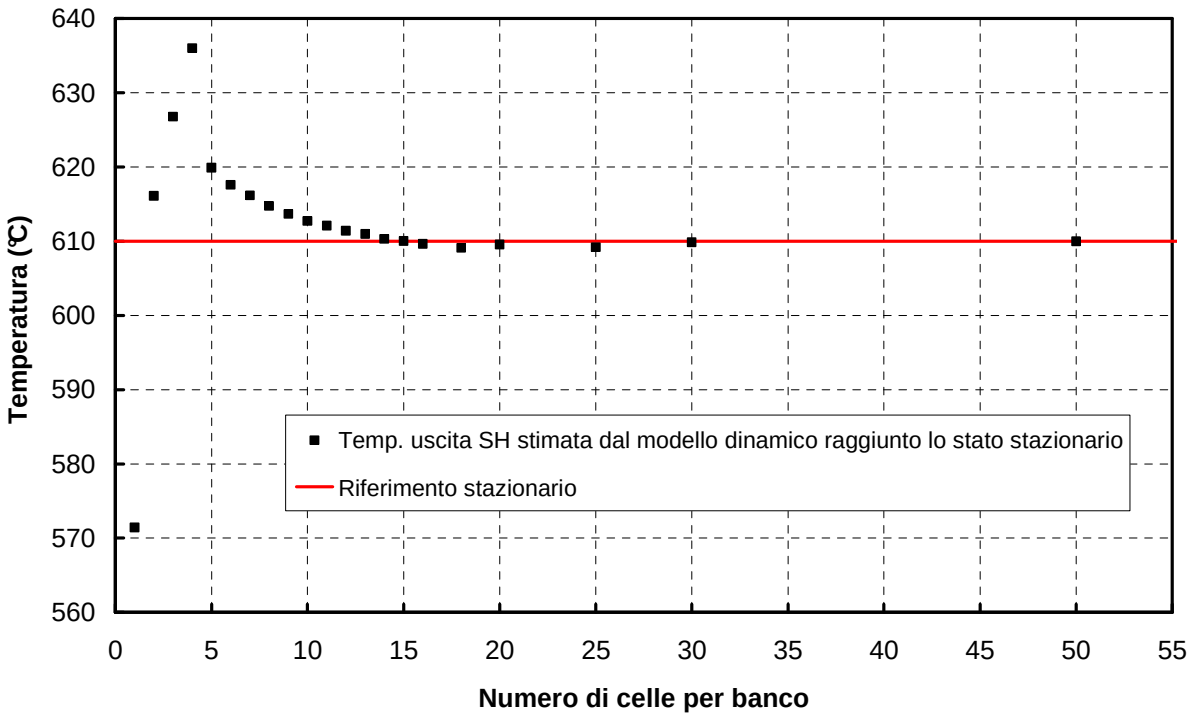


figura 53 – Effetto del numero di celle sul grado di convergenza della soluzione. I punti rappresentano la temperatura del vapore in uscita dal GVR, stimata dal modello una volta raggiunte le condizioni stazionarie. La linea rossa rappresenta la soluzione stazionaria attesa.

3 Caratterizzazione dinamica del GVR

La caratterizzazione dinamica di un sistema è normalmente condotta studiando la sua risposta nel dominio del tempo, in corrispondenza alla classe degli ingressi canonici. Gli ingressi canonici più comuni sono:

- l'impulso
- il gradino
- la rampa

a cui si aggiungono le serie di potenze (fra le quali, i casi di uso più comune sono le funzioni sinusoidali). Gli ingressi canonici sono matematicamente definiti come segue.

Si definisce *impulso unitario* la funzione δ_1:

$$\delta_1(t) = \begin{cases} \infty & t = 0 \\ 0 & t \neq 0 \end{cases} \qquad \textbf{(V.3)}$$

Si definisce *gradino unitario* la funzione δ_2:

$$\delta_2(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t \leq 0 \end{cases} \qquad \textbf{(V.4)}$$

Si definisce *rampa di ordine k* la funzione δ_3:

$$\delta_3(t) = \begin{cases} \dfrac{t^{k-1}}{(k-1)!} & t > 0 \\ 0 & t \leq 0 \end{cases} \qquad \textbf{(V.5)}$$

Il generatore di vapore a recupero è stato ridotto ad un sistema fisico oggetto del modello sviluppato (cfr. CAPITOLO IV). In accordo alle equazioni del modello, tale sistema rientra nella classe dei sistemi del secondo ordine.

Viene detto sistema del secondo ordine un sistema fisico rappresentato da un modello matematico in cui le funzioni incognite dipendono dalle condizioni al contorno attraverso equazioni differenziali del secondo ordine.

La dinamica dei sistemi del secondo ordine è normalmente caratterizzata studiando la risposta del sistema ad una variazione a gradino di una delle condizioni al contorno. La risposta a un ingresso a gradino è chiamata risposta indiciale.

3.1 Risposta ad ingressi canonici: risposta indiciale

La risposta indiciale di un sistema è definita come la risposta del sistema ad un ingresso a gradino, ovvero alla sua risposta in corrispondenza alla variazione di una sua condizione al contorno secondo una funzione a gradino (cfr. par. precedente per la definizione di funzione a gradino).

La risposta indiciale del sistema consente di valutare completamente le caratteristiche dinamiche del sistema, quantificandole nei seguenti parametri:

- sovraelongazione massima M
- tempo di ritardo t_D (delay time)
- tempo di salita t_R (rise time)
- tempo di assestamento t_S (settling time)

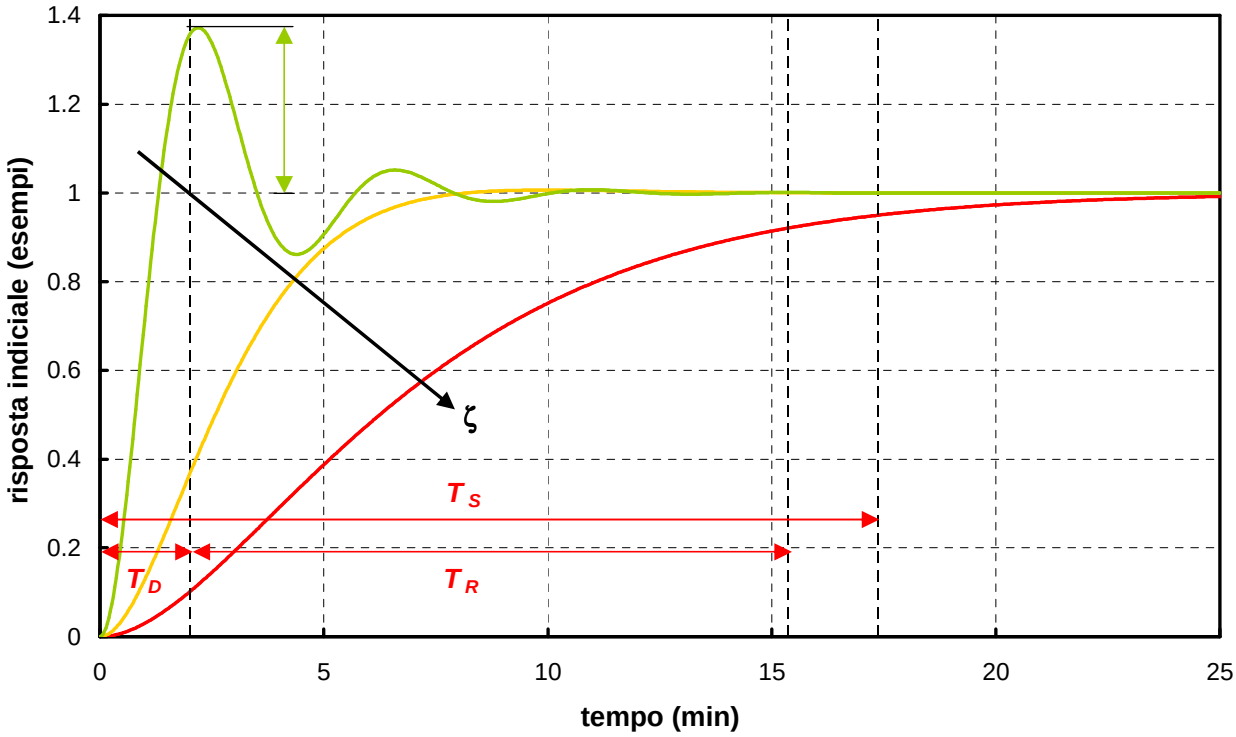


figura 54 – esempi di risposta indiciale. Sul grafico sono individuati: il tempo di ritardo (t_D), il tempo di salita (t_R) e il tempo di assestamento (t_S) (con riferimento alla curva rossa) e la massima sovraelongazione M (con riferimento alla curva verde)

dove, con riferimento alla (figura 54), si definiscono:

- *massima sovraelongazione* o massimo sorpasso M la differenza tra il valore di regime della risposta e il valore massimo che essa raggiunge in fase transitoria; la sovraelongazione massima percentuale è misurata in percentuale rispetto al valore di regime;
- *tempo di ritardo* (o delay time) t_D il tempo necessario affinché la risposta superi il 10% del valore di regime;
- *tempo di salita* (o rise time) t_R il tempo necessario affinché la risposta passi dal 10% al 95% del valore di regime;
- *tempo di assestamento* (o settling time) t_S il tempo necessario affinché la risposta rimanga definitivamente a valori compresi fra il ±5% del valore di regime.

La risposta indiciale di un sistema del secondo ordine è espressa dalla seguente relazione:

$$y(t) = 1 - \frac{e^{-\zeta\omega_n t}}{\sqrt{1-\zeta_2}} \sin\left(\sqrt{1-\zeta^2}\,\omega_n t + \arccos\zeta\right) \qquad \textbf{(V.6)}$$

dove:

- la grandezza ζ è detta *coefficiente di smorzamento*;
- la grandezza ω è detta *pulsazione naturale*.

Il modello dinamico sviluppato (cfr. CAPITOLO IV) è stato applicato al GVR (descritto al par. IV.1) per caratterizzarne la dinamica rispetto alla risposta indiciale. L'architettura e le geometrie del GVR sono completamente note e sono state inserite nel modello[27].

[27] Il componente descritto al par. IV.1 è stato progettato al livello di dettaglio della progettazione esecutiva, comprese le opere civili e il calcolo strutturale. Il lavoro di progettazione è stato condotto congiuntamente ad Ansaldo Caldaie e ad Enel (Area Tecnica Ricerca; Area Sviluppo e Realizzazione Impianti). Le geometrie del componente sono quindi completamente note. Non sono riportate in questa tesi per il rispetto di vincoli di riservatezza su informazioni proprietarie.

Sono state condotte tre simulazioni, in cui:

- la portata fumi in ingresso è stata fatta variare, per ciascuna simulazione, secondo tre funzioni a gradino, che riducono la portata fumi al: 95%, 90% e 85%, rispettivamente, del suo valore nominale (figura 55);
- tutte le altre grandezze al contorno sono state mantenute costanti al valore che assumo al carico nominale;
- applicata la variazione a gradino sulla portata fumi, il sistema è lasciato libero di evolvere verso il suo nuovo stato stazionario.

Le condizioni appena introdotte non individuano un esercizio reale del GVR (dove i sistemi di controllo interverrebbero per controllare la risposta e mantenere i parametri di processo del vapore al valore nominale), ma corrispondono alle condizioni in cui si altera soltanto una delle grandezze al contorno (la portata fumi), lasciando il sistema libero di evolvere verso un nuovo stato stazionario. Fra le variabili incognite del modello, le più rilevanti sono quelle associate al vapore prodotto, le cui variazioni (in portata, temperatura e pressione) sono rappresentative dello stato del sistema, ovvero della "prestazione" del GVR. La temperatura del vapore prodotto è stata scelta come grandezza da monitorare per caratterizzare la dinamica del componente e la risposta indiciale è stata rappresentata su un diagramma in cui alle ascisse è associata la portata fumi (ovvero la condizione al contorno che subisce la variazione a gradino), mentre alle ordinate è associata la temperatura del vapore[28].

In figura 55 sono riportate le variazioni a gradino sulla portata fumi applicate per valutare la risposta indiciale del GVR. Per convenzione, l'istante in cui è applicata la variazione a gradino è posto uguale all'istante iniziale. In figura 56 sono riportate le tre risposte del sistema alle variazioni a gradino imposte sulla portata fumi. La risposta del sistema è espressa mediante la temperatura del vapore prodotto, scelta come grandezza rappresentativa. Le curve sono tracciate fino al nuovo stato stazionario[29].

[28] Per tutte e tre le simulazioni condotte, le variazioni di pressione del vapore prodotto durante il transitorio sono risultate trascurabili (con variazioni inferiori ad un 1 bar) e la pressione si mantiene sempre supercritica. La portata del vapore prodotto si mantiene, come detto, sempre costante. Per queste ragioni, la temperatura del vapore prodotto si presta bene ad essere adottata per rappresentare la risposta dinamica del sistema fisico.
[29] Variazioni sulla temperatura del vapore inferiori a 0,01°C per due secondi successivi. Tale condizione è valida per i sistemi del secondo ordine fortemente smorzati (senza sovraelongazione), in cui non sono presenti pendolazioni attorno ad un valore di regime.

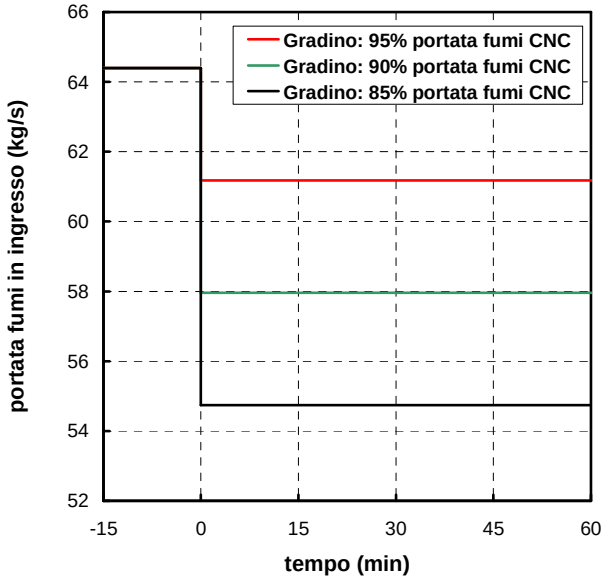


figura 55 – variazioni sulla portata fumi in ingresso applicate per valutare la risposta indiciale del sistema (GVR)

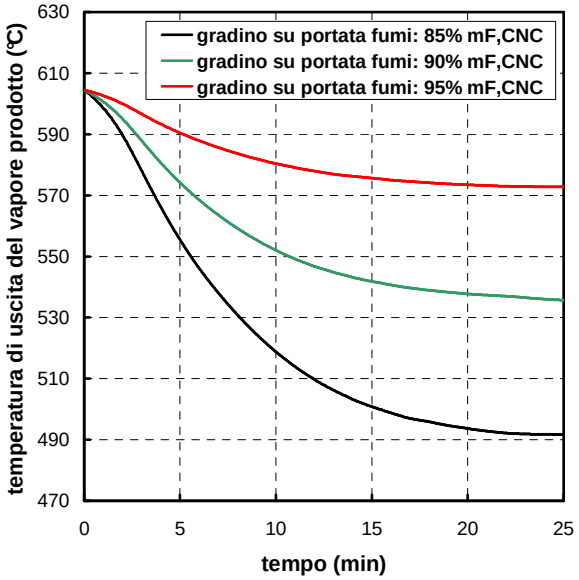


figura 56 – variazione della temperatura del vapore prodotto, in corrispondenza delle tre variazioni sulla portata fumi in ingresso (figura 55)

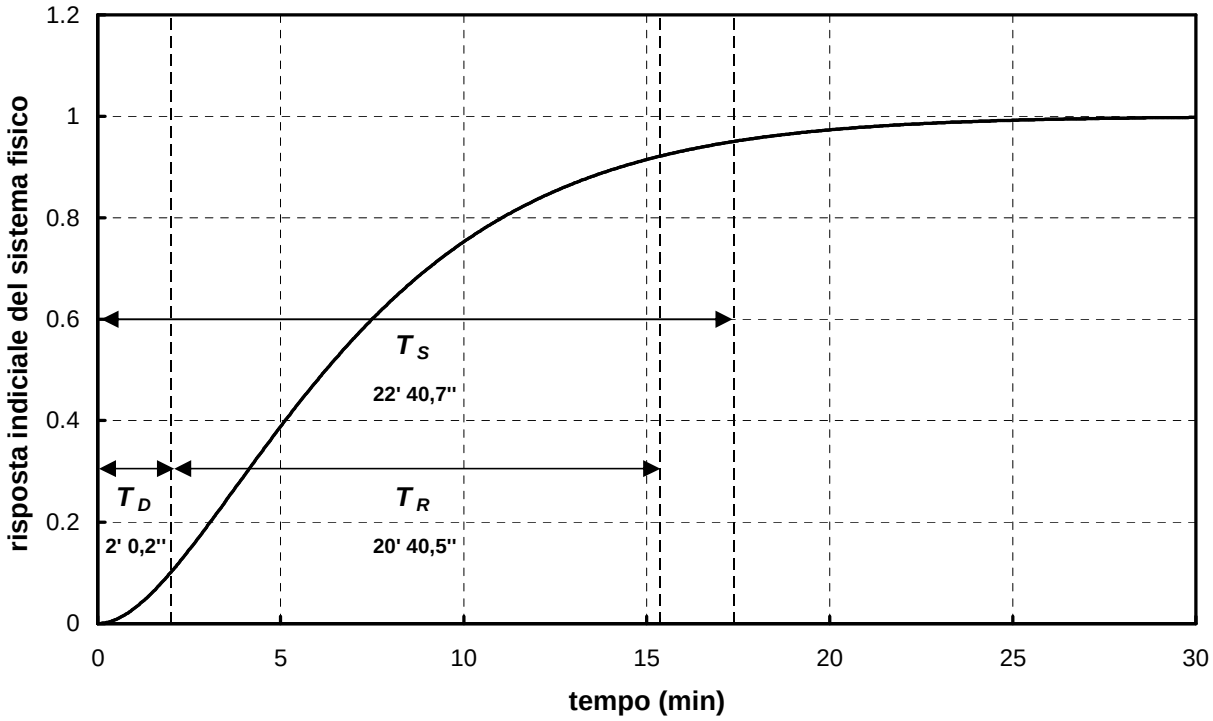


figura 57 – risposta indiciale del sistema fisico (GVR), calcolata normalizzando la temperatura del vapore prodotto rispetto all'ampiezza del suo valore iniziale. Sul grafico sono individuati: il tempo di ritardo (t_D), il tempo di salita (t_R) e il tempo di assestamento (t_S)

tabella 20 – caratteristiche dinamiche del GVR descritto al par. IV.1

tempi caratteristici		
sovraelongazione	assente	
tempo di ritardo t_D	2 min	0,2 sec
tempo di salita t_R	20 min	40,5 sec
tempo di assestamento t_S	22 min	40,7 sec
parametri della risposta dinamica		
coefficiente di smorzamento ζ	0,985	
pulsazione libera ω	0,287 s^{-1}	

Le curve della figura 56 consentono di stimare, seppure solo su base numerica, i valori del coefficiente di smorzamento ζ e della pulsazione naturale ω che caratterizzano la risposta dinamica del GVR. I parametri ζ e ω non dipendono dall'ampiezza del gradino associato alla variazione della portata fumi in ingresso, ma si mantengono invariati per tutte e tre le variazioni a gradino considerate (figura 55) ed è quindi possibile tracciare un'unica curva, normalizzata rispetto al valore iniziale di riferimento (figura 57). Sulla curva di figura 57 è possibile rappresentare graficamente il tempo di ritardo (t_D), il tempo di salita (t_R) e il tempo di assestamento (t_S) caratteristici della risposta indiciale del sistema fisico simulato (il GVR del processo Isotherm, su scala 48 MW termici; cfr. par. IV.1). Come atteso, si osserva (figura 57) che il sistema fisico non presenta sovra elongazione.

3.2 Risposta ad una variazione a rampa della portata fumi

Il modello dinamico sviluppato (cfr. CAPITOLO IV) è stato applicato per simulare la risposta dinamica del GVR (cfr. IV.1) ad una variazione a rampa sulla sola portata fumi in ingresso, rimanendo costanti tutte le altre condizioni al contorno (compresa la temperatura dei fumi in ingresso al GVR). La rampa applicata è mostrata in figura 58. La portata fumi viene variata del 15% in un intervallo di 5 minuti, passando dal 100% all'85% del suo valore in condizioni di carico nominale. Prima della variazione, le condizioni al contorno sono mantenute costanti per un periodo sufficientemente lungo a garantire il raggiungimento dello stato stazionario corrispondente alle condizioni di esercizio nominale. Analogamente, a valle della variazione a rampa, le condizioni al contorno sono mantenute invariate fino al raggiungimento del nuovo stato stazionario.

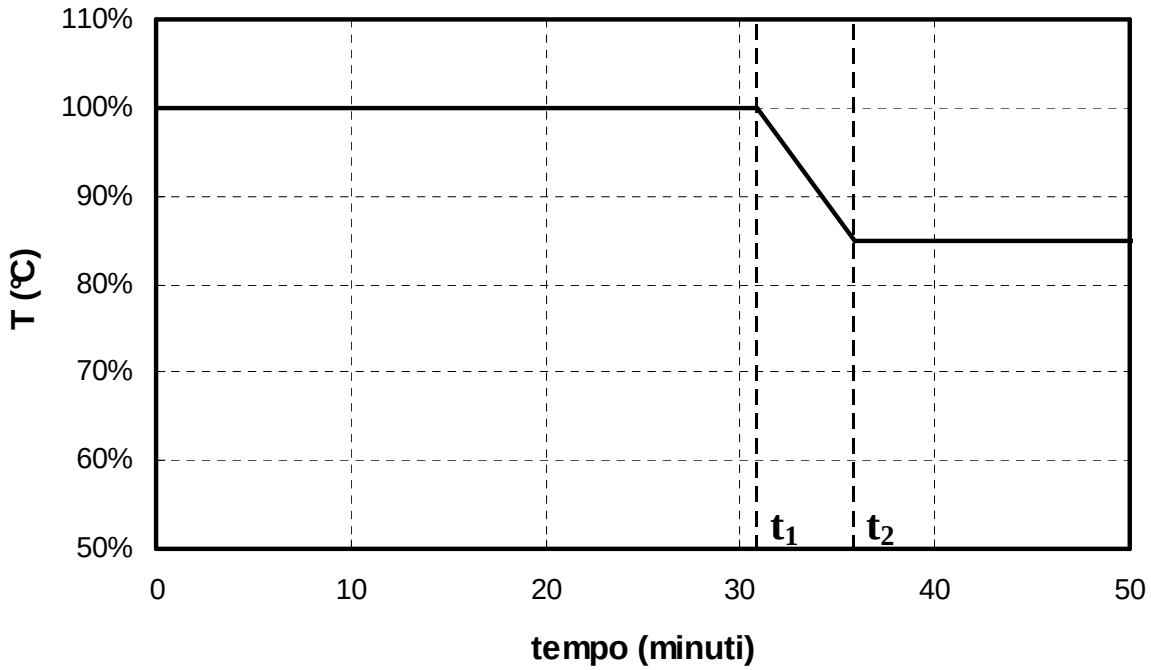


figura 58 – variazione a rampa imposta sulla portata fumi (percentuali espresse rispetto alla portata fumi nominale)

In figura 59 sono mostrate le curve di variazione della temperatura del fluido caldo. Poiché non è possibile conoscere perfettamente le condizioni iniziali corrispondenti alla configurazione stazionaria iniziale (ad esempio, non si conoscono i profili di temperatura sul tubo per ogni cella di calcolo), il sistema parte da una condizione iniziale non completamente stazionaria (sono fissate le sole condizioni iniziali note) ed è lasciato evolvere successivamente (intervallo 0-30 minuti) verso lo stato stazionario precedente alla variazione a rampa. I tratti di curva segnati con linee trasparenti non hanno pertanto un significato fisico, ma rappresentano semplicemente il transitorio iniziale necessario a ottenere una soluzione stazionaria congruente alle condizioni iniziali e al contorno fissate. I tratti di curva segnati con linee piene rappresentano, invece, l'effettivo transitorio che segue la variazione a rampa applicata alla portata fumi.

In figura 60 sono mostrati i profili delle temperature del fluido caldo lungo la lunghezza assiale del GVR (il valore 0 sul grafico indica la sezione d'ingresso del GVR, a monte del primo banco economizzatore; il valore 1 sul grafico indica, invece, la sezione d'uscita, a valle dell'ultimo banco surriscaldatore). Oltre a una diminuzione della temperatura del vapore prodotto, si osserva (figura 60) uno spostamento rilevante della zona dove si sviluppa la transizione da liquido supercritico a vapore supercritico.

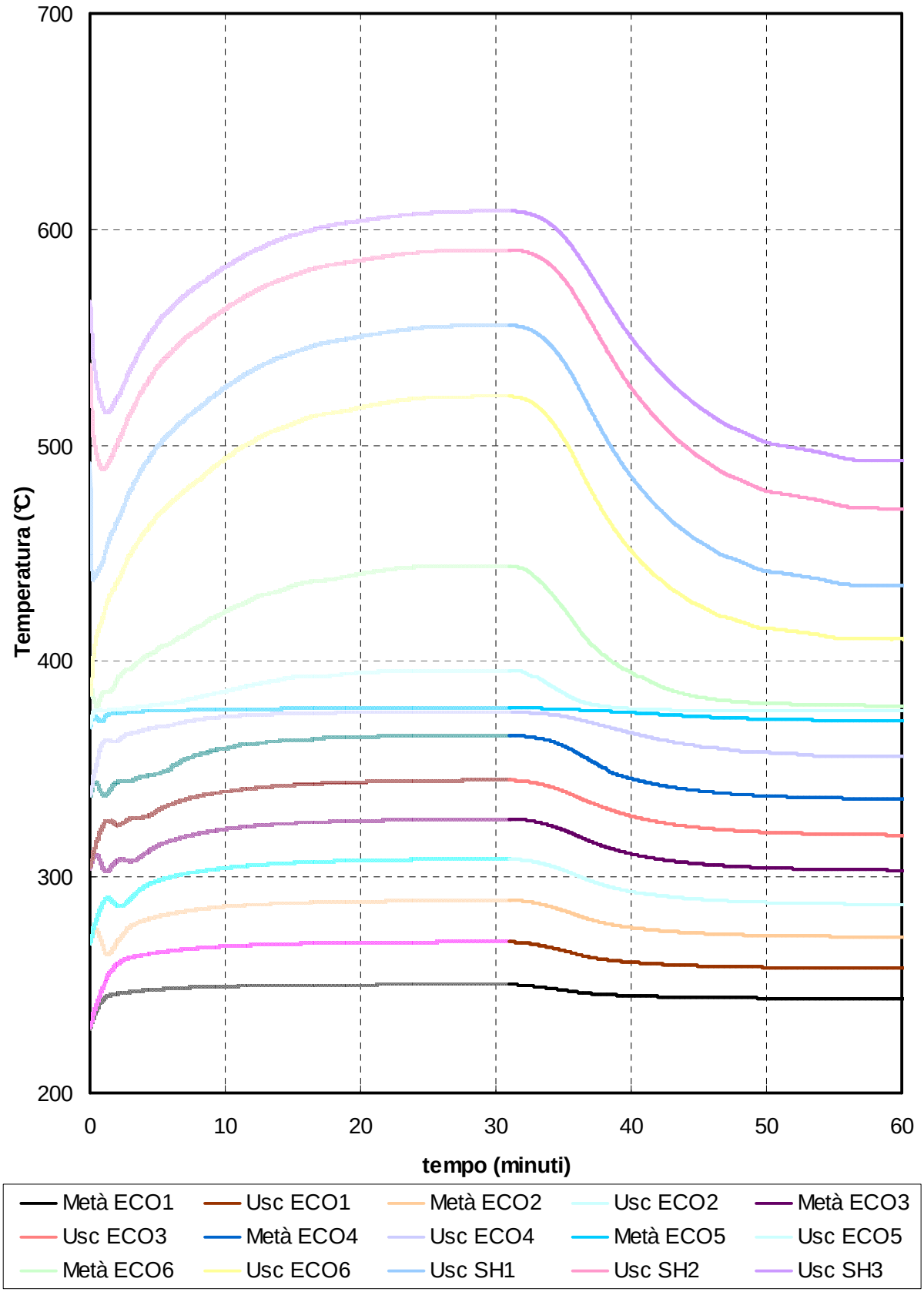


figura 59 – temperatura del fluido caldo in funzione del tempo, per diversi banchi

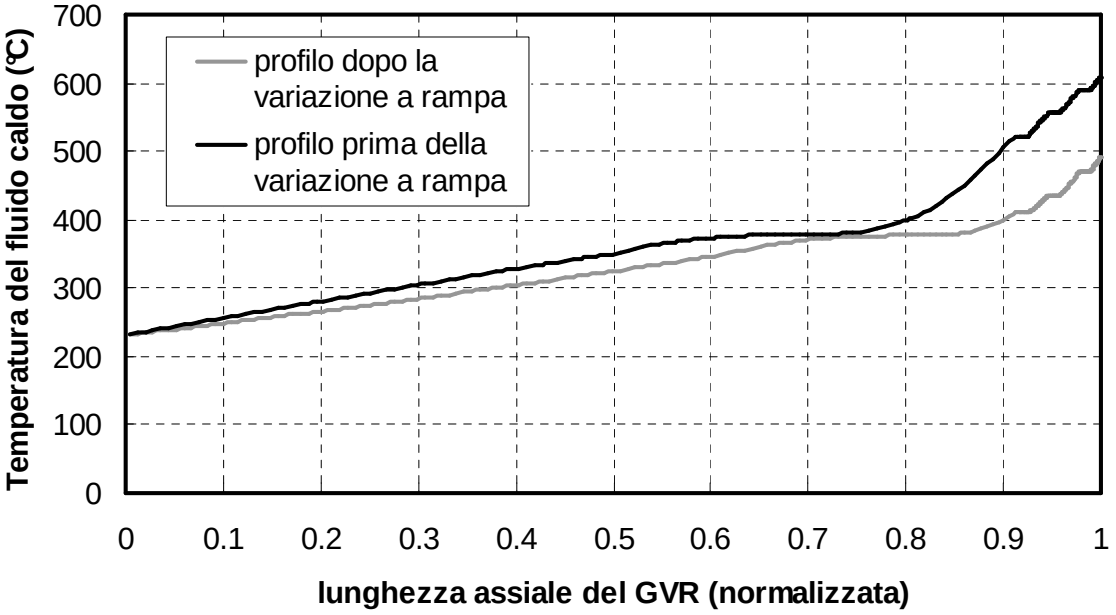


figura 60 – profili assiali della temperatura del fluido caldo, riferiti agli stati stazionari raggiunti prima e dopo la variazione a rampa di figura 58

Lo spostamento assiale (ovvero, da un banco al successivo o al precedente) della zona di transizione da liquido supercritico a vapore supercritico è, in termini tecnologici, un aspetto rilevante, in quanto le proprietà termofisiche del fluido caldo in prossimità della zona critica cambino repentinamente. Tanto più rilevante e tanto più rapido è lo spostamento della zona di transizione, tanto più importanti possono essere gli stress termici indotti sui materiali, anche in ragione di variazioni rapide del coefficiente di scambio termico e del calore specifico del fluido caldo.

Si ha evidenza di questo fenomeno nelle curve di figura 63, che riportano la variazione nel tempo del calore specifico del fluido caldo, per differenti sezioni di scambio termico (ovvero, a metà e all'uscita di ciascun banco economizzatore; all'uscita di ogni banco surriscaldatore). Come atteso, il calore specifico raggiunge valori molto alti in prossimità delle condizioni critiche. La zona di transizione fra liquido supercritico e vapore supercritico può essere idealmente identificata dalla sezione (o cella di calcolo) dove si ha il massimo calore specifico del fluido caldo. Si osserva (figura 63) che la zona dove è massimo il calore specifico è localizzata prima del transitorio, a metà del quinto banco economizzatore, mentre raggiunge l'uscita dello stesso banco a valle del transitorio (ovvero, la zona di transizione fra liquido e vapore supercritici si sposta di 30 ranghi verso l'uscita del GVR in 5 minuti).

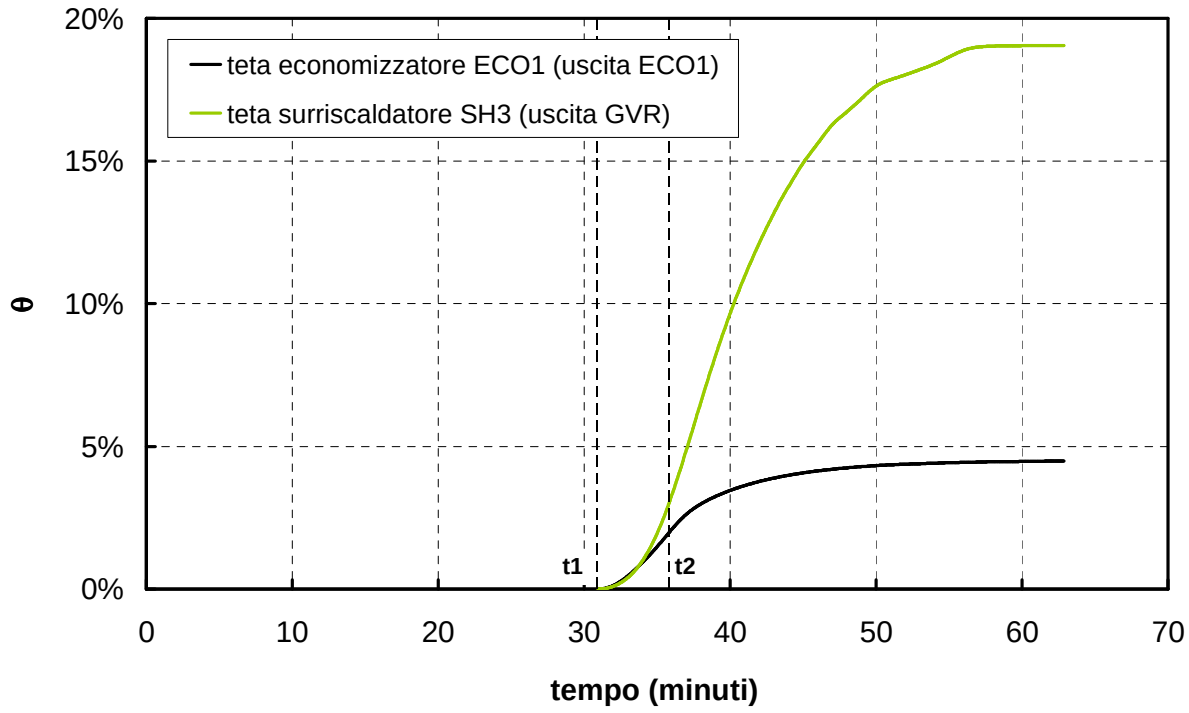


figura 61 – temperatura θ, normalizzata rispetto alla temperatura stazionaria prima della variazione a rampa sulla portata fumi

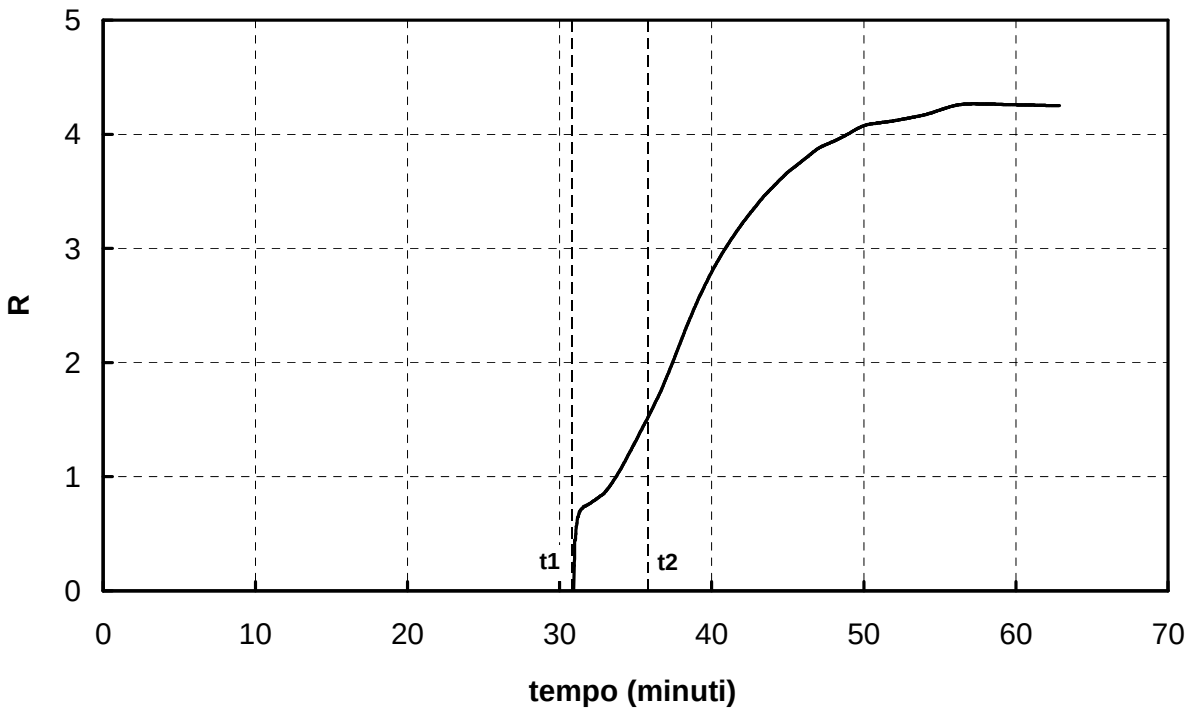


figura 62 – rapporto R fra le temperature normalizzate q riferite alle sezioni uscita ECO1 e uscita SH3 (uscita GVR)

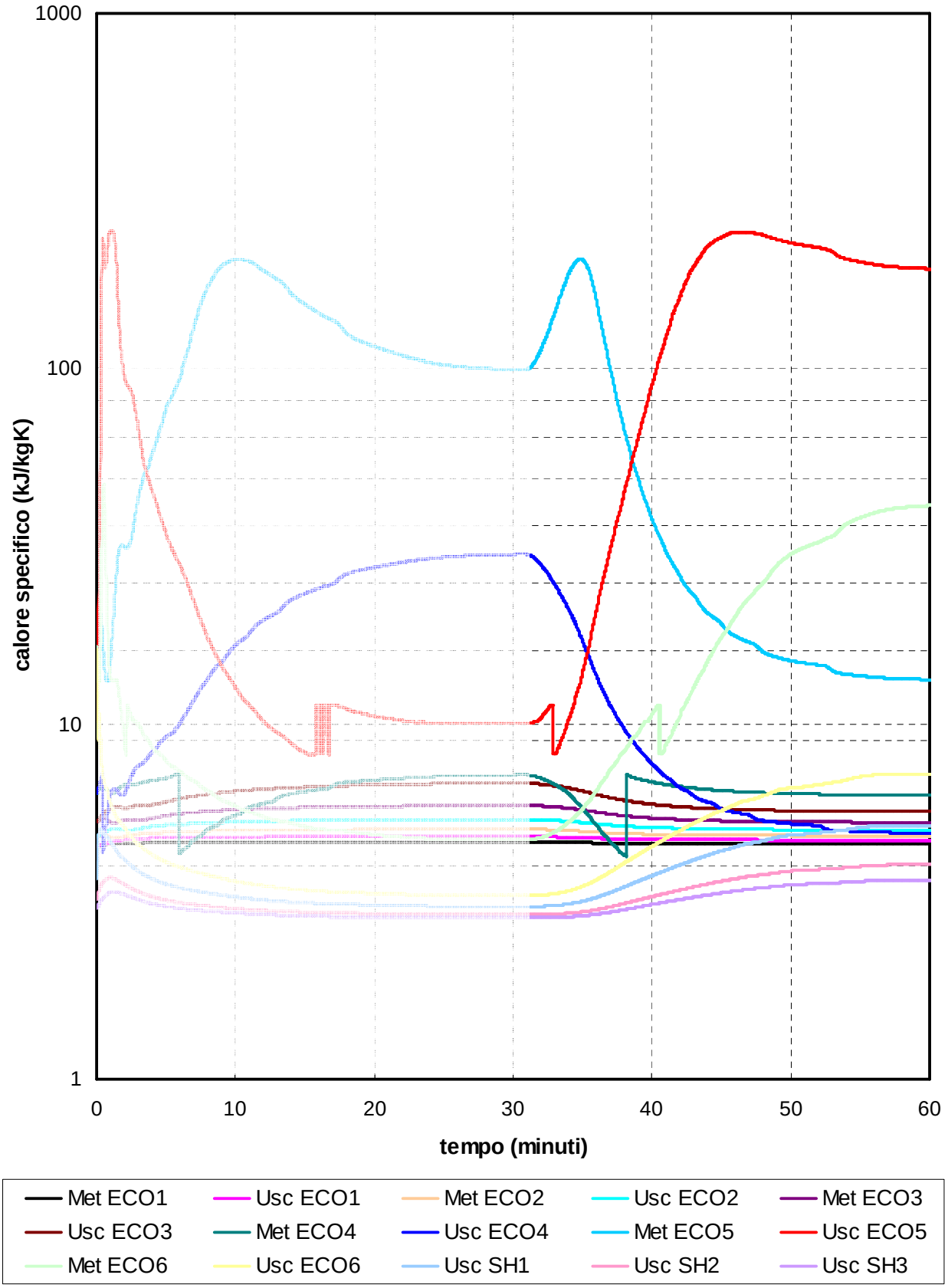


figura 63 – calore specifico del fluido caldo in funzione del tempo, per diversi banchi

Un altro aspetto da evidenziare è la maggiore variazione di temperatura subita dal fluido caldo nei banchi surriscaldatori, rispetto a quanto si verifica nei banchi economizzatori. Tale variazione non è rappresentativa di quella che si verificherebbe a seguito di una variazione di carico, in quanto è stata variata soltanto la portata fumi. Per apprezzare meglio la variazione di temperatura che si ha durante i transitori, si definisce una temperatura θ del vapore, normalizzata rispetto alla stessa temperatura prima del transitorio:

$$\theta(t) = \frac{T_{fc}(t) - T_{fc}(t_1)}{T_{fc}(t_1)} \qquad \textbf{(V.7)}$$

dove T_{fc} è la temperatura del fluido caldo e t_1 è l'istante in cui si applica la variazione a rampa sulla portata fumi. Tale temperatura normalizzata assume un valore nullo all'istante iniziale e raggiunge un valore unitario all'istante finale della simulazione. Il valore nullo indica il permanere del sistema nella configurazione stazionaria iniziale (ovvero, precedente alla variazione a rampa), mentre il valore unitario indica il pieno raggiungimento della condizione stazionaria finale (ovvero, successiva alla variazione a rampa). In figura 61 si osserva che la temperatura del fluido caldo che evolve nell'ultimo banco surriscaldatore subisce, durante il transitorio, una riduzione di circa il 20%, mentre il fluido caldo che evolve nel primo banco economizzatore subisce una riduzione di circa il 5%. In figura 62 è riportato il rapporto R:

$$R(t) = \frac{\theta_{ECO1}(t)}{\theta_{SH3}(t)} \qquad \textbf{(V.8)}$$

Si vede che la variazione di temperatura in uscita dal banco SH3 è circa 4 volte maggiore di quella che si ha in uscita dal banco ECO1.

4 Conclusioni

Guardando il processo in cui è inserito il GVR (cfr. par. II.4), si identificano tre sezioni che possono determinare la risposta dinamica del sistema: il reattore, il GVR e i condotti fumi. Questi ultimi non limitano la dinamica del sistema, in quanto rispondono su tempi molto veloci, legati ai ridotti volumi di gas circolato e alla dinamica della soffiante. Durante i transitori, il refrattario del reattore lavora a capacità termica costante, poiché viene mantenuta costante la temperatura media dei fumi grazie al grado di libertà aggiuntivo dato dal ricircolo fumi. Anche il reattore, quindi,

non limita le dinamiche del sistema. Nei transitori, dunque, il "collo di bottiglia" è il GVR, sebbene abbia dinamiche comunque veloci, date dal ridotto contenuto d'acqua e dagli elevanti coefficienti di scambio termico. Per questa ragione è stato scelto come componente su cui condurre una caratterizzazione dinamica approfondita.

Prima di procedere ad applicare il modello è stata condotta una campagna di simulazione numerica con cui verificare la scelta dei parametri numerici del modello, ovvero il passo d'integrazione temporale Δt e il passo d'integrazione spaziale Δz. L'analisi di sensibilità rispetto al passo d'integrazione nel tempo ha evidenziato che il passo temporale minimo per ottenere la convergenza è di 0,2 s. Per le simulazioni seguenti è stato poi applicato un passo temporale pari a 0,1 s. L'analisi di sensibilità rispetto alla densità della griglia di calcolo (ovvero rispetto al passo d'integrazione nello spazio Δz) ha evidenziato che la convergenza si ottiene con un minimo numero di celle per banco di scambio termico pari a 20 (120 celle complessive).

La dinamica è stata caratterizzata rispetto alla risposta indiciale, ovvero alla risposta ad una variazione a gradino di una condizione al contorno (la portata fumi). La risposta del sistema è descritta attraverso la temperatura del vapore prodotto, scelta come grandezza rappresentativa. Le curve di variazione della temperatura del vapore prodotto sono tracciate fino al raggiungimento del nuovo stato stazionario.

L'analisi ha evidenziato che il GVR appartiene alla classe dei sistemi del secondo ordine, ovvero la risposta indiciale è caratterizzata da un tempo di ritardo (2'0,2''), da un tempo di salita (20'40,5'') e da un tempo di assestamento (22'40,7'').

La caratterizzazione dinamica ha consentito di stimare, seppure solo su base numerica, i valori del coefficiente di smorzamento ζ e della pulsazione naturale ω che caratterizzano la risposta dinamica del GVR, rispettivamente pari a 0,985 (adimensionale) e 0,287 s^{-1}. Si è osservato, come atteso, che i parametri ζ e ω non dipendono dall'ampiezza del gradino associato alla variazione della portata fumi in ingresso, ma si mantengono invariati per tutte e tre le variazioni a gradino considerate (figura 55).

È stata infine studiata la risposta ad una variazione a rampa della portata fumi. La simulazione ha messo in evidenza lo spostamento della zona di transizione da liquido a vapore supercritico, così come la maggiore variazione di temperatura durante i transitori subita dai banchi SH.

La caratterizzazione dinamica del GVR ha evidenziato una risposta dinamica veloce, specie se confrontata a quella tipica dei GVR e delle caldaie convenzionali. Questo risultato è in linea con le condizioni operative del GVR e con i maggiori flussi termici che derivano dalla pressurizzazione del processo lato fumi.

5 Nomenclatura

Grandezze	Significato	Unità di misura
δ_1	impulso unitario	
δ_2	gradino unitario	
δ_3	rampa di ordine k	
f	funzione generica	
M	sovraelongazione	
y	funzione generica	
R	rapporto fra θ valutata all'uscita del primo banco economizzatore e θ valutata all'uscita dell'ultimo banco surriscaldatore	
t	tempo	s
t_D	tempo di ritardo	s
t_R	tempo di salita	s
t_S	tempo di assestamento	s
T_{fc}	temperatura del fluido caldo	°C

Acronimi	Significato
ECO	ECOnomizzatore
GVR	Generatore di Vapore a Recupero
RH	Risurriscaldatore
SH	Surriscaldatore
USC	Ultrasupercritico

Simboli greci	Significato	Unità di misura
ζ	coefficiente di smorzamento	
θ	temperatura del fluido caldo normalizzata rispetto al valore assunto prima della variazione delle condizioni al contorno	
ω	pulsazione naturale	s^{-1}

6 Bibliografia

[1] **ASCHER U.M., PETZOLD L.R., (1998).** *Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations*, Ed. SIAM, 1998

CAPITOLO VI

Conclusioni

Il presente lavoro ha discusso peculiarità e potenzialità dei processi ossicombustivi, nei quali le reazioni chimiche del carbone si realizzano in un'atmosfera quasi esclusivamente composta da ossigeno, anidride carbonica e vapore acqueo (cfr. CAPITOLO II). Dopo una trattazione generale e ampia, l'attenzione è stata rivolta ai reattori pressurizzati e, in particolare, al processo Isotherm (descritto nel CAPITOLO II, par. 4). Questo processo è caratterizzato da un profilo di temperatura pressoché constante lungo quasi tutta la lunghezza assiale dell'ambiente dove si realizzano le reazioni (combustore). Questa caratteristica consente di ottenere un'alta efficienza di rimozione delle ceneri e di bruciare carboni di basso rango, usualmente non consentiti in caldaie convenzionali.

Le attività svolte sono partite da un'analisi dei processi ossicombustivi pressurizzati, in relazione alla loro applicabilità alla produzione termoelettrica. È stata condotta un'approfondita analisi bibliografica (CAPITOLO I e CAPITOLO II) che, prendendo in considerazione oltre 100 fonti bibliografiche, ha riassunto lo stato dell'arte dei sistemi di produzione di potenza elettrica e termica basati sulla

combustione del carbone e descritto le peculiarità dei processi di combustione, convenzionali e di frontiera, applicabili al carbone.

L'analisi dei fenomeni di base condotta al CAPITOLO II ha evidenziato le seguenti peculiarità dell'ossicombustione in pressione:

- la temperatura di combustione aumenta significativamente, in quanto viene a mancare l'azione di moderazione delle temperature svolta dall'azoto atmosferico. Per controllare la temperatura è necessario realizzare un ricircolo dei gas di combustione nell'ambiente di reazione.
- La maggiore presenza di molecole triatomiche nell'ambiente di reazione ne determina l'aumento dell'emissività, con una conseguente riduzione dello spessore ottico della miscela gassosa dove si realizzano le reazioni. L'aumento dell'emissività favorisce lo stabilirsi di campi termici uniformi nell'ambiente di combustione.
- La pressurizzazione del processo riduce la velocità di devolatilizzazione, in quanto riduce la differenza di pressione che consente agli idrocarburi volatili del carbone di fuoriuscire dalla particella. A temperature elevate (tipicamente >1000-1200°C), si assiste anche alla diminuzione della cinetica globale di reazione, come conseguenza dalla riduzione della diffusività D dell'ossigeno e, conseguentemente, del coefficiente di trasporto di materia del comburente.

Queste caratteristiche consentono, sulla base di un opportuno disegno dell'ambiente di reazione, di ottenere un profilo di temperatura pressoché constante lungo quasi tutta la lunghezza assiale del combustore nella tecnologia Isotherm (CAPITOLO II, par. 4).

L'analisi condotta al CAPITOLO II ha anche evidenziato che regimi di ossi-combustione sono già applicati nell'industria siderurgica e del vetro, dove numerose applicazioni richiedono temperature adiabatiche di combustione più alte (cfr. II.1.1). Più recentemente, è cresciuto l'interesse da parte dell'industria termoelettrica, sebbene le tecnologie di ossi-combustione non siano ancora mature per la loro applicazione in questo settore, in quanto: (1) le tecnologie di ossi-combustione disponibili sono state sviluppate su taglie inferiori rispetto a quelle che caratterizzano gli impianti termoelettrici (>1000 MW termici); (2) le tecnologie di ossi-combustione già

sviluppate operano, tipicamente, con aria arricchita in ossigeno e non con ossigeno puro. Ciononostante, queste tecnologie hanno il potenziale di conseguire prestazioni ambientali di rilievo, consentono di allargare il ventaglio dei combustibili bruciati per la produzione di potenza e sono compatibili con le tecnologie di cattura e sequestro dell'anidride carbonica (cfr. par. I.5), denominate tecnologie "Carbon Capture and Sequestration" (CCS). I tempi necessari all'applicazione commerciale di queste tecnologie non è ancora definito chiaramente (cfr. par. I.4). Ciononostante, in base a un criterio di cautela ambientale e di responsabilità sociale, numerose Utility, in particolare europee, hanno avviato programmi di ricerca rivolti a sviluppare tecnologie di cattura della CO_2.

In questo contesto di Ricerca e nell'ambito di un progetto avviato da Enel per lo sviluppo tecnologico del processo Isotherm, il presente lavoro ha conseguito i seguenti obiettivi:

- **integrazione del processo di combustione Isotherm con un ciclo Rankine e sviluppo di un modello stazionario**. È stato definito il processo di conversione che integra la tecnologia Isotherm con un ciclo Rankine e, su questa base, è stato sviluppato un modello stazionario;
- **analisi stazionaria di processo**. Il modello stazionario sviluppato è stato applicato per definire l'efficienza di conversione energetica associata all'applicazione del processo Isotherm alla produzione termoelettrica;
- **sviluppo di un modello dinamico in grado di simulare la risposta della sezione di scambio termico di sistemi ossi-combustivi**. È stato sviluppato e codificato in Fortran 90 un modello instazionario di scambio termico in grado di simulare il comportamento dinamico di Generatori di Vapore a Recupero (GVR) innovativi, di tipo ultrasupercritico (USC), operanti con fumi in pressione (>7 bar). Il modello dinamico si è concentrato sul solo GVR, quale componente che limita la dinamica dell'intero processo termico;
- **calibrazione e validazione del modello dinamico**. Il modello dinamico sviluppato è stato calibrato e validato usando dati di esercizio di un impianto a carbone del parco Enel;

- **analisi dinamica del componente GVR del processo Isotherm**. È stata condotta la caratterizzazione dinamica della sezione di scambio termico del processo Isotherm, applicato sulla scala 48 MW termici.

I risultati conseguiti per ciascuno dei punti appena elencati sono riassunti nel seguito.

Integrazione del processo Isotherm con un Ciclo Rankine

In regimi di ossi-combustione in pressione, la diversa composizione dei fumi che deriva dall'assenza della diluizione dell'azoto atmosferico, così come la maggiore pressione (>7 bar) dei fumi, hanno un effetto sulle temperature di rugiada. Applicando i modelli NRTL (Chen et. al., 1982[3]) e Pitzer-Debye-Huckel (Pitzer et. al., 1986[6]), sono state calcolate le temperature di rugiada acida dei fumi derivanti da regimi di ossi-combustione. È stato verificato che il punto di rugiada acida s'innalza[30] oltre i 230°C nel caso di processi ossi-combutivi eserciti a 10bar, mentre, la temperatura di rugiada dell'acqua supera i 140°C, nel caso di fumi a 10bar e per frazioni molari d'acqua nei fumi pari al 50%.

Poiché l'innalzamento delle temperature di rugiada offre l'opportunità di recuperare una quantità significativa di calore latente dai fumi, è stata proposta una soluzione d'integrazione del processo termico Isotherm con un ciclo Rankine introducendo un condensatore sulla linea fumi. Il condensatore raffredda e condensa i fumi impiegando il condensato del ciclo a vapore come sorgente termica fredda e può essere realizzato impiegando tecnologie oggi consolidate nel settore chimico e petrolchimico, come le colonne di condensazione a contatto diretto. Poiché, fissato il condensato del ciclo a vapore come sorgente termica fredda, il calore recuperabile dai fumi è pari al 13% del calore introdotto col combustibile, è possibile usare questo calore sulla linea di rigenerazione di bassa pressione del ciclo a vapore, eliminando tutti gli spillamenti di bassa pressione e aumentando la pressione al degasatore a 9 bar (contro i tipici 5-6 bar).

Analisi stazionaria del processo

Il criterio d'integrazione proposto conduce ad un'efficienza di conversione pari al 37% (efficienza netta, esclusa la sezione di cattura della CO_2). L'efficienza ottenuta, prevalentemente penalizzata dal processo di produzione dell'ossigeno da alimentare al

[30] Per carboni con l'1% in peso di zolfo

processo di combustione, è inferiore a quella dei moderni impianti a carbone, che oggi hanno ormai raggiunto il 45% d'efficienza netta. Il vantaggio della tecnologia Isotherm risiede, però, nella possibilità di bruciare carboni di minor pregio, più economici rispetto a quelli tipicamente bruciati nelle centrali convenzionali. In particolare, l'analisi di processo condotta ha evidenziato che:

- l'uso di carbone bassofondente (temperatura di fusione in atmosfera riducente inferiore a 1250°C) è conveniente per prezzi d'acquisto del 3% inferiori a quelli di un carbone sudafricano, preso a riferimento;
- l'uso di carbone ad alto contenuto di ceneri (>30%) risulta conveniente per prezzi d'acquisto del 20% inferiori a quelli del carbone di riferimento.

Altro vantaggio dei processi di ossi-combustione in pressione è la loro compatibilità con le tecnologie di cattura dell'anidride carbonica. I fumi a valle della de-umidificazione sono prevalentemente costituiti da anidride carbonica e possono essere purificati dagli inerti e dall'ossigeno con penalità accettabili (-2 punti percentuali di rendimento). Nel caso di una centrale basata sul processo Isotherm ed equipaggiata con tecnologie di cattura della CO_2, il rendimento si riduce a circa il 35%, valore superiore al 32,7% stimato per tecnologie di ossi-combustione operanti a pressione atmosferica.

Sviluppo del modello dinamico

L'attività di sviluppo del modello dinamico è stata strutturata come segue:

- **analisi del sistema fisico**: analisi delle peculiarità fisiche di un GVR destinato a lavorare con fumi ad alta pressione e ad alta concentrazione di CO_2 e H_2O, ricerca delle proprietà termofisiche dei materiali e dei fluidi d'interesse (CO_2, N_2, H_2O);
- **definizione delle ipotesi costitutive del modello**: definizione del campo di applicazione del modello e individuazione delle peculiarità modellistiche, in accordo agli obiettivi e al campo di applicazione del modello;
- **scelta del metodo di soluzione numerica più adeguato;**
- **codifica del modello (Fortran 90);**

- **calibrazione e validazione del modello su un componente reale**: Il modello dinamico sviluppato è stato calibrato e validato usando dati di esercizio di un impianto a carbone del parco Enel;
- **applicazione al GVR oggetto del presente lavoro**: applicazione del modello al GVR progettato per l'applicazione del processo Isotherm su scala 48 MW termici, in condizioni di controllo a "pressione costante".

Il modello sviluppato è:

- monodimensionale, a numero arbitrario di celle di calcolo, nella direzione assiale del GVR;
- monodimensionale, con quattro nodi, nella direzione radiale, in corrispondenza di ogni cella di calcolo;
- con accoppiamento delle fenomenologie lungo le due direzioni mediante la schiera dei nodi di calcolo sulla direzione assiale (schema "a pettine");

Le equazioni sono state rese discrete applicando uno schema alle differenze finite di tipo "staggered" (grandezze di stato al centro del volume e velocità o flussi sui bordi). Le equazioni sono state integrate adottando il metodo d'integrazione di Eulero (metodo del primo ordine) per i termini temporali, mentre è stato applicato uno schema alle differenze finite[3],[6] di tipo "up-wind" completo[5] per i termini derivati nello spazio (δz o δr).

Calibrazione e validazione del modello

Il modello è stato calibrato adottando il metodo delle "funzioni di realtà" (Cerri *et al.*, 2005-a[1]; Cerri *et al.* 2005-b[2]). Questo metodo introduce delle opportune "funzioni di realtà" nelle equazioni del modello. Le funzioni di realtà contengono i parametri di calibrazione, fissati nella fase di calibrazione minimizzando il valore dello scarto quadratico medio fra il valore misurato e il valore calcolato della grandezza a cui è associata la particolare funzione di realtà.

Poiché le funzioni di realtà usate dalla calibrazione sono state introdotte in equazioni ausiliarie del modello nelle quali non compare la dipendenza dal tempo, è stato possibile calibrare il modello rispetto ad un caso stazionario. Questo approccio ha consentito di ridurre significativamente i tempi richiesti per la calibrazione, che,

richiedendo la soluzione di un problema di minimo vincolato, sarebbe stata altrimenti molto lunga se condotta rispetto ad un caso non stazionario. I buoni risultati ottenuti dalla validazione hanno confermato la validità dell'approccio adottato.

La validazione del modello è stata realizzata prendendo a riferimento i dati di esercizio di un SH di un impianto a carbone reale. Questi dati sono stati confrontati con i valori stimati dal modello, nel quale sono state opportunamente inserite l'architettura e le geometrie del banco, così come le condizioni iniziali e le condizioni al contorno.

La validazione è stata condotta con successo e il confronto fra dati misurati e dati calcolati ha evidenziato che il valore stimato del modello ricade sempre all'interno della banda d'errore della misura. Il buon accordo fra dati misurati e dati calcolati emerso dalla validazione del modello (condotta su un banco dove il contributo radiativo non è trascurabile) ha confermato la scelta d'introdurre nel modello il contributo radiativo allo scambio termico.

Il risultato della validazione condotta ha confermato anche le validità dell'approccio modellistico adottato. L'approccio "quasi-2D" è risultato compatibile con il tipo di applicazione del modello, evidenziando che il livello di descrizione della fenomenologia adottato è adeguato a catturare la realtà dei fenomeni, rimanendo nel contempo allineato al livello di dettaglio richiesto per raggiungere gli obiettivi del presente lavoro.

Caratterizzazione dinamica del GVR

La caratterizzazione dinamica del GVR ha evidenziato una risposta dinamica veloce, specie se confrontata a quella tipica dei GVR e delle caldaie convenzionali. Questo risultato è in linea con le condizioni supercritiche, con il basso contenuto d'acqua del GVR e con i maggiori flussi termici che derivano dalla pressurizzazione del processo lato fumi.

La dinamica è stata caratterizzata rispetto alla risposta indiciale, ovvero alla risposta ad una variazione a gradino di una condizione al contorno (la portata fumi). La risposta del sistema è descritta attraverso la temperatura del vapore prodotto, scelta come grandezza rappresentativa. Le curve di variazione della temperatura del vapore prodotto sono tracciate fino al raggiungimento del nuovo stato stazionario.

L’analisi ha evidenziato che il GVR appartiene alla classe dei sistemi del secondo ordine, ovvero la risposta indiciale è caratterizzata da un tempo di ritardo (2’0,2’’), da un tempo di salita (20’40,5’’) e da un tempo di assestamento (22’40,7’’).

La caratterizzazione dinamica ha consentito di stimare, seppure solo su base numerica, i valori del coefficiente di smorzamento ζ e della pulsazione naturale ω che caratterizzano la risposta dinamica del GVR, rispettivamente pari a 0,985 (adimensionale) e 0,287 s^{-1}. Si è osservato, come atteso, che i parametri ζ e ω non dipendono dall’ampiezza del gradino associato alla variazione della portata fumi in ingresso, ma si mantengono invariati per tutte e tre le variazioni a gradino considerate.

È stata infine studiata la risposta ad una variazione a rampa della portata fumi. La simulazione ha messo in evidenza lo spostamento della zona di transizione da liquido a vapore supercritico, così come la maggiore variazione di temperatura durante i transitori subita dai banchi SH.

Sviluppi futuri

Il modello sarà applicato per analizzare gli aspetti tecnologici più rilevanti. In particolare, sarà verificata la compatibilità della risposta dinamica del GVR con i vincoli di regolazione, primaria e secondaria, imposti dal gestore della rete elettrica nazionale e saranno individuati, durante i transitori, i profili termici radiali sui tubi e i flussi termici, quali fattori tecnologici che possono limitare la dinamica del componente.

Allo scopo di simulare un transitorio di carico, sarà inserito nel codice un modello di un regolatore PID, opportunamente tarato in base ai suggerimenti del costruttore e alle caratteristiche dinamiche emerse dalle simulazioni già condotte (cfr. par. V.3).

1 Bibliografia

[1] **CERRI G., BORGHETTI S., SALVINI C., (2005-b)**, *Inverse Methodologies for Actual Status Recognition of Gas Turbine Components*, ASME Paper PWR2005-50033, ASME Power, Chicago, Illinois, USA, 5-7 April, 2005

[2] **CERRI G., BORGHETTI S., SALVINI C., (2005-a)**: *Models for Simulation and Diagnosis of Energy Plant Components*, submitted to ASME Turboexpo 2005Iantovski E., Mathieu Ph., (1996) Highly efficient zero emission CO2-based power plant, Third Intern. Conf. on Carbon Dioxide Removal (ICCDR-3), Boston, 1996

[3] **CHEN C.C., BOSTON J.F., BRITT H.I., EVANS L.B.**, *Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems, Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems*, AIChE Journal, 1982, 23, 588-596

[4] **HIRSCH C., (1991)**. *Numerical Computation of Internal and External Flows – Computational Methods for Inviscid and Viscous Flows*, Wiley, 2nd ed., 1991, Vol.2, pp.473-474

[5] **MORTON K.W., MAYERS D.F. (1995)**. *Numerical Solution of Partial Differential Equations*, Cambridge University Press, 1995

[6] **PITZER K.S., SIMONSON J.M.,** *Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems: Theory and Equations*, J. Phys. Chem., 1986, 90, 3005-3009

[7] **SMITH G.D. (2003)**. *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*, Oxford University Press, 3 Ed., 2003

APPENDICE A

Stima dei coefficienti di scambio termico

Premessa

In questa appendice sono descritte le correlazioni inserite nel modello dinamico sviluppato (cfr. CAPITOLO IV) per descrivere le stimare i coefficienti di scambio termico che si hanno, lato fumi e lato acqua, nel GVR oggetto del modello (cfr. IV.1).

Tutte le correlazioni descritte sono disponibili nel modello e possono essere opportunamente selezionate prima del calcolo, scegliendo le correlazioni più adatte alle esigenze di simulazione.

Il GVR simulato in questa tesi ha la caratteristica di avere condizioni fortemente pressurizzate lato fumi (>7 bar), tubi allineati e un architettura dei banchi perfettamente in controcorrente. In accordo a queste caratteristiche, le correlazioni scelte per la simulazione sono state le ([1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9]).

2 Coefficiente di scambio termico lato fumi

La letteratura tecnica ([1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9]) degli scambiatori di calore, a cui si rimanda per una trattazione dettagliata dei fenomeni, ha prodotto numerose correlazioni empiriche per la stima del coefficiente di scambio termico lato fumi. Tale coefficiente è dato da due contributi: un contributo convettivo, α_{CONV}, e un contributo radiativo, α_{RAD}; ovvero, il coefficiente di scambio termico complessivo è dato dalla seguente somma:

$$\alpha_c = \alpha_{CONV} + \alpha_{RAD} \qquad \textbf{(A.1)}$$

dove il coefficiente di scambio termico radiativo è rilevante per temperature superiori ai 600-700°C e diventa tanto più importante quanto più alte sono le frazioni molari nei fumi delle molecole triatomiche, quali CO_2 e H_2O.

Osservando l'equazione (A.1), si intuisce immediatamente che il coefficiente α_{RAD} ha, in realtà, solo un significato fittizio, in quanto traduce il contributo radiativo derivante dall'irraggiamento dei gas verso i tubi in un contributo convettivo, equivalente in termini di scambio termico.

Nel seguito sono riportate alcune delle correlazioni considerate per la stima dei coefficienti α_{CONV} e α_{RAD} presenti nella (A.1).

2.1 Coefficiente di scambio termico convettivo

Le correlazioni considerate per il calcolo e inserite come opzioni possibili nel modello dinamico sviluppato (cfr. CAPITOLO IV) sono elencate nel seguito. Tali correlazioni valgono per un numero di ranghi sufficientemente alto (>10).

<u>Colburn</u>

La correlazione proposta da Colburn [5], nel caso di tubi a quinconce, è:

$$Nu = 0.33\,\mathrm{Re}^{0.6}\,\mathrm{Pr}^{0.33} \qquad \textbf{(A.2)}$$

con numeri di Reynolds e Prandtl intesi valutati sul diametro esterno dei tubi e proprietà termofisiche valutate alla temperatura di bulk dei fumi.

Nel caso di tubi allineati, la (A.2) diventa:

$$Nu = 0.23\,\mathrm{Re}^{0.6}\,\mathrm{Pr}^{0.33} \qquad \textbf{(A.3)}$$

Zukauskas

Zukauskas[3] ha proposto una formulazione di validità generale per stimare il numero di Nusselt del fluido che lambisce i tubi negli scambiatori di calore. Tale formulazione è valida sia per i liquidi, sia per i miscugli gassosi ed ha la forma seguente:

$$Nu = f(\mathrm{Re}_d)\mathrm{Pr}^{0.36}\left(\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Pr}_p}\right)^n \qquad \begin{cases} n = 0 & \textit{per i gas} \\ n = 0{,}25 & \textit{per i liquidi} \end{cases} \tag{A.4}$$

dove la lunghezza caratteristica per i Numeri di Nusselt e Reynolds è il diametro esterno dei tubi, la velocità caratteristica è quella massima raggiunta attraverso il fascio tubiero. Il pedice *p* indica che il gruppo adimensionale è valutato alla temperatura della parte esterna del tubo.

La funzione *f* del numero di Reynolds è data, per $10^2 \leq Re_d \leq 10^3$, dalla:

$$f(\mathrm{Re}_d) = \begin{cases} 0{,}52 \cdot \mathrm{Re}_d^{0.5} & \textit{tubi lisci allineati} \\ 0{,}71 \cdot \mathrm{Re}_d^{0.5} & \textit{tubi lisci a quinconce} \end{cases} \tag{A.5}$$

mentre, se $10^3 \leq Re_d \leq 2 \cdot 10^5$, si applica la seguente correlazione:

$$f(\mathrm{Re}_d) = \begin{cases} 0{,}27\,\mathrm{Re}_d^{0.63} & \textit{tubi lisci allineati e per } \frac{e_T}{e_L} \geq 0.7 \\ 0{,}35\left(\frac{e_T}{e_L}\right)^{0.2}\mathrm{Re}_d^{0.6} & \textit{tubi lisci a quinconce e per } \frac{e_T}{e_L} \leq 2 \\ 0{,}40\,\mathrm{Re}_d^{0.6} & \textit{tubi lisci a quinconce e per } \frac{e_T}{e_L} > 2 \end{cases} \tag{A.6}$$

e infine, se $Re_d > 2 \cdot 10^5$, si applica:

$$f(\mathrm{Re}_d) = \begin{cases} 0{,}033\,\mathrm{Re}_d^{0.8} & \textit{tubi lisci allineati} \\ 0{,}031\left(\frac{e_T}{e_L}\right)^{0.2}\mathrm{Re}_d^{0.8} & \textit{tubi lisci a quinconce e } \mathrm{Pr} > 1 \\ 0{,}027\left(\frac{e_T}{e_L}\right)^{0.2}\mathrm{Re}_d^{0.8} & \textit{tubi lisci a quinconce e } 0{,}7 \leq \mathrm{Pr} \leq 1 \end{cases} \tag{A.7}$$

dove, oltre ai simboli di significato già noto, e_L e e_T sono, rispettivamente, il passo longitudinale e trasversale fra i tubi.

Una formulazione alternativa, più semplice, proposta da Zukauskas[6] è:

$$Nu = C\,\mathrm{Re}_D^m\,\mathrm{Pr}^{0.36}\left(\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Pr}_p}\right)^{0.14} \qquad \textbf{(A.8)}$$

dove il pedice D al Numero di Reynolds indica che questo va inteso calcolato sul diametro idraulico dell'anulo, mentre il pedice p al numero di Prandtl a denominatore indica che le proprietà termofisiche vanno intese valutate alla temperatura di "pelle" esterna del tubo. Mentre:

$$C = \begin{cases} 0{,}27 & \textit{per tubi allineati} \\ 0{,}35\left(e_T / e_L\right)^{0,2} & \textit{per tubi a quinconce} \;\; e_T / e_L < 2 \\ 0{,}4 & \textit{per tubi a quinconce} \;\; e_T / e_L > 2 \end{cases} \qquad \textbf{(A.9)}$$

$$m = \begin{cases} 0{,}63 & \textit{per tubi allineati} \\ 0{,}60 & \textit{per tubi a quinconce} \end{cases} \qquad \textbf{(A.10)}$$

<u>Grimson</u>

La correlazione proposta da Grimson[1] ha la seguente forma:

$$Nu = 0.287 \cdot \mathrm{Re}^{0,61}\,\mathrm{Pr}^{1/3}\;f_a \qquad \textbf{(A.11)}$$

dove tutti i gruppi adimensionali sono valutati alla temperatura del film, mentre f_a è un opportuno coefficiente correttivo dipendente dal Reynolds e dall'architettura dei banchi[1] (disposizione dei tubi, rapporto fra passo trasversale e diametro esterno dei tubi, rapporto fra passo longitudinale e diametro esterno dei tubi).

2.2 Coefficiente di scambio termico radiativo

Il metodo più semplice per stimare il coefficiente di scambio termico radiativo è dato nella forma[7]:

$$\alpha_{Rad} = \sigma \cdot \varepsilon_c \frac{T_c^4 - T_{p,c}^4}{T_c - T_{p,c}} \qquad \textbf{(A.12)}$$

dove:

ε = coefficiente di emissività dei fumi

σ = costante di Stefan-Boltzmann

T_c = temperatura di bulk dei fumi

$T_{p,c}$ = temperatura di parete dei fumi

Il coefficiente di emissività dei fumi va inteso calcolato in funzione della composizione, della temperatura e del cammino ottico medio valutato secondo la relazione seguente:

$$L_{m,\,fumi} = 1{,}08 \cdot \frac{e_T e_L - 0{,}78 d_{EST}^2}{d_{EST}} \qquad \textbf{(A.13)}$$

Un metodo alternativo è stato proposto nel manuale dell'ESCOA[8] ed è basato sulla seguente correlazione empirica:

$$\alpha_{Rad} = 2{,}2 \cdot \Gamma \cdot \sqrt{p_{H_2O,CO_2} L_{m,\,fumi}} \qquad \textbf{(A.14)}$$

dove $L_{m,fumi}$ va sempre calcolato con la (A.13). Il parametro Γ ("outside radiation factor") va ricavato mediante le curve riportate in figura 64.

Un ulteriore metodo citato in Annaratone[1] consiste nello scomporre il contributo radiativo dato dall'anidride carbonica e quello dato dal vapore acqueo:

$$q_{Rad} = q_{CO2} + q_{H2O} \qquad \textbf{(A.15)}$$

dove:

q_{Rad} = flusso termico (W/m^2) sulla parete esterna del tubo dovuto all'irraggiamento

q_{CO2} = contributo a q_{Rad} dato dall'irraggiamento della CO_2

q_{H2O} = contributo a q_{Rad} dato dall'irraggiamento della H_2O

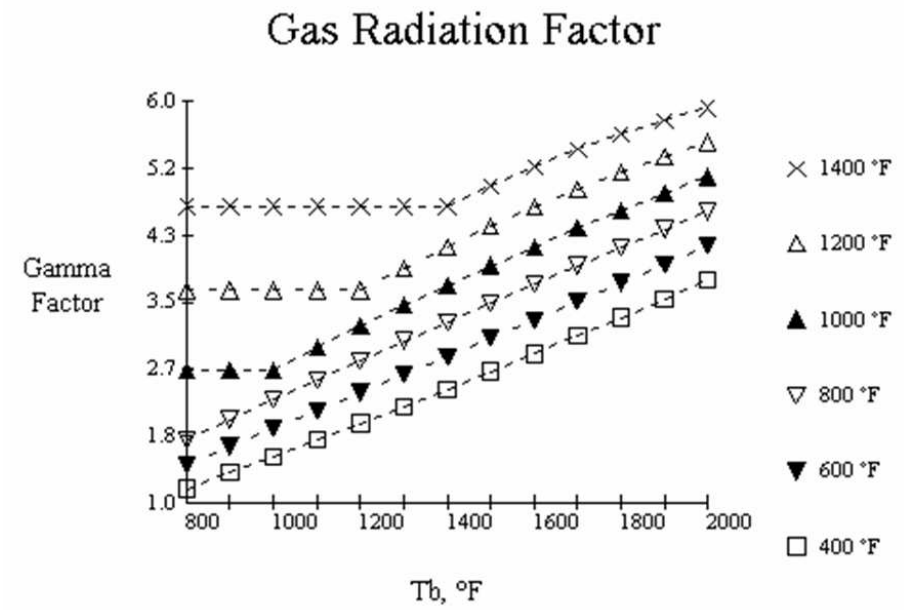


figura 64 – fattore Γ presente nell'equazione (A.14) (rif.[8]). In ascisse la temperatura di "bulk" dei fumi; curve parametrizzate rispetto alla temperatura di pelle del tubo.

Il contributo q_{CO2} è stimato mediante la seguente correlazione empirica[1]:

$$q_{CO2} = 9{,}83 \cdot \left(p_{CO2} \cdot L_m\right)^{0,4} \cdot \left[\left(\frac{T_c}{100}\right)^{3,2} - \left(\frac{T_{p,c}}{100}\right)^{3,2} \cdot \left(\frac{T_c}{T_{p,c}}\right)^{0,65}\right] \qquad \textbf{(A.16)}$$

mentre il contributo q_{H2O} è stimato mediante la seguente correlazione empirica[1]:

$$q_{H2O} = 0{,}95 \cdot \left(46{,}51 - 84{,}89 \cdot p_{H2O} \cdot L_m\right) \cdot \left(p_{H2O} \cdot L_m\right)^{0,6} \cdot \left[\left(\frac{T_c}{100}\right)^{\gamma} - \left(\frac{T_{p,c}}{100}\right)^{\gamma}\right] \qquad \textbf{(A.17)}$$

dove:

p_{CO2} = pressione parziale della CO_2

p_{H2O} = pressione parziale dell'H_2O

L_m = cammino ottico medio

T_c = temperatura di bulk dei fumi

$T_{p,c}$ = temperatura di parete dei fumi

ed essendo:

$$\gamma = 2{,}32 + 1{,}37\sqrt[3]{p_{H2O} \cdot L_m} \qquad \textbf{(A.18)}$$

3 Coefficiente di scambio termico lato-acqua

Il coefficiente di scambio termico convettivo lato acqua può esser calcolato mediante correlazioni tutte riconducibili alla forma generale:

$$Nu_T = C\,\mathrm{Re}_T^m\,\mathrm{Pr}_T^n\,\chi \qquad \textbf{(A.19)}$$

dove il pedice T indica la temperatura alla quale si intendono valutate le proprietà termofisiche che compaiono nei gruppi adimensionali.

Il significato del pedice T, dei parametri C, m, n e del fattore correttivo χ per ciascuna delle correlazioni selezionate sono specificati in tabella 21[9].

tabella 21 – Parametri della eq. (A.19), riportati per diverse correlazioni[9]

Correlazione	T	C	m	n	χ
Dittus-Boelter	bulk	0,023	0,80	0,33	1
Bishop	bulk	0,0069	0,90	0,66	Eq. (A.20)
Swenson	di parete	0,00459	0,92	0,61	Eq. (A.21)
Yamagata	bulk	0,0135	0,85	0,80	Eq. (A.22)
Krasnoshchekov	bulk	0,023	0,80	0,33	Eq. (A.23)

Il parametro χ è stimato mediante le seguenti correlazioni, secondo le associazioni riportate in tabella 21:

$$\chi = \left(\frac{\bar{c}_P}{c_P}\right)^{0.66} \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_{bulk}}\right)^{0.43} \cdot \left(1 + 2{,}4 \cdot d_{INT} / x\right) \qquad \textbf{(A.20)}$$

$$\chi = \left(\frac{\bar{c}_p}{c_p}\right)^{0.61} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{bulk}}\right)^{0.23} \qquad \textbf{(A.21)}$$

$$\chi = \begin{cases} 1{,}0 \quad se\ E > 1 \\ 0{,}67 \cdot \mathrm{Pr}_{ps}^{-0{,}05} \left(\bar{c}_P / c_{P,ps}\right)^{n_1} \quad se\ 0 \le E \le 1 \\ \left(\bar{c}_P / c_{P,ps}\right)^{n_2} \quad se\ E < 0 \end{cases} \qquad \textbf{(A.22)}$$

$$\chi = \left(\frac{\bar{c}_P}{c_{P,ps}}\right)^{n} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{bulk}}\right)^{0{,}3} \qquad \textbf{(A.23)}$$

dove, nella (A.22), sono:

$$E = \frac{T_{ps} - T_c}{T_p - T_c} \qquad \textbf{(A.24)}$$

$$n_1 = 1{,}49 - 0{,}77(1 + \mathrm{Pr}_{ps}^{-1}) \qquad \textbf{(A.25)}$$

$$n_2 = -0{,}53 - 1{,}44(1 + \mathrm{Pr}_{ps}^{-1}) \qquad \textbf{(A.26)}$$

e nella (A.23), è:

$$n = \begin{cases} 0{,}4 \quad se\, T_p / T_{ps} \le 1 \;\; o \;\; se\, T_c / T_{ps} \ge 1.2 \\ n' = 0{,}22 + 0{,}18 \cdot (T_p / T_{ps}) \quad se\, 1 < T_p / T_{ps} \le 2.5 \\ n' + (5n' - 2)(1 - T_p / T_{ps}) \quad se\, 1 \le T_c / T_{ps} \le 1.2 \end{cases} \qquad \textbf{(A.27)}$$

I pedici *c* e *p* individuano, rispettivamente, le condizioni di “bulk” del fluido caldo e le condizioni di parete. T_{ps} è la temperatura alla quale, ad una pressione assegnata, il vapore raggiunge il valore massimo del suo calore specifico c_P. Nelle correlazioni, la T_{ps} va calcolata alla pressione dello scambio termico, ovvero alla pressione del vapore all’interno dei tubi. Il simbolo c_P identifica il calore specifico medio sulla sezione trasversale del tubo e d_{INT} il diametro interno del tubo. L’ascissa *x* nell’equazione (A.20) definisce la coordinata assiale lungo il tubo e viene introdotta per tenere conto degli effetti di bordo.

Fra le correlazioni citate in tabella 21, la più usata è quella di Dittus-Boelter. Questa correlazione è stata adottata per le simulazioni dinamiche sviluppate in questo documento (CAPITOLO IV).

Bibliografia

[1] **ANNARATONE D. (2003**), *Generatori di Vapore*, Libreria Clup, seconda edizione, Milano

[2] **BUTTERFIELD M.H. ED. (1992**), *Dynamics and Control in Nuclear Power Stations, British Nuclear Energy Society*, Thomas Telford Ltd

[3] **MARTIN H. (1992),** *Heat Exchangers***,** Hemisphere Publishing Corporation, London

[4] **KUPPAN T. (2000),** *Heat Exchanger Design Handbook*, CRC Press, New York

[5] **GANAPATHY V. (2003),** *Industrial Boilers and Heat Recovery Steam Generators: Design, Applications and Calculations*, CCR Press, London

[6] **SEYEDAN B., DHAR P.L., GAUR R.R., BINDRA G.S. (1995),** *Computer Simulation of a Combined Cycle Power Plant*, Heat Recovery Systems and CHP, 15(7), 1995 , pp. 619-630

[7] **GANAPATHY V. (1998)**, *Steam Plant Calculations Manual*, CRC Press, New York

[8] http://nawabi.de/chemical/hrsg/page5_4.htm

[9] **CHENG X., SCHULENBERG T. (2001)**, *Heat Transfer at Supercritical Pressures – Literature Review and Application to an HPLWR*, Forschungs Zentrum Karlsruhe, FZKA 6609

APPENDICE B

Stima delle perdite di carico nel GVR

Premessa

In questa appendice sono descritte le correlazioni utilizzabili nel modello dinamico sviluppato (cfr. CAPITOLO IV) per descrivere le perdite di carico che si hanno, lato fumi e lato acqua, nel GVR oggetto del modello (cfr. IV.1).

Tutte le correlazioni descritte sono disponibili nel modello e possono essere opportunamente selezionate prima del calcolo, scegliendo le correlazioni più adatte alle esigenze di simulazione.

Il GVR simulato in questa tesi ha la caratteristica di avere condizioni fortemente pressurizzate lato fumi (>7 bar), tubi allineati e un architettura dei banchi perfettamente in controcorrente. In accordo a queste caratteristiche, le correlazioni scelte per la simulazione sono state le (B.2), (B.4), (B.7) e (B.8) per le perdite di carico lato acqua, mentre sono state adottate le (B.10), (B.16) e (B.17) per le perdite di carico lato fumi.

1 Perdite di carico lato acqua

La caduta di pressione Δp subita dall'acqua che attraversa il banco si può scomporre in tre contributi:

- la perdita di carico Δp_a dovuta alle dissipazioni associate all'attrito fra il fluido viscoso e le superfici interne dei tubi;
- la perdita di carico Δp_s dovuta ai fenomeni dissipativi che si realizzano in condotti divergenti o convergenti (come, ad esempio, le sezioni d'ingresso nei banchi o le saldature tubi-collettori);
- la perdita di carico Δp_g dovuta all'attraversamento di gomiti.

ovvero:

$$\Delta p = \Delta p_a + \Delta p_s + \Delta p_g \qquad \textbf{(B.1)}$$

Stima del contributo Δp_a

Il primo contributo Δp_a, espresso nella forma usualmente assunta per tubi dritti, è:

$$\Delta p_a = f \cdot \xi_1 \cdot \frac{1}{2} \rho_f \cdot u_f^2 \frac{L_{tubo}}{d_{INT,tubo}} \qquad \textbf{(B.2)}$$

dove ρ_f è la densità del fluido, u_f la sua velocità media sulla sezione radiale, L_{tubo} e $d_{INT,tubo}$ sono, rispettivamente, la lunghezza e il diametro interno del tubo, mentre f è il fattore di attrito, che è tipicamente stimato applicando tre correlazioni:

- la correlazione di Blasius[12],[13]

$$f = 0.3164 \, \mathrm{Re}_{tubo}^{-0.25} \qquad \textbf{(B.3)}$$

- la correlazione di Colebrook[14][15]

$$f = 0.0056 + 0.5 \, \mathrm{Re}_{tubo}^{-0.32} \qquad \textbf{(B.4)}$$

- la correlazione di Petrov-Popov[16]

$$f = \left(1.82 \log\left(\mathrm{Re}_{tubo}/8\right)\right)^{-2} \qquad \textbf{(B.5)}$$

Per tener conto della presenza di profili termici radiali nel flusso d'acqua nei tubi, s'introduce nella (B.2) il fattore correttivo ξ_1. Se per il calcolo di f si adottano l'equazione (B.3) o (B.4), ξ_1 è dato dalla:

$$\xi_1 = \left(\frac{\mu_{bulk}}{\mu_p} \right)^{0.14} \qquad \textbf{(B.6)}$$

dove:

ρ_{bulk} = densità del fluido calcolata alla temperatura media di "bulk"

ρ_p = densità del fluido calcolata alla temperatura di parete

Stima del contributo Δp_s

Il contributo Δp_s è stimato mediante la:

$$\Delta p_s = 4 N_p \frac{1}{2} \rho_f u_f^2 \qquad \textbf{(B.7)}$$

dove N_p indica il numero di sezioni convergenti/divergenti, mentre gli altri simboli hanno il consueto significato.

Stima del contributo Δp_g

Il contributo Δp_g è stimato mediante la:

$$\Delta p_g = f_g N_g \frac{1}{2} \rho_f u_f^2 \qquad \textbf{(B.8)}$$

dove N_g indica il numero di gomiti, pari, generalmente, al numero di ranghi n_R ridotto di uno:

$$N_g = n_R - 1 \qquad \textbf{(B.9)}$$

e il coefficiente di perdita di carico f_g va inteso funzione di caratteristiche geometriche dei gomiti quali angolo di sviluppo, diametro interno, lunghezza di sviluppo, raggio di curvatura. In letteratura[7] sono pubblicate numerose correlazioni empiriche per la stima del fattore di attrito f_g .

2 Perdite di carico lato fumi

La caduta di pressione nei fumi dipende delle condizioni fluidodinamiche, dall'architettura e della geometria dei banchi, dalla tipologia dei tubi (alettati o meno) e, in misura minore, dalle condizioni di rugosità superficiale dei tubi.

In letteratura sono disponibili numerosissime correlazioni empiriche per stimare le perdite di carico all'interno degli scambiatori di calore ([1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11]). Tuttavia, la maggior parte delle correlazioni sono riconducibili alla seguente formulazione generale per la caduta di pressione attraverso un fascio di tubi:

$$\Delta p = f \cdot \xi_1 \xi_2 N_R \frac{1}{2} \rho \cdot u^2 \qquad \textbf{(B.10)}$$

dove N_R indica il numero di ranghi, ρ e V rispettivamente la densità media e la velocità media dei fumi, f il fattore di attrito (il cui valore va determinato applicando correlazioni empiriche o utilizzando le mappe di Moody[7]), ξ_1 un fattore correttivo per tener conto della differenza di temperatura tra "bulk" dei fumi e "pelle" dei tubi, ξ_2 un fattore correttivo per tener conto dell'architettura del banco (ad es. tubi allineati o tubi a quinconce).

Nel codice dinamico sviluppato, sono state inserite le seguenti opzioni per la stima del coefficiente di attrito e delle perdite di carico lato fumi.

<u>Correlazione di Jakob</u>

La correlazione proposta da Jakob per stimare il coefficiente di attrito *f* richiede di applicare la (B.10) nella forma[8]:

$$\Delta p = f \cdot N_R \frac{1}{2} \rho \cdot u^2 \cdot \left(\frac{\mu_{bulk}}{\mu_p} \right)^{0.14} \qquad \textbf{(B.11)}$$

dove:

f = fattore di attrito
N_R = numero di ranghi
ρ = densità del fluido
u = velocità del fluido
μ_{bulk} = viscosità del fluido calcolata alla temperatura media di "bulk"
μ_p = viscosità del fluido calcolata alla temperatura di parete

Il fattore di attrito è dato dalla seguente correlazione:

$$f = \begin{cases} \dfrac{1}{\mathrm{Re}_D^{0.15}}\left(0.176 + \dfrac{0.34 \cdot e_L/D}{(e_L/D-1)^{0.43+1.13/(e_L/D)}}\right) & \textit{per tubi allineati} \\ \\ \dfrac{1}{\mathrm{Re}_D^{0.16}}\left(0.1 + \dfrac{0.47}{(e_T/D-1)^{1.08}}\right) & \textit{per tubi a quinconce} \end{cases} \qquad \textbf{(B.12)}$$

dove:

D = diametro dell'anulo di fumo che scorre attorno al tubo

e_L = passo longitudinale fra i tubi

e_T = passo trasversale fra i tubi

Re_D = numero di Reynolds valutato rispetto al diametro D e alla velocità v

v = velocità fra i tubi (velocità massima attraverso il banco)

Il diametro D è dato dalla:

$$D = (1 - d_{EST} / d'_{INT}) \qquad \textbf{(B.13)}$$

dove:

$$d'_{in} = \left(4A_c/\pi + d_{EST}^2\right)^{1/2} \qquad \textbf{(B.14)}$$

$$A_c = \frac{A_{c,TOT}}{n} \qquad \textbf{(B.15)}$$

con A_c area della sezione di passaggio dei fumi riferita al singolo tubo e n numero di file del banco.

<u>Correlazione di Zukauskas</u>

La correlazione di Zukauskas[9] per la stima del fattore di attrito è:

$$f = \begin{cases} K\left(\dfrac{0.233 + 45.78 e_L/D}{(e_T/D-1)^{1.1}\,\mathrm{Re}_D}\right) & \textit{per tubi allineati} \\ \\ K\dfrac{378.6/(e_T/D)^{13.1/\sigma_T}}{\mathrm{Re}_D^{0.68/(e_T/D)^{1.29}}} & \textit{per tubi a quinconce} \end{cases} \qquad \textbf{(B.16)}$$

dove:

$$K = \begin{cases} 1.009\left(\dfrac{e_T/D-1}{e_L/D-1}\right)^{1.09/\mathrm{Re}_D^{0..0553}} & \textit{per tubi allineati} \\ \\ 1.175\dfrac{\sigma_L}{e_T/D\cdot\mathrm{Re}_D^{0.3124}}+0.5\,\mathrm{Re}_D^{0.0807} & \textit{per tubi a quinconce} \end{cases} \qquad \textbf{(B.17)}$$

I simboli hanno lo stesso significato illustrato per la correlazione di Jakob.

Le perdite di carico si stimano sostituendo la correlazione (B.16) nell'equazione (B.11).

<u>Chilton-Generaux</u>

La correlazione di Chilton-Generaux[10],[11] per la stima del fattore di attrito è:

$$f = \begin{cases} 3/\mathrm{Re}_D^{0.2} & \textit{per tubi allineati} \\ \\ 1.32/\mathrm{Re}_D^{0.2} & \textit{per tubi a quinconce} \end{cases} \qquad \textbf{(B.18)}$$

Le perdite di carico si stimano sostituendo la correlazione (B.18) nell'equazione (B.10).

<u>Gunther-Shaw</u>

La correlazione di Gunther-Shaw[11] per la stima del fattore di attrito è:

$$f = \frac{180}{\mathrm{Re}_D}\left(\frac{4\,(e_L/D)\,e_T/D}{\pi}-1\right)^{0.4}\left(b_c/(e_T/D)\right)^{0.6} \qquad \textbf{(B.19)}$$

dove:

$$b = \begin{cases} e_L/D & \textit{per tubi allineati} \\ \\ e_d/D & \textit{per tubi a quinconce} \end{cases} \qquad \textbf{(B.20)}$$

Le perdite di carico si stimano sostituendo la correlazione (B.18) nell'equazione (B.10).

3 Bibliografia

[1] **SALEH J., (2002)**. *Fluid Flow Handbook*, McGraw-Hill, 2002

[2] **DING C., CARLSON L., ELLIS C., MOHSENI O. (2005)**. *Pressure Loss Coefficients of 6, 8 and 10-inch Steel Pipe Fittings*, University of Minnesota, Prepared for American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., 2005

[3] **KHAN W.A., CULHAM J.R., YOVANOVICH M.M. (2006)**. *Convection Heat Transfer from Tube Banks in Crossflow: Analytical approach*, International J. Heat Mass Transfer, 49, 2006, pp. 4831–4838

[4] **OH C., HAN J., BARNER R., KIM E., SHERMAN S. (2007)**. *Steam Generator Component Model in a Combined Cycle of Power Conversion Unit for Very High Temperature Gas-Cooled Reactor*, INL/CON-06-12035, ANS Meeting, 2007

[5] **EDWARDS J,E. (2008)**. *Design and Rating Shell and Tube Heat Exchangers*, MNL 032A, P & I Design Ltd, Teesside, UK

[6] **HOFMANN R., FRASZ F., PONWEISER K. (2008)**. *Heat Transfer and Pressure Drop Performance Comparison of Finned-Tube Bundles in Forced Convection*, WSEAS Transactions on Heat and Mass Transfer, 2008

[7] **ROSSI. N.**, **(2003)**. *Manuale del Termotecnico*, Hoepli, sesta edizione

[8] **CHAPMAN A. J., (1987)**. *Fundamentals of Heat Transfer*, Macmillan Publishing Co., New York, 1987

[9] **ZUKAUSKAS A.A., ULINSKAS R., (1990)**. *Single phase fluid flow in banks of plain and finned tubes*, in Handbook of Heat Exchanger Design, Hemisphere, London, 1990, Section

[10] **KOŞAR A., MISHRA C., PELES Y. (2005)**. *Laminar Flow Across a Bank of Low Aspect Ratio Micro Pin Fins*, J. Fluids Engn., 127, 2005, pp. 419-430

[11] **VASSALLO P., SYMOLON P. (2007)**. *Friction Factor Measurements in an Equally Spaced Triangular Tube Array*, LM-07K012, Lockheed Martin Corporation, Schenectady, New York, 12301, USA

[12] **BIRD B.R., STEWART W.E., LIGHTFOOT E.N. (1960)**. *Transport Phenomena*, John Willey & Sons, New York, 1960

[13] **DUMONT M.-N., HEYEN G. (2003)**. *Mathematical Modelling and Design of an Advanced Once-Through Heat Recovery Steam Generator*, LASSC, University of Liège (Belgium), work supported by CMI Utility boilers (Belgium)

[14] **PERRY R.H., GREEN D.W., MALONEY J.O. (1998),** *Chemical Engineers' Handbook*, 7th edition, McGraw-Hill, New York

[15] **GARLAND WM. J.(1999),** *Single Phase Friction Factors for MNR Thermalhydraulic Modelling*, Technical Report 1998-02, McMaster Nuclear Reactor, McMaster University, West Hamilton, Ontario

[16] **CHENG X., SCHULEMBERG T. (2001),** *Heat Transfer at Supercritical Pressures - Literature Review and Application to an HPLWR*, FZKA 6609, Forschungszentrum Karlsrhue, 2001

Ringraziamenti

Il primo, caloroso, ringraziamento va al mio relatore, il prof. Giovanni Cerri, per la disponibilità e il costante impegno come guida durante il lavoro di dottorato.

Un ringraziamento speciale va alla Ricerca dell'Enel ed, in particolare, a Giancarlo Benelli. Ringrazio anche Leonardo Castellano, per i suoi preziosi suggerimenti sui metodi di soluzione numerica delle equazioni differenziali e per il supporto fornito nella compilazione del solutore numerico.

Si segnala infine che risultati, conclusioni o eventuali opinioni espressi in questa Tesi sono attribuibili unicamente all'Autore e potrebbero non rappresentare la posizione o l'opinione del Gruppo Enel.