



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Avviamento del gassificatore della piattaforma Zecomix:
fluidizzazione della fase di sostegno

S. Stendardo, L. Pagliari, S. Cassani, M. Nobili, G. Messina, G. Spinelli, P.U. Foscolo



Report RdS/2012/184

AVVIAMENTO DEL GASSIFICATORE DELLA PIATTAFORMA ZECOMIX: FLUIDIZZAZIONE DELLA FASE DI
SOSTEGNO

S. Stendardo, L. Pagliari, S. Cassani, M. Nobili, G. Messina (ENEA)
G. Spinelli, P.U. Foscolo (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

Sommario	4
<i>Introduzione</i>	5
<i>Preparazione</i>	5
<i>Accensione</i>	5
Bruciatori di avviamento	8
Materiale inerte e quantità di carbone	9
<i>Rimozione del materiale inerte</i>	9
<i>Perdite di carbonio incombusto, ceneri e ricircolo</i>	9
Fluidizzazione della fase di sostegno	11
<i>Bilancio di forze del letto fluidizzato</i>	11
<i>Prove sperimentali sulla fluidizzazione</i>	12
<i>Bilancio di energia del letto fluidizzato</i>	14
Conclusioni	16
Riferimenti bibliografici	16
Appendice	18

Sommario

Nel presente lavoro vengono riportate i primi risultati sperimentali ottenuti dalla piattaforma sperimentale Zecomix. È stata proposta una procedura di start-up del gassificatore che ha consentito di definire le grandezze operative principali: portata di carbone, portata della fase di sostegno, velocità di fluidizzazione del letto, temperatura di ingresso dell'agente fluidizzante. Il raggiungimento di un buon grado di fluidizzazione consente un alto grado di combustione e gassificazione del carbone alimentato. A tal fine è stata calcolata la portata di aria affinché il materiale di sostegno scelto (olivina) raggiunga un buon grado di fluidizzazione, $u=2.5\text{umf}$, durante la combustione e gassificazione ad una temperatura di 800 °C. I risultati ottenuti sulle prime prove di fluidizzazione, in accordo con quanto previsto dalla teoria, mostrano che nel letto si è instaurato un buon regime di fluidizzazione necessario per la contemporanea combustione e gassificazione del carbone in condizioni di 'autotermicità'. Per minimizzare il consumo del combustibile ausiliario (metano) è stata fatta la scelta operativa di aggiungere durante il warm-up del gassificatore, il 10% in massa di carbone e poi gradualmente aumentare l'alimentazione di combustibile fino al valore stechiometrico. In questa fase, si è notato come l'aumento della temperatura dell'aria di fluidizzazione T_f è un indice dell'aumento della temperatura media all'interno del gassificatore. La temperatura T_f , infatti, cresce principalmente, grazie alla presenza di uno scambiatore di calore economizzatore che trasferisce il calore sensibile del gas all'uscita del gassificatore e l'aria di fluidizzazione. Il principale risultato ottenuto durante le prove di avviamento del reattore mostra come per ottenere un buon grado di fluidizzazione la temperatura di ingresso dell'aria di fluidizzazione T_f debba raggiungere un plateau tra 300 °C e 350 °C. Tenuto conto di questo importante risultato, il bilancio di energia del gassificatore consente di determinarne l'*Equivalence Ratio* (ER) necessario per il calcolo sia della portata di vapore che di quella dell'ossigeno durante la gassificazione del carbone. Il bruciatore ausiliario è posto al di sopra della superficie del letto in modo che quando il letto è fluidizzato i solidi vengono in contatto con il fronte di fiamma e vengono riscaldati. Quindi è necessario sapere la quantità di olivina che bisogna caricare e quindi l'altezza del letto quando questo risulta fluidizzato. Da un bilancio di forze risulta che l'altezza del letto durante lo start-up, $T=500$ °C, e durante la gassificazione rimane circa costante a 67 cm. In seguito grazie all'elevata capacità termica dell'olivina così riscaldata è possibile raggiungere la temperatura operativa con un supporto minimo, o nullo, da parte del bruciatore di start-up. Sono necessarie dalle 3 alle 5 ore per portare il letto da temperatura ambiente alla temperatura di 500 °C-600°C. Il risultato principale delle prove di fluidizzazione è che l'istaurarsi del regime di fluidizzazione *'eye-on-the-process'* è sulla temperatura al di sopra della griglia e la temperatura di ingresso dell'aria di fluidizzazione.

Introduzione

Un sistema per lo start-up di un letto fluidizzato bollente per la gassificazione del carbone deve fornire un riscaldamento omogeneo del materiale inerte del letto, dalla temperatura ambiente alla temperatura di accensione del carbone, e una buona fluidizzazione nel momento in cui inizia l'alimentazione del combustibile. La velocità di una procedura di start-up oltre che dalla temperatura, alla quale inizia l'alimentazione del carbone nel letto, dipende da altri fattori, come per esempio le proprietà del combustibile alimentato. Solitamente l'intero processo è diviso in 2 stadi^[1]:

- *Preparazione (preparation)*
- *Accensione (ignition)*

Preparazione

In questa sezione, organizzata in uno o più capitoli, si descrive il lavoro svolto (teoria, metodologie sperimentali utilizzate, tecnologie sviluppate, ecc.) e si illustrano i risultati ottenuti ed eventuali prodotti realizzati. La fase di preparazione è costituita da tutti i processi necessari all'avviamento di una procedura di start-up:

- *Esami standard di sicurezza*
- *Preparazione del letto*: consiste nella setacciatura del materiale del letto per rimuovere particelle sotto- o sovradimensionate. Inoltre è necessario controllare che il materiale non sia umido in quanto è più difficoltoso fluidizzare solidi inumiditi.

Controllo degli ugelli dell'aria: far funzionare il reattore a freddo può aiutare in questa operazione. Si prepara sulla griglia di distribuzione un letto di spessore compreso tra i 100 e i 200 mm di sabbia o cenere e si incrementa la velocità dell'aria fino a raggiungere il regime di fluidizzazione bollente. Si osserva poi il letto per verificare che le bolle siano uniformi. In caso contrario gli ugelli occlusi devono essere riparati.

Accensione

Generalmente in una sequenza di start-up si effettuano i passi seguenti:

- 1) Si carica il materiale del letto miscelandolo con circa il 5-10 % in massa di carbone. Dopodiché si avvia l'alimentazione dell'aria primaria per fluidizzare il letto in modo uniforme, fino a raggiungere una velocità di poco superiore alla velocità di minimum bubbling (v_{mb}).
- 2) Si avvia l'alimentazione del metano e dell'aria comburente nel bruciatore di start-up e si cerca di raggiungere una temperatura del letto compresa tra i 120-150 °C alimentando aria primaria preriscaldata.
- 3) Si accende il bruciatore di start-up. Quando la fiamma diventa arancione, si aumenta lentamente la portata dell'aria primaria. Alla fine di questo stadio il letto dovrebbe operare uniformemente in regime bollente.
- 4) Quando la temperatura del letto raggiunge dei valori compresi tra i 600-800 °C si può iniziare ad alimentare il combustibile nel letto. Questa temperatura è un parametro molto importante e varia a seconda della tipologia di combustibile alimentata nel letto. Nella Tab. 1 si riportano alcuni valori di temperatura minima del letto per i quali è possibile iniziare ad alimentare combustibile nel letto. Un decremento della concentrazione di O₂ oppure un incremento della concentrazione di CO₂ nei fumi può essere considerato un segnale di partenza dei processi di accensione e combustione del combustibile. Se ciò non avviene è necessario fermare l'alimentazione di combustibile nel reattore. Alla temperatura di 650 °C il bruciatore di start-up e il preriscaldatore dell'aria possono eventualmente essere spenti.

- 5) La velocità di alimentazione del combustibile deve aumentare gradualmente fino a che la temperatura non raggiunge il range operativo. Quindi si può spegnere il bruciatore di start-up e stabilizzare la combustione controllando la velocità di alimentazione del combustibile in funzione del valore di progetto per la portata d'aria.

Combustibile	Temperatura minima del letto (°C)
Carbone bituminoso	480-510
Lignite	480
Antracite	540-560
Residui di lavorazione	550
Legname umido	650-670
Petrolio o gas	760

Tabella 1 - Valori minimi di Temperatura (Stultz and Kitto - Steam, its generation and use [2])

Durante la procedura di start-up si possono individuare 2 momenti critici [3]:

- Per carboni molto reattivi (per esempio la lignite) l'alimentazione del carbone può iniziare anche intorno ai 450 °C. Fino a temperature comprese tra i 500 e i 600 °C non avviene la combustione della materia volatile e si accumula una maggior quantità di char nel letto rispetto a quella che si accumulerebbe nelle normali condizioni operative. Quando viene raggiunta la temperatura di combustione delle sostanze volatili può avvenire un improvviso incremento della temperatura del letto che può causare il surriscaldamento dello stesso provocando fenomeni indesiderati come la sinterizzazione della cenere e l'agglomerazione del materiale inerte. Per evitare questi innalzamenti improvvisi di temperatura lo start-up viene effettuato con una quantità minore di carbone rispetto a quella necessaria in stato stazionario [3].
- Per carboni meno reattivi la materia volatile brucia durante lo start-up (a temperature comprese fra i 500 e i 600 °C) tuttavia la combustione avviene nel freeboard del reattore. Quindi il calore generato dalla combustione dei volatili non influenza il riscaldamento del letto e l'incremento di temperatura. Contemporaneamente il carbone incombusto tende ad accumularsi nel letto a causa della bassa temperatura dello stesso assicurando una velocità di combustione relativamente bassa. Anche in queste condizioni c'è troppo combustibile nel letto e la temperatura può salire improvvisamente, causando fenomeni locali di sinterizzazione e de-fluidizzazione del letto [3].

Il processo di start-up deve essere attentamente controllato durante il periodo che va da 600 a 800 °C. L'alimentazione può essere continua, ma con una minor portata rispetto al valore di regime. L'approccio alla temperatura operativa del letto e alla portata nominale di carbone deve essere graduale. Per queste ragioni è preferibile adottare una temperatura di start-up maggiore di 500 °C onde evitare problemi operativi [3]. Bisogna comunque tener conto che all'aumentare della temperatura di start-up aumentano le difficoltà tecniche e i costi di investimento. Più precisamente la temperatura di start-up (T_{su}) può essere definita come la temperatura alla quale il calore generato in seguito alla combustione del carbone è uguale alla quantità di calore rimosso dal letto [4] (per esempio dai prodotti della combustione o attraverso le pareti del reattore).

Inoltre T_{su} deve garantire che la velocità di combustione del carbone sia sufficientemente alta da garantire un rapido incremento della temperatura del letto fino allo stato stazionario.

Un letto di materiale inerte può essere riscaldato principalmente attraverso 3 procedure [3]:

- Uno o più bruciatori sono posti al di sopra della superficie del letto diretti verso di essa in modo da riscaldare il materiale inerte. Questo sistema presenta principalmente due problemi:
 - Buona parte del calore rilasciato non riscalda il letto
 - Può avvenire il surriscaldamento della superficie del letto con conseguenti fenomeni di sinterizzazione nel caso in cui vengano utilizzati combustibili con basso punto di liquefazione delle ceneri.
- Il letto è riscaldato dalla combustione diretta del gas e di una miscela d'aria che viene introdotta nel letto vicino al piatto di distribuzione. Quando il letto è freddo il gas brucia sulla superficie del letto fisso, dopodiché il fronte di fiamma gradualmente discende nel letto permettendo la fluidizzazione della parte di letto al di sopra del fronte di fiamma. Tale sistema può presentare un elevato rischio di esplosioni.
- Il letto è riscaldato dai prodotti della combustione introdotti direttamente nel piatto di distribuzione. Il combustibile liquido o gassoso brucia in una camera particolare oppure direttamente nella camera del plenum d'aria al di sotto del piatto di distribuzione e i fumi vanno così a riscaldare il letto.

Per riscaldare il materiale inerte durante il warm-up di un letto fluidizzato bollente è necessaria una grande quantità di calore a causa dell'elevata capacità termica del letto [3]. Per ridurre la richiesta energetica senza aumentare il tempo necessario alla procedura di start-up si può:

- Dividere il letto fluidizzato in sezioni più piccole. Solo una sezione, la più piccola, viene riscaldata dai prodotti di combustione. La sezione rimanente non opera durante lo start-up e il riscaldamento del letto avviene in seguito alla fluidizzazione e al miscelamento dell'inerte con il materiale riscaldato proveniente dalla sezione di start-up. L'alimentazione di combustibile in questa sezione inizia quando viene raggiunta una temperatura adeguata [3].
- Iniziare lo start-up del letto fluidizzato con una quantità ridotta di materiale inerte nel letto. In tal modo si limita l'altezza dell'espansione del letto cosicché può essere facilmente innalzato alla temperatura di combustione dal bruciatore di start-up.

La velocità di minima fluidizzazione (v_{mf}) del materiale inerte del letto a temperatura ambiente è maggiore rispetto alla v_{mf} in condizioni operative (800-900 °C). Affinché tutto il materiale inerte fluidizzi all'inizio del periodo di start-up è necessario che la portata d'aria primaria sia alcune volte più elevata rispetto a quella operativa [3]. Di conseguenza, durante lo start-up, a causa delle alte velocità registrate nel distributore d'aria le perdite di carico saranno molto elevate. Il warm-up del letto inizia con piccole portate d'aria che non riescono a fluidizzare il letto fisso. La portata d'aria deve essere gradualmente aumentata in modo da garantire che tutto il materiale del letto venga fluidizzato quando si avvicina la temperatura di start-up, infatti il letto bollente deve offrire un adeguato miscelamento quando inizia l'alimentazione del combustibile. Usualmente la portata del mezzo fluidizzante viene scelta in modo che la velocità di fluidizzazione (v_f) sia pari a [3]:

$$v_f = 2.5 \cdot v_{mf} (T_{su})$$

Il grado di fluidizzazione aumenta al crescere della temperatura del letto mantenendo una portata d'aria costante, quindi è possibile una riduzione della portata fin quando non viene raggiunto il valore nominale. Solitamente sono necessarie dalle 2 alle 4 ore per portare il letto fluidizzato dalla

temperatura ambiente a quella di start-up, a seconda delle caratteristiche del combustibile e della procedura adottata. Dopodiché, grazie all'elevata capacità termica del letto così riscaldato, è possibile raggiungere la temperatura operativa con un supporto minimo, o nullo, da parte del bruciatore di start-up.

Bruciatori di avviamento

Il tempo di una procedura di start-up è direttamente correlato al consumo di combustibile ausiliario utilizzato nel bruciatore. Una scelta giudiziosa è quella di passare dal combustibile di start-up a quello di progetto (meno costoso) nel minor tempo possibile e poi gradualmente aumentare l'alimentazione di combustibile fino al valore nominale [5]. I bruciatori posti al di sopra della superficie del letto di solito sono piazzati ad una certa angolatura rispetto alla superficie del letto in modo tale che quando il letto è fluidizzato i solidi vengono in contatto con il fronte di fiamma e vengono riscaldati. I solidi riscaldati trasferiscono, a turno, calore agli altri solidi nel letto e la temperatura cresce. Quindi il tempo di start-up dipende dalla velocità di trasferimento di calore tra la fiamma ed il letto, trasferimento che può essere sia di tipo convettivo sia di tipo radiativo [5]. Il trasferimento convettivo dipende da un certo numero di fattori [6]:

- Altezza del letto
- Dimensione delle particelle del materiale inerte
- Velocità di accensione del bruciatore
- Portata d'aria primaria nel letto fluidizzato

Basu et al. [5] hanno dimostrato che l'andamento della temperatura di un letto fluidizzato di solo materiale inerte, riscaldato da un bruciatore ad olio combustibile, può essere diviso in 3 parti:

- Un incremento lineare della temperatura fino a circa 120 °C
- Incremento meno marcato della temperatura fino a 426 °C (a causa dell'espansione del letto i solidi nel letto ricevono calore dalla fiamma. L'incremento di temperatura viene accelerato finché il ΔT tra la fiamma e il materiale inerte è ridotto)
- Dopo un certo periodo la temperatura inizia a decrescere (il declino avviene perché ad un certo punto della fase di start-up la quantità di combustibile miscelato viene completamente bruciata lasciando solo particelle inerti nel letto [7]. Per ovviare a questo problema il combustibile viene alimentato lentamente durante la fase di approccio alla temperatura operativa (850 °C).

All'aumentare della temperatura del letto aumenta la velocità di fluidizzazione, le frazioni più fini dei solidi nel letto raggiungono la loro velocità terminale e iniziano ad essere trascinate, causando progressive perdite di materiale del letto. Avviene una progressiva espansione del letto bollente, una frazione maggiore di particelle raggiunge la zona in prossimità del fronte di fiamma dove c'è alta velocità di trasferimento di calore, dopodiché le particelle ricadono nel bulk del letto per condividere il loro calore con il resto del materiale inerte. In parallelo a questa espansione del letto, aumenta il trascinamento del solido e quindi aumenta il calore portato via dal letto. La combinazione di questi due fenomeni opposti determina l'andamento della temperatura nel tempo. Se il materiale inerte trascinato non viene sostituito, l'altezza del letto statico decresce cosicché meno solido viene in contatto con la fiamma e avviene meno scambio di calore tra la fiamma e il letto. Il secondo fenomeno prevale nel tempo e la temperatura del letto decresce dopo aver raggiunto un valore massimo.

Maggiore è la quantità iniziale di materiale inerte nel letto (altezza del letto) maggiore è il coefficiente di trasferimento convettivo. Tuttavia al decrescere dell' altezza del letto diminuiscono le perdite di calore generate dal trascinarsi del materiale inerte [6]. Le perdite di calore possono essere controllate diminuendo la portata d'aria e preriscaldando quest'ultima ad una temperatura maggiore di quella ambiente.

Materiale inerte e quantità di carbone

Per assicurare una corretta ed efficiente combustione nel letto, il combustibile deve essere compatibile con la dimensione e la densità del materiale inerte del letto. Il perfetto miscelamento tra combustibile e materiale inerte si raggiunge con una velocità di fluidizzazione pari o maggiore al doppio della velocità di minima fluidizzazione in modo tale che le bolle risalgano attraverso il letto e trasportino le particelle più pesanti verso l'alto. Nei letti fluidizzati la presenza di combustibili può accelerare il riscaldamento dei solidi inerti del letto anche a temperature al di sotto della loro temperatura di accensione [5]. In base a questa ipotesi può essere sviluppato un metodo di start-up dove il consumo di olio combustibile viene ridotto pre-miscelando al materiale inerte determinate quantità di combustibile come petrolio, carbone bituminoso e scarti di lavorazione. Inizialmente una quantità in eccesso di carbone può portare a temperature molto alte e il materiale inerte può fondere; al contrario con una quantità di carbone insufficiente non si potrebbe portare avanti la combustione [8]. La quantità di carbone richiesta può essere stimata teoricamente da un bilancio termico [6]. Prove sperimentali hanno mostrato che inizialmente è necessaria una quantità di carbone pari a circa il 8-10 % in peso [8]. La dimensione delle particelle di carbone alimentate al reattore deve essere minore di 10 mm (se possibile intorno ai 6.5 mm [2]). Basu et al. [5] hanno pre-miscelato diverse quantità di carbone al materiale inerte monitorando l'andamento della temperatura del letto in funzione del tempo. I migliori risultati sono stati ottenuti proprio per una frazione iniziale di carbone pari al 10% in peso rispetto alla quantità totale. Nel caso di percentuali minori il letto non riesce a raggiungere in tempi ragionevolmente brevi la temperatura operativa (850 °C) oppure presenta prestazioni paragonabili a quelle ottenute con solo materiale inerte. Al contrario una quantità iniziale di carbone maggiore del 10% crea un improvviso incremento della temperatura che può raggiungere anche 1000 °C. In questo caso, oltre a trovarci al di fuori del range operativo del gassificatore a letto fluido, si può incorrere in problemi di sinterizzazione e agglomerazione.

Rimozione del materiale inerte

Durante le operazioni in continuo la dimensione media iniziale delle particelle di materiale inerte cambia a causa dei seguenti fenomeni [3]:

- Trascinamento delle particelle più piccole lungo il reattore
- Incremento della quantità di CaCO_3 (se utilizzato)
- Accumulo nel letto della cenere
- Accumulo del char

Quindi la dimensione media delle particelle e l'altezza del letto aumentano durante la fase di start-up, a meno che non ci sia un continuo drenaggio e make-up di materiale inerte nel letto. L'obiettivo di un buon sistema di drenaggio è quello di rimuovere qualsiasi materiale che ostacoli una corretta fluidizzazione. Solitamente il materiale drenato deve essere anche raffreddato (a circa 150 °C) e le particelle di dimensione corretta possono anche essere riutilizzate nella camera di combustione.

Perdite di carbonio incombusto, ceneri e ricircolo

Quando avviene la combustione le particelle di carbone, bruciando nel letto, riducono la loro dimensione a causa degli effetti combinati di combustione e attrito. Quando la velocità del gas diventa maggiore rispetto alla velocità terminale le particelle vengono trascinate via dal letto. La perdita maggiore di combustibile in un sistema di combustione fluidizzato avviene per trascinamento di particelle nel freeboard [8].

- **Ceneri**

Nel processo di combustione del carbone si ha la formazione di:

- Ceneri pesanti o grossolane (coarse ash)
- Ceneri leggere (fly ash)

Le ceneri pesanti, generate durante la combustione, si accumulano nel letto mentre le particelle di cenere più fine vengono trascinate dai fumi della combustione. Le *ceneri grossolane* possono essere facilmente rimosse dal letto tramite il sistema di drenaggio utilizzato per la rimozione del materiale inerte. Per mantenere una buona distribuzione delle particelle nel letto, la frazione di ceneri con dimensione paragonabile a quella media può essere reintrodotta nel letto. Generalmente il carbone incombusto presente in queste ceneri è basso [1]. Le *ceneri leggere*, invece, vengono catturate da un ciclone o da un precipitatore elettrostatico. Queste ceneri possono contenere più del 3% di carbone incombusto [1] e un loro ricircolo può aumentare l'efficienza di combustione dell'intero processo.

- **Sinterizzazione delle ceneri durante lo start-up**

La temperatura di start-up per carboni molto reattivi e biomassa può essere anche molto bassa (350-400 °C). In queste condizioni la velocità di combustione del char è molto bassa e la materia volatile non brucia durante il periodo iniziale. Particelle di char e carbone incombusto si accumulano nel letto in quantità maggiori rispetto a quelle necessarie per le operazioni in stato stazionario. Quando la temperatura supera i 600 °C i processi di combustione della materia volatile non sono più trascurabili, la combustione del char accelera "esponenzialmente" e l'incremento di temperatura del letto è molto elevato [3] (si possono anche raggiungere i 1000 °C). Di conseguenza si può incorrere in fenomeni di sinterizzazione e de-fluidizzazione che comportano l'interruzione delle operazioni di start-up.

- **Ricircolo**

Il ricircolo del carbone incombusto può aumentare l'efficienza dell'intero processo di gassificazione. La portata ottimale dipende dalle proprietà del carbone (reattività, materia volatile), dalle modalità di alimentazione del combustibile, dalle dimensioni del carbone e dall'efficienza di combustione desiderata. Il ricircolo di particelle incombuste può aumentare l'efficienza di combustione dal 2 al 10 %. L'intensità del ricircolo è chiamata *rapporto di ricircolo* o *grado di ricircolo* e viene espressa come [1]:

$$\text{rapporto di ricircolo} = \frac{\text{portata di particelle riciclate}}{\text{portata di carbone alimentato}}$$

In apparecchiature industriali solitamente il rapporto di ricircolo è pari a 2-3 [3] e si possono raggiungere efficienze del 98-99%. Rapporti di ricircolo più alti comportano un aumento dei costi operativi a fronte di un esiguo incremento dell'efficienza. Solitamente le particelle raccolte nei cicloni possono essere reintrodotte direttamente nel letto o in una "carbon burn-up cell" a temperature di circa 350-450 °C. L'attivazione del ciclone, o di qualsiasi altro separatore posto all'uscita del gassificatore, può avvenire soltanto quando la temperatura all'interno di esso è maggiore di 120-140 °C, onde evitare problemi di formazione di condensate acide.

Fluidizzazione della fase di sostegno

Per la stesura delle prove di fluidizzazione è necessaria la conoscenza della portata di agente fluidizzante (aria) che consente il raggiungimento di una velocità superficiale di circa $2.5 U_{mf}$. Si è visto nella prima parte di questo rapporto come questa velocità garantisca la buona miscelazione del carbone nel letto di sostegno. Il materiale da fluidizzare presenta una granulometria in un intervallo compreso tra $300\text{--}800\ \mu\text{m}$ ed una densità vera di circa $3300\ \text{kg/m}^3$. Questo materiale quindi potrebbe essere assimilato al gruppo B della mappa di Geldart sebbene questa preveda un intervallo per la granulometria verso valori di diametro leggermente più piccoli ($150\text{--}500\ \mu\text{m}$). Secondo questa classificazione la velocità di risalita delle bolle risulta superiore a quella del gas nella fase emulsione. Il grado di vuoto della fase densa, inoltre, si può supporre costante durante la fluidizzazione del letto e vicino al grado di vuoto in condizioni di minima fluidizzazione. Inoltre nel letto formato da particelle del gruppo B le bolle inizialmente piccole coalescono e crescono in dimensioni quasi linearmente con l'altezza; la dimensione delle bolle è indipendente dal diametro medio delle particelle del letto. Per il calcolo della portata di fluidizzazione si è modellato il reattore di gassificazione secondo la teoria delle due fasi (vedi Fig. 1). Il letto viene, quindi, diviso in due fasi: una fase bolle che risale ad una velocità U_b ed una fase emulsione. La fase emulsione viene ulteriormente divisa in una fase gas che risale il letto alla velocità U_{mf} (velocità di minima fluidizzazione) ed una fase solido che mediamente ha velocità nulle. Si suppone il regime PF (plug flow) sia per la fase bolle che per la fase gas in emulsione; il solido vien supposto invece in regime PM (perfect mixer). Per ulteriori dettagli [9]. Di seguito vengono riportate le equazioni principali del modello scelto.

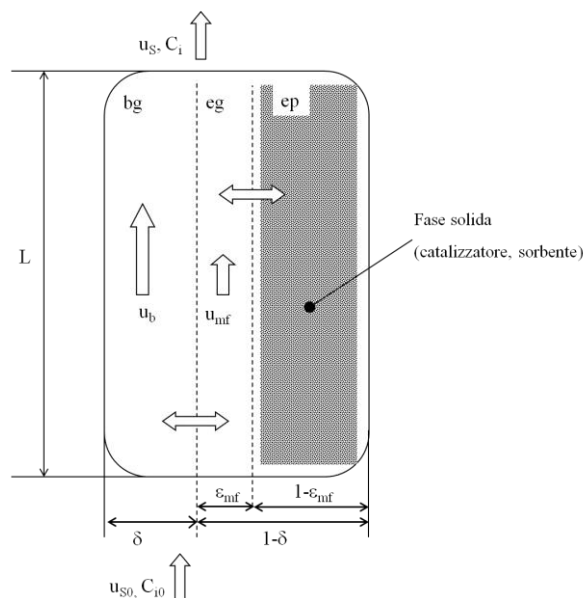


Figura 1 Modello a due fasi: bg, 'bubble gas', eg, 'emulsion gas', ep 'emulsion particle'

Bilancio di forze del letto fluidizzato

Applicando il bilancio di forze al letto fluidizzato modellato secondo la teoria delle due fasi otteniamo il seguente sistema di equazioni algebriche non lineari:

$$\bar{S} = \frac{W_S}{\Delta P} \quad (1)$$

$$\frac{\Delta P}{H_f} = 150 \frac{(1-\varepsilon_f)^2}{\varepsilon_f^3} \frac{\mu_f U}{(\varphi d_p)^2} + 1.75 \frac{1-\varepsilon_f}{\varepsilon_f^3} \frac{\rho_g U^2}{\varphi d_p} \quad (2)$$

$$H_f = \frac{2(S-l_1)\cotan(\alpha)}{l_2} \tag{3}$$

Per le restanti equazioni che reggono il modello si rimanda a [9]. L’eq. 1 rappresenta la perdita di carico ΔP calcolata nella sezione media del gassificatore, S , l’eq.2 è la ben nota equazione di Ergun dove H_f , ϵ_f sono rispettivamente l’altezza ed il grado di vuoto del letto durante la fluidizzazione, infine l’eq. 3 tiene conto, invece, della geometria del gassificatore: in particolare $\alpha=33$ rappresenta l’inclinazione della camera di reazione del gassificatore rispetto il suo asse verticale; $l_1=39,5$ cm e $l_2=37,5$ cm sono rispettivamente la larghezza e la profondità del gassificatore. Adottando dei valori di primo tentativo per le incognite del sistema (1-3), si perviene attraverso un algoritmo di ‘trial and error’ alla soluzione del sistema in esame. In particolare adottando i parametri di $T=500$ °C $P=1$ atm, per il calcolo sia della densità ρ_f che della viscosità μ_f dell’aria, supponendo un diametro medio delle particelle di olivina di circa $d_p=500$ μm e una sfericità di circa $\varphi=0.6$ ed una massa di letto di 200 kg otteniamo i valori riportati in Tab. 2 con un errore trascurabile ($-2,71\text{e-}04$ per l’Eq. 1 e $1,38\text{e-}06$ per l’Eq. 2):

Tabella 2 Soluzione del bilancio di forze del letto fluidizzato

δ	Q_f	H_f	U_{mf}	ϵ_f	U	ΔP
-	(kg/h)	(m)	(m/s)	-	(m/s)	(mbar)
0,20	121,85	0,67	0,13	0,63	0,33	63,74

Durante la fase di caricamento dell’olivina, parte del materiale andrà ad occupare il volume al di sopra della rotocella di scarico. Dal calcolo di tale volume e supponendo un grado di vuoto di 0.4, è stata stimata una massa di circa 50 kg che non prenderà parte alla processo di fluidizzazione del materiale solido. Per il calcolo delle grandezze riportate in Tab.2 si è quindi considerata un letto fluidizzato di circa 150 kg di olivina.

Prove sperimentali sulla fluidizzazione

In questa sezione vengono riportati i risultati ottenuti dalle prove di fluidizzazione del gassificatore della piattaforma Zecomix. Utilizzando i dati calcolati nella sezione precedente e riportati in tab. 1 si è portata avanti una campagna sperimentali sul warm-up del gassificatore e la fluidizzazione del letto di olivina. Propedeutica alla prova di fluidizzazione è stata la taratura del sistema di alimentazione per il caricamento dell’olivina, riportata in Fig. 4. In particolare la tramoggia per lo stoccaggio del materiale solido è stata caricata e la coclea è stata azionata ad numero di giri variabile da 50 rpm a 12,5 rpm.

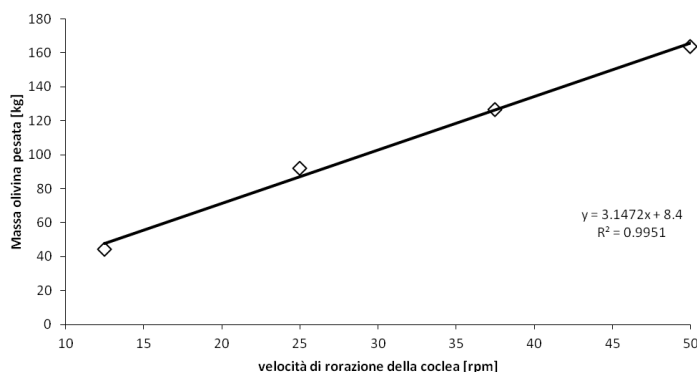


Figura 2 Curva di taratura del sistema di alimentazione dell’olivina

All'uscita della tramoggia è stata posizionata, preventivamente, una bilancia per la misura del materiale solido che ivi veniva scaricato. Sono state riprodotte quattro pesate ed il risultato delle prove riportato in Fig. 2. La misura della portata di olivina risulta quindi affetta da un errore dell'8%. Una volta tarata il sistema di alimentazione, sono state condotte le prime prove di warm-up e di fluidizzazione. In Fig 3 viene riportata l'andamento delle principali temperature all'interno del gassificatore misurate tramite termocoppie. Per il posizionamento dei vari sensori delle termocoppie fare riferimento alla Fig 4.

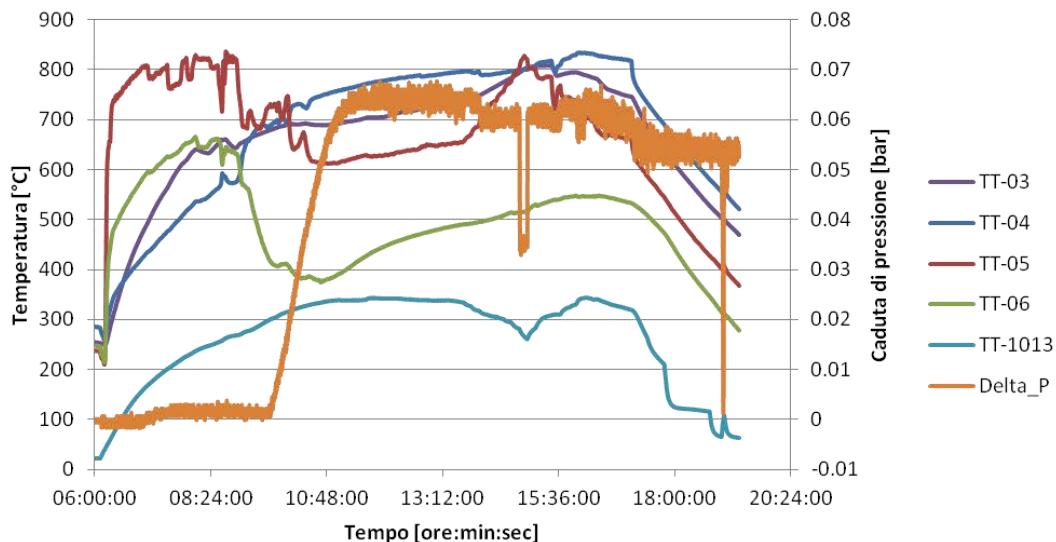


Figura 3 Andamento delle temperature e della caduta di pressione all'interno dle letto (Test 1)

All'inizio della prova (ore 6:00) è stato settato la massima temperatura all'uscita TT-04 a 800 °C ed acceso il bruciatore ausiliario del gassificatore; la carica iniziale di olivina impostata inizialmente a 30 kg/h, è stata aumentata uniformemente durante la prova fino a 120 kg/h. Mediamente la portata di olivina è stata di 60 kg/h.

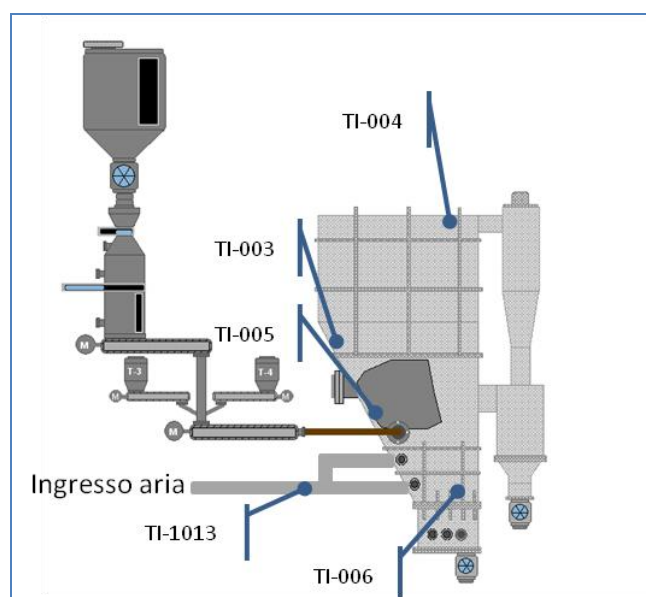


Figura 4 Posizionamento delle principali termocoppie nell'isola di gassificazione

Il risultato importante da notare è che caricati circa 100 kg di olivina si assiste ad una diminuzione della temperatura TT-06 (la temperatura appena sopra la griglia) a causa della temperatura più bassa dell'olivina. La carica di olivina non viene, comunque, interrotta perché mediamente la temperatura del gassificatore, comunque, continua a crescere come mostrato dalla TT-1013. Appena tutta la massa di olivina risulta si porta in equilibrio termico con la massa gassosa, la temperatura TT-06 inizia a crescere.

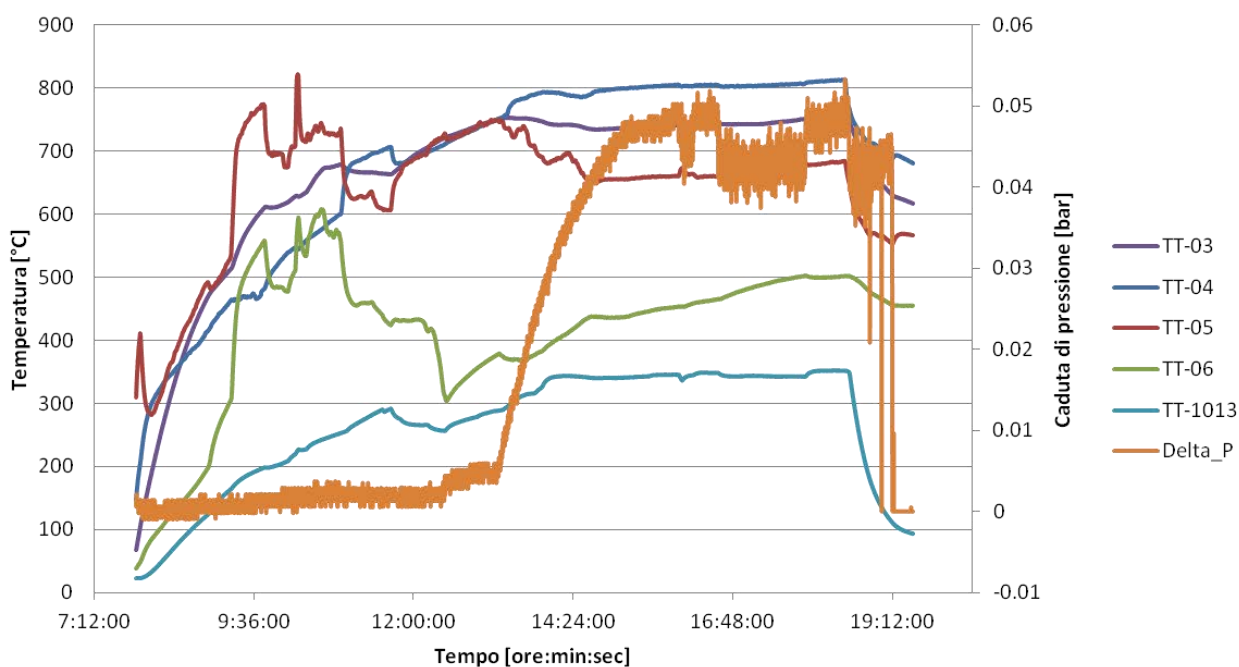


Figura 5 Andamento delle temperature e della caduta di pressione all'interno del letto (Test 2)

Nello stesso intervallo di tempo la caduta di pressione per effetto della presenza dell'olivina inizia a crescere assestandosi ad un valore poco superiore ai 60 mbar previsti dalla teoria del letto a due fasi i cui risultati sono mostrati in Tab. 2. Infine in Fig. 5 vengono riportati risultati di una seconda prova di fluidizzazione in cui la portata di olivina è stata ridotta mediamente a 35 kg/h. La carica del letto è uguale alle prima prova (200 kg). Da notare che in questo caso la caduta di pressione si attesta mediamente sui 50 mbar, inferiore ai 60 mbar della prova i cui risultati sono stati mostrati in Fig. 3. Questa differenza probabilmente è dovuta ad una maggiore quantità di olivina che viene a trovarsi al disotto del sensore del pressostato differenziale (~80kg). Il risultato importante, comunque da sottolineare, che anche in questo si inizia a registrare la caduta di pressione nella fase di risalita della temperatura al di sopra della griglia e il raggiungimento del plateau per l'aria di fluidizzazione di circa al di sopra di 300 °C. Quindi in conclusione per l'istaurarsi del regime di fluidizzazione l'eye-on-the-process dovrebbe essere sulle temperature al di sopra della griglia (TT-06) e la temperatura TT-1013 che abbiamo visto essere un indice del riscaldamento medio del gassificatore.

Bilancio di energia del letto fluidizzato

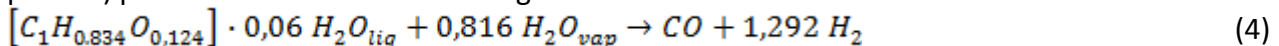
Per la conduzione delle prove di combustione e gassificazione è importante conoscere sia la portata di carbone da caricare nel letto di olivina alla temperatura di start-up (500 °C) che la portata della miscela gassosa riducente per la gassificazione del carbone. Per poter calcolare questi parametri è stato risolto il bilancio di energia del letto fluidizzato supponendo che la

temperatura di gassificazione sia $T=800$ °C. Il carbone utilizzato è di tipo sud-africano la cui composizione d.a.f. (dry and ash free) è riportata in Tab. 3 insieme all'umidità intrinseca e al contenuto di cenere:

Tabella 3 Composizione d.a.f., contenuto di umidità intrinseca e cenere del carbone utilizzato

	w/w
C	0,7884
H	0,0548
N	0,0203
O	0,1312
S	0,0053
totale	1
Moisture	0,109
Ash	0.06

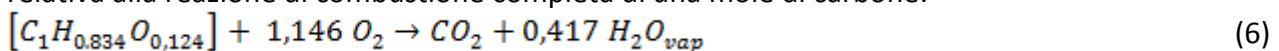
Facendo un bilancio degli atomi e risolvendo un sistema di equazioni algebriche lineari si ottiene la formula elementare del carbone utilizzato $[C_1H_{0,834}O_{0,124}] \cdot 0,06 H_2O$ cui bisogna sommare 1,81 grammi di ash. La reazione completa di gassificazione (trascurando la formazione di idrocarburi pesanti) può essere scritta nel modo seguente:



Per calcolare l'equivalence ratio ER bisogna determinare l'entalpia di formazione della mole di pseudo-componente del carbone. Quest'ultimo valore può essere determinato grazie alla seguente equazione

$$\Delta H_{R2}^0 = -410.4 \frac{kJ}{mole} = H_{CO_2}^0 + 0.417 H_{H_2O_{vap}}^0 - H_{CH_{0,834}O_{0,125}}^0 \quad (5)$$

relativa alla reazione di combustione completa di una mole di carbone:



L'equazione [5] insieme ai dati riportati in tab 1 permettono di calcolare l'entalpia di formazione della mole di pseudo-componente (vedi tab 1)

Tabella 4 Calore specifico ed entalpia di formazione delle specie chimiche coinvolte

	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂	H ₂ O _{vap}	H ₂ O _{liq}	C ₁ H _{0.834} O _{0.125}
H _{0,f} [kJ/mole/K]	0	-110.44	-393.13	-74.82	0	-241.6	-285.49	-83.4759
C _p [J/mol/K]	29.51	30.6	48.24	56.3	34.80	35.36	75.24	-

Il calore specifico di ogni singolo componente è mediato da 25 a 800 °C. Inoltre il calore specifico della cenere si suppone pari a 1.55 J/g/K. Il cambiamento di entalpia associato alla reazione di gassificazione è pertanto $\Delta H_{R1}^0 = 187 \frac{kJ}{mole}$. Ogni mole di pseudo componente è accompagnata da

0.06 moli di acqua che bisogna vaporizzare quando la reazione di combustione ha luogo. Quindi il cambiamento di entalpia associato alla reazione di combustione è:

$$\Delta H_{R2net}^0 = \Delta H_{R2}^0 - 0.06 \times (H_{H_2O_{vap}}^0 - H_{H_2O_{liq}}^0) = -407.8 \frac{kJ}{mole}$$

L'energia richiesta per scaldare i

prodotti della gassificazione è $\sum_i n_i c_{pi} \Delta T = 48.2 \frac{kJ}{mole}$. Allo stesso modo l'energia richiesta per scaldare i prodotti della combustione è $\sum_i n_i c_{pi} \Delta T = 37.8 \frac{kJ}{mole}$.

Altri contributi al bilancio di energia sono:

-) Riscaldamento delle ceneri fino a 800 °C: $M_{ASH} c_{p,ASH} m_{ASH} = 2.2 \frac{kJ}{mole}$

-) Perdita di energia verso l'ambiente (1% LHV): $Loss = 4.1 \frac{kJ}{mole}$

-) Variazione di entalpia associata alla reazione di water-gas shift che si assume raggiunga l'equilibrio alla temperatura di esercizio del gassificatore: Quando una mole di H₂ reagisce a 800 °C l'aumento di entalpia risulta pari a -32 kJ. Un algoritmo di ottimizzazione che chiude il bilancio di entalpie per l'equilibrio della WGS mostra che 0.146 moli di H₂ reagiscono per raggiungere l'equilibrio. Quindi affinché il gassificatore sia esercito in modo auto termico bisogna l'Equivalence ratio come risultato del bilancio di entalpie è ER= 0.40. Calcolato questo valore le portate di H₂O e O₂ necessarie alla gassificazione auto termica sono:

$$\frac{M_{O_2}}{M_{coal}} = 0.835; \frac{M_{H_2O}}{M_{coal}} = 0.369; \frac{M_{Mix}}{M_{coal}} = 1.204$$

La densità della miscela gassificante (O₂+H₂O) è pertanto composta da 70 %w di O₂ e 30 %w di H₂O e presenta una densità di 0.274 kg/m³. Supponendo un velocità di fluidizzazione di 2,5 Umf la portata della miscela è M_{mix} = 61.27 kg/h che corrisponde ad una portata di carbone pari a M_{coal} ~50 kg/h. Le portate di O₂ e H₂O saranno rispettivamente M_{O₂}=42.50 kg/h ed M_{H₂O}=18.76 kg/h.

Conclusioni

In questo lavoro sono state definite le grandezze operative principali per l'avviamento e la gestione operativa del gassificatore della piattaforma Zecomix: portata di carbone, portata della fase di sostegno (olivina), velocità di fluidizzazione del letto, temperatura di ingresso dell'aria di fluidizzazione. In particolare è stata calcolata la portata di aria affinché l'olivina raggiunga un buon grado di fluidizzazione durante la combustione e gassificazione ad una temperatura di 800 °C e pressione atmosferica. Il principale risultato ottenuto durante le prove di avviamento del reattore mostra come per ottenere un buon grado di fluidizzazione la temperatura di ingresso dell'aria di fluidizzazione T_i debba raggiungere un plateau tra 300 °C e 350 °C, mentre la temperatura sopra griglia tende a crescere. Tenuto conto di questo risultato l'Equivalence Ratio (ER) raggiunge circa il valore di 0,4. Da un bilancio di forze risulta che l'altezza del letto durante lo start-up, T=500 °C, e durante la gassificazione rimane circa costante a 67 cm. Infine, sono necessarie dalle 3 alle 5 ore per portare il letto da temperatura ambiente alla temperatura di 500 °C-600°C.

Riferimenti bibliografici

1. P. Basu, "Bubbling fluidized bed boiler: Combustion and gasification in fluidized beds", (2006) FL : CRC Press
2. J. B. Kitto, and S. C. Stultz, "Sources of chemical energy. Steam, its generation and use"., (2005). s.l. : Babcock and Wilcox
3. S. N. Oka and E. J. Anthony, "Fluidized bed combustion in practice. Fluidized bed combustion"s.l. : (2004) Marcel Dekker Inc.
4. S. N. Oka and E.J. Anthony, "Investigation of coal suitability for fluidized bed combustion" s.l. : (2004) Marcel Dekker Inc.
5. P. Basu, and A. Ghosh, "Innovative means for reduction of oil consumption for over bed start up of fluidised bed boilers", Journal of the Energy Institute. (2007) Vol: 80, 4

6. V. Jain, D. Groulx, and P. Basu, "Study of heat transfer between an over-bed oil burner flame and a fluidized bed during start-up: determination of the flame to bed convection coefficient", *Applied Energy*. (2010), Vol. 87, 2605-2614
7. V. Jain, P. Basu and D. Groulx, "A method for reduction in the start-up time of a bubbling bed boiler combustor", *Journal of energy resources technology* (2010), Vol. 132, 3
8. A. B., Datta, S S Nandi, and D Bhaduri, "Fluidized bed combustion of coal", *Fuel* (1984), Vol. 64, 564-567
9. S. Stendardo, A. Calabrò and P.U. Foscolo, "Modellazione di un reattore eterogeneo fluido-solido per la produzione di idrogeno e la cattura della CO₂", (2011), Vol. RdS/2011/213

Appendice

Curriculum del gruppo di ricerca

Il gruppo di ricerca di Reattori Chimici e Fluidodinamica presso l'Università degli studi dell'Aquila, di cui è responsabile il Prof. Pier Ugo Foscolo, è attivo nella ricerca sulla gassificazione della biomassa a letto fluidizzato da circa 15 anni. Progetti in laboratorio e su scala pilota sono stati condotti a livello internazionale, finanziati dall'Unione Europea e accordi bilaterali. Questo gruppo è anche membro di reti permanenti di ricerca su "biomass for energy" e "sustainable development" (ARCUS, GDRI, ICTP / TRIL; CIRBE, CIRPS). Diverse aree tematiche relative sono stati coltivate e attivamente sviluppate, in particolare, l'elenco che segue riporta le principali aree di competenza:

- gassificazione catalitica della biomassa con vapore;
- progettazione di impianti chimici, petrolchimici ed energetici;
- comportamento fluidodinamico di reattori chimici a letto fluido, ad alta temperatura e pressione;
- Simulazione CFD di apparecchiature a letto fluido e sistemi di reazione eterogenei.

Tra le collaborazioni internazionali più durature e consolidate di questo gruppo di ricerca, va menzionata quella con il Laboratorio dei Materiali, Superfici e Processi per la Catalisi dell'Università di Strasburgo (UMR 7515 - ECPM), attiva da oltre quindici anni.

Questa cooperazione ha ricevuto diversi riconoscimenti formali attraverso contratti di ricerca europei (4°, 5° e 7° PQ) in cui figuravano entrambi i partners:

- JOR3-CT95-0037 "Production of hydrogen-rich gas by biomass gasification: application to small-scale, fuel cell electricity generation in rural areas."
- JOR3-CT97-0196 "Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification". Questo secondo contratto ha consentito la realizzazione di un impianto pilota da 500kW, basato sulla tecnologia a letto fluidizzato circolante, e situato nel centro di ricerca di ENEA Trisaia.
- ENK5-CT2000-00314 "Biomass-gasification and fuel-cell coupling via high-temperature gas clean-up for decentralised electricity generation with improved efficiency." Il terzo contratto ha permesso di aggiungere al reattore esistente in Trisaia, l'unità di pulizia ad alta temperatura dei gas prodotti.
- UNIQUE N° 211517 (2008-2010) FP7-ENERGY - Advanced gas cleaning technologies for biomass - "Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants." Questo quarto contratto, appena concluso, ha portato alla validazione di una tecnologia che combina in un solo reattore, la gassificazione della biomassa e la pulizia dei gas prodotti. Il coordinamento generale è stato affidato all'Università degli Studi di L'Aquila.
- UNIFHY (2012-2015) - "UNIQUE gasifier for hydrogen production"(Proposal N. 299732) Call FCH-JU-2011-1; Topic SP1-JTI-FCH.2011.2.3 «Biomass-to-hydrogen thermal conversion process» attualmente in fase di negoziazione e coordinato nell'ambito del CIRPS - Centro Interuniversitario di Ricerca Per lo Sviluppo sostenibile, a cui l'Università dell'Aquila aderisce.

Tra le collaborazioni nazionali di questa Unità di Ricerca c'è da annoverare la collaborazione con l'ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile), sia in quanto partner nei progetti europei sopra menzionati, sia nell'ambito di progetti di ricerca nazionali. Tra questi, il progetto TEPSI, finanziato dal MIUR (D.M. 1757/Ric. del 28 luglio 2005) con 6,7 milioni di Euro, e coordinato da ENEA con la partecipazione di Ansaldo Ricerche e Consorzio Universitario CIRPS, nel cui ambito è stato impegnato anche questo gruppo di ricerca. In questo quadro rientrano anche le attività condotte in ambito CSLF (Carbon Sequestration Leadership Forum), a livello europeo e nazionale, in particolare in forte raccordo con il MAP (Ministero delle Attività Produttive) ma anche con il Ministero dell'Ambiente. Dal 2008 è stata ulteriormente rafforzata la rete di collaborazioni, in particolare in ambito CSLF. Tra i temi di interesse sono gli impianti IGCC (*integrated gasification combined cycle*), e più in generale gli impianti a combustibili fossili con "zero emission". Particolare attenzione è stata rivolta all'esigenza di stringere rapporti con i Paesi in via di Sviluppo, che si identificano essenzialmente nella Repubblica Popolare Cinese.

Le tematiche sviluppate in queste collaborazioni fanno riferimento alle diverse fasi di processo relative al sistema integrato ZECOMIX (Zero Emission Coal Mixed Technology) orientato alla produzione di H₂ e/o energia elettrica dal carbone con alte efficienze (valore netto attorno al 50%) ed emissioni nulle.

Questo gruppo di ricerca ha progettato le unità di gassificazione e di decarbonizzazione dell'impianto pilota "TEPSI" realizzato presso il Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA. L'impianto produce energia elettrica mediante conversione del carbone nel vettore idrogeno, con sequestro di CO₂ e combustione in microturbina attraverso le seguenti fasi:

1. produzione di syngas da carbone mediante gassificazione a vapore ed ossigeno in reattore a letto fluido;
2. produzione di idrogeno da syngas e separazione della CO₂ mediante reazione di assorbimento della CO₂ da parte di opportuno sorbente a base di ossido di calcio all'interno di un reattore a letto fluido;
3. produzione di elettricità in microturbina a gas equipaggiata con camera di combustione sperimentale per combustione "diluata" H₂-O₂.