



Ricerca di Sistema elettrico

Validazione sperimentale dei modelli cinetici descrittivi dei sistemi termochimici selezionati e progettazione di massima dell'unità di stoccaggio per integrazione con utenze reali; densità di accumulo effettiva e stima preliminare dei costi

M.A.Murmura, S. Cerbelli, S. Lo Conte,
N.Verdone, M.C.Annesini

VALIDAZIONE SPERIMENTALE DEI MODELLI CINETICI DESCRITTIVI DEI SISTEMI TERMOCHIMICI SELEZIONATI E PROGETTAZIONE DI MASSIMA DELL'UNITÀ DI STOCCAGGIO PER INTEGRAZIONE CON UTENZE REALI; DENSITÀ DI ACCUMULO EFFETTIVA E STIMA PRELIMINARE DEI COSTI

M.A.Murmura, S. Cerbelli, S. Lo Conte, N.Verdone, M.C.Annesini
Università degli Studi di Roma La Sapienza

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: Accumulo termico

Linea di attività: Sviluppo modelli cinetici di accumulo termochimico e descrizione di massima del funzionamento dell'unità di accumulo termochimico

Responsabile del Progetto: ing. Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: ing. Raffaele Liberatore, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo modelli cinetici di accumulo termochimico e descrizione di massima del funzionamento dell'unità di accumulo"

Responsabile scientifico ENEA: ing. Michela Lanchi

Responsabile scientifico: UNIROMA1: prof.ssa Maria Cristina Annesini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
1.1 INTRODUZIONE	5
1.2 MODELLAZIONE DELLA FASE DI CALCINAZIONE DELLA SINGOLA PARTICELLA	6
1.2.1 <i>Cinetica della reazione di calcinazione</i>	6
1.2.2 <i>Cinetica della fase di calcinazione del sistema CaCO₃/CaO su mayenite</i>	7
1.2.3 <i>Modello proposto per l'analisi della calcinazione delle particelle solide</i>	7
1.2.4 <i>Analisi dei tempi caratteristici</i>	10
1.2.5 <i>Stima della costante cinetica della reazione di calcinazione</i>	11
1.2.6 <i>Cinetica della calcinazione in condizioni non isoterme</i>	13
1.3 MODELLO REATTORE	17
1.4 SIMULAZIONE DELLA FASE DI CARICA DELL'UNITÀ DI LABORATORIO	20
1.4.1 <i>Effetto della portata di gas</i>	25
1.4.2 <i>Effetto della pressione</i>	27
1.4.3 <i>Effetto della temperatura del gas entrante</i>	27
1.4.4 <i>Effetto della percentuale di CO₂ nel gas entrante</i>	28
1.4.5 <i>Effetto della temperatura iniziale del solido</i>	29
1.5 VALIDAZIONE DEL MODELLO CON I RISULTATI SPERIMENTALI.....	30
1.5.1 <i>Prove di carbonatazione e calcinazione dei pellet</i>	30
1.5.2 <i>Prove in reattore di laboratorio</i>	30
1.6 SIMULAZIONE DI UN CICLO DI CARICA E SCARICA DI UNA UNITÀ DI ACCUMULO FULL-SCALE	35
1.6.1 <i>Fase di carica</i>	36
1.6.2 <i>Fase di scarica</i>	42
1.7 ANALISI TECNICO-ECONOMICA	47
1.7.1 <i>Indicatori di performance dell'unità di accumulo</i>	47
1.7.2 <i>Stima dei costi</i>	49
1.7.3 <i>Schema di integrazione del sistema di accumulo con l'impianto CSP e il power block</i>	51
2 CONCLUSIONI	55
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	57
APPENDICE A – BILANCIO TERMICO GLOBALE PER L'UNITÀ DI STORAGE TERMOCHIMICO	59
CURRICULUM VITAE DEGLI AUTORI	61

Sommario

Il presente report si pone in continuità con il report della precedente annualità, in cui è stata avviata la modellazione di un sistema di storage termochimico basato su cicli di calcinazione/carbonatazione di CaO/CaCO₃ supportato su mayenite.

In questo report, la modellizzazione, precedentemente incentrata prevalentemente sulla fase di carbonatazione (fase di scarica), che costituisce lo step più lento del processo, è stata estesa alla fase di calcinazione (fase di carica), analizzando l'effetto delle principali variabili operative sulle performance di un'unità di accumulo di laboratorio, funzionante in condizioni adiabatiche. Il modello è stato quindi adattato per simulare il funzionamento del reattore in condizioni di temperatura controllata e i risultati della modellazione sono stati confrontati con i primi risultati di una sperimentazione condotta da ENEA su un'unità di laboratorio, pervenendo a una prima validazione del modello stesso.

Nella seconda parte, la modellizzazione sia della fase di carica che della fase di scarica è stata applicata alla descrizione di un'unità su scala reale, dimensionata in modo da avere una capacità di accumulo dell'ordine di grandezza di 20-25 GJ. La modellazione di questo reattore ha permesso di valutare diversi parametri (densità di accumulo effettiva, efficienza nella fase di carica e di scarica, potenza ottenuta in fase di scarica) indicativi delle performance intrinseca dell'unità di accumulo e pervenire a una stima di massima dei costi capitale dell'unità di accumulo basato sulla coppia reattiva CaO/CaCO₃ supportata su mayenite.

A conclusione del lavoro è stato, inoltre, analizzato un processo in cui l'unità di accumulo è inserita in un sistema CSP-Power block, valutando l'effettiva possibilità di modulare la produzione di energia meccanica aumentando il fattore di utilizzazione dell'energia solare.

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Introduzione

Il sistema di accumulo termochimico di energia basato sul sistema CaO/CaCO_3 riveste interesse per l'elevato valore teorico della densità di energia (3.3 GJ/m^3), la temperatura di decomposizione idonea per l'accoppiamento con sistemi CSP, il basso costo del materiale e l'assenza di tossicità dei reagenti, anche se l'uso di prodotti naturali a base di carbonato di calcio è limitato dalla scarsa ciclabilità di questi materiali.

Il materiale messo a punto da ENEA in cui il CaO è disperso in una matrice stabile di mayenite ha mostrato di possedere buone caratteristiche di ciclabilità ed è stato ritenuto promettente per l'uso nello storage termochimico.

In questo contesto, nell'ambito dell'Accordo di Programma, è stato affidato all'Università di Roma La Sapienza lo sviluppo di un modello cinetico funzionale alla simulazione della dinamica di carica e scarica.

In questo report si dà conto dell'attività svolta Linea di attività 2.19.

Il report è articolato in due parti.

Nella prima parte, che integra quanto riportato nel report sulla linea di attività 2.11 e incentrato prevalentemente sulla fase di carbonatazione, si sviluppa un modello cinetico per la fase di calcinazione, sia a livello di singola particella che per un reattore a letto fisso. Come per la fase di carbonatazione, viene proposto un modello shrinking core multi-grain e vengono analizzati i dati termogravimetrici ottenuti da ENEA pervenendo a una valutazione della costante cinetica della reazione di calcinazione e della sua dipendenza dalla temperatura. Viene quindi presentato un modello di un'unità di accumulo a letto fisso operante in fase di carica, valutando la risposta di un reattore di laboratorio a variazioni delle condizioni operative. Il modello considera il funzionamento del reattore in condizioni adiabatiche, condizioni rappresentative del funzionamento di un'unità di accumulo reale. L'analisi integra quindi la modellazione presentata nel primo anno di collaborazione (linea di attività 2.11) e relativa alla fase di scarica e costituisce uno strumento utile sia per la programmazione di una ampia sperimentazione, che a sua volta, è necessaria per il tuning del modello stesso, che per la progettazione di un impianto in piena scala. In questa ottica, i primi risultati di una sperimentazione condotta da ENEA su un reattore di laboratorio operante a temperatura controllata sono stati confrontati con quanto previsto dal modello (opportunamente adattato per tener conto delle modalità operative della sperimentazione); il buon accordo ottenuto indica la sostanziale adeguatezza del modello proposto, che può quindi fornire risultati significativi per la progettazione e la simulazione di un'unità in piena scala.

Nella seconda parte viene simulato il funzionamento di un'unità dimensionata per avere una capacità di storage di 20-25 GJ, operante per cicli giornalieri di cinque-sei ore sia in fase di carica che in fase di scarica. In particolare, vengono riportati i risultati della simulazione per alcune condizioni operative ritenute significative.

A conclusione dell'attività svolta, viene riportata un'analisi tecnico-economica, in cui vengono valutati alcuni indicatori delle performance del sistema di accumulo e viene riportata una valutazione di massima del costo dell'unità di accumulo. Viene quindi preso in esame un processo in cui il sistema di accumulo considerato viene inserito in un sistema costituito da un impianto solare a torre e un power block, costituito da una turbina a gas per la conversione dell'energia termica in energia meccanica. Per questo impianto, viene valutata la potenza ottenuta dalla turbina in condizioni di funzionamento senza il sistema di accumulo, con il sistema di accumulo in fase di carica e in fase di scarica, pervenendo quindi a una quantificazione del rendimento e la densità di carica effettiva del sistema di accumulo.

1.2 Modellazione della fase di calcinazione della singola particella

1.2.1 Cinetica della reazione di calcinazione

Come già riportato nel precedente report [1], se confrontata alla fase di carbonatazione, la calcinazione del carbonato avviene con una cinetica di reazione relativamente veloce ed è quindi meno critica per lo storage termochimico. È tuttavia importante considerare che in questa fase, che viene condotta a temperatura elevata, possono verificarsi fenomeni di sinterizzazione del materiale con effetti non trascurabili nel determinare la risposta del sistema CaCO_3/CaO rispetto al susseguirsi dei cicli termochimici [2].

Il processo di calcinazione può essere analizzato scomponendolo in tre step fondamentali:

- il trasferimento di calore verso l'interfaccia CaCO_3/gas , dove avviene la reazione;
- la reazione eterogenea superficiale;
- il desorbimento del prodotto gassoso dalla superficie di reazione, che viene trasportato nella massa del gas attraverso la struttura porosa dell'ossido di calcio generato dalla reazione.

Come è facile immaginare, le caratteristiche morfologiche del materiale, che determinano la distribuzione della superficie attiva di reazione, hanno un impatto determinante sull'evoluzione della reazione. Poiché inoltre la morfologia dell'interfaccia di reazione varia al procedere della medesima (e quindi dipende dal tempo), sono necessari dei modelli di interpretazione della dinamica di interfaccia per poter estrarre informazioni sulla cinetica intrinseca della reazione eterogenea. In genere, una prima fase di studio cinetico viene condotta con indagini termogravimetriche in condizioni operative dove i tempi caratteristici di trasferimento/trasporto di calore siano più bassi rispetto ai tempi caratteristici di reazione; in queste condizioni si può assumere che la reazione avvenga in condizioni di temperatura controllate.

Per descrivere la cinetica della calcinazione, in letteratura sono stati proposti diversi approcci, a partire dal classico modello *shrinking core* (SC) dove l'interfaccia di reazione è identificata come la superficie di separazione tra il nucleo di carbonato non ancora reagito (supposto non poroso) e lo strato poroso di ossido di calcio che si forma nella zona esterna al procedere della reazione; in alternativa, sono riportati anche approcci concettualmente diversi, come lo *uniform conversion model* [3] o il *random pore model* ([4], [5]), sinteticamente descritti nel report precedente [1].

In questo studio si è scelto di seguire un approccio basato sul modello *multigrain shrinking core* dove la particella individuale di solido è vista come un agglomerato di grani, ognuno soggetto ad una dinamica del tipo SC [6]. Un modello di questo tipo è stato proposto da Escardino et al. ([7],[8]) che hanno descritto la decomposizione della calcite nel range di temperatura 1123-1223 K. Gli autori hanno evidenziato come, per particelle con raggio medio minore o uguale a 0.225 mm, il processo non sia influenzato dalle dimensioni delle particelle, risultando per contro controllato cineticamente dalla reazione superficiale. Ne deriva un modello in cui tutti i granuli di ogni particella si convertono indipendentemente e simultaneamente e gli step di diffusione intergranulare e intragranulare della CO_2 prodotta non siano cineticamente rilevanti. Affinché questa ipotesi risulti valida, le particelle e i granuli devono essere sufficientemente piccoli e la struttura del CaO che si forma deve essere sufficientemente porosa al fine di non ostacolare la diffusione della CO_2 . È da sottolineare come in queste condizioni il modello porti alle stesse conclusioni di un *uniform conversion model*, in cui si assume che la superficie di reazione risulti indipendente dall'avanzamento della reazione e sia pari allo sviluppo superficiale interno del carbonato. Gli stessi autori, nel secondo lavoro citato, hanno evidenziato una dipendenza della velocità di calcinazione dalle dimensioni delle particelle per particelle di raggio maggiore. In questo caso, gli autori considerano un *multigrain pellet model*, ipotizzando che sia lo step di reazione superficiale che la diffusione intergranulare della CO_2 prodotta risultino cineticamente rilevanti.

1.2.2 Cinetica della fase di calcinazione del sistema CaCO_3/CaO su mayenite

L'analisi della fase di calcinazione è stata sviluppata a partire dai dati sperimentali ottenuti presso il laboratorio "Sviluppo componenti e Impianti Solari" del Dipartimento "Tecnologie Energetiche Rinnovabili" (TERIN-STSN-SCIS) dell'ENEA, condotte in termobilancia sottoponendo a cicli di carbonatazione e calcinazione 20-25 mg di ossido di calcio su mayenite, in forma di particelle solide del diametro di 0.5 mm. Rimandando al parallelo report predisposto dal suddetto laboratorio per i dettagli relativi alla preparazione del materiale e di esecuzione delle prove, si riassumono qui le modalità di conduzione delle prove termogravimetriche.

- a) Pretrattamento del campione di CaO su mayenite, con riscaldamento e condizionamento fino alla temperatura di 900°C in corrente di azoto, in modo da rimuovere l'umidità e decomporre l'eventuale CaCO_3 prodotto per l'esposizione del campione all'atmosfera; al termine di questa fase si determina il peso effettivo del campione di CaO su mayenite e, quindi, sulla base della composizione del campione stesso (75% di CaO), la massa di CaO effettivamente presente nel campione;
- b) Raffreddamento del campione fino alla temperatura di carbonatazione (700°C), in corrente di azoto;
- c) Carbonatazione del campione in corrente di CO_2 pura a pressione atmosferica, mantenendo la temperatura costante a 700°C per 20 minuti; in queste condizioni si ottiene una carbonatazione elevata (ma non completa) del campione;
- d) Riscaldamento del campione fino alla temperatura di calcinazione (variabile tra 700 e 900°C), in corrente di CO_2 , in modo da evitare la calcinazione del campione nella fase di riscaldamento;
- e) Calcinazione del campione in corrente di azoto, per 15 minuti; a temperatura superiore a 750°C questo intervallo di tempo è largamente sufficiente per ottenere la completa calcinazione del campione;
- f) Ripetizione delle fasi da c) a e) per un secondo ciclo di carbonatazione-calcinazione;

I risultati ottenuti alle quattro temperature studiate sono riportati nella Figura 1; si evidenzia un aumento della velocità di calcinazione all'aumentare della temperatura. Si nota che mantenendo nella fase e) il campione a 700°C in corrente di azoto non si ottiene una calcinazione significativa in 15 minuti.

1.2.3 Modello proposto per l'analisi della calcinazione delle particelle solide

Il modello sviluppato considera le particelle solide sono costituite da granuli di CaCO_3 (non poroso, ottenuto dalla carbonatazione del CaO) e granuli di mayenite (inerte); per descrivere il comportamento delle particelle nella fase di calcinazione si considerano quindi due scale diverse:

- Una micro-scala, relativa ai granuli di CaCO_3 , che subiscono il processo di calcinazione;
- Una meso-scala, relativa alle particelle solide, costituite da granuli di CaCO_3 e granuli di mayenite.

Si anticipa che, successivamente, si considererà la macro-scala del reattore di calcinazione. L'evoluzione del processo sulla scala del granulo di CaO è descritta nella Figura 2.

Considerando le modalità di esecuzione delle prove termogravimetriche, si assume che il processo avvenga in condizioni isoterme.

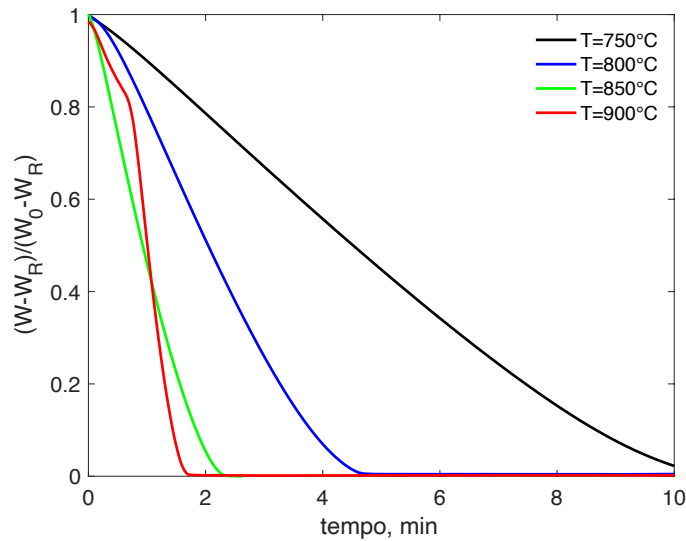


Figura 1 - Cinetica di calcinazione determinata da prove in TGA (W peso del campione al tempo t , W_R peso del campione al termine della calcinazione, W_0 peso del campione all'inizio della fase di calcinazione)

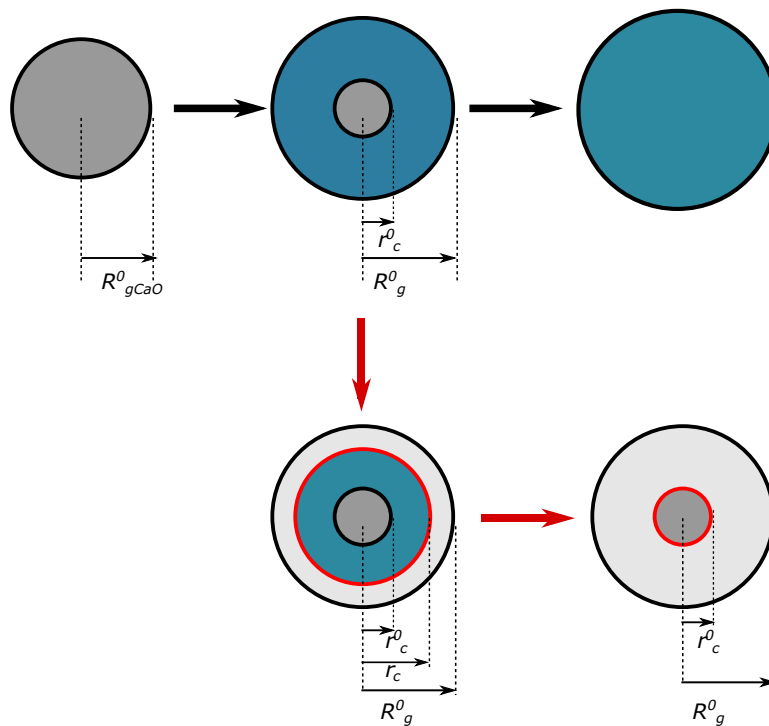


Figura 2 – Processo di carbonatazione e calcinazione del granulo. Nella riga in alto: fase di carbonatazione (il granulo di CaO (grigio scuro, a sinistra) viene progressivamente convertito in CaCO₃ (azzurro) procedendo dall'esterno verso l'interno; l'immagine al centro rappresenta il granulo parzialmente convertito, mentre a destra è descritto il granulo a completa carbonatazione). Se si assume che nello stato descritto dall'immagine centrale (carbonatazione non completa) si passi alla fase di calcinazione, procedendo seguendo le frecce rosse, si ha la progressiva calcinazione del CaCO₃, ancora procedendo dall'esterno verso l'interno, con il fronte di reazione (in rosso) che separa il nucleo di CaCO₃ non calcinato dal guscio esterno costituito da uno strato poroso di CaO; nell'immagine in basso a destra è rappresentato il granulo completamente calcinato.

Il modello considera:

sulla micro-scala del granulo

- i granuli di CaO, supportati su mayenite, hanno un diametro medio di $2.2 \cdot 10^{-7}$ m; con la prima carbonatazione, il diametro aumenta a causa del differente volume molare del CaCO_3 e del CaO (rapporto dei volumi molari $Z = 2.18$) e, nel caso di completa carbonatazione, si ottiene un diametro medio di $2.8 \cdot 10^{-7}$ m. In generale, in funzione della conversione ottenuta in fase di carbonatazione, la dimensione del granulo all'inizio della fase di calcinazione è data da:

$$R_g^0 = R_{gCaO}^0 \sqrt[3]{1 - X_{carb} + ZX_{carb}} \quad (1)$$

- la cinetica della calcinazione dei granuli di CaCO_3 può essere descritta con un modello shrinking core, considerando la reazione sulla superficie di un nucleo non reagito e la formazione di uno strato esterno di uno strato di prodotto poroso CaO;
- la reazione di decomposizione del CaCO_3 con formazione di CO_2 e CaO è una reazione reversibile del I ordine che ha luogo con una velocità per unità di superficie:

$$-r_{CaCO_3} = k_s \left(1 - \frac{C_{CO_2,s}}{C_{CO_2,eq}} \right) \quad (2)$$

dove $C_{CO_2,s}$ e $C_{CO_2,eq}$ sono rispettivamente le concentrazioni di CO_2 sulla superficie del nucleo di CaCO_3 e la concentrazione di CO_2 corrispondente alle condizioni di equilibrio termodinamico;

- conseguentemente, il raggio del nucleo di CaCO_3 non convertito si riduce in accordo con la relazione:

$$\rho_{CaCO_3} \frac{dr_c}{dt} = -k_s \left(1 - \frac{C_{CO_2,s}}{C_{CO_2,eq}} \right) \quad (3)$$

- a seguito della reazione si forma uno strato di CaO con una porosità determinata dal minor volume molare del CaO rispetto al CaCO_3 ; si assume quindi le dimensioni del granulo non varino nel corso della calcinazione;
- la CO_2 prodotta dalla reazione diffonde attraverso lo strato poroso di CaO con una diffusività effettiva $D_{PL,CaO}$. Si nota che, a differenza di quanto considerato nella fase di carbonatazione in cui si forma uno strato denso di CaCO_3 e la diffusività della CO_2 in tale strato ha un valore dell'ordine di grandezza della diffusività allo stato solido [1], in fase di calcinazione la diffusività nello strato di CaO è la diffusività in uno strato poroso ed è quindi atteso un valore della diffusività molto più elevato.
- La portata di CO_2 trasferita dalla superficie del nucleo, dove si è prodotta per effetto della reazione, al gas all'esterno del granulo è data da:

$$F_{CO_2} = 4\pi \frac{r_c R_g^0}{R_g^0 - r_c} D_{PL,CaO} (C_{CO_2,s} - C_{CO_2,g}) \quad (4)$$

- si assume che il processo possa essere descritto con un approccio quasi stazionario, trascurando l'hold up di CO_2 nello strato di CaCO_3 ; di conseguenza, la portata di CO_2 che diffonde attraverso lo strato di carbonato deve uguagliare la portata di CO_2 consumata dalla reazione sulla superficie del nucleo di CaO:

$$k_s \left(1 - \frac{C_{CO_2,s}}{C_{CO_2,eq}} \right) = \frac{R_g^0}{r_c (R_g^0 - r_c)} D_{PL,CaO} (C_{CO_2,s} - C_{CO_2,g}) \quad (5)$$

sulla meso-scala della particella

- all'interno della particella, la CO₂ prodotta dalla calcinazione diffonde nello spazio intergranulare, con una diffusività effettiva \mathcal{D}_p ; all'interno della particella il bilancio della CO₂ è scritto come:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mathcal{D}_p r^2 \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} \right) = -r_s a_g^0 \quad (6)$$

dove r_s è la velocità di produzione della CO₂ per unità di superficie iniziale del granulo ($r_s = -r_{CaCO_3} r_c^2 / R_g^{02}$) e a_g^0 l'area superficiale dei granuli per unità di volume della particella:

$$a_g^0 = 3 \frac{(1 - \epsilon_p)}{R_g^0 (1 + F)} \quad (7)$$

Nella (7) compaiono il raggio del granulo all'inizio della calcinazione, R_g^0 , la porosità della particella ϵ_p e il rapporto F tra i volumi iniziali di mayenite e carbonato di calcio nella particella.

- L'equazione differenziale (6) deve essere integrata con le condizioni al contorno:

$$r = 0 \quad \frac{dC_{CO_2}}{dr} = 0; \quad r = R_p \quad C_{CO_2} = C_{CO_2}^g \quad (8)$$

1.2.4 Analisi dei tempi caratteristici

Le prove in termobilancia effettuate su particelle del diametro di 0.5 mm, hanno evidenziato che il tempo necessario per la completa calcinazione delle particelle di CaCO₃ su mayenite è dell'ordine di grandezza di 1-2 minuti a 800 e 900°C, mentre sono necessari circa 10 minuti per completare la calcinazione a 750°C.

Alla luce di questo dato sperimentale è interessante analizzare i tempi caratteristici dei vari step del processo di calcinazione, per individuare gli step cinematicamente limitanti e, se possibile, semplificare il modello, per determinare separatamente i diversi parametri del modello stesso.

A questo scopo, procedendo in verso opposto a quello utilizzato nel paragrafo precedente, procedendo cioè dalla diffusione all'interno della particella verso la reazione chimica sulla superficie del nucleo di CaCO₃ ancora non convertito, si considera dapprima il tempo caratteristico della diffusione della CO₂ nello spazio intergranulare, dato da:

$$t_{\mathcal{D}_p} = \frac{R_p^2}{9\mathcal{D}_p} \quad (9)$$

La diffusività nello spazio intergranulare è valutabile da:

$$\mathcal{D}_p = \mathcal{D}_p^0 \epsilon_p^2 \quad (10)$$

dove \mathcal{D}_p^0 è la diffusività molecolare della CO₂ e ϵ_p la porosità della particella ottenuta al termine della fase di carbonatazione. In questa analisi si può considerare R_p pari a 0.25 mm, \mathcal{D}_p^0 a 900°C pari a $1.9 \cdot 10^{-4}$ m²/s e ϵ_p dell'ordine di grandezza di 0.15; si ottiene un tempo caratteristico dell'ordine di grandezza di 10⁻³ s. Se confrontato con il dato sperimentale di un tempo di calcinazione dell'ordine di grandezza di 1-2 minuti, è evidente come la resistenza al trasporto della CO₂ nei pori della particella non costituisca una resistenza rilevante.

È opportuno, pertanto, semplificare il modello e assumere che la concentrazione della CO_2 sia uniforme all'interno della particella e pari alla concentrazione della CO_2 nel gas esterno, che, nelle prove in TGA è nullo. Con tale ipotesi, inoltre, tutti i granuli presenti nella particella sono esposti a un gas alla stessa composizione e quindi, al tempo t , raggiungono tutti la stessa conversione indipendentemente dalla loro posizione all'interno della particella stessa.

Il tempo di completa conversione del granulo nell'ipotesi che sia controllante la diffusione nel layer di CaO formato a seguito della reazione di calcinazione (quindi assumendo che sulla superficie del nucleo di $CaCO_3$ la concentrazione della CO_2 sia pari alla concentrazione di equilibrio alla T del sistema) è dato da:

$$t_{PL} = \frac{(R_g^0)^2}{6D_{PL,CaO}\rho_{CaCO_3}C_{CO_2,eq}} \quad (11)$$

Sostituendo nell'espressione precedente $R_g^0 = 1.3 \cdot 10^{-7}$ m, $\rho_{CaCO_3} = 2.7 \cdot 10^4$ mol/m³, $C_{CO_2,eq} = 11.3$ mol/m³ a 900°C e, considerando che sulla base di dati di letteratura ([8], [9]) si può assumere che la $D_{PL,CaO}$ sia dell'ordine di grandezza di 10^{-6} m²/s, si può concludere che il tempo di completa conversione nell'ipotesi di controllo della diffusione nello strato di CaO dovrebbe essere dell'ordine di grandezza di 10^{-6} s.

È evidente come anche questa ipotesi il tempo ottenuto sia di diversi ordini di grandezza inferiore al tempo di calcinazione osservato nelle prove in TGA e quindi si può concludere che anche la resistenza offerta dallo strato di CaO sia trascurabile; in altri termini, si può dire che la resistenza al trasporto della CO_2 attraverso lo strato di CaO potrebbe avere un effetto rilevante sulla cinetica del processo di calcinazione solo se $D_{PL,CaO}$ fosse dell'ordine di grandezza di 10^{-13} m²/s, valore non verosimile per il trasporto in un materiale poroso.

A conclusione si può quindi affermare che nelle condizioni utilizzate nelle prove termogravimetriche il processo di calcinazione è controllato dalla cinetica della reazione superficiale di decomposizione del $CaCO_3$ e porre:

$$\rho_{CaCO_3} \frac{dr_c}{dt} = k_s \quad (12)$$

deducendo quindi che

$$\frac{r_c}{R_g^0} = 1 - \frac{k_s}{\rho_{CaCO_3}R_g^0} t \quad (13)$$

ovvero, in termini di conversione

$$X_{CaCO_3} = 1 - \left(\frac{r_c}{R_g^0}\right)^3 = 1 - \left(1 - \frac{k_s}{\rho_{CaCO_3}R_g^0} t\right)^3 \quad (14)$$

Si nota che il tempo $t_k = \rho_{CaCO_3}R_g^0/k_s$ rappresenta il tempo di completa conversione di granulo che, all'inizio della calcinazione, è completamente trasformato in $CaCO_3$.

1.2.5 Stima della costante cinetica della reazione di calcinazione

Sulla base del modello sopra riportato sono stati analizzati i dati ottenuti dalle prove termogravimetriche.

Come descritto precedentemente, dopo un pretrattamento del campione, questo è sottoposto a una prima carbonatazione che permette di convertire in $CaCO_3$ l'80-90% del CaO presente nel campione; poiché la

conversione non è completa, assumendo raggio iniziale del granulo di CaO (R_{gCaO}^0) di $1.1 \cdot 10^{-7}$ m, si ricava un diametro del nucleo di CaO non convertito pari a

$$r_c^0 = R_{gCaO}^0(1 - X_{carb})^{1/3} \quad (15)$$

e una dimensione del granulo al termine della fase di carbonatazione:

$$R_g^0 = R_{gCaO}^0 \sqrt[3]{1 + (Z - 1)X_{carb}} \quad (16)$$

dove Z è il rapporto tra il volume molare del $CaCO_3$ e del CaO ($Z = 2.18$)

Per ogni prova, viene individuato un "intervallo di calcinazione" in cui la temperatura del campione rimane pressoché costante mentre il peso del campione decresce con regolarità; si calcola quindi la costante cinetica della calcinazione sulla base della conversione ottenuta all'inizio e alla fine di questo intervallo di calcinazione.

Tabella 1 . Valutazione delle costanti cinetiche della reazione di calcinazione a diverse temperature (la durata della fase di calcinazione è da intendere come indicativo della velocità del processo e non è usato nell'analisi dei dati, T è la temperatura nominale della prova, T_s il valore medio del campione nella fase di calcinazione)

Serie	T °C	T_s °C	X_{carb} Digito	R_g^0 m	r_c^0 m	Durata della calcinazione, s	k_s Mol/s m ²
1	900	908	0.69	$1.34 \cdot 10^{-7}$	$0.74 \cdot 10^{-7}$	92	$27.1 \cdot 10^{-6}$
1		908	0.68	$1.34 \cdot 10^{-7}$	$0.75 \cdot 10^{-7}$	92	$28.0 \cdot 10^{-6}$
1	800	789	0.72	$1.35 \cdot 10^{-7}$	$0.73 \cdot 10^{-7}$	344	$7.0 \cdot 10^{-6}$
1		789	0.73	$1.35 \cdot 10^{-7}$	$0.73 \cdot 10^{-7}$	344	$7.0 \cdot 10^{-6}$
1	750	739	0.77	$1.36 \cdot 10^{-7}$	$0.68 \cdot 10^{-7}$	680	$2.5 \cdot 10^{-6}$
1		739	0.79	$1.37 \cdot 10^{-7}$	$0.66 \cdot 10^{-7}$	720	$2.4 \cdot 10^{-6}$
1		739	0.81	$1.38 \cdot 10^{-7}$	$0.62 \cdot 10^{-7}$	700	$2.5 \cdot 10^{-6}$
1		739	0.82	$1.38 \cdot 10^{-7}$	$0.62 \cdot 10^{-7}$	690	$2.7 \cdot 10^{-6}$
2	740	750	0.85	$1.38 \cdot 10^{-7}$	$0.59 \cdot 10^{-7}$	620	$2.8 \cdot 10^{-6}$
2	850	858	0.88	$1.39 \cdot 10^{-7}$	$0.54 \cdot 10^{-7}$	140	$16.4 \cdot 10^{-6}$

I risultati ottenuti evidenziano chiaramente un aumento della costante cinetica all'aumentare della temperatura. I dati di costanti cinetiche sono quindi correlati con un'espressione tipo Arrhenius:

$$k(T) = k(T_0) \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (17)$$

Procedendo al fitting con il metodo dei minimi quadrati non lineari delle costanti cinetiche della serie 1 si ottiene

$$k(1173 \text{ K}) = 25.2 \cdot 10^{-6} \pm 0.4 \frac{\text{mol}}{\text{sm}^2}; \quad \frac{E_a}{R} = 15393 \pm 490 \text{ K}$$

I dati della serie 2, ottenuti in una fase successiva della sperimentazione, non sono stati inclusi nel fitting, ma sono utilizzati per la validazione dei risultati sperimentali e la correlazione proposta.

Nella Figura 3 sono confrontati i valori delle costanti cinetiche determinate dalla sperimentazione con la correlazione proposta.

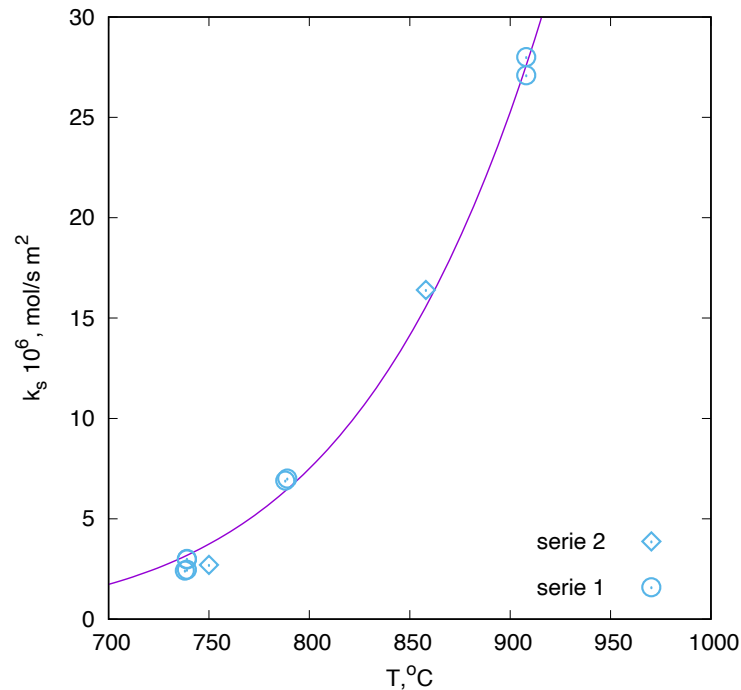


Figura 3 Andamento della costante cinetica della reazione di calcinazione in funzione della temperatura. La linea continua è calcolata con l'equazione (7) con i valori di $k(1173K)$ e E_a/R riportati nel testo.

1.2.6 Cinetica della calcinazione in condizioni non isoterme

Come analisi propedeutica alla simulazione della fase di calcinazione in un reattore a letto fisso, si analizza il comportamento di una singola particella, costituita da granuli CaCO_3 su mayenite, inizialmente alla temperatura T_{s0} , esposta a un gas a temperatura T_G .

Il modello considera una temperatura uniforme all'interno della particella solida che scambia calore con il gas; inoltre, sulla base di quanto illustrato precedentemente si considera che all'interno della particella non ci siano significativi gradienti di concentrazione del gas e che, nel granulo, il processo di conversione del CaCO_3 in CaO sia controllato dalla cinetica della reazione chimica. Infine, si trascura la variazione del ΔH_r della reazione di calcinazione con la temperatura.

Con queste ipotesi, l'evoluzione del processo è determinata da due tempi caratteristici:

- il tempo caratteristico della reazione

$$t_k = \frac{\rho_{\text{CaCO}_3} R_g^0}{k_s} \quad (18)$$

che, a sua volta, dipende dalla costante cinetica della reazione di calcinazione ed è quindi fortemente dipendente dalla temperatura del solido;

- il tempo caratteristico dello scambio termico tra il gas e il solido, dato da:

$$t_h = \frac{\rho c_p d}{6h} = \frac{6h}{g(1-\epsilon)d_p \rho_{CaCO_3} c_{pCaCO_3}} \quad (19)$$

dove ϵ è il grado di vuoto della particella e $g(1-\epsilon)$ la frazione di volume dei granuli di CaO/CaCO₃.

Introducendo le variabili adimensionali:

$$\tilde{T}_s = \frac{T_s}{T_R} \quad \tilde{T}_g = \frac{T_g}{T_R} \quad \tilde{r}_c = \frac{r_c}{R_g^0} \quad \tilde{t} = \frac{t}{t_k(T_R)}$$

e i gruppi adimensionali:

$$\beta = \frac{1-g}{g} \frac{\rho_M c_{pM}}{\rho_{CaCO_3} c_{pCaCO_3}} \quad \gamma = \frac{E_a}{RT_R} \quad \delta = \frac{\Delta H_r}{T_R c_{pCaCO_3}}$$

le equazioni di bilancio di materia e di bilancio termico possono essere scritte nella forma:

$$\frac{d\tilde{r}_c}{d\tilde{t}} = -\exp\left[\gamma\left(1-\frac{1}{\tilde{T}_s}\right)\right]\left(1-\frac{C_{CO_2,g}}{C_{CO_2,eq}}\right) \quad (20)$$

$$\left[1 + \beta - \tilde{r}_c^3 \left(1 - \frac{c_p CA}{c_p CaCO_3}\right)\right] \frac{d\tilde{T}_s}{d\tilde{t}} = \frac{t_k(T_R)}{t_h} (\tilde{T}_g - \tilde{T}_s) + 3\delta \tilde{r}_c^2 \frac{d\tilde{r}_c}{d\tilde{t}} \quad (21)$$

Complessivamente, si ottiene un sistema di due equazioni differenziali in \tilde{T}_s e \tilde{r}_c da integrare numericamente con le condizioni iniziali a $t = 0$ $\tilde{T}_s = T_{s0}/T_R$ e $\tilde{r}_c = 1$. Si nota che, una volta definite le proprietà chimico-fisiche del materiale e le caratteristiche termodinamiche e cinetiche della reazione, rimangono unicamente definiti i valori di β , γ e δ ; pertanto l'andamento di \tilde{T}_s e \tilde{r}_c in funzione del tempo adimensionale \tilde{t} dipendono dal valore del rapporto $t_k(T_R)/t_h$, dalla temperatura del gas e dalla temperatura iniziale del solido.

Nella Figura 4, a titolo di esempio sono riportati gli andamenti delle conversioni e della temperatura del solido in funzione del tempo, ottenuti per valori $\beta = 0.05$, $\gamma = 15$, $\delta = 5$, $t_k/t_h = 1/15$. I valori di β , γ e δ sono prossimi ai valori relativi al sistema CaO/CaCO₃ su mayenite mentre, sulla base della cinetica della reazione di calcinazione ottenuta dall'analisi dei dati termogravimetrici si ottiene un valore di t_k prossimo a 500 s ($T_R = 900^\circ\text{C}$). Si evidenzia, per altro, che il rapporto t_k/t_h scelto per la simulazione corrisponde un valore di t_h molto elevato, prossimo al limite massimo corrispondente al trasporto di calore nel gas per pura conduzione e poco significativo per le condizioni che realisticamente si possono verificare; tuttavia, tale valore è stato scelto per evidenziare meglio il comportamento del sistema. Le curve riportate nella figura rappresentano gli andamenti della temperatura del solido e della conversione per una temperatura del gas pari alla temperatura di riferimento ($T_G = 900^\circ\text{C}$) e per una temperatura iniziale del solido pari a T_G (curva a tratto continuo) o a $0.5T_G$ (450°C , curva tratteggiata). Gli andamenti riportati evidenziano che:

- qualunque sia la temperatura iniziale del solido, in un tempo molto breve (dell'ordine di grandezza di $t_k/10$) il solido si porta a una temperatura T^* , inferiore alla temperatura del gas (nelle condizioni di questa simulazione, circa 755°C). A questa temperatura la potenza termica ceduta dal gas al solido uguaglia la potenza termica assorbita dalla reazione di calcinazione; considerando che la temperatura T^* viene raggiunta in tempi brevi, corrispondenti a conversioni molto basse, si può valutare T^* dalla condizione:

$$\frac{t_k(T_R)}{t_h} (\tilde{T}_G - \tilde{T}_s) = \delta \exp \left[-\gamma \left(1 - \frac{1}{\tilde{T}_s} \right) \right] \left(1 - \frac{C_{CO_2}}{C_{CO_2,eq}} \right) \quad (22)$$

- una volta raggiunta la temperatura T^* , la reazione di calcinazione procede a una temperatura del solido lentamente crescente; progressivamente, infatti, la velocità della reazione di calcinazione si riduce per effetto della riduzione dell'area del fronte di reazione e, conseguentemente, la temperatura che garantisce l'uguaglianza della potenza termica fornita dal gas al solido e della potenza termica assorbita dalla reazione tende, lentamente, ad aumentare;
- quando la conversione si avvicina al valore unitario, la temperatura del solido aumenta rapidamente tendendo alla temperatura del gas.

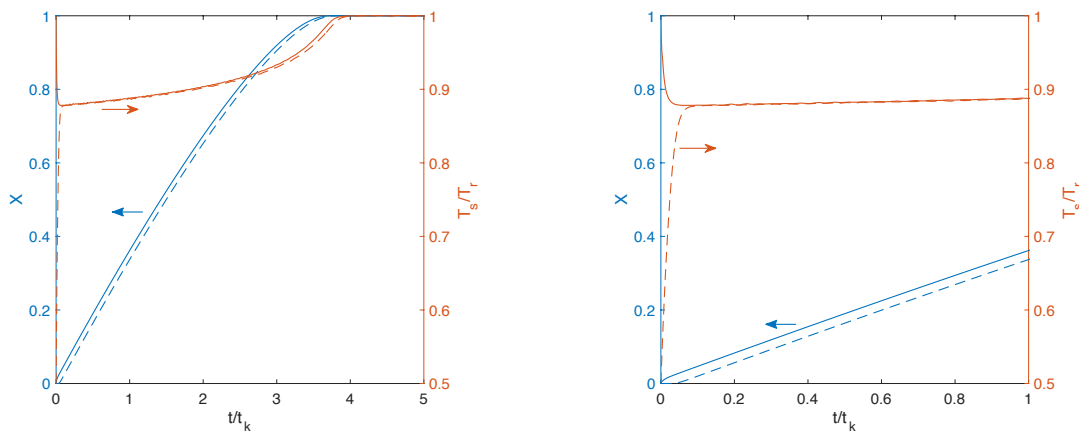


Figura 4 - Andamento della conversione e della temperatura del solido per una temperatura del gas $T_G = T_R$ e una temperatura iniziale del solido pari a T_R e a $0.5 T_R$ ($\beta = 0.05$, $\gamma = 15$, $\delta = 5$)
A destra, ingrandimento dell'intervallo di tempo fino a t_k

Al variare del rapporto t_k/t_h cambia il valore di T^* e di conseguenza la velocità effettiva della calcinazione. Come mostrato nella Figura 5, riducendo t_h da $t_k/15$ a $t_k/50$ e a $t_k/100$ (valore più realistico), si osserva un evidente aumento della temperatura T^* (da 755 a 795 e a 830°C) e, in generale, della temperatura a cui procede il processo di calcinazione, nonché una riduzione del tempo necessario per la completa conversione (da $4t_k$ a $2t_k$ e $1.5t_k$).

Altro parametro che ha una notevole influenza sull'andamento della calcinazione è, ovviamente, la pressione di CO_2 nel gas; il rapporto tra la pressione parziale di CO_2 e la pressione di CO_2 corrispondente alle condizioni di equilibrio della reazione di calcinazione alla temperatura del solido determina, infatti, il salto motore della reazione di calcinazione.

Nella Figura 6 sono riportati gli andamenti della temperatura del solido e della conversione per diversi valori della pressione parziale di CO_2 ; è evidente come all'aumentare della pressione parziale di CO_2 si abbia un aumento della temperatura a cui avviene la calcinazione e un aumento del tempo necessario per la completa conversione.

I risultati più significativi ottenuti dall'analisi sviluppata sono riassunti nella Figura 7: a sinistra è riportato il valore massimo della pressione parziale di CO_2 che consente di ottenere la calcinazione in funzione della temperatura del gas; a destra viene riportata la temperatura T^* indicativa della temperatura a cui ha luogo la calcinazione in funzione della temperatura del gas, per diversi valori della pressione parziale di CO_2 .

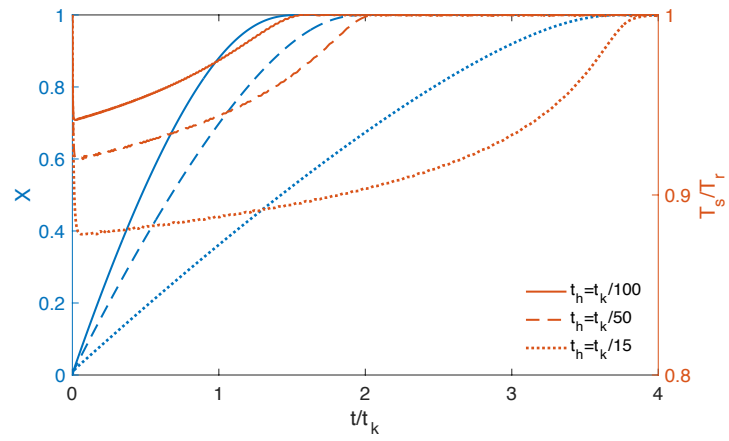


Figura 5 – Influenza del tempo caratteristico dello scambio termico tra gas e solido sull'andamento della calcinazione ($\beta = 0.05$, $\gamma = 15$, $\delta = 5$, $T_{s0} = T_R$)

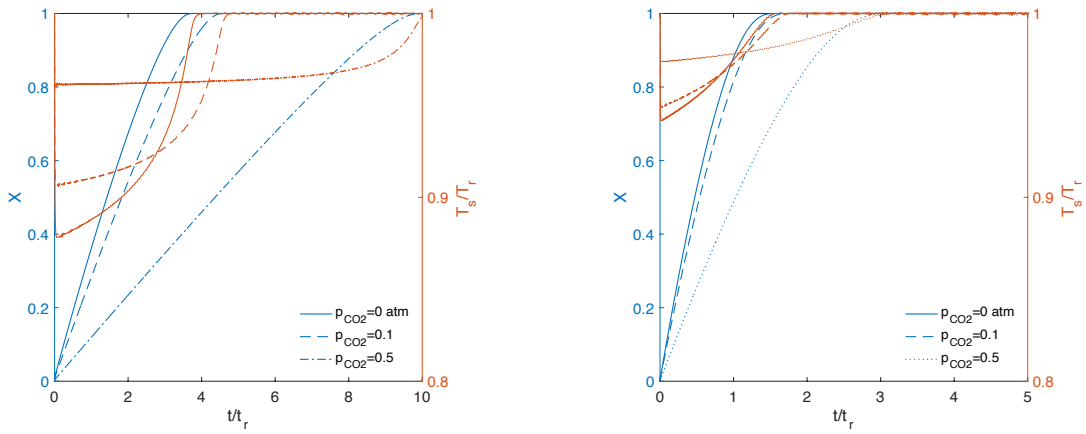


Figura 6 Influenza della pressione parziale di CO_2 nel sull'andamento della calcinazione ($\beta = 0.05$, $\gamma = 15$, $\delta = 5$, $T_{s0} = T_R$). A sinistra $t_k/t_h = 1/15$; a destra $t_k/t_h = 1/100$

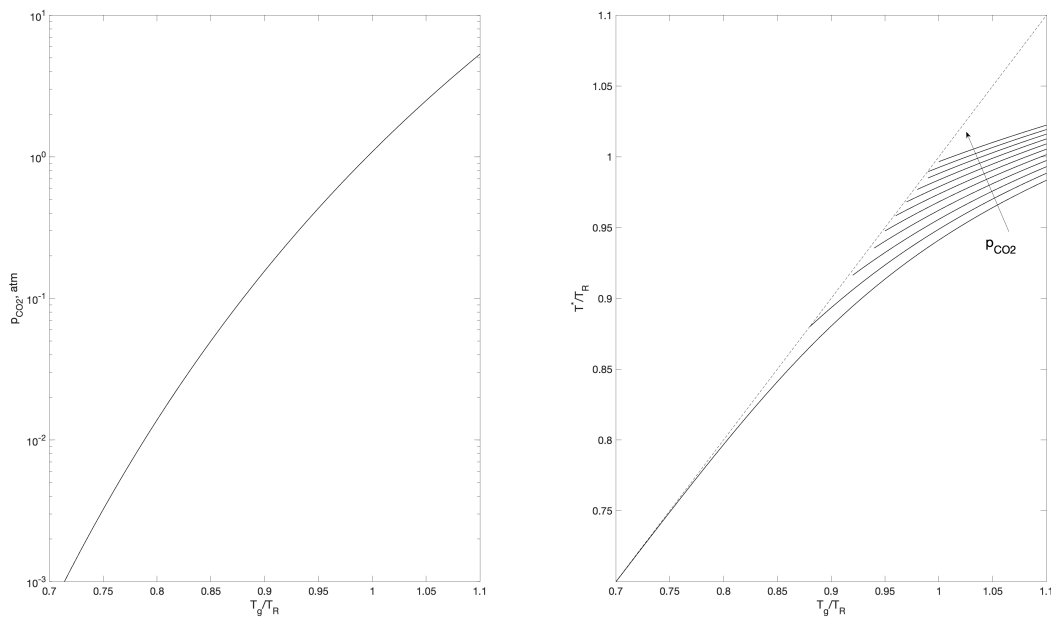


Figura 7 - Andamento della pressione massima di CO₂ ammissibile per la calcinazione (a sinistra) e andamento della in funzione della temperatura del gas e della pressione di CO₂ (a destra; le curve corrispondono a p_{CO_2} pari a 0, 0.1, 0.2, ...1 atm)

1.3 Modello reattore

A partire dal modello sviluppato per la calcinazione della singola particella, è stato sviluppato un modello per la simulazione della fase di carica di un reattore a letto fisso, caricato con particelle di CaCO₃ su mayenite, che va ad integrare il modello di simulazione della fase di scarica, presentato nel report dell'anno precedente [1].

Il modello è stato sviluppato con le seguenti ipotesi semplificative:

1. Reattore adiabatico, perfettamente isolato dall'ambiente esterno; in particolare si assume un flusso termico conduttivo nullo attraverso la parete laterale del reattore e attraverso le pareti di testa e fondo del reattore;
2. Modello 1D: sono stati trascurati tutti i gradienti in direzione radiale nel reattore (questa ipotesi è una diretta conseguenza dell'ipotesi 1)
3. Flusso a pistone del gas nel reattore (modello PFR);
4. Modello two-equations: è stata considerata la presenza di due fasi, una gassosa e una solida, tra le quali avvengono scambi di materia e di energia;
5. Gradienti di concentrazione di CO₂ e di temperatura all'interno delle particelle solide trascurabili;
6. Dispersione assiale di materia trascurabile
7. Trasmissione di calore in direzione assiale nel solido, valutata in base a una stima di una conduttività termica effettiva del materiale
8. Comportamento del gas assimilabile a quello del gas ideale.

Sulla base di queste ipotesi, le equazioni di bilancio assumono la forma riportata di seguito.

Bilanci di materia nel solido

Per i componenti presenti in fase solida, CaO e del CaCO₃, le equazioni di bilancio di materia sono scritte nella forma:

$$\frac{\partial C_{CaO}}{\partial t} = r^v \quad (23)$$

$$\frac{\partial C_{CaCO_3}}{\partial t} = -C_{CaCO_3}^0 \frac{\partial X}{\partial t} = -r^v \quad (24)$$

dove C_{CaO} e C_{CaCO_3} sono le concentrazioni di CaO e di CaCO₃ per unità di volume del reattore, r^v è la velocità di produzione della CO₂ nella particella per unità di volume del reattore. Questa può essere espressa come:

$$r^v = -\frac{R_p}{(R_g^0)^3} a_s g (1 - \varepsilon_p) \rho_{CaCO_3} r_c^2 \frac{dr_c}{dt} \quad (25)$$

dove a_s è la superficie totale delle particelle solide per unità di volume del reattore, funzione del raggio delle particelle solide, R_p , e del grado di vuoto del letto, ε_b , secondo la relazione:

$$a_s = 3 \frac{1 - \varepsilon_b}{R_p} \quad (26)$$

Bilancio di energia nel solido

Il bilancio di energia nel solido è dato da:

$$(C_{CaO} c_{p,CaO} + C_{CaCO_3} c_{p,CaCO_3} + C_M c_{p,M}) \frac{\partial T_s}{\partial t} = -h a_s (T_s - T_g) + k_{es} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - r^v (\Delta H_r) \quad (27)$$

dove con C si indicano le concentrazioni dei diversi componenti per unità di volume di reattore, h è il coefficiente di scambio termico tra il gas e il solido, k_{es} è la conduttività termica effettiva del letto solido.

L'equazione (27) deve essere integrata con le condizioni al contorno

$$\left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad \left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (28)$$

che derivano dal considerare le due sezioni estremali del reattore termicamente isolate, e con la condizione iniziale

$$T_s(z, t = 0) = T_s^0 \quad (29)$$

Bilanci di materia nel gas

Per la fase gassosa, il bilancio della CO₂ assume la forma:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_{CO_2,g}}{\partial t} + \frac{1}{S} \frac{\partial F_{CO_2}}{\partial z} = -\frac{R_p}{(R_g^0)^3} a_s g (1 - \varepsilon_p) \rho_{CaCO_3} r_c^2 \frac{dr_c}{dt} \quad (30)$$

dove $C_{CO_2,g}$ e F_{CO_2} sono rispettivamente la concentrazione e la portata della CO₂. L'equazione (30) deve essere integrata con le condizioni al contorno:

$$F_{CO_2}|_{z=0} = F_{CO_2,in} \quad C_{CO_2,g}|_{z=0} = \frac{P y_{CO_2,in}}{R T_g^0} \quad (31)$$

e la condizione iniziale:

$$C_{CO_2,g}(z, t = 0) = \frac{Py_{CO_2,in}}{RT_g^0} \quad (32)$$

La portata di inerte resta naturalmente costante lungo il reattore, pertanto il bilancio sull'inerte si scrive:

$$\frac{\partial F_I}{\partial z} = 0 \quad (33)$$

con la condizione al contorno:

$$F_I|_{z=0} = F_{I,in} \quad (34)$$

Bilanci di energia nel gas

Il bilancio di energia nel gas è dato da:

$$\begin{aligned} (C_{CO_2,g}c_{p,CO_2} + C_{I,g}c_{p,I}) \frac{\partial T_g}{\partial t} \\ = - \frac{(F_{CO_2}c_{p,CO_2} + F_Ic_{p,I})}{S} \frac{\partial T_g}{\partial z} - ha_s(T_g - T_s) - r_v c_{p,CO_2}(T_g - T_s) \end{aligned} \quad (35)$$

da risolvere con la condizione al contorno:

$$T_g|_{z=0} = T_{g,in} \quad (36)$$

e la condizione iniziale:

$$T_g(z, t = 0) = T_s^0 \quad (37)$$

Variazione di pressione lungo il reattore

Infine, si considera la variazione di pressione lungo il reattore, che può non essere trascurabile in un reattore full scale, ponendo:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\beta_0 \left(\frac{P_0}{P(z)} \right) \left(\frac{T_g(z)}{T_g^0} \right) (1 + y_{CO_2}^0 X) \quad (38)$$

da risolvere con la condizione al contorno:

$$P|_{z=0} = P_0 \quad (39)$$

Il parametro β_0 , che quantifica la variazione di pressione per unità di lunghezza del reattore, è calcolato dalla relazione di Ergun:

$$\beta_0 = \frac{G}{\rho_G^0 d_p} \left(\frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b^3} \right) \left(\frac{150(1 - \epsilon_b)}{d_p} + 1.75G \right) \quad (40)$$

dove si è indicata con G la portata ponderale di gas per unità di area della sezione vuota della colonna.

Per analizzare il comportamento del reattore in termini più generali, è conveniente riscrivere le equazioni del modello di simulazione in termini di variabili adimensionali, come definite nella Tabella 2; nella

Tabella 3 sono riportate le equazioni del modello in termini di tali variabili.

In particolare, si sottolinea che nei risultati riportati nei paragrafi successivi:

- il tempo è scalato con il tempo caratteristico τ , dato dal rapporto tra il numero di moli di CaCO_3 caricate nel reattore e la portata molare di inerte alimentato per la calcinazione. Il significato fisico di τ può essere dedotto considerando che, se il gas uscente dall'unità di calcinazione avesse un rapporto molare $\text{CO}_2/\text{inerte}$ pari a Y , sarebbe necessario un tempo $t = m_{\text{CaCO}_3}^0 / (F_I Y) = \tau / Y$ per convertire tutto il letto;
- le temperature sono scalate con una temperatura caratteristica $T_R = 1173 \text{ K}$.

D'altra parte, l'analisi delle equazioni adimensionali riportate nella Tabella 3 evidenzia come il comportamento qualitativo del sistema dipenda dai valori dei rapporti tra i tempi caratteristici $\tau/t_k(T_R)$, τ/t_h e τ/t_c . Nel problema considerato, il rapporto τ/t_h è sempre molto elevato, il che implica che la temperatura del gas e la temperatura del solido sono praticamente coincidenti, come confermato per altro dalla simulazione. Pertanto, anche se in questo lavoro è stato implementato e presentato un modello di validità generale, si sottolinea che, alla luce dei valori molto elevati del rapporto τ/t_h , il modello può essere semplificato riducendolo a un modello "one phase", considerando $T_s = T_g$ e scrivendo un'unica equazione di bilancio termico ottenuta sommando le equazioni di bilancio termico della fase solida e della fase gassosa.

Nel seguito vengono presentati e discussi i risultati della simulazione del funzionamento di un'unità di laboratorio di piccola scala; successivamente verrà analizzato il comportamento di un sistema di accumulo full scale.

1.4 Simulazione della fase di carica dell'unità di laboratorio

Il modello sviluppato è stato dapprima utilizzato per simulare il funzionamento di unità di laboratorio, simile a quella installata presso i laboratori dell'Enea; per questa unità è inoltre riportata una previsione dell'influenza delle principali variabili operative sulle performance dell'unità stessa, in modo da avere delle

Tabella 2 - Variabili adimensionali introdotte nel modello del reattore

Variabili adimensionali		Tempi caratteristici
$\tilde{C}_{\text{CaO}} = C_{\text{CaO}} / C_{\text{CaCO}_3}^0$	$\tilde{r}_c = r / R_g^0$	$\tau = m_{\text{CaCO}_3}^0 / F_I$
$\tilde{C}_{\text{CaCO}_3} = C_{\text{CaCO}_3} / C_{\text{CaCO}_3}^0$	$\tilde{z} = z / L$	$t_k = \frac{\rho_{\text{CaCO}_3} R_g^0}{k_s}$
$\tilde{C}_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2} / C_{\text{CaCO}_3}^0$	$\tilde{t} = t / \tau$	$t_h = \frac{g(1 - \epsilon) d_p \rho_{\text{CaCO}_3} c_{p\text{CaCO}_3}}{6h}$
$\tilde{C}_I = C_I / C_{\text{CaCO}_3}^0$	$\beta = \frac{1 - g}{g} \frac{\rho_M c_{pM}}{\rho_{\text{CaCO}_3} c_{p\text{CaCO}_3}}$	$t_c = \frac{\rho_{\text{CaCO}_3} c_{p,\text{CaCO}_3} (1 - \epsilon_p) g L^2}{k_{es}}$
$\tilde{F}_{\text{CO}_2} = F_{\text{CO}_2} t_k / m_{\text{CaCO}_3}^0$	$\gamma = \frac{E_a}{RT_R}$	$t_{\text{conv}} = m_{\text{CaCO}_3}^0 c_{p,\text{CaCO}_3} / F_i c_{p,I}$
$\tilde{F}_I = F_I t_k / m_{\text{CaCO}_3}^0$	$\delta = \frac{\Delta H_r}{T_R c_{p\text{CaCO}_3}}$	

Tabella 3 - Modello del reattore in forma adimensionale

Bilanci di materia nel solido

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{C}_{CaO}}{\partial \tilde{t}} &= -3\tilde{r}_c^2 \frac{d\tilde{r}_c}{d\tilde{t}} \\ \frac{\partial \tilde{C}_{CaCO_3}}{\partial \tilde{t}} &= 3\tilde{r}_c^2 \frac{d\tilde{r}_c}{d\tilde{t}} \\ \frac{d\tilde{r}_c}{d\tilde{t}} &= -\frac{t_k(T_R)}{\tau(1-y_{CO_2}^0)} \exp\left[\gamma\left(1-\frac{1}{\tilde{T}_s}\right)\right] \left(1-\frac{C_{CO_2,g}}{C_{CO_2,eq}}\right)\end{aligned}$$

Bilanci di materia nel gas

$$\begin{aligned}\varepsilon_b \frac{\partial \tilde{C}_{CO_2,g}}{\partial \tilde{t}} + \frac{\tau(1-y_{CO_2}^0)}{t_k(T_R)} \frac{\partial \tilde{F}_{CO_2}}{\partial \tilde{z}} &= -3\tilde{r}_c^2 \frac{d\tilde{r}_c}{d\tilde{t}} \\ \frac{\partial \tilde{F}_I}{\partial \tilde{z}} &= 0\end{aligned}$$

Bilancio di energia nella fase solida

$$\left(1 + \beta - \tilde{r}_c^3 \left(1 - \frac{c_{p,CaO}}{c_{p,CaCO_3}}\right)\right) \frac{\partial \tilde{T}_s}{\partial \tilde{t}} = \frac{\tau(1-y_{CO_2}^0)}{t_h} (\tilde{T}_g - \tilde{T}_s) + \frac{\tau(1-y_{CO_2}^0)}{t_c} \frac{\partial^2 \tilde{T}_s}{\partial \tilde{z}^2} + \delta \tilde{r}_c^2 \frac{d\tilde{r}_c}{d\tilde{t}}$$

Bilancio di energia nella fase gassosa

$$\begin{aligned}\frac{(\tilde{C}_{CO_2,g} c_{p,CO_2} + \tilde{C}_{I,g} c_{p,I}) \partial \tilde{T}_g}{c_{p,CaCO_3} \partial \tilde{t}} &= \\ = -\frac{\tau(1-y_{CO_2}^0)}{t_{conv}} \left(\frac{\tilde{F}_{CO_2} c_{p,CO_2}}{\tilde{F}_I c_{p,I}} + 1\right) \frac{\partial \tilde{T}_g}{\partial \tilde{z}} - \frac{\tau(1-y_{CO_2}^0)}{t_h} (\tilde{T}_g - \tilde{T}_s) + 3 \frac{c_{p,CO_2}}{c_{p,CaCO_3}} \tilde{r}_c^2 \frac{d\tilde{r}_c}{d\tilde{t}} (\tilde{T}_g - \tilde{T}_s)\end{aligned}$$

Andamento della pressione lungo il reattore

$$\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{z}} = -\frac{L\beta_0}{P_0} \left(\frac{P_0}{P(z)}\right) \left(\frac{\tilde{T}_g}{\tilde{T}_g^0}\right) (1 + y_{CO_2}^0 X)$$

linee guida per la programmazione di una sperimentazione sistematica che consenta il tuning del modello e l'individuazione delle prestazioni e dei limiti del sistema di storage considerato.

L'unità considerata ha un diametro di 1 cm e una lunghezza del letto di materiale solido di 11.6 cm; nel reattore si è considerato di caricare una massa di solido pari a 10 g, costituito inizialmente dal 75% in peso da CaO e per il rimanente 25% da mayenite, sotto forma di particelle del diametro di 0.5 mm. In questa analisi, si è fatto riferimento alla sola fase di calcinazione e si è quindi supposto di avere come condizione iniziale il CaO completamente convertito in CaCO₃.

Come "caso base" si è ipotizzato di inviare al reattore una portata di gas inerte (N₂) tale da dare un tempo di completa conversione di circa 4 ore; si è inoltre considerato che, all'inizio della calcinazione il solido si trovi alla temperatura di 600°C e che il gas sia alimentato alla temperatura di 900°C.

I parametri utilizzati nel modello sono riportati in Tabella 4, mentre le condizioni operative relative al "caso base" sono riportate nella Tabella 5; nella stessa tabella sono riportati gli intervalli in cui sono stati fatti variare i valori delle diverse variabili operative nelle successive simulazioni. Si osserva che il range di variazione delle condizioni operative è stato selezionato in base alle considerazioni riportate in [15], mentre il coefficiente di scambio termico e la diffusività effettiva del materiale sono state stimati sulla base di correlazioni di letteratura ([10]).

Tabella 4 - Parametri utilizzati nel modello del reattore

Lunghezza reattore, L [m]	0.116
Diametro reattore [m]	0.01
Diametro granulo di Cao [m]	2.2×10^{-7}
Diametro del granulo all'inizio della fase di calcinazione [m]	2.8×10^{-7}
Diametro particella di CaO [m]	0.5×10^{-3}
$\varepsilon_b [-]$	0.45
$\varepsilon_p^0 [-]$	0.17
F	0.179
$h [W/m^2K]$	300
$k_{es} [W/mK]$	1.3
$c_{p.CO_2} [J/molK]$	52.79
$c_{p.I} [J/molK]$	32.21
$c_{p.CaO} [J/molK]$	14.2
$c_{p.CaCO_3} [J/molK]$	30
$c_{p.Maynite} [J/molK]$	354

Tabella 5 - Riassunto delle condizioni operative

	Caso base	Range di variazione
$F_I, [mol/min]$	1.6	0.8-3.2
$\tau [min]$	6	3-12
$y_{CO_2.in} [-]$	0	0-0.20
$P[atm]$	4	3-5
$T_s^0 [^{\circ}C]$	600	400-700
$T_g^0 [^{\circ}C]$	900	800-1000

Una prima analisi dei risultati ottenuti ha evidenziato che:

- nelle condizioni operative considerate la caduta di pressione nel reattore è trascurabile;
- ad eccezione di una prima fase, di durata di alcuni secondi e quindi di scarso interesse applicativo, le temperature del gas e del solido sono praticamente coincidenti lungo tutto il letto di materiale; questo risultato evidenzia come la resistenza al trasferimento di calore dal gas al solido sia trascurabile e, pertanto non riveste particolare interesse la valutazione del coefficiente di scambio termico, h .

- è significativo il contributo del trasporto di calore nel solido in direzione assiale, che tende a uniformare o a rendere meno ripidi i profili di temperatura all'interno del letto.

Nella Figura 8 sono riportati i risultati gli andamenti della conversione del CaCO_3 , della frazione molare di CO_2 e della temperatura del solido lungo il reattore a diversi tempi (come discusso precedentemente, la temperatura del gas nel reattore non è riportata perché praticamente identica alla temperatura del solido). Nel reattore si forma un fronte di reazione che divide una zona a monte, che dopo i primi minuti di funzionamento, è completamente calcinata, da una zona a valle in cui le particelle solide sono ancora costituite quasi completamente da CaCO_3 .

Parallelamente, il gas che entra privo di CO_2 e attraversa, priva di CO_2 , la zona del letto a monte del fronte di reazione, si arricchisce in CO_2 in corrispondenza del fronte di reazione, fino a raggiungere una percentuale di CO_2 di circa il 2.5%. A valle del fronte di reazione, la percentuale di CO_2 nel gas rimane praticamente costante.

La temperatura del solido nel reattore segue un andamento più complesso. A partire dall'istante in cui il solido è "freddo" in tutto il reattore (nella figura, la temperatura iniziale del solido è indicata dalla retta orizzontale a $T_s/T_R = 0.744$, corrispondente a una temperatura iniziale del solido di 600°C), si osserva in una prima fase (vedi la curva a $t/\tau = 0.5$) il progressivo riscaldamento ad opera del gas "caldo". In questa fase, ovviamente, il riscaldamento interessa prima la regione di solido più vicina alla sezione di ingresso del gas e, successivamente, la zona più a valle. Tuttavia, fin dall'inizio e in modo più evidente a partire da $t/\tau = 1$ (in questo caso dopo 6 minuti), si nota come la temperatura tenda a stabilizzarsi intorno a una temperatura caratteristica che sarà indicata come T_{calc} (nel caso considerato è circa $T_s/T_R = 0.88$, corrispondente a circa 760°C). Dopo una fase iniziale, si nota la formazione di un fronte di riscaldamento, anche se meno ripido del fronte di reazione evidenziato dall'andamento della conversione: a monte il solido è "caldo", con una temperatura che tende al valore della temperatura di ingresso del gas; a valle, dopo alcuni minuti necessari per il riscaldamento iniziale, il solido si porta a una temperatura T_{calc} .

Il profilo di temperatura del solido è meno ripido del profilo di conversione o di composizione del gas per effetto del trasporto di calore in direzione assiale per effetto della conduzione nel letto di materiale solido.

Per completare l'analisi è interessante, infine, considerare come varia nel tempo la composizione e la temperatura del gas uscente dall'unità di accumulo: come illustrato nella Figura 9, dopo una breve fase di riscaldamento, il gas esce alla temperatura T_{calc} fino praticamente al completamento della calcinazione (fino a un tempo pari a circa 40τ , corrispondente a circa 4 ore; segue una rapida fase, poco utile ai fini dello storage termochimico in cui, continuando ad alimentare il gas caldo a 900°C , si accumula calore sensibile nel solido fino a portare il sistema e il gas uscente alla temperatura di ingresso del gas.

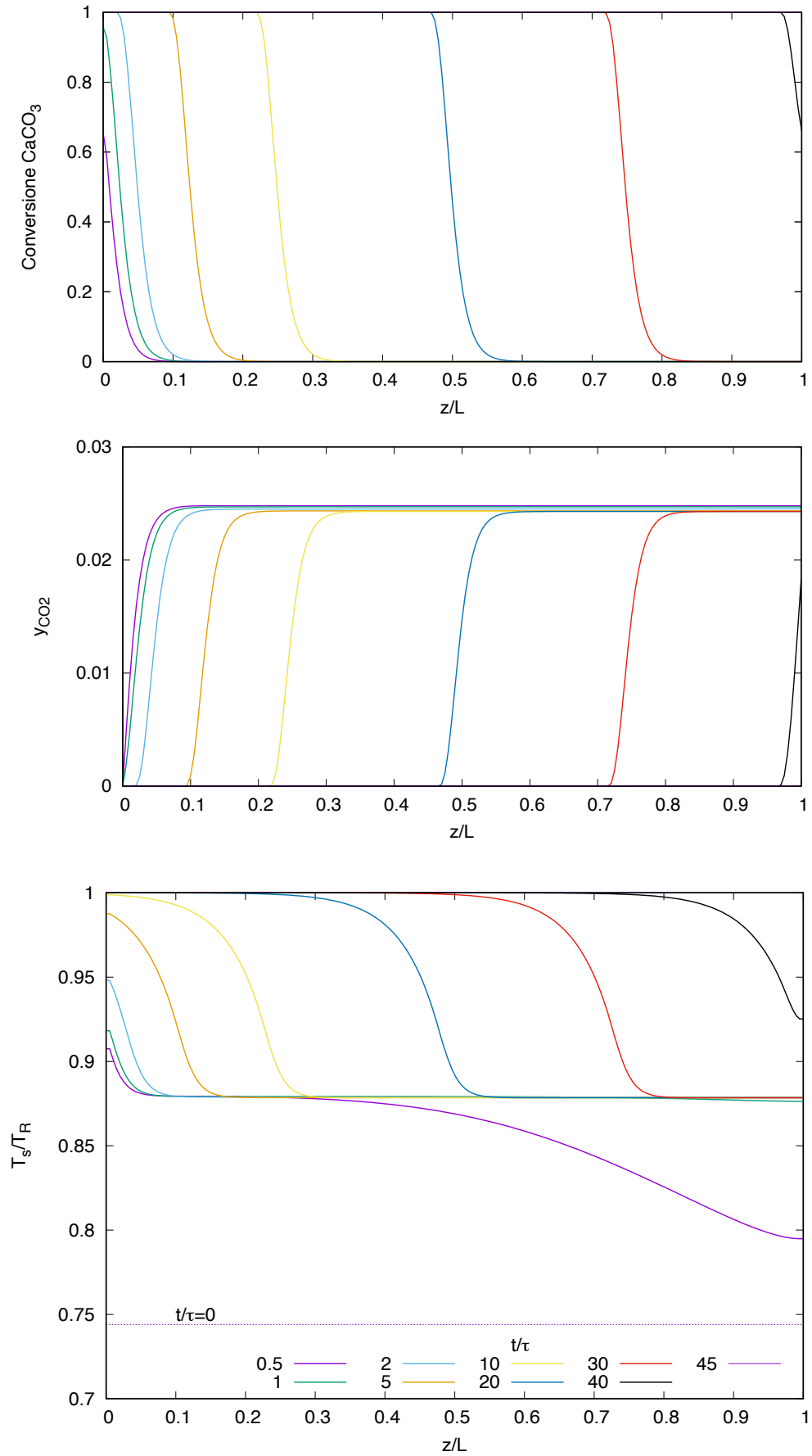


Figura 8 - Simulazione del funzionamento del reattore da laboratorio nel "caso base"

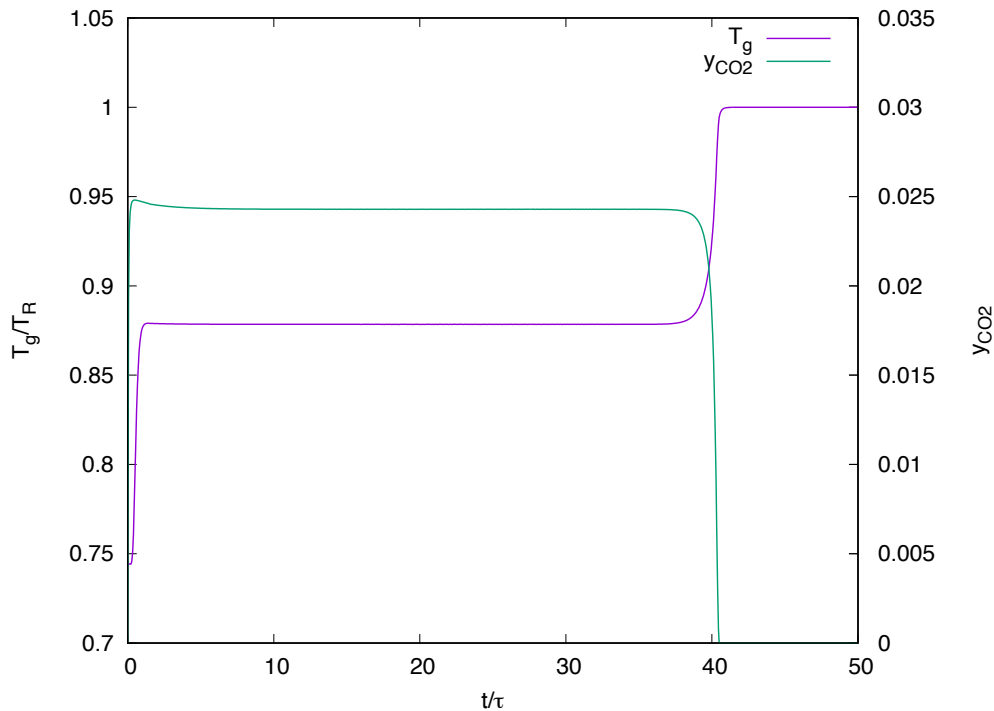


Figura 9 - Andamento della composizione e della temperatura del gas uscente dall'unità di accumulo (condizioni del "caso base")

Il profilo di temperatura del solido è meno ripido del profilo di conversione o di composizione del gas per effetto del trasporto di calore in direzione assiale per effetto della conduzione nel letto di materiale solido.

Per completare l'analisi è interessante, infine, considerare come varia nel tempo la composizione e la temperatura del gas uscente dall'unità di accumulo: come illustrato nella Figura 9, dopo una breve fase di riscaldamento, il gas esce alla temperatura T_{calc} fino praticamente al completamento della calcinazione (fino a un tempo pari a circa 40τ , corrispondente a circa 4 ore); segue una rapida fase, poco utile ai fini dello storage termochimico in cui, continuando ad alimentare il gas caldo a 900°C , si accumula calore sensibile nel solido fino a portare il sistema e il gas uscente alla temperatura di ingresso del gas.

A partire dall'analisi del comportamento dell'unità di laboratorio nel "caso base", sono stati valutati gli effetti delle diverse variabili operative. In particolare, per il gas alimentato, si discute nel seguito l'effetto della portata, della temperatura e della composizione; infine, si analizza l'effetto della pressione di esercizio.

1.4.1 Effetto della portata di gas

Come riportato nella Figura 10, una variazione della portata di gas (e quindi una variazione del tempo di residenza τ), lascia praticamente invariato il tempo adimensionale (t/τ) necessario per la completa calcinazione del letto; ovviamente questo vuol dire che il tempo di calcinazione risulta inversamente proporzionale alla portata di gas inviata; parallelamente, si osserva che anche la temperatura T_{calc} del gas uscente durante la calcinazione del letto rimane invariata, anche se sia ha qualche variazione dei profili di temperatura all'interno del reattore. A titolo di esempio, nella Figura 11 si confrontano i profili di temperatura ottenuti nel "caso base" con quelli ottenuti inviando una portata doppia di gas: si nota che il fronte di reazione tende a essere più ripido, essendo meno rilevante il peso del trasporto di calore per conduzione nel solido.

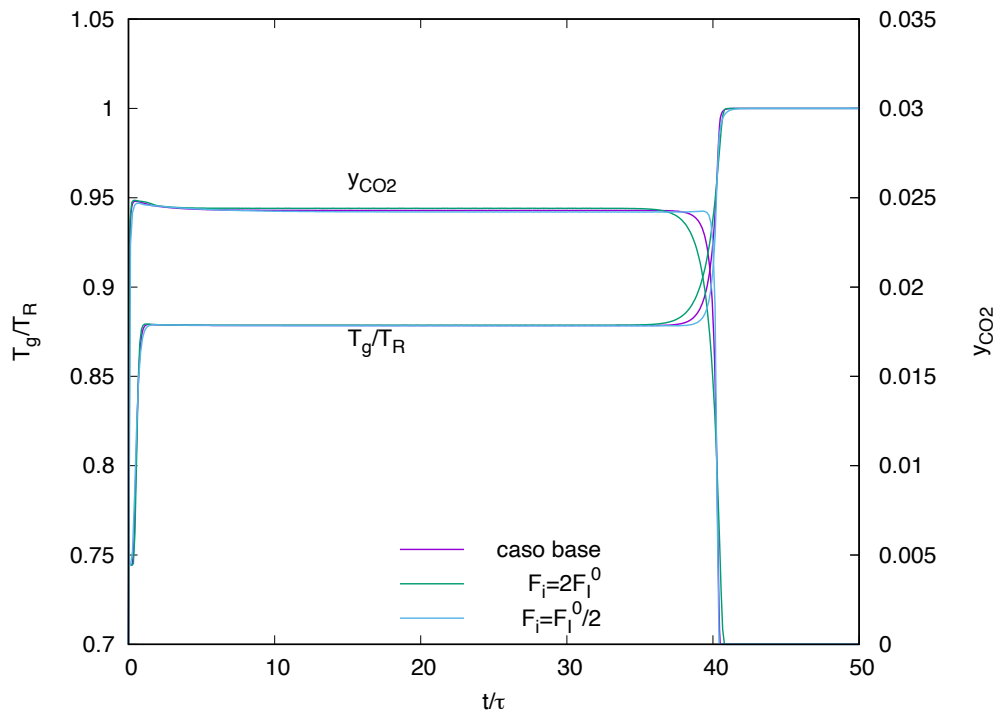


Figura 10 - Andamento della composizione e della temperatura del gas uscente per diversi valori di τ

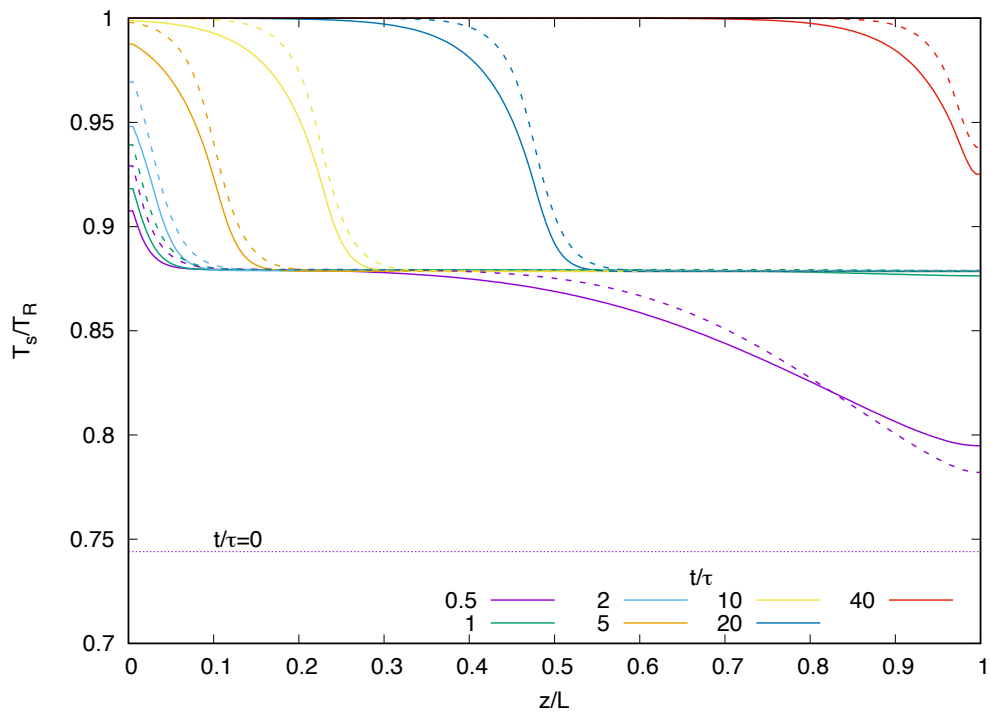


Figura 11 – Effetto della variazione della portata di gas sul profilo di temperatura nel reattore. Le curve a tratto continuo si riferiscono al caso base, le curve tratteggiate al caso con una portata doppia di gas.

1.4.2 Effetto della pressione

Come evidenziato nella Figura 12, una variazione di pressione ha un'influenza significativa sia sul tempo necessario per ottenere la completa conversione del letto di CaCO_3 che per quanto concerne la temperatura a cui ha luogo la calcinazione. In particolare, si osserva che passando da 3 a 5 atm, si ha un aumento del tempo necessario per ottenere la completa calcinazione (da circa 37 a circa 42 volte τ , corrispondente a un aumento di circa 0.5 ore del tempo necessario per la calcinazione), un aumento della temperatura nella fase di calcinazione (da $0.86T_R$ a circa $0.89T_R$, corrispondenti rispettivamente a circa 745 e 765°C); a questo corrisponde un aumento della pressione parziale di CO_2 nel gas uscente, determinata dalle condizioni di equilibrio della reazione di calcinazione alla temperatura T_{calc} ; si osserva, tuttavia, che questo aumento della p_{CO_2} corrisponde a una diminuzione della percentuale di CO_2 nel gas uscente (dal 2.6 al 2.3%). La pressione non può essere variata in un intervallo molto più ampio, da una parte per le esigenze di compattezza dell'impianto e la necessità di inviare il gas alla turbina, dall'altra per permettere la calcinazione anche in presenza di CO_2 nel gas entrante.

D'altra parte, va considerato che un aumento della temperatura a cui avviene la calcinazione comporta una diminuzione della efficienza del sistema di storage, sia perché aumenta la percentuale di energia accumulata come calore sensibile e quindi difficilmente recuperabile se lo storage non è su scale di tempi brevi, sia perché aumenta la percentuale di energia nel gas uscente dall'unità di accumulo che deve essere recuperata in altro modo per garantire la sostenibilità del processo.

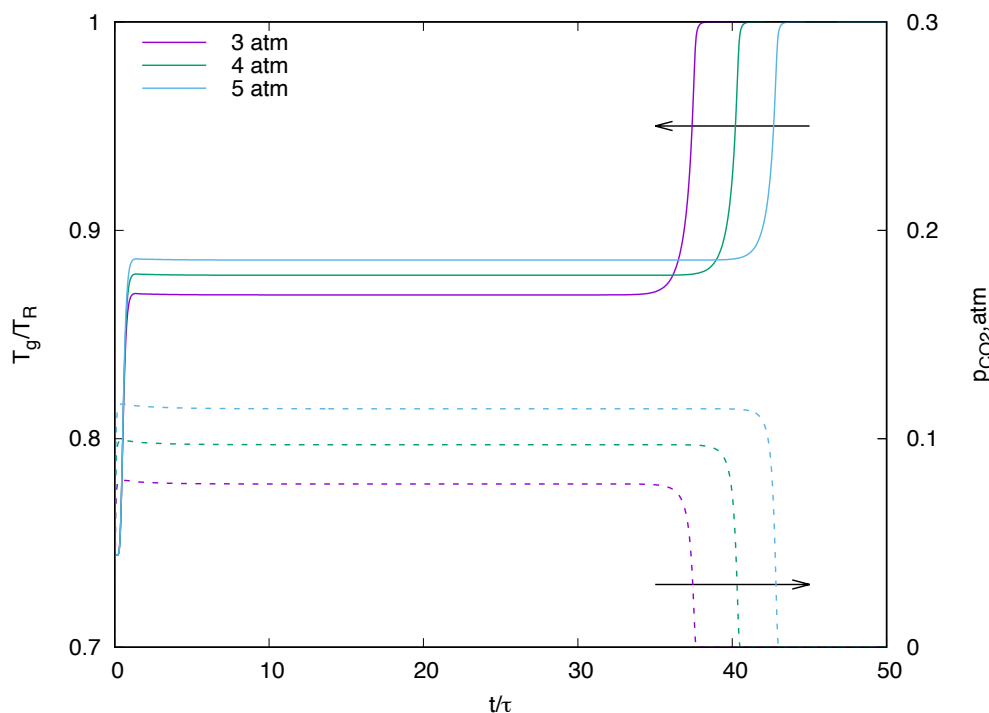


Figura 12 - Effetto della pressione di esercizio sul funzionamento dell'unità di accumulo. Per quanto non specificato, le condizioni sono quelle del "caso base"

1.4.3 Effetto della temperatura del gas entrante

La temperatura del gas entrante determina la velocità del processo di calcinazione, influenzando sulla temperatura a cui ha luogo la calcinazione che passa da $0.85T_R$ (circa 725°C) con un gas entrante a 800°C e circa $0.9T_R$ (circa 780°C) con un gas entrante a 1000°C. L'aumento della temperatura di calcinazione

determina un aumento della percentuale di CO₂ nel gas uscente e una riduzione del tempo necessario per la calcinazione, che passa circa 77τ (quasi 8 ore) a 800°C a 27τ (un po' più di 2.5 ore) alimentando il gas a 1000°C (vedi Figura 13)

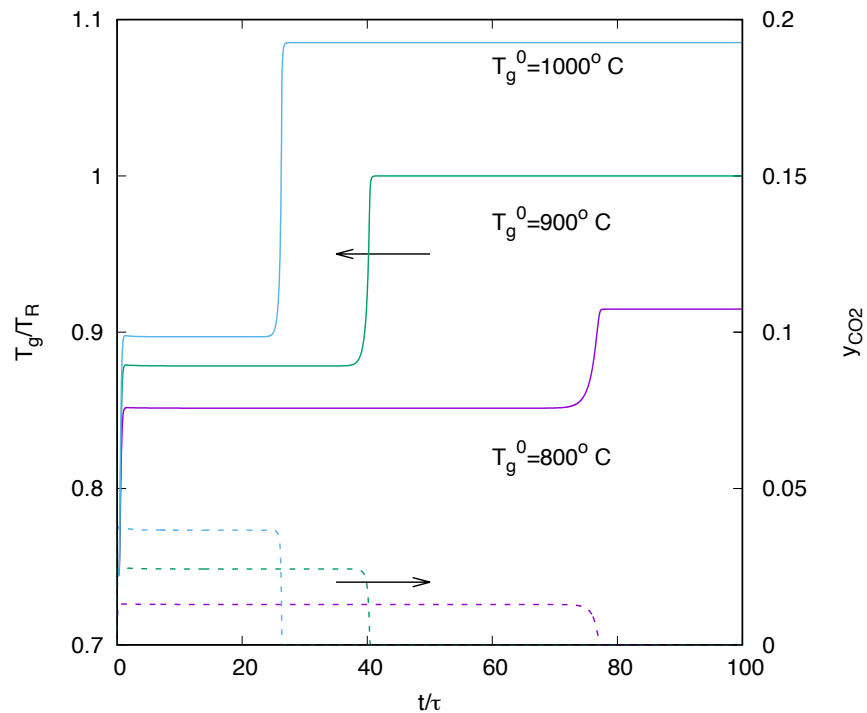


Figura 13 - Effetto della temperatura di ingresso del gas. Per quanto non specificato, le condizioni sono quelle del "caso base"

1.4.4 Effetto della percentuale di CO₂ nel gas entrante

Nella Figura 14 è illustrato l'effetto della presenza della CO₂ nel gas alimentato all'unità di accumulo, considerando sia una percentuale di CO₂ pari allo 0.1% come condizione rappresentativa dell'utilizzo di aria in uno schema a circuito aperto, che percentuali di CO₂ variabili tra il 7 e 20%, rappresentative delle condizioni di esercizio in un loop a circuito [11]. Come mostrato nella Figura 14, se il gas è alimentato a 900°C, passando da una percentuale di CO₂ dello 0.1% al 7% si ha un aumento della temperatura a cui avviene la calcinazione e un aumento del tempo necessario per la completa calcinazione del letto, con una complessiva perdita di efficienza del sistema di accumulo; con il gas alimentato a 900°C, non sembra ragionevole considerare la possibilità di alimentare un gas al 20% di CO₂. Alimentando il gas a temperatura più alta, a parità di contenuto di CO₂, aumenta la temperatura ma si riduce la durata della fase di calcinazione; in queste condizioni è possibile lavorare anche con un gas con il 20% di CO₂, con tempi di calcinazione abbastanza bassi.

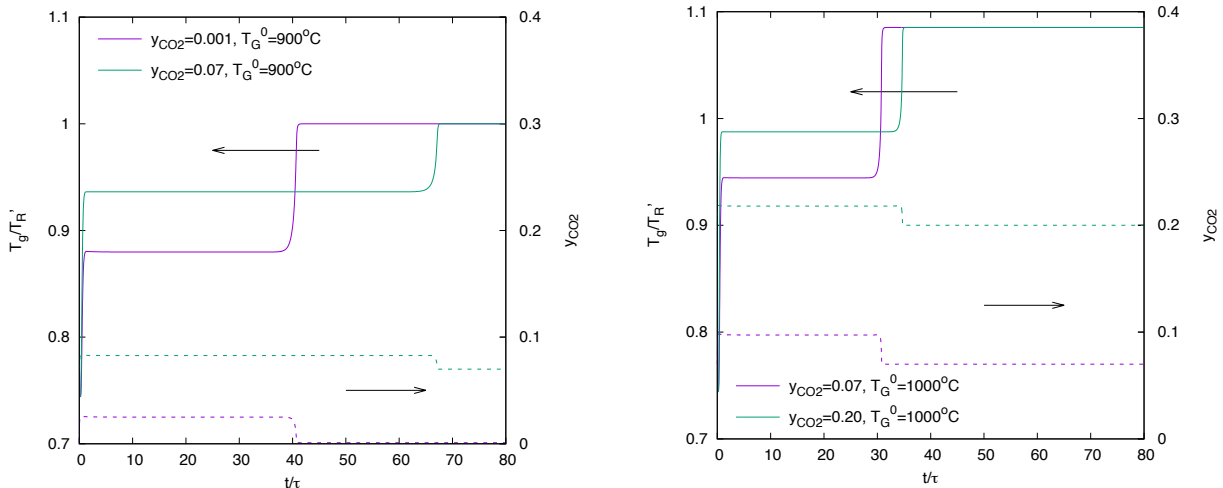


Figura 14 - Effetto della percentuale di CO₂ nel gas utilizzato per la calcinazione, per temperature del gas entrante di 900 e 1000°C

1.4.5 Effetto della temperatura iniziale del solido

Come evidenziato nella Figura 15, la temperatura iniziale del solido ha una influenza solo nella fase di preriscaldamento del letto, ma non influisce sulla temperatura di calcinazione e, in sostanza, sul tempo necessario per ottenere la completa calcinazione. In pratica, anche con una temperatura iniziale del letto abbastanza bassa (400°C), la fase iniziale di riscaldamento si completa in un tempo circa pari a τ , molto inferiore al tempo necessario per la completa conversione.

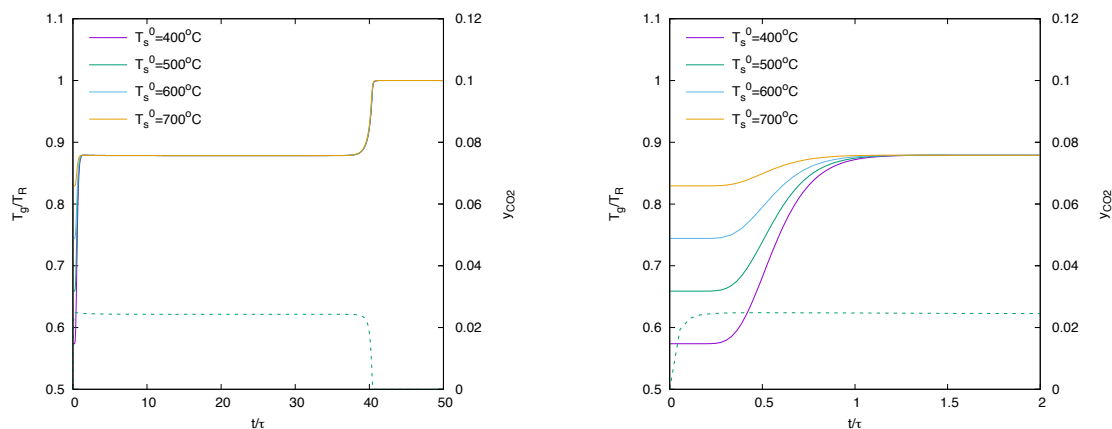


Figura 15 - Effetto della temperatura iniziale del solido sulla cinetica del processo di calcinazione; a destra un ingrandimento dei primi minuti. Le altre condizioni sono quelle del caso base.

1.5 Validazione del modello con i risultati sperimentali

I risultati del modello proposto, sia per la fase di carbonatazione [1] che per la fase di calcinazione, sono ovviamente influenzati sia dalle ipotesi che sono alla base del modello (in particolare dall'ipotesi di reattore adiabatico) che dai valori di diverse grandezze chimiche e fisiche utilizzate nella simulazione. Si sottolinea, inoltre, che le simulazioni riportate si basano su espressioni cinetiche ottenute a partire da prove termogravimetriche effettuate sul materiale in polvere.

Prima di procedere alla simulazione del funzionamento di un ciclo di calcinazione e carbonatazione per unità full-scale, si è proceduto a una prima validazione del modello con i risultati sperimentali ottenuti da ENEA, nel laboratorio "Sviluppo Componenti e Impianti Solari" del Dipartimento "Tecnologie Energetiche Rinnovabili" (TERIN-STSN-SCIS) utilizzando il materiale in forma di pellet, sia in termobilancia che in un reattore pilota di laboratorio. Si rimanda ai paralleli report prodotti da ENEA per i dettagli sperimentali [12], [13]).

1.5.1 Prove di carbonatazione e calcinazione dei pellet

Per confrontare il comportamento dei pellet e della polvere, è stata effettuata una prova sottoponendo a cicli di calcinazione e carbonatazione pellet del diametro medio di 1.4 mm, ottenute dalla stessa polvere utilizzata precedentemente.

Rinviando al parallelo report [12] per i risultati completi, in questa sede si confrontano direttamente i risultati dei primi cicli di carbonatazione (della durata di 20 minuti a 700°C) e calcinazione (della durata di 10 minuti a 900°C) delle prove effettuate sui pellet con i risultati delle prove effettuate sulla polvere.

Come evidenziato dalla Figura 16, non si notano significative differenze tra i due campioni nella velocità iniziale di carbonatazione e nella velocità di calcinazione; l'unica differenza significativa è che, con i pellet, la fase "veloce" della carbonatazione sembra avere una durata maggiore che con la polvere, dove sembrano insorgere prima le forti limitazioni diffusionali tipiche della formazione dello strato di CaCO_3 sulla superficie dei granuli. Tale differenza, di per sé di difficile interpretazione, è verosimilmente ascrivibile alla variabilità intrinseca tra i campioni analizzati. In ogni caso, è evidente che non si ha una riduzione della velocità di reazione (né in fase di carbonatazione né in fase di calcinazione) passando dalla polvere ai pellet, il che valida le conclusioni a cui si è giunti, sia nel report [1] che nel presente report, che le limitazioni diffusionali intraparticellari non sono rilevanti per particelle di queste dimensioni.

1.5.2 Prove in reattore di laboratorio

Alcune prove di carbonatazione e successiva calcinazione di CaO/CaCO_3 su mayenite, in forma di pellet del diametro di circa 1.4 mm, sono state condotte in un reattore da laboratorio del diametro interno di 16 mm, con una lunghezza utile di 129 mm. Il reattore è posto all'interno di un forno che consente di preriscaldare il solido e controllare la temperatura nel corso delle prove. Il reattore è alimentato con N_2 e CO_2 , con portate variabili e controllate indipendentemente da mass flow controller; l'alimentazione è preriscaldata prima dell'immissione nel reattore. Nel corso della prova viene monitorata in continuo la portata di gas uscente (con un misuratore di portata a effetto Coriolis) e la temperatura lungo il reattore con tre termocoppie, poste rispettivamente a 30, 60 e 90 mm dal fondo del letto solido. Ulteriori dettagli sul set up sperimentale e le modalità di esecuzione delle prove sono riportate in [12].

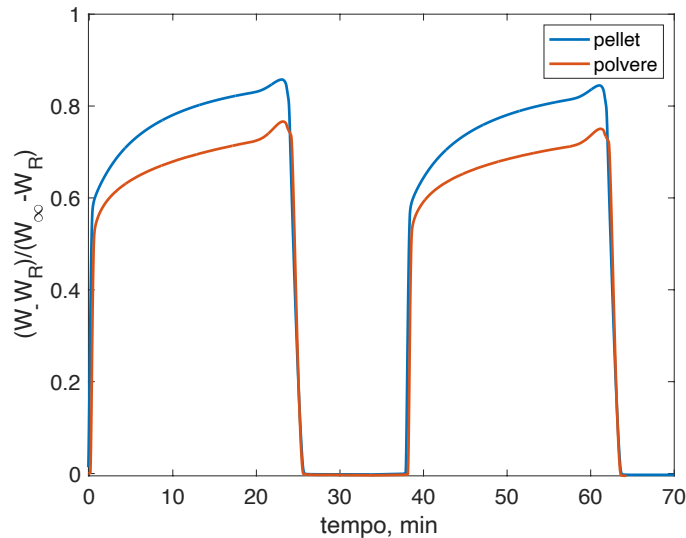


Figura 16 – Confronto tra i risultati delle prove termogravimetriche condotte su polvere e pellet (La calcinazione è condotta a 900°C la carbonatazione a 700°C)

Le prove sono state effettuate caricando nel reattore 15.57 g di solido, conservato in aria (quindi con un significativo contenuto di umidità e parzialmente carbonatato); in base ai risultati delle prove in termobilancia, la quantità di materiale caricato corrisponde a un peso di 9.5 g di materiale secco e calcinato con un contenuto di 7.1 g di CaO.

La fase di carbonatazione è stata condotta con due differenti modalità: a forno acceso in modo da mantenere la temperatura nella camera del forno a un valore impostato (600°C o 700°C) ovvero a forno spento; nella fase di calcinazione, finalizzata alla rigenerazione del letto e non a uno studio cinetico, il forno è stato mantenuto acceso, impostando la temperatura a valori crescenti a per step successivi fino a un massimo di 850°C.

Per tutte le prove è stata determinata la quantità di CO₂ assorbita in fase di carbonatazione e rilasciata in fase di calcinazione, ottenendo, in tutte le prove, un ottimo accordo tra la quantità di CO₂ rilasciata nella fase di rigenerazione del letto e la quantità di CO₂ assorbita in fase di carbonatazione; dalla successione delle prove non si evince un decadimento delle prestazioni del reattore. Si nota tuttavia che in nessuna prova si cicla una quantità di CO₂ superiore al 25% della quantità teorica che dovrebbe essere ciclata in base al contenuto di CaO caricato nel materiale. È possibile quindi ipotizzare che il materiale si sia in qualche modo danneggiato nella fase di trattamento preliminare di calcinazione, effettuata direttamente all'interno del reattore, oppure che nel reattore solo una parte del materiale sia effettivamente esposto alla corrente di gas.

Inoltre, è stato evidenziato come il reattore presenti notevoli dispersioni di calore verso l'esterno: prove in bianco, in cui il reattore, preriscaldato fino a 600°C e mantenuto in flusso di inerte, hanno indicato che il reattore si raffredda fino a 300-350°C in circa 90 minuti; inoltre, le misure effettuate nella fase a valle della calcinazione, con il forno spento e il reattore mantenuto in flusso di azoto, confermano il rapido raffreddamento determinato nelle prove in bianco. Di conseguenza, nel corso delle prove di carbonatazione condotte a forno spento, si osservano dei picchi nelle misure delle temperature delle termocoppie poste nel letto, in corrispondenza della fase veloce della reazione di carbonatazione, ma successivamente, la temperatura nel letto decresce rapidamente nel tempo e l'assorbimento della CO₂ si arresta, verosimilmente perché la reazione di carbonatazione non ha una cinetica significativa a temperatura inferiore a 500°C.

Nel seguito vengono analizzati in dettaglio i risultati delle prove a temperatura controllata, in cui il forno viene mantenuto acceso con un set point di 600°C, a percentuale di CO₂ variabile tra il 15 e il 45%. A titolo di esempio, nella Figura 17 sono riportati gli andamenti della quantità di CO₂ assorbita (determinata sulla base delle misure delle portate entranti e uscenti dal reattore) e delle temperature misurate dalle tre

termocoppie poste nel letto del reattore, nella prova con il 30% di CO₂. Andamenti qualitativamente simili sono ottenuti nelle altre due prove.

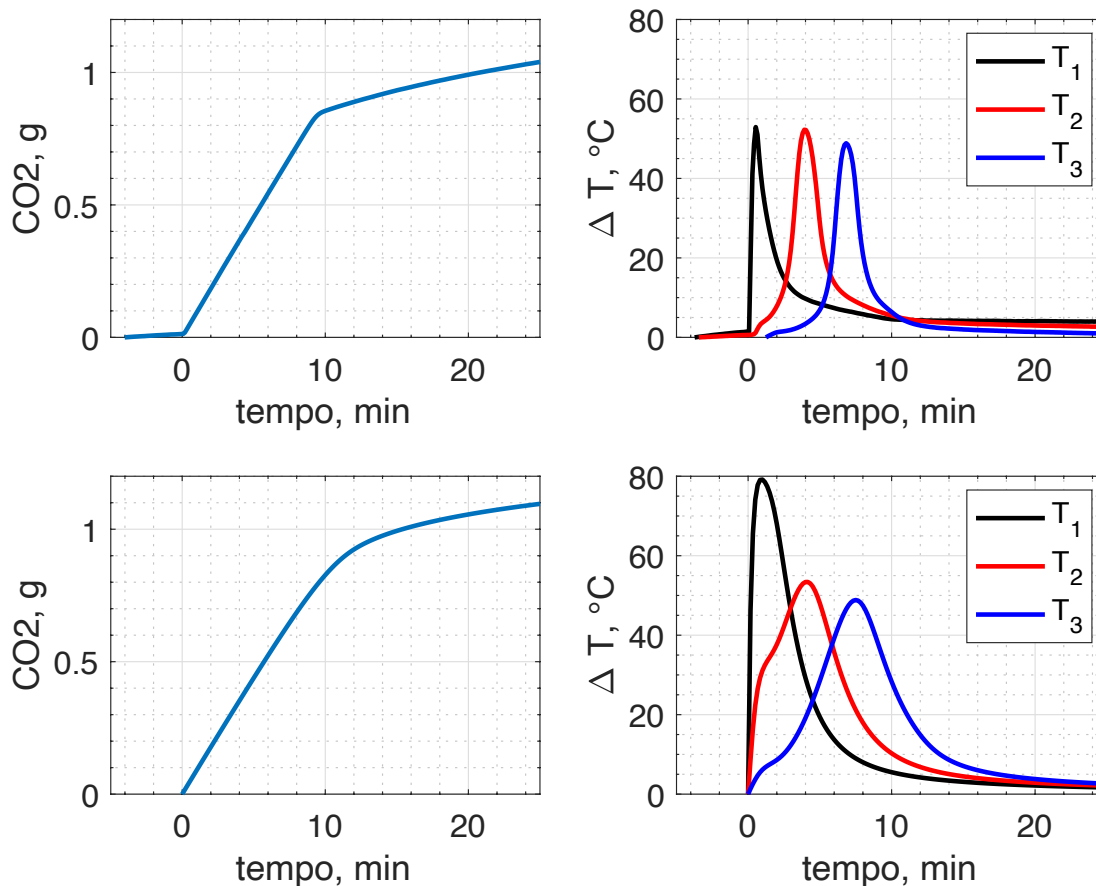


Figura 17 – Andamento della quantità di CO₂ assorbita e delle temperature misurate dalle tre termocoppie (T₁ in corrispondenza della sommità del letto, T₂ a 60 mm dal fondo e T₃ a 30 mm dal fondo del letto) in funzione del tempo, per la prova a pressione atmosferica con l'alimentazione al 30% di CO₂. I due diagrammi in alto riportano i risultati sperimentali; in basso i risultati della simulazione

L'andamento della quantità di CO₂ assorbita in funzione del tempo mostra chiaramente due fasi distinte: una prima fase "veloce" della durata di quasi 10 minuti, seguita da una fase evidentemente più "lenta". In corrispondenza della fase veloce, si registra un picco di temperatura (con un ΔT di poco più di 50°C, che avanza lungo il reattore, investendo in sequenza le tre termocoppie. L'avanzamento del picco di temperatura è tipico di un fronte di reazione che si sposta lungo il reattore, mentre la fase in cui la carbonatazione è più lenta dovrebbe corrispondere alla fase in cui le limitazioni diffusionali dovute alla formazione dello strato di carbonato sui granuli di CaO controllano il processo.

Le prove a temperatura controllata forniscono informazioni interessanti sulla dinamica del processo in un reattore a letto fisso, ma non sono rappresentative delle condizioni in cui dovrebbe funzionare il reattore nelle condizioni reali e non corrispondono alle condizioni per cui è stato sviluppato il modello di simulazione. Per valutare se il modello proposto fosse in grado di prevedere correttamente il comportamento del sistema, il modello stesso è stato modificato per simulare il funzionamento del reattore in fase di carbonatazione con il forno acceso, in modo da mantenere l'ambiente in cui è posto il reattore stesso a temperatura controllata.

In particolare, il bilancio termico del gas nel reattore (equazione 35) è stato modificato considerando che, in ogni sezione del reattore, si abbia uno scambio di calore tra il reattore e la camera del forno, mantenuta alla temperatura controllata T_f ; per questo è stato considerato, in prima approssimazione, un flusso termico, proporzionale alla differenza tra la temperatura locale nel letto di materiale reattivo (T) e la temperatura del forno (T_f) ed espresso quindi come da $U(T - T_f)$ dove U è un coefficiente globale di scambio termico.

Pertanto, l'equazione di bilancio del gas viene riscritta nella forma:

$$\begin{aligned} (C_{CO_2,g}c_{p,CO_2} + C_{I,g}c_{p,I}) \frac{\partial T_g}{\partial t} = \\ = - \frac{(F_{CO_2}c_{p,CO_2} + F_Ic_{p,I})}{S} \frac{\partial T_g}{\partial z} - ha_s(T_g - T_s) - r_v c_{p,CO_2}(T_g - T_s) \\ - \frac{4U}{D}(T_g - T_f) \end{aligned} \quad (41)$$

Poiché il coefficiente U è un parametro empirico, che descrive sinteticamente un processo di scambio termico complesso, in cui intervengono fenomeni di conduzione, (attraverso la parete del reattore e tra la parete del reattore e il solido all'interno del reattore), convezione (tra la parete e la fase fluida nel reattore e tra la parete e la camera interna del forno) e irraggiamento, si considera U un parametro di fitting, da valutare dai dati sperimentali relativi ai profili di temperatura nelle tre prove sperimentali considerate.

Nella Figura 17 (diagrammi in basso) sono riportati i risultati della simulazione ottenuti considerando che il 25% del CaO caricato sia effettivamente utile per la carbonatazione e ponendo $U=40 \text{ W/m}^2\text{K}$; per tutti gli altri parametri (in particolare per la costante cinetica della reazione e la diffusività nello strato di CaCO_3) sono stati utilizzati i valori o le correlazioni descritte nel modello nei paragrafi precedenti.

La figura evidenzia un accordo più che soddisfacente tra i risultati sperimentali e le previsioni del modello, sia per quanto riguarda l'andamento della quantità di CO_2 assorbita in funzione del tempo che per gli andamenti delle temperature in corrispondenza dei punti in cui sono situate le termocoppie. In particolare, il modello prevede correttamente sia il valore del massimo ΔT della seconda e terza termocoppia che il tempo a cui si registra il picco di temperatura. Si osserva un significativo scostamento tra la temperatura prevista dal modello e la temperatura misurata dalla termocoppia posta sulla sommità del letto reattivo; si nota però che tale termocoppia, a seguito della contrazione di volume del letto che si ha nella fase di pretrattamento, risulta collocata proprio in corrispondenza della sommità del letto o qualche millimetro all'interno del letto, quindi, il valore misurato è da ritenere poco affidabile.

Risultati molto simili e pienamente soddisfacenti sono ottenuti nelle altre due prove. Per una sintesi dei risultati, nella Figura 18 sono confrontati i valori massimi dei ΔT (differenza tra la temperatura massima e la temperatura misurata prima dell'immissione della CO_2) ottenuti nelle tre prove e calcolati dal modello di simulazione, mentre nella Figura 19 sono confrontati gli andamenti della quantità di CO_2 assorbita in funzione del tempo nella fase di carbonatazione veloce.

Anche se non sono disponibili dati sperimentali di confronto, è interessante notare l'andamento della conversione lungo il reattore a diversi tempi, prevista dal modello (si nota che la conversione è data come percentuale rispetto alla conversione massima ottenibile del 25%). Come evidenziato nella Figura 20, si osserva nella prima fase un fronte di reazione che avanza nel tempo lungo il letto; i punti di flesso delle curve corrispondono ai massimi delle temperature misurate dalle tre termocoppie.

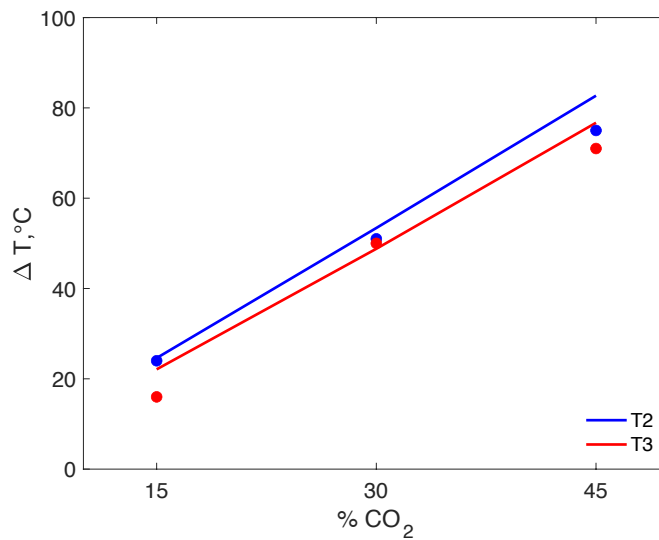


Figura 18 - Confronto tra i valori misurati e previsti dal modello dei massimi ΔT in corrispondenza delle termocoppie T₂ e T₃

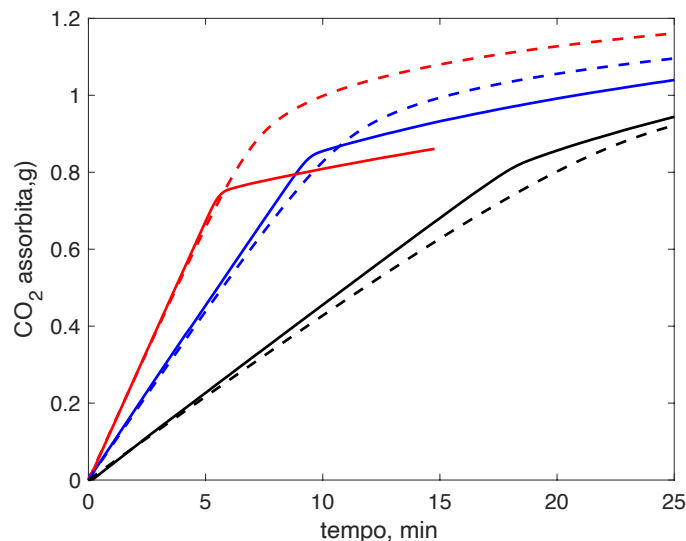


Figura 19 - Andamento della quantità di CO₂ assorbita in funzione del tempo nella fase di reazione "veloce". La linea continua corrisponde ai valori misurati sperimentalmente, le curve tratteggiate alle previsioni del modello

In circa dieci minuti il fronte di reazione ha attraversato praticamente tutto il letto, ma anche a monte del fronte di reazione la carbonatazione non è completa. Nella fase successiva, la carbonatazione procede molto più lentamente e in modo più o meno uniforme lungo tutto il letto; la minore velocità di reazione e quindi la minore potenza termica sviluppata fa sì che lo scambio termico con l'ambiente all'interno del forno (a temperatura di 600°C) sia sufficiente a riportare la temperatura del reattore a valori molto prossimi alla temperatura del forno stesso.

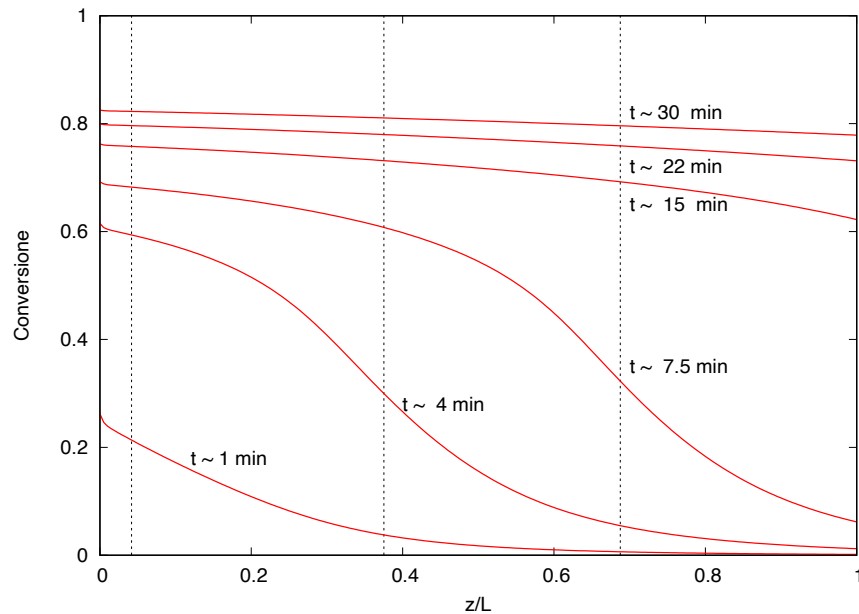


Figura 20 - Andamento della conversione lungo il reattore a diversi tempi. Le linee tratteggiate indicano le posizioni delle tre termocoppie

Complessivamente, pur considerando che i dati disponibili per la validazione del modello sono stati ottenuti in una modalità operativa diversa da quella in cui dovrebbe funzionare il reattore per lo storage dell'energia, si può ritenere che il modello sia in grado di descrivere adeguatamente il comportamento del sistema e quantitativamente sufficientemente affidabile per il dimensionamento di un reattore in piena scala e per l'analisi tecnico-economica.

1.6 Simulazione di un ciclo di carica e scarica di una unità di accumulo full-scale

Il modello sviluppato, dopo la validazione preliminare riportata nel paragrafo precedente, è stato utilizzato per simulare il funzionamento di un'unità di accumulo che avesse una dimensione idonea per l'applicazione in condizioni di interesse reale, sia in fase di carica che in fase di scarica.

Partendo dall'ipotesi di considerare una potenza termica installata pari a circa 5 MW, un flusso di gas pari a 4-5 kg/s per MW termico installato e una durata della fase di calcinazione di 5-6 ore, si è considerato un sistema di accumulo costituito da una batteria di 4 reattori in parallelo. Per il singolo reattore è stata quindi ipotizzata una potenza 1.2-1.3 MW termici a cui corrisponde una capacità di accumulo dell'ordine di grandezza di 20-25 GJ. Per accumulare questa quantità di energia il reattore deve essere in grado di contenere una massa di CaCO_3 data da $E/\Delta H_r$, corrispondente a circa 13-14 ton di CaCO_3 . Per limitare le perdite di carico nel letto, si è utilizzato un solido sotto forma di particelle del diametro di 5 mm e si è scelto un rapporto di snellezza $L/D=1.5$.

Per le condizioni operative considerate, si è fatto riferimento a un processo a loop aperto, alimentando in fase di carica un gas praticamente privo di CO_2 alla pressione di 4 atm; il valore base della portata di aria (250 moli/s, corrispondente a 7.25 kg/s) è stata scelta in modo da completare la fase di calcinazione in 5-6 ore, valutando successivamente l'influenza della portata di gas sul comportamento del sistema. Per la fase di scarica sono state considerate diverse condizioni operative, come suggerito in [11]. Le dimensioni del

reattore e principali caratteristiche dell'unità full scale sono riassunte nella Tabella 6, mentre le condizioni operative del caso base sono riportati nella

Tabella 6 – Caratteristiche dell'unità full-scale

Lunghezza reattore, L [m]	3.3
Diametro reattore [m]	2.2
Diametro particella di CaCO ₃ [m]	5x10 ⁻³
Massa CaCO ₃ [ton]	13.2
Massa mayenite [ton]	2.5
Energia teoricamente ottenibile dalla completa carbonatazione [GJ]	23.5

Tabella 7 - Condizioni operative del reattore full scale (caso base)

	Caso base
F_I , [mole/s]	250
$y_{CO_2.in}$ [-]	0
P [atm]	4
T_s^0 [°C]	600
T_g^0 [°C]	900

1.6.1 Fase di carica

Come prima fase, è stata considerata la calcinazione (fase di carica) del reattore caricato con materiale completamente convertito in CaCO₃.

A differenza di quanto discusso per il reattore da laboratorio, nel reattore in piena scala è da attendere una caduta di pressione non trascurabile, che può influire sulle condizioni di calcinazione. Per questo, si è preliminarmente analizzato l'andamento della pressione lungo il reattore, nel corso della calcinazione. Come riportato nella Figura 21 si nota che l'andamento della pressione lungo il reattore non è rigorosamente lineare e varia leggermente nel corso del funzionamento dell'unità di accumulo: entrambi gli effetti sono da porre in relazione alle variazioni di temperatura (e quindi di velocità) del gas lungo il reattore e nel tempo; in particolare, la massima caduta di pressione si ha alla fine della calcinazione, quando in tutta la lunghezza del reattore il gas si trova alla temperatura del gas entrante. In ogni caso, la scelta di usare particelle solide di diametro relativamente grande (5 mm), fa sì che la caduta di pressione sia contenuta, con una pressione che passa da 4 atm nella sezione di ingresso a circa 3.75 atm nella sezione di uscita.

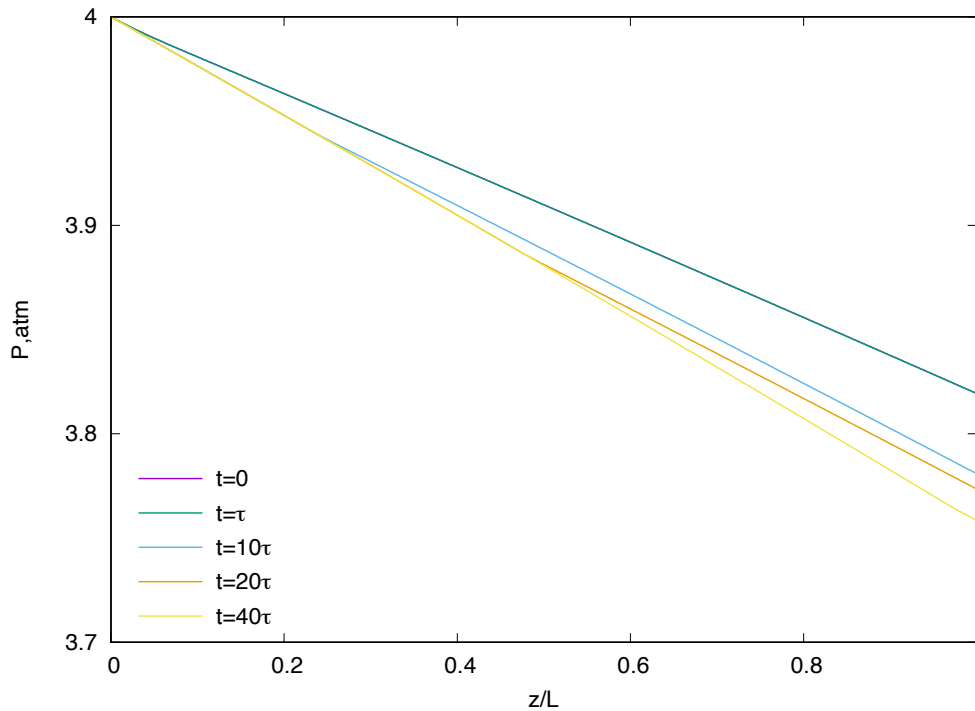


Figura 21 - Andamento della pressione lungo il reattore

Come evidenziato nella Figura 22 e nella Figura 23, in queste condizioni il comportamento del sistema è qualitativamente uguale a quello osservato nel reattore di laboratorio. In particolare, si sottolinea che, anche in questo caso, il solido si porta a una temperatura caratteristica, che, analogamente a quanto discusso nel caso del reattore di laboratorio, viene indicata come T_{calc} . Si nota, tuttavia, che i profili di temperatura sono più ripidi di quelli ottenuti nella simulazione dell'unità di laboratorio; tale differenza è riconducibile alla minore incidenza del trasporto di calore in direzione assiale per effetto della conducibilità del solido (il tempo caratteristico di questo fenomeno, come discusso nel paragrafo 1.3, è funzione della lunghezza del reattore).

A partire dal caso base, è stato simulato il funzionamento del reattore per diversi valori della portata di gas alimentato. Ovviamente, come illustrato nella Figura 24, una variazione della portata ha un'immediata ripercussione sulla caduta di pressione nel letto solido, caduta di pressione che diventa rilevante, ad esempio, per una portata doppia a quella considerata nel caso base, quando si verifica una diminuzione di pressione di quasi 1 atm.

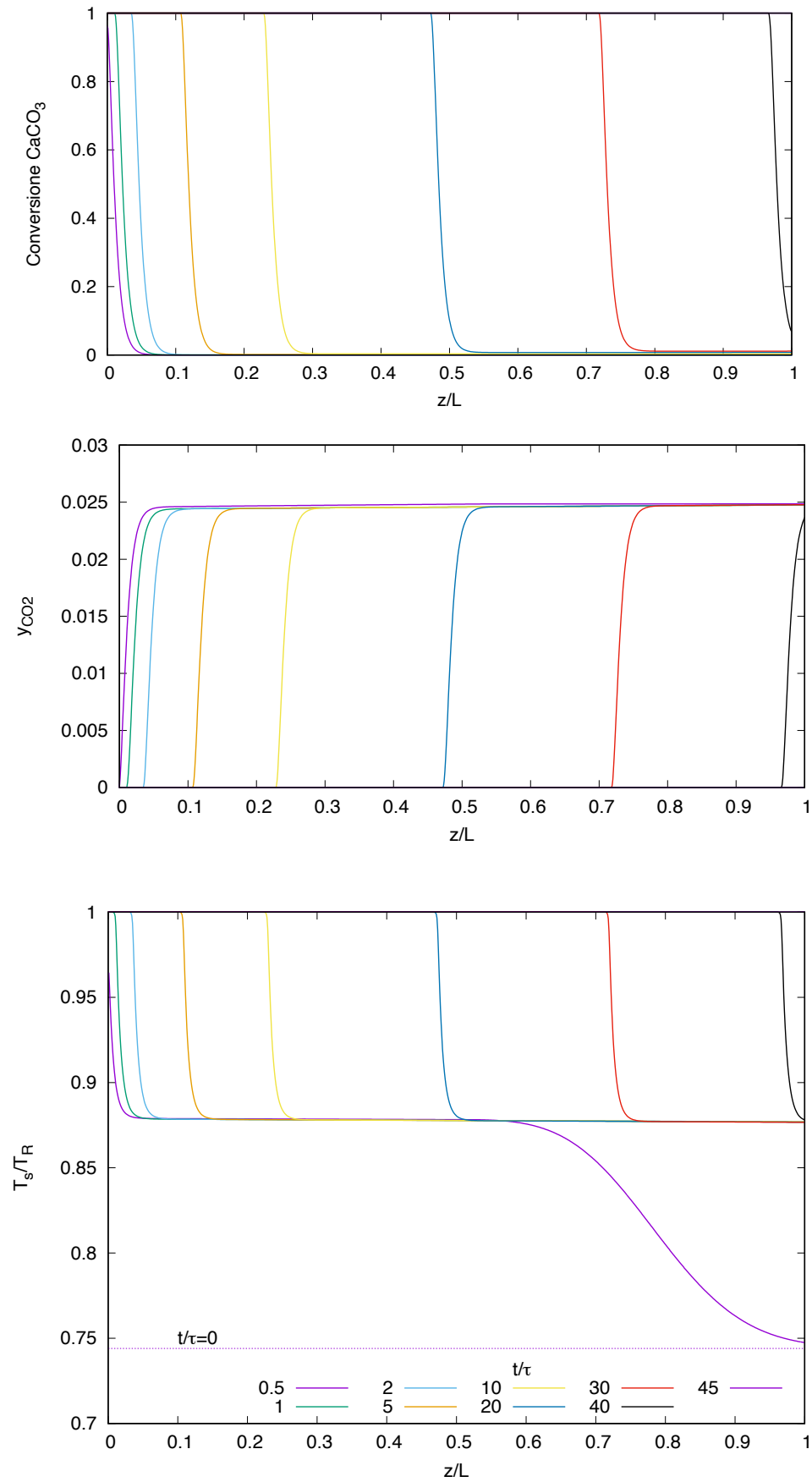


Figura 22 - Simulazione della fase di calcinazione i un reattore di calcinazione full-scale



Figura 23 - Andamento della temperatura e della percentuale di CO2 nel gas uscente

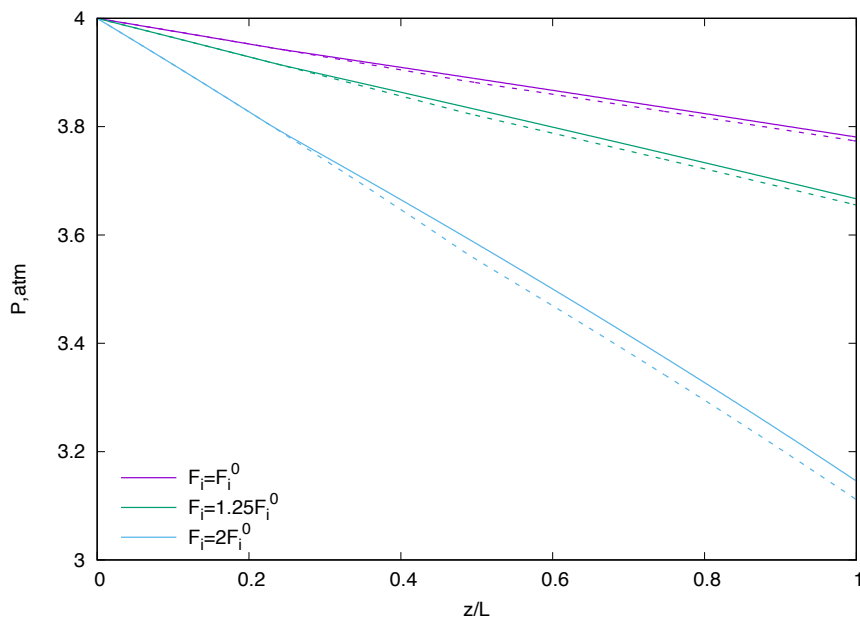


Figura 24 - Perdite di carico per diversi valori della portata di gas alimentata al reattore. Le curve continue sono valutate a $t=10\tau$, le curve tratteggiate a $t=20\tau$.

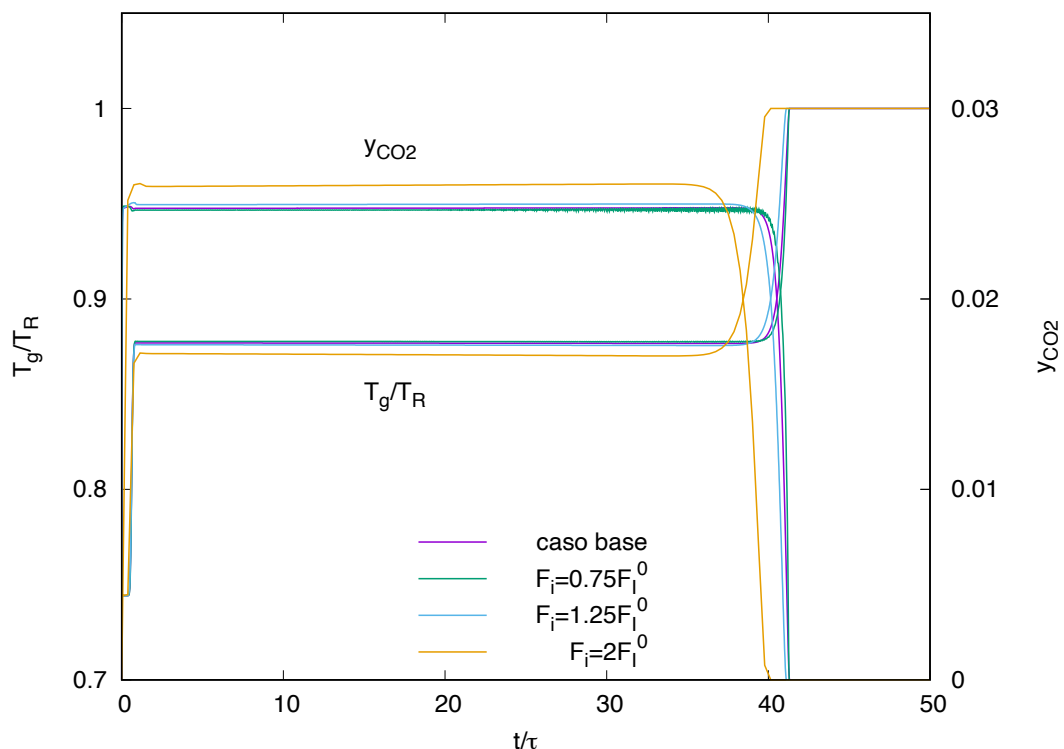


Figura 25 - Confronto degli andamenti della temperatura e percentuale di CO₂ nel gas uscente per diversi valori della portata di alimentazione

Tali variazioni di pressioni si ripercuotono sul comportamento del reattore, come mostrato nella Figura 25. Si evidenzia che per variazioni modeste della portata di gas ($\pm 25\%$), a cui corrispondono variazioni molto limitate delle perdite di carico, gli andamenti di T_g/T_R e di y_{CO_2} sono praticamente sovrapponibili se il tempo viene scalato in funzione del tempo di riempimento τ , come definito nella Tabella 2. Tuttavia, quando la portata di gas raggiunge valori che determinano una significativa variazione della pressione lungo il reattore (nel caso considerato, per $F_I = 2F_I^0$, si osserva una riduzione della temperatura di calcinazione e, parallelamente un aumento della percentuale di CO₂ nel gas uscente. Per comprendere meglio il differente comportamento del reattore quando questo viene alimentato con una portata di gas che determina una variazione significativa di pressione lungo il reattore stesso, è interessante esaminare come variano la temperatura del solido e la conversione lungo il reattore e nel corso della calcinazione. Come mostrato nella Figura 26:

- a valle del fronte di reazione, il solido si porta a una temperatura caratteristica, T_{calc} , che non è rigorosamente costante lungo il reattore, ma tende a decrescere;
- La conversione è molto bassa, ma non nulla, a valle del fronte di reazione; in effetti, a valle del fronte di reazione, la conversione, pur molto bassa, aumenta leggermente lungo l'asse del reattore a causa della progressiva riduzione della pressione che favorisce la calcinazione; la lenta calcinazione a valle del fronte di reazione determina anche un leggero aumento della percentuale di CO₂ lungo il letto (non mostrato)

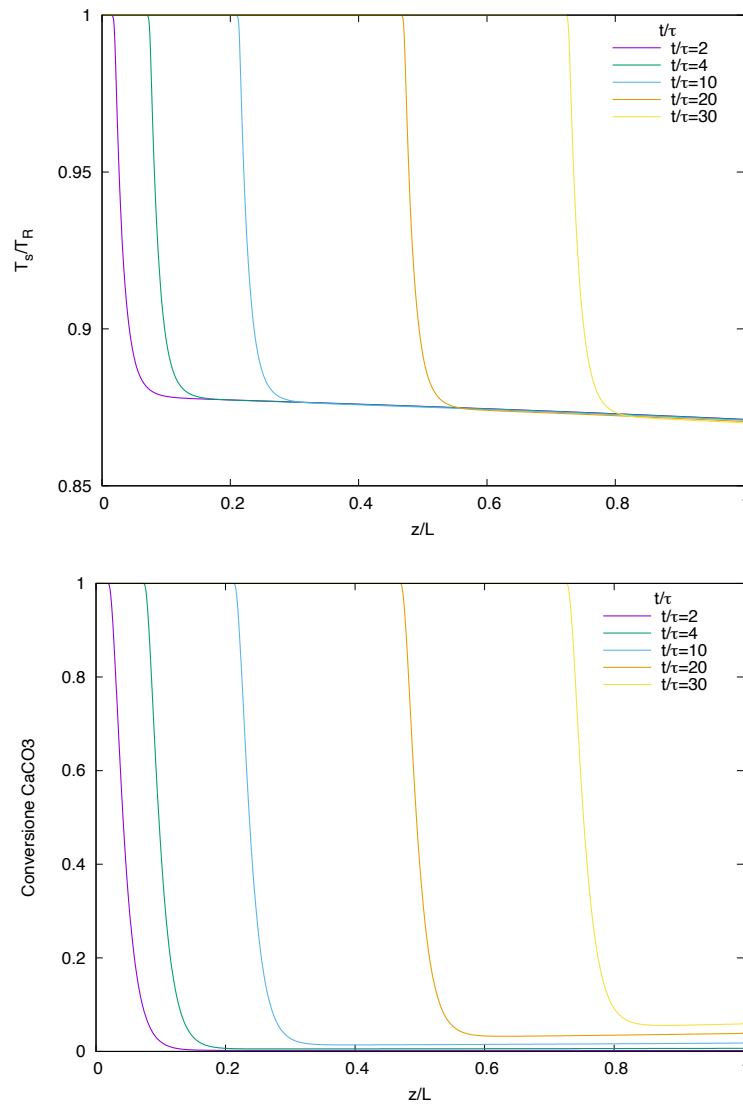


Figura 26 - Andamento della temperatura del solido e della conversione lungo il reattore, a diversi tempi per una portata $F_I = 2F_I^0$

È stato inoltre analizzato il comportamento del sistema al variare della temperatura del gas utilizzato per la calcinazione. In particolare, nella Figura 27, il comportamento ottenuto alimentando il gas a 900°C è stato confrontato con quello ottenuto alimentando il gas a 1000°C evidenziando che, come già osservato per il reattore da laboratorio, l'aumento della temperatura del gas determina un aumento della temperatura di calcinazione e un aumento della percentuale di CO₂ nel gas uscente e una evidente riduzione della durata della fase di calcinazione; conseguentemente la durata complessiva della fase di calcinazione si riduce da circa 6 ore a circa 4 ore.

Nella Tabella 8 sono riassunte le condizioni operative esaminate e i valori ottenuti per i tre parametri più significativi per valutare le performance del sistema di accumulo, i.e. la temperatura di calcinazione, la pressione di CO₂ del gas uscente dal reattore e la durata della fase di calcinazione (nella Tabella 8 è evidenziato anche il tempo necessario per il riscaldamento del letto fino a T_{calc}).

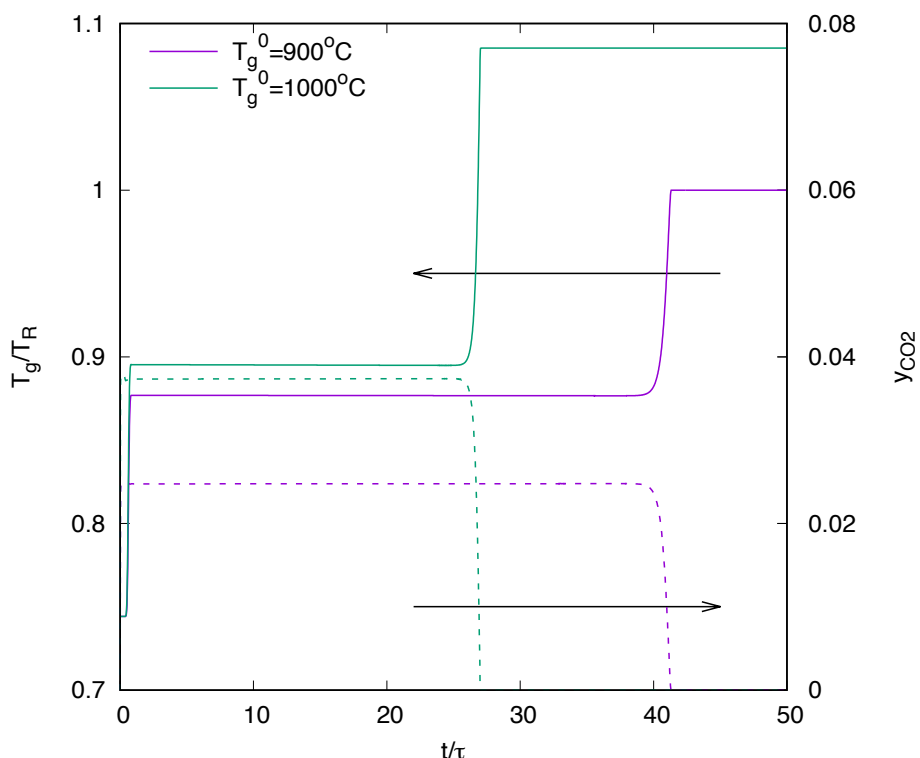


Figura 27 – Effetto della temperatura del gas utilizzato nella fase di calcinazione

Tabella 8 - Simulazione della fase di carica nel reattore full-scale

	F_I moli/s	P_{in} atm	y_{CO2}	T_g °C	T_s^0 °C	T_{calc} °C	t_{calc} min
A	250	4	0	900	600	755	370
A1	187.5	4	0	900	600	755	495
A2	312.5	4	0	900	600	755	295
A3	500	4	0	900	600	749	180
A4	250	4	0	1000	600	776	245

1.6.2 Fase di scarica

Il comportamento del reattore nella fase di scarica è stato simulato utilizzando il modello sviluppato nella precedente annualità [1], integrato con la considerazione della variazione di pressione lungo il reattore; le principali ipotesi che sono alla base del modello e quindi ne limitano la validità sono:

- funzionamento adiabatico
- flusso a pistone del gas nel reattore
- dispersione assiale di materia trascurabile
- dispersione assiale di calore associata alla conduttività termica effettiva del solido

Come “caso base” è stato analizzato il funzionamento del reattore, inizialmente alla temperatura di 600°C e contenente $1.33 \cdot 10^5$ moli di CaO (derivanti dalla completa calcinazione dello stesso numero di moli di CaCO₃), alimentato con una portata di gas costituito per il 90% da aria (con una portata di 179 moli/s,

corrispondente a poco più di 5 kg/s) e per il 10% di CO₂, alla temperatura di 600°C e alla pressione di 3.2 atm. Si nota che la pressione e la percentuale di CO₂ sono indicative di una condizione operativa interessante per un'applicazione dello storage termochimico [14]; la temperatura iniziale del letto è stata scelta considerando che questa è la temperatura più bassa alla quale sono stati acquisiti dati sperimentali sulla cinetica della reazione; evidenze sperimentali indicano questa è la temperatura minima necessaria perché la reazione di carbonatazione abbia luogo con una velocità sufficientemente elevata.

La simulazione indica che anche in questa fase si forma un fronte di reazione che si muove progressivamente attraverso il letto (vedi Figura 28). Poiché il processo di carbonatazione è molto più lento della calcinazione, anche a causa delle importanti limitazioni diffusionali, il fronte di reazione è molto meno ripido di quanto osservato in fase di carica. Si nota che, essendo il reattore adiabatico, dopo un transitorio iniziale, tutta la zona del reattore a valle del fronte di reazione si porta a una temperatura, indicata come temperatura di carbonatazione (T_{carb}), che rimane costante nel tempo, fino a che il fronte di reazione non investe la sezione di uscita. Nel caso considerato, T_{carb} è circa 800°C. Parallelamente, il gas si impoverisce di CO₂, fino a raggiungere una concentrazione costante e pari alla concentrazione di equilibrio della reazione di carbonatazione alla temperatura di carbonatazione (circa 6.5% di CO₂)

Nella Figura 29, è riportato l'andamento della temperatura e della percentuale di CO₂ nel gas uscente dal reattore in funzione del tempo; nella stessa figura è riportato anche l'andamento della conversione media nel reattore. Si osserva che, dopo un brevissimo transitorio iniziale associato al riscaldamento del letto, il gas esce alla temperatura di carbonatazione fino a che non si è convertito circa 80% del CaO. Nella fase finale del processo, la carbonatazione procede molto lentamente, la temperatura di uscita del gas si abbassa progressivamente, rendendo via via meno interessante il recupero dell'energia dal reattore. Nella figura è indicato orientativamente un limite del 90% come valore della conversione oltre il quale la velocità di carbonatazione e la temperatura del gas si riducono notevolmente.

Come evidenziato nella Figura 30, al variare della portata di gas mantenendo costante la percentuale di CO₂, il comportamento del reattore rimane sostanzialmente invariato se il tempo viene scalato con il tempo caratteristico τ definito come rapporto¹ tra le moli di CaO presenti nel reattore e la portata molare di CO₂ alimentato.

Per contro, se aumenta la percentuale di CO₂ nella corrente di alimentazione, si osserva un incremento della temperatura di carbonatazione, il che può essere vantaggioso per l'efficienza del processo di storage, visto che in questo caso il calore viene rilasciato a temperatura più elevata; l'aumento della temperatura di carbonatazione è associata a un aumento della percentuale di CO₂ nel gas uscente. Ne deriva che se il tempo viene scalato con il tempo adimensionale come definito sopra, la carbonatazione sembra procedere più lentamente, anche se in assoluto il tempo necessario per la carbonatazione si riduce significativamente (vedi Figura 31)

¹ Si nota che la definizione del tempo caratteristico è differente per la fase di carbonatazione e di calcinazione. Anche in fase di carbonatazione, però, il tempo caratteristico τ ha il significato di tempo di completamento del processo in condizioni ideali (se il gas uscente fosse completamente privo di CO₂)

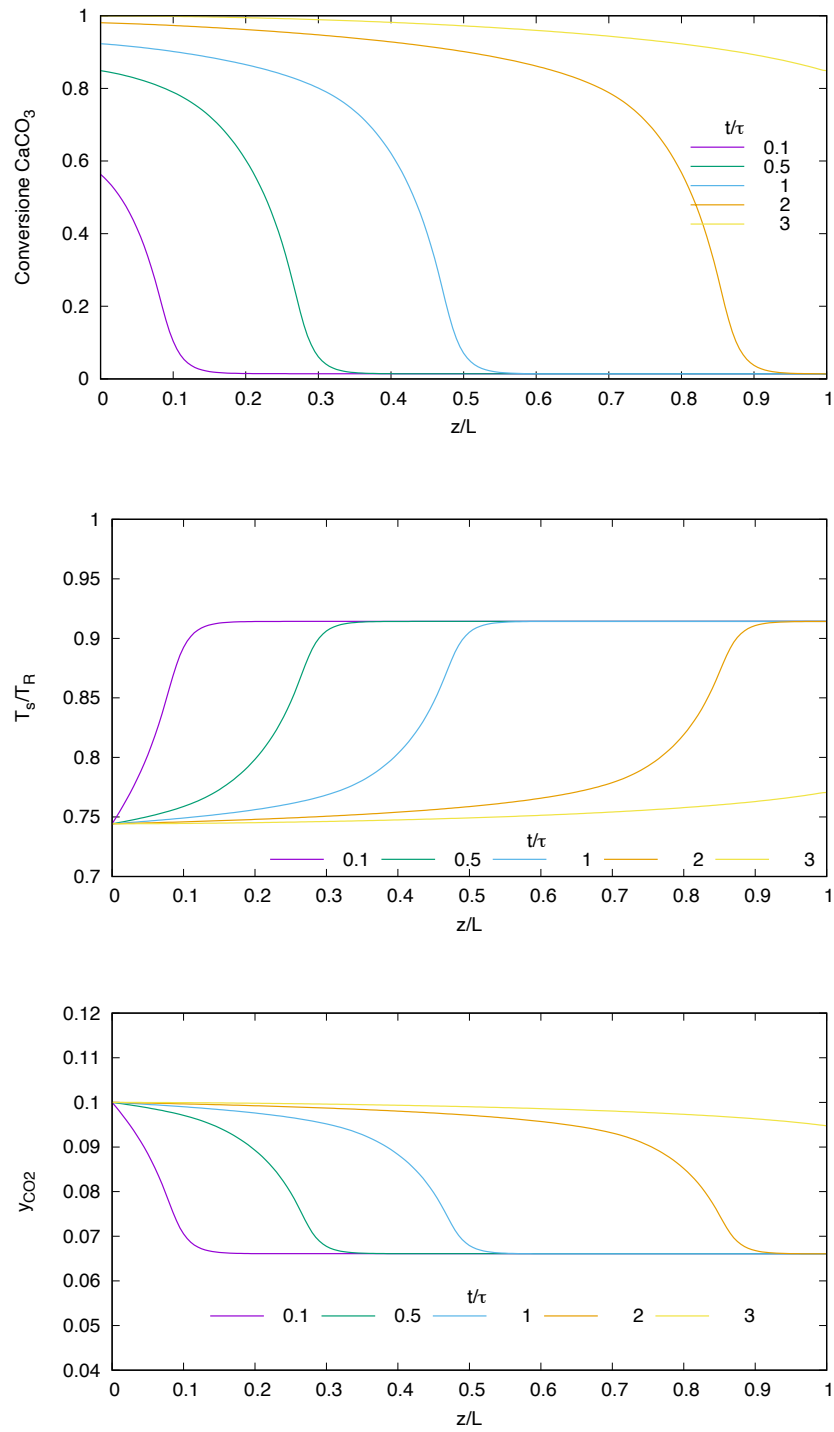


Figura 28 - Andamento della conversione, della temperatura e della frazione molare di CO_2 nella fase di scarica

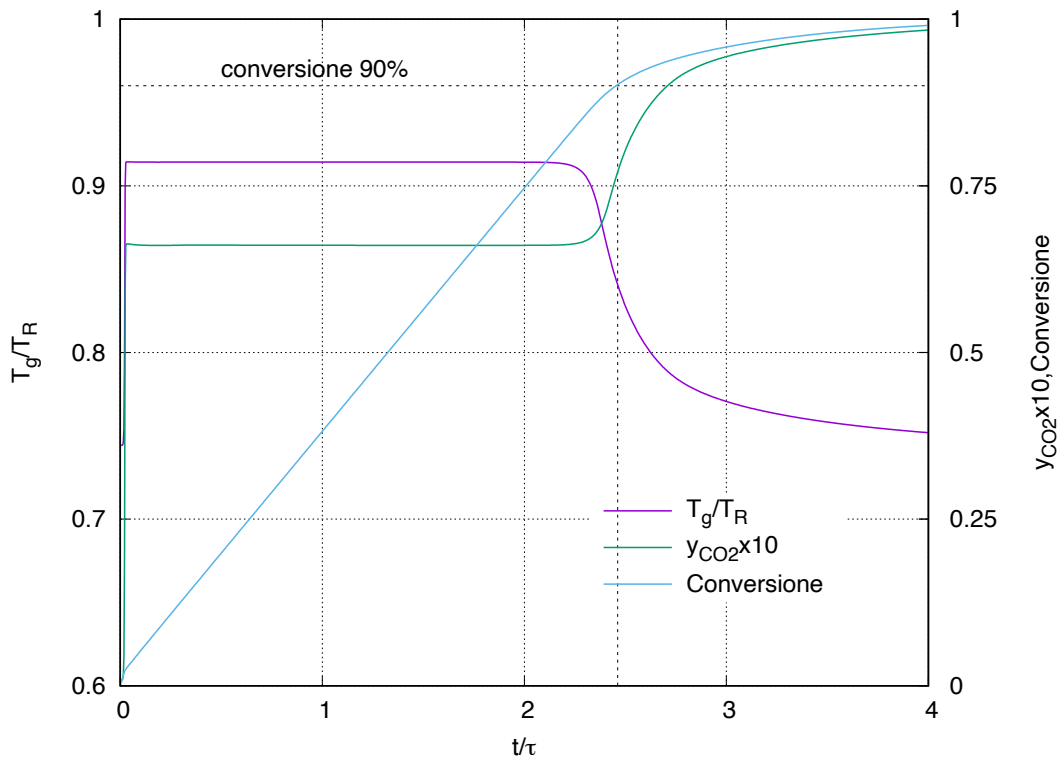


Figura 29 – Andamento nel tempo della temperatura e la percentuale di CO₂ nel gas uscente e della conversione media nel reattore di carbonatazione.

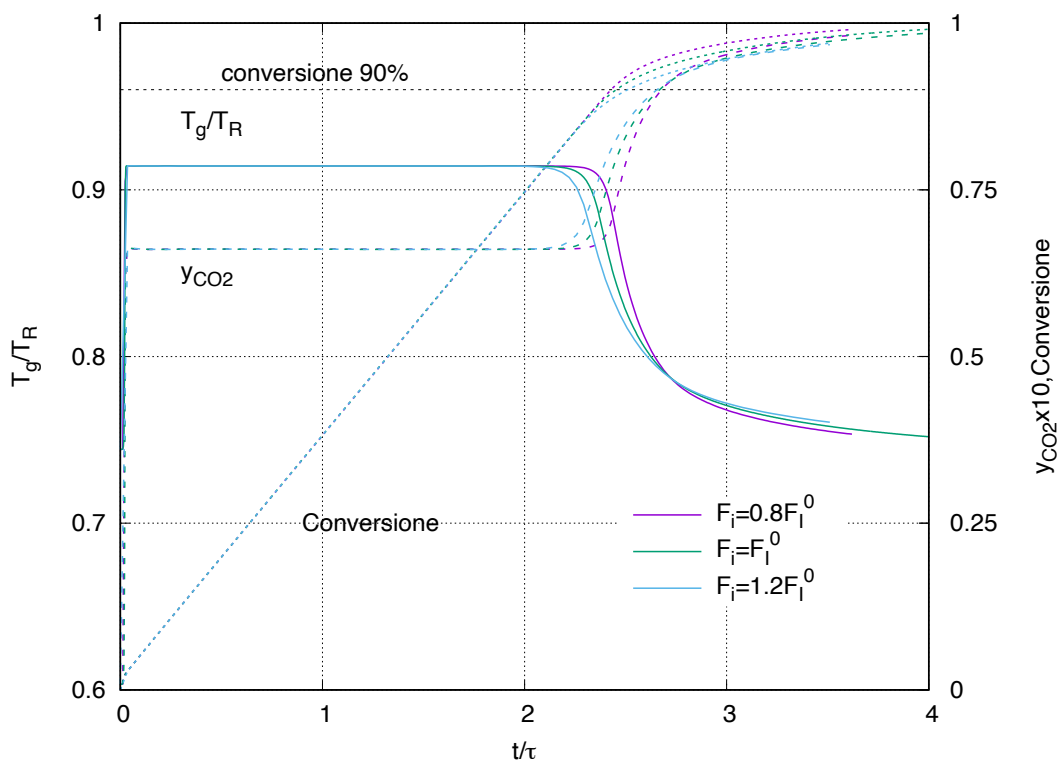


Figura 30 - Influenza della portata di gas sul comportamento del reattore nella fase di scarica

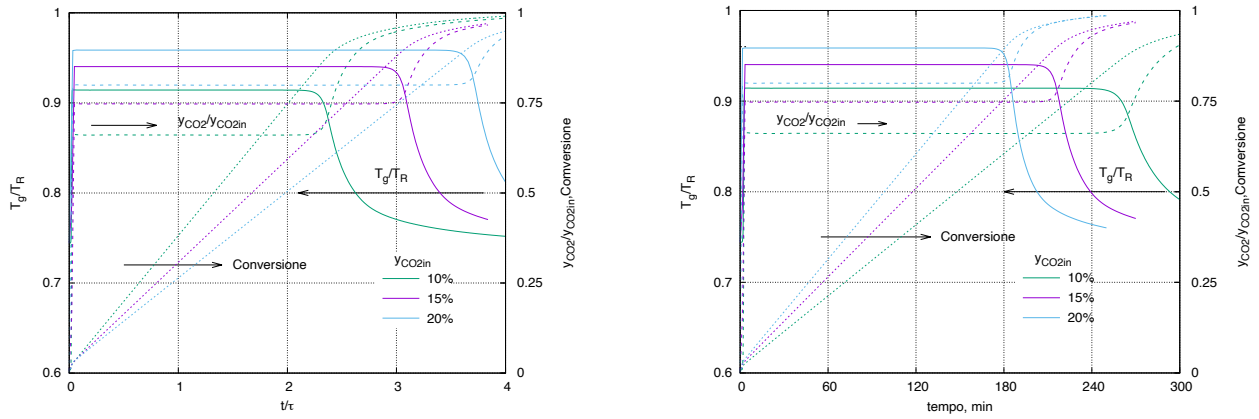


Figura 31 Effetto della percentuale di CO₂ nel gas alimentato sul comportamento del reattore nella fase di scarica

L’analisi è stata estesa, quindi, ad altre due condizioni tipiche del funzionamento di un’unità di storage in fase di scarica: in particolare, si considera una condizione a pressione e percentuali di CO₂ inferiori (2.8 atm e 7% di CO₂) e una condizione a pressione e percentuali di CO₂ più elevate (4 atm e 12.5% di CO₂). Come illustrato nella Figura 32 , aumentando la pressione e la percentuale di CO₂, si osserva un aumento della temperatura di carbonatazione e, conseguentemente, una riduzione del contenuto di CO₂ nel gas uscente; la conseguenza globale più evidente è la riduzione della durata della fase di carbonatazione.

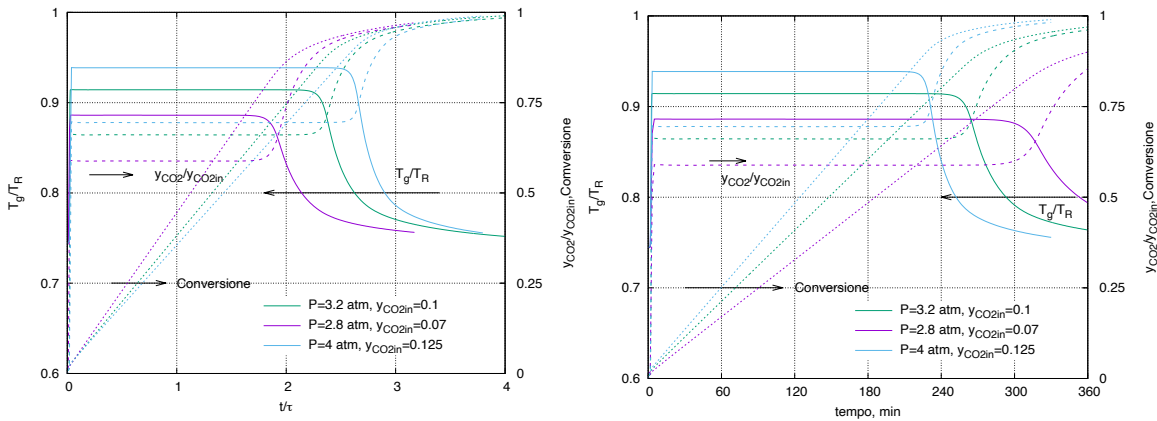


Figura 32 - Confronto del funzionamento del reattore in fase di carbonatazione in tre diverse condizioni operative.

Nella Tabella 9 sono riassunte le condizioni operative esaminate e i valori ottenuti per i tre parametri più significativi per valutare le performance del sistema di accumulo, i.e. la temperatura di carbonatazione, la pressione di CO₂ del gas uscente dal reattore e la durata della fase di carbonatazione (suddivisa nel tempo necessario per il riscaldamento del letto fino a T_{carb} , il tempo in cui la carbonatazione avviene a temperatura costante e infine il tempo necessario per raggiungere una conversione del 90%).

Tabella 9 - Simulazione della fase di scarica nel reattore full-scale

	F_I moli/s	y_{CO_2} %	P atm	T_{carb} °C	t_{carb} min	$t_{90\%}$ min
B	179	10	3.2	800	230	280
B1	143	10	3.2	800	300	340
B2	214	10	3.2	800	180	240
B3	179	15	3.2	830	195	215
B4	179	20	3.2	852	165	183
B5	179	7	2.8	766	270	360
B6	179	12.5	4	830	200	230

1.7 Analisi tecnico-economica

1.7.1 Indicatori di performance dell'unità di accumulo

Un confronto tecnico per valutare le potenzialità del sistema di accumulo di energia considerato in questo report con altri sistemi di accumulo termochimico o, più in generale, con altri sistemi di accumulo dell'energia termica (sistemi a cambiamento di fase o sistemi a calore sensibile) può essere basato sulla valutazione di diversi fattori, sia qualitativi che quantitativi.

Tra gli indicatori qualitativi, particolare rilievo hanno l'assenza di tossicità del materiale utilizzato, la compatibilità ambientale e il costo ridotto; rispetto a questi indicatori il sistema basato sulla coppia reattiva CaO/CaCO₃ ha una valutazione indubbiamente positiva. Parallelamente le temperature di decomposizione indicano che il sistema è idoneo per l'integrazione negli impianti solare a torre centrale. È noto, per contro, che il sistema CaO/CaCO₃ presenta problemi di ciclabilità, problemi però che dovrebbero essere superati o ridotti nel sistema CaO/CaCO₃ su mayenite considerato in questo lavoro [15].

Per un'analisi e un confronto quantitativo delle performance di sistemi di accumulo, diversi parametri tecnici sono stati definiti dall' IEA-ES [16] e alcuni di questi indicatori sono stati ripresi in letteratura per la valutazione delle performance di sistemi di accumulo termico in diversi contesti applicativi ([17]–[19]). Tra questi, la capacità di storage (definita come la quantità totale di energia assorbita durante la carica), la capacità di storage per unità di volume, l'efficienza (definita come rapporto tra il calore rilasciato durante la scarica e l'energia assorbita durante la carica); rilevanti sono anche la durata della fase di carica e di scarica, il tempo di risposta (inteso come intervallo di tempo richiesto tra il momento in cui viene richiesta energia al sistema di accumulo e il momento in cui si raggiunge la potenza nominale di scarica), la possibilità di lavorare in condizioni di carico parziale.

In questo report, con riferimento al solo modulo di accumulo termochimico, si valutano i seguenti indicatori di performance:

- IP1: Il rapporto tra l'energia accumulata come calore di reazione (e quindi conservabile teoricamente per un tempo indefinito) e l'energia fornita nella fase di carica (calcolata come entalpia della corrente di gas entrante rispetto a un riferimento a temperatura ambiente);
- IP2: percentuale dell'energia trasferita dal fluido al materiale di storage termochimico accumulata come calore di reazione (e quindi conservabile teoricamente per un tempo indefinito);

- IP3: rapporto tra l'energia del fluido ottenuto nella fase di scarica (calcolata come entalpia della corrente di gas uscente rispetto a un riferimento a temperatura ambiente) e l'energia chimica accumulata;
- IP4: rapporto tra l'energia netta ottenuta nella fase di scarica (valutata in base alla differenza di entalpia tra il gas uscente e il gas alimentato) e l'energia accumulata come calore di reazione;
- IP5: energia trasferita al fluido nella fase di scarica per unità di volume.

Gli indicatori sono valutati utilizzando il modello di simulazione sviluppato; nella Tabella 10 sono riportate le relazioni per il calcolo degli indicatori di performance, mentre si rimanda all'Appendice A per la derivazione degli indicatori IP2 e IP4.

Si nota che gli indicatori IP1 e IP3 non hanno il significato fisico di efficienze del sistema: per IP1, va evidenziato che nella fase di carica il gas uscente dall'unità di accumulo ha un contenuto energetico elevato, che è opportuno sfruttare; per IP3, si nota che nella fase di scarica è comunque necessario alimentare una corrente gassosa a temperatura elevata, con un contenuto energetico rilevante.

Nella Tabella 11 sono riportati i valori dei diversi indicatori ottenuti sulla base dei risultati del modello di simulazione del funzionamento dell'unità di accumulo full-scale descritto precedentemente; le dimensioni dell'unità sono quelle riportate nella Tabella 6; per la fase di carica si considerano le modalità di funzionamento descritte come caso A nella Tabella 8, mentre nella fase di scarica si considerano le condizioni operative descritte come caso B nella Tabella 9. Sia per la fase di calcinazione che per la fase di carbonatazione si è considerata una temperatura iniziale del materiale solido di 600°C. Poiché si è visto che non è opportuno spingere troppo la carbonatazione, che richiederebbe tempi molto lunghi, con l'ottenimento nell'ultima fase di un gas a temperatura più bassa, si è considerato che la carbonatazione sia spinta fino all'90% e, di conseguenza, nella fase di calcinazione, il solido presente nel reattore contenga inizialmente il 10% di CaO non carbonatato; per contro, considerata la cinetica di calcinazione, si è assunto che la fase di calcinazione fosse spinta fino alla completa conversione.

Tabella 10 - Definizione degli indicatori di performance

IP1	Fase di carica	$\frac{m_{CaCO_3}^0 X(\Delta H_r)}{\int_0^t F_{in} c_{p,in}(T_{in} - T_a) dt'}$
IP2	Fase di carica	$\frac{m_{CaCO_3}^0 X(\Delta H_r)}{\int_0^t F_{out} c_{p,out}(T_{in} - T_{out}) dt'}$
IP3	Fase di scarica	$\frac{\int_0^t F_{out} c_{p,out}(T_{out} - T_a) dt'}{m_{CaO}^0 X(-\Delta H_r)}$
IP4	Fase di scarica	$\frac{\int_0^t F_{out} c_{p,out}(T_{out} - T_{in}) dt'}{m_{CaO}^0 X(-\Delta H_r)}$
IP5	Fase di scarica	$\frac{\int_0^t F_{out} c_{p,out}(T_{out} - T_{in}) dt'}{V}$

I pedici *in* e *out* si riferiscono rispettivamente alla corrente di gas alimentata al e uscente dal reattore di storage; *V* è il volume del letto di materiale di storage. In condizioni di funzionamento ciclico si deve avere $m_{CaCO_3}^0 X_{CaCO_3}$ nella fase di carica uguale a $m_{CaO}^0 X_{CaO}$

Si nota che il valore basso dell'IP1 è, come già detto, determinato dal fatto che il gas esce dalla fase di calcinazione a una temperatura molto elevata (nel caso considerato 755°C): in queste condizioni è evidente

che se non si utilizzasse l'energia di questa corrente gassosa, si avrebbe un'efficienza del sistema estremamente bassa. Parallelamente, il valore elevato di IP3 deve essere interpretato considerando che la fase di carbonatazione richiede l'alimentazione di una corrente gassosa a temperatura abbastanza elevata (nella simulazione 600°C).

D'altra parte, è da notare che i valori ottenuti di IP2 e IP4 sono indicativi del rapporto tra l'energia accumulata come energia chimica e l'energia fornita o rilasciata dal sistema e tengono conto dell'energia trasformata in calore sensibile del materiale utilizzato per lo storage. Tali valori sono influenzati dalla temperatura iniziale del solido, che in sostanza dipende dal tempo intercorso tra le due fasi di carica e scarica; inoltre, va sottolineato che, mentre il modello di simulazione utilizzato considera solo il letto di CaO/CaCO₃ su mayenite, nella realtà è necessario considerare che anche il materiale che costituisce le pareti del contenitore partecipa allo scambio termico e accumula/rilascia calore sensibile. La progettazione meccanica dell'unità di accumulo e il dimensionamento della coibentazione, presupposti per l'implementazione di un modello di simulazione che includa anche il comportamento termico del contenitore del sistema reattivo, esula dallo scopo di questo lavoro; tuttavia, sulla base di una progettazione di larga massima, effettuata per una valutazione dei costi capitale e riportata nel 1.7.2, si evince che la capacità termica del contenitore (realizzato in materiale ceramico e acciaio) hanno una capacità termica dello stesso ordine di grandezza del materiale reattivo. Sulla base di questa considerazione, si può ipotizzare che gli indicatori di performance IP2 e IP4 si riducano, rispettivamente, a valori dell'ordine di 0.9 e 0.93. Complessivamente, considerando un ciclo completo di carica/scarica nelle condizioni considerate si ha un'efficienza globale (rapporto tra l'energia netta ottenuta in fase di scarica e l'energia trasferita dal fluido al materiale di storage termochimico in fase di carica) di circa l'89%, che si riduce a valori dell'ordine di grandezza dell'82% in base alla stima della capacità termica del contenitore.

Infine, si nota che il valore dell'indicatore IP5 (densità di energia accumulata) è valutato sulla base dell'effettiva energia che il sistema può restituire nella fase di scarica (nel caso in esame con una conversione del 90%) e del volume del letto di materiale solido (che nel caso considerato contiene una frazione significativa di mayenite non reattiva).

Tabella 11 - Parametri per la valutazione delle performance dell'unità di accumulo

		Fase di carica	Fase di scarica
IP1		0.167	
IP2		0.93	
IP3			3.80
IP4			0.96
IP5	GJ/m ³		1.63
Temperatura	°C	755	800
Durata	min	300	280

1.7.2 Stima dei costi

Nel seguito si riporta una valutazione di larga massima dei costi relativi all'installazione dell'unità di accumulo termochimico

Come riferimento si è presa in esame l'unità dimensionata precedentemente (vedi Tabella 6) per funzionare in fase di carica con un'alimentazione a 900°C e alla pressione di 4 atm. Le elevate temperature (900-1000°C) raggiunte durante questa fase, impongono l'utilizzo di materiali da costruzione particolari, che incidono

significativamente sul costo d'acquisto dell'apparecchiatura. Al fine di limitare l'utilizzo di materiali speciali, e basandosi anche su diversi lavori presenti in letteratura ([20]–[22]), si è ipotizzato che l'unità di accumulo sia costituita due strati: uno interno di materiale resistente alle alte temperature, selezionato considerando una temperatura massima di esercizio di 1000°C, e uno esterno in acciaio legato. Per quanto riguarda lo strato interno si ipotizza di poter adottare un materiale ceramico. Ai fini del calcolo del costo di materiale da costruzione, si è considerato uno strato interno di 5 cm in allumina e uno esterno di 7 mm in acciaio legato. Si sottolinea, inoltre, che per questioni di sicurezza e per evitare perdite di energia nel periodo che intercorre tra la carica e la scarica, è necessario prevedere un terzo strato di materiale isolante date le elevate temperature operative raggiunte. In questa sede, tuttavia, si è trascurato il costo della coibentazione in quanto si è ritenuto che non abbia un peso rilevante nella stima del costo d'acquisto complessivo dell'apparecchiatura.

Per stimare il costo di capitale si è adottata la tecnica di valutazione dei costi per modulo, frequentemente utilizzata nella valutazione dei costi relativi ad impianti chimici di nuova costruzione. Con le correlazioni riportate in [23] è stato calcolato il costo d'acquisto dell'apparecchiatura considerando il funzionamento alla pressione di 1 bar e la costruzione realizzata in acciaio al carbonio, e dei fattori moltiplicativi che tengono conto delle deviazioni da queste condizioni di riferimento (in particolare, si è considerato allumina per lo strato interno e un generico acciaio legato per quello esterno). Si è quindi ottenuto il costo d'acquisto dell'unità di accumulo riportato nella Tabella 12. A questa voce di costo, si deve aggiungere il costo del materiale utilizzato per l'accumulo termochimico. A questo scopo una stima di massima è stata ottenuta considerando che il materiale (costituito da CaO e mayenite rispettivamente al 75 e al 25% in peso) abbia un costo di 105 €/ton. Successivamente, è stato stimato un *bare module cost* (C_{BM}) che comprende i costi diretti (costo d'acquisto dell'apparecchiatura e costo di materiale e manodopera per l'installazione) e indiretti (trasporti, assicurazioni, tasse e costi generali di costruzione). È evidente che il risultato ottenuto con questa procedura sia solo una stima preliminare del reale costo d'investimento dell'unità di accumulo. Il livello di accuratezza è infatti compreso nell'intervallo +30%, -20%. Come si vede chiaramente, il materiale reattivo non ha un'incidenza significativa sul costo capitale.

Nella Tabella 12 inoltre, è riportato il costo d'investimento dell'unità di accumulo riferito all'energia che è possibile recuperare durante la fase di scarica. In particolare, per il calcolo si è considerato il costo bare module totale e il valore di energia termica ottenuta considerando di spingere la carbonatazione fino al 90% e un valore di IP4 pari a 0.93 per tener conto della capacità termica del serbatoio. In questo modo si ottiene un costo di investimento di 31 €/kWh_{term}. Per confronto, si nota che in letteratura viene riportato un costo medio d'investimento di 35-40 €/kWh_{term} ([20], [21], [24]), con riferimento principalmente a sistemi di accumulo a calore sensibile, che lavorano a temperature notevolmente inferiori (al massimo 500-550°C) si sottolinea che il sistema termochimico considerato che restituisce in fase di scarica calore a 800°C.

Infine, per la stima dei costi di esercizio, si è considerato il 20% del costo di capitale, come riportato in Tabella 12. La cifra ottenuta comprende i costi fissi (manutenzione, spese generali, etc.) e il costo relativo alla sostituzione del materiale reattivo; in mancanza di informazioni più precise sulla ciclabilità del materiale, si è ipotizzato di dover sostituire il materiale due volte l'anno, corrispondentemente a una vita utile di quasi 200 cicli. Non è stata inclusa esplicitamente una voce di costo del personale perché difficilmente valutabile per quest'apparecchiatura. Si nota che in questa voce non vengono inclusi i costi per il riscaldamento dell'alimentazione perché l'energia prodotta è valutata come differenza tra l'energia del gas uscente e entrante. In ultima analisi, sulla base di queste valutazioni, considerando un ciclo di carica/scarica al giorno e un funzionamento dell'unità di accumulo per 330 giorni l'anno, è stato valutato il costo per la produzione di energia termica (Tabella 13).

Tabella 12 - Analisi dei costi di capitale e dei costi di esercizio dell'unità di accumulo termochimico basato sulla reazione di calcinazione-carbonatazione

Costo capitale	
Costo d'acquisto del serbatoio (k€)	54
Costo del materiale (CaO + mayenite) (k€)	1
Totale costi d'acquisto (k€)	55
Totale costo di capitale bare module (k€)	185
Totale costo di capitale bare module (€/kWh_{term})	31
Costi d'esercizio (k€/anno)	
Sostituzione del materiale (k€/anno)	2
Costi fissi (k€/anno)	37
Totale costi d'esercizio (k€/anno)	39

Tabella 13 - Costo della produzione di energia termica durante la fase di scaricare dell'unità di accumulo termochimico basato sulla reazione di calcinazione-carbonatazione.

Costi di esercizio (k€/anno)	39
ammortamento ^a (k€/anno)	19
interessi ^b (k€/anno)	7
Costi totali (k€/anno)	65
Energia accumulata (MWh _{term} /anno)	1815
Costo energia accumulata (c€/kWh_{term})	3.6

1.7.3 Schema di integrazione del sistema di accumulo con l'impianto CSP e il power block

In generale, è possibile inserire unità di accumulo termochimico come quella considerata – basata sul sistema CaO/CaCO₃ e quindi operante in un range di temperatura elevato - in diversi schemi di processo. L'approccio più semplice è indubbiamente quello di inserire l'unità di accumulo in un processo industriale con alti consumi di energia termica a temperatura elevata, in modo da ottimizzare la gestione dell'energia e ridurre il consumo di fonti energetiche esterne. D'altra parte, come discusso in [14], è possibile integrare l'unità di accumulo termochimico il sistema impianto solare a concentrazione - power block, per far fronte alla variabilità della fonte solare e al conseguente disallineamento tra produzione e richiesta di energia.

In questa sede, si propone una prima valutazione di un sistema di accumulo inserito in un impianto solare a torre centrale con uno schema a loop aperto, con l'unità di storage in serie rispetto al power block, come sinteticamente mostrato nella Figura 33. Si sottolinea che, anche con il loop aperto e l'emissione di CO₂ in fase di carica, il processo di storage dell'energia è neutro rispetto al bilancio della CO₂ in quanto la CO₂ rilasciata nella fase di carica dell'unità di accumulo è esattamente equivalente alla CO₂ assorbita nella fase di

scarica; in questa fase, l'unità di storage può essere utilmente alimentata con gli effluenti gassosi prodotti in processi di combustione o di ossicombustione.

In particolare, si considerano tre modalità di funzionamento:

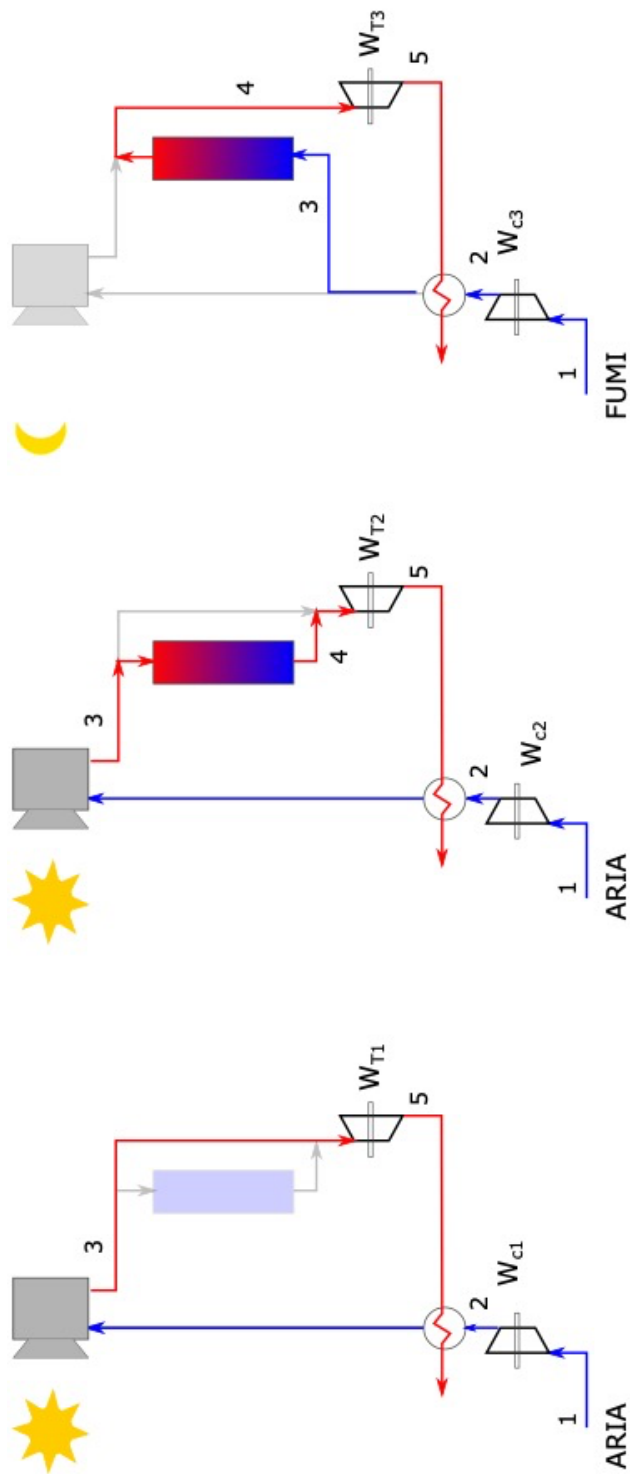
- Funzionamento senza unità di accumulo (schema A): il fluido caldo, proveniente dalla torre solare, è alimentato direttamente al power block che in questo modo produce la massima potenza. Si prevede un recupero termico del calore del fluido uscente dalla turbina del power block, che viene utilizzato per preriscaldare l'alimentazione.
- Funzionamento in fase di carica dell'unità di storage (schema B): il fluido ad alta temperatura, proveniente dalla torre solare, viene inviato prima all'unità di accumulo dove ha luogo la calcinazione. Come illustrato precedentemente, il fluido esce dall'unità di calcinazione alla temperatura T_{calc} e a una pressione leggermente inferiore, per effetto delle perdite di carico nel letto; in ogni caso, però, la temperatura T_{calc} e la pressione del fluido sono ancora elevate e per garantire lo sfruttamento completo dell'entalpia del fluido caldo è conveniente inviare il fluido al power block, che produrrà una potenza inferiore a quella dello schema A. A valle del power block, il fluido è ancora inviato allo scambiatore per il recupero termico con il preriscaldamento dell'alimentazione.
- Funzionamento in fase di scarica dell'unità di storage (schema C): in questa fase, l'effluente gassoso proveniente da un processo di combustione e ricca di CO₂ viene compressa e preriscaldata e inviata all'unità di accumulo, dove ha luogo la reazione di carbonatazione. Per effetto di questa reazione (esotermica), la corrente si riscalda: come discusso nel paragrafo 1.6.2, per la maggior parte del tempo il fluido esce a una temperatura T_{carb} , mentre solo nella fase finale della carbonatazione, che probabilmente non è conveniente sfruttare, la temperatura di uscita è un po' più bassa. In questa fase il fluido uscente dall'unità di accumulo viene inviato al power-block, dove restituisce parte dell'energia immagazzinata nella fase di carica. In questa fase è essenziale che il fluido uscente dal power block sia ancora a temperatura abbastanza elevata da consentire il preriscaldamento dell'alimentazione, necessaria per garantire il corretto funzionamento dell'unità di storage in fase di carbonatazione.

Facendo riferimento a questo schema, si è proceduto a una valutazione dell'effettiva capacità di storage dell'unità di accumulo e quindi della sua efficienza.

Come riferimento si è presa in esame l'unità di accumulo dimensionata precedentemente (vedi Tabella 6) alimentata, inserita in un sistema CSP-power block in cui si assume che una corrente di aria di 7 kg/s, riscaldata fino a 900°C nella torre solare, venga alimentata alla pressione di 4 atm a una turbina per generare energia meccanica. La potenza fornita dalla turbina è valutata considerando un'espansione isoentropica fino alla pressione di 1.1 atm con un rendimento del 75%. Parallelamente, si valuta la potenza richiesta dal compressore considerando una compressione isoentropica fino alla pressione di 4.2 atm con lo stesso rendimento.

Nella Tabella 14 sono riportate le portate, il contenuto di CO₂, la pressione e la temperatura delle diverse correnti, nonché le potenze della turbina e del compressore. Si sottolinea che in questa modalità si ha una produzione netta di 0.79 MW, ottenuta come differenza tra la potenza ottenuta dalla turbina e la potenza richiesta dal compressore. Il gas uscente dalla turbina è a una temperatura di circa 655°C; nello schema considerato si è assunto che tale corrente sia utilizzata per preriscaldare l'alimentazione prima dell'invio alla torre solare, senza analizzare in dettaglio questo recupero termico.

Per il funzionamento nella fase di carica, seguendo lo schema B della Figura 33, si è considerata una unità di accumulo caricata con CaO/mayenite convertito all'85% in CaCO₃, inizialmente alla temperatura di 600 °C. La percentuale di carbonatazione iniziale del materiale è scelta in base alle considerazioni riportate successivamente sulla fase di scarica. L'unità è alimentata con una portata di aria (praticamente priva di CO₂) di 7 kg/s; si suppone che l'unità funzioni nelle condizioni del "caso base" (indicato come caso A nella Tabella 8): anche in questo caso, la corrente di aria è compressa fino a 4.2 atm e riscaldata nella torre solare fino a 900°C. La fase di carica viene condotta fino a completa calcinazione del materiale. Come ricavato dalla simulazione, la temperatura della corrente uscente dall'unità di accumulo è, praticamente per tutta la durata



SCHEMA A): Funzionamento senza accumulo di energia
 SCHEMA B): Funzionamento in fase di carica del TCS
 SCHEMA C): Funzionamento in fase di carica del TCS

Figura 33 - Schema concettuale di integrazione dell'unità di accumulo in serie rispetto al CSP e al power-block

della fase di calcinazione, pari alla temperatura $T_{calc}=750^{\circ}\text{C}$; la pressione si riduce per effetto delle perdite di carico nel letto a circa 3.7 atm.

Nella Tabella 14 sono riportate le portate, il contenuto di CO_2 , la pressione e la temperatura delle diverse correnti, nonché le potenze della turbina e del compressore relative a questa fase. Si osserva che sulla base dei risultati ottenuti precedentemente, la fase di calcinazione in questo caso ha la durata di circa 4.5 ore.

Tabella 14 - Condizioni di funzionamento del sistema CSP-power block (per la numerazione delle correnti vedi Figura 33)

	Correnti									
	Schema A					Schema B				
	1	2	3	5	1	2	3	4	5	
y_{CO_2}	0	0	0	0	0	0	0	0.024	0.024	
T, °C	25	137	900	656	25	220	900	750	547	
P, atm	1	4.2	4	1.1	1	4.2	4	3.7	1.1	
W_{T1} , MW	1.95					1.65				
W_{c1} , MW	1.16					1.16				
Potenza netta, MW	0.79					0.50				
Durata, h						4.5				

Si osserva quindi che l’inserimento dell’unità di accumulo, comporta una riduzione della potenza netta generata di circa 300 kW, pari al 37 % della potenza massima ottenibile dal sistema CSP-power block. Complessivamente, in tutta la durata della fase di carica, si “spendono” circa 4800 MJ o di 1.35 MWh (nel senso di diminuzione dell’energia meccanica prodotta). Si sottolinea, tuttavia, che in questa modalità di funzionamento, il gas uscente dalla turbina è di circa 550 °C, significativamente inferiore alla temperatura di uscita del gas in assenza di sistema di accumulo. Esula dallo scopo di questo lavoro, analizzare sia il recupero termico tra il gas uscente dalla turbina e l’alimentazione che il riscaldamento del fluido nella torre solare; si sottolinea, tuttavia, che una completa valutazione del processo richiede l’analisi anche di questi due step del processo stesso.

Nella fase di scarica, si considera di far lavorare l’unità di accumulo nelle condizioni del caso B6 della Tabella 9, in modo da ottenere in uscita dall’unità di accumulo un fluido a pressione più elevata da far espandere in turbina; in dettaglio, si assume di inviare all’unità di storage 5 kg/s di una corrente gas con un contenuto del 12.5% di CO_2 . Nella simulazione, si considera che questa corrente, inizialmente a temperatura ambiente, sia compressa fino alla pressione di 4.2 atm, preriscaldata recuperando il calore della corrente uscente, alimentata all’unità di accumulo e infine inviata alla turbina, dove si espande fino alla pressione di 1.3 atm. A questa pressione la temperatura del gas uscente dalla turbina ha ancora una temperatura sufficientemente elevata per il preriscaldamento dell’alimentazione. Nella Tabella 15, sono riportate le portate, composizioni e temperatura delle principali correnti, nonché la potenza generata dalla turbina e la potenza assorbita dal compressore. Si nota che si è considerato di limitare la durata della carbonatazione alla fase a temperatura costante T_{carb} , in modo da poter recuperare il calore del gas uscente dalla turbina per il pre-riscaldamento dell’alimentazione. Tenendo conto del consumo di energia per la compressione del gas, si ricava che nella fase di scarica, si ottiene una potenza meccanica netta di 0.2 MW e, in tutta la fase di scarica, si “recupera” un’energia pari a 2400 MJ o 0.66 MWh.

Confrontando tale valore con l'energia non ottenuta nella fase di carica si ricava un rendimento energetico del sistema di accumulo di circa il 50%.

In ultima analisi, considerando il costo capitale dell'unità di accumulo riportato in Tabella 12 e l'energia meccanica ottenibile dalla fase di scarica nello schema qui ipotizzato (Tabella 15), si ricava un costo d'investimento di 49 €/kWh_{mecc.}

Tabella 15 - Condizioni di funzionamento del CPS, TCS e power-block in fase di scarica (per la numerazione delle correnti vedi Figura 23)

Correnti					
	1	2	3	4	5
F_i , kg/s	5	5	5	5	5
y_{CO_2}	0.125	0.125	0.125	0.087	0.087
T, °C	25	133	600	830	642
P, atm	1	4.2	4	3.7	1.3
W_{T1} , MW	1.15				
W_{c1} , MW	0.95				
Potenza netta, MW	0.20				
Durata fase di carica, h	3.3				

2 Conclusioni

Il lavoro effettuato nell'ambito della Linea di Attività 2.19 ha completato lo studio iniziato nella LA 2.11 relativamente a un processo di storage termochimico basato sul sistema reattivo CaO/CaCO₃ supportato su mayenite, messo a punto presso i laboratori TERUB-STSN-SCIC di ENEA.

In particolare, è stato dimostrato che la fase di calcinazione (carica dell'unità di accumulo) può essere descritta con un modello shrinking core, con la cinetica globale del processo controllato dalla cinetica della reazione di decomposizione del CaCO₃; per tale cinetica sono stati determinati, sulla base di prove in TGA, i valori della costante cinetica nell'intervallo di temperatura tra 740 e 900°C.

Sulla base dei risultati dello studio cinetico è stato messo a punto un modello di simulazione di un reattore a letto fisso di piccole dimensioni (unità di laboratorio) funzionante in condizioni adiabatiche, modello che integra il modello per la fase di carbonatazione sviluppato nell'ambito della LA 2.11. La simulazione indica che la calcinazione procede con la formazione di un fronte di reazione che avanza lungo il reattore; dopo un breve transitorio iniziale, tutto il letto a valle del fronte di reazione si porta a una temperatura caratteristica (T_{calc}) che dipende dalla pressione operativa e da temperatura e percentuale di CO₂ nel gas utilizzato per la calcinazione; tale temperatura (che coincide con la temperatura del gas uscente) si mantiene praticamente

costante per tutta la durata della fase di calcinazione. Un risultato analogo si ottiene anche in fase di scarica: dopo un brevissimo transitorio iniziale associato al riscaldamento del letto, il gas esce a una temperatura caratteristica (T_{carb}) che si mantiene costante fino a che non si è convertito circa 80% del CaO. Nella fase finale del processo, la carbonatazione procede più lentamente, la temperatura di uscita del gas si abbassa progressivamente, rendendo via via meno interessante il recupero dell'energia dal reattore.

I modelli sviluppati, opportunamente adattati per simulare il funzionamento di un reattore di laboratorio in condizioni di temperatura controllata, si sono dimostrati adeguati per descrivere il funzionamento del sistema di accumulo, come evidenziato dal buon accordo dei risultati della modellizzazione con i risultati di prove di calcinazione condotte da ENEA in un reattore a letto fisso operante a temperatura controllata, relativamente sia all'andamento della CO_2 assorbita in funzione del tempo che all'andamento della temperatura in tre posizioni all'interno del letto di materiale solido.

I modelli sono stati quindi utilizzati per la progettazione di massima di un'unità di accumulo in piena scala, la valutazione di indicatori di performance e una stima dei costi.

I risultati ottenuti, per altro senza procedere a un'ottimizzazione delle condizioni operative, hanno indicato che con un'unità di accumulo termochimico che utilizza la coppia reattiva CaO/CaCO₃ su mayenite si possono ottenere performance molto interessanti. In particolare, si sottolinea:

- L'elevata efficienza (tra l'80 e il 90%), intesa come rapporto tra l'energia trasferita al fluido e quindi restituita nella fase di scarica e l'energia fornita dal fluido nella fase di carica;
- L'elevata densità effettiva di energia che risulta pari a circa 1.6 GJ/m³; si sottolinea che anche in questo caso si è valutata la densità di energia operativa, come energia effettivamente fornita nella fase di scarica (condotta fino alla conversione del 90% del materiale reattivo, in condizioni in cui la reazione è ancora sufficientemente veloce) per unità di volume di letto di materiale reattivo;
- La possibilità di lavorare in un range di temperature elevate (nelle condizioni testate, in fase di carica si considera di alimentare un gas a 900°C; in fase di scarica si alimenta un gas a 600°C, ma si ottiene energia a 800°C);
- Un costo complessivo dell'unità di accumulo - valutato includendo sia i costi diretti (costo d'acquisto dell'apparecchiatura e costo di materiale e manodopera per l'installazione) che i costi indiretti (trasporti, assicurazioni, tasse e costi generali di costruzione) – dell'ordine di 31 €/kWh_{term}; questo costo è competitivo rispetto ai costi (35-40 €/kWh_{term}) di altri sistemi di accumulo a calore sensibile, che lavorano a temperature notevolmente inferiori (al massimo 500-550°C).

Un sistema di accumulo di questo tipo appare quindi molto interessante e potenzialmente utilizzabile in diversi contesti industriali. Visto il range di temperature operative, si è voluto testare la possibilità di inserimento dell'unità di accumulo in un sistema impianto CSP a torre centrale – power block, per modulare la produzione di energia meccanica nel corso della giornata e quindi migliorare la possibilità di sfruttamento dell'energia solare. Senza procedere, anche in questo caso, a un'ottimizzazione delle condizioni operative, sulla base delle simulazioni condotte in condizioni operative plausibili per un sistema di questo tipo, si è verificato che è possibile lavorare con un rendimento (inteso come rapporto tra l'energia meccanica ottenuta dall'espansione in turbina nella fase di scarica e la riduzione dell'energia meccanica ottenuta dalla sistema in seguito all'inserimento dell'unità di accumulo nella fase di carica) di circa il 50% e un costo del sistema di accumulo di circa 49 €/kWh_{mecc}.

3 Riferimenti bibliografici

- [1] M. C. Annesini, M. A. Murmura, S. lo Conte, and S. Cerbelli, “Sviluppo e validazione di modelli cinetici descrittivi dei sistemi termochimici selezionati e di un modello teorico descrittivo delle prestazioni dell’unità di accumulo termochimico in diverse configurazioni geometriche e condizioni operative,” 2021.
- [2] A. Scaltsoyiannes, A. Antzaras, G. Koilaridis, and A. Lemonidou, “Towards a generalized carbonation kinetic model for CaO-based materials using a modified random pore model,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 407, p. 127207, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127207.
- [3] R. H. Borgwardt, “Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles,” *AIChE Journal*, vol. 31, no. 1, pp. 103–111, Jan. 1985, doi: 10.1002/AIC.690310112.
- [4] S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, “A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control,” *AIChE Journal*, vol. 26, no. 3, pp. 379–386, May 1980, doi: 10.1002/AIC.690260308.
- [5] A. Scaltsoyiannes and A. Lemonidou, “CaCO₃ decomposition for calcium-looping applications: Kinetic modeling in a fixed-bed reactor,” *Chemical Engineering Science: X*, vol. 8, p. 100071, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.CESX.2020.100071.
- [6] J. Szekely and J. W. Evans, “A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary,” *Chemical Engineering Science*, vol. 25, no. 6, pp. 1091–1107, 1970, doi: 10.1016/0009-2509(70)85053-9.
- [7] A. Escardino, J. Garcia-Ten, and C. Feliu, “Kinetic study of calcite particle (powder) thermal decomposition: Part I,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 28, no. 16, pp. 3011–3020, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.017.
- [8] A. Escardino, J. García-Ten, C. Feliu, A. Saburit, and V. Cantavella, “Kinetic study of the thermal decomposition process of calcite particles in air and CO₂ atmosphere,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 886–897, May 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2012.11.004.
- [9] F. R. Campbell, A. W. D. Hills, and A. Paulin, “Transport properties of porous lime and their influence on the decomposition of porous compacts of calcium carbonate,” *Chemical Engineering Science*, vol. 25, no. 6, pp. 929–942, 1970, doi: 10.1016/0009-2509(70)85038-2.
- [10] N. Wakao and Seiichirō. Kagei, *Heat and mass transfer in packed beds*. Gordon and Breach Science Publishers, 1982. Accessed: Jun. 22, 2021. [Online]. Available: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:18057107
- [11] M. Lanchi *et al.*, “A Discussion of Possible Approaches to the Integration of Thermochemical Storage Systems in Concentrating Solar Power Plants,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 18, p. 4940, Sep. 2020, doi: 10.3390/en13184940.
- [12] A. Spadoni *et al.*, “Realizzazione di un apparato sperimentale per test in pressione su sistemi termochimici gas-solido e prove iniziali di caratterizzazione cinetica. RdS/PTR(2021)/260,” 2021.
- [13] A. Spadoni *et al.*, “Caratterizzazione sperimentale dei sistemi termochimici per l’accumulo di calore in condizioni reali di pressione e temperatura e selezione del processo di sintesi ottimale. RdS/PTR(2021)/266.” 2021.
- [14] M. Lanchi *et al.*, “A Discussion of Possible Approaches to the Integration of Thermochemical Storage Systems in Concentrating Solar Power Plants,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 18, p. 4940, Sep. 2020, doi: 10.3390/en13184940.
- [15] A. Spadoni, “Screening sperimentale di innovativi sistemi di accumulo termochimico basati su ossidi metallici e carbonati,” 2020.

- [16] IEA Technology Collaboration Programme on Energy Conservation through Energy Storage, “Applications of Thermal Energy Storage in the Energy Transition – Benchmarks and Developments,” 2018.
- [17] L. F. Cabeza, E. Galindo, C. Prieto, C. Barreneche, and A. Inés Fernández, “Key performance indicators in thermal energy storage: Survey and assessment,” *Renewable Energy*, vol. 83, pp. 820–827, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.05.019>.
- [18] C. del Pero, N. Aste, H. Paksoy, F. Haghghat, S. Grillo, and F. Leonforte, “Energy storage key performance indicators for building application,” *Sustainable Cities and Society*, vol. 40, pp. 54–65, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.01.052>.
- [19] V. Palomba and A. Frazzica, “Comparative analysis of thermal energy storage technologies through the definition of suitable key performance indicators,” *Energy and Buildings*, vol. 185, pp. 88–102, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2018.12.019>.
- [20] A. Bayon *et al.*, “Techno-economic assessment of solid–gas thermochemical energy storage systems for solar thermal power applications,” *Energy*, vol. 149, pp. 473–484, Apr. 2018, doi: [10.1016/j.energy.2017.11.084](https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.084).
- [21] R. Gabbriellini and C. Zamparelli, “Optimal Design of a Molten Salt Thermal Storage Tank for Parabolic Trough Solar Power Plants,” *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 131, no. 4, Nov. 2009, doi: [10.1115/1.3197585](https://doi.org/10.1115/1.3197585).
- [22] A. Meier, E. Bonaldi, G. M. Cella, W. Lipinski, D. Wullemin, and R. Palumbo, “Design and experimental investigation of a horizontal rotary reactor for the solar thermal production of lime,” *Energy*, vol. 29, no. 5–6, pp. 811–821, Apr. 2004, doi: [10.1016/S0360-5442\(03\)00187-7](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(03)00187-7).
- [23] R. Turton and R. C. Bailie, *Analysis, synthesis and design of chemical processes*, 5th ed. Pearson Education, 2008.
- [24] G. Glatzmaier, “Developing a Cost Model and Methodology to Estimate Capital Costs for Thermal Energy Storage,” 2011, Accessed: May 04, 2022. [Online]. Available: <http://www.osti.gov/bridge>

Appendice A – Bilancio termico globale per l'unità di storage termochimico

Il bilancio termico globale dell'unità di storage è impostato facendo riferimento a una singola fase del processo (calcinazione o carbonatazione) considerando che:

- Al tempo $t = 0$ il solido è costituito da n_R^0 moli di reagente e n_M^0 di un componente inerte nella fase considerata; il componente R è il CaCO_3 nella fase di calcinazione e il CaO nella fase di carbonatazione; il componente inerte è sempre la mayenite e il CaO inizialmente presente (nella fase di calcinazione) o il CaCO_3 inizialmente presente (nella fase di carbonatazione);
- La reazione è associata alla formazione/consumo di CO_2 e dà luogo alla formazione di un prodotto P ; nella calcinazione si ha formazione di CO_2 e il prodotto P è il CaO ; nella carbonatazione si ha assorbimento di CO_2 e il prodotto P è il CaCO_3 ;
- L'alimentazione è costituita da una portata F_i di inerte (I), con un rapporto molare Y_{in} di CO_2 , alla temperatura T_{in} ;
- La corrente uscente dal reattore è costituita dalla stessa portata F_i di inerte ma ha un rapporto molare Y_{out} di CO_2 ; la corrente si trova alla temperatura T_{out}
- Poiché nel sistema avviene una reazione chimica, le entalpie dei componenti che partecipano alla reazione vengono scritte prendendo come stato di riferimento gli elementi; come temperatura di riferimento viene assunta la temperatura del gas entrate.

Assumendo che il reattore funzioni in condizioni adiabatiche, il bilancio entalpico del sistema tra il tempo 0 e il tempo generico t , in cui si raggiunge una conversione X del reagente R , si scrive:

$$\int_0^t F_i Y_{in} h_{CO_2}^f dt' + n_R^0 [h_R^f + c_{pR}(T_s^0 - T_{in})] + n_M^0 c_{pM}(T_s^0 - T_{in}) =$$

$$= \int_0^t [(c_{pI} + Y_{out} c_{pCO_2})(T_{out} - T_{in}) + Y_{out} h_{CO_2}^f] dt' + n_R^0 (1 - X) [h_R^f + c_{pR}(T_{out} - T_{in})]$$

$$+ n_R^0 X [h_P^f + c_{pP}(T_{out} - T_{in})] + n_M^0 c_{pM}(T_{out} - T_{in})$$

ovvero:

$$\int_0^t F_i (c_{pI} + Y_{out} c_{pCO_2})(T_{out} - T_{in}) dt' + n_R^0 X (\Delta H_r) + (n_R^0 c_{pR} + n_M^0 c_{pM})(T_{out} - T_s^0)$$

$$+ n_R^0 X (c_{pP} - c_{pR})(T_{out} - T_{in}) = 0$$

che si esplicita nelle due fasi del processo:

- Calcinazione

$$\int_0^t F_i (c_{pI} + Y_{out} c_{pCO_2})(T_{in} - T_{out}) dt'$$

$$= n_{CaCO_3}^0 X (\Delta H_{r,calc}) + X n_{CaCO_3}^0 [c_{pCaO} - c_{pCaCO_3}](T_{out} - T_{in})$$

$$+ [n_{CaCO_3}^0 c_{pCaCO_3} + n_M^0 c_{pM}](T_{out} - T_s^0)$$

- Carbonatazione

$$\int_0^t F_I (c_{pI} + Y_{out} c_{pCO_2}) (T_{out} - T_{in}) dt'$$

$$= n_{CaO}^0 X (\Delta H_{r,carb}) + X n_{CaO}^0 [c_{pCaO} - c_{pCaCO_3}] (T_{out} - T_{in})$$

$$- [n_{CaO}^0 c_{pCaCO_3} + n_M^0 c_{pM}] (T_{out} - T_s^0)$$

Si nota che, in fase di calcinazione, l'integrale a primo membro rappresenta l'energia trasferita dal fluido al materiale solido; questa è inferiore all'energia trasformata in energia chimica, $n_{CaCO_3}^0 X (\Delta H_{r,calc})$ e quindi concettualmente sicuramente recuperabili in fase di scarica, per la presenza di termini relativi al calore sensibile del materiale solido. Di qui, la definizione dell'indicatore IP2.

Analogamente, in fase di carbonatazione, l'integrale a primo membro rappresenta l'energia trasferita dal materiale solido al gas; questa è inferiore all'energia teoricamente ottenibile dalla carbonatazione del solido, $n_{CaCO_3}^0 X (\Delta H_{r,calc})$, per la presenza di termini relativi al calore sensibile del materiale solido. Di qui, la definizione dell'indicatore IP4.

Curriculum Vitae degli Autori

Maria Cristina Annesini è dal 2001 Professore Ordinario di Principi di Ingegneria Chimica presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza".

Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" dove attualmente insegna "Fenomeni di Trasporto" per il Corso di Laurea e di "Reattori Chimici" per il Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica. Fa parte del Collegio Docenti del corso di Dottorato di Ricerca in Processi Chimici Per L'industria E Per L'ambiente e in questo ambito è stata relatore di numerosi tesi di dottorato. Ha partecipato numerosi progetti di ricerca; in particolare, ha partecipato a due progetti progetto FISR relativi a processi per la produzione di idrogeno mediante reforming a conversione totale e mediante cicli termochimici alimentati a energia solare e al progetto Metisol (Ministero dell'Ambiente) sulla produzione di miscele metano-idrogeno per autotrazione mediante energia solare (coordinatore del progetto leader Centro Ricerche Fiat). Nell'ambito del progetto europeo COMETHY Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter (EC-7FP Collaborative Project co-funded by the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) è stata responsabile dell'unità operativa dell'Università di Roma "La Sapienza". L'ampia attività di ricerca è documentata da oltre 150 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, con 120 lavori recensiti su Scopus. Attualmente le principali linee di studio sono relative allo studio di processi per la produzione di idrogeno utilizzando fonti energetiche rinnovabili, alla modellazione del funzionamento di reattori a membrana e allo studio di processi biologici a due fasi per la rimozione di composti bioresistenti.

In collaborazione con ENEA (Accordo di Programma con il Ministero dello Sviluppo Economico per le attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale), nell'ambito dello sviluppo di processi per l'upgrading del biogas, ha studiato la separazione della CO₂ mediante pressure swing adsorption, formazione di idrati e assorbimento con ammine in solventi organici. non acquosi.

Stefano Cerbelli, PhD in Chemical and Biochemical Engineering alla Rutgers, The State University of New Jersey - USA (2000), dal 2015 è professore associato presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza". È co-autore di 90 pubblicazioni su riviste internazionali (SCOPUS). I settori di ricerca di principale interesse sono il trasporto di materia in flussi laminari con applicazione alla separazione di particelle e colloidi su scala micro- e nanometrica, i modelli di dispersione in flussi monofase e multifase, l'applicazione delle tecniche della teoria dei sistemi dinamici alla caratterizzazione del mescolamento in flussi mono- e multifase, le reazioni catalitiche eterogenee. In particolare, nell'ambito della modellazione di processi sostenibili o basati su fonti di energie rinnovabili, ha studiato reattori a membrana per la produzione di idrogeno da reforming o da cracking di metano.

Silvia Lo Conte, ha conseguito la laurea magistrale con il massimo dei voti in Ingegneria Chimica e, da novembre 2021, iscritta al corso di Dottorato di Ricerca in Processi Chimici per l'Industria e per l'Ambiente, presso l'Università degli studi di Roma La Sapienza. Nel 2021, ha vinto una borsa di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università di Roma "Sapienza" per l'implementazione di modelli per unità di accumulo termochimico di energia.

Maria Anna Murmura ha conseguito il dottorato nel 2015 con tesi dal titolo "Sustainable hydrogen production by low-temperature thermochemical cycles". Ha partecipato al progetto europeo COMETHY Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter (FP-7, FCH-JU); ha svolto due periodi di ricerca presso il Technion- Israel Institute of Technology nel 2014 come Visiting Student e nel 2017 come Postdoctoral Fellow Dal 2018 è ricercatore del settore disciplinare Principi di Ingegneria Chimica presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università di Roma "Sapienza", dove è attualmente docente del corso di Termodinamica per l'Ingegneria Chimica II. La sua attività di ricerca, documentata da 30 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, riguarda principalmente la modellizzazione di reattori chimici, con particolare riferimento ai processi di produzione di idrogeno con cicli termochimici a ferriti miste o per reforming in reattori a membrana. In collaborazione con ENEA ha pubblicato alcuni studi sullo storage termochimico dell'energia solare.

Nicola Verdone, dopo diverse esperienze in aziende attive nel campo della raffinazione e della produzione di energia, è entrato nei ruoli dell'Università nel 1992; attualmente è professore di prima fascia del settore ING-IND/25 Impianti Chimici presso l'Università degli Studi di Roma La Sapienza, dove insegna Sistemi di Controllo degli Impianti Chimici e Progettazione degli Impianti Chimici II per il corso Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica. È direttore del Dipartimento Ingegneria Chimica Materiali Ambiente. È autore di più di 100 pubblicazioni e brevetti nei settori della ricerca riguardanti principalmente la termovalorizzazione dei rifiuti solidi e la produzione di idrogeno e syngas mediante processi di pirolisi, gassificazione e reforming. Negli ultimi anni si è occupato di intensificazione di processo, mediante tecniche e modelli di fluidodinamica computazionale applicati allo studio dei flussi reattivi in geometrie rotanti (spinning disk reactor). Ha partecipato, o è stato responsabile, di numerosi progetti di ricerca a livello di facoltà, ateneo e di interesse nazionale. Svolge, inoltre, attività di consulenza tecnico-normativa in campo ambientale per conto di Aziende esterne.