



Ricerca di Sistema elettrico

## Caratterizzazione del coal slurry, definizione e trattamento degli effluenti tipici del processo

*Caterina Frau, Eusebio Loria, Francesca Ferrara*

## CARATTERIZZAZIONE DEL “COAL SLURRY”, DEFINIZIONE E TRATTAMENTO DEGLI EFFLUENTI TIPICI DEL PROCESSO

Caterina Frau, Eusebio Loria, Francesca Ferrara (SOTACARBO)  
Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Obiettivo: Parte B1 - b - Cattura della CO<sub>2</sub> in Ossi-Combustione

Task: b1- Caratterizzazione del “coal slurry” di alimentare del reattore. Definizione e trattamento degli effluenti tipici del processo da inviare alla sezione di trattamento fumi

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “*Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>*”

Responsabile scientifico ENEA: ing. Paolo Deiana.

Responsabile scientifico SOTACARBO: ing. Enrico Maggio

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 TECNOLOGIE DI SEPARAZIONE DELLA CO <sub>2</sub> .....	6
2.1 CATTURA PRE-COMBUSTIONE: CENNI.....	6
2.2 SEPARAZIONE POST-COMBUSTIONE: CENNI.....	6
2.3 OSSICOMBUSTIONE.....	7
2.3.1 <i>Lo sviluppo dei processi di ossicombustione.....</i>	7
2.3.2 <i>Caratteristiche principali dei processi di ossicombustione.....</i>	8
2.3.3 <i>Principali differenze tra la combustione in ossigeno e la combustione in aria.....</i>	9
2.3.4 <i>Peculiarità costruttive e funzionali delle apparecchiature di combustione.....</i>	11
2.3.5 <i>Emissioni inquinanti.....</i>	11
3 OSSI-COMBUSTIONE IN PRESSIONE.....	12
3.1 L'OSSICOMBUSTIONE IN ITALIA. IL PROGETTO ISOTHERM®.....	12
3.2 IL PROGETTO SOTACARBO-ITEA-ENEA.....	14
3.2.1 <i>Componenti principali.....</i>	14
3.2.2 <i>Sezioni ausiliarie.....</i>	15
3.2.3 <i>Componenti aggiuntivi.....</i>	15
4 CARATTERIZZAZIONE DELLE CORRENTI DEL REATTORE DI COMBUSTIONE.....	15
4.1 CORRENTI DI INPUT.....	16
4.2 CORRENTI DI OUTPUT.....	17
5 CARATTERIZZAZIONE DEL COAL WATER.....	17
6 CONCLUSIONI.....	19
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	20

## Sommario

Sotacarbo sta avviando, in collaborazione con ENEA e Itea (società italiana del gruppo Sofinter), un progetto per la realizzazione di un impianto pilota di ossi-combustione da 48 MW termici, che verrà installato nel Sulcis e sperimentato in scala significativa per la prima volta a livello mondiale. La tecnologia, sviluppata da Itea e operante in pressione e senza fiamma apparente (“flameless”), promette di essere una soluzione particolarmente interessante al problema della riduzione delle emissioni di anidride carbonica dagli impianti di generazione elettrica alimentati con combustibili fossili e potrebbe essere una delle soluzioni tecnologiche più convenienti per il progetto dimostrativo CCS Sulcis che si prevede di realizzare nei prossimi anni.

Il piano di lavoro prevede lo sviluppo di una serie di studi preliminari alla realizzazione del progetto e di alcune delle apparecchiature che saranno successivamente installate nell’impianto, tra le quali particolare interesse è dedicato alla sezione preliminare di studio di caratterizzazione delle correnti di input ed output al combustore ISOTHERM, che rappresenta il cuore dell’impianto.

Scopo di questo lavoro è appunto individuare le principali caratteristiche delle miscele di acqua e carbone e la composizione dei fumi di combustione per la definizione delle successive fasi di trattamento. Per la caratterizzazione dello slurry di carbone è stato attivato un Contratto di Collaborazione con l’Università di Cagliari. Nel corso di tale attività sono state confrontate differenti soluzioni tecnologiche per la produzione di slurry, valutandone gli effettivi limiti applicativi, individuando le più idonee per affidabilità e precisione da implementare nella prossima annualità.

In questo studio, dopo una breve trattazione sullo stato dell’arte delle tecnologie di ossicombustione ed il loro riconoscimento tra le CCS, viene presentato un panorama delle applicazioni esistenti ed in progetto della tecnologia ISOTHERM, con particolare riferimento all’impianto da 48 MWth Sotacarbo-Itea-ENEA.

## 1 Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA hanno stipulato data 4 marzo 2013 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale 2012-2014 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Il presente report tecnico afferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2013, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente"; nello specifico, si riferisce all'obiettivo della parte B1, del progetto B.2 "Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili".

I temi sviluppati nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e SOTACARBO S.p.A. afferiscono al "Polo Tecnologico per il Carbone Pulito nell'Area del Sulcis", recentemente costituito con accordi siglati dalla Regione Autonoma Sardegna e MiSE. Tali attività sono finalizzate al perseguimento di un doppio interesse strategico, che si concretizza nel contribuire efficacemente alla riduzione delle emissioni italiane di CO<sub>2</sub> e nel consentire al sistema industriale nazionale di competere in campo internazionale con i principali attori tecnologici nel prossimo futuro. In particolare riguardano lo sviluppo e la messa a punto di studi e applicazioni sperimentali funzionali alla dimostrazione, nel sito del Sulcis nel Sud-Ovest della Sardegna, delle soluzioni tecnologiche più mature applicate ad impianti di produzione energetica equipaggiati con cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub>.

L'attività si inserisce nel Protocollo di Intesa, sottoscritto in data 2 agosto 2013 tra Regione Autonoma Sardegna (RAS) e MSE, nel quale si prevede lo sviluppo del "Polo Tecnologico per il Carbone Pulito" attraverso un programma pluriennale relativo allo sviluppo ed applicazione di tecnologie di cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>. Tale Protocollo prevede inoltre lo sviluppo di una tecnologia avanzata di ossi-combustione pressurizzata, con la realizzazione di un impianto pilota di potenza inferiore a 50 MWt. Le finalità del predetto Protocollo, sono state successivamente recepite in un Accordo Quadro di collaborazione tra ENEA e RAS, sottoscritto in data 20 dicembre 2013.

Il progetto esecutivo dell'impianto pilota ad ossi-combustione sarà basato su una tecnologia già testata, a livello sperimentale, in scala 5 MWt sull'impianto ISOTHERM-PWR di Gioia del Colle (BA), sviluppato e realizzato da SOFINTER SpA per la combustione di solidi e liquidi.

Con riferimento alla tecnologia prescelta, il sistema che si intende implementare nel Sulcis può essere considerato come l'unico esempio di applicazione del regime MILD alla combustione in ossigeno di carbone, tecnica che presenta significativi vantaggi, sia in termini di efficienza che di economicità, rispetto ad altre soluzioni più tradizionali.

Nel caso di un reattore ad ossi-combustione finalizzato alla cattura di CO<sub>2</sub>, le condizioni tipiche del regime MILD (cioè combustione in assenza di fronte di fiamma, ma "di volume", ottenuta diluendo fortemente il comburente con CO<sub>2</sub> inerte) sono realizzate sfruttando la ricircolazione esterna dei gas combusti.

L'ambiente di reazione che si crea è caratterizzato da un'elevata presenza di molecole triatomiche (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), conseguente all'assenza di azoto (la cui capacità termica è sostituita dalla corrente di ricircolo dei fumi) e dall'ingresso, nel sistema, di ingenti quantità di acqua utilizzata per il trasporto del carbone e per l'atomizzazione della miscela fangosa risultante (slurry). La miscela gassosa ha per conseguenza un potere emissivo molto elevato, amplificato peraltro dalle condizioni di pressurizzazione della camera (10 bar).

Il vantaggio in termini di efficienza, rispetto alle soluzioni convenzionali di ossi-combustione proposte in altri progetti, è relativo alla possibilità di diminuire le perdite termiche in caldaia e alla capacità di recuperare calore dai fumi in pressione. Il vantaggio economico, invece, è riconducibile alla possibilità di utilizzare grazie a questa tecnologia, tipologie di carboni, più economici di quelli usuali, che attualmente non vengono impiegati nelle tradizionali caldaie, per via della bassa temperatura di fusione delle loro ceneri che crea i ben noti problemi di slagging. Questi carboni si prestano bene all'utilizzo in questa tecnologia che prevede l'allontanamento delle ceneri allo stato fuso.

Fatte salve una serie di attività preliminari e di progettazione, svolte da SOTACARBO nel corso del l'anno 2014, e finanziate nell'ambito di altro programma di ricerca, interamente supportato dalla Regione Autonoma Sardegna, ENEA e SOTACARBO identificano una serie di azioni di ricerca a supporto della realizzazione di un impianto pilota, dimostrativo della tecnologia di ossi-combustione pressurizzata, relative

allo sviluppo di sistemi diagnostici, la definizione e il trattamento degli effluenti tipici del processo, l'analisi di ciclo per l'individuazione di soluzioni impiantistiche di maggiore efficienza.

Tra le suddette problematiche di interesse, vi è la **caratterizzazione del coal slurry in input al reattore** (tipica problematica dell'applicazione di ossi-combustione pressurizzata)..

In questo ambito sono state individuate le principali caratteristiche delle miscele di acqua carbone utilizzate in alimentazione, e la composizione degli effluenti gassosi dal sistema "reattore", la cui caratterizzazione è fondamentale per assicurare il corretto funzionamento delle unità a valle e per caratterizzarne la qualità ambientale. Per la caratterizzazione dello slurry di carbone è stato attivato un Contratto di Collaborazione con l'Università di Cagliari. Nel corso di tale attività sono state confrontate differenti soluzioni tecnologiche per la produzione di slurry, valutandone gli effettivi limiti applicativi, individuando le più idonee per affidabilità e precisione da implementare nella prossima annualità.

## 2 Tecnologie di separazione della CO<sub>2</sub>

Le tecnologie di separazione e stoccaggio della CO<sub>2</sub> o CCS (Carbon Captur and Sequestration) includono la cattura eseguita sui prodotti della combustione o della gassificazione, il condizionamento (purificazione in relazione alle esigenze del trasporto e del confinamento), la compressione, il trasporto e lo stoccaggio permanente in siti geologici di caratteristiche idonee. A tal proposito le tecnologie CCS e, in particolare, quelle di separazione della CO<sub>2</sub>, sono comunemente suddivise in tre macro categorie:

- processi di cattura pre-combustione;
- processi di cattura post-combustione;
- processi di ossicombustione

### 2.1 Cattura pre-combustione: cenni

I processi di separazione dell'anidride carbonica pre-combustione si applicano essenzialmente agli impianti di gassificazione del carbone. Secondo tale approccio la CO<sub>2</sub> viene rimossa dal syngas, prima che questo venga bruciato.

In questo caso, tipicamente vengono utilizzati processi di assorbimento fisico come ad esempio i processi Rectisol (commercializzato dalla Lurgi GmbH e impiegante come solvente il metanolo), Selexol (commercializzato dalla UOP llc. e impiegante una miscela di dimetiletere e glicol polietilenico come solvente), sviluppati originariamente per la desolforazione del syngas e ampiamente consolidati a livello commerciale. In tali processi la CO<sub>2</sub>, rilasciata durante il processo di rigenerazione del solvente, viene compressa per essere poi trasportata e immagazzinata nei siti di stoccaggio. La corrente gassosa purificata, composta principalmente da idrogeno (a diversi gradi di purezza), può essere utilizzata come combustibile o come materia di base per l'industria chimica e petrolchimica

### 2.2 Separazione post-combustione: cenni

Nei processi di separazione della CO<sub>2</sub> post-combustione, l'anidride carbonica può essere rimossa dai gas reflui (gas di combustione) mediante processi di assorbimento chimico già consolidati a livello commerciale e di uso comune negli impianti chimici. Tali processi sono tipicamente basati su opportuni solventi di tipo amminico, generalmente monoetanolamina (MEA), o mediante processi chimici innovativi ancora in via di sviluppo come per esempio il processo Chilled Ammonia. La CO<sub>2</sub> è quindi rilasciata dal solvente durante il processo di rigenerazione termica dello stesso. Anche in questo caso essa viene successivamente compressa per essere poi trasportata e immagazzinata nei siti di stoccaggio.

Altre tecnologie di separazione post-combustione della CO<sub>2</sub>, attualmente poco adatte alle applicazioni su grossa scala per via degli elevati costi operativi, sono rappresentate dalle membrane ad alta pressione e dalla separazione criogenica.

Le tecnologie post-combustione sono concepite con particolare riferimento alla loro applicazione ai moderni impianti a ciclo a vapore ultrasupercritico (USC), ma possono essere anche impiegate per il *retrofitting* di impianti a vapore esistenti, dal momento che la separazione della CO<sub>2</sub> può essere effettuata

con un limitato impatto sul funzionamento dell'impianto (salvo la forte riduzione dell'energia elettrica prodotta, legata agli elevati consumi energetici del processo di rigenerazione dei solventi).

### 2.3 Ossicombustione

L'ossicombustione (ossia l'utilizzo come comburente dell'ossigeno al posto dell'aria), consente di ottenere fumi di combustione privi quasi totalmente di azoto (rimane solo la parte eventualmente proveniente dal combustibile stesso) e composti principalmente da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, facilmente separabili attraverso la condensazione del vapor d'acqua con un semplice processo di raffreddamento. A seguito di raffreddamento e condensazione, la corrente gassosa, caratterizzata da una concentrazione di CO<sub>2</sub> tipicamente compresa tra l'80 e il 98% (a seconda del combustibile utilizzato e delle condizioni operative del processo di combustione) può essere ulteriormente purificata in maniera più o meno spinta con la possibilità di ottenere CO<sub>2</sub> praticamente pura, da inviare a compressione e trasporto ai siti di stoccaggio per il confinamento.

Per l'industria della generazione di energia elettrica l'ossicombustione rappresenta una soluzione particolarmente attraente e competitiva rispetto alle soluzioni pre-combustione e post-combustione, soprattutto per quanto riguarda la *retrofitting* di impianti esistenti, con particolare riferimento a impianti di nuova costruzione.

#### 2.3.1 Lo sviluppo dei processi di ossicombustione

La combustione in ossigeno finalizzata alla cattura della CO<sub>2</sub> è stata proposta per la prima volta nel 1981 presso l'Argonne National Laboratory (ANL) da Abraham et al. [1]. Lo scopo di questi primi studi era quello di valutare la possibilità di produrre, con la combustione in ossigeno, un gas composto quasi esclusivamente di CO<sub>2</sub> idoneo al confinamento dello stesso senza successivi trattamenti, eliminando in tal modo la necessità della desolforazione, richiesta invece dalle tecnologie CCS pre- e post-combustione per esigenze dei processi di separazione della CO<sub>2</sub>. Il processo basato sull'ossicombustione risultava nel complesso energeticamente meno oneroso dei processi pre- e post-combustione, e particolarmente attraente per il confinamento della CO<sub>2</sub> nei siti EOR (*enhanced oil recovery*) localizzati anche a notevole distanza dai siti di produzione.

Verificate le potenzialità dell'ossicombustione nell'ambito delle tecnologie CCS, l'ANL proseguì le attività di ricerca nel settore, con studi e ricerche sia di carattere tecnico-economico che di carattere fenomenologico su un impianto in scala pilota svolti anche in collaborazione con l'Energy & Environmental Research Center (EERC) [2-4].

Nei primi anni del '90 ci fu quindi un notevole impulso verso la ricerca di soluzioni tecnologiche per la riduzione dei gas serra con lo svolgimento di studi e ricerche nel settore dell'ossicombustione soprattutto in Europa, Giappone e Canada. Tali studi erano principalmente focalizzati sul *retrofitting* di impianti esistenti. In particolare:

- In Europa, con finanziamenti della Commissione Europea nell'ambito del Programma Joule-Thermie (1994-98) l'IFRF (International Flame Research Foundation) coordinò un consorzio di ricerca, i cui membri includevano Mitsui Babcock, Air Products, International Combustion, l'Università di Ulster, l'Imperial College e l'Università di Napoli, con lo scopo di investigare le caratteristiche della combustione ossigeno-carbone con ricircolo dei gas reflui [5-6].
- In Giappone, Ishikawajima Harima Engineering – IHI, coordinò tra il 1992 e il 2000 un consorzio di ricerca finanziato dal NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization) per lo svolgimento di studi e ricerche sull'ossicombustione che comprendevano numerosi aspetti, da quelli tecnico-economici, alle caratteristiche delle fiamme e alle emissioni inquinanti, [7-8].
- In Canada, il CANMET (Canada Centre for Mineral and Energy Technology) Energy Technology Centre coordinò, fin dai primi anni del 1990, studi sull'ossicombustione del carbone utilizzando un combustore verticale da 300 kW. Gli studi includevano la caratterizzazione sperimentale delle fiamme, la modellazione CFD (*computational fluid dynamics*) e la caratterizzazione dei carboni [9].

L'interesse per l'ossicombustione è andato quindi crescendo con numerose attività di ricerca, sviluppo e dimostrazione svolte principalmente in Europa, Australia, Giappone, Stati Uniti, Canada e Corea del Sud.

Per questo motivo, l'IEA GHG (Greenhouse Gases) ha promosso la costituzione di uno specifico organismo volto a promuovere il dialogo tra i vari soggetti attivi a livello internazionale in specifiche attività di ricerca,

sviluppo e dimostrazione (RD&D) nel settore delle tecnologie CCS basate sull'ossicombustione. L'organismo, denominato "International Network on Oxyfuel Combustion", è stato quindi costituito nel novembre del 2005 nel corso di un workshop inaugurale [10-11] ospitato a Cottobus (Germania) dalla Vattenfall AG, società particolarmente attiva nel settore.

In letteratura sono presenti numerose recensioni critiche sullo sviluppo delle tecnologie di ossicombustione [12-18].

Dall'esame della letteratura scientifica sull'argomento emerge nel complesso che l'ossicombustione del carbone con ricircolo dei gas rappresenta una delle più promettenti tecnologie CCS per il settore della generazione elettrica, intravedendo negli impianti a vapore ultra-supercritici la più efficace e interessante applicazione; nondimeno essa risulta particolarmente attraente per il *retrofitting* di impianti a vapore esistenti.

### 2.3.2 Caratteristiche principali dei processi di ossicombustione

Negli impianti convenzionali di generazione elettrica alimentati con combustibili fossili la combustione avviene con aria, il cui contenuto di azoto, circa il 79% in volume, diluisce la CO<sub>2</sub> contenuta nei prodotti della combustione riducendone la concentrazione a valori intorno al 5% (in volume e su base secca) nel caso di gas naturale e fino a valori che, nel caso di carbone, sono dell'ordine del 15%.

Nella combustione con aria, l'azoto svolge inoltre un'azione moderante della temperatura, mentre se si effettua la combustione con solo ossigeno la temperatura tende ad aumentare significativamente fino a livelli insostenibili dai materiali. Nel caso dell'ossicombustione, dunque, il ruolo dell'agente moderatore viene sostituito operando un ricircolo dei gas di combustione oppure mediante iniezione di acqua o di vapore direttamente nel combustore.

La tecnica più utilizzata negli impianti di ossicombustione di prima e di seconda generazione è quella del ricircolo dei gas di combustione (fino all'80%), in modo che l'anidride carbonica e il vapor d'acqua contenuti nei fumi agiscano da moderatori della temperatura di combustione.

L'iniezione di acqua o di vapore è invece una tecnica presa in considerazione per gli impianti di ossicombustione di terza generazione, tuttora in fase di sviluppo concettuale.

Tipicamente negli impianti con ossicombustione si utilizza come comburente, una miscela di ossigeno quasi puro (generalmente con purezza maggiore del 95%) e gas riciclati composti principalmente da CO<sub>2</sub> e vapore d'acqua. I prodotti di combustione che si creano in questo processo sono principalmente costituiti da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, facilmente separabili poi per condensazione dell'acqua. A seguito di tale separazione si ottengono prodotti di combustione in cui la concentrazione di CO<sub>2</sub> può essere ritenuta idonea al confinamento. Per tale motivo i progetti di ricerca per la costruzione di impianti dimostrativi di ossicombustione stanno suscitando sempre più interesse in tutto il mondo.

In condizioni operative ideali, i prodotti della combustione possono avere una concentrazione di CO<sub>2</sub> su base secca fino al 95% circa nel caso del carbone o perfino al 98% circa nel caso del gas naturale. Le impurità sono fondamentalmente costituite da specie gassose derivate dal combustibile, quali ad esempio SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl e Hg, ovvero dal comburente o da infiltrazioni d'aria, quali ad esempio argon, ossigeno e azoto. Valori inferiori della concentrazione di CO<sub>2</sub>, anche fino all'80% possono essere determinati da diluizione con aria proveniente da infiltrazioni indesiderate nelle varie sezioni di impianto quando queste operano a pressione inferiore rispetto all'atmosfera [17, 19].

Un impianto di ossicombustione è fondamentalmente costituito da almeno tre sezioni principali:

1. l'unità di separazione dell'aria (ASU, *air separation unit*);
2. il sistema preposto alla ossicombustione;
3. il sistema di trattamento e recupero della CO<sub>2</sub> prodotta (CPU, *CO<sub>2</sub> compression and purification unit*).

La Figura 2.1 mostra uno schema semplificato di impianto di generazione elettrica mediante ossicombustione di polverino di carbone.

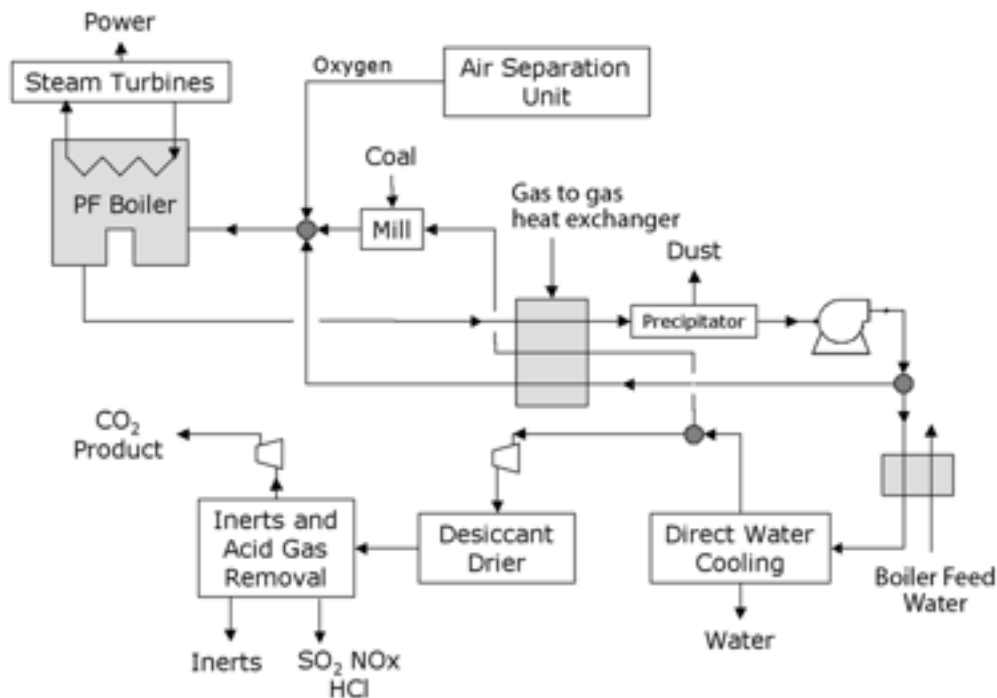


Figura 2.1. Schema semplificato di un impianto di ossicombustione del carbone [33].

L'unità ASU rappresenta un componente fondamentale dell'impianto, in quanto preposta alla produzione dell'ossigeno. D'altra parte, per via degli elevati assorbimenti di energia che penalizzano fortemente il rendimento complessivo dell'intero impianto, essa rappresenta uno dei due principali punti critici delle tecnologie di ossicombustione. Per tale motivo le attività di ricerca nel settore dell'ossicombustione includono lo sviluppo di tecnologie e processi quanto più possibile efficienti per la produzione dell'ossigeno. Una valida alternativa futura ai sistemi di separazione criogenica dell'aria potrebbe essere rappresentata dalle ITM (*Ion Transport Membranes*), che potrebbero presentare una maggiore efficienza energetica, ma che ancora si trovano in fase di sviluppo [20].

L'ossicombustione finalizzata alla rimozione e al confinamento della CO<sub>2</sub> comporta, rispetto a impianti convenzionali della stessa taglia, una penalizzazione in termini energetici dell'ordine di 7-10 punti percentuali di rendimento sul processo di generazione elettrica, ciò principalmente a causa degli assorbimenti di energia del sistema di produzione dell'ossigeno e di compressione della CO<sub>2</sub>. Tale penalizzazione è tuttavia generalmente inferiore o uguale alla penalizzazione che si ha nei sistemi basati sulle tecnologie di pre-combustione e di post-combustione a causa degli assorbimenti energetici dei processi di separazione della CO<sub>2</sub> e di compressione della stessa [16].

L'eliminazione dell'azoto presente nella combustione con aria determina una drastica riduzione della portata volumetrica finale dei gas reflui fino a valori dell'ordine del 25% rispetto alla combustione con aria a cui corrispondono dimensioni sensibilmente ridotte delle apparecchiature per l'eventuale trattamento finale dei gas. L'assenza (o quasi) di azoto nei gas reflui causa inoltre un contemporaneo aumento della concentrazione di tutte le altre specie presenti quali H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Hg, particolato, ecc., ponendo problemi ulteriori di corrosione, erosione, superamento di valori limite normativi di concentrazione, che impongono specifiche soluzioni.

### 2.3.3 Principali differenze tra la combustione in ossigeno e la combustione in aria

La combustione con ossigeno differisce per molti aspetti dalla combustione con aria. Le principali differenze sono da attribuire ai seguenti aspetti:

- stabilità della combustione;
- ritardo all'accensione;
- temperatura e propagazione della fiamma;
- caratteristiche dello scambio termico;

- produzione di inquinanti.

Tali differenze influenzano sensibilmente il progetto delle apparecchiature di combustione, in particolare dei bruciatori, delle camere di combustione e delle apparecchiature di scambio termico, e richiedono particolari valutazioni e verifiche nel caso di interventi di *retrofitting*.

Gli studi sperimentali condotti in laboratorio e su impianti pilota hanno mostrato che le differenze sostanziali esistenti tra la combustione con ossigeno e la combustione con aria sono in gran parte dipendenti dalle diverse proprietà fisiche e chimiche del comburente e dei prodotti della combustione. La CO<sub>2</sub>, che nell'ossicombustione sostituisce l'azoto come diluente dell'ossigeno e come agente moderatore della temperatura, presenta infatti, rispetto all'azoto stesso, sostanziali differenze per quanto riguarda le seguenti proprietà [16]:

- **Massa molecolare:** la CO<sub>2</sub> presenta una massa molecolare maggiore di quella dell'azoto (44 kg/kmol contro 28 kg/kmol); la maggiore massa molecolare del diluente si riflette proporzionalmente sulla densità dei prodotti della combustione e, quindi, sul loro comportamento termo-fluidodinamico;
- **Calore specifico:** il calore specifico della CO<sub>2</sub> e, in particolare, del vapore d'acqua presente nel gas combusti è maggiore di quello dell'azoto;
- **Diffusività:** la diffusività della CO<sub>2</sub> è minore di quella dell'azoto;
- **Proprietà radiative:** durante l'ossicombustione la concentrazione di gas triatomici (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) aumenta drasticamente con un conseguente aumento dell'emissività dei gas in camera di combustione, specie nel campo dell'infrarosso e, quindi, con un conseguente maggiore potere radiante degli stessi anche a bassa temperatura [12, 21].

Le suddette differenze in termini di proprietà influiscono sensibilmente sulle caratteristiche della combustione e in particolare [16]:

- a causa della superiore capacità termica, per ottenere la stessa temperatura di fiamma è necessaria, a parità di massa di comburente, una maggiore quantità di combustibile e, quindi, una maggiore quantità di ossigeno rispetto al diluente; ciò si traduce, mediamente, in una frazione molare di ossigeno nel comburente fino al 30%, il che richiede un ricircolo dell'ordine del 60% dei gas combusti;
- l'elevata concentrazione di CO<sub>2</sub> e di H<sub>2</sub>O nei prodotti di combustione fa sì che, nel caso del retrofitting di impianti esistenti, per uguagliare la potenza termica irradiata in camera di combustione si renda necessario ridurre la frazione di ossigeno nel comburente in modo da ridurre la temperatura della fiamma;
- nonostante l'elevata frazione di gas di ricircolo, la portata volumetrica dei gas evolventi in camera di combustione si riduce (anche fino all'80% circa) a causa della maggiore densità degli stessi; ciò consente peraltro una riduzione delle dimensioni degli impianti di nuova costruzione;
- mentre nel caso della combustione con aria del polverino di carbone si opera tipicamente con un eccesso d'aria del 15-20% (al fine di minimizzare la produzione di incombusti), nel caso dell'ossicombustione è necessario operare con un corrispondente eccesso di ossigeno del 3-5%;
- a causa del riciclo di un'elevata frazione di gas combusti, i gas evolventi in camera di combustione presentano una maggiore concentrazione di specie indesiderate, in particolare SO<sub>x</sub>;
- come già osservato, infine, la produzione dell'ossigeno necessario per l'ossicombustione e la compressione della CO<sub>2</sub> per il trasporto nei siti di confinamento sono causa di rilevanti assorbimenti energetici che riducono l'efficienza complessiva dell'impianto di generazione elettrica.

Studi e ricerche su molti degli aspetti riguardanti l'ossicombustione sono stati raccomandati dall'European Technology Platform for Zero Emission Power Plants (ZEP) [22-23]. Altre raccomandazioni dello ZEP riguardano in particolare:

- lo sviluppo di strumenti di progettazione e di analisi basati sui risultati delle ricerche svolte sugli impianti pilota per la realizzazione di impianti di taglia commerciale, quali in particolare modelli di simulazione CFD e la loro validazione negli impianti pilota;
- la realizzazione di impianti dimostrativi di taglia prossima a quella industriale (qualche decina di MW) per la verifica e l'estensione su grande scala dei risultati ottenuti su piccola scala.

#### 2.3.4 Peculiarità costruttive e funzionali delle apparecchiature di combustione

I risultati sperimentali sui processi di ossicombustione, sebbene incoraggianti, sono ancora prevalentemente riferiti a una limitata tipologia di carboni e non è possibile una semplice estrapolazione per prevedere le prestazioni del processo impiegante carboni di rango diverso. Per tale motivo è necessario un approfondimento sul piano sperimentale volto a confermare la fattibilità dell'ossicombustione per un'ampia tipologia di carboni di varie caratteristiche, oltreché per altri combustibili.

Gli studi sperimentali e teorici finora condotti nell'ambito di numerosi progetti di ricerca, sviluppo e dimostrazione hanno consentito di evidenziare le caratteristiche peculiari dell'ossicombustione, con particolare riferimento ai seguenti aspetti relativi alle caratteristiche costruttive e funzionali delle apparecchiature di combustione:

- Dimensioni e configurazione delle camere di combustione: come già osservato, le dimensioni della camera di combustione possono essere ridotte, nel caso di nuovi impianti, riducendo le superfici di scambio termico e operando nel contempo a temperature più elevate. Si è però osservato che tale possibilità si presenta con potenzialità diverse nel caso di generatori di vapore subcritici e di generatori di vapore supercritici o ultra-supercritici.  
Nei generatori subcritici, infatti, i margini per aumentare le temperature di esercizio sono molto maggiori, data la presenza degli schermi vaporizzatori in camera di combustione, rispetto ai generatori supercritici e ultra-supercritici che operano già a temperature più elevate e con materiali più pregiati [24].
- Caratteristiche costruttive e funzionali dei bruciatori: i bruciatori ottimizzati per la combustione con aria presentano tipicamente una caduta di prestazioni quando operano con ossigeno e gas di ricircolo, originando instabilità di fiamma e combustione incompleta [25]. I motivi per cui si ha l'instabilità di fiamma e la combustione incompleta sono da ascrivere al ritardo del processo di devolatilizzazione causato dal maggiore calore specifico della CO<sub>2</sub>. Tale inconveniente può essere superato operando la combustione a temperatura più elevata e con un maggiore eccesso di ossigeno, in modo da ottenere le stesse velocità di reazione della combustione con aria. Con l'utilizzo di codici di simulazione CFD si è però visto che risultati simili possono essere ottenuti agendo sulle caratteristiche aerodinamiche dei bruciatori.
- Modalità e punti di introduzione dell'ossigeno: così come nel caso della combustione con aria, anche degli impianti di ossicombustione è necessario operare con un eccesso di ossigeno, al fine di ottenere una combustione quanto più possibile completa. Tuttavia, le diverse caratteristiche dell'ossicombustione rispetto alla combustione con aria richiedono che l'ossigeno in eccesso sia introdotto in punti opportuni in modo da risultare efficace. Diversamente dall'aria, infatti, l'ossigeno ha un costo di produzione non indifferente e pertanto l'eccesso di ossigeno deve essere mantenuto il più basso possibile.
- Ricircolo dei gas e punti di prelievo: nel caso di applicazione dei processi di ossicombustione al retrofit di impianti esistenti, la combustione deve essere regolata in modo da riprodurre al meglio le condizioni di scambio termico per irraggiamento e per convezione della combustione con aria, essendo fissate le superfici di scambio termico. La realizzazione di tale assetto dipende dalla quantità e dalla temperatura dei gas riciclati e dal loro contenuto di vapor d'acqua. Tali parametri influenzano la forma e la lunghezza della fiamma e una riduzione della quantità di gas di ricircolo, in particolare, produce tipicamente fiamme più corte e più intense [13, 26]. I gas di ricircolo possono essere prelevati in diversi punti della linea gas a valle del generatore di vapore. È comunque sempre necessario prevedere un ricircolo primario, per il trasporto del combustibile e uno secondario per il controllo della combustione. Oltre a questi può essere necessario prevedere altri punti di ricircolo nelle zone in cui, nella combustione con aria, è prevista l'introduzione di aria terziaria e della cosiddetta *Over-Fire Air* (OFA) per il controllo degli NO<sub>x</sub>.

#### 2.3.5 Emissioni inquinanti

Il processo di ossicombustione ha una notevole influenza sui meccanismi di formazione delle specie inquinanti (principalmente particolato, SO<sub>x</sub> ed NO<sub>x</sub>) che risultano tipicamente prodotte in quantità inferiore

rispetto al caso della combustione con aria. Alcune osservazioni trovano conferma pressoché unanime in letteratura per quanto riguarda:

- Particolato, ceneri e metalli pesanti: si è riscontrato che la combustione con ossigeno modifica il meccanismo di formazione delle ceneri provocando una alterazione della granulometria, ponendo sia maggiori problemi di rimozione, che di sporcamento delle superfici di scambio termico, questi ultimi determinati dalla minore velocità dei gas. Si è riscontrata inoltre una riduzione della formazione del particolato fine, che potrebbe essere causata dalla maggiore produzione di SO<sub>3</sub> rispetto alla SO<sub>2</sub>, come evidenziato nel seguito. Si è riscontrata infine anche una notevole riduzione delle emissioni di mercurio (inferiori di circa il 50% rispetto ad analoghi processi ad aria) ma restano tuttora non chiariti i motivi di tale riduzione.
- Ossidi di zolfo: come accennato, il processo di ossicombustione determina una minore produzione di SO<sub>2</sub> e una maggiore produzione di SO<sub>3</sub> rispetto alla combustione con aria. Croiset e Thambimuthu [27], in particolare, hanno osservato che la conversione dello zolfo presente nel carbone in SO<sub>2</sub> passa dal 91% circa per nel caso della combustione con aria al 64% circa nel caso dell'ossicombustione. La minore produzione di SO<sub>2</sub> è attribuita non solo alla notevole conversione dello zolfo in SO<sub>3</sub>, ma anche a reazioni dello zolfo presente nel combustibile con le ceneri [28]. Per quanto al proposito siano state formulate diverse ipotesi [28-29], i meccanismi secondo i quali tale processo avviene non sono stati ancora chiariti. Data la maggiore concentrazione degli inquinanti nei gas reflui, la desolforazione negli impianti di ossicombustione risulta inoltre essere tipicamente più efficace rispetto alle applicazioni negli impianti di combustione ad aria [20, 29].
- Ossidi di azoto: Diversi studi hanno evidenziato, per i processi di ossicombustione, significative riduzioni delle emissioni di NO<sub>x</sub> rispetto a quelle tipiche dei processi di combustione ad aria. Sebbene la concentrazione degli NO<sub>x</sub> aumenti per effetto della drastica riduzione della massa dei prodotti di combustione causata dalla quasi totale assenza dell'azoto, la loro produzione in termini assoluti diminuisce di circa un terzo per la combinazione favorevole di diversi effetti legati essenzialmente ai meccanismi di formazione. Complessivamente, circa il 95% degli NO<sub>x</sub> prodotti è costituito da NO, mentre la restante parte è composta da NO<sub>2</sub> e da piccole quantità di N<sub>2</sub>O.

### 3 Ossi-combustione in pressione

#### 3.1 L'ossicombustione in Italia. Il progetto ISOTHERM®

In Italia esiste un interessante impianto sperimentale (alimentato con rifiuti industriali liquidi ) di taglia pilota (5 MW<sub>th</sub>), situato presso il Centro Ricerche e Sviluppo di Ansaldo Caldaie S.p.A. a Gioia del Colle . Tale impianto, realizzato per scopi di ricerca con un investimento di 15 milioni di euro, è in esercizio dal 2004 [31-33].

L'impianto pilota di Gioia del Colle, illustrato in Figura 3.1, è stato progettato per sperimentare il processo di ossicombustione *flameless* (senza fiamma) ISOTHERM PWR®, sviluppato e brevettato da ITEA, società del gruppo SOFINTER, per la combustione di combustibili solidi e liquidi. Il processo prevede la combustione in ossigeno, a elevate temperature (moderate dal ricircolo dei prodotti di combustione, principalmente anidride carbonica e acqua) e in un ambiente in pressione (0,4 MPa nel caso dell'impianto pilota da 5 MW<sub>th</sub>).



**Figura 3.1. Impianto pilota da 5 MW<sub>t</sub> di Gioia del Colle [33]**

La stessa tecnologia è utilizzata a Singapore dal 2008 in un impianto da 15 MW<sub>t</sub> che opera con rifiuti dell'industria petrolchimica e farmaceutica [32].

La tecnologia ISOTHERM® è stata testata anche con l'impiego di carbone come combustibile.

Il processo ISOTHERM® è un processo di ossicombustione in pressione brevettato da ITEA che prevede che il combustibile sia pressurizzato, alimentato e bruciato quindi in ossigeno puro. I prodotti di combustione vengono fatti ricircolare per ridurre la temperatura operativa.

La combustione nel processo ISOTHERM®, per via delle alte temperature raggiunte (tra 1500 e 1700 °C), dell'elevata pressione operativa e del ricircolo dei gas combusti (tale per cui la composizione dell'agente gassificante non è molto dissimile da quella degli stessi gas combusti), avviene senza fiamma visibile. In tal modo è possibile ottenere una elevatissima efficienza del processo grazie all'uniformità delle condizioni operative all'interno del reattore.

L'impianto ISOTHERM®, schematizzato in figura 3.2, è composto da un reattore cilindrico interamente rivestito di refrattari, da un generatore di vapore a recupero e da due linee per il ricircolo dei fumi in uscita dal generatore.

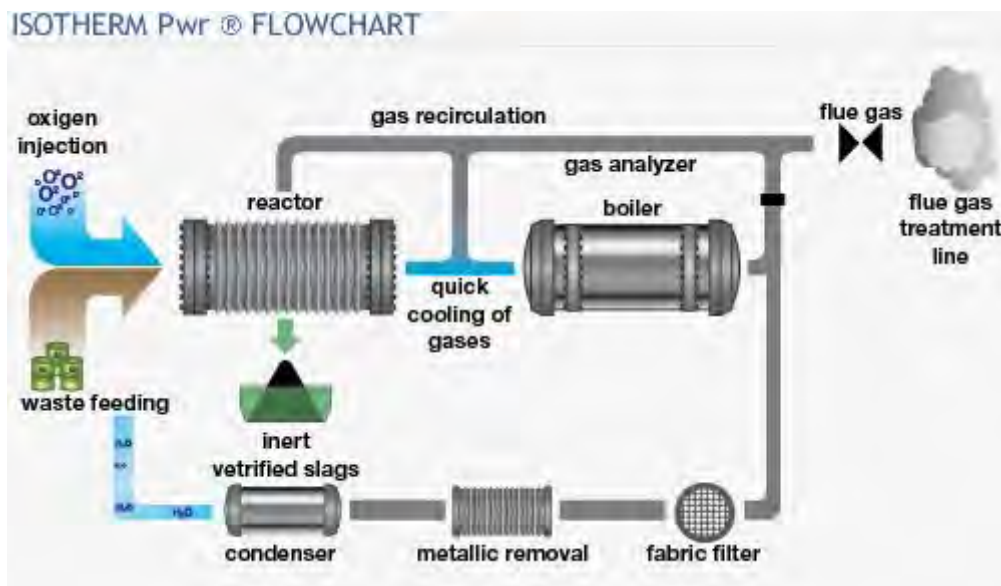


Figura 3.2. Rappresentazione schematica del processo ISOTHERM [31]

I prodotti della combustione vengono riciclati per controllare la temperatura sia in ingresso al generatore e sia all'interno del reattore. È inoltre presente una linea di post-trattamento dei fumi e un sistema di analisi del gas in tempo reale. Tutti i sistemi ausiliari sono di piccole dimensioni data l'alta efficienza del processo [21, 32].

Il processo ISOTHERM® permette di avere un alto rendimento di rimozione delle ceneri, totalmente inerti, di poter bruciare carboni di basso rango e di produrre un flusso di prodotti di combustione caratterizzato da una concentrazione di CO<sub>2</sub> maggiore del 93%, che viene separata per condensazione dall'H<sub>2</sub>O [2].

Mediante le sperimentazioni sull'impianto pilota da 5 MW<sub>t</sub> di Gioia del Colle è stato possibile riscontrare ottime prestazioni del processo. In particolare è stato riscontrato quanto segue:

- la perfetta combustione di combustibili generalmente difficili da trattare in condizioni tradizionali;
- una significativa riduzione degli inquinanti emessi dall'impianto (formazione di NO<sub>x</sub> ed SO<sub>x</sub> ridotta dell'80% rispetto alle altre tecnologie convenzionali);
- una presenza minima di ceneri nei gas reflui;
- la possibilità di raccogliere le scorie e gli incombusti (materiale totalmente inerte e in forma vetrosa) nel fondo del reattore;
- un maggiore recupero energetico rispetto alle altre tecnologie;
- la capacità di separare la CO<sub>2</sub> facilmente e a basso costo per destinarla al confinamento geologico o ad altri scopi industriali.

### 3.2 Il progetto SOTACARBO-ITEA-ENEA

Sotacarbo sta avviando, in collaborazione con ENEA e ITEA, un progetto per la realizzazione di un impianto pilota di ossi-combustione da 48 MW termici, che verrà installato nel Sulcis e sperimentato in scala significativa per la prima volta a livello mondiale, per dimostrare l'applicabilità della tecnologia a carboni di basso rango ed alto tenore di zolfo come quello estratto nello stesso sito.

L'impianto pilota sarà costituito da una serie di componenti principali, costituenti il nucleo del progetto di sviluppo, oltre ad una serie di apparecchiature ausiliarie e ad alcuni componenti aggiuntivi il cui sviluppo potrebbe favorire ulteriormente la diffusione industriale della tecnologia.

La configurazione impiantistica scelta per lo studio è in parte diversa rispetto a quelle reperibili negli studi di letteratura [34-38], poiché, ferma restando la configurazione del tipico ciclo Rankine di generazione, nel caso in oggetto il vapore è prodotto da un particolare generatore che opera in pressione anche dal lato fumi, ricevendo i gas caldi prodotti da un innovativo combustore pressurizzato flameless ad ossicombustione alimentato da slurry.

#### 3.2.1 Componenti principali

I componenti principale che andranno a costituire il cuore dell'impianto sono:

- un combustore pressurizzato flameless, costituito da un mantello metallico, refrattariato all'interno per l'isolamento termico e per la resistenza alle ceneri liquide separate dai fumi;
- un sistema di recupero delle ceneri vetrificate, composto da un anello d'acqua per il raffreddamento, separatori di accumulo di perle vetrose, scarico e movimentazione in uscita;
- una caldaia, altamente innovativa, per il recupero termico dei fumi di combustione, con produzione di vapore in condizioni supercritiche e in grado di rendere estremamente flessibile la produzione di energia elettrica;
- un compressore per il ricircolo dei fumi e le connessioni dei gas pressurizzati per l'atterramento e il controllo della temperatura del combustore e per la riduzione della temperatura dei fumi a valori compatibili con i materiali di costruzione delle caldaie.

### 3.2.2 Sezioni ausiliarie

Le sezioni ausiliarie previste a supporto dei componenti di processo sono:

- un sistema di alimentazione del carbone sotto forma di slurry, composto a sua volta dalle sezioni di stoccaggio, macinazione a umido, formazione di sospensione di carbone in acqua e, infine, introduzione nel combustore mediante pompe e lance di iniezione. Il sistema, operante interamente ad umido, consente di ovviare alle problematiche ambientali e di sicurezza tipiche della macinazione a secco;
- un sistema criogenico di stoccaggio e alimentazione dell'ossigeno, con serbatoi di stoccaggio dimensionati sulla base dell'operatività e della logistica, con la previsione di installare un sistema di produzione
- una colonna di neutralizzazione dei fumi con latte di calce (la neutralizzazione è l'unica operazione di post-trattamento fumi richiesta) e l'annessa vasca di raccolta e sedimentazione dei gessi (nel caso in cui non sia possibile utilizzare eventuali sistemi di abbattimento esistenti).

### 3.2.3 Componenti aggiuntivi

Oltre all'impianto sopra descritto, verranno messi a corredo dello stesso, per lo sviluppo di nuove alternative atte ad aumentare ulteriormente il rendimento dell'impianto sia in termini energetici che economici, le seguenti sezioni sperimentali:

- sezione turbo espansore dei fumi pressurizzati prodotti, con il relativo treno di recupero termico finale;
- sezione pilota di conversione degli ossidi di zolfo ( $\text{SO}_2$ ) per il recupero della zolfo valorizzato sottoforma di acido solforico commerciale, a sostituire la discarica a terra dei gessi.

## 4 Caratterizzazione delle correnti del reattore di combustione

La camera di combustione utilizzata per questa particolare tecnologia risulta uno degli aspetti non convenzionali rispetto ad una classica centrale a carbone, vista la presenza di ossigeno puro come comburente e vista l'alta pressione (circa 10 bar) a cui è previsto operi il sistema. Il combustore dovrà lavorare ad una temperatura di circa 1600°C in assenza di fiamma (*flameless combustion*): per poter ottenere una combustione senza fronte di fiamma è necessario che i reagenti debbano superare la temperatura di autoignizione e che vi sia un sufficiente ricircolo (*entrainment*). La camera di combustione, come accennato in precedenza, si prevede presenterà doppia parete: una più interna costituita da materiale refrattario, per resistere alle alte temperature, e una esterna di acciaio per contenere l'alta pressione. All'interno delle due pareti saranno alloggiati dei tubi attraversati da acqua d'alimento la quale raffredda il combustore e riscalda al tempo stesso l'acqua in ingresso all'economizzatore della caldaia.

Al reattore di combustione viene iniettato slurry di carbone come fonte di combustibile e ossigeno come comburente. La combustione delle miscele acqua-carbone avviene nelle quattro fasi [39] elencate di seguito:

- evaporazione: nella prima fase avviene l'evaporazione dell'acqua presente nella miscela;
- devolatilizzazione: a seguito dell'evaporazione dell'acqua contenuta nello slurry, avviene il rilascio dei volatili che si miscelano alla fase gassosa (dove è presente l'ossidante);

- combustione dei volatili: nella fase gassosa, ove si ha ossigeno e volatili, avviene la loro ossidazione;
- combustione del char: durante l'ultima fase, avviene la combustione del char, ovvero la parte solida rimanente dopo l'emissione dei volatili.

Al fine di identificare in portata e composizione le correnti principali in ingresso e uscita al reattore, si è ipotizzato di partire dalle seguenti condizioni generali:

- potenza impianto: 48 MW<sub>th</sub>;
- perdite al gassificatore 2% (combustore non adiabatico);
- alimentazione: 100% carbone Sulcis;
- reazioni di combustione complete (non vi sono incombusti nei fumi);
- tenore di O<sub>2</sub> nei fumi: 3%<sub>vol</sub>.

Utilizzando tali ipotesi e sulla base delle indicazioni riportate in letteratura nel lavoro di Hong et al. [XXX], sono state identificate le correnti di input al reattore in condizioni di regime stazionario.

#### 4.1 Correnti di input

Le correnti di input al combustore sono:

- Alimentazione combustibile;
- Alimentazione comburente;
- Vapore surriscaldato.

Il combustore dovrà essere alimentato con una portata di carbone Sulcis pari a 1,8 kg/s, corrispondenti a circa 50 MW<sub>th</sub> (calcolati su LHV riportato in Tabella 4.1). Il carbone verrà inviato in forma di coal slurry contenente il 35%<sub>wt</sub> di acqua.

Una corrente di spillamento di vapore, con portata pari al 10%<sub>wt</sub> di quella del combustibile solido, proveniente dalla turbina di alta pressione (HPT) verrà introdotta nel combustore al fine di atomizzare le particelle contenute nello slurry.

L'apporto di ossigeno necessario è calcolato in modo tale che la sua concentrazione nei fumi di combustione sia pari a 3%<sub>vol</sub>, e tenendo conto sia del grado di purezza nella corrente in arrivo dalla ASU, data per 95%, che della quota parte già presente nella matrice del combustibile stesso e della quantità stechiometrica necessaria a sostenere le reazioni di combustione che avvengono nel reattore.

La corrente di ricircolo dei fumi al combustore è calcolata mediante un semplice bilancio di masse, una volta individuata la portata dei fumi uscenti.

I risultati dei calcoli effettuati sono riportati in tabella 4.2.

**Tabella 4.1. Proprietà del carbone Sulcis.**

	U.M.	VALORE DI RIFERIMENTO MEDIO
<b>ANALISI IMMEDIATA</b>		
Umidità totale	% <sub>wt</sub>	11,52
Volatili	% <sub>wt</sub>	38,56
Ceneri	% <sub>wt</sub>	17,33
Carbonio Fisso	% <sub>wt</sub>	32,59
<b>ANALISI ELEMENTARE</b>		
Umidità totale	% <sub>wt</sub>	11,52
Ceneri	% <sub>wt</sub>	17,33
Carbonio totale	% <sub>wt</sub>	53,22
Idrogeno	% <sub>wt</sub>	3,89
Azoto	% <sub>wt</sub>	1,29
Zolfo	% <sub>wt</sub>	5,99
Ossigeno	% <sub>wt</sub>	6,76
Cloro	% <sub>wt</sub>	0,01
Umidità intrinseca	% <sub>wt</sub>	6,77
<b>POTERE CALORIFICO INFERIORE LHV</b>		
sul tal quale	MJ/kg	28,83

**Tabella 4.2. Caratterizzazione delle correnti di input al combustore.**

Correnti di INPUT	Portata
ALIMENTAZIONE SLURRY [kg/s] di cui:	2,68
<i>carbone</i>	1,74
<i>acqua</i>	0,94
VAPORE (DA TURBINA HTP) [kg/s]	0,18
O <sub>2</sub> (PUREZZA 95%)[kg/s]	2,21
RICIRCOLO FUMI DI COMBUSTIONE [Nm <sup>3</sup> /s]	1,16

#### 4.2 Correnti di output

L'unica corrente di output dal combustore è quella relativa ai fumi, la cui portata complessiva è calcolata semplicemente una volta conosciuta la composizione specifica dello stream.

Durante la fase di devolatilizzazione avvengono alcune reazioni a catena, supposte istantanee, che portano alla formazione, principalmente, di CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Le principali reazioni chimiche e di equilibrio qui considerate sono espresse dalle equazioni (1)-(4) riportate di seguito. Naturalmente, si tratta di una semplificazione in quanto le reazioni che avvengono in un combustore sono ben altre. Tuttavia non volendo eseguire in questa sede un'analisi dettagliata degli inquinanti, è stato ritenuto sufficiente considerare solo le reazioni principali in modo da impostare un bilancio di masse semplice.

- S + O<sub>2</sub> = SO<sub>2</sub> (1)
- C + O<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub> (2)
- H<sub>2</sub> + 0,5 O<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>O<sub>liq</sub> (3)
- H<sub>2</sub>O<sub>liq</sub> → H<sub>2</sub>O<sub>vap</sub> (4)

Con l'ulteriore ipotesi che lo zolfo contenuto nel combustibile venga completamente convertito in SO<sub>2</sub> (SO<sub>3</sub> in tracce), è stata identificata la corrente in output e la sua relativa composizione, che viene riportata in Tabella 4.3.

**Tabella 4.3. Caratterizzazione delle correnti di output dal gassificatore.**

Correnti di OUTPUT	
PORTATA FUMI DI COMBUSTIONE [Nm <sup>3</sup> /s]	4,47
COMPOSIZIONE FUMI [%vol]	
CO <sub>2</sub>	56
SO <sub>2</sub>	2
H <sub>2</sub> O	39
O <sub>2</sub>	3

## 5 Caratterizzazione del coal water

La macinazione dei minerali rientra nel processo di comminazione che raggruppa un insieme di tecniche tendenti a ridurre il volume dei solidi.

Lo scopo fondamentale è quello di liberare il materiale utile dallo sterile, produrre materiali con dimensioni tali da avere una loro destinazione commerciale o ottenere un materiale le cui caratteristiche favoriscano lo svolgimento di operazioni industriali successive.

Nella preparazione delle miscele coal water (o slurry) è importante, al fine del raggiungimento delle condizioni ottimali di viscosità e stabilità in vista della massimizzazione della resa in carbone, il controllo sia del chimismo sia soprattutto della modalità di macinazione.

Tecnicamente, lo stadio di macinazione consiste nella riduzione dei prodotti provenienti dallo stadio di frantumazione terziaria (prodotti con dimensioni inferiori a 10 mm) o secondaria (prodotti con dimensioni

inferiori a 25 mm) in grani di dimensione ancora più fini. Questa operazione prende il nome di polverizzazione se effettuata a secco con l'obiettivo di produrre elevate proporzioni di fini.

Precedentemente, nell'ambito della convenzione Enea-DIGITA si era studiata la macinazione a secco nelle condizioni di bimodalità della distribuzione granulometrica. Poiché l'ambiente di comminazione (in aria o in acqua o in presenza di altri gas) determina una influenza non trascurabile sul comportamento della miscela, è stata chiesta al Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Architettura dell'Università degli Studi di Cagliari uno studio riguardante la macinazione ad umido utilizzando tecnologie innovative, basate sull'uso di getti ad acqua ad alta pressione in combinazione con energia meccanica.

L'obiettivo generale del lavoro è stato verificare l'efficacia dei getti di acqua sulla macinazione dei minerali. Nello specifico sono stati valutati e analizzati gli effetti della macinazione del carbone Sulcis proveniente dalla miniera di Nuraxi Figus.

Il piano sperimentale ha compreso le fasi preliminari di preparazione del materiale, esecuzione delle prove al variare dei principali parametri operativi e analisi dei risultati ottenuti.

Le fasi di preparazione del materiale hanno riguardato la frantumazione mediante frantoio a mascelle e le relative analisi granulometriche mediante vagliatura a secco. Per le prove sono stati utilizzati due prodotti aventi granulometrie differenti, una chiamata "fine" con dimensione inferiore ai 10 mm e l'altra chiamata "grossolana" con una dimensione inferiore ai 20 mm. Dopo la frantumazione, il materiale è stato quartato e suddiviso in campioni omogenei di uguale consistenza, per l'esecuzione delle singole prove consentendo, attraverso il confronto dei risultati al fine di individuare l'influenza delle variabili operative prese in considerazione nel piano sperimentale.

I parametri considerati per valutare la bontà della macinazione assistita da water jet utilizzando il mulino HERA progettato e costruito per la specifica applicazione sono stati: la pressione di generazione del getto, la dimensione e la portata degli ugelli, la potenza idraulica e l'energia specifica impiegata per unità di prodotto. I prodotti ottenuti dalla macinazione sono stati sottoposti ad analisi granulometrica mediante l'utilizzo dei vagli, i risultati riportati in tabelle e rappresentati graficamente mediante il diagramma diretto e il diagramma cumulativo.

E' stato effettuato un confronto tra i risultati ottenuti nelle diverse tipologie di prove, precisamente un primo confronto è stato fatto tra i risultati ottenuti dalla macinazione a secco e quella ad umido. Un secondo confronto ha riguardato gli effetti della pressione sulla macinazione ad umido. Un terzo confronto è stato fatto tra i risultati ottenuti dalla macinazione ad umido utilizzando un materiale secco ed uno preliminarmente imbevuto di acqua.

Con l'attività condotta, si è potuto dimostrare che la macinazione assistita da water jet risulta essere più efficace rispetto alla macinazione a secco a parità di altre condizioni operative (tipo sistema di comminazione, regolazione dei parametri geometrici e funzionali) perché si ottengono migliori gradi di finezza del materiale macinato con un grado di dispersione granulometrica significativamente minore. È stato inoltre valutato l'effetto di pressioni crescenti sulla qualità del macinato.

L'uso dei getti di acqua ad alta pressione inoltre fa aumentare considerevolmente le capacità di trattamento andando ad incidere positivamente sui costi di gestione, anche se è da considerare il consumo di energia elettrica per la generazione dei getti d'acqua (abbondantemente compensato dalla corrispondente riduzione dell'energia meccanica).

Inoltre è stata riscontrata una limitazione dell'usura delle parti meccaniche del mulino per effetto dell'azione lubrificante dell'acqua.

Nello studio sono stati valutati inoltre i vantaggi sulla macinazione e sul grado di dispersione ottenibili utilizzando un materiale preliminarmente imbevuto di acqua.

Ulteriori dettagli sullo studio svolto sono riportati nel report *"Sviluppi nei processi di preparazione delle miscele Coal Water"*, che costituisce allegato al presente lavoro.

## 6 Conclusioni

L'ossicombustione è una delle opzioni attualmente più accreditate e interessanti per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> da parte degli impianti per la produzione di energia elettrica. Essa è applicabile sia per il *retrofitting* di impianti a carbone esistenti, sia per la realizzazione di centrali termoelettriche di nuova generazione.

La sperimentazione svolta con successo, a partire dai primi anni '80, su numerosi impianti pilota ha avuto seguito in diversi impianti dimostrativi di dimensioni industriali e, nell'imminente futuro, è prevista l'applicazione commerciale delle tecnologie di ossicombustione.

Sotacarbo sta avviando, in collaborazione con ENEA e Itea (società italiana del gruppo Sofinter), un progetto per la realizzazione di un impianto pilota di ossi-combustione da 48 MW termici, che verrà installato nel Sulcis e sperimentato in scala significativa per la prima volta a livello mondiale. La tecnologia, sviluppata da Itea promette di essere una soluzione particolarmente interessante al problema della riduzione delle emissioni di anidride carbonica dagli impianti di generazione elettrica alimentati con combustibili fossili e potrebbe essere una delle soluzioni tecnologiche più convenienti per il progetto dimostrativo CCS Sulcis che si prevede di realizzare nei prossimi anni.

Nel presente lavoro sono stati sviluppati una serie di studi preliminari alla realizzazione del progetto e di alcune delle apparecchiature che saranno successivamente installate nell'impianto pilota di ossi-combustione, tra le quali particolare interesse è dedicato alla sezione preliminare di studio di caratterizzazione delle correnti di input ed output al combustore ISOTHERM, che rappresenta l'elemento principale dell'impianto.

In questo ambito sono state individuate le principali caratteristiche delle miscele di acqua - carbone utilizzate in alimentazione, e la composizione degli effluenti gassosi dal sistema "reattore", la cui caratterizzazione è fondamentale per definire, progettare, realizzare e assicurare il corretto funzionamento delle unità a valle e per caratterizzarne la qualità ambientale.

Sulla base di quanto riportato in letteratura, e sull'ipotesi di alimentare il reattore con carbone Sulcis, sono state identificate le correnti in ingresso in regime stazionario.

Nello stesso modo, è stata identificata la corrente in output e la sua relativa composizione nell'ipotesi di reazione completa di combustione, con lo zolfo completamente convertito in SO<sub>2</sub> e il tenore di O<sub>2</sub> nei fumi pari al 3% in volume.

Per quanto inerente la caratterizzazione del coalslurry, l'obiettivo generale del lavoro è stato verificare l'efficacia dei getti di acqua sulla macinazione dei minerali. Nello specifico sono stati valutati e analizzati gli effetti della macinazione del carbone Sulcis proveniente dalla miniera di Nuraxi Figus.

Il piano sperimentale ha compreso le fasi preliminari di preparazione del materiale, esecuzione delle prove al variare dei principali parametri operativi e analisi dei risultati ottenuti.

Con l'attività condotta, si è potuto dimostrare che la macinazione assistita da water jet risulta essere più efficace rispetto alla macinazione a secco a parità di altre condizioni operative (tipo sistema di comminazione, regolazione dei parametri geometrici e funzionali) perché si ottengono migliori gradi di finezza del materiale macinato con un grado di dispersione granulometrica significativamente minore. È stato inoltre valutato l'effetto di pressioni crescenti sulla qualità del macinato.

L'uso dei getti di acqua ad alta pressione inoltre fa aumentare considerevolmente le capacità di trattamento andando ad incidere positivamente sui costi di gestione, anche se va considerato il consumo di energia elettrica per la generazione dei getti d'acqua (abbondantemente compensato dalla corrispondente riduzione dell'energia meccanica).

Inoltre è stata riscontrata una limitazione dell'usura delle parti meccaniche del mulino per effetto dell'azione lubrificante dell'acqua.

Nello studio sono stati valutati inoltre i vantaggi sulla macinazione e sul grado di dispersione ottenibili utilizzando un materiale preliminarmente imbevuto di acqua.

## 7 Riferimenti bibliografici

1. B. Abraham, J. Asbury, E. Lynch e A. Teotia, «Coal-Oxygen Process Provides CO<sub>2</sub> for Enhances Recovery,» *Oil & Gas Journal*, vol. 80, n. 11, 1982 pp. 68-70, 75.
2. G. Berry e A. Wolsky, «Modeling heat transfer in an experimental coal-fired furnace when CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures replace air,» in *Winter Annual Meeting*, 1986, (pp. 86-WA/HT51) (ASME).
3. Wolsky, E. Daniels e B. Jody, «Recovering CO<sub>2</sub> from Large and Medium Size Stationary Combustors,» *Journal of Air and Waste Management*, vol. 41, 1991, pp. 449-454.
4. J. Molburg, R. Doctor, N. Brockmeier e P. S., «CO<sub>2</sub> Capture from PC Boilers with O<sub>2</sub>-Firing,» in *18th Annual Int'l. Pittsburgh Coal Conference*, December 2001, Newcastle, New South Wales, Australia, 3-7.
5. D.Woycenko, I. Ikeda e W. van de Kamp, «Combustion of Pulverized Coal in a Mixture of Oxygen and Recycled Flue Gas, European Commission Joule II Clean Coal Technology Program 1992-1995, Volume II: Powder Coal Combustion Projects Final Reports, ISBN 92-9-828-006-7,» 1997.
6. P. Roberts, «Atmospheric Pulverized Coal Combustion Final Report, European Commission Joule II Clean Coal Technology Program 1992-1995, Volume II: Powder Coal Combustion Projects Final Reports, 1997, ISBN: 92-9-828-006-7».
7. T. Kiga, S. Takano, N. Kimura, K. Omata, M. Okawa, T. Mori e M. Kato, «Characteristics of pulverized-coal combustion in the system of oxygen/recycled flue gas combustion,» *Energy Conversion and Management: Proceedings of the Third International Conference on Carbon Dioxide Removal*, vol. 38 (Supplement 1), 1997, pp. S129-S134.
8. T. Nozaki, S. Takano, T. Kiga, K. Omata e K. Kimura, «Analysis of the flame formed during oxidation of pulverized coal by an O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mixture,» *Energy*, vol. 22, n. 2/3, 1997, pp. 199-205.
9. M. Douglas, E. Chui, Y. Tan, G. Lee, E. Croiset e K. Thambimuthu, «OXY-FUEL COMBUSTION At the CANMET Vertical Combustor Research Facility,» in *First National Conference on Carbon Sequestration*, Washington DC, USA, May 14-17, 2001.
10. IEA-GHG, «Inaugural Workshop of the Oxy-Fuel Combustion Network,» Cottbus, Germany, 29th – 30th November 2005.
11. IEA-GHG, «Oxy-Fuel Combustion Network,» [Online]. Available: <http://www.ieaghg.org/index.php?/2009112021/oxy-fuel-combustion-network.html>.
12. B. Buhre, L. Elliott, C. Sheng, R. Gupta e T. Wall, «Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 31, 2005, pp. 283-307.
13. R. Tan, G. Corragio e S. Santos, «Oxy-coal combustion with flue gas recycle for the power generation industry: a literature review. IFRF Doc. No. G 23/y/1,» International Flame Research Foundation, Velsen Noord, Netherlands, 2005, 52 pp.
14. T. Wall, «Fundamentals of oxy-fuel combustion,» in *Inaugural Workshop of the Oxy-fuel Combustion Network*, Cottbus, Germany, Novembre 29-30, 2005.
15. T. Wall, «Combustion processes for carbon capture,» in *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, pp. 31–47.
16. T. Wall, Y. Liu, C. Spero, L. Elliott e al, «An overview on oxyfuel coal combustion-State of the art,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87, 2009, pp. 1003-1016.
17. R. Davison e S. Santos, «Oxyfuel combustion of pulverized coal. CCC/168,» IEA CCC, London, UK, June 2010.
18. S. Mills, «Recent technology developments in carbon capture,» IEA Clean Coal Centre, London, 2012.
19. IPCC, «IPCC special report on carbon dioxide capture and storage,» Metz B, Davidson O, deConinck H, Loos M, Meyer L (eds.), Cambridge University Press, 440 pp, New York, NY, USA, 2005.
20. G. Scheffkecht, L. Al-Makhadmeh, U. Schnell e J. Maier, «Oxy-fuel coal combustion - A review of the curren state-of-the-art,» *International Journal of Greenhouse gas control*, vol. 5S, 2011, pp. S16-S35.

21. H. Farzan, S. Vecci, D. McCauley e al, «Processo di ossicombustione del carbone per il controllo delle emissioni di CO<sub>2</sub>,» in *Biblioteca di Termotecnica*, 43, Luglio 2008.
22. ZEP, «Recommendations for RTD, support actions and international collaboration priorities within the next FP7 energy work programme in support of deployment of CCS in Europe, 27 pp,» European Technology Platform for Zero Emission Power Plants, 18 April, 2008.
23. ZEP, «Recommendations for research within EU and national programmes in support of deployment of CCS in Europe beyond 2020, 43 pp,» European Technology Platform for Zero Emission Power Plants, 13 January, 2010 .
24. C. Zheng, M. Clements e L. Zheng, «The feasibility of decreased furnace size with reduced flue gas re-circulation in coal-fired boiler designs,» in *Proceedings of the 30th international technical conference on coal utilization & fuel systems*, Clearwater, Florida, USA, 17-21 April, 2005.
25. D. Toporov, M. Förster e R. Kneer, «Combustion of pulverized fuel under oxycoal conditions at low oxygen concentrations,» in *Third international conference on clean coal technologies for our future: CCT2007*, Cagliari, Italy, 15-17 May, 2007.
26. J. Smart, G. Lu, Y. Yan e G. Riley, «Characterisation of an oxy-coal flame through digital imaging,» *Combustion and Flame*, vol. 157, n. 6, pp. 1132-1139, June, 2010.
27. E. Croiset, K. Thambimuthu e A. Palmer, «Coal Combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Mixtures Compared to Air,» *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 78, pp. 402-407, April 2000.
28. D. Fleig, F. Normann, K. Andersson, F. Johnsson e B. Leckner, «The fate of sulphur during oxyfuel combustion of lignite,» in *Proceedings of the 9th international conference on greenhouse gas control technologies*, Washington, DC, USA, , 16-20 Novembre, 2008.
29. Sarofim, «Oxy-fuel combustion: progress and remaining issues,» in 2nd meeting of the oxyfuel network, Windsor, CT, USA, 25-26 Jan, 2007.
30. J. Ciferno, T. Fout, A. Jones e J. Murphy, «Capturing carbon from existing coal fired power plants,» *Chemical Engineering Progress*, April 2009, pp. 33-41.
31. G. Chiari, «Bruciare senza fiamma, fumo e burocrazia,» *Espansione*, n. 12, 2008, pp. 49-51.
32. ITEA, «ISOTHERM Pwr<sup>®</sup> Flameless Oxy-Combustion,» [Online]. Available: <http://www.iteaspa.it> .
33. « <http://www.gioiadelcolle.info/2008/10/04/itea-al-3%C2%B0-convegno-nazionale-sul-particolato-atmosferico/> ,» [Online]. Available: <http://www.gioiadelcolle.info/> .
34. J. Ciferno: "Pulverized Coal Oxycombustion Power Plants" Vol. 1 Bituminous Coal to Electricity DOE/NETL-2007/1291 Final Report August 2007, Revision October 2007.
35. H. Farzan, S. Vecci, P.Pranda, J.P. Trainier et al., "State of the Art of Oxy-Coal Combustion Technology for CO<sub>2</sub> control from Coal-Fired Boilers: Are We Ready for Commercial Installation?" *32th International Technical Conference on Coal Utilisation & Fuel Systems*. June 2007 Clearwater, Florida (U.S.A.).
36. *Proceedings of the 32th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*. June 10 – 15, 2007 Clearwater, Florida, USA
37. H. Farzan, R. Prabhakar, B. Sass, J. Figueroa et al., "Developing Oxy-combustion for Retrofitting Coal-fired Boilers", *7Th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*. May 2008, Pittsburgh PA (U.S.A.).
38. Oxy-Combustion - Fuel-Fired Zero Emissions Power Plant Cycles with Oxygen Ion Transport Membranes (History and State-of-the-Art), *5th Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration*. May 2006, Alexandria, Virginia (U.S.A.).
39. A. Cavaliere, F. Cernuschi, S. Concari "Impianti ultra-supercritici (USC) a carbone" Rapporto CESI RICERCA 07000964, dicembre 2006.