# Università degli Studi di Napoli Federico II



Scuola di Dottorato in Ingegneria Industriale Ingegneria dei Sistemi Meccanici XIV Ciclo

# SEAWATER SCRUBBER PER LA DESOLFORAZIONE DI GAS COMBUSTI PRODOTTI DA UN MOTORE NAVALE; ANALISI NUMERICA, SPERIMENTAZIONE, CONFRONTO CON L'UTILIZZO DI COMBUSTIBILI A BASSO TENORE DI ZOLFO

Relatore: Ing. Giuseppe Langella<sup>1</sup>

Allievo: Ing. Giuseppe Caiazzo

*Correlatori*: Ing. Francesco Miccio<sup>2</sup> Ing. Fabrizio Scala<sup>2</sup>

Novembre 2008 – Ottobre 2011

<sup>1</sup> D.I.M.E.(Dipartimento di Ingegneria Meccanica per l'Energetica)

<sup>2</sup> Istituto di Ricerche sulla Combustione, CNR

### INDICE

CAPITOLO 1: Emissioni di SO <sub>x</sub> prodotte da motori navali: limiti normativi , metodologie di abbattimento e relativo impatto impiantistico-economico	1
1.1. Introduzione	1
1.2. Quadro Normativo- IMO-MARPOL 73/78	7
1.3. Combustibili a minore contenuto di zolfo e seawater scrubbers: previsione sull' impatto sui costi di trasporto	11
1.4. Seawater scrubbers: funzionamento e considerazioni impiantistiche	17
1.5. Principali inquinanti prodotti da un motore navale	26
1.5.1. Ossidi di azoto NO <sub>x</sub>	33
1.5.2. Ossidi di zolfo $SO_x$	35
1.5.3. Idrocarburi incombusti HC,Ossido di carbonio CO,Anidride carbonica CO <sub>2</sub>	38
1.5.4.Particolato	40
1.6. Bibliografia	45
CAPITOLO 2- Absorbimento di SO <sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche	46
2.1. Introduzione	46
2.2. Meccanisimi di absorbimento di SO2 all'interno di una singola goccia sferica: trasporto interno e fenomeni reattivi	50
2.3. Moto della goccia all'interno del bulk-gas- scambio termico e di massa tra fase gassosa e liquida	56
2.4. Absorbimento di SO2 da parte di una singola goccia d'acqua	61
2.5. Codice numerico	62
2.5.1. Droplet Tracking	63
2.5.2. SO <sub>2</sub> Absorption	67
2.5.2.1. Definizione della griglia di calcolo	67
2.5.2.2. Acquisizione diametri, velocità e temperatura	69
2.5.2.3. Aggiornamento della griglia di calcolo	71
2.5.2.4. Calcolo del termine sorgente	75
2.6. Equazione di conservazione delle specie chimiche	80
2.6.1. Metodo dei volumi finiti – metodo delle differenze centrali	81
2.7. Plug Flow Model	91
2.8. Risultati	94

2.8.1. Single Droplet – Droplet Tracking	94
2.8.2. Single Droplet – SO <sub>2</sub> Absorption	97
2.9. Conclusioni	105
2.10. Bibliografia	105
A.1.1. Appendice 1	107
A.1.2. Appendice 2	108
CAPITOLO 3 – Prototipo di un seawater scrubber per applicazioni navali: realizzazione, messa in opera e prove sperimentali	110
3.1. Introduzione	110
3.2. Il laboratorio	118
3.2.1. Cenni storici	118
3.2.2. L'Istituto oggi	122
3.2.3. Attività future dell'Istituto	128
3.3. Realizzazione dell'impianto	136
3.3.1. Colonna di absorbimento	137
3.3.2. Immissione dell'acqua e scarico dei gas	140
3.3.3. Immissione dei gas	142
3.3.4. Diffusore per l'acqua	143
3.3.5. Assieme dell'impianto	145
3.4. Foto dell'impianto	147
3.5. Layout dell'impianto	149
3.6. Prove sperimentali	163
3.6.1. Avviamento dell'impianto, raggiungimento del regime termico, misura dell' $SO_2$ in ingresso	166
3.6.2. Prove con acqua semplice	168
3.6.2.1. $\dot{V}_g = 40 \ m^3/h$ , [SO <sub>2</sub> ] = 610 ppm	168
3.6.2.2. $\dot{V}_g = 40 \ m^3/h, \ [SO_2] = 450 \ ppm$	169
3.6.2.3. $\dot{V}_g = 40 \ m^3/h$ , $[SO_2] = 840 \ ppm$	170
3.6.3. Prove con acqua di mare	171
3.6.3.1. $\dot{V}_g = 40 \text{ m}^3/\text{h}$ , [SO <sub>2</sub> ]=455 ppm	171
3.6.3.2. $\dot{V}_g = 40 \ m^3/h$ , [SO <sub>2</sub> ]=650 ppm	172
3.6.3.3. $\dot{V}_g = 40 \ m^3/h$ , [SO <sub>2</sub> ]=840 ppm	173
3.6.4. Confronto dell'efficienza di desolforazione tra acqua semplice e seawater	174
3.7. Commento dei risultati e conclusioni	176
3.8. Bibliografia	177

CAPITOLO 4 – Dimensionamento di una scrubbing tower e relativa analisi economica; confronto con l'impiego di combustibili a basso tenore di zolfo	17
4.1.Introduzione	17
4.2. Calcolo della portata volumetrica di seawater corrispondente ai limiti MARPOL per un motore di assegnate caratteristiche che brucia un combustibile liquido con frazione massica di zolfo pari al 3% - Dimensionamento della colonna di scrubbing in osservanza ai limiti MARPOL.	18
4.2.1. Introduzione al calcolo della prevalenza della pompa di esercizio	18
4.2.2. Perdite di carico concentrate	18
4.2.3. Perdite di carico distribuite	18
4.2.4.Calcolo della prevalenza	19
4.2.5.Analisi costo investimento e profilo operativo della nave	19
4.2.6. Stima dei costi di esercizio della nave in assenza di una scrubbing tower desolforante	19
4.2.7.Stima dei costi di esercizio della nave in presenza di un SWS	19
4.2.8.Stima del SPB e dei costi di esercizio della pompa	19
4.3. Combustibili a minor tenore di zolfo	19
4.4. I combustibili e le loro caratteristiche	20
4.4.1. I combustibili marini	20
4.5. L'impiego dei combustibili pesanti nei motori diesel marini	20
4.6. Combustibili leggeri ed il numero di cetano	20
4.7. Circuiti del combustibile	21
4.8. Lubrificazione e lubrificanti	21
4.9. Change-over	21
4.10. Criticità nell'utilizzo del MGO	22
4.11. Trattamento dei combustibili a basso tenore di zolfo per impiego navali: problemi e possibili soluzioni alternative ad un seawater scrubber	22
4.12. Chiller	23
4.13. Possibile soluzione con uno scambiatore	23
4.13.1. Criterio per la scelta dello scambiatore	23
4.14. Possibili soluzioni	24
4.15. Caso studio MV Alessia	24
A.4.1. Appendice 1	24

### CAPITOLO 1: Emissioni di $SO_x$ prodotte da motori navali: limiti normativi , metodologie di abbattimento e relativo impatto impiantistico-economico.

#### 1.1. Introduzione

La tecnologia dello scrubbing dei gas esausti prodotti da un processo di combustione di fossili, al fine di ridurre o eliminare la quantità di un determinato inquinante, ha storicamente trovato applicazioni in molti contesti. Nel caso più generale di impianti per la produzione di energia, lo scrubber rappresenta ad oggi la soluzione più frequente per il controllo delle emissioni di ossidi di  $zolfo (SO_x)$ , di ossidi di azoto  $(NO_x)$  e di particelle solide, agendo sia per absorbimento di specie gassose in matrice liquida che per cattura delle particelle solide in seguito all'impatto tra queste e il liquido di lavaggio. Generalmente, l'azione esercitata dallo scrubber su una corrente gassosa si basa su fenomeni di trasporto dai gas al liquido di lavaggio attraverso l'interfaccia gas/liquido, laddove le due correnti (i gas provenienti dalla combustione e il liquido utilizzato per l' abbattimento degli inquinanti) interagiscono in controcorrente attraverso una conduttura cilindrica verticale. Nel caso specifico della desolforazione di gas combusti (FGD, Flue Gas Desulphurization) prodotti da un certo ciclo industriale, il mezzo absorbente adoperato nello scrubber è formato da una soluzione liquida di reagenti alcalini (solitamente sostanze calcaree) che vengono diluiti in acqua, formando così una soluzione che sfrutta sia l'azione chimica dei reagenti sugli SO<sub>x</sub>, sia l'absorbimento in matrice liquida dei gas stessi. I meccanismi di trasporto all'interfaccia liquido/gas sono in linea di massima molto lenti, di qui l'esigenza di tempi di contatto lunghi tra i gas e il liquido nonché la necessità di elevate quantità di absorbente per ottenere efficienze di rimozione soddisfacenti rispetto ai limiti prescritti dalle varie normative relative alla tutela ambientale a seconda dei vari processi industriali di interesse. Per via di tali caratteristiche intrinseche del processo di desolforazione, una

delle criticità più marcate dell'impiego di un wet scrubber desolforante è quella dell'ingombro; ad esempio, la rimozione del 90% dell' SO<sub>2</sub> contenuta in una corrente gassosa di  $1.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  ( [SO<sub>2</sub>] = 880 ppm) comporta che l'altezza della torre di scrubbing, per un diametro fissato di 0.2 m, sia pari a circa 5 m ([1], Modeling of SO<sub>2</sub> scrubbing in Spray Towers - Amitava Bandyopadhyay, Manindra N. Biswas). D'altra parte, a fronte della criticità dell'ingombro, lo scrubber rappresenta una tecnologia molto valida per l'elaborazione dei gas acidi, garantendo efficienze di rimozione molto alte, una gestione semplice ed una facile reperibilità dei sorbenti oppure, in alcuni casi, la possibilità di rinnovo del liquido post-trattamento. Inoltre, il problema della formazione di SO<sub>x</sub> dalla combustione è estremamente sentito in molti scenari industriali, si pensi che il 73% delle emissioni di SO<sub>2</sub> prodotta su scala mondiale hanno origine dalle power plant per la produzione di energia, ([2], EPA – United States Environmental Protection Agency) le quali impiegano solitamente motori diesel due tempi di potenza elevata e combustibili con elevato tenore di zolfo (%S = 1.5 – 4.5 %), producendo conseguentemente considerevoli quantità di SO<sub>x</sub>. La normativa di riferimento attualmente vigente per il controllo dei valori massimi di SO<sub>2</sub> immissibile in atmosfera è la Direttiva Europea 2010/75/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio (24 Novembre 2010), nella quale tali valori massimi vengono fissati a seconda della potenza termica nominale totale e a seconda del tipo di combustibile utilizzato. Tale suddivisione è riportata in Tab.1.1 direttamente dal testo originale della norma.

Potenza termica nominale totale (MWth)	Carbone e lignite e altri combustibili solidi	Biomassa	Torba	Combustibili liquidi
50-100	400	200	300	350
100-300	250	200	300	250
> 300	200	200	200	200

Tab. 1.1: Valori limite per l'emissione di SO<sub>2</sub> da processi di combustione industriale

L'imposizione di limiti di emissione sempre più stringenti rende quanto mai necessaria l'adozione di misure tecnologiche che rendano i processi di combustione compatibili con quanto prescritto dalle norme in materia, ponendo dunque la domanda su quali decisioni impiantistiche e gestionali assumere per far fronte al problema. In merito all'abbattimento di SO<sub>2</sub>, a fronte di tali decisioni esiste in linea generale la possibilità di agire a valle del processo di combustione con un opportuno trattamento di desolforazione della corrente gassosa (è appunto questo il caso dello scrubber), oppure l'alternativa di impiegare combustibili a minor tenore di zolfo, prevenendo così la formazione di SO<sub>x</sub>. Entrambe queste soluzioni (che rappresentano attualmente le due uniche alternative discusse in contesti industriali) comportano naturalmente dei costi, dei pro e dei contro sotto vari aspetti e quindi la necessità di un'attenta analisi del contesto in cui possono essere inserite. Se è vero che la fonte più considerevole di emissioni di SO<sub>x</sub> è rappresentata dagli impianti di produzione energetica, il problema degli SO<sub>x</sub> è altresì molto sentito in un altro ambito, ovvero quello della propulsione navale: anche in questo scenario, l'utilizzo di grossi motori diesel che adoperano combustibile ad alto tenore di zolfo comporta la formazione di considerevoli quantità di SO<sub>2</sub>. Pur non essendo il traffico navale la principale causa della presenza di SO<sub>2</sub> da fonte fossile in atmosfera, i dati relativi alla prevista crescita del traffico navale pongono un serio problema anche sull'inquinamento ad esso relativo. Così come per gli impianti terrestri, anche in ambito navale la scelta tra un'azione a valle della combustione e l'impiego di combustibili "puliti" rimanda ad una decisione delicata; si pensi inoltre che i problemi relativi sia all'impiego di un sistema di desolforazione dei gas esausti sia all'utilizzo di combustibili puliti risultano amplificati se considerati a bordo di un' imbarcazione. Si riprenda la già menzionata problematica relativa all'ingombro di un eventuale scrubber e la si consideri nel contesto generale di un' imbarcazione, oppure si considerino le inevitabili problematiche motoristiche a cui si va incontro utilizzando un combustibile a tenore di zolfo in un motore non progettato per un impiego di questo tipo; entrambe

queste soluzioni comportano una lunga serie di problematiche da cui consegue l'esigenza di una approfondita conoscenza di entrambe (abbattimento a valle e uso di combustibili desolforati), a fronte della quale poter effettuare un confonto.

Dal punto di vista della desolforazione dei gas esausti prodotti da un motore navale, da diversi anni sta suscitando interesse una tecnica di wet scrubbing basata sull'utilizzo dell'acqua di mare come mezzo absorbente per gli SO<sub>x</sub>; l'acqua di mare, infatti, grazie al suo stesso contenuto di sostanze alcaline, presenta caratteristiche estremamente interessanti per applicazioni di scrubbing. Tali proprietà dell'acqua di mare nell'ambito del trattamento di gas sono già da diversi decenni oggetto di interesse nella comunità scientifica; i primi lavori risalgono ai primi decenni dello scorso secolo, fino ad arrivare a lavori più recenti che approcciano allo studio del seawater scrubbing sia dal punto di vista modellistico che sperimentale, al fine di studiarne le proprietà come mezzo absorbente e la sua validità in processi di desolforazione di correnti esauste. La semplicità dell'utilizzo dell'acqua di mare in applicazioni di FGD a bordo sembra promettere notevoli cambiamenti nell'ambito della gestione delle emissioni navali, se si considera oltremodo il notevole aumento di costo dei combustibili a minor tenore di zolfo; infatti, se oggi il confronto tra l'utilizzo di combustibili "puliti" e lo scrubbing post-combustione vede una netta tendenza nei confronti del primo, le misure legislative future sul contenuto di zolfo sui combustibili navali potrebbe ribaltare questo scenario e rendere l'impiego di combustibili desolforati non competitivo con lo scrubbing dei fumi. Infatti, le normative di interesse per le emissioni navali ([3] MARPOL 73/78, Annex VI) negli ultimi anni hanno adottato una politica mirata ad imporre l'impiego di combustibili con un contenuto massimo ammissibile di zolfo drasticamente più basso, se confrontato alla composizione dei combustibili nei periodi in cui il problema delle emissioni navali non era ancora all'attenzione dei legislatori e, in genere, della comunità. Tipiche composizioni dei vecchi combustibili navali potevano denotare una frazione massica di zolfo anche pari al 4.5%; le disposizioni attuali MARPOL, come si avrà modo

di notare nel prossimo paragrafo, impongono una frazione massica ammissibile pari allo 0,1 % di zolfo durante le soste in porto e dell'1% durante le tratte. Pertanto, l'evoluzione dei limiti normativi sembra voler orientare all'utilizzo di combustibili sempre più vicini al cosiddetto Marine Gas Oil (MGO), e non più al classico HFO (Heavy Fuel Oil, 4.5%S) o all'attuale Marine Diesel Oil (MDO, 1.5%). A questo si deve aggiungere che combustibili navali con tenori di zolfo così bassi, oltre ad essere molto più costosi, si traducono spesso in problemi di lubrificazione del motore, la necessità di dotare la nave di un' ulteriore camera di stoccaggio del combustibile, giacchè i limiti sulla composizione del combustibile variano a seconda che la nave sia ferma in porto o sia in viaggio a pieno regime, passando così da un combustibile all'altro a seconda dei due casi. Oltremodo, tale switch del combustibile è un'operazione molto delicata, in quanto l'eventuale precipitazione, vista l'incompatibilità delle due diverse tipologie di carburante, potrebbe portare al grippaggio della pompa di iniezione. Va detto poi che, stante la naturale azione lubrificante esercitata dallo zolfo, una riduzione molto forte della sua presenza nel combustibile potrebbe richiedere la riprogettazione di alcuni componenti del motore e di utilizzare oli lubrificanti caratterizzati da valori più modesti del TBN (alcalinità o Total Base Number, espressa in mg di KOH presenti in un grammo di olio, che misura la presenza di additivi alcalini e consente di valutare le condizioni e le proprietà del lubrificante).

D'altra parte, l'attuale limitazione dell'utilizzo di seawater scrubbers risiede in un intrinseco problema logistico dovuto al loro ingombro e alle difficili operazioni di installazione, le quali richiederebbe soste troppo lunghe nei cantieri navali, posizionamento difficoltoso della torre di scrubbing ecc... Per queste ragioni, nello scenario attuale il problema delle emissioni navali viene risolto con l'impiego di combustibili a basso tenore di zolfo ma gli scenari futuri stanno facendo acquistare competitività al seawater scrubber, che probabilmente sarà un dispositivo di serie già previsto nella progettazione e dunque nella realizzazione delle nuove navi.

Il lavoro che si sta presentando è consistito in un approfondito studio del seawater scrubbing; la necessità di una vasta comprensione delle varie problematiche connesse all'argomento ha richiesto un approccio molto eterogeneo dla punto di vista delle competenze e delle metodologie di studio. Infatti, se da un lato la conoscenza della parte motoristica del problema rientra principalmente nell'area culturale dell'Ingegneria Meccanica e Navale, dall'altro lo studio dei fenomeni di abbattimento in un sistema come un seawater scrubber ha richiesto competenze più caratteristiche dell'Ingegneria Chimica. Pertanto, l'argomento affrontato in questa tesi ha comportato un continuo confronto con figure professionali diverse, comportando quindi uno studio piuttosto omnicomprensivo e dunque completo del tema.

Il primo approccio all'argomento è stato di natura teorico-modellistica, con l'intento di acquisire una profonda conoscenza dei fenomeni termici, chimici e di trasporto che caratterizzano e regolano l'abbattimento di SO<sub>2</sub>. A tal proposito, è stato realizzato un codice numerico (pubblicato su Environmental Progress & Sustainable Energy) che, partendo dal calcolo dell'SO<sub>2</sub> assorbita in una singola goccia d'acqua di mare in determinate condizioni (tipologia di motore, composizione del combustibile, contenuto alcalino dell'acqua di mare), permette un dimensionamento di massima della torre di scrubbing necessaria ad ottenere un abbattimento coerente con i limiti MARPOL. Successivamente, i dati prodotti dal codice sono stati validati sperimentalmente; in collaborazione con l'IRC (Istituto di Ricerche della Combustione, CNR), è stato progettato e realizzato un prototipo in scala, al fine di confrontare i dati riscontrati durante i vari esperimenti con quelli provenienti dal modello numerico di cui sopra. Successivamente, è stato condotto uno studio sulla fattibilità economica di un seawater scrubber in un contesto navale e il relativo confronto con l'impiego di un combustibili a minor tenore di zolfo. Oltre al confronto economico con quest'ultimo, tramite un'indagine effettuata presso Fratelli D'Amato s.p.a. (nota casa di armatori) è stato effettuato uno studio sul problemi motoristici e impiantistici legati all'utilizzo a minore tenore di zolfo.

#### 1.2. Quadro Normativo- IMO-MARPOL 73/78

La regolamentazione delle emissioni riconducibili al traffico marittimo è oggetto della normativa MARPOL 73/78 (MARine POLlution), espressamente riferita all'inquinamento provocato dal traffico marino ed è riconosciuta da tutti i Paesi dotati di flotte marittime mercantili. Tali Paesi riconoscono un Organismo Internazionale preposto ad accertarsi del rispetto della normativa. Tale organismo internazionale fu costituito a Ginevra nel 1948 con il nome *Intergovernmental Maritime Consultative Organization (IMCO)* che nel 1982 fu mutato nell'attuale *International Maritime Organization (IMO)*. In occasione della Conferenza Internazionale che ebbe luogo in Londra tra il 16 ed il 26 Settembre 1997, nell'ambito della Convenzione *MARPOL (MARine POLlution)* fu emanato l'Annesso VI, relativo essenzialmente alle emissioni allo scarico dei motori diesel, il cui obiettivo può sintetizzarsi nei punti che seguono:

- ridurre le emissioni allo scarico dei motori diesel di nuova costruzione, limitatamente agli
  NO<sub>x</sub>, di circa il 30% rispetto a quelle dei motori diesel costruiti nel 1990;
- limitare la percentuale in massa di zolfo presente nel combustibile utilizzato;
- proibire l'immissione nell'ambiente di sostanze quali gli *HFC* (idrofluorocarburi) che impoveriscono lo strato dell'ozono sul nostro pianeta.

Da notare che i motivi che hanno spinto *l'IMO* a porre delle limitazioni alla produzione degli  $NO_x$ , piuttosto che alla produzione della  $CO_2$  sono dovuti alla circostanza che la quantità di  $NO_x$  prodotta dai traffici marini, pur risultando più contenuta della quantità di  $CO_2$  prodotta sempre dai traffici marini, ha un'azione venti volte più efficace in relazione all'impoverimento dello strato dell'ozono di cui si è ora detto. Si prevede comunque che in tempi brevi, anche la  $CO_2$  entrerà a far parte delle sostanze regolamentate. È interessante precisare che l'Annesso VI è entrato in

vigore solo il 19 Maggio del 2005, vale a dire circa otto anni dopo la sua promulgazione, in quanto le proposte *dell'IMO* diventano legge solo dodici mesi dopo che siano state accettate perlomeno da quindici Paesi aderenti *all'IMO* che però, tutti insieme, dispongano di più del 50% del tonnellaggio esistente *(GRT)*. Poichè tale condizione si è verificata solo il 19 Maggio del 2004, ecco giustificato il lungo intervallo di tempo intercorso tra promulgazione ed applicazione dell'Annesso VI. Più specificamente esso prevede che per i motori diesel di potenza superiore a 130 kW le emissioni di NO<sub>x</sub>, allo scarico, espresse in g/kWh, non risultino superiori ai determinati valori; in particolare, i valori più alti di SO<sub>2</sub> prodotta, pari a 17 g/kWh, si riferiscono ai motori *low speed* in accordo alle considerazioni fatte all'inizio di questo paragrafo ed anche in relazione alla circostanza che, a causa delle basse velocità di rotazione di un motore *low speed, i* tempi di permanenza dei gas combusti alle temperature alte che favoriscono la formazione degli NO<sub>x</sub>, sono piuttosto elevati.

Attualmente, la tendenza legislativa è una continua e graduale riduzione delle quantità massime di zolfo consentite nella composizione chimica del combustibile; infatti, a partire dal 10 Ottobre 2008 l'Annesso VI della MARPOL limita la percentuale massica di zolfo dall'1.5% all' 1% limitatamente alle aree SECA, laddove tali misure sono entrate in vigore a partire dal 1 Luglio 2010; le revisioni all'Annesso VI prevedono inoltre che a partire da 1 Gennaio 2015 questo limite massimo di contenuto di zolfo nei carburanti subisca un ulteriore abbassamento allo 0,1%, imponendo di fatto l'utilizzo di MGO (Marine Gas Oil) in sostituzione all'attuale MDO (Marine Diesel Oil). Al di là delle aree SECA, il limite massimo di zolfo si ridurrà dal 4.5% al 3.5% a partire dal 1 Gennaio 2012 ed infine allo 0.5% dal 1 Gennaio 2020.

Limiti al contenuto di zolfo all'interno di aree	Limiti al contenuto di zolfo al di fuori di aree
SECA	SECA
1.50 % m/m fino al 1 Luglio 2010	4.50% fino al 1 Gennaio 2012

Capitolo 1 : Emissioni di  $SO_x$  prodotte da motori navali: limiti normativi , metodologie di abbattimento e relativo impatto impiantistico-economico.

1.00% m/m dopo il 1 Luglio 2010	3.50% dopo il 1 Gennaio 2012
0.10% m/m dopo il 1 Gennaio 2015	0.50% dopo il 1 Gennaio 2020

Tab.1.2 – Limiti normativi MARPOL del contenuto di S dei carburanti navali

La prima area individuata come *SECA* riguarda il Mar Baltico e comprende i porti di *Goteborg*, *Malmo*, *Stoccolma*, *Helsinki*, *Bergen*, *Oslo* ed a partire dal 19 Maggio del 2006 le navi che attraversano il Mar Baltico devono utilizzare per l'appunto combustibili con l'1,5% di zolfo oppure prevedere a bordo sistemi di abbattimento che riducano le emissioni di SO<sub>x</sub> entro il valore di 6 g/kWh. Analoga restrizione si avrà a partire dall'autunno del 2007 per le navi che attraversano il Mare dei Nord ed il canale di La Manica (seconda area *SECA*) e, a partire dall'11 Agosto del 2006, per tutti i traghetti che effettuano regolare servizio tra i porti dell'Unione Europea. Dal 1° Gennaio del 2010, infine, sempre limitatamente all'Unione Europea, si dovranno impiegare combustibili con appena lo 0,1 % di zolfo per i motori delle imbarcazioni che navigano in acque interne, per i motori di propulsione delle navi quando effettuano manovre in porto e per i diesel generatori quando vengono azionati in porto. Le navi adibite quindi a rotte oceaniche che utilizzano un *HFO* con il 4,5% di zolfo, devono essere provviste di un serbatoio ausiliario nel quale immagazzinare il combustibile con 1'1,5% di zolfo da utilizzare quando si trovano a navigare nelle zone *SECAs*.



Si osservi, in conclusione, che la strada più immediatamente percorribile per ridurre le emissioni di  $SO_x \dot{e}$  quella di utilizzare combustibili con quantità di zolfo minori di quelle attuali, risultando piuttosto complicato abbattere gli  $SO_x$  nei gas di scarico sottoponendoli a lavaggio chimico mediante appositi scrubbers installati a bordo, per le ragioni spiegate precedentemente. Applicazioni, sia pur non numerose, di impianti di questo tipo sono comunque state realizzate. Si ricorda in proposito il traghetto *Ropax Pride of Kent* sul quale gli scrubbers utilizzano acqua di mare che, mescolandosi in cascata con i gas combusti, sottrae a questi i gas acidi ed il particolato che successivamente vengono a loro volta allontanati dall'acqua del mare. È stata riscontrata, con tale sistema, la rimozione di circa 1'80% della  $SO_2$ ; è proprio in questo ambito che la tesi si pone di operare, individuando un modello di assorbimento della singola goccia di acqua di mare. A completamento di quanto illustrato va detto che, tra gli anni 1997 e 2005, in attesa che l'Annesso VI

diventasse legge, sono state proposte alcune limitazioni, per quanto riguarda le emissioni inquinanti, da alcuni Paesi particolarmente sensibili al problema dell'inquinamento ambientale. Il Governo svedese, per incentivare il contenimento delle emissioni di  $NO_x$  lungo le coste della Svezia, ha stabilito, a partire dal 1° Gennaio 1998, di ridurre le tasse portuali per quelle navi che fossero dotate di motori poco inquinanti. Le tariffe più basse vengono applicate quando le emissioni degli  $NO_x$  risultano inferiori a 6 g/kWh, quelle un po' più alte quando gli  $NO_x$  sono compresi tra 6 g/kWh e 12 g/kWh, mentre le più elevate vengono applicate quando le emissioni degli  $NO_x$  superano i 12 g/kWh. Analogo criterio, che tiene conto però anche delle emissioni degli  $SO_x$ , ha applicato la Norvegia a partire dal 28 Novembre 2000 a navi con tonnellaggio superiore a 1.000 *NRT*. Anche nel porto di Amburgo, infine, l'entità delle tasse portuali è funzione inversa della quantità degli inquinanti emessi.

# 1.3. Combustibili a minore contenuto di zolfo e seawater scrubbers: previsione sull' impatto sui costi di trasporto

Uno studio del 2009 realizzato dal Ministero dei Trasporti e della Comunicazioni della Finlandia (Paese appartenente alle aree di controllo SECA) ha stimato l'impatto economico dei cambiamenti delle normative MARPOL sull'emissione di  $SO_x$  relativamente ai costi globali del trasporto marittimo. In particolare, il report è stato realizzato dal *Center for Maritime Studies* della Turku University [4]. Tale studio si basa su un'indagine preliminare sui consumi globali di combustibile della flotta Finlandese nell'anno 2007, tenendo presente le rotte all'interno di aree SECA e considerando i combustibili utilizzati in quel periodo, concordemente con i limiti MARPOL allora vigenti. Vista la complessità e l'intrinseco aspetto all'aleatorio della natura di uno studio simili, sono stati contemplati due possibili scenari, uno di possibili consumi minimi e l'altro su un possibile

consumo massimo. Sulla base di questi dati (tipologia di combustibile e quantità totale consumata), è stato stimato il sovracosto relativo all'impiego di carburanti a tenore di zolfo pari allo 0,1 % (limite MARPOL in vigore dal 1 Gennaio 2015). Altri due possibili scenari sono stati tenuti in conto sul possibile costo dei combustibili a basso tenore di zolfo (difatti, come già accennato, si tratterebbe di Marine Gas Oil), tenendo conto di una stima "al massimo" e di una stima "al minimo". Relativamente al consumo di combustibile, il range di possibili valori varia da un minimo di 1.8 Mt fino ad un massimo di 2.6 Mt, mentre per il costo previsto dell'MGO, il minimo e il massimo sono rispettivamente di 111 €/t e 480 €/t. Nella Tab.1.3 sono dunque riportati i costi globali relativi a ciascuna delle quattro possibili combinazioni.

		Costo Combustibile [€/t]					
		Scenario <b>MIN</b> [M€]	Scenario <b>MAX</b> [M€]				
oustibile [Mt]	Scenario MIN	190	273				
Consumo totale di comb	Scenario MAX	823	1182				
Tab.1.3 - Sovracosto stimato per combustibile MGO							
		0.1% S					

Come si nota, nell'ipotesi di consumo massimo di combustibile (relativo chiaramente all'ipotesi di un notevole incremento del traffico navale) e di massimo costo stimato, l'incremento globale di spesa da parte dell'intera flotta ammonta a circa 1.2 M€, una cifra notevolissima se si considera, come verrà mostrato, che nell'ambito della gestione di una nave il costo del carburante rappresenta

il fattore più oneroso. Lo studio del Center for Maritime Studies per il governo Finlandese ha individuato tutti i costi relativi all'esercizio della nave, stimandone l'entità a seconda della tipologia di nave; sono state individuate sei voci di spesa (combustibile, investimento, personale, manutenzione, assicurazione e spese di overhead) e sei diverse tipologie di imbarcazione (container, passeggeri, dry cargo, dry bulk, roll on/roll off, tankers), il "peso" di ciascuna voce di spesa relativo alla tipologia di ogni imbarcazione è riportato in Fig.1.2



Fig.1.2 - Costi di esercizio di una nave

Dunque il costo maggiore dell'esercizio di una nave tenderà ad appesantirne ancora di più le spese generali in vista del limite massimo dello 0.1% di zolfo previsto per Gennaio 2015; infatti, se ad oggi combustibili con tenore dell' 1.5% di zolfo possono essere ottenuti come mescolamento tra HFO e combustibili a basso tenore di zolfo, il passaggio definitivo a MGO renderà impossibile questa possibilità di risolvere il problema, mettendo dunque gli armatori davanti ad un inevitabile

aumento dei costi di esercizio. Le Tab.1.4.a e 1.4.b mostrano una stima del differenziale di costo tra un combustibile HFO a tenore di zolfo pari a circa il 4.5% e i combustibili a tenore di zolfo man mano più basso (fino ad arrivare al confronto con il MGO); in particolare, tale stima viene effettuata sui costi day-to-day, facendo un distinguo tra container e container feeders.

Fuel grade	Price € per tone	Differential € per tonne	Differential ex- pressed as a percentage	
Current heavy fuel oil (1.5%)	271			
Heavy fuel oil (1%)	290–330	+19–59	7–22 %	
Heavy fuel oil (0.5%)	305–350	+34–79	13–29 %	
Light fuel oil (0.1 %)	470-500	+199-229	73–85 %	

Vessel type	Fuel costs € per travel day	Percentage increase	Vessel costs € per travel day	Percentage increase	Fuel costs €/TEU per travel day	Percentage increase	Vessel costs €/TEU per travel day	Percentage increase
Container vessels	24,200		36,000		15.62		23.24	
- Heavy fuel oil 1%	25,900-29,400	7 - 22 %	37,700-41,200	5 - 15 %	16.64 - 18.78	6 - 20 %	24.21 - 26.29	4 - 13 %
- Heavy fuel oil 0.5 %	27,200-31,200	12 - 29 %	39,000-43,000	8 - 20 %	17.44 - 19.84	12 - 27 %	24.99 - 27.33	8 - 18 %
- Light fuel oil 0.1 %	41,900-44,600	73 - 84 %	53,700-56,400	49 - 57 %	26.20 - 27.78	68 - 78 %	33.56 - 35.12	44 - 51 %
Container feeder vessels	15,081		23,184		12.73		19.56	
- Heavy fuel oil 1%	16,100-18,400	7 - 22 %	24,200-26,500	5 - 14 %	13.61 - 15.49	7 - 22 %	20.45 - 22.32	5 - 14 %
- Heavy fuel oil 0.5 %	17,000-19,500	12 - 29 %	25,100-27,600	8 - 19 %	14.31 - 16.42	12 - 29 %	21.15 - 23.26	8 - 19 %
- Light fuel oil 0.1 %	26,100-27,800	73 - 84 %	34,200-35,900	48 - 55 %	22.06 - 23.46	73 - 84 %	28.89 - 30.30	48 - 55 %
Tab. 1.4.b								

Al di là delle stime sul costo del futuro MGO, obbligatorio per le aree SECA, resta molto poco chiara la problematica relativa alla reperibilità di questo tipo di combustibile, come già detto non ottenibile come mescolamento tra combustibili a diversi tenori di zolfo né tramite un trattamento di estrazione dello zolfo da un classico HFO. Non è possibile infatti sottrarre una quantità tale di zolfo da un HFO fino a portarlo al limite dello 0,1% previsto dalle disposizioni MARPOL, in quanto le

impurità metalliche contenute nell'HFO (quali vanadio o nickel), pur essendo presenti in quantità minima, compromettono l'utilizzo delle metodologie di estrazione dello zolfo basate su un processo di catalisi. Non esistono ad oggi previsioni affidabili sulla reperibilità del MGO, nonostante le stime future, a meno di improbabili revisioni delle normative, lasciano vedere una richiesta di MGO enorme a cui l'industria del petrolio deve far fronte, eventualmente tenendo in considerazione di rivedere e migliorare le tecnologie di raffinazione. La Fig. 1.3 mostra l'aumento di domanda previsto per MGO fino al 2025.



Fig.1.3 - Stima dell'aumento della domanda per MGO fuel

In Fig.1.4 è invece mostrato l'andamento del costo dei combustibili navali dall'Ottobre 2007 al Gennaio 2009.



#### .1.4 - Andamento costo dell' HFO fuel

Fig

Come già anticipato, l'implementazione a bordo di sistemi di trattamento delle correnti esauste rappresentano una promettente alternativa futura all'obbligo di utilizzare combustibili a minor tenore di zolfo. L'Annesso VI della MARPOL contempla tale possibilità, che rivestirà una notevole importanza al previsto subentro di normative sui combustibili che, per quanto detto fino ad ora, graveranno inevitabilmente sui costi di gestione delle navi. E' da sottolineare che l'Annesso VI consente l'utilizzo di carburanti con contenuto di zolfo superiore all'1.5% in presenza di sistemi di desolforazione dei gas, opzione valida anche nelle zone a controllo di emissioni solforose (ovvero le già citate aree SECA). E' stato già chiarito che i seawater scrubbers non rappresentano ad oggi una realtà in ambito navale, a differenza di impianti terrestri, anche se tuttavia diverse imbarcazioni ne hanno testato l'utilizzo. Fino ad ora, solo poche navi hanno effettuato dei test con dei prototipi di seawater scrubbers a bordo, ragione per la quale non esistono ad oggi né dati né stime sufficientemente affidabili per valutarne l'impatto economico sui costi di gestioni ed eventuali

considerazioni che concernano il loro utilizzo. A tal proposito, nel Cap. 4 verrà illustrato il caso studio di un'imbarcazione dotata di un motore diesel due tempi di potenza pari a 7 MW e che utilizza carburante HFO con contenuto di zolfo pari al 4.5% in massa. Oltre al dimensionamento di una colonna di wet scrubbing che garantisca il rispetto degli attuali limiti MARPOL nei confronti delle emissioni di SO<sub>x</sub> (in condizioni di massimo carico del motore), è stata effettuata una stima del capitale di investimento e dei costi di gestione.

#### 1.4. Seawater scrubbers: funzionamento e considerazioni impiantistiche

Un seawater scrubber è costituito da una conduttura cilindrica verticale in cui l'acqua di mare e i gas provenienti dalla camera di combustione vengono fatti interagire in controcorrente al fine di ottenere una certa riduzione del contenuto di ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>) nei fumi stessi. Lo scrubber deve essere collocato all'interno della conduttura di scarico dei gas, laddove l'acqua di mare viene prelevate da pompe disposte al livello del pelo libero del mare e viene inviata in sommità dello scrubber, dove viene immessa all'interno dello stesso sotto forma di gocce di grosse dimensioni (tra 1 e 2 mm), le quali precipitano verso il basso in caduta libera, ovvero sottoposte alla sola forza di gravità. L'interazione con la corrente gassosa, in seguito ai fenomeni di scambio termico e di massa con l'acqua, comporterà un'umidificazione ed un raffreddamento dei gas stessi; solitamente, i gas escono dalla camera di combustione ad una temperatura compresa tra i 250 e i 500 °C, mentre la temperatura dell'acqua di mare varia a seconda dell'area geografica. Nei mari del Nord Europa la temperatura dell'acqua può arrivare a valori prossimi agli 0°C, mentre in zone più calde, ad esempio all'equatore, è possibile riscontare temperature intorno ai 35-37°C. Le caratteristiche dell'acqua di mare prelevata ed utilizzata per la desolforazione sono estremamente importanti ai fini di tale processo; in linea di massima, è possibile dire che sia la temperatura che il contenuto alcalino

giocano entrambi un ruolo determinante sulle dinamiche di absorbimento dell'SO<sub>x</sub>. Circa la temperatura, tanto più è elevato il gradiente termico all'interfaccia liquido/gas, tanto maggiore sarà l'evaporazione dell'acqua, laddove è evidente che l'acqua evaporata non contribuisce ai fenomeni di assorbimento dei gas in matrice liquida, consistendo globalmente in un'efficienza ridotta del processo di abbattimento del biossido di zolfo. Per quanto riguarda invece il contenuto alcalino dell'acqua di mare, in generale esso risulta essere maggiore in zone più calde (come ad esempio i mari tropicali); una superiore quantità di alcalini equivale ad una maggiore presenza di reagenti che agiscono chimicamente sugli SO<sub>x</sub>, contribuendo in maniera determinante all'efficienza dello scrubbing. Anche la formazione delle gocce negli ugelli influenza considerevolmente il processo, giacchè la produzione di gocce troppo fini (generalmente di diametro al di sotto degli 0.5 mm) comporta un trascinamento delle stesse nella stessa direzione dei gas, vanificando l'efficienza del liquido di lavaggio.

Alla luce di quanto detto, un seawater scrubber può essere schematizzato come in Fig.1.5



Fig.1.5 - Schema di un SWS

Il meccanismo di desolforazione in un seawater scrubber, come già accennato, si basa su due fenomeni concomitanti, il discioglimento dell'SO<sub>2</sub> in acqua e il successivo trasporto interno alle gocce, più la reazione chimica tra gli alcalini e l'SO<sub>2</sub> disciolta. Si prenda come riferimento una singola goccia di acqua di mare, ritenuta sferica e in caduta libera rispetto ai gas: è noto che la dissoluzione di un gas in fase liquida è regolato dalla legge di Henry, la quale correla la concentrazione di gas disciolto alla pressione parziale del gas stesso e ad una costante (che varia a gas a gas e dipendente dalla temperatura) detta costante di Henry, secondo una relazione di diretta proporzionalità. Indicando rispettivamente con  $p_{SO2}$ , [SO2] e H la pressione parziale dell' SO2, la concentrazione di SO2 disciolta in acqua e la costante di Henry, esse sono correlate dalla seguente relazione:

$$[SO_2] = p_{SO_2} * H$$
 (1)

L'SO<sub>2</sub> disciolta tende a depositarsi in uno strato d'acqua collocato all'estrema periferia della goccia sferica considerata come riferimento; maggiore è la quantità di SO<sub>2</sub> depositata in superficie della goccia al procedere del fenomeno, minore è il gradiente all'interfaccia gas/liquido tra l'SO<sub>2</sub> gassosa attorno alla goccia e l'SO<sub>2</sub> già disciolta. Tuttavia, in seguito all'interazione tra le gocce d'acqua e la corrente gassosa, all'interno delle gocce stesse si instaura un moto vorticoso (vortice di Hill, come si discuterà nel dettaglio nel Cap. 2), indotto dallo sforzo di taglio a cui le gocce sono sottoposte durante in contatto con i gas. Questo vortice tende a trasportare l'SO<sub>2</sub> depositata in superficie verso il centro della goccia, garantendo così un continua dissoluzione dell'SO<sub>2</sub> in acqua, giacchè il vortice va ad impedire l'accumulo in superficie e dunque la riduzione del gradiente SO<sub>2</sub> gassosa-SO<sub>2</sub> disciolta all'interfaccia liquido/gas. Vista la presenza di alcalini reattivi nell'acqua di mare, questo trasporto di massa interno alle gocce consiste in un flusso reattivo, che porta alla formazione di

solfati. Dunque, la concomitanza di fenomeni di trasporto e reattivi costituisce la fenomenologia di base che caratterizza l'impiego dei SWS.

L'efficienza di abbattimento di un SWS, oltre che alle caratteristiche termodinamiche, chimiche e granulometriche dell'acqua di mare immessa e alla composizione del gas di scarico, dipende dalle dimensioni dello scrubber. Pur essendo i fenomeni reattivi considerabili come istantantei, la fenomenologia generale di trasporto risulta essere piuttosto lenta, pertanto un adeguato tempo di permanenza dei gas e dell'acqua è un requisito fondamentale per un funzionamente soddisfacente dello scrubber. Per questo motivo, i seawater scrubber sono piuttosto ingombranti, le dimensioni delle torri di lavaggio possono arrivare fino a 6 metri e la loro collocazione nell'impianto di bordo è un aspetto ancora da discutere con chiarezza in tutti i suoi aspetti. La già citata "Pride of Kent", ovvero la prima imbarcazione ad aver implementato il prototipo di un seawater scrubber utilizzando un motore ausiliario di 1 MW, per le sole operazioni di installazione dello scrubber, ha necessitato di una sosta in cantiere di ben 60 ore. Attualmente, i report condotti sul seawater scrubber della Pride of Kent [5] rappresentano quasi l'unica fonte sulla quale poter avere dei dati reperiti sul

campo per l'utilizzo di un seawater scrubber.

Tuttavia, oltre all'ingrombro, un'altra problematica inerente all'utilizzo a bordo di un SWS è quella relativa allo smaltimento dell'acqua post-trattamento desolforante. A tal proposito, risulta essere molto utile il dossier del Marzo 2004 prodotto dal Terramare Research Centre (Wilhelmshaven, Germany) su alcune rotte effettuate dalla "Pride of Kent" effettuate tra Dover (UK) e Calais (Francia) [6]. A bordo della nave, come già accennato precedentemente, è stato installato un prototipo di seawater scrubber per la desolforazione dei fumi, fabbricato dalla DME Canada; il dossier consiste in uno studio dell'acqua di mare post trattamento, redatto in ciascuna zona di prelievo, a seconda della rotta della nave. Principalmente, tale dossier si incentra sul valore del pH, della temperatura, della percentuale di metalli, policiclici aromatici (PAH) e plancton relativi all'acqua di mare a valle dello scrubber. Al fine di condurre un'osservazione che coprisse un intero ciclo annuale, i campionamenti di acqua pre e post-scrubbing sono stati effettuati in Febbraio, Marzo, Luglio, Settembre e Novembre del 2003. Generalmente, il livello del pH dell'acqua postscrubbing risulta essere notevolmente più basso rispetto a quello all'ingresso dello scrubber, per via dell'interazione dell'acqua di mare con i gas di combustione e dunque dell'assorbimento di sostanze acide, principalmente SO<sub>2</sub>; invece, i prelievi effettuati all'interno dello scrubber hanno mostrato valori molto bassi del pH (per via della presenza di gas acidi, quali appunto l'SO2) e concentrazioni elevate dei PAH. Per quanto riguarda invece metalli come ferro, vanadio e metalli pesanti in genere, ne è stata rilevata una concentrazione superiore nello scrubber che non nei campioni d'acqua prelevati a valle dello scrubber stesso. Oltre a questo, il dossier non ha evidenziato la presenza di agenti o sostanze eutrofizzanti<sup>1</sup>, evidenziando dunque nessun particolare pericolo nella possibilità di Ill termine **eutrofizzazione**, derivante dal greco *eutrophia* (*eu* = "buono", *trophòs* = "nutrimento"), indica una

condizione di ricchezza di sostanze nutritive in un dato ambiente, in particolare una sovrabbondanza di <u>nitrati</u> e <u>fosfati</u> in un ambiente acquatico.

Oggi viene correntemente usato anche per indicare le fasi successive del processo biologico conseguente a tale arricchimento, vale a dire l'eccessivo accrescimento degli organismi vegetali che si ha per effetto della presenza nell'<u>ecosistema</u> acquatico di dosi troppo elevate di sostanze nutritive come <u>azoto</u>, <u>fosforo</u> o <u>zolfo</u>, provenienti da fonti naturali o antropiche (come i <u>fertilizzanti</u>, alcuni tipi di <u>detersivo</u>, gli scarichi civili o industriali), e il conseguente

reimmettere l'acqua post-trattamento in mare senza alcuna azione di neutralizzazione e/o elaborazione aggiuntiva. La Tab.1.5 mostra le caratteristiche dell'acqua di mare a seconda dei punti di campionamento:

origin	salinity [ppt]	рН	sampling temperature [°C]	test temperature [°C]
Nassau harbour, Jade Bay,	30	8,0	3	22,5
Wilhelmshaven, Germany				
Meyer Werft, Ems River,	0,3	7,71	3,1	22,6
Papenburg, Germany				
Lindoe, Odense, Denmark	21,4	7,97	3,4	20,1
Calais harbour, France	18,3	7,81	7,3	22,4
Dover harbour, England	34,3	7,86	7,4	22,4

Tab.1.5 - Proprietà dell'acqua di mare campionata

In Tab.1.6 sono invece riportati i valori di temperatura, salinità e pH relativi all'utilizzo di SW campionata nella zona di Dover (UK):

degrado dell'ambiente divenuto asfittico.

L'accumulo di elementi come l'azoto e il fosforo causa la proliferazione di <u>alghe</u> microscopiche che, a loro volta, non essendo smaltite dai <u>consumatori primari</u>, determinano una maggiore attività batterica; aumenta così il consumo globale di ossigeno, e la mancanza di quest'ultimo provoca alla lunga la morte dei pesci.

Questo fenomeno è stato riconosciuto come un problema di <u>inquinamento</u> in <u>Europa</u> e in <u>America del Nord</u> verso la metà del <u>XX secolo</u> e da allora si è andato sviluppando.

Negli ambienti acquatici si nota un notevole sviluppo della vegetazione e del <u>fitoplancton</u>. Il loro aumento numerico presso la superficie dello specchio d'acqua comporta una limitazione degli scambi gassosi (e quindi anche del passaggio in soluzione dell'<u>ossigeno</u> atmosferico). Inoltre, quando le <u>alghe</u> muoiono vi è una conseguente forte diminuzione di <u>ossigeno</u> a causa della loro decomposizione ed i processi di <u>putrefazione</u> e <u>fermentazione</u> associati liberano grandi quantità di <u>ammoniaca</u>, <u>metano</u> e <u>acido solfidrico</u>, rendendo l'ambiente inospitale anche per altre forme di vita. Al posto dei microrganismi aerobici (che hanno bisogno di <u>ossigeno</u>) subentrano quelli anaerobici (che non hanno bisogno di ossigeno) che sviluppano sostanze tossiche e maleodoranti.

		temp. water [°C]	salinity [PSU]	pН
Point 7	Harbour entrance	8.5	34.1	8.10
Point 8	Middle port	8.4	34.0	8.10
Point 9	Quay 4	8.1	34.1	8.11
Point SCH1	Channel SWS inlet	9.2	34.3	8.06
Point SCH2	Channel SWS outlet	22.3	34.9	7.99

Tab.1.6 - pH, temperatura e salinità

La Tab.1.7 riporta invece i metalli e i solfati rinvenuti nella stessa zona (Dover):

		Cal 1	Cal 2	Cal 3	Cal 4	7	8	9	21	22
Ba	ppb	17	21	18	16	20	14	14	13	12
Ca	ppm	339	263	359	369	509	391	390	395	401
Cd	ppb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	ppb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	ppb		-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	ppb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	ppb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	ppm	280	180	310	352	475	352	373	357	376
Li	ppb	148	112	161	169	232	185	186	181	185
Mg	ppm	994	664	1071	1113	1567	1183	1191	1219	1254
Mn	ppb	-	68	-	-	-	-	-	-	-
Мо	ppb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	ppb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	ppb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SO4	ppm	2161	1479	2399	2461	3831	2857	2853	2842	2874
Sr	ppb	6392	4448	6853	7223	10188	7889	7863	7907	8093
V	ppb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	ppb	-	-	-	-	-	-	-	-	143

Tab.1.7

Per quanto riguarda invece le concentrazioni di eutrofizzanti, esse sono riportate in Tab.1.8

	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	NH4 <sup>+</sup>	DIN	Si(OH)₄
	[µmol L <sup>-1</sup> ]				
Cal 1	0.90	42.09	24.31	67.30	54.27
Cal 2	2.03	74.66	107.64	184.32	92.78
Cal 3	1.15	61.89	15.29	78.33	34.95
Cal 4	0.74	41.86	10.41	53.02	24.50
7 (Dover)	0.22	15.97	1.49	17.69	6.31
8 (Dover)	0.23	15.21	18.96	34.40	6.57
9 (Dover)	0.44	20.10	19.25	39.79	9.38
SCH1	0.33	16.41	1.53	18.26	5.63
SCH2	0.22	11.41	1.53	13.16	7.37

Capitolo 1 : Emissioni di  $SO_x$  prodotte da motori navali: limiti normativi , metodologie di abbattimento e relativo impatto impiantistico-economico.

#### Tab.1.8 - Eutrofizzanti

Esistono tuttavia diversi studi che invece pongono l'attenzione sulle conseguenze nocive nei confronti della flora e della fauna marina dovute allo scarico in mare dell'acqua post-scrubbing; molto utile a tal proposito è un lavoro di Knutzen [7], il quale consiste in una analisi di alcuni campionamenti di acqua di mare in alcune zone del mare del Nord, zone che come già detto sono inquadrate nelle aree SECA, e che dunque hanno iniziato a sperimentare l'utilizzo di SWS. In particolare, il lavoro di Knutzen si concentra sull'effetto dei PAH e della riduzione del pH nelle zone immediatamente attigue al punto in cui viene smaltita in mare l'acqua post-scrubbing. Il lavoro infatti evidenzia che, ad esclusione di una "primary zone" limitata ad un raggio di 1-2 km dal punto di immissione, le specie marine non risentono degli effetti dovuti al contatto con acqua più ricca di PAH e a pH più basso. Il pH gioca un ruolo molto importante per la biologia marina: un suo abbassamento si traduce in un aumento del biossido di carbonio e di una riduzione di bicarbonato, influenzando così la fotosintesi marina e il processo di calcificazione delle conchiglie. Invece, un aumento della concentrazione dei PAH comporterebbe effetti ben più gravi, giacchè essi agicono sui lipidi all'interno delle membrane cellulari, arrivando a reagire con macromolecole come acidi nucleici (DNA, RNA) e proteine.

Ad oggi, a causa della scarsa diffusione dei SWS a bordo delle navi, il problema dello smaltimento delle acque post-trattamento non è ancora stato affrontato nel dettaglio. A tal proposito, un documento molto utile è quello prodotto dalla Hollanda America Line e Puget Sound Clear Agency **[8]**, i quali hanno sperimentato l'utilizzo di un SWS su una nave passeggeri dalla potenza nominale di circa 9 MW. Oltre ai dati di absorbimento vero e proprio (che confermano un ottimo comportamento dello scrubber nei confronti di SO<sub>2</sub> e PM, con efficienze intorno al 75% per la prima e 60% per gli altri), è molto interessante la soluzione utilizzata per il filtraggio ed il trattamento dell'acqua post-scrubbing. Si tratta infatti di un sistema che prevede due stadi, il primo consiste nella diluizione dell'acqua post-trattamento con acqua pura (ovvero che non è stata impiegata in alcun processo di scrubbing), al fine di portarne il pH a valori prossimi a quelli dell' acqua di mare (~8.2-8.5). Successivamente, un idrociclone provvede alla separazione di sostanze solide dalla fase liquida (tipicamente particelle metalliche di dimensioni molto piccole). La Fig.1.6 schematizza il set-up impiantistico relativo al SWS montato a bordo.



Fig.1.6

Al momento, le normative IMO-MARPOL non hanno ancora preso in considerazione il problema dello smaltimento dell'acqua post-scrubber.

### 1.5. Principali inquinanti prodotti da un motore navale

Il 95%  $\div$  96% della potenza installata sul naviglio mercantile è erogata da motori diesel a due e a quattro tempi.

Capitolo 1 : Emissioni di  $SO_x$  prodotte da motori navali: limiti normativi , metodologie di abbattimento e relativo impatto impiantistico-economico.



**Fig 1.7.** Composizione tipica [glkWh] dei gas di scarico emessi da un motore diesel a due tempi low speed alimentato con Heavy Residual Fuel contenete il 4% in massa di zolfo.

La Fig 1.7 riporta le quantità delle principali sostanze, espresse in g/kWh, presenti nei gas allo scarico di un motore diesel a due tempi *low speed* della produzione attuale alimentato con *Heavy Residual Fuel* con un contenuto di zolfo pari a circa il 4% in massa. Dall'analisi della tabella di Fig 1. 4 risulta che, degli 8.032 g/kWh emessi allo scarico, ben 7.500 g/kWh, pari a più del 90% del totale, sono costituiti da azoto, ossigeno ed acqua, che non sono certo inquinanti (Fig 1. 5) 500 g/kWh, pari a circa il 6% del totale, sono costituiti da anidride carbonio che non è da considerare inquinante anche se contribuisce all'effetto serra, mentre solo 32 g/kWh, pari ad appena lo 0,40% del totale, essenzialmente ossidi di azoto ed ossidi di zolfo, con tracce di idrocarburi incombusti, ossido di carbonio e particolato, sono da considerarsi sostanze inquinanti (Fig. 8).



Fig 1.8. Composizione percentuale in massa dei gas di scarico emessi da un motore diesel a due tempi low speed alimentato con Heavy Residual Fuel contenente il 4% in massa di zolfo.

Nonostante questi inquinanti siano presenti in misura percentualmente molto modesta, non è però possibile trascurarli se si tiene conto dei valori assoluti delle quantità emesse, ad esempio, in un anno dai motori diesel di propulsione di tutte le navi circolanti nei mari del mondo sulla base dei kWh erogati in quello stesso anno.



Fig. 1.9. Composizione percentuale in massa dei principali inquinanti presenti allo scarico di un motore diesel a due tempi low speed alimentato con Heavy Residual Fuel contenente il 4% in massa di zolfo.

Infatti, da uno studio condotto da *W. Koehler Horst, è* stato accertato che nell'anno 2001 circolavano 89.100 navi con tonnellaggio superiore a 100 GRT sulle quali erano installati 117.500 motori principali di propulsione per complessivi 286.000 MW cui andavano sommati altri 40.000 MW circa relativi ai generatori di energia elettrica a bordo. I 286.000 MW erano forniti per il 95% da motori diesel (57% *low speed* e 38% *medium speed*), per il 4% da turbine a gas e a vapore e per il rimanente 1 % da motori di tipo diverso; la distribuzione percentuale sui differenti tipi di navi dei 286.000 MW di cui si è detto è riportata nel diagramma a torta di Fig 1. 10. Ebbene, considerando il numero medio di ore di funzionamento di ciascun motore, sono state valutate, nell'anno 2001, emissioni inquinanti, limitatamente agli ossidi di azoto NO<sub>x</sub>, per complessive 21,88 Mt la cui suddivisione, in relazione al tipo di nave di provenienza, è riportato nel diagramma di Fig 1. 8 che è confermato dalla tabella nella quale si riporta la quantità di combustibile consumata nell'anno 2001 e suddivisa in relazione agli stessi tipi di navi riportati nella Fig 1.7..



Fig 1.10. Suddivisione percentuale, per differenti tipi di navi, della potenza relativa ai motori principali di propulsione (286.000 MW) complessivamente installata alla fine dell'anno 2001 a bordo delle navi di tonnellaggio superiore a 100 GRT.

Da questa risulta che le *portacontainers* sono responsabili ben del 23,2% delle emissioni di  $NO_x$ , pur costituendo, in termini numerici, solo il 3% delle navi con tonnellaggio al disopra di 100 *GRT*.



**Fig 1.11.** Suddivisione percentuale, per differenti tipi di navi, delle 21,88 Mt di NO<sub>x</sub> complessivamente emerse nell'anno 2001 dai motori principali di propulsione e da quelli ausiliari installati a bordo delle navi di tonnellaggio superiore ai 100 GRT.

La giustificazione risiede nel fatto che tali navi, anche se in numero modesto, sono caratterizzate da consumi totali di combustibile molto alti in dipendenza delle elevatissime potenze installate a bordo (fino a 80 MW) e del numero di ore di funzionamento all'anno, anch'esso molto elevato.

TIPO DI NAVE	HFO	MDO/MGO	HFO+ MDO/MGO	
	[Mt]	[Mq	[Mt]	
Portacontainers	43,32	3,11	46,43	
Bulk-carriers	35,19	2,51	37,70	
General cargo	48,05	27,31	75,36	
Crude oil tankers	20,37	0,94	21,31	
Chemical tankers	24,20	3,45	27,65	
Gas carriers	8,29	0,71	9,00	
Pescherecci	0,40	14,12	14,52	
Rimorchiatori	2,91	13,96	16,87	
Altre	2,88	12,88	15,76	
Motori ausiliari	4,99	11,16	16,15	
	190,60	90,15	280,75	

Capitolo 1 : Emissioni di  $SO_x$  prodotte da motori navali: limiti normativi , metodologie di abbattimento e relativo impatto impiantistico-economico.

I pescherecci per contro, pur costituendo in termini numerici ben il 26% del naviglio con tonnellaggio superiore a 100 *GRT*, sono responsabili solo del 3% delle emissioni di NO<sub>x</sub>, *a* causa dei consumi totali di combustibile non elevati dovuti ai valori modesti della potenza installata a bordo ed al numero di ore di funzionamento in un anno sicuramente inferiore a quello delle *portacontainers*. Dai dati forniti da *Horst* discende che vengono emessi mediamente (21,88/280,75) 1.000 ~ 78 kg di NO<sub>x</sub>, per ogni tonnellata di combustibile brucia-ta, valore dello stesso ordine di grandezza di quello ricavabile dalla Fig 1. 7 che fornisce (17,0/171)1.000 ~ 99,41 kg/t. Molto interessante è poi la Fig 1. 12 che riporta la suddivisione percentuale, per fonte, delle emissioni totali di NO<sub>x</sub> prodotte da tutte le attività umane, sempre nel 2001, dalla quale si evince che i trasporti via mare sono responsabili per il 18% del totale, valore confrontabile con il 24% relativo al traffico motoristico terrestre, ma molto maggiore del 2% relativo al traffico aereo.


**Fig 1. 12.** Suddivisione percentuale, per fonti di provenienza, delle 121,28 Mt di NO<sub>x</sub> complessivamente emesse nel mondo nell'anno 2001.

Se però si ragiona in termini di tonnellate di merci trasportate per chilometro, in considerazione del fatto che una nave ha una capacità di carico nettamente superiore ad un aereo e ancor più ad un autocarro, è ragionevole prevedere un vantaggio per il trasporto via mare rispetto a tutti gli altri. Infatti, su un totale di 59.850 10<sup>9</sup> tonnellate di merci trasportate per chilometro nel 2001, ben il 71 % è stato trasportato via mare (Fig 1. 13), l'11,7% su gomma e solo lo 0,6% a mezzo aereo.



Fig 1.13. Suddivisione percentuale, per differenti mezzi di trasporto, delle merci complessivamente movimentate nel mondo nell'anno 2001 e pari a 59.850 10<sup>9</sup>.

L'affermazione dunque che il trasporto via mare sia uno dei maggiori responsabili delle emissioni di NO<sub>x</sub>, non è esatta in quanto, se ci si riferisce alle tonnellate di merci trasportate per chilometro, si hanno valori pari all'incirca a 0,5 g di NO<sub>x</sub>, per tonnellata per chilometro trasportata via mare e a ben 4 g di NO<sub>x</sub>, per t•km nel caso di trasporto su mezzi gommati. Limitatamente alle altre sostanze inquinanti, è stato calcolato che sempre nel 2001 sono state emesse 2,10 ÷ 2,50 Mt di idrocarburi incombusti *HC*; 1,0 ÷ 1,2 Mt di particolato e circa 12 Mt di ossidi di zolfo SO<sub>x</sub> avendo considerato un contenuto medio di zolfo nelle 190,60 Mt di *HFO* bruciate nel 2001 pari al 2,5% in massa ed all'1% nelle 90,15 Mt di *MDO e di MGO* bruciate sempre nel 2001. Per quanto riguarda la CO<sub>2</sub>, da ritenersi non inquinante, ne sono state emesse, sempre dai motori diesel marini nel 2001, 900 Mt complessivamente pari a circa 2 g/t•km contro i 30 g/t•km emessi dai trasporti su rotaia ed i 190 g/t•km emessi dai trasporti su gomma. Tanto premesso si passa ora ad analizzare separatamente le singole specie inquinanti illustrando successivamente i metodi per contenerle, con particolare riferimento agli *NO<sub>x</sub>*.

#### 1.5.1. Ossidi di azoto $NO_x$

Gli ossidi di azoto presenti nei gas allo scarico di un motore diesel, generalmente indicati come NO<sub>x</sub> sono costituiti essenzialmente da ossido nitrico NO, per circa il 95%, e per il rimanente 5% da ossido nitroso NO<sub>2</sub> che si forma, a partire da NO, attraverso processi che avvengono generalmente dopo l'immissione dei gas combusti nell'atmosfera. L'NO è un gas incolore, non tossico; l'NO<sub>2</sub> è invece un gas di colore rossastro che tende al giallo scuro quando comincia a condensare ed è tossico. Gli NO<sub>x</sub>, producono sull'uomo affezioni alle vie respiratorie; essi inoltre possono reagire con l'acqua dando luogo ad acido nitrico responsabile, insieme all'acido solforico, del fenomeno delle piogge acide. Gli ossidi di azoto sono inoltre i principali agenti responsabili dello *smog* fotochimico che trae origine dalla riduzione dell'ossido nitroso NO<sub>2</sub> in NO ed ossigeno atomico. Questo si combina a

sua volta con l'ossigeno molecolare presente nell'aria dando luogo all'ozono O<sub>3</sub> che, se risulta benefico nella stratosfera in quanto capace di filtrare le radiazioni ultraviolette, è un potente inquinante a livello del suolo in quanto attacca vernici, gomme e plastiche ed è irritante per le vie aeree e per gli occhi. Gli NO<sub>x</sub>, sono originati, attraverso un processo molto complesso che comprende qualche centinaio di reazioni chimiche differenti, dalla reazione, nelle zone della camera di combustione ad alta temperatura (1.500 K ed oltre), dell'ossigeno con l'azoto, sia quello presente nell'aria comburente sia quello organico presente nel combustibile. La formazione degli  $NO_x$ ,  $\dot{e}$ favorita dalle temperature elevate che si sviluppano nella camera di combustione e che facilitano prima la dissociazione sia dell'ossigeno che dell'azoto, quindi la successiva formazione dell'ossido nitrico NO. Anche la concentrazione dell'ossigeno, il tempo di permanenza della miscela reagente alle alte temperature e la quantità di azoto presente nel combustibile influiscono sull'entità degli NO<sub>x</sub>, allo scarico. Aumentando ad esempio dell'1% la presenza di azoto nel combustibile si verifica un incremento degli NO, allo scarico variabile tra il 10% ed il 30% e ciò giustifica le maggiori quantità di NO<sub>x</sub>, emesse allo scarico di un motore diesel a due tempi *low speed*, rispetto ad un quattro tempi, sia perché utilizza come combustibile Heavy Fuel Oil (HFO), caratterizzato da un contenuto di azoto superiore a quello presente in un distillato, sia perché il motore low speed, caratterizzato per l'appunto da una modesta velocità di rotazione (54 ÷ 120 giri/min), consente alla miscela reagente di permanere alle alte temperature per tempi più lunghi; infine perché, grazie agli elevati valori dell'eccesso di aria di combustione, le concentrazioni di  $O_2$  sono le più elevate. In linea di massima si può dire che le emissioni di NO<sub>x</sub>, variano da circa  $100 \div 120$  kg per ogni tonnellata di *HFO* bruciata in un grande motore diesel low speed (si vedano in proposito i valori riportati in Fig 1.4) fino a circa 50 kg per ogni tonnellata di MDO bruciata in un piccolo motore diesel high speed.

## 1.5.2. Ossidi di zolfo $SO_x$

Gli ossidi di zolfo presenti nei gas allo scarico di un motore diesel, generalmente indicati come SO<sub>x</sub>, sono costituiti essenzialmente da anidride solforosa SO<sub>2</sub> per il 95% circa e da anidride solforica SO<sub>3</sub> per il rimanente 5%. Di odore sgradevole, irritano le mucose e reagendo con l'acqua danno luogo ad acido solforoso e quindi a piogge acide che danneggiano la vegetazione, la salute umana ed esercitano una intensa e dannosa azione corrosiva su monumenti e costruzioni in genere. Le piogge acide possono inquinare le acque sotterranee e corrodere le tubazioni dell'acqua potabile con conseguente contaminazione di questa da parte dei metalli asportati dalla tubazione stessa. Va detto peraltro che tali effetti nocivi sono particolarmente sensibili quando gli SO<sub>x</sub>, vengono emessi in prossimità delle coste, mentre risultano meno pericolosi in mare aperto in quanto i fumaioli delle navi sono più bassi delle ciminiere degli impianti fissi e dunque gli SO<sub>x</sub> vengono facilmente in contatto con l'acqua del mare e neutralizzati. Si osservi che un litro di acqua di mare, stante la sua elevata alcalinità, è in grado di neutralizzare 300 mg circa di zolfo. In ogni caso gli SO<sub>x</sub> compromettono l'efficienza dei catalizzatori eventualmente presenti, come si vedrà, a valle del motore. Gli SO<sub>x</sub>, presenti nei gas combusti provengono dall'ossidazione, in camera di combustione, dello zolfo presente nel combustibile in percentuali più o meno elevate  $(0.5\% \div 4.5\%$  in massa) a seconda dei giacimenti di provenienza del greggio e dell'entità della raffinazione. Molto poco zolfo è presente nei distillati leggeri quali la benzina; in quantità maggiori nei prodotti meno leggeri quali il kerosene, il gasolio e il Marine Diesel Oil (MDO) mentre i livelli maggiori (4,5% ÷ 5,0% in massa) si trovano nel HFO e nei bitumi.

I meccanismi di formazione dell' $SO_2$  e dell' SO3 durante la combustione sono espressi rispettivamente dalla (2.a) e (2.b):

$$S+O_2 \rightarrow SO_2$$
 (2.a)

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \tag{2.b}$$

La formazione di SO<sub>3</sub> è solitamente molto modesta, dal momento che la reazione formalizzata dalla (2.b) è estremamente lenta e quindi, generalmente, le condizioni di equilibrio non vengono mai raggiunte, motivo per cui la concentrazione di SO<sub>3</sub> rimane bassa. Oltre a ciò, l'SO<sub>3</sub> gassosa può essere presente in aria solo se la concentrazione di vapor d'acqua è bassa. In caso contrario, accade infatti che l'SO<sub>3</sub>, combinandosi col vapor d'acqua, porta alla formazione di goccioline di acido solforico, secondo la seguente reazione (3):

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
 (3)

Questo è il motivo per cui normalmente in atmosfera è più facile trovare  $H_2SO_4$  che  $SO_3$ .

La quantità di acido solforico normalmente presente in aria non è dovuta unicamente alla produzione primaria di  $SO_3$ ; infatti, una volta nell'atmosfera, l' $SO_2$  è parzialmente convertita in  $SO_3$  e quindi in  $H_2SO_4$  da processi fotolitici e catalitici. Questa conversione è influenzata da numerosi fattori, tra cui l'umidità dell'aria, l'intensità, la durata e la distribuzione spettrale della radiazione solare, la presenza in maggiori o minori quantità di materie catalizzatrici, assorbenti ed alcaline. E' questo il motivo per cui, nelle ore diurne e soleggiate e con bassa umidità, sono molto importanti per l'ossidazione le reazioni fotochimiche che coinvolgono l' $SO_2$ , l' $NO_2$  e gli idrocarburi (dato l'effetto catalitico degli ossidi di azoto sull'ossidazione dell' $SO_2$ ). Di notte, invece, in condizioni di umidità, nebbia o pioggia, l' $SO_2$  viene assorbito dalle goccioline di acqua alcalina presenti in aria e reagisce con essa con conseguente formazione, a velocità apprezzabili, di

solfati come solfato di ammonio e il solfato di calcio e funge da assorbitore per ulteriori quantità di SO<sub>2</sub>, sostanze basiche e tracce di metalli e cationi. L'aerosol che così si forma è frequentemente associato a scarsa visibilità.

Nel diagramma di Fig 1. 14 si osserva, come prevedibile, che le emissioni di  $SO_x$ , espresse in g/kWh, crescono all'aumentare dei consumo specifico del combustibile e, a parità di tale parametro, crescono con l'aumento della percentuale di zolfo presente nel combustibile stesso.



Fig 1.14. Andamento delle emissioni di SO<sub>x</sub> al variare del consumo specifico di combustibile per combustibili caratterizzati da differenti valori del contenuto di zolfo.

È interessante constatare come il valore degli  $SO_x$ , di Fig 1. 7, pari a 13,6 g/kWh, non compare sul diagramma di Fig. 1. 14, ma è individuabile per estrapolazione se si pensa che il combustibile adoperato nel motore a due tempi della Fig 1. 7 era caratterizzato da una percentuale di zolfo in massa del 4% circa. In linea di massima si può affermare che bruciando una tonnellata di combustibile contenente il 3 % di zolfo in massa si producono 64 kg di  $SO_x$  che scendono a 21 kg se la percentuale di zolfo in massa è pari all'1%. Gli  $SO_x$ , dipendono dunque dalla quantità di zolfo presente nel combustibile e non possono essere diminuiti, come invece accade per gli

 $NO_x$ , controllando opportunamente il processo di combustione. Si osservi che le emissioni di  $SO_x$ imputabili ai motori navali hanno costituito in Europa, nel 1990, il 4% del totale; nel 2001 il 12% con una previsione del 18% nel 2010 se non si interviene con opportune regolamentazioni.

#### 1.5.3. Idrocarburi incombusti HC,Ossido di carbonio CO,Anidride carbonica CO<sub>2</sub>

Gli idrocarburi incombusti *HC* sono originati dalla combustione incompleta del combustibile e dell'olio lubrificante; hanno odore sgradevole ed alcuni di essi potrebbero essere cancerogeni; il CO è dovuto a combustione incompleta del carbonio in quelle zone della camera nelle quali si verifica un difetto di aria, ma può provenire anche dalla dissociazione della  $CO_2$ . È altamente tossico, ma solo in concentrazioni elevate.

Allo stato attuale della tecnologia del motore diesel caratterizzato, grazie agli elevati valori dell'eccesso d'aria utilizzati, da rendimenti di combustione molto alti, gli *HC* ed il *CO* emessi sono di conseguenza su valori molto contenuti, dunque difficilmente suscettibili di ulteriori riduzioni. La formazione della CO<sub>2</sub>, di per sé non nociva alla salute dell'uomo e peraltro inevitabile, dipende dalla quantità e dalla composizione del combustibile bruciato e dà luogo, come già ricordato, a preoccupazioni per il suo contributo al noto *effetto serra*. I gas *serra* sono relativamente trasparenti alla luce ultravioletta proveniente dal sole, mentre assorbono e riflettono le radiazioni a maggiore lunghezza d'onda (luce visibile, infrarossi) tipiche della riflessione da parte della superficie terrestre e marina. La diretta conseguenza *dell'effetto serra* è la riduzione alla quantità di combustibile bruciato va detto che i motori diesel, tra gli impianti motori primi termici, sono quelli caratterizzati, come ripetutamente ricordato, da valori molto elevati del rendimento e dunque, a *parità di potenza erogata e di combustibile utilizzato*, bruciano una portata di combustibile minore rispetto a quella

bruciata da impianti a rendimento più basso e pertanto immettono nell'atmosfera una minore portata di CO<sub>2</sub>. In relazione alla composizione del combustibile, ovvero al rapporto *C/H* tra numero di atomi di carbonio e numero di atomi di idrogeno che costituiscono la molecola, va detto, in via preliminare, che il confronto tra due combustibili differenti in relazione alle quantità di *CO*<sub>2</sub> emesse deve essere condotto evidentemente *a parità di calore sviluppato* e non a parità di quantità di combustibile bruciato. Tenendo conto allora dei rispettivi valori del potere calorifico inferiore *H*<sub>i</sub> e delle reazioni di ossidazione, è facile concludere che, per ottenere la stessa quantità di calore pari, ad esempio, a 41.900 kJ, ottenuta bruciando un chilogrammo di petrolio, è necessario bruciare 0,83 kg di metano (*H*<sub>i</sub> = 50.700 kJ/kg) che producono 2,28 kg di *CO*<sub>2</sub>; 0,93 kg di un idrocarburo del tipo *C*<sub>8</sub>*H*<sub>18</sub> (*H*<sub>i</sub> = 45.000 kJ/kg) che producono 2,91 kg di *CO*<sub>2</sub>; 1,27 kg di carbone (*H*<sub>i</sub> = 33.000 kJ/kg) che producono 4,67 kg di *CO*<sub>2</sub>. Alla luce di quanto esposto si può concludere che, se si vogliono ridurre in maniera significativa le emissioni di CO<sub>2</sub> prodotte dal trasporto marittimo, il contributo fornito a tale causa da un incremento nel rendimento dei motori diesel sarà molto modesto in quanto tale parametro, già oggi alto, è suscettibile solo di miglioramenti di modesta entità. Migliori risultati si potranno invece ottenere attraverso un più corretto esercizio del motore.

1. Utilizzando, ad esempio, la propulsione diesel elettrica è possibile far funzionare i motori diesel a carico costante, quindi nel punto di miglior rendimento ovvero di minor consumo specifico cui corrisponderanno i più bassi valori delle emissioni di CO<sub>2</sub>;

1. Sostituendo sulle navi metaniere la turbina a vapore con uno o due motori diesel a due tempi *low speed* ed installando a bordo un impianto di rilequefazione dei *BOG (Boil Off Gas)*, si evita di immettere nell'ambiente la  $CO_2$  che avrebbe prodotto la combustione del metano che è indispensabile bruciare quando la metaniera è propulsa da una turbina a vapore;

2. Ancora, riducendo ad esempio del 10% la velocità delle navi quando sono in prossimità delle coste, si può ottenere una riduzione delle emissioni di circa il 20% grazie alla minor potenza, e quindi

39

alla minor portata di combustibile, richiesta dalla nave per procedere a velocità più contenuta;

3. Altra strada per ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub>, sia pur più difficilmente percorribile, è quella di utilizzare un combustibile caratterizzato da un valore del rapporto *C/H* più basso di quello che caratterizza un olio del tipo  $C_8H_{18}$  e che vale 0,44. Molto bene, da questo punto di vista, si comporta il metano *CH*<sub>4</sub> che, caratterizzato da un valore del rapporto *C/H* = 1/4 = 0,25, a parità di calore sviluppato immette nell'atmosfera una quantità di CO<sub>2</sub> che è inferiore di circa il 22% a quella immessa da un *diesel fuel* assimilabile ad un idrocarburo del tipo *C*<sub>8</sub> *H*<sub>18</sub>;

#### 1.5.4. Particolato

Il particolato è un insieme molto complesso costituito da particelle di carbone di diametro minore di 1 µm simili alla grafite, note con il nome di fuliggine *o soot*, che hanno origine in quelle zone della camera di combustione dove c'è maggior ricchezza di combustibile e che non riescono poi ad essere ossidate. Contribuiscono altresì a formare il particolato anche i solfati, i nitrati, gli ossidi di metallo e le particelle asportate a causa dell'usura da alcuni organi metallici del motore. Sulle particelle di carbone solide ed insolubili si deposita, per condensazione ed assorbimento, uno strato di idrocarburi pesanti allo stato liquido che costituiscono la parte organica solubile di ciascuna particella denominata *sof (soluble organic fraction)*. Tali idrocarburi provengono essenzialmente dal combustibile ed in misura ridotta anche dall'olio lubrificante. Sul nucleo grafitico, insieme agli idrocarburi liquidi, si depositano pure i solfati con aggiunta di acqua. Circa il 20% in massa di zolfo è costituito da *soot;* la rimanente parte è costituita essenzialmente da solfati e da solfati legati con acqua la cui entità dipende essenzialmente dalla qualità del combustibile. Quando si brucia un combustibile pesante quale un *HFO*, anche le ceneri contribuiscono in misura significativa ad incrementare il particolato emesso per cui è possibile distinguere nel particolato un'aliquota

originata esclusivamente dalla composizione del combustibile e costituita dai solfati, dall'acqua ad essi legata e dalle ceneri; un'aliquota originata dal processo di combustione che ha luogo nel motore costituita essenzialmente dal *soot* e dagli idrocarburi. Nel diagramma di Fig 1. 15 si riporta l'andamento della composizione del particolato emesso allo scarico all'aumentare della percentuale in massa delle ceneri per combustibili con differenti tenori di zolfo.



Fig 1.15. Andamento delle emissioni relative di particolato al variare del contenuto in massa di ceneri nel combustibile, per combustibili caratterizzati da differenti valori del contenuto di zolfo.

In Fig 1. 16 si riporta invece la composizione media del particolato allo scarico di un motore diesel in funzione del carico utilizzando un combustibile ad elevato tenore di zolfo. È interessante notare come, contrariamente a quanto accade per i motori diesel per autotrazione, che utilizzano gasoli *BTZ (Basso Tenore Zolfo)* contenenti meno dello 0,005% in massa di zolfo (50 ppm), si abbia una massiccia presenza di solfati e di acqua legata ai solfati e come, riducendosi il carico, la percentuale di *HC* cresca sensibilmente.



Fig 1. 16. Composizione media del particolato allo scarico utilizzando un combustibile ad elevato tenore di zolfo.

Si osservi che la formazione della fuliggine, ovvero del *soot* e degli *HC*, dipende in misura significativa dal carico del motore nel senso che essa può ritenersi trascurabile agli alti e medi carichi mentre assume valori significativi ai bassi carichi ai quali il motore deve funzionare, ad esempio, durante le manovre in aree quali quelle portuali dove il problema dell'inquinamento è più sentito. Il motivo risiede nella circostanza che ai bassi carichi la turbo soffiante, progettata ed ottimizzata per il funzionamento a carico nominale, fornisce una quantità di aria insufficiente con conseguente combustione incompleta e formazione di *soot e di HC*. Questa è favorita anche dalla circostanza che la pompa tradizionale di iniezione del combustibile, a velocità di rotazione modesta, conferisce una minor pressione al gasolio con conseguente minore polverizzazione dello stesso e combustione più difficoltosa. La diminuzione della pressione di iniezione cui si è fatto

cenno non ha luogo tuttavia se il motore è provvisto di sistema di iniezione common rail e di controllo elettronico dell'iniezione. Altre condizioni di funzionamento che favoriscono la formazione del soot e degli HC sono l'avviamento a freddo che, a causa delle temperature basse, non facilita la combustione completa, e i bruschi aumenti del carico a causa della più immediata risposta da parte del combustibile alla richiesta di maggior portata rispetto a quella dell'aria comburente, il che comporta nel transitorio una combustione in difetto di ossigeno. Come già ricordato, le particelle di particolato hanno diametri molto modesti, nella maggior parte dei casi inferiori ad 1 um e dunque passano attraverso le vie respiratorie raggiungendo i polmoni il che è altamente pericoloso in quanto esse avrebbero effetti tossici e cancerogeni. Possono provocare danni al sistema respiratorio e cardiaco, specialmente degli anziani e dei bambini nei quali possono causare recrudescenze di patologie preesistenti. Le particelle di particolato infine, a causa delle loro piccolissime dimensioni e del peso modestissimo, rimangono in sospensione nell'atmosfera per lungo tempo, e sono facilmente trasportabili dalle correnti d'aria risultando pericolose per l'uomo anche lontano dal luogo di produzione. La presenza di particolato nei gas di scarico di un motore, in particolare dell'aliquota relativa al soot, viene palesata da fumo nero al fumaiuolo della nave la cui intensità può fornire un indice della bontà della combustione. Si osservi che particelle di soot di diametro inferiore a 0,4 µm sono invisibili all'occhio umano e non danno fumo mentre la presenza di fumo allo scarico non significa necessariamente emissioni di particolato: il fumo bianco, ad esempio, è dovuto al vapore d'acqua condensante che non inquina mentre alcuni inquinanti sono di fatto invisibili. Per quanto riguarda infine la quantificazione del particolato, vengono utilizzate differenti tecniche di misurazione ma non è possibile confrontare il valore fornito con una determinata tecnica con quello fornito da una tecnica differente. Tra le tecniche di determinazione del particolato si ricordano:

• *metodi a macchia di fumo:* un certo volume di gas di scarico viene fatto passare attraverso un

filtro di carta e viene quindi misurata la riduzione della capacità riflettente della carta. I valori vengono espressi in *Bosch Smoke Number (BSN)* o in *SAE Smoke Number*. Per valori del *BSN* minori o uguali a *0,3 il* fumo non è visibile e si parla di motori *IS (Invisible Smoke)*. *Si* osservi che un motore sul quale non siano state applicate opportune tecnologie è caratterizzato da un valore del *BSN* pari all'incirca a 1,3.

*metodi di opacità:* si misura la riduzione della luminosità subita da un fascio di luce quando attraversa i gas combusti in esame.

Alcuni tipi di navi poi, in particolare i traghetti passeggeri e le navi da crociera che svolgono il loro servizio in aree protette quali il Mare del Nord, il Mar Baltico o lungo le coste dell'Alaska, devono essere equipaggiate con motori caratterizzati da assenza di fumo nero allo scarico, ovvero motori *Invisible Smoke (IS)*. Bisogna evitare dunque, quanto più possibile, la formazione di *soot* in modo che il *BSN* risulti al disotto del valore limite 0.3 anche ai carichi molto bassi e prossimi allo zero. Supposto che il motore sia ben regolato, ovvero perfettamente a punto, l'obiettivo prefissato può essere raggiunto con l'applicazione congiunta di due tecniche: alimentare il motore con un'emulsione acqua-combustibile che, come si vedrà nel capitolo successivo, consente anche di ridurre la formazione degli  $NO_{xx}$ , ed equipaggiare il motore con una turbosoffiante ausiliaria, comandata elettricamente, che interviene ai bassi carichi. Per le brusche variazioni di carico la turbosoffiante principale è munita di un dispositivo, denominato *jet-assist*, che le consente di raggiungere più rapidamente le condizioni di regime. La tecnologia descritta fu applicata per la prima volta nel 1998 sulla *cruise ship Galaxy* che svolge servizio nei mari che bagnano l'Alaska.

## 1.6. Bibliografia

[1] Bandyopadhyay, A., Biswas, M. N. - *Modeling of SO<sub>2</sub> scrubbing in Spray Towers*- Science of the Total Environment 383 (2007) 25–40.

[2] www.epa.org - EPA – United States Environmental Protection Agency -

[3] IMO-MARPOL 73/78, Annex VI

[4] Kalli, J., Karvonen, T., Makkonen, T. - Sulphur content in ships bunker fuel in 2015 A study on the impacts of the new IMO regulations and transportation costs -

[5] Seawater Scrubbers Facts and Fantasy - Clean Ships Conference, San Diego, California 9<sup>th</sup> February 2007

[6] Hufnalg, M., Liebezeit, G., Behrends, B. - Effects of Seawater Scrubbing - March 2005

[7] Knutzen , J. - Effects on marine organisms from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and other constituents of waste water from aluminium smelters with examples from Norway - Science of the Total Environment 163 (1995) 107-122

[8] Kircher , D. , Stotz, T. - Holland America Line Sea Water Scrubber Demonstration Project Faster Freight, Cleaner Air -September 17, 2008

Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche CAPITOLO 2- Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche

#### 2.1. Introduzione

In questo capitolo verrà presentato uno studio modellistico e numerico circa i fenomeni di absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare; in particolare, l'approccio a tale studio parte dall'esame dei processi fluidodinamici (di trasporto) e chimici che si verificano in una singola goccia d'acqua, ritenuta sferica, in caduta libera e in controcorrente rispetto ad un certo flusso gassoso di assegnata composizione. Come già accennato nel Cap.1, tali processi consistono in un'azione concomitante di reazioni chimiche e trasporto fluidodinamico, la quale, a seconda delle condizioni operative, comporterà una certa efficienza di desolforazione da parte dello scrubber. La scelta di partire dalla modellazione relativa ad una singola goccia d'acqua (e non direttamente su un intero flusso d'acqua) trova spiegazione sia nel background letterario consultato a proposito dell'argomento, sia in ragioni di carattere strettamente operativo relative al funzionamento di un SWS. Infatti, la consultazione della letteratura ha dimostrato che tale approccio modellistico è quello più utilizzato dagli autori per lo studio di fenomeni analoghi a quelli di nostro interesse, indirizzando così lo studio su una strada analoga. Peraltro, il confronto tra i vari autori che hanno applicato una metodologia modellistica del genere denota un'ottima coerenza dei risultati, avvalorata inoltre dal fatto che tali lavori rientrano nell'ambito dello studio di fenomeni analoghi a quello da noi studiato, ovvero l'elaborazione di correnti gassose inquinanti tramite matrice liquida. Inoltre, la scelta di partire dall'esame dei fenomeni relativi ad una goccia singola sembra prestarsi bene ad essere contestualizzato nell'ambito di quanto accade in un SWS; infatti, generalmente un SWS è schematizzabile come una semplice torre cilindrica a pioggia, dove l'acqua viene immessa dall'alto sotto forma di gocce di dimensioni più o meno grosse (1-2 mm), le quali cadono liberamente in controcorrente rispetto ai gas da trattare; è la stessa composizione del getto d'acqua a consentire un approccio modellistico che parta dalla goccia singola, in quanto i risultati ad esso relativi possono essere successivamente estesi *Capitolo 2 – Absorbimento di SO*<sub>2</sub> *in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* all'intero flusso d'acqua, ritenuto come un insieme di tante gocce indipendenti e di dimensioni assegnate.

La traduzione del modello in un codice di calcolo è stata dunque basata su una filosofia analoga, ovvero partendo dalla formalizzazione numerica dei fenomeni di cui sopra per una goccia singola, ed una successiva estensione di tali risultati ad un intero flusso d'acqua. In particolare, il risultato di maggiore interesse consiste nell'efficienza di abbattimento di una goccia; assegnate una certa portata gassosa<sup>1</sup>, dimensioni e velocità iniziale della goccia, composizione dell'acqua di mare e condizioni termodinamiche, il codice produce come risultato la quantità di SO<sub>2</sub> "catturata" dalla goccia in quelle condizioni. Estendendo questo risultato all'intero flusso d'acqua dello scrubber, è possibile ricavarne l'efficienza di abbattimento relativa alle condizioni del calcolo; in questo modo, pur tenendo conto delle varie approssimazioni di cui risente il codice, una strategia del genere consente di effettuare alcune considerazioni di progettazione preliminare di un SWS. Come è già stato largamente chiarito nel Cap.1, l'aspetto più critico dell'impiego a bordo di un SWS consiste nelle notevoli dimensioni, imputabili a loro volta alla necessità di quantitativi d'acqua molto abbondanti, al fine di ottenere efficienze di abbattimento del biossido di zolfo che siano coerenti con i limiti MARPOL. Attualmente, la normativa MARPOL impone un tetto di 6.0 g/kWh di SO<sub>x</sub> al camino; partendo da questo dato, il nostro codice consente di calcolare la quantità d'acqua che deve fluire nell'impianto in assegnate condizioni (composizione e temperatura della corrente di scarico, contenuto alcalino dell'acqua di mare, velocità relativa tra acqua e gas ecc..) al fine di rispettare quel limite. A sua volta, la conoscenza della quantità d'acqua di lavaggio necessaria consente di effettuare una stima preliminare delle dimensioni dello scrubber, e quindi di avere una certa sensibilità sugli ingombri.

Gran parte dei modelli presenti in letteratura circa l'absorbimento di  $SO_2$  in gocce d'acqua sono relativi allo studio del fenomeno delle piogge acide; infatti, dal punto di vista delle dinamiche di absorbimento, tale fenomeno presenta strettissime analogie con quanto accade in un SWS. Infatti, il

<sup>1</sup> Le caratteristiche della corrente gassosa utilizzata all'interno del codice sono state calcolate supponendo un motore diesel due tempi di assegnata potenza, che brucia un combustibile di composizione assegnata in determinate condizioni.

Capitolo  $2 - Absorbimento di SO_2$  in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche termine "piogge acide" si riferisce al fenomeno per cui la pioggia, attraversando l'atmosfera, assorbe goccia per goccia una certa quantità di SO<sub>2</sub>, a sua volta presente nell'aria atmosferica. Tuttavia, i primi lavori sull'argomento trascurano aspetti importanti del fenomeno stesso, come ad esempio la circolazione interna (trasporto), la quale nel caso delle gocce di pioggia, date le dimensioni significative, riveste un ruolo ulteriormente importante [1]. Il primo modello che tiene conto in maniera dettagliata dei flussi sia in fase liquida che gassosa, oltre che i fenomeni chimici relativi alle specie disciolte in fase liquida, è stato presentato da Baboolal et al. [2]; in questo lavoro viene dimostrato come il campo di moto sia interno che esterno ad una goccia che precipita ad una certa velocità influisce notevolmente sulla diffusione e quindi sul trasporto di massa interno alla goccia stessa, a maggior ragione per gocce di grosse dimensioni. Questa analisi è stata estesa da Muginstein [3] e da Akbar e Ghiaasiaan [4], i quali considerano la presenza di solidi reagenti disciolti in una goccia di slurry, nell'ambito dell'abbattimento di SO<sub>2</sub> nelle spray towers. Un'ulteriore estensione del modello fu realizzata da Chen [5], il quale considera l'influenza della decelerazione delle goccia per via dell'azione controcorrente dei gas. Tuttavia, nessuno di questi autori considera il fenomeno di evaporazione della goccia durante la sua caduta libera a contatto con i gas caldi (il tipico range della temperatura di uscita dei gas da un motore navale è circa di 250-500 °C). L'effetto della condensazione o dell'evaporazione dell'acqua sul processo di absorbimento in una goccia stazionaria (ovvero di cui è trascurato il moto di caduta libera) è stato esaminato da Huckaby e Ray [6], i quali evidenziano che tali fenomeni (condensazione o evaporazione) causano rispettivamente un aumento o una diminuzione della temperatura all'interfaccia; siccome la solubilità è funzione delle temperatura , la conseguenza è un aumento della quantità di SO2 absorbita nel caso di evaporazione ed una diminuzione nel caso di condensazione.

Studi di questo tipo, fino ad ora, non erano mai stati applicati alla specifica tematica dell'absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare; l'obiettivo del lavoro è stato quello di sviluppare un modello instazionario del processo che tenga conto di tutti i fenomeni fisici e chimici rilevanti per un processo di wet scrubbing con acqua di mare, colmando le lacune o le approssimazioni dei lavori presentati dagli autori precedenti e tenendo conto, come già detto, di tutti i fenomeni di maggiore

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO*<sup>2</sup> *in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* rilievo. In particolare, si è tenuto conto del trasporto di massa interno alla goccia, della decelerazione ed evaporazione della goccia durante il contatto con i gas, dello scambio di massa e di energia termica tra la fase gassosa e quella liquida, della reazione chimica tra alcalini dell'acqua di mare ed SO<sup>2</sup> disciolta in fase liquida. Le equazioni di conservazione delle specie (relative rispettivamente alle due specie reagenti, ovvero SO<sup>2</sup> ed alcalini) sono state risolte su una griglia computazionale non uniforme, laddove il dominio di calcolo è rappresentato da una semi-goccia. Tale griglia di calcolo viene rigenerata ad ogni time stemp per tener conto della riduzione di diametro, dovuta a sua volta all'evaporazione della goccia stessa.

Lo studio che si sta presentando è stato pubblicato sulla rivista "Environmental Progress & Sustainable Energy" **[13]** ed è consultabile su sito <u>http://onlinelibrary.wiley.com/</u>.

# 2.2. Meccanisimi di absorbimento di SO<sub>2</sub> all'interno di una singola goccia sferica: trasporto interno e fenomeni reattivi

In questo paragrafo verranno descritti nel dettaglio i fenomeni concomitanti che contribuiscono all'abbattimento di SO<sub>2</sub> in un SWS; coerentemente con quanto anticipato circa la strategia modellistica utilizzata, si prenda in considerazione una singola goccia d'acqua di mare, di forma sferica, di assegnate dimensioni e velocità iniziale, in caduta libera e in controcorrente rispetto ad una corrente gassosa, la quale si suppone proveniente dalla camera di combustione di un motore navale, e contenente dunque una certa quantità di SO<sub>2</sub>.

A differenza delle applicazioni di scrubber per power plants terrestri, dove le sostanze assorbente sono costituite prettamente da reagenti a base di calcio disciolti in determinate soluzione, è nota che il seawater scrubbing si basa sulla presenza di sostanze alcaline contenute nell'acqua di mare, le quali reagiscono con il biossido di zolfo. In particolare, si definisce alcalinità dell'acqua di mare la somma delle concentrazioni delle specie alcaline in essa contenute; il valore dell'alcalinità risulta essere estremamente variabile con l'area geografica; più precisamente, i mari delle aree tropicali ed equatoriali presentano un contenuto alcalino molto elevato, mentre prelievi dell'acqua di mare in zone artiche denotano, al contrario, un contenuto alcalino molto basso. Sono molti i fattori che contribuiscono al valore di alcalinità dell'acqua di mare, anche se in linea di massimo essi possono essere sempre ricondotti all'attività biologica della fauna e della flora marina. Concordemente con la definizione data precedentemente, l'alcalinità dell'acqua di mare può essere definita come segue [7]:

$$A_{T} = [HCO_{3}^{-}] + 2[CO_{3}^{2^{-}}] + [B(OH)_{4}^{-}]] + [OH^{-}] + [HPO_{4}^{2^{-}}] + 2[PO_{4}^{3^{-}}] + [SiO(OH)_{3}^{-}] + [NH_{3}] + [HS^{-}] - [H^{+}] - [HSO_{4}^{-}] - [HF] - [H_{3}PO_{4}]$$
(1)

laddove la prima specie che compare al secondo membro della (1),  $[HCO_3]$ , rappresenta il contributo preponderante ai fini della reazione chimica con l'SO<sub>2</sub>. E' per questo motivo che d'ora in poi il valore di  $A_T$  verrà immediatamente identificato con  $[HCO_3]$ . Oltremodo, il coefficiente di

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* diffusione di tutti gli ioni che vanno a costituire l'alcalinità risulta essere quasi uguale, dunque l'approssimazione di considerare solo l'  $[HCO_3^-]$ ai fini dell'absorbimento di SO<sub>2</sub> non influenza l'affidabilità del modello.

$$A_T = [HCO_3]$$
(2.a)

Lo studio di Andreasen e Mayer [7] condotto sulle caratteristiche dell'acqua di mare come sorbente per applicazioni di desolforazione suggerisce una strategia per il calcolo dell'alcalinità dell'acqua di mare; essi esaminano un campione di acqua marina prelevato dal Mar Baltico, al quale corrisponde la composizione di Tab.2.1

Specie chimica	Mass fraction (g/kg <sub>seawater</sub> )	Molality (mol/kg <sub>H2O</sub> )
Cl	19,35	0,5658
Na <sup>+</sup>	10,78	0,4861
SO <sup>2-</sup> 4	2,71	0,0293
$Mg^{2+}$	1,28	0,0548
Ca <sup>2-</sup>	0,41	0,0107
$K^+$	0,399	0,0106
HCO-3	0,108	0,00183
Br	0,067	0,00087
$\mathrm{Sr}^{2^+}$	0,08	0,00009
B(OH) <sub>3</sub>	0,0198	0,000333
CO <sup>2-</sup> 3	0,016	0,00027
B(OH) <sub>4</sub>	0,0079	0,00010
F-	0,0013	0,00007

 Tab.2.1. Composizione del campione di acqua marina esaminato da Andreasen e Mayer

Per quanto già detto, considerando come significativo ai fini dell'absorbimento di SO<sub>2</sub> il solo contributo dell' [ $HCO_3$ ], è possibile esprimere l'alcalinità come segue:

$$A_T \approx \left[HCO_3^{2-}\right] = 2400 \frac{\mu mol}{kg_{H2O}}$$
 (2.b)

Quando la goccia è esposta ad un flusso gassoso contenente biossido di zolfo, si viene a stabilire un flusso di SO<sub>2</sub> all'interfaccia liquido-gas; si suppone che l'equilibrio dell'SO2 tra fase gassosa e fase

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* liquida sulla superficie della goccia sia governato dalla legge di Henry **[8,9].** 

$$p_{SO_2} = \frac{[SO_2(aq)]}{k_H} \tag{3}$$



Fig.2.1. Fall-down droplet

Più precisamente, il biossido di zolfo, per via del gradiente di concentrazione tra fase liquida e fase gassosa, tende a disciogliersi in acqua e ad accumularsi nella zona periferica della goccia, nella prossimità della sua superficie. Tuttavia, la presenza delle sostanze alcaline nell'acqua comporta l'insorgere di una reazione chimica con l'SO<sub>2</sub>, per questo motivo in queste prime fasi del processo il fenomeno si svolge principalmente nella prossimità della superficie della goccia, giacchè l'SO<sub>2</sub> non riesce a penetrare oltre questo sottile strato.

Il processo che parte dalla dissoluzione dell' $SO_2$  in fase liquida ed arriva alla formazione di prodotti attraverso la reazione chimica tra  $SO_2$  ed alcalini può essere schematizzato come segue [10]:

$SO_2(g) \rightarrow SO_2(aq)$	(4.a)
$SO_2(aq)+2H_2O(l) \rightarrow HSO_3(aq)+H_3O(aq)$	(4.b)
$HSO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow SO_3(aq) + H_3O(aq)$	(4.c)
$HCO_3(aq) + H_3O(aq) \rightarrow CO_2(aq) + 2H_2O(l)$	(4.d)
$CO_2(aq) \rightarrow CO_2(g)$	(4.e)

La (4.a) rappresenta la dissoluzione dell'SO<sub>2</sub> gassoso in acqua, nei limiti imposti dalla legge di

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* Henry, subito dopo è presente la reazione (4.b) tra il biossido di zolfo disciolto e l'acqua, che produce bisolfito. La reazione (4.c) rappresenta la dissociazione del bisolfito a solfito;la (4.d) rappresenta la neutralizzazione del bisolfito formato con gli inerti alcalini presenti in seawater ed infine la reazione (4.e) fornisce la quantita di CO<sub>2</sub> disciolto, anch'essa calcolata con la legge di Henry, così come per la (4.a). Addizionando membro a membro le reazioni chimiche (4.b), (4.c) e (4.d) si ottiene una formulazione più compatta dei fenomeni reattivi tra SO<sub>2</sub> ed alcalini:

$$SO_2(aq) + H_2O(l) + HCO_3(aq) \rightarrow H_3O(aq) + SO_3(aq) + CO_2(aq)$$

$$(4.f)$$

Le condizioni consentono di ritenere che la reazione globale (4.f) sia molto veloce; nel codice numerico (che verrà introdotto in seguito), essa è stata considerata con una costante di reazione pari a  $10^8$ .

Tuttavia, oltre al meccanismo chimico appena illustrato, come già anticipato subentra in concomitanza un secondo fenomeno che contribuisce all'abbattimento di biossido di zolfo da parte della goccia: il moto relativo tra la goccia stessa e la corrente gassosa che fluisce nella stessa direzione verticale ma in senso contrario esercita sulla goccia uno sforzo di taglio, il quale produce a sua volta un moto vorticoso interno alla goccia (vortice di Hill) che comporta un trasporto delle specie reagenti. La fluidodinamica di questo fenomeno è ben illustrata nel già citato lavoro di Chen, nel quale si descrive l'insorgere di tale vortice all'interno di ciascuna semisfera costituente la goccia, così come illustrato in Fig. 2.2

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* 



Fig.2.2. Internal vortex

Questo moto di circolazione interna (e dunque la diffusione delle specie reagenti) assicurano un continuo rifornimento di specie alcaline all'interfaccia liquido-gas, laddove, come già detto, avviene la prima fase di absorbimento dell'SO<sub>2</sub> in acqua. Questo continuo ricambio di alcalini limita la riduzione del gradiente di concentrazione di SO<sub>2</sub> all'interfaccia; infatti, se la goccia fosse ferma, non sussisterebbe questo campo di moto fluidodinamico interno, con conseguente riduzione degli alcalini reagenti e dunque un accumulo di SO<sub>2</sub> in superficie, implicando a sua volta una riduzione del gradiente di SO<sub>2</sub> all'interfaccia e quindi una minore capacità absorbente da parte della goccia. In sostanza, sussiste un flusso reattivo che coinvolge alcalini e biossido di zolfo, dove tale moto tende a trasportare le specie verso il cuore della goccia. Chiaramente, il rifornimento di alcalini in superficie è limitato dalla presenza stessa di alcalini; esisterà un certo tempo in corrispondenza del quale la quantità di alcalini disponibile si estinguerà, portando dunque la goccia in prossimità di condizioni di saturazione, con una conseguente riduzione del flusso di massa dal gas al liquido, per via della riduzione del gradiente di concentrazione ( a sua volta dovuta, per quanto detto, dall'accumulo di SO<sub>2</sub> in superficie). Tuttavia i risultati prodotti dalla sperimentazione del codice illustrano che i tempi di saturazione sono molto lunghi, e che considerando il tempo di permanenza tipico di una goccia all'interno di una colonna di scrubbing, solo una piccola parte di alcalini ha preso parte al fenomeno, e che dunque le condizioni di saturazioni sono molto difficili da raggiungere nel corso di un singolo ciclo di scrubbing. Da quanto detto, emerge che il problema

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* risulta essere senz'altro instazionario, a differenza del caso di uno scrubber con slurry per power plant terrestri, dove il reagente, costituito da particelle solide, viene fornito continuamente, venendo così meno il problema dell'esaurimento delle sostanze alcaline come nel caso dell'acqua di mare. Dalla descrizione generale dei meccanismi di absorbimento appare dunque evidente che i fattori di cui è necessario tener conto in fase di elaborazione del modello sono molteplici. Essi possono essere elencati come segue:

- <u>Moto della goccia all'interno del bulk-gas</u>: la goccia viene immessa nello scrubber ad una certa velocità iniziale, dove il riferimento per lo studio del suo moto è monodimensionale ed ha come zero il punto di immissione della goccia stessa: essa risulta essere sottoposta alla forza di gravità e all'azione controcorrente della portata gassosa. Come verrà dimostrato, il moto relativo tra la goccia e i gas tende a stabilizzare rapidamente la velocità della goccia, quasi immediatamente dopo la sua immissione nello scrubber. Un semplice bilancio Lagrangiano è stato utilizzato per ricavare le equazioni del moto della goccia.</u>
- Scambio termico e di massa tra la goccia e i gas combusti: la goccia viene immessa nello scrubber ad una temperatura che può variare in un range compreso tra 0°C e 35°C, sono infatti questi i limiti di temperatura all'interno dei quali si può aggirare la temperatura dell'acqua di mare. I gas esausti provenienti dalla camera di combustione risultano invece essere molto più caldi, orientativamente tra i 250°C e i 600 °C a seconda del regime di funzionamento del motore. Per questo motivo, come già accennato, è stato necessario tenere conto dell'evaporazione della goccia in seguito al contatto con i gas caldi e al conseguente scambio di massa tra le due fase, con conseguente umidificazione e raffreddamento della corrente gassosa.
- <u>Absorbimento dell'SO<sub>2</sub></u>: il modello, per quanto detto, tiene conto della reazione SO<sub>2</sub>-alcalini
  e del moto diffusivo interno alla goccia. In particolare, sono state utilizzate equazioni di
  conservazione delle specie chimica (una per ogni reagente, ovvero SO<sub>2</sub> ed alcalini) e il
  dominio di riferimento consiste, come già detto, in uno dei due emisferi della goccia in cui
  prende piede il vortice (come illustrato in Fig.2.2.).

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* I prossimi paragrafi verteranno sulla descrizione di ciascuna di queste parti del modello, specificandone la modellazione analitica. Successivamente, verrà illustrata l'architettura del codice di calcolo utilizzato per ottenere i risultati

2.3. Moto della goccia all'interno del bulk-gas- scambio termico e di massa tra fase gassosa e liquida

Si indichino con *p* e *g* i pedici che identificano rispettivamente le grandezze relative alla goccia ed ai gas combusti; pertanto, la goccia viene immessa nello scrubber nelle condizioni  $u_p, x_p, T_p, \rho_p, \mu_p,$  $d_p|_{t=0}$  (velocità, posizione, temperatura, densità, viscosità, diametro all'istante t=0).

Tramite un semplice bilancio di forze, è possibile ottenere le equazioni del moto della goccia in un riferimento Lagrangiano monodimensionale: come già detto, il riferimento consiste in una retta parallela all'asse dello scrubber, avente come origine il punto di immissione della goccia (Fig.2.3)



Il bilancio di forze porta alla formulazione dell'equazione della velocità:

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* 

$$\frac{du_p}{dt} = F_D(u_g - u_p) + \frac{g_x(\rho_p - \rho)}{\rho_p}$$
(5)

dove il termine  $F_D(u - u_p)$  rappresenta la forza di resistenza fluidodinamica per unità di massa della goccia e

$$F_D = \frac{18\mu_g}{\rho_P d_P^2} \frac{C_D \,\text{Re}}{24}$$
(6)

$$\operatorname{Re} = \frac{\rho_{g} d_{P} |u_{P} - u_{g}|}{\mu_{g}}$$
(7)

Il coefficiente di resistenza  $C_D$ , può essere calcolato, invece, attraverso la relazione di *Haider* e *Levenspiel*:

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}} (1 + b_1 \,\text{Re}^{b_2}) + \frac{b_3 \,\text{Re}}{b_4 + \text{Re}}$$
(8)

dove

$$b_1 = \exp(2,3288 - 6,4581\phi + 2,4486\phi^2)$$
(9.a)

$$b_2 = 0,0964 + 0,5565\phi \tag{9.b}$$

$$b_3 = \exp(4,905 - 13,8944\phi + 18,422\phi^2 - 10,2599\phi^3)$$
(9.c)

$$b_4 = \exp(1,4681 + 12,2584\phi - 20,7322\phi^2 + 15,8855\phi^3)$$
(9.d)

Nel nostro caso, il fattore di forma  $\phi$  è unitario, in quanto abbiamo ipotizzato che la goccia è permanentemente sferica. Integrando nel tempo l'equazione di bilancio delle forze, otteniamo la velocità della goccia, in ogni punto della sua traiettoria, la quale viene calcolata come:

$$\frac{dx}{dt} = u_p \tag{10}$$

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* Le due equazioni proposte, rappresentano il set di equazioni differenziali da considerare per il calcolo della cinematica della goccia nel bulk gas.

L'equazione di bilancio delle forze, può anche essere scritta nella forma generale:

$$\frac{du_p}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (u_g - u_p) + a \tag{11}$$

Dove

$$\tau_{p} = \frac{24\rho_{p}d_{p}^{2}}{18\mu_{g}C_{D}Re}$$
(12)

$$a = \frac{g(\rho_P - \rho_g)}{\rho_P}$$
(13)

 $\rho_P = -0.003T_P^2 + 1.5061T_P + 816.97 \tag{14}$ 

Per quanto riguarda invece lo scambio termico e di massa, sono stati individuati tre possibili range di temperatura all'interno dei quali la temperatura della goccia può ritrovarsi a seconda delle varie condizioni in cui si svolge il processo di scrubbing.

 $T_p < T_{vap}$ : definendo con  $T_{vap}$  la temperatura di vaporizzazione, ossia la temperatura per la quale la goccia incomincia a vaporizzare (che è generalmente minore della temperatura di ebollizione), in questo range la goccia non scambia massa con il gas e per calcolare la variazione di temperatura della goccia possiamo scrivere un semplice bilancio di energia sull'interfaccia liquido-gas della goccia:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_g - T_p) + \varepsilon_p A_p \sigma \left( \vartheta_R^4 - T_p^4 \right)$$
(15)

In cui

- $m_p$ : massa della goccia [kg];
- $c_p$ : calore specifico a pressione costante [J/kg K];
- $A_p$ : Superficie della particella [m<sup>2</sup>];
- $T_g$ : temperatura del gas [K];

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO*<sub>2</sub> *in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* h: coefficiente di convezione [W/m<sup>2</sup>K];

## $\mathcal{E}_p$ : emissività

 $\sigma$  : costante di Stefan-Boltzamann [5,67 · 10<sup>-8</sup> W/m<sup>2</sup> K<sup>4</sup>];

 $\vartheta_{R}$ : temperatura radiativa  $\left[\left(\frac{G}{4\sigma}\right)^{1/4}\right]$ , dove con G si è indicata la radiazione incidente  $\left[W/m^{2}\right]$ :

$$G = \int_{\Omega = 4\pi} I d\Omega$$
(16)

e con I l'intensità di radiazione e con  $\Omega$  l'angolo solido.

 $T_{vap} < T_p < T_{bp}$ : Quando la temperatura della goccia raggiunge la temperatura di vaporizzazione  $T_{vap}$ , ha luogo la vaporizzazione, la quale continua fino a quando  $T_p$  raggiunge la temperatura di ebollizione  $T_{bp}$ , oppure la goccia si è completamente consumata. In questo caso, la legge di vaporizzazione è governata dal gradiente di concentrazione tra la superficie della goccia e il gas, attraverso la seguente relazione:

$$N_{H_2O} = K_c (C_{H_2O, \sup} - C_{H_2O, gas})$$
(17)

in cui

 $N_{H_2O}$ : flusso di acqua evaporata all'interfaccia liquido-gas [kmol/m<sup>2</sup>s];

 $K_c$ : coefficiente di trasferimento di massa [m/s];

 $C_{H_{2}O,sup}$ : concentrazione molare del vapore sulla superficie della goccia [kmol/m<sup>3</sup>];

 $C_{H_{2}O,gas}$ : concentrazione molare del vapore nei gas esausti [kmol/m<sup>3</sup>].

La concentrazione molare del vapore sulla superficie della goccia può essere valutata assumendo che, la pressione parziale del vapore all'interfaccia liquido-gas, sia uguale alla pressione di saturazione ( $p_{vap}$ ), valutata alla stessa temperatura. Ossia:

$$C_{H_2O,\sup} = \frac{p_{sat}(T_p)}{RT_p}$$
(18)

dove R è la costante universale dei gas.

Invece il valore della concentrazione molare del vapore nei gas esausti, può essere calcolato come:

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* 

$$C_{H_2O,g} = X_{H_2O} \frac{p_g}{RT_g}$$
(19)

dove  $X_{H_2O}$  rappresenta la frazione molare dell'acqua contenuta nei gas combusti e  $p_g$  la pressione dei gas combusti. Il coefficiente  $K_c$  può essere, invece facilmente calcolato dalla relazione di Nusselt, che lega il valore di  $K_c$  al numero di Reynolds ed al numero di Schmidt:

$$Nu_{AB} = \frac{K_c d_p}{D_{i,m}} = 2,0+0,69 \operatorname{Re}_g^{1/2} Sc^{1/3}$$
(20)

in cui

 $D_{i,m}$  = coefficiente di diffusività del biossido di zolfo nei gas esausti [m<sup>2</sup>/s];

 $d_p$  = diametro della goccia [m];

$$Sc =$$
 numero di Schmidt =  $\frac{\mu}{\rho D_{i,m}}$ . (21)

Infine, per poter calcolare la variazione di temperatura della goccia ( $T_p$ ), basta effettuare un bilancio di energia all'interfaccia liquido-gas:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_g - T_p) + \frac{dm_p}{dt} h_{fg} + A_p \varepsilon_p \sigma \left( \vartheta_R^4 - T_p^4 \right)$$
(22)

In cui  $h_{fg}$  rappresenta il calore latente di evaporazione.

 $T_p = T_{bp}$ : Quando la temperatura della goccia raggiunge la temperatura di ebollizione  $T_{bp}$  (all'incirca 100°C a pressione atmosferica), ha luogo l'ebollizione e la temperatura della goccia rimane costante e uguale al valore di ebollizione per tutta la durata di tale fenomeno. In realtà è molto difficile che abbia luogo l'ebollizione in quanto, la goccia molto probabilmente si sarà estinta, prima che venga raggiunta tale temperatura; tuttavia, la discussione dei risultati prodotti dal codice numerico evidenzierà che non avviene mai una completa evaporazione della goccia. Assumendo che il flusso di gas esterno alla goccia sia stazionario, durante tale fenomeno, la riduzione di diametro della goccia può essere calcolata come:

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4K_g}{\rho_p C_{p,g} d_p} (1+0, 23\sqrt{\text{Re}_d}) \ln\left[1 + \frac{C_{p,g}(T_g - T_p)}{h_{fg}}\right]$$
(23)

*Capitolo* 2 - Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche dove

 $C_{p,g}$ : calore specifico a pressione costante del gas [J/kg K];

 $\rho_p$ : densità della goccia valutata alla temperatura  $T_p$  e a pressione atmosferica [kg/m<sup>3</sup>];

 $K_g$ : conducibilità termica del gas [W/mK].

## 2.4. Absorbimento di SO<sub>2</sub> da parte di una singola goccia d'acqua

Come già anticipato, il modello di absorbimento si basa sulla risoluzione dell'equazione di conservazione delle specie chimiche, scritte sia per il biossido di zolfo che per le sostanze alcaline, le quali sono state indicate rispettivamente con i pedici  $A \in B$ .

$$\frac{\partial (\rho C_A)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u C_A) = \nabla \cdot (D_e \nabla C_A) + S_{C,A} + R_A$$
(24.a)

$$\frac{\partial (\rho C_B)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u C_B) = \nabla \cdot (D_e \nabla C_B) + S_{C,B} + R_B$$
(24.b)

 $\nabla \cdot (D_e \nabla C)$ ,  $S_c$  ed R rappresentano rispettivamente il termine convettivo il termine diffusivo e il termine sorgente.

In particolare, il termine reattivo R è stato espresso come segue:

$$R_{A,B} = -K^* \cdot C_A \cdot C_B \tag{25}$$

dove  $K^*$  è la costante cinetica: dal momento che, come è gia detto, la reazione SO<sub>2</sub>-alcalini è stata ritenuta quasi istantanea, il valore della costante cinetica è stato posto pari a [11].

La presenza del termine sorgente è giustificata dalla presenza del già discusso fenomeno di evaporazione della goccia; precisamente,  $S_c$  rappresenta la quantità di alcalini ed SO<sub>2</sub> negli strati di goccia evaporati, che si aggiungono alla superficie. Al fine di risolvere le (24.a,b) all'interno della goccia, è necessaria la conoscenza del campo di moto per la determinazione, a loro volta, dei termini convettivi. Le dimensioni delle gocce all'interno di un sistema di scrubbing come quello che si sta considerando rientrano dell'ordine dell' 1 mm di diametro e per ipotesi vengono ritenute

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* sferiche e non oscillanti **[12]**. E' stato chiarito nel §2.2 come tale moto interno alla goccia è rappresentato dal vortice di Hill e nell'ipotesi di inviscid flow, la circolazione interna può essere espressa dalla funzione di flusso di Stoke, assumendo un sistema di coordinate polari come riferimento per il campo di moto interno alla goccia.

$$\Psi_{L} = \frac{1}{2} A r^{2} (R^{2} - r^{2}) \sin^{2} \theta$$

$$A = \frac{u_{\infty}}{2R^{2} \left(\frac{\rho_{L}}{\rho_{g}} + 1\right)}$$
(26.b)

Le derivate parziali rispetto ad  $r \in \Theta$  della funzione di flusso forniscono le componenti di velocità in coordinate polari, pertanto non c'è necessità di risolvere le equazioni di Navier-Stokes in tale ipotesi.

#### 2.5. Codice numerico

Come già detto, il modello appena illustrato è stato implementato in un codice numerico scritto in Matlab; il codice si compone di più parti, in particolare una prima parte denominata *Droplet Tracking* è preposta al solo calcolo della cinematica della goccia e dei meccanismi di scambio termico e di massa; in sostanza, *Droplet Tracking* produce come risultato l'andamento della velocità, della temperatura ( e quindi di tutti le grandezze termodinamiche di interesse), della riduzione di massa e di diametro della goccia nel suo percorso all'interno dello scrubber. I dati di *Droplet Tracking* vengono utilizzati dalla seconda parte del codice, denominata *SO*<sub>2</sub> *Absorption*, la quale consiste nel calcolo effettivo dell'absorbimento di SO<sub>2</sub> da parte della goccia. Qui, il risultato finale è la quantità di SO<sub>2</sub> absorbita dalla goccia, e in particolare, sulla base della conoscenza del campo di moto interno alla goccia stessa, è possibile visualizzare la variazione di concentrazione delle specie reagenti all'interno della goccia al procedere del fenomeno. Quest'ultimo risultato è molto utile ai fini di una profonda comprensione dei processi di absorbimento di SO<sub>2</sub> in uno scrubber; vengono infatti evidenziati con chiarezza le contours map delle specie reagenti, avendo così possibilità di *Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* monitorare i flussi convettivi e diffusivi interni alla goccia congiuntamente alle reazione tra alcalini ed SO<sub>2</sub>. Un'ultima parte del codice consiste nella semplice rappresentazione grafica dei risultati (effettuata con il software Tecplot), tramite la quale è stato possibile ottenere le contours map dei reagenti di cui sopra.

## 2.5.1. Droplet Tracking

Droplet Tracking inizia con la definizione delle condizioni iniziali relative sia al gas che alla goccia: la Fig.2.4. Riporta uno screenshot della schermata dell'editor di Matlab relativo a questa sezione iniziale del codice:

File Edit Text Go Cell Tools Debug Desktop Window Help 1) 🖨 🛃 X 🖻 🖷 9 (\* ) 🍓 🖅 • | 👭 🖛 🗰 🈥 | 🚬 • 🛃 🗶 🖷 🛍 🗊 🚛 綱 | Stack: Base fx ⁺▤◟▤ - 1.0 ÷ 1.1 × | 💥 💥 🕕 1 clear %Condizioni iniziali, al contorno e costanti%------2 3 up(1) = 2;%Velocità iniziale goccia [m/s]% %Velocità gas [m/s]% 4 ug=-3; 5 xp(1)=0; %Posizione iniziale goccia [m]% 6 -Tp(1)=300; %Temperatura iniziale goccia [K]% 7 -Tg=500; %Temperatura gas [K]% 8 dp(1)=0.001; %diametro della goccia [m]% 9 -T=2; %Tempo di calcolo [s]% 10 -Deltat=0.0005; %Passo temporale di integrazione [s]% 11 -%Temperatura di evaporazione [K]% Tvap=304; 12 -Tbp=373; %Temperatura di ebolizione [K]% 13 hfg=2400000; %Calore latente [J]% 14 -R=8310; %Costante universale dei gas [J/kmolK]% 15 pgc=101325; %Pressione assoluta dei gas combusti [Pa]% 16 -D=2.2e-5; %Diffusività H2O [m2/s]% 17 18 -MH20=18; %Peso molecolare dell'acqua% 19 s -

Editor - C:\Users\Giuseppe\Documents\GIUSEPPE CAIAZZO\Dottorato\Matlab\DropletTracking.m\*

Figura 2.4

Come si nota, vengono definiti diametro, velocità e temperatura iniziale della goccia, velocità e temperatura del gas, temperatura di vaporizzazione e di ebollizione dell'acqua, diffusività dell'acqua di mare, passo di integrazione e tempo totale di calcolo.

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO*<sup>2</sup> *in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* Successivamente, vengono definite la composizione e le caratteristiche termodinamiche della corrente gassosa di interesse; tali grandezze si basano sul calcolo della composizione chimica dei gas combusti e della loro portata massica, il quale è stato effettuato separatamente dal codice, considerando un assegnato motore che brucia un assegnato combustibile in determinate condizioni. A tal proposito si rimanda all'Appendice 1. Partendo dunque dalla conoscenza della composizione chimica dei gas esausti, vengono calcolate densità, calore specifico a pressione costante, viscosità dinamica e conducibilità termica dei gas come media pesata secondo le frazioni massiche e volumetriche delle varie specie (come già detto, calcolate separatamente).

$$\rho_g = Y_{N_2}\rho_{N_2} + Y_{O_2}\rho_{O_2} + Y_{CO_2}\rho_{CO_2} + Y_{H_2O}\rho_{H_2O} + Y_{Ar}\rho_{Ar}$$
(27.a)

$$c_{p,g} = X_{N_2}\rho_{N_2} + X_{O_2}\rho_{O_2} + X_{CO_2}\rho_{CO_2} + X_{H_2O}\rho_{H_2O} + X_{Ar}\rho_{Ar}$$
(27.b)

$$K_g = X_{N_2} K_{N_2} + X_{O_2} K_{O_2} + X_{CO_2} K_{CO_2} + X_{H_2O} K_{H_2O} + X_{Ar} K_{Ar}$$
(27.c)

$$\mu_{g} = X_{N_{2}}\mu_{N_{2}} + X_{O_{2}}\mu_{O_{2}} + X_{CO_{2}}\mu_{CO_{2}} + X_{H_{2}O}\mu_{H_{2}O} + X_{Ar}\mu_{Ar}$$
(27.d)

Successivamente, definito il passo di integrazione temporale  $\Delta t = t_2 - t_1$ , *Droplet Tracking* consiste nella risoluzione delle equazioni (10), (11), (15), (18), e (24). Si ricorda che le (10) e (11) rappresentano le equazioni differenziali del moto della goccia, pertanto devono essere discretizzate per potere essere elaborate dal codice; è stato scelto il metodo delle differenze finite, ottenendo così le seguenti equazioni

$$u_{p}^{t_{2}} = u_{p}^{t_{1}} + e^{-\frac{\Delta t}{\tau_{p}}} (u_{p}^{t_{1}} - u_{g}^{t_{1}}) - a\tau_{p} (e^{-\frac{\Delta t}{\tau_{p}}} - 1)$$

$$x_{p}^{t_{2}} = x_{p}^{t_{1}} + \Delta t (u_{g}^{t_{1}} + a\tau_{p}) + \tau_{p} (1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau_{p}}}) (u_{p}^{t_{1}} - u_{g}^{t_{1}} - a\tau_{p})$$
(28.a,b)

Le equazioni (15), (17) e (23) sono invece relative all'evaporazione della goccia e alla conseguente

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO*<sub>2</sub> *in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* variazione di temperatura e di massa. In particolare, ognuna di esse fa riferimento ad uno dei tre range di temperatura nei quali si è ritenuto che possa trovarsi la temperatura della goccia; nel caso della (15), essa fa riferimento al range  $T_P < T_{vap}$ , ovvero quando la goccia non ha ancora iniziato a vaporizzare, nonostante la sua temperatura cambi. Anche in questo caso è stato fatto uso del metodo delle differenze finite per la discretizzazione, ottenendo così l'andamento nel tempo della temperatura

$$T_p^{t_2} = \alpha_p + \left[T_p^{t_1} - \alpha_p\right] e^{-\beta_p \Delta t}$$
<sup>(29)</sup>

dove:

$$\alpha_{p} = \frac{hT_{p} + \varepsilon_{p}\sigma\vartheta_{R}^{4}}{h + \varepsilon_{p}\sigma(T_{p}^{t_{1}})^{3}}$$
(30)

$$\beta_{p} = \frac{A_{p} \left[ h + \varepsilon_{p} \sigma \left( T_{p}^{\prime_{1}} \right)^{3} \right]}{m_{p} c_{p}}$$
(31)

Per calcolare il valore del coefficiente di convezione h, si è utilizzata la correlazione di Ranz-Marshall:

$$N_u = \frac{hd_p}{K_g} = 2,0 + 0,6 \operatorname{Re}_g^{1/2} \operatorname{Pr}^{1/3}$$
(32)

dove

 $K_g$ : conducibilità termica del gas [W/mK];

 $\operatorname{Re}_{g}$ : numero di Reynolds sulla superficie della goccia;

Pr : numero di Prandtl per la fase gassosa 
$$\left[\frac{C_p \mu_g}{K_g}\right]$$
. (33)

Quando  $T_P$  supera la temperatura di evaporazione  $T_{ev}$ , all'aumento di temperatura di aggiunge una diminuzione della massa della goccia, per via dell'evaporazione, rappresentata dall'equazione (17). Il metodo delle differenze finite conduce all'equazione seguente (34), la quale fornisce, come detto, la riduzione della massa della goccia

Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche

$$m_p^{t_2} = m_p^{t_1} - N_{H_2O} A_p(M)_{H_2O} \Delta t$$
(34)

dove  $(M)_{H_2O}$ , rappresenta il peso molecolare dell'acqua [kg/Kgmol].

Sempre in questo range, la variazione di temperatura ci è data dall'equazione (22), la quale, elaborata con il metodo delle differenze finite, fornisce la seguente equazione:

$$T_P^{(t_2)} = \left(T_P^{(t_1)} + a_q\right)^{\left(-b_q \Delta t\right)} - a_q$$
(35)

$$Q_{l} = \left(m_{P}^{(t_{2})} - m_{P}^{(t_{1})}\right) \times \frac{h_{fg}}{\Delta t}$$
(36)

$$a_q = \frac{Q_l}{A_P h} - T_g \tag{37}$$

$$b_q = \frac{hA_P}{m_P^{(l_2)}c_p} \tag{38}$$

$$d_P^{(t_2)} = 2 \left( \frac{3m_P^{(t_2)}}{4\pi\rho_P} \right)^{0.3333333333}$$
(39)

Infine, l'equazione (23) è relativa al caso in cui la goccia raggiunga la temperatura di ebollizione: in questa evenienza,  $T_P = T_{bp}$  e la riduzione di massa e diametro espresso con il metodo delle differenze finita sono espresse come segue

$$m_P^{(t_2)} = m_P^{(t_1)} - hA_P \Big( T_g - T_P^{(t_2)} \Big) \frac{\Delta t}{h_{fg}}$$
(40)

$$d_P^{(t_2)} = 2 \left( \frac{3m_P^{(t_2)}}{4\pi\rho_P} \right)^{0.333333333}$$
(41)

I risultati ottenuti da *Droplet Tracking* rappresentano dunque un monitoraggio del comportamento cinematico e termico della goccia a seconda delle condizioni iniziali; essi vengono successivamente impiegati in *SO*<sub>2</sub> *Absorption* per il vero e proprio calcolo dell'absorbimento.

#### 2.5.2. SO<sub>2</sub> Absorption

 $SO_2$  absorption si apre con la lettura dei risultati di calcolo del moto e scambio termico della goccia dal programma precedente, cioè *Droplet Tracking*; i dati relativi alla velocità  $(u_P)$ , posizione  $(x_P)$ , temperatura  $(T_P)$  e diametro  $(d_P)$  della goccia vengono ordinati per ciascun  $\Delta t$  di osservazione del fenomeno, ottenendo così una matrice che fornisce  $\Delta t$  per  $\Delta t$  i valori di queste grandezze cinematiche e termodinamiche caratterizzanti la goccia. Per fissare le idee, la matrice realizzata dal programma è del tipo seguente:

$$\begin{bmatrix} t & u_{P} & x_{P} & T_{P} & d_{P} \\ 0 & \dots & \dots & \dots \\ t+1 & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ t_{tot} & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} (42)$$

Vengono subito dopo assegnate le condizioni iniziali per le concentrazioni dell'SO<sub>2</sub> e delle specie alcaline nella goccia; è chiaro che all'istante t=0 la concentrazione dell'SO<sub>2</sub> è nulla, mentre quella delle sostanze alcaline sarà pari ad 0,0014, che è il valore di alcalinità alla temperatura di 300 K (temperatura ambiente) corrispondente all'istante iniziale. Infatti, l'istante *t*=0 corrisponde all'ingresso nello scrubber da parte della goccia prelevata dal mare e pertanto a temperatura ambiente.

#### 2.5.2.1.Definizione della griglia di calcolo
E' fondamentale premettere delle considerazioni sulla griglia di calcolo che si è utilizzata per discretizzare il dominio (per il quale è stato assunto un sistema di coordinate sferiche r, $\theta$  relativamente al piano del foglio, così come è mostrato nella figura che segue).

Si nota che la distribuzione dei nodi lungo il raggio non è regolare, è più fitta verso l'estremità esterna mentre risulta essere più rada man mano che si va verso il centro del nostro dominio. Il motivo per il quale si è scelto di adottare una griglia di calcolo non distribuita uniformemente nel dominio risiede nel fatto che la zona della goccia più significativa dal punto di vista dei meccanismi di assorbimento del biossido di azoto è proprio la periferia della goccia stessa. Pertanto, effettuando una cellizzazione più fitta in questa zona si otterranno dei risultati più precisi, in quanto sappiamo che maggiore è il numero di celle mediante il quale viene suddiviso il nostro dominio tanto più accurati saranno i risultati prodotti dal calcolo. Man mano che ci si avvicina al centro della goccia la cellizzazione , in analogia a quanto appena detto, risulta essere più grossolana, cosa che non inficerà la qualità del calcolo dal momento che in questa zona i meccanismi di assorbimento si sono già compiuti in larga parte nella zona superficiale.

Riguardo la griglia di calcolo subentra un altro problema: è chiaro che la goccia evapori durante il processo di assorbimento, il che ci ha costretto a costruire un modello con griglia non solo distribuita non uniformemente sul dominio per i motivi già spiegati, ma le cui dimensioni inoltre diminuiscano col tempo. Rimandiamo questa problematica e l'approccio ad essa all'apposito paragrafo presente in seguito.

Detto questo, vediamo come è stata creata la griglia di calcolo in Matlab relativamente all'istante iniziale t=0, al quale corrisponderanno ovviamente le dimensioni iniziali della goccia prima della sua interazione cinematica e termodinamica con la corrente di gas combusti. Si è deciso di assegnare la distanza tra un nodo e l'altro come progressione geometrica di ragione z a partire dal nodo situato sull'estremità esterna del generico raggio; più precisamente, partendo dal nodo posto sull'estremità, la distanza tra un nodo e quello successivo aumenta seguendo una progressione geometrica con fattore di progressione pari a z, per il quale si è attribuito un valore pari a 1,05.

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* Quindi, ricapitolando, in questo modo abbiamo assegnato la distribuzione dei nodi e quindi l'intera griglia relativamente all'istante iniziale t=0.

# 2.5.2.2. Acquisizione diametri, velocità e temperatura

Nel paragrafo precedente si è visto come i dati prodotti dal programma *Droplet Tracking* vengono prelevati e ordinati in una matrice; si è anche detto che questa matrice fornisce i valori di temperatura, diametro, velocità e posizione della goccia a ciascun  $\Delta t$  di osservazione del fenomeno. Questo  $\Delta t$  "risale" al programma *Droplet Tracking*, tanto è vero che è stato dichiarato nel programma come " $\Delta t_{track}$ ", a indicare il fatto che questo intervallo di tempo è stato fissato appunto nel programma *Droplet Tracking*. Tuttavia non è detto che il  $\Delta t$  utilizzato nel nuovo programma  $SO_2$  *Absorption* sia uguale a quello relativo a *Droplet Tracking*, pertanto non è detto che le stesse grandezze (cioè diametro velocità e temperatura) varino secondo lo stesso  $\Delta t$  nei due programmi. E' proprio per questo motivo che è stato necessario inserire nel programma questa funzione di acquisizione dati: essa consente di aggiornare i valori di diametro velocità e temperatura "scanditi" dal nuovo  $\Delta t$  basandosi sui valori precedenti già noti scanditi dal  $\Delta t_{track}$ . Spieghiamoci meglio: supponiamo che il  $\Delta t_{SO2Absorption} < \Delta t_{track}$ , cosa senz'altro vera in quanto la maggiore complessità che caratterizza il calcolo in  $SO_2$  *Absorption* richiede l'utilizzo di un passo temporale più piccolo; ricordiamo che i valori  $d_{P_s} u_P$  e  $T_P$  scanditi da  $\Delta t_{track}$  erano ordinati nella matrice:

$$[A] = \begin{bmatrix} t & u_P & x_P & T_P & d_P \\ 0 & \dots & \dots & \dots \\ t+1 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ t_{tot} & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} (43)$$

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* Se consideriamo ad esempio la prima e la seconda riga, l'intervallo di tempo che intercorre tra questi due valori è proprio il  $\Delta t_{track}$ , supponiamo che gli istanti che lo delimitano siano  $t_1$  e  $t_2$ ;



Fig. 2.5. Andamento della generica grandezza caratteristica della goccia nel  $\Delta t_{track}$ 

Si capisce come il valore  $A(t^*)$  relativo al  $\Delta t_{SO2Absorption}$  è ottenibile come interpolazione lineare:

$$A(t^*) = A(t_1) + \frac{(\Delta t_{SO2Absorption}) \times [A(t_2) - A(t_1)]}{\Delta t_{track}}$$
(44)

Passiamo a descrivere ora l'ultimo passo di questo paragrafo: una volta individuato il valore interpolato, andremo a considerare dei valori medi di temperatura e di diametro. Più precisamente, se  $A(t_l)$  è il valore all'istante iniziale e  $A(t^*)$  è il valore interpolato, ad esso immediatamente successivo, andremo a considerare il valore medio  $[A(t_l) + A(t^*)]/2$ . Pertanto avremo che:

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* 

$$d_m = \frac{d(t_1) + d(t^*)}{2};$$
(45)

$$T_m = \frac{T(t_1) + T(t^*)}{2};$$
(46)

In questo modo verrà fatta un'approssimazione, ovvero si considera che le varie grandezze assumano nel  $\Delta t_{SO2Absorption}$  un valore costante e pari esattamente al valore medio. Pertanto la variazione della generica grandezza viene discretizzato tramite i valori medi relativi a ciascun  $\Delta t_{SO2Absorption}$  e questa strategia è fondamentale per rendere il calcolo più snello e attuabile. Possiamo visualizzare questi valori medi sul grafico che segue.



Fig.2.6. Grandezze medie

#### 2.5.2.3. Aggiornamento della griglia di calcolo

Come già spiegato, il modello matematico elaborato prevede una griglia di calcolo le cui

*Capitolo*  $2 - Absorbimento di SO_2$  in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche

dimensioni variano del tempo, in virtù del fatto che la goccia evapora durante il processo e chiaramente le sue dimensioni diminuiscono gradualmente una volta iniziato il processo di evaporazione, in particolare le equazioni che forniscono la legge secondo la quale il diametro della goccia diminuisce sono rinvenibili in *Droplet Tracking*, come già spiegato più volte.

In virtù di ciò, le dimensioni della griglia non possono che essere variabili; si è scelto di ritenere che la griglia si "contragga" lungo la dimensione radiale mantenendo tuttavia invariata la distribuzione radiale dei nodi, pertanto tale contrazione della griglia può essere definita simmetrica, in quanto appunto essa non comporta un'alterazione della configurazione geometrica della griglia stessa. Innanzitutto spiegheremo con che criterio viene assegnata questa riduzione di dimensioni della griglia, in seguito si chiarirà come vengono assegnati i nuovi valori di concentrazione ai nodi man mano che la griglia si restringe.

In merito al primo punto, definiamo la seguente grandezza:

$$dr(NR) = \frac{dm}{2s} \tag{47}$$

Questa quantità è il rapporto tra il diametro medio definito alla fine del paragrafo precedente e la quantità 2s, dove s, ricordiamo, rappresenta la distanza tra due nodi successivi; pertanto dr(NR) può essere visto come la riduzione di distanza tra due nodi superficiali disposti agli antipodi calcolata rispetto alla distanza nodale. Pertanto la riduzione relativa (alla distanza nodale) di diametro della goccia può essere scritta alla maniera seguente:

$$dr = dr(NR) \times z^{q} \tag{48}$$

dove z è un fattore di riduzione pari a 1,05 e q=NR-1=numero di segmenti compresi a due a due tra *NR* nodi allineati. Quindi se  $r(t_l)$  è il valore del raggio all'istante iniziale, il raggio aggiornato all'istante successivo può essere espresso come:

$$r(t_1 + \Delta t) = r(t_1) + dr \tag{49}$$

Tutto questo riguarda l'aggiornamento geometrico della griglia, ma come già sottolineato bisogna rassegnare di  $\Delta t$  in  $\Delta t$  i nuovi valori di concentrazione ai vari nodi; vediamo come procedere. Per prima cosa, se consideriamo due istanti  $t_1$  e  $t_1+\Delta t$ , a ciascuno di essi corrisponderà una configurazione nodale del raggio che conosciamo, in quanto abbiamo ricavato la legge che ci permette di aggiornare geometricamente la griglia. Supponiamo, a scopo esemplificativo, che le configurazione ai due istanti suddetti siano rappresentate dalla figura seguente.



Fig.2.7. Raggio della griglia per due istanti consecutivi

Per il raggio all'istante iniziale t<sub>1</sub> conosciamo le concentrazioni ai quattro nodi, il problema è come calcolare le concentrazioni ai nodi del raggio all'istante successivo; supponendo che le concentrazioni al nodo  $P_1$  in entrambi gli istanti siano uguali, immaginiamo di proiettare i nodi  $P_i(t_1+\Delta t)$  sul raggio all'istante iniziale (con *i*=1,2,3,4).



Fig.2.8. Schema del metodo adoperato per la riassegnazione delle concentrazioni ai nodi di istante in istante

I punti evidenziati in rosso e contrassegnati con il pedice m non sono altro che le proiezioni dei nodi del raggio all'istante successivo sul raggio all'istante precedente; possiamo calcolare le concentrazioni ai nodi all'istante  $t_1 + \Delta t$  considerando i corrispondenti nodi proiettati, a cui competono concentrazioni ottenute mediante l'interpolazione tra i valori ai nodi all'istante  $t_1$ . In parole povere, la concentrazione al nodo  $P_2(t_1+\Delta t)$  è uguale a quella al nodo  $P_{2,m}$  la quale a sua volta è ottenibile mediante interpolazione lineare tra i nodi  $P_1(t_1)$  e  $P_2(t_1)$ ; alo stesso modo la concentrazione al nodo  $P_2(t_1+\Delta t)$  è uguale alla concentrazione al nodo  $P_{3,m}$  a sua volta calcolata mediante interpolazione lineare tra i nodi  $P_2(t_1)$ . Sinteticamente: *Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* 

$$C[P_{i}(t_{1}+1)] = C[P_{m,i}] = C[P_{i-1}(t_{1})] + \frac{\{C[P_{i}(t_{1})] - C[P_{i-1}(t_{1})]\} \times [r_{m} - r_{i-1}(t_{1})]}{[r_{i}(t_{1}) - r_{i-1}(t_{1})]}$$
(50)

### con 1=1,2,3,4.

Dalla figura si nota inoltre la presenza di un flusso in ingresso alla griglia; se ci riferiamo all'istante t=0, chiaramente tale flusso è costituito solo dall'SO<sub>2</sub> facente parte la corrente di gas, poi man mano che il tempo passa a questo flusso di SO<sub>2</sub> entrante si aggiunge un'aliquota dovuta ai prodotti di reazione biossido di zolfo-acqua marina (all'interno della goccia), i quali precipitano in seguito all'evaporazione della goccia stessa. Sulla natura del termine sorgente e sul metodo adoperato per il calcolo ci soffermeremo sul paragrafo seguente.

#### 2.5.2.4. Calcolo del termine sorgente

Come anticipato alla fine del paragrafo precedente, il termine sorgente può considerarsi come il contributo di due aliquote, la prima dovuta all'SO<sub>2</sub> dei gas di scarico che viene assorbito e la seconda dai prodotti di reazione SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O che precipitano verso la goccia in seguito all'evaporazione graduale dei suoi strati. Prima di entrare nella trattazione è fondamentale fare una premessa a proposito delle reazioni chimiche scritte a inizio capitolo, le quali formalizzavano le interazioni tra le varie specie in gioco. Per poter quantificare il termine sorgente è necessario che le due specie reagenti (appunto SO2 e specie alcaline) agiscano secondo una reazione del tipo:

$$A+zB \rightarrow prodotti$$
 (51)

Sappiamo che l'alcalinità è rappresentata dalla sola concentrazione [HCO<sup>-</sup><sub>3</sub>];riscriviamo le cinque reazioni:

$$SO_2(g) \rightarrow SO_2$$
 (acqua) (52.a)

 $SO_{2}(acqua)+2H_{2}O(liq) \rightarrow HSO_{3}(acqua)+H_{3}O^{+}(acqua)$ (52.b)

$$HSO_{3}^{-}(acqua) + H_{2}O(liq) \rightarrow SO_{3}^{-}(acqua) + H_{3}O^{+}(acqua)$$
(52.c)

Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche  $HCO_3^{-}(acqua)+H_3O^{+}(acqua) \rightarrow CO_2(acqua)+2 H_2O (liq)$  (52.d)  $CO_2(acqua) \rightarrow CO_2(gas)$  (52.e)

Se si sommano le cinque reazioni membro a membro otterremo un'espressione globale:

$$SO_2(g)+H_2O(liq)+HCO_3(liq) \rightarrow H_3O^+(liq)+SO^{-2}_3(liq)+CO_2(gas)$$
 (52.f)

Scritta in questa forma, la reazione corrisponde del tutto a quella scritta nella forma generale  $A+zB\rightarrow$ prodotti, dove chiaramente *A* e *B* corrispondono rispettivamente ad SO<sub>2</sub>(g) e HCO<sup>-</sup><sub>3</sub> (acqua), z=1 e il termini a destra rappresentano i prodotti della reazione. Abbiamo quindi capito quali sono le specie chimiche prodotte dalla reazione nella goccia, le quali specie chimiche precipiteranno verso la goccia, insieme agli alcalini che non hanno reagito, al procedere dell'evaporazione. La concentrazione dei prodotti può essere facilmente ricavata dalla definizione di costante di equilibrio  $K^*$ , avremo infatti:

$$K^* = \sum [\text{prodotti}] / \sum [\text{reagenti}]$$
 (53)

Bisogna fare un'importante considerazione sulla quantità di prodotti che precipita ,a tal proposito facciamo una riflessione sul processo di evaporazione e soffermiamoci sulla figura che segue.



Fig.2.9. Volumi di controllo (colorati) all'interno della griglia

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO*<sup>2</sup> *in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* L'evaporazione della goccia è un fenomeno che chiaramente parte dalla superficie, mediante il quale la goccia si "sfoglia" progressivamente, in quanto progressivamente degli strati superficiali di essa evaporano. Ognuno degli strati che evapora è responsabile della precipitazione verso la nuova superficie della goccia (a cui chiaramente compete un raggio minore), e l'entità di questa precipitazione dipende dalle dimensioni dello strato evaporato; per capirci, dipende dall'area della corona circolare che evapora. Se ci soffermiamo sulle porzioni di corone circolari colorate in figura (facendo riferimento al piano e non allo spazio), ci rendiamo conto che esse occupano superfici diverse e quindi, per quanto detto, saranno diversi i contributi al termini sorgente apportati da ciascuno dei volumetti colorati. Se poi si considerano i volumetti posti alle "estremità" della goccia (vedi figura seguente), ci rendiamo conto che essi provocano un precipitazione di sostanze che è esattamente la metà di quella prodotta dai volumetti della figura precedente, in quanto ovviamente questi ultimi delimitano un superficie che è esattamente la metà degli altri.



Fig.2.10. Volumi di controllo (colorati) nella griglia

In sostanza possiamo dire che l'entità del termine sorgente non solo è composta da contributi diversi dovuti sostanzialmente alla non uniforme distribuzione della griglia sul dominio, ma varia a seconda del nodo che si va a considerare. Dobbiamo pertanto ricavare delle opportune espressioni del termine sorgente relativamente a ciascun volumetto e relativamente a ciascun nodo; a tal proposito consideriamo nuovamente lo schema già proposto dei due raggi relativi rispettivamente a due  $\Delta t$  consecutivi.



Fig.2.11 Altezza dei volumi di controllo (colorati)

Il nostro obiettivo è quello di ricavare un'espressione valida per i diversi volumetti che evaporano, i quali sono schematizzati come rettangoli colorati corrispondenti a quelli della figura precedente. Se facciamo riferimento all'i-esimo volumetto del dominio, ad esempio quello celeste in figura, la sua altezza può essere espressa come:

$$h_i = \left(\frac{r^{(t)}_{i+1} + r^{(t)}_i}{2} - r_a\right) \tag{54}$$

Capitolo  $2 - Absorbimento di SO_2$  in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche considerando che la base superiore del rettangolo taglia a metà il segmento verticale.

Se invece si considera il volumetto in superficie, la sua altezza sarà espressa diversamente, e cioè:

$$h_{NR} = (r_{NR}^{(t)} - \frac{r_{NR}^{(t)} + r_{NR-1}^{(t)}}{2})$$
(55)

considerando che la base inferiore del rettangolo dimezza il segmento verticale. Se infine si considera il penultimo volumetto (in giallo) a partire dalla superficie, la sua altezza la esprimeremo come:

$$h_{i+1} = \frac{r_i^{(t)} + r_{i+1}^{(t)}}{2} + \frac{r_{i-1}^{(t)} + r_i^{(t)}}{2}$$
(56)

Considerato che in realtà questi volumetti non hanno una superficie rettangolare, ma una superficie assimilabile ad una porzione di colonna circolare, pertanto il volume può essere calcolato come:

$$\Delta V = \frac{area \quad corona \quad circolare}{numero \quad volumetti} = \pi \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{2}\right)^2 / 2\pi / \Delta \theta} = \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{2}\right)^2 / 2/ \Delta \theta}$$

$$(57)$$

$$\Delta V_i = \frac{\left(\frac{\left(\frac{r^{(i)}_{i+1} + r^{(i)}_i}{2}\right)^2 - r_a^2}{2}\right)}{2/ \Delta \theta}$$

$$(58)$$

$$\Delta V_{NR} = \frac{\left[ \left( r_{NR}^{(i)} \right)^2 - \left( \frac{r_{NR}^{(i)} + r_{NR-1}^{(i)}}{2} \right)^2 \right]}{\frac{2}{\Delta \theta}}$$
(59)

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* 

$$\Delta V_{i+1} = \frac{\left[\frac{r_i^{(t)} + r_{i+1}^{(t)}}{2}\right]^2 + \left[\frac{r_{i-1}^{(t)} + r_i^{(t)}}{2}\right]^2}{\frac{2}{\Delta \theta}}$$
(60)

In definitiva il termine sorgente relativo a ciascun volumetto può essere espresso come segue:

$$S_i = C_i \times \Delta V_i \tag{61.a}$$

$$S_{NR} = C_{NR} \times \Delta V_{NR} \tag{61.b}$$

$$S_{i+1} = C_{i+1} \times \Delta V_{i+1} \tag{61.c}$$

Dove  $C_i$ ,  $C_{NR}$  e  $C_{i+1}$  sono le concentrazioni che competono ai nodi sui quali sono incentrati i volumetti.

#### 2.6. Equazione di conservazione delle specie chimiche

L'equazione di conservazione delle specie chimiche è un'equazione differenziale nella quale, nel nostro caso, l'incognita è rappresentata dalla concentrazione. Siccome si sta facendo riferimento sia alla concentrazione dell'SO<sub>2</sub> che a quella delle specie alcaline nella goccia, l'equazione deve essere scritta due volte, ciascuna relativamente all'SO<sub>2</sub> e alle specie alcaline. L'equazione viene discretizzata col metodo dei volumi finiti, assumendo come volume di controllo il generico volumetto centrato su un nodo P della griglia di calcolo, che nel caso più generale possibile è un nodo interno alla griglia; chiaramente, a seconda della posizione dell'equazione con i volumi finiti si è adottato, per la linearizzazione di alcune grandezze, il cosiddetto *metodo delle differenze centrali*. Al fine di consentire una comprensione più agevole della trattazione, il paragrafo che segue descrive la metodologia dei volumi finiti e il metodo delle differenze centrali per l'equazione di conservazione scritta inizialmente per un generico scalare φ, nelle condizioni più semplici possibili,

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* ovvero di stazionarietà e di flusso diffusivo monodimensionale. Sulla base di questo esempio verrà poi trattata l'equazione di conservazione relativa al nostro caso, cioè di un flusso convettivo-diffusivo bidimensionale non stazionario.

## 2.6.1.Metodo dei volumi finiti-metodo delle differenze centrali

Il metodo dei volumi finiti consiste nell'integrazione dell'equazione di bilancio relativa ad un certo volume di controllo, al fine di ricavare un'equazione in forma discretizzata per il nodo rappresentativo di tale volume di controllo. Supponiamo di avere un dominio spaziale e di discretizzarlo arbitrariamente tramite un griglia, che suddivide appunto tale dominio in un insieme di volumetti ognuno dei quali contiene un punto nodale ritenuto rappresentativo del volume di controllo a cui appartiene. Scriveremo per ogni volumetto di controllo, ovvero per ogni nodo, l'equazione di bilancio relativa alla grandezza  $\phi$  di cui vogliamo conoscere la distribuzione nel dominio, il che equivale a risolvere un sistema di equazioni, chiaramente in numero uguale al numero di nodi individuati dalla griglia. Una volta scritta l'equazione di bilancio della generica grandezza scalare  $\phi$  relativamente al generico nodo *P* della griglia, si integra tale equazione e si applica il cosiddetto metodo delle differenze centrali, che verrà illustrato in seguito. Partiamo dal caso più elementare, ovvero di un'equazione di bilancio di uno scalare  $\phi$  in ipotesi di stazionarietà e monodimensionalità.



Fig.2.12. Generico volume di controllo, flusso monodimensionale puramente diffusivo di una generica grandezza  $\phi$ 

L'equazione di bilancio relativa al V.C. illustrato in figura, nelle ipotesi fatte sarà:

Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche

$$\frac{d}{dx}\left(\Gamma \frac{d\phi}{dx}\right) + S = 0 \tag{62}$$

la quale, integrata sul V.C. di figura ci fornisce:

$$\int_{\Delta V} \frac{d}{dx} \left( \Gamma \frac{d\phi}{dx} \right) dV + \int_{\Delta V} S dV = 0$$
(63)

Risolvendo gli integrali che compaiono nelle equazione si perviene ad una forma diversa dell'equazione:

$$(\Gamma A \frac{d\phi}{dx})_e - (\Gamma A \frac{d\phi}{dx})_w + \bar{S} \Delta V = 0$$
(64)

L'equazione alla quale siamo giunti stabilisce che il flusso diffusivo di f uscente dalla superficie e meno il flusso diffusivo entrante nella superficie w è uguale al valore medio di *S*, indicato con  $\bar{S}$ . Per procede è necessario conoscere i termini  $\Gamma$  (*coefficiente di diffusione*) e  $d\phi/dx$  (gradiente di  $\phi$ ), i quali possono essere espressi mediante approssimazione lineare; in tal modo viene applicato quello che va sotto il nome di metodo delle differenze centrali, tramite il quale esprimeremo i termini sopra detti alla seguente maniera:

$$\Gamma_{\rm w} = (\Gamma_{\rm W} + \Gamma_{\rm P})/2 \tag{65.a}$$

$$\Gamma_{\rm e} = (\Gamma_{\rm P} + \Gamma_{\rm E})/2 \tag{65.b}$$

$$\Gamma A(\frac{d\phi}{dx})_e = \Gamma_e A_e \frac{\phi_E - \phi_P}{\delta x_{PE}}$$
(66.a)

$$\Gamma A(\frac{d\phi}{dx})_e = \Gamma_w A_w \frac{\phi_P - \phi_W}{\delta x_{WP}}$$
(66.b)

Il termine  $\bar{s}_{\Lambda V}$  può essere invece espresso come:

$$\bar{S}\Delta V = S_u + S_P \phi_P \tag{67}$$

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO*<sub>2</sub> *in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* Pertanto, sostituendo nell'equazione (64) avremo:

$$\Gamma_e A_e \frac{\phi_E - \phi_P}{\delta x_{PE}} + \Gamma_w A_w \frac{\phi_P - \phi_W}{\delta x_{WP}} + (S_u + S_P \phi_P) = 0$$
(68)

$$\left(\frac{\Gamma_{e}A_{e}}{\delta x_{PE}} + \frac{\Gamma_{w}A_{w}}{\delta x_{WP}} - S_{P}\right)\phi_{P} = \left(\frac{\Gamma_{w}A_{w}}{\delta x_{WP}}\right)\phi_{W} + \left(\frac{\Gamma_{e}A_{e}}{\delta x_{PE}}\right)\phi_{E} + S_{u}$$
(69)

Ponendo: 
$$a_P = \left(\frac{\Gamma_e A_e}{\delta x_{PE}} + \frac{\Gamma_w A_w}{\delta x_{WP}} - S_P\right)$$
 (70.a)

$$a_W = \frac{\Gamma_w A_w}{\delta x_{WP}}$$
(70.b)

$$a_E = \frac{\Gamma_e A_e}{\delta x_{PE}}$$
(70.c)

otteniamo la forma definitiva dell'equazione discretizzata:

T

$$a_P \phi_P = a_W \phi_W + a_E \phi_E + S_u \tag{71}$$

Quanto detto finora è stato ricavato, come già specificato, in ipotesi di regime stazionario e monodimensionale; d'altra parte, una metodologia del tutto analoga è applicabile nel caso di un problema di diffusione stazionario e due dimensioni. Consideriamo la griglia di figura e scegliamo, a titolo di esempio, un sistema di coordinate rettangolari x-y; fissiamo la nostra attenzione sul volume di controllo centrato nel nodo P.



Fig.2.13. Griglia di calcolo ortogonale, flusso diffusivo bidimensionale

Possiamo scrivere l'equazione di bilancio relativa al V.C evidenziato in rosso:

Capitolo  $2 - Absorbimento di SO_2$  in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \ \frac{\partial \phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma \ \frac{\partial \phi}{\partial y}\right) + S = 0$$
(72)

Integrando sul V.C otteniamo:

$$\int_{\Delta V} \frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx dy + \int_{\Delta V} \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dx dy + \int_{\Delta V} S_{\phi} dV = 0$$
(73)

Applicando il metodo delle differenze centrali otteniamo l'equazione ai volumi finiti in forma discretizzata; si ha infatti che:

$$\Gamma_{w}A_{w}(\frac{\partial\phi}{\partial x})_{w} = \Gamma_{w}A_{w}\frac{(\phi_{P} - \phi_{w})}{\delta x_{WP}}$$
(74.a)

$$\Gamma_e A_e \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_e = \Gamma_e A_e \frac{(\phi_E - \phi_P)}{\delta x_{PE}}$$
(74.b)

$$\Gamma_{s}A_{s}\left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_{s} = \Gamma_{s}A_{s}\frac{(\phi_{P} - \phi_{S})}{\delta y_{SP}}$$
(74.c)

$$\Gamma_n A_n \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_n = \Gamma_n A_n \frac{(\phi_N - \phi_P)}{\delta x_{PN}}$$
(74.d)

Effettuando le sostituzioni arriviamo alla forma più compatta dell'equazione discretizzata:

$$a_{P}\phi_{P} = a_{W}\phi_{W} + a_{E}\phi_{E} + a_{S}\phi_{S} + a_{N}\phi_{N} + S_{u}$$
(75)

dove: 
$$a_P = \frac{\Gamma_w A_w}{\delta x_{WP}} + \frac{\Gamma_e A_e}{\delta x_{PE}} + \frac{\Gamma_s A_s}{\delta y_{SP}} + \frac{\Gamma_n A_n}{\delta y_{PN}} - S_P$$
 (76)

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* 

$$a_W = \frac{\Gamma_w A_w}{\delta x_{WP}}$$
(77.a)

$$a_E = \frac{\Gamma_e A_e}{\delta x_{PE}}$$
(77.b)

$$a_{S} = \frac{\Gamma_{s} A_{s}}{\delta y_{SP}}$$
(77.c)

$$a_N = \frac{\Gamma_n A_n}{\delta y_{PN}}$$
(77.d)

Nel nostro caso specifico, ovvero di un flusso convettivo-diffusivo non stazionario, si procede sostanzialmente alla stregua di quanto detto fino ad ora, con l'unica differenza, chiaramente, della presenza del termine non stazionario. Inoltre, finora le equazioni scritte sono relative ad un generico scalare indicato con  $\phi$ , che nel nostro caso particolare corrisponde alla concentrazione della specie chimica C, mentre il coefficiente di diffusione indicato genericamente con  $\Gamma$  lo indicheremo con  $D_e$ . Pertanto, l'equazione generale dalla quale partiamo è la seguente:

$$\frac{\partial (\rho C)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho uC) = \nabla \cdot (D_e \nabla C) + S_C + R$$
(78)

$$\frac{\partial (\rho C)}{\partial t}$$
 rappresenta il termine instazionario,  $\nabla \cdot (\rho uC)$  è il termine *convettivo*,  $\nabla \cdot (D_e \nabla C)$  è il

termine *diffusivo*,  $S_c$  è il termine *sorgente* ed infine R è il termine che rappresenta la reazione chimica tra specie alcaline e SO<sub>2</sub> al'interno della goccia.

Come già anticipato, l'applicazione dell'integrazione ai volumi finiti viene svolta seguendo la strada già illustrata relativamente ai casi di regime stazionario;tuttavia, a causa della presenza del termine non stazionario è necessario effettuare una seconda integrazione sul tempo, ovvero su un time-step che chiametemo arbitrariamente  $t \div t + \Delta t$ . Quindi riassumendo, l'equazione precedente dovrà essere integrata due volte, una prima integrazione è quella relativa al volume di controllo V.C, la seconda è l'integrazione temporale sul time-step  $t \div t + \Delta t$ . Avremo pertanto:

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* 

$$\int_{V.C.} \left( \int_{t}^{t+\Delta t} \frac{\partial (\rho C)}{\partial t} dt \right) dV + \int_{t}^{t+\Delta t} \left( \int_{V.C.} \nabla \bullet (\rho u C) dV \right) dt = \int_{t}^{t+\Delta t} \left( \int_{V.C.} \nabla \bullet (D_e \nabla C) dV \right) dt + \int_{t}^{t+\Delta t} \int_{V.C.} S_C dV dt + \int_{t}^{t+\Delta t} \int_{V.C.} R dV dt$$
(79)

Ricordiamo che il nostro dominio spaziale è rappresentato da una goccia sferica e che si è scelto un sistema di riferimento di coordinate cilindriche ( $\rho$ , $\theta$ ).



Fig.2.14. Griglia di calcolo (generico volume di controllo in rosso)

La prima cosa che faremo sarà di applicare il teorema della divergenza agli integrali di volume relativi ai termini convettivi e diffusivi relativamente; in questo modo, tali integrali verrano trasformati in integrali di superficie e avremo pertanto che:

$$\int_{V.C.} \nabla \cdot (\rho \, uC) dV = \int_{A} n \cdot (\rho \, uC) dA$$

$$\int_{V.C.} \nabla \cdot (D_e \nabla \, C) dV = \int_{A} n \cdot (D_e \nabla \, C) dA$$
(80)
(81)

Capitolo  $2 - Absorbimento di SO_2$  in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche dove n rappresenta il versore normale alla superficie A.

Reinserendo nell' equazione (79) le espressioni (80) e (81) avremo:

$$\int_{V.C.} \left( \int_{t}^{t+\Delta t} \frac{\partial (\rho C)}{\partial t} dt \right) dV + \int_{t}^{t+\Delta t} \left( \int_{A} n \cdot (\rho uC) dA \right) dt = \int_{t}^{t+\Delta t} \left( \int_{A} n \cdot (D_e \nabla C) dA \right) dt + \int_{t}^{t+\Delta t} \int_{V.C.} S_C dV dt + \int_{t}^{t+\Delta t} \int_{V.C.} R dV dt$$
(82)

A questo punto, sempre tenendo in considerazione il termine convettivo e il termine diffusivo, applicheremo il metodo delle differenze centrali, che produrrà le seguenti espressioni:

$$\int_{A} n \cdot (\rho \, uC) dA = \left[ \rho \, uAC \right]_{e} - \left[ \rho \, uAC \right]_{w} + \left[ \rho \, uAC \right]_{n} - \left[ \rho \, uAC \right]_{s}$$
(83)

$$\int_{A} n \cdot (D_e \nabla C) dA = \int_{A} n \cdot \left[ D_e \left( \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) \right] dA = \int_{A} n \cdot D_e \frac{\partial C}{\partial r} dA + \int_{A} n \cdot \frac{D_e}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} dA = D_{e,e} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_e - D_{e,w} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_w + D_{e,n} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_n - D_{e,s} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_s$$
(84)

Linearizzando le derivate che compaiono nella (84) si avrà che:

$$D_{e,e}A_e \frac{\partial C}{\partial r}\Big|_e = D_{e,e}A_e \frac{C_E - C_P}{\delta r_{PE}}$$
(85.a)

$$D_{e,w}A_w \frac{\partial C}{\partial r}\Big|_w = D_{e,w}A_w \frac{C_P - C_W}{\delta r_{WP}}$$
(85.b)

$$D_{e,n} \frac{A_n}{r_n} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_n = D_{e,n} \frac{A_n}{r_n} \frac{C_N - C_P}{\delta \theta}$$
(85.c)

$$D_{e,s} \frac{A_s}{r_s} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_s = D_{e,s} \frac{A_s}{r_s} \frac{C_P - C_S}{\delta \theta}$$
(85.d)

Sostituendo nella (82) le espressioni (83), (84), (85.a,b,c,d) e risolvendo l'integrale nel termine instazionario, si perviene all'equazione che segue:

$$\rho\left(C_{P}^{(t+1)}-C_{P}^{(t)}\right)+\int_{t}^{t+\Delta t}\rho_{e}u_{e}A_{e}C_{e}dt-\int_{t}^{t+\Delta t}\rho_{w}u_{w}A_{w}C_{w}dt+\int_{t}^{t+\Delta t}\rho_{n}u_{n}A_{n}C_{n}dt-\int_{t}^{t+\Delta t}\rho_{s}u_{s}A_{s}C_{s}dt=$$

$$=\int_{t}^{t+\Delta t}D_{e,e}A_{e}\frac{C_{E}-C_{P}}{\delta r_{PE}}dt-\int_{t}^{t+\Delta t}D_{e,w}A_{w}\frac{C_{P}-C_{W}}{\delta r_{WP}}dt+\int_{t}^{t+\Delta t}D_{e,n}\frac{A_{n}}{r_{n}}\frac{C_{N}-C_{P}}{\delta \theta}dt-\int_{t}^{t+\Delta t}D_{e,s}\frac{A_{s}}{r_{s}}\frac{C_{P}-C_{s}}{\delta \theta}dt+\int_{t}^{t+\Delta t}S\Delta Vdt+$$

$$+R_{DISC}$$
(86)

dove 
$$R_{DISC} = \int_{t}^{t+\Delta t} \frac{RdVdt}{V.C.}$$
 (il pedice "DISC" sta per "discretizzato")

Porremo: 
$$F_i = \rho_i u_i$$
; (87.a)

$$D_{i}^{(r)} = \frac{D_{e,i}}{\delta r_{I-J}};$$
(87.b)

$$D_i^{(\theta)} = \frac{D_{e,i}}{\delta\theta}.$$
(87.c)

(con *i*=e,w,n,s; *I*,*J*=E,W,N,S)

le quali, sostituite nella (86) ci conducono alla (88):

$$\rho\left(C_{P}^{(t+1)} - C_{P}^{(t)}\right) + \int_{t}^{t+\Delta t} F_{e}A_{e}C_{e}dt - \int_{t}^{t+\Delta t} F_{w}A_{w}C_{w}dt + \int_{t}^{t+\Delta t} F_{n}A_{n}C_{n}dt - \int_{t}^{t+\Delta t} F_{s}A_{s}C_{s}dt =$$

$$= \int_{t}^{t+\Delta t} D_{e}A_{e}(C_{E} - C_{P})dt - \int_{t}^{t+\Delta t} D_{w}(C_{P} - C_{W})dt + \int_{t}^{t+\Delta t} D_{n}(C_{N} - C_{P})dt - \int_{t}^{t+\Delta t} D_{e,s}(C_{P} - C_{S})dt + \int_{t}^{t+\Delta t} \bar{S}\Delta Vdt + R_{DISC}$$
(88)

Non ci resta che risolvere gli integrali nel tempo; a tale scopo, è possibile ritenere che dato un generico scalare  $\phi$ , l'integrale di  $\phi$  in un time-step  $t \div t + \Delta t$  arbitrario può essere risolto con la seguente relazione:

$$\int_{t}^{t+\Delta t} \phi \, dt = \left[ \tau \phi^{(t+1)} + (1 - \tau) \phi^{(t)} \right] \Delta t$$
(89)

dove con  $\tau$  si è indicato il generico istante compreso tra t e t+ $\Delta$ t ;tornando alla (88), applicando questa formula e dividendo ambo i membri per  $\Delta$ t avremo:

$$\frac{\rho \left(C_{P}^{(t+1)} - C_{P}^{(t)}\right) \Delta V}{\Delta t} + \left[\tau \left(F_{e}A_{e}C_{e}\right)^{(t+1)} + (1 - \tau)\left(F_{e}A_{e}C_{e}\right)^{(t)}\right] - \left[\tau \left(F_{w}A_{w}C_{w}\right)^{(t+1)} + (1 - \tau)\left(F_{w}A_{w}C_{w}\right)^{(t)}\right] + \left[\tau \left(F_{n}A_{n}C_{n}\right)^{(t+1)} + (1 - \tau)\left(F_{n}A_{n}C_{n}\right)^{(t)}\right] - \left[\tau \left(F_{s}A_{s}C_{s}\right)^{(t+1)} + (1 - \tau)\left(F_{s}A_{s}C_{s}\right)^{(t)}\right] = \left[\tau \left(D_{e}A_{e}(C_{E} - C_{P})\right)^{(t+1)} + (1 - \tau)\left(D_{e}A_{e}(C_{E} - C_{P})\right)^{(t)}\right] - \left[\tau \left(D_{w}A_{w}(C_{P} - C_{w})\right)^{(t+1)} + (1 - \tau)\left(D_{w}A_{w}(C_{P} - C_{w})\right)^{(t)}\right] + \left[\tau \left(\frac{D_{n}}{r_{n}}A_{n}(C_{N} - C_{P})^{(t+1)}\right) + (1 - \tau)\left(F_{n}A_{n}(C_{N} - C_{P})^{(t)}\right)\right] - \left[\tau \left(\frac{D_{s}}{r_{s}}A_{s}(C_{P} - C_{S})^{(t+1)}\right) + (1 - \tau)\frac{D_{s}}{r_{s}}A_{s}(C_{P} - C_{S})^{(t)}\right] + \left[\tau \left(\frac{\left[\overline{S} \Delta V\right]^{(t+1)}}{\Delta t} + \left(1 - \tau\right)\left(S\overline{\Delta V}\right)^{(t)}\right] + \frac{R_{DISC}}{\Delta t}\right]$$

$$(90)$$

Ponendo  $\tau$ =0 nella (90) si perviene all'equazione nella forma discretizzata esplicita (*explicit scheme*), nella quale il primo membro rappresenta i valori di concentrazione relativi all'istante "successivo", ovvero denotato dall' apice (t+1), mentre al secondo membro compaiono esclusivamente valori di concentrazione dell'istante "attuale", indicato dall'apice (t).

Perverremo dunque alla relazione seguente:

$$\frac{\rho \left(C_{P}^{(t+1)} - C_{P}^{(t)}\right) \Delta V}{\Delta t} + \left[ \left(F_{e}A_{e}C_{e}\right)^{(t)} \right] - \left[ \left(F_{w}A_{w}C_{w}\right)^{(t)} \right] + \left[ \left(F_{n}A_{n}C_{n}\right)^{(t)} \right] - \left[ \left(F_{s}A_{s}C_{s}\right)^{(t)} \right] = \left[ \left(D_{e}A_{e}(C_{E} - C_{P})\right)^{(t)} \right] - \left[ \left(D_{w}A_{w}(C_{P} - C_{w})\right)^{(t)} \right] + \left[ \left(\frac{D_{n}}{r_{n}}A_{n}(C_{N} - C_{P})\right)^{(t)} - \left[ \left(\frac{D_{s}}{r_{s}}A_{s}(C_{P} - C_{s})\right)^{(t)} + \left(\frac{\left[ \left(\overline{S}\Delta V\right)^{(t)} \right]}{\Delta t} + \frac{R_{DISC}}{\Delta t} \right] \right] \right]$$

(91)

Come si nota, nell'espressione compaiono i termini  $C_e, C_w, C_n \in C_s$ , che dobbiamo elaborare applicando ancora una volta il metodo delle differenze centrali; si avrà che:

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* 

$$F_e A_e C_e = F_e A_e \frac{C_E + C_P}{2};$$
 (92.a)

$$F_w A_w C_w = F_w A_w \frac{C_w + C_P}{2};$$
 (92.b)

$$F_n A_n C_n = F_n A_n \frac{C_N + C_P}{2};$$
 (92.c)

$$F_{s}A_{s}C_{s} = F_{s}A_{s}\frac{C_{s}+C_{P}}{2};$$
 (92.d)

Pertanto sostituendo nella (91) le (92a,b,c,d) otterremo:

$$\frac{\rho \left(C_{P}^{(t+1)} - C_{P}^{(t)}\right) \Delta V}{\Delta t} + \left[ \left(F_{e}A_{e} \frac{C_{E} + C_{P}}{2}\right)^{(t)} \right] - \left[ \left(F_{w}A_{w} \frac{C_{P} + C_{W}}{2}\right)^{(t)} \right] + \left[ \left(F_{n}A_{n} \frac{C_{N} + C_{P}}{2}\right)^{(t)} \right] - \left[ \left(F_{s}A_{s} \frac{C_{P} + C_{s}}{2}\right)^{(t)} \right] = \left[ \left(D_{e}A_{e}(C_{E} - C_{P})\right)^{(t)} \right] - \left[ \left(D_{w}A_{w}(C_{P} - C_{W})\right)^{(t)} \right] + \left[ \frac{D_{n}}{r_{n}}A_{n}(C_{N} - C_{P}) \right]^{(t)} - \left[ \frac{D_{s}}{r_{s}}A_{s}(C_{P} - C_{s}) \right]^{(t)} + \frac{\left[ \left( \frac{\bar{S} \Delta V}{\Delta t} \right)^{(t)} \right]}{\Delta t} + \frac{R_{DISC}}{\Delta t}$$
(93)

Ora raggruppando i termini  $C_P^{(t)}$ ,  $C_P^{(t+1)}$ ,  $C_W$ ,  $C_E$ ,  $C_N$  e  $C_S$  avremo:

$$\frac{\rho C_{P}^{(t+1)} \Delta V}{\Delta t} = \left( \frac{\rho \Delta V}{\Delta t} - \frac{F_{e} A_{e}}{2} + \frac{F_{w} A_{w}}{2} - \frac{F_{n} A_{n}}{2} + \frac{F_{s} A_{s}}{2} - D_{e} A_{e} - D_{w} A_{w} - \frac{D_{n}}{r_{n}} A_{n} - \frac{D_{s}}{r_{s}} A_{s} \right) C_{P}^{(t)} + \left( \frac{F_{w} A_{w}}{2} + D_{w} A_{w} \right) C_{W}^{(t)} + \left[ D_{e} A_{e} - \frac{F_{e} A_{e}}{2} \right] C_{E}^{(t)} + \left[ \frac{D_{n}}{r_{n}} A_{n} - \frac{F_{n} A_{n}}{2} \right] C_{N}^{(t)} + \left[ \frac{F_{s} A_{s}}{2} + \frac{D_{s}}{r_{s}} A_{s} \right] C_{S}^{(t)} + \frac{\left( \frac{\bar{S} \Delta V}{\Delta t} \right)^{(t)}}{\Delta t} + \frac{R_{DISC}}{\Delta t}$$
(94)

Capitolo  $2 - Absorbimento di SO_2$  in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche

Porremo:  $a_P^{(t+1)} = \frac{\rho \Delta V}{\Delta t}$  (95.a)

$$a_{P}^{(t)} = a_{P}^{(t+1)} - \frac{F_{e}A_{e}}{2} + \frac{F_{w}A_{w}}{2} - \frac{F_{n}A_{n}}{2} + \frac{F_{s}A_{s}}{2} - D_{e}A_{e} - D_{w}A_{w} - \frac{D_{n}}{r_{n}}A_{n} - \frac{D_{s}}{r_{s}}A_{s}; \qquad (95.b)$$

$$a_{w} = \frac{F_{w}A_{w}}{2} + D_{w}A_{w};$$
(95.c)

$$a_E = D_e A_e - \frac{F_e A_e}{2};$$
 (95.d)

$$a_N = \frac{D_n A_n}{r_n} - \frac{F_n A_n}{2};$$
 (95.e)

$$b = \frac{(\bar{S} \Delta V)^{(t)}}{\Delta t}; \tag{95.f}$$

$$a_{s} = \frac{F_{s}A_{s}}{2} + \frac{D_{s}A_{s}}{r_{s}};$$
(95.g)

$$c = \frac{R_{DISC}}{\Delta t}.$$
(95.h)

Avremo in definitiva:

$$a_P^{(t+1)}C_P^{(t+1)} = a_P^{(t)}C_P^{(t)} + a_W C_W^{(t)} + a_E C_E^{(t)} + a_N C_N^{(t)} + a_S C_S^{(t)} + b + c$$
(96)

### 2.7. Plug-flow model

Come anticipato, lo studio del comportamento di una singola goccia d'acqua di mare nei confronti delle dinamiche di absorbimento del biossido di zolfo è stato esteso ad un intero flusso d'acqua di mare. In questo modo, è stato possibile caratterizzare il comportamento di un intero scrubber, assegnando un flusso gassoso di determinate caratteristiche e, sulla base del modello, ricavarne l'efficienza associata ad un determinato flusso d'acqua circolante nell'impianto. Dal punto di vista modellistico, l'estensione del modello ad un intero flusso d'acqua è stata effettuata adoperando un modello plug-flow: esso consiste nel considerare il flusso d'acqua come un sistema di singole gocce

Capitolo  $2 - Absorbimento di SO_2$  in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche indipendenti, che si comportano in maniera identica dal punto di vista cinematico, termodinamico, chimico e fluidodinamico, e che infine non interagiscano tra di loro. Si vuole chiarire da subito che tale modello risente di notevoli semplificazioni, è infatti difficile immaginare un generico getto liquido che circola in un impianto con caratteristiche del genere; è ovvio che le interazioni tra le particelle (urti, separazioni e agglomeramento di quest'ultime) sono inevitabili, come è chiaro che un qualsiasi getto è caratterizzato da una certa eterogeneità per quel che riguarda la sua composizione di particelle. Tuttavia, il fatto che una semplice torre a pioggia (come quella che si sta considerando) sia caratterizzata da un getto formato da gocce di grosse dimensioni, che difficilmente si trovano in condizioni di turbolenza (e quindi con relativi fenomeni di impatto e generalmente di interazione) e che si trovano a scorrere nell'impianto solo per gravità, rende l'applicazione del plug-flow model sufficientemente attendibile. E' stato infatti effettuato un confronto con altri modelli presenti in letteratura, nei quali l'approccio al problema del seawater scrubbing non viene effettuato a partire dal modello di singola goccia, ma modellizzando direttamente un intero flusso e la sua interazione chimico-fisica con una portata di gas esausti contenente SO2. Da tale confronto (come verrà mostrato) emerge una certa coerenza di risultati relativamente alle varie condizioni di funzionamento alle quali è stato testato il codice. D'altra parte, il codice numerico presentato non è stato concepito con lo scopo di realizzare uno strumento di progettazione di sistemi di desolforazione a base di seawater; il primo scopo di studio e chiarificazione delle varie dinamiche caratterizzanti un SWS è stato successivamente convertito nella possibilità di avere una stima di massima degli ingombri di sistemi di questo tipo, attraverso i risultati prodotti dal codice stesso.

Partendo dall'ipotesi di sistema di gocce identiche, indipendenti e non interagenti tra loro, il plugflow model tiene conto del raffreddamento e dell'umidificazione della portata gassosa, tramite l'utilizzo di un semplice bilancio di massa e di energia (a differenza di quanto fatto precedentemente per il modello di goccia singola, in cui l'umidificazione ed il raffreddamento del gas non venivano presi in considerazione).

Lo scambio termico e di massa tra i due flussi in controcorrente è stato modellizzato discretizzando

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* lo scrubber lungo la sua dimensione assiale, pertanto le due fasi sono ritenute monodimensionali e in condizioni stazionarie; indicando con c la variabile spaziale che caratterizza la posizione di entrambi i flussi lungo lo scrubber. Le equazioni di scambio di massa e di calore vengono espresse come segue:

$$m_g(c) - m_g(c+1) = N_P(m_P(c) - m_P(c+1))$$
 (97.a)

$$m_{g}(c+1)c_{p,g}(c+1)T_{g}(c+1) - m_{g}(c)c_{p,g}(c)T_{g}(c) = N_{P}\left[m_{P}(c+1)c_{P,H_{2}O}T_{P}(c+1) - m_{P}(c)c_{P,H_{2}O}T_{P}(c)\right] + N_{P}h_{fg}\left[m_{P}(c) - m_{P}(c+1)\right]$$

$$(97.b)$$

 $N_P$  rappresenta il numero di gocce relativo al volume di controllo sul quale viene effettuata (cella per cella) il bilancio,  $h_{fg}$  è il calore latente di evaporazione. In Fig 2.15. viene mostrata la strategia di modellazione utilizzata per risolvere le equazioni del plug-model; essere , come si nota, vengono risolte iterativamente fino al raggiungimento della convergenza del risultato.



Le equazioni del moto della goccia ( e non quelle relative al modello di absorbimento vero e proprio) vengono risolte usando le equazione del plug-flow model iterativamente fino alla convergenza. In questo modo, si ottengono l'andamento della temperatura del gas, dell'acqua e il diametro delle gocce lungo lo scrubber. Utilizzando una tecnica iterativa analoga per SO<sub>2</sub> Absorption, le equazioni di conservazione delle specie vengono risolte utilizzando una distribuzione nota di SO<sub>2</sub> lungo lo scrubber , la quale viene poi aggiornata sulla base della quantità di SO<sub>2</sub> assorbita, così fino alla convergenza.

# 2.8. Risultati

Nei paragrafi che seguono verranno commentati i risultati prodotti dalle varie parti del codice appena illustrato; tale codice è stato sperimentato per diverse condizioni operative dello scrubber, esaminandone le modalità di funzionamento al variare di importanti parametri di processo. I primi risultati commentati sono relativi al campo di moto della goccia e all'evaporazione; successivamente verranno commentati i risultati del modello di absorbimento vero e proprio, sia relativi al caso di single droplet che per il plug-flow.

# 2.8.1. Single droplet – Droplet Tracking

Diametro, temperatura e velocità della goccia sono stati riportati in funzione del tempo, assumendo un tempo totale di calcolo pari a 2 s. La Tab.2.2 riporta i valori delle condizioni iniziali alle quali è stato testato il codice

dp(t=0)	0,5 mm – 1 mm
up(t=0)	1 m/s
ug	2 m/s



Τg

Figg. 2.16a,b,c,d - Diametro, velocità, traiettoria e diametro della goccia al variare del tempo

Sono stati considerati come caso studio due valori possibili per il diametro iniziale della goccia, ovvero 1 mm e 0,5 mm, mentre la velocità iniziale rispettivamente della goccia e del gas sono stati fissati pari ad 1 m/s e 2 m/s. E' stata inoltre fissata lat emperatura del gas a 500 K (valore ragionevole per la corrente di gas esausti fuoriuscenti dalla camera di combustione di un motore navale). La scelta dell'utilizzo di questi due valori del diametro iniziale è giustificata dallo scopo di mostra come gocce di dimensioni inferiori ad 1 mm tendono ad essere trascinate dai gas in direzione opposta a quella di flusso dell'acqua nel reattore, ovvero nella direzione dei gas stessi. Una situazione del genere è certamente non auspicabile, giacchè essa si tradurrebbe nella presenza di gocce all'uscita dello scrubber insieme ai gas, vanificando dunque parte dell'effetto utile di abbattimento dello scrubber stesso. Questo risultato dà un'informazione importante circa la formazione idrica più adeguato. Al contrario, a partire da un valore di diametro iniziale pari ad 1 mm, non si ha inversione di traiettoria, in quanto le gocce percorrono per intero lo scrubber, attraversando controcorrente la portata di gas da elaborare. In questo caso, la goccia accelera fino a

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* raggiungere un valore stabile di velocità, riscaldandosi fino ad un valore costante di temperatura senza raggiungere l'ebollizione. Infatti, esaminando il grafico relativo alla riduzione del diametro, si nota che la goccia non si estingue completamente, ma passa da un valore iniziale di 1 mm ad un valore finale di circa 0.94 mm, con una riduzione percentuale del diametro di appena il 6 %. Partendo da questo importante dato sulla granulometria del getto d'acqua all'interno del SWS, i successivi risultati del codice sono stati effettuati tenendo conto esclusivamente di un valore iniziale di diametro della goccia pari ad 1 mm o superiore (al massimo 1.5 mm).

Nella Fig.2.17 invece viene mostrata la riduzione di diametro della goccia per due valori diversi della temperatura del flusso gassoso, tenendo come riferimento i valori di 500 K e 850 K. Tali valori rappresentano ragionevolmente gli estremi entro i quali può variare la temperatura di uscita dei gas a seconda del regime di funzionamento del motore.



Fig.2.17-Riduzione del diametro della goccia a seconda della temperatura dei gas

Dalla Fig.2.17 si evince che al crescere della temperatura dei gas esausti la riduzione di diametro della goccia risulta essere maggiore; questo è semplicemente giustificato dall'aumento del gradiente di temperatura tra fase liquida e gassosa, il quale comporta pertanto un maggiore scambio termico e dunque una maggiore evaporazione della goccia. Si nota tuttavia che un incremento di 350 K della temperatura del gas comporta una riduzione di diametro di soltanto 0,1 mm, quindi si dedicue che l'importanza della temperatura dei gas non è decisiva e non influisce sensibilmente sulla cinematica

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO*<sub>2</sub> *in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* della goccia; una piccola riduzione di diametro, infatti, comporta una limitata variazione di velocità e posizione finale della goccia.

## 2.8.2.Single Droplet – SO<sub>2</sub> Absorption

Le Figg. 2.18.a,b,c,d rappresentano i risultati di *SO*<sub>2</sub> *Absorption* per alcune condizioni operative specifiche, riassunte nella Tab 2.3.

$d_P(t=0)$	1 mm
$u_P(t=0)$	1 m/s
$u_g$	2 m/s
$T_P(t=0)$	300 K
T <sub>g</sub>	500 K
$A_T$	2400 mmol/kg
m <sub>g</sub>	99,96 kg/h
[SO <sub>2</sub> ] <sub>IN</sub>	640 ppm





Figg.2.18.a,b,c,d

In particolare, viene riportata una mappatura delle concentrazioni delle specie reagenti,  $SO_2$  ed alcalini, per quattro diversi istanti del tempo di calcolo (t=0,5 – 1 -1,5 – 2 s); nelle prime fasi del processo, l'SO<sub>2</sub> si accumula in prossimità della superficie della goccia, dove reagisce con le specie

Capitolo  $2 - Absorbimento di SO_2$  in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche alcaline; successivamente, la presenza del vortice interno (il già citato vortice di Hill) comporta il trasporto dell'SO<sub>2</sub> dalla periferia della goccia verso il centro. Per via dell interazione chimica tra SO<sub>2</sub> e alcalini, si verifica una diminuzione di questi ultimi nel sottile strato periferico della goccia, cosicchè l'SO<sub>2</sub> successivamente si propaghi all'interno della goccia (ad esclusione del centro esatto della goccia, dove le velocità sono molto basse). Emerge dunque che il trasporto convettivo prevale su quello diffusivo: si ha un continuo rifornimento delle sostanze alcaline a partire dal centro della goccia tramite il flusso convettivo, rimpiazzando così la quantità consumata in superficie per via della reazione. Questo processo accelera così l'intero meccanismo di absorbimento dell'SO2; come già detto, appare ovvio che tale fenomeno sussiste fino alla disponibilità totale del contenuto alcalino all'interno della goccia, rimarcando così l'importanza della zona di prelievo dell'acqua di mare. Si onta tuttavia che alla fine del tempo di calcolo (2 s, corrispondenti ad un valore ragionevole del tempo di residenza di una goccia all'interno di una colonna a pioggia), il processo di absorbimento risulta essere ancora principalmente controllato dalla reazione chimica, evidenziando dunque che la goccia è ancora lontana dalle condizioni di saturazione. Questo risultato potrebbe suggerire una strada per un'applicazione tecnica effettiva di un SWS, ovvero nella possibilità di ricircolare l'acqua post trattamento fino al raggiungimento delle condizioni di saturazione.



La Fig. 2.19 mostra invece l'andamento delle frazioni massiche di SO2 ed alcalini lungo il raggio della goccia, il quale a sua volta diminuisce per effetto dell'evaporazione (si è considerato un valore della coordinata polare  $\theta$ =25), per tre diversi istanti. Come già mostrato nei grafici precedenti, l'SO2 penetra progressivamente verso il centro della goccia, per via della circolazione interna, mentre il contenuto alcalino globale della goccia diminuisce. L'ipotesi fatta di reazione veloce ma non infinitamente veloce consente ai due reagenti di coesistere senza la presenza di un fronte di reazione nettamente delimitato.

Le Figg. 2.20, 2.21 e 2.22 riportano invece la quantità di  $SO_2$  (kg) assorbita da una singola goccia nel tempo per diversi valori del diametro iniziale, alcalinità iniziale dell'acqua di mare e concentrazione iniziale di  $SO_2$  nei gas combusti. E' stato verificato che la velocità del gas ha un effetto trascurabile sui risultati del codice: in particolare, in Fig. 8.a viene evidenziato come una goccia con diametro iniziale pari ad 1.5 mm riesce ad assorbire una quantità di SO2 maggiore *Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* rispetto ad una goccia di diametro iniziale di 1 mm; tuttavia, bisogna considerare che a parità di portata volumetrica globale d'acqua, gocce di maggiori dimensioni corrispondono a minori superfici di scambio gas/liquido.



Fig.2.20. Quantità di SO<sub>2</sub> assorbita dalla goccia a seconda delle dimensioni iniziali

In Fig.2.21 si osserva una maggiore quantità di SO<sub>2</sub> assorbita per valori maggiori dell'alcalinità; è ovvio che un maggiore contenuto alcalino si traduce in una maggiore azione dei fenomeni reattivi, e dunque ad un miglioramento generale dell'intero processo di desolforazione; in particolare, è stato confrontato il comportamento dell'acqua pura (ovvero a contenuto alcalino nullo) con quello di acqua con diversi valori di alcalinità. Chiaramente, all'acqua pura corrisponde il valore più basso di SO<sub>2</sub> assorbita; in generale, emerge che l'alcalinità risulta essere il parametro più significativo ai fini del processo di desolforazione.



Fig.2.21 – Quantità di SO2 assorbita dalla goccia a seconda dell'alcalinità dell'acqua di mare

La Fig 2.22 mostra l'influenza della concentrazione iniziale di  $SO_2$  all'interno dei gas esausti nei confronti del processo di scrubbing; i tra valori di concentrazione testati (640, 744 ed 850 ppm) corrispondono alla combustione di combustibile avente un contenuto di zolfo rispettivamente pari a 3, 3,5 e 4% in massa ( si rimanda all'Appendice 2 per i dettagli del calcolo). In particolare, è stato considerato un motore avente le seguenti caratteristiche:

%S <sub>FUEL</sub>	3%	
$\%C_{FUEL}$	85%	
$\%H_{FUEL}$	12%	
Engine power P	7350	kW
Engine global efficiency $\eta_{glob}$	0.4	
Air excess inside combustion chamber <i>e</i>	2.1	
LHV <sub>FUEL</sub>	41870	kJ/kg

Tab.2.4. Caratteristiche del motore



Fig.2.22. Quantità di SO<sub>2</sub> assorbita dalla goccia a seconda della temperatura dei gas combusti

Dai grafici, emerge che una maggiore concentrazione di  $SO_2$  nei gas esausti comporta un absorbimento leggermente maggiore di  $SO_2$  all'interno della goccia; le Fig.2.20, 2.21 e 2.22 confermano in generale che alla fine del tempo di calcolo non soggiungono le condizioni di saturazione della goccia.

*Plug-Flow Model* Come già anticipato, nel modello plug-flow i risultati relativa alla goccia singola sono stati estesi ad un'intera portata d'acqua di mare, considerata come un sistema di gocce indipendenti, identiche e non interagenti tra di loro. Il questa sezione, il calcolo è stato concepito nella maniera che segue; si è partiti dai limiti di emissione di SO<sub>x</sub> prescritti dall'Annesso VI della normativa MARPOL, nella quale , come è noto, tale limite è fissato ad un massimo di 6,0 g/kWh. Pertanto, in qualsiasi condizione di funzionamento del motore, lo scrubber deve garantire un'efficienza di desolforazione tale da rispettare questo limite, indipendentemente dalla tipologia di motore e dal tipo di combustibile bruciato. Se il limite massimi do SO<sub>2</sub> emessa a valle dello scrubber è un dato di progetto bloccato, la quantità di SO<sub>2</sub> prodotta dal motore (e dunque prima dell'immissione nei dispositivi di desolforazione) dipende chiaramente da numerosi fattori, ovvero il tipo di motore, il regime di funzionamento, le condizioni di combustibile

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO*<sub>2</sub> *in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* utilizzato. E' stata calcolata la quantità di SO<sub>2</sub> emessa da un motore avente le caratteristiche già riportate in Tab.2.4.

Conoscendo la quantità massima di  $SO_2$  emissibile allo scarico dello scrubber, la corrispondente portata massica di  $SO_2$  è facilmente calcolabile:

$$m_{SO_2MARPOL} = 6.0 \frac{g}{kWh} \times P = 6.0 \times 7350 kW = 44.1 \frac{kg}{h}$$
(98)

Dunque, nota la portata massica di  $SO_2$  all'uscita della camera di combustione<sup>2</sup> (e quindi all'ingresso dello scrubber), l'efficienza di abbattimento risulta essere espressa come segue:

$$m_{SO_2} = 99.96 \frac{kg}{h} \to \eta_{MARPOL} = 100 \times \frac{44.1}{99.96} = 44\%$$
(99)

Questo dato, cioè l'efficienza dello scrubber corrispondente a quanto prescritto dalla MARPOL, rappresenta il punto di partenza del calcolo plug-flow effettuato. Il risultato del codice, come già anticipato, è rappresentato dalla portata d'acqua di mare corrispondente a tale valore d'efficienza e quindi coerente con i limiti normativi.

I grafici di Fig 2.23 riportano il valore di portata d'acqua di mare corrispondente all'efficienza calcolata per diversi valori dell'altezza della colonna di scrubbing.

<sup>2</sup> Appendice 2


Fig.2.23

Sono stati testati due diversi valori di alcalinità, ottenendo che un valore raddoppiato di alcalinità corrisponde ad un consumo d'acqua pari circa alla metà; inoltre, appare evidente che ad una maggiore altezza della colonna di scrubbing corrisponde una minore portata d'acqua circolante, per via del maggiore tempo di contatto tra i gas da elaborare e il liquido absorbente. Le considerazioni relativi al valore ottimale dell'altezza del SWS, che risulti essere un compromesso efficace tra un'efficienza di abbattimento sufficiente e la fattibilità logistica, vengono rimandate al Cap. 4.

Un lavoro proposto da Andreasen e Mayer circa l'absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare si presenta un modello basato sulla risoluzione delle equazioni di equilibrio: essi analizzano l'influenza di vari parametri, come la pressione parziale dell'SO<sub>2</sub>, temperatura dell'acqua di mare e alcalinità. I risultati del lavoro affermano che un'efficienza di abbattimento del 66%, per un combustibile con frazione massica di zolfo pari al 4,5%, corrisponde ad una portata volumetrica d'acqua di circa 40-63 g/kWh, *Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* a seconda della composizione dell'acqua di mare in termini di alcalinità. Nel lavoro che si è presentato, con un valore di alcalinità uguale a quello usato da Andreasen e Mayer e per un'efficienza di abbattimento del 56% è necessaria una portata d'acqua che può variare tra i 58 e i 103 kg/kWh, rispettivamente per un'altezza dello scrubber pari a 3 ed a 6 m. Tale risultato risulta essere più realistico, in quanto l'ipotesi semplificativa di equilibrio su cui si basa il lavoro di Andreasen e Mayer non è stata tenuta in conto.

#### 2.9. Conclusioni

In questo capitolo è stato introdotto e presentato un modello di absorbimento di SO<sub>2</sub> in gocce d'acqua di mare; l'utilizzo di un semplice modello plug-flow ha consentito una prima stima di massima sulla fattibilità logistica dell'impiego di seawater scrubbers per applicazioni navali. I risultati evidenziano come la naturale alcalinità dell'acqua di mare insieme ai fenomeni di circolazione interni alle gocce garantiscano un'ottima efficienza dell'intero processo di absorbimento. Dopo due secondi, il fenomeno di absorbimento è principalmente controllato dalla reazione chimica e la capacità di absorbimento residua delle gocce è ancora molto elevata. Questo, come già detto, può suggerire la strada di ricircolare l'acqua di mare post-trattamento per un certo numero di cicli, così da limitare la portata d'acqua globale che circola nell'impianto.

Al fine di osservare i limiti prescritti dalle normative MARPOL sull'emissione di SO<sub>2</sub> da motori navali, le conseguenze logistiche ed economiche relative all'utilizzo di un SWS sembrano essere non trascurabili, per via delle notevoli dimensione della torre desolforante e conseguentemente ciò si traduce in costi elevati. Pertanto, la riduzione della portata d'acqua circolante ( e conseguentemente una riduzione delle dimensione, a parità di efficienza) sembra essere uno dei primi obiettivi per lo sviluppo e l'incoraggiamento all'utilizzo di sistemi simili.

### 2.10. Bibliografia

[1] Annex VI of MARPOL 73/78, Regulations for the prevention of air pollution from ships and NOx technical code, International Maritime Organization (IMO), London, 1998.

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* 

[2] Oikawa, K., Yongsiri, C., Takeda, K., Harimoto, T., Seawater flue gas desulfurization: its technical implications and performance results, Environmental Progress, 22, 67-73 (2003).

[3] Sukheon, A., Nishida, O., New application of seawater and electrolyzed seawater in air pollution control of marine diesel engine, JSME International Journal, Series B: Fluids and Thermal Engineering, 46, 206-213 (2003).

[4] Andreasen, A., Mayer, S., Use of seawater scrubbing for SO2 removal from marine engine exhaust gas, Energy & Fuels, 21, 3274-3279 (2007).

[5] Baboolal, L.B., Pruppacher, H.R., Topalian, J.H., A sensitivity study of a theoretical model of SO2 scavenging by water drops in air, Journal of the Atmospheric Sciences, 38, 856-870 (1981).
[6] Muginstein, A., Fichman, M., Gutfinger, C., Gas absorption in a moving drop containing suspended solids, International Journal of Multiphase Flow, 27, 1079-1094 (2001).

[7] Akbar, M.K., Yan, J., Ghiaasiaan, S.M. Mechanism of gas absorption enhancement in a slurry droplet containing reactive, sparingly soluble microparticles, International Journal of Heat and Mass Transfer, 46, 4561–4571 (2003).

[8] Chen, W.-H., Air pollutant absorption by single moving droplets with drag force at moderate Reynolds numbers, Chemical Engineering Science, 61, 449-458 (2006).

**[9]** Huckaby, J.L., Ray, A.K., Absorption of sulfur dioxide by growing and evaporating water droplets, Chemical Engineering Science, 44, 2797-2808 (1989).

[10] Chen, W.-H.Unsteady absorption of sulfur dioxide by an atmospheric water droplet with internal circulation, Atmospheric Environment 35 (2001)2375 }2393

[11] Ranz, W.E., Marshall Jr., W.R., Evaporation from drops, Chemical Engineering Progress, 48, (part I) 141-146 and (part II) 173-180 (1952).

**[12]** Elperin, T., Fominykh, A. Conjugate mass transfer during gas absorption by falling liquid droplet with internal circulation, Atmospheric Environment 39 (2005) 4575–4582.

[13] Caiazzo, G., Di Nardo, A., Langella G., Scala, F. - Seawater Scrubbing Desulfurization: A Model for SO<sub>2</sub> Absorption in Fall-Down Droplets, Environmental Progress & Sustainable Energy DOI 10.1002/ep.10541

### A.1.1 Appendice 1

Per il calcolo delle proprietà fisico-chimiche della corrente gassosa, si è partiti da un motore diesel per la propulsione navale rappresentato in Fig A1.1, aventi le caratteristiche motoristiche visualizzate nella tabella che segue.



Figura A1.1- Spaccato motore diesel

Si noti a tal proposito, che le caratteristiche considerate sono molto frequenti in ambito motoristico,

come ad esempio l'eccesso d'aria e il rendimento termodinamico. .

Significato	Dati	Valore	Unità di misura
Potenza motore	<i>P</i> "	7350	kW
Rendimento motore	$\eta_{glob}$	0,4	

Si è assunto che la composizione dei gas (vale a dire le frazioni massiche e volumetriche delle varie

*Capitolo 2 – Absorbimento di SO<sub>2</sub> in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche* specie componenti) sia quella riportata nella Tab.A1.3

Specie chimica	Frazione volumetrica Y	Frazione massica X	Densità ρ(Tg=500 K, p=1.103 bar)
Azoto	0.7615	0.773	0.6521
Ossigeno	0.125	0.145	0.7451
Anidride carbonica	0.0525	0.0837	1.0256
Acqua	0.05	0.0326	0.421
Argon	0.08	0.016	0.9301

#### Tab.A1.3

### A.1.2. Appendice 2

Prendendo come esempio il caso di un combustibile con contenuto del 3% di zolfo in massa, la Tab.A2.1 riassume le caratteristiche del motore, del combustibile e I parametri generali di combustione utilizzati per stimare la concentrazione di  $SO_2$  nei gas esausti.

%S <sub>FUEL</sub>	3%	
$\%C_{FUEL}$	85%	
%H <sub>FUEL</sub>	12%	
Produced SO <sub>2</sub>	13.6	g/kWh
Engine power P	7350	kW
Engine global efficiency $\eta_{glob}$	0.4	
Air excess inside combustion chamber <i>e</i>	2.1	
LHV <sub>FUEL</sub>	41870	kJ/kg

 Tab. A2.1 Engine, fuel and combustion parameters used for calculations

Capitolo  $2 - Absorbimento di SO_2$  in acqua di mare: analisi teorica e numerica e relative considerazioni impiantistiche Il rapporto aria-combustibile può essere calcolato come segue

$$\alpha_{ST} = \frac{\% C_{FUEL} \times 11.59 + \% H_{FUEL} \times 34.78 + \% S_{FUEL} \times 4.34}{100} = 14$$
(A2.1)

Pertanto la portata massica di combustibile risulta essere

$$\dot{m}_{FUEL} = \frac{P \times \eta_{glob}}{LHV_{FUEL}} = 0.44 \frac{kg}{s}$$
(A2.2)

Sulla base del valore di portata massica del combustibile, le portate massiche d'aria rispettivamente in condizione stechiometriche e reali possono essere calcolate come segue:

$$\dot{m}_{AIR,ST} = \alpha_{ST} \times \dot{m}_{FUEL} = 6.14 \frac{kg}{s}$$

$$\dot{m}_{AIR,R} = (e+1) \times \dot{m}_{AIR,ST} = 19.03 \frac{kg}{s}$$
(A2.3)

L'intera portata gassosa all'uscita della camera di combustione è dunque esprimibile come:

$$m_g = m_{FUEL} + m_{AIR,R} = 19.47 \frac{kg}{s}$$
 (A2.5)

Circa la portata di SO<sub>2</sub>, questa può essere calcolata sulla base dell'SO<sub>2</sub> prodotta (g/kWh) e della potenza del motore

$$m_{SO_2} = P \times \frac{g_{SO_2}}{kWh} = 7350 \times 13.6 = 99.96 \frac{kg}{h}$$
 (A2.6)

In questo modo, è semplice stimare la frazione massica dell' $SO_2$  nei gas di scarico, una volta nota la portata massica:

$$x_{SO_2,g} = \frac{m_{SO_2}}{m_g} = 0.0014$$
(A2.7)

A cui corrisponde una concentrazione di 640 ppm.

Un calcolo del tutto simile è stato condotto per diversi valori di contenuto di zolfo nel combustibile.

# CAPITOLO 3 – Prototipo di un seawater scrubber per applicazioni navali: realizzazione, messa in opera e prove sperimentali

#### 3.1. Introduzione

Nel presente Capitolo verrà illustrata la realizzazione, la messa in opera e la sperimentazione di un prototipo di SWS. Questa parte del lavoro è stata effettuata in collaborazione con l'Istituto di Ricerche sulla Combustione (IRC, via Pietro Metastasio, Napoli) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) e ha beneficiato della collaborazione dell'Ing. Francesco Micco (IRC- CNR) e del Prof. Fabrizio Scala (Università degli Studi Federico II).

La necessità di avere un confronto realistico con la tecnologia del seawater scrubbing di SO<sub>2</sub> è nata come passo indispensabile successivo alla discussione e al commento dei risultati ottenuti dagli studi modellistici e numerici presentati nel Cap.2. Nonostante il confronto con i dati prodotti da altra letteratura sul tema sembrano confermare una buona affidabilità del lavoro e dei risultati ricavati, è stato ritenuta altrettanto fondamentale una presa di coscienza pragmatica attinente all'esercizio di un sistema di desolforazione a base di acqua di mare. In questo è costituito il punto di partenza di un'attività intensa, la quale ha occupato un lasso temporale di circa due anni e che, iniziando con la vera progettazione di un SWS, si è conlusa con un ciclo di esperimenti e prove che hanno dato modo di arricchire notevolmente il nostro know-how in materia.

Ancora prima di entrare nella trattazione di questa sezione del lavoro, occorre premettere alcune nozioni importanti; ad oggi, quasi la totalità dei lavori sperimentali presenti in letteratura circa il seawater scrubbing di  $SO_2$  (i quali, oltremodo, non sono abbondanti quanto gli studi di stampo più analitico e modellistico) è stata effettuata su prototipi in scala molto ridotta ,se confrontati con le dimensioni notoriamente ingombranti di uno scrubber reale disposto a bordo. Campagne

sperimentali effettuate a bordo di vere imbarcazioni sono molto poche e fanno parte di dossier di proprietà della compagnie armatrici o delle società di produzione dello scrubber, dunque di difficile reperibilità e in ogni caso diffusi con una decisa tendenza al riserbo sulle informazioni più utili relativamente alla sperimentazione stessa (modalità di campionamento delle specie chimiche in gioco, organizzazione del set-up sperimentale, ecc). Pertanto, la necessità di dover effettuare le prove su un prototipo ben diverso dal vero impianto rinvenibile nella realtà navale comporta una serie di conseguenze sull'utilizzo dei risultati ; di certo, già di per se la riproduzione dell'apparato sperimentale in un contesto avulso rispetto a quello navale comporta l'impossibilità di osservare e vivere problematiche comuni nella realtà nautica, pertanto i risultati ottenuti non possono essere interpretati con lo stesso approccio di un dossier della tipologia precedentemente citata. Lo scopo delle prove effettuate mantiene la falsariga di quanto già fatto durante la fase analitico/modellistica dell'intero lavoro, ovvero fare ulteriormente luce sui vari fenomeni legati al processo di absorbimento del biossido di zolfo in acqua di mare, con una tendenza all'utilizzo di questi risultati come una base preliminare per lo sviluppo e l'impiego realistico di sistemi simili.

Tra i lavori sperimentali più interessanti realizzati a proposito dell'SO<sub>2</sub> seawater scrubbing, di grande riferimento è il lavoro di Oikawa et al **[1]**, nel quale viene confrontata l'efficienza di un SWS con quella di un tradizionale scrubber basato su reagenti soldi a base di calcio, operati evidentemente nelle stesse condizioni. Tuttavia, l'apparato sperimentale non è stato concepito come applicazione in ambito nautico, ma si tratta bensì di un sistema installato su una power plant terreste situata nel Sud della Cina, con una potenza elettrica nominare di 600 MW e che brucia carbone con una percentuale di zolfo in massa pari all'1%. Gli esperimenti sono stati condotti a tre diversi regimi di funzionamento dell'impianto (350, 450 e 600 MW<sub>e</sub>), laddove la sezione di absorbimento del sistema è costituita da una piastra perforata e i flussi liquidi e gassosi scorrono nell'impianto in controcorrente, secondo il classico schema che si è tenuto come riferimento fino ad ora. Gli unici

parametri di cui tiene conto tale lavoro come dato di interesse sono l'efficienza di desolforazione e la composizione dei gas allo scarico, trascurando dunque il comportamento dell'acqua di mare nei confronti di altri gas acidi (come ad esempio gli NO<sub>x</sub>). La Fig.3.1. Schematizza il set-up impiantistico.



La Fig 3.2. riporta invece i valori di efficienza registrati dagli autori durante le prove.

Description	Seawater FGD	Wet Limestone FGD
SO <sub>2</sub> Removal Efficiency	90-98%	80-95%
By-Product	-	Gypsum (Large Amount)
Effluent Characteristics	Slightly Increased SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Increased Suspended Solids
Required Supporting Systems	Seawater Supply and	Wet Limestone Preparation,
	Neutralization	Oxidation and Dewatering
Process Water Consumption	Extremely Low	High
Electricity Consumption	Medium	Low
Capital Cost (as %)	75-80%	100%
Operating Cost	Low	Medium

Note: Based on a 600-MWe power plant utilizing coal having 1% sulfur.

Fig.3.2.

Si nota come a parità di condizioni, l'utilizzo di acqua di mare sembra essere preferibile in toto rispetto alla tecnologia classica dei sorbenti alcalini dispersi in soluzione; il lavoro non fornisce tuttavia informazioni sui quantitativi d' acqua di mare utilizzati nelle prove e necessari al conseguimento dei valori di efficienza riportati, probabilmente per via del fatto che trattandosi di un'applicazione non navale, il problema degli ingombri e delle difficoltà logistiche di collocamento del sistema di desolforazione non è particolarmente sentito.

Un altro lavoro sperimentale che illustra e discute le proprietà absorbenti dell'acqua di mare in applicazioni desolforative è quello realizzato da Sun et al. [2], nel quale il dispositivo utilizzato per il trattamento dell'SO<sub>2</sub> è un reattore a membrana, nel quale acqua di mare e biossido di zolfo vengono fatti interagire attraverso le cavità porose di una membrana di propilene, al fine di ottimizzare il processo di mass transfer sulla base della realizzazione di un contatto più efficace tra le fasi gas e liquido. Al di là della tecnologia in sè, che non corrisponde al modello di torre a pioggia di cui si sta tenendo conto nella presente trattazione, il paper fornisce dati molti utili sulle proprietà dell'acqua di mare nei confronti di applicazioni di desolforazione, utilizzando come termine di paragone una soluzione di acqua e idrossido di sodio (NaOH) con un valore del pH pari a 8,35. A parità di condizioni di prova, l'acqua di mare presenta un coefficiente di scambio di massa circa doppio rispetto a quello della soluzione H<sub>2</sub>O-NaOH, ed in più viene confermata l'elevata capacità di assorbimento dell'acqua di mare, così come è stato già appurato nel presente lavoro quando si è discusso circa il contenuto alcalino dell'acqua di mare; si ricorda infatti che i nostri risultati dimostrano che l'acqua di mare si presterebbe a più cicli di scrubbing, dal momento che i reagenti alcalini a disposizione dell'SO<sub>2</sub> non vengono consumati tutti immediatamente (ovviamente, come già detto, questo dipende dal valore di alcalinità).

Altri dati utili sul seawater scrubbing provengono dal lavoro di Williams **[3]** prodotto per la Babcock & Wilcox; anche in questo caso viene riportato un dossier sulla performance di scrubbing

di un SWS applicato ad una power plant terrestre dalla potenza nominale di 700 MW, che brucia carbone con contenuto di zolfo pari allo 0,8 %. L'utilizzo di una portata d'acqua di mare pari a 360 gpm (gallons per minute) comporta un'efficienza di abbattimento dell'SO<sub>2</sub> pari all'80% per una portata gassosa di 60 gpm/ft2 ad una concentrazione di SO<sub>2</sub> di 1500 ppm.

Inoltre, si cita il lavoro di Aragon et al. [4], nel quale viene discussa un'altra problematica relativa all'impiego a bordo di SWS, ovvero quella dei materiali più adatti da destinare alla costruzione di sistemi simili; difatti, l'absorbimento di biossido di zolfo in acqua di mare comporta un abbassamento del pH del liquido post trattamento, pertanto sia l'azione chimica del liquido, sia il regime termico indotto dai gas caldi in uscita dal motore possono creare congiuntamente condizioni di stress per il materiale di cui è realizzato il reattore. A questo si aggiungono i possibili fenomeni di condensazione del gas dovuti ad un abbassamento di temperatura (a sua volta per via del contatto con il liquido a temperatura più bassa) che possono mettere lo scrubber nelle peggiori condizioni di pericolo corrosivo. Gli autori individuano come materiale idoneo alla fabbricazione di SWS lo SASS (*Super-Austenitic Stainless Steel*) a valle di una serie di test di varia natura per provarne il comportamento nei confronti dell'azione chimica e termica dovute ai vari processi che caratterizzano lo scrubber stesso.

Nel capitolo precedente è stata già fatta menzione al lavoro di Kircher et al. Realizzato per la Holland America Line, nel quale un SWS viene testato a bordo di un'imbarcazione (*The ms Zaandam*) avente le seguenti caratteristiche:

Passengers		1,500
Crew		600
Length Overall	237.	9 meters
Breadth Overall	32.2	5 meters
Top Mast above Keel	56.0	0 meters
Maximum Draft	8.1	2 meters
New Building Hull Nun	nber 6035 Fi	ncantieri
Ships Registry	Rotterdam, the Net	herlands
Classification		Lloyds
Gross Tonnage	60	),906 MT
Displacement	33	3,310 MT
Dead Weight	6	,349 MT
Engine	Sulzer ZA40S by	Wartsila
Bore		400mm
Stroke		560mm
Cylinders		12
Nominal power	720 kW per	cylinder
Nominal speed	5	514 rpm
Output under normal o	perating conditions	7 MW
Fig.3.3		

A fronte di una produzione di SO<sub>2</sub> pari a 6,7 g/kWh, i monitoraggi effettuati dagli autori dimostrano che lo scrubber installato a bordo assicura un'efficienza di circa il 75%, facendo registrare a valle del sistema di desolforazione una quantità di SO<sub>2</sub> pari all' 1,6 g/kWh.

La necessità di allestire in laboratorio un apparato sperimentale che riproducesse in maniera soddisfacente il processo di seawater scrubbing nelle sue caratteristiche più determinanti ha orientato le nostre scelte sia dal punto di vista progettuale che logistico. In questo ha contribuito molto la discussione dei risultati numerici ottenuti dallo studio modellistico di cui si è ampiamente discusso nel Cap.2: esso infatti ha indicato quali sono i parametri più determinanti ed incisivi sul processo di scrubbing, mettendo dunque luce su quali degli aspetti della sperimentazione è necessario avere più cura. E' noto che le dimensioni delle gocce con cui viene formato il getto

assumono un'importanza decisiva ai fini dell'absorbimento dell'SO<sub>2</sub>: gocce di diametro inferiore ad 1 mm tendono ad essere trascinate a ritroso dalla corrente gassosa, motivo per il quale un getto formato da gocce di diametro pari a circa 1 mm sembra essere la soluzione migliore. Questo dato ha comportato la necessità di scegliere in maniera molto accurata il sistema di immissione dell'acqua nel reattore. Come si vedrà, sono state fatte varie prove che hanno poi portato alla scelta della soluzione definitiva, utilizzato poi per il resto della sperimentazione. Inoltre, l'esigenza di dover riprodurre una corrente calda (almeno di 250°C, valore minimo dei gas di scarico prodotti da un motore navale) ha posto il problema su come realizzare la corrente di gas combusti. Inizialmente, era stata valutata la possibilità di bruciare del combustibile HSF (High Sulfur Fuel) al fine di produrre una certa portata gassosa contenente SO<sub>2</sub>; tuttavia, limiti di natura logistica (difficoltà nel reperire un bruciatore idoneo, limitazioni dell'ambiente a disposizione per operazioni del genere, scarico in atmosfera dei gas combusti) hanno indirizzato la scelta su una soluzione più semplice, ovvero quella di utilizzare una corrente d'aria riscaldata additivata con dell'SO<sub>2</sub>. Questa scelta è dovuta anche al fatto che la nostra attività sperimentale è sempre stata solo ed esclusivamente incentrata sulle dinamiche di absorbimento dell'SO<sub>2</sub>, pertanto l'utilizzo di una portata gassosa realmente prodotta da un processo di combustione non avrebbe dato valore aggiunto alla qualità dei nostri studi, considerato che non avremmo in ogni caso tenuto conto delle altre specie gassose. Oltremodo, la scelta aria in temperatura+SO<sub>2</sub> è notevolmente più semplice; tramite un compressore, un riscaldatore a resistenza e elettrica e una bombola di SO<sub>2</sub> è possibile facilmente riprodurre il regime termico e la concentrazione di SO<sub>2</sub> desiderata all'interno del flusso.

Infine, non è stata utilizzata acqua prelevata originariamente da fonte marina, in quanto l'utilizzo di acqua di mare è tuttora sottoposto al Regio Decreto del 6 Novembre 1930 n.1643, secondo il quale il prelievo di acqua di mare senza opportuno permesso delle autorità competenti risulta essere abusivo e passibile di sanzioni penali; pertanto, al fine di non prolungare l'iter temporale delle

prove, si è scelto di utilizzare acqua simulata, così come verrà spiegato più nel dettaglio nel § 3.6. Per quanto riguarda la realizzazione effettiva della colonna di scrubbing, bisogna sottolineare che questa fase non è partita dal vero dimensionamento del reattore sulla base delle efficienze di abbattimento desiderate e delle portate gassose da elaborare; si è partiti da un condotto pre-esistente utilizzato precedentemente per operazioni di diverso tipo. Le dimensioni di tale condotto si prestavano bene dal punto di vista sia strutturale che logistico all'impiego per le applicazioni di nostro interesse e le portate dei flussi in gioco consentite in un reattore del genere sono state ritenute ragionevoli per l'attendibilità dei nostri studi. Si tratta di un tubo a sezione circolare in acciaio IN316 di diametro pari a 180 mm e altezza pari a 1880 mm. Il resto dell'impianto è stato dunque pensato e progettato sulla base di questo elemento già assegnato, pertanto le successive fasi di progettazione sono consistite nello studio di modifiche ed aggiunte da apportare al reattore che fossero funzionali ai nostri studi, come ad esempio delle operazioni di foratura per il posizionamento delle termocoppie e delle sonde, la realizzazione della sezione dedicata allo sfogo dei gas ed all'immissione idrica ecc. Successivamente, è seguita una fase relativa all'installazione della componentistica atta alla circolazione dei due flussi dell'impianto, ovvero pompe per la linea idrica, recipienti di mandata e di raccolta dell'acqua, bombole di SO<sub>2</sub> e relativa pompa di prelievo per l'analisi dei gas post scrubbing (nei paragrafi successivi verrà illustrato nel dettaglio il layout dell'impianto). E'seguita poi la fase di allestimento dei dispositivi di misura delle varie grandezze di interesse, ovvero termocoppie, asametri (per la misura delle portate volumetriche), contatori dell'acqua, analizzatore di SO<sub>2</sub>.

#### 3.2. Il laboratorio

#### 3.2.1. Cenni storici

L'Istituto di Ricerche sulla Combustione nasce a Napoli nel 1968 dal lungimirante progetto di Leopoldo Massimilla, che ha dapprima fondato e poi diretto l'Istituto fino alla scomparsa, avvenuta prematuramente nel 1993. Alla Direzione dell'Istituto si sono poi succeduti l'ing. Federico Beretta, il prof. Gennaro Russo, il prof. Piero Salatino.

La fondazione dell'Istituto di Ricerche sulla Combustione avvenne nel clima di grande fermento culturale associato alla Presidenza del CNR di Vincenzo Caglioti come evoluzione del Centro del CNR per gli Studi sulla Chimica dei Sistemi ad Alte Temperature e Pressioni, già attivo negli anni sessanta con articolazione territoriale in quattro sedi: Bari, Napoli, Padova e Roma. Le motivazioni alla base della costituzione dell'Istituto Napoletano sono riassunte nel documento "Proposta di costituzione di un Laboratorio di Ricerche su: Chimica delle Fiamme e della Combustione nell'Area di Ricerca del CNR a Napoli" sottoposto da Massimilla agli organi deliberanti del CNR ai primi del 1968:

"Lo sviluppo dei processi della grande industria chimica, dell'industria siderurgica e metallurgica e di industrie collaterali, quali quelle dei materiali ceramici e dei vetri, è per vari aspetti condizionato dai progressi della chimica dei sistemi alle alte temperature o di sistemi ad elevata energia potenziale, alle soglie della infiammabilità e della esplosività. I moderni indirizzi produttivi tendono infatti ad abbandonare le laboriose tecniche pluristadio della tradizionale chimica industriale organica ed inorganica a favore di sintesi dirette, imperniate sul trattamento di sistemi in condizioni spinte, ma controllate, di temperatura o di reattività. L'impiego di aria arricchita o di ossigeno puro in vecchi e nuovi processi, la ossidazione parziale e la combustione sotto pressione di idrocarburi, la produzione e la manipolazione di idroperossidi, le sintesi alla fiamma con comburenti e

combustibili non tradizionali o inquinanti, le sintesi al plasma di prodotti speciali e materiali refrattari hanno aperto nuovi capitoli della chimica industriale, il cui approfondimento è un fattore determinante in molteplici realizzazioni dell'ingegneria chimica, come si è dovuto constatare, e talvolta amaramente, nello sviluppo di recenti iniziative della nostra industria chimica. Di fronte a tali esigenze, vivamente sentite dai responsabili della progettazione e dell'esercizio di impianti industriali, questo settore di indagini è in Italia trascurato. I problemi della combustione sono appena sfiorati in alcuni corsi di istruzione superiore e la ricerca su tali processi non ha finora richiamato l'interesse dell'Università, anche per l'elevato costo delle apparecchiature di diagnostica e per la pericolosità inerente le relative sperimentazioni, specialmente se condotte in ambienti angusti non progettati per tale ordine di studi.

L'ampiezza dello sforzo finanziario richiesto, la varietà delle applicazioni in tutte le tecnologie chimiche e, in rapporto a scottanti problemi di sicurezza, l'interesse sociale che esse rivestono, collocano queste indagini tra quelle che il CNR, ed in particolare il Comitato per le Scienze Chimiche, dovrebbe promuovere in Italia con urgenza a mezzo di un Laboratorio."

La fondazione dell'Istituto corrispose ad un deciso allargamento degli orizzonti culturali del gruppo napoletano attivo sulle tematiche della combustione. Le attività embrionali della Scuola, che nei primi anni sessanta erano circoscritte agli studi sulla dinamica di sistemi multifase e granulari e sui processi plasmochimici, si allargarono includendo la diagnostica ottica ed i meccanismi di formazione di fasi condensate in fiamme, aspetti della dinamica di sistemi reagenti, processi ossidativi di idrocarburi a bassa temperatura, taluni processi ossidativi catalitici ed alla fiamma, aspetti dell'aerodinamica e dello scambio radiativo in camere di combustione.

A seguito della crisi energetica dei tardi anni settanta, l'Istituto trovò nuovi ed importanti stimoli di ricerca dettati dalla riconosciuta esigenza di diversificare le fonti energetiche primarie. Tale periodo corrispose ad un crescente impegno nel campo della combustione e gassificazione di combustibili

solidi (*in primis* carbone) focalizzando la propria attenzione sulle tecnologie di conversione a letto fluidizzato. Impegno crescente fu anche profuso nelle linee di attività orientate alla sicurezza delle operazioni dell'industria chimica, e particolarmente di quelle che comportano maneggio o stoccaggio di sostanze combustibili od esplosive, alle tematiche della prevenzione e del controllo dell'impatto ambientale associato agli effluenti da processi di combustione, agli studi sui processi di combustione instazionaria in motori a combustione interna.



Fig.3.4. Impianto pilota di combustione a letto fluidizzato da 200kWh

Gli orientamenti più recenti delle attività dell'Istituto sono stati dettati ancora dalle problematiche del risparmio e del recupero energetico, particolarmente dall'esigenza di impiegare fonti energetiche rinnovabili, dal contenimento dell'impatto ambientale dei processi di combustione, dalle nuove opportunità poste dall'integrazione dei cicli di produzione e consumo con tecnologie di conversione energetica innovativi. "Bruciare meno, bruciare diversificato, bruciare meglio" rimangono i cardini della riduzione della bolletta energetica con l'estero, dell'affrancamento dai precari e imprevedibili rifornimenti petroliferi, del controllo ambientale rispetto alle emissioni

inquinanti gassose, liquide e solide associate alla combustione.

L'ultimo decennio ha visto inoltre la questione ambientale assumere preoccupanti dimensioni planetarie attraverso il riconoscimento dell'influenza delle conversioni energetiche sulle modificazioni climatiche. La pressante richiesta di soluzioni alla nuova emergenza ambientale ha comportato la nascita di nuovi indirizzi della ricerca scientifica e tecnologica, che hanno trovato puntuale corrispondenza negli indirizzi scientifici dell'Istituto. Nuova enfasi è stata rivolta allo sviluppo di tecnologie di conversione basate sulle fonti rinnovabili, nonché allo studio di percorsi di conversione energetica di combustibili fossili compatibili con la cattura ed il sequestro della CO2.

L'Istituto di Ricerche sulla Combustione ha goduto sin dalla gestazione dell'apporto di figure di calibro nazionale ed internazionale che hanno contribuito a fornire indirizzamento scientifico e revisione critica delle linee di sviluppo. Hanno fatto parte del Consiglio Scientifico dell'Istituto eminenti studiosi di statura internazionale quali il prof. Alfred Gaydon dell'Imperial College di Londra, il prof. John Beér del MIT, il prof. Klaus Hein dell'Università di Stoccarda. Sono stati accolti a Napoli, per periodi sabbatici di studio e ricerca, i professori Adel Sarofim del MIT e Roland Clift dell'Università del Surrey. Sono stati resi partecipi dello sviluppo dell'Istituto Umberto Colombo, Ezio Colombo, Ettore Molinari, Livio Antonelli, Pierluigi Rebora, Aurelio Reiter, Gennaro De Michele.

La misura del riconoscimento di cui, a livello nazionale ed internazionale, gode L'Istituto di Ricerche sulla Combustione è stata testimoniata da autorevoli espressioni di alcuni dei più insigni studiosi ed operatori del settore. Con queste parole Adel Sarofim, professore emerito del MIT, ripercorreva nel 1994 le tappe più significative della costituzione e del consolidamento della Scuola napoletana di Combustione:

"...The combustion program at Naples in 1974 was a modest one consisting of the research on soot and polycyclic aromatic hydrocarbons.... In the next two decades the group at Naples grew under

Massimilla's guidance to become a dominant force in the combustion community...".

Così l'ing. Gennaro De Michele, allora responsabile della ricerca ENEL, sottolineava in una lettera indirizzata al Presidente del CNR nel luglio del 2000 il ruolo svolto dal gruppo di ricercatori napoletani:

"...Le tecnologie rivolte ad aumentare l'efficienza, a diversificare i combustibili e a ridurre le emissioni sono quindi un fattore chiave nella competizione che si sta avviando. L'Italia è, dal punto di vista industriale, certamente debitrice rispetto ad altri paesi, Germania e Stati Uniti in particolare, di know-how e di tecnologie in questi settori. Pur tuttavia negli ultimi dieci anni si è avuta una significativa inversione di tendenza fino a raggiungere, in alcuni settori, la completa autonomia. Ciò è stato possibile grazie alla formazione di una cultura diversa e più intraprendente che si è formata grazie ad alcune certezze, prima fra tutte quella di avere in Italia le conoscenze per affrontare e risolvere i problemi che inevitabilmente sorgono per passare da una idea all'applicazione e allo sviluppo di un prodotto industriale. Gli attori principali di questo cambiamento sono stati l'ENEL con la sua Ricerca, l'Ansaldo, la maggiore ditta termomeccanica italiana, e l'Istituto di Ricerche sulla Combustione del CNR di Napoli...".

#### e ancora:

"...Il ruolo svolto dall'Istituto di Ricerche sulla Combustione è stato essenziale. Esso infatti ha fornito agli operatori industriali un supporto di ricerca di base, analisi e consulenza di prim'ordine...".

#### 3.2.2. L'Istituto oggi

L'Istituto è diretto oggi dalla Dottoressa Anna Ciajolo; l'Istituto conta 49 dipendenti. La compagine dei ricercatori, costituita da 24 unità di personale (tra le quali 2 Dirigenti di Ricerca e 5 Primi Ricercatori), comprende Dottori di ricerca e Laureati in Ingegneria Chimica, Chimica Industriale,

Ingegneria Meccanica, Ingegneria Elettronica, Fisica. La diversificazione delle provenienze e degli apporti culturali del personale ricercatore ha fatto sì che fosse mantenuto vivo ed efficace negli anni un approccio fortemente interdisciplinare ai problemi della combustione e delle correlate tecnologie di conversione energetica. Le attività di ricerca dell'Istituto sono efficacemente supportate da 18 unità di personale tecnico e da 7 unità di personale amministrativo. L'impegno di ricerca dell'Istituto si articola in cinque aree di attività:

<u>Chimica e fisica della combustione</u> : in quest'area trovano collocazione studi relativi ad aspetti fondamentali della pirolisi, ossidazione e gassificazione di combustibili solidi, liquidi e gassosi, con particolare riguardo ai meccanismi cinetici dettagliati di reazione. Le attività si avvalgono di tecniche diagnostiche avanzate per l'analisi chimica degli intermedi e dei prodotti finali di reazione e per la caratterizzazione del particolato fine di dimensioni microniche e submicroniche. In particolare sono utilizzate tecniche "in-situ" (analisi spettroscopiche mediante sorgenti laser, misure di light scattering) ed "extra-situ" (spettrometria di massa, assorbimento, fluorescenza e scattering quasi elastico). L'attività sperimentale è affiancata da un consistente impegno di modellazione dei percorsi di reazione, con particolare riferimento alla caratterizzazione di particolato organico dalla scala nanometrica fino alla formazione della fuliggine.

*Tecnologie e processi di combustione ad alto rendimento e basso impatto ambientale*: questa area include le attività rivolte alla individuazione ed allo sviluppo di tecnologie innovative ovvero alla modificazione di tecnologie esistenti per la combustione stazionaria di solidi, liquidi e gas. La finalità principale è rappresentata dallo sviluppo di opzioni processistiche che contribuiscano a minimizzare l'impatto ambientale derivante da emissioni dai sistemi di combustione: particolato fine, PAH, SOx, NOx allo scarico di sistemi di combustione industriali, domestici e da turbine a gas sperimentando condizioni di reazione estreme di temperatura e pressione, ovvero attraverso lo

sviluppo di processi di nuova concezione quali la combustione "mild" e la "chemical looping combustion".

<u>Combustione e gassificazione di combustibili solidi fossili ed alternativi</u> : Questo settore di attività è specificamente rivolto allo studio di sistemi di generazione di energia che facciano uso di combustibili solidi fossili ed "alternativi", quali quelle ricavabili da sottoprodotti da cicli di produzione e consumo in vari comparti civili o industriali, da biomasse, da combustibili di scarso pregio.

Scopo dell'attività è quello di pervenire a tecnologie robuste e versatili rispetto alle caratteristiche del combustibile che massimizzino l'efficienza della conversione energetica in un'ottica di contenimento dell'impatto ambientale. Rientra in questo ambito lo studio di soluzioni processistiche innovative basate sull'impiego di reattori a letto fluido, del ruolo catalitico di solidi in sistemi di combustione, del destino e della valorizzazione della frazione inorganica (ceneri).



Fig.3.5. Diagnostica in-situ e campionamento ed analisi di specie chimiche in fiamma premiscelata laminare

*Materiali e processi catalitici di interesse nelle tecnologie di combustione* : Questa area di attività comprende lo sviluppo di sistemi e di processi catalitici innovativi di interesse nelle tecnologie di conversione energetica. Sono incluse linee di ricerca rivolte allo studio dei fenomeni che presiedono alla riduzione per via catalitica delle emissioni da sistemi di combustione di composti inquinanti quali ossidi di azoto (NOx) e di zolfo (SOx), composti organici volatili (VOC). Per altro verso hanno preso consistenza in quest'area attività rivolte allo sviluppo di sistemi catalitici e di processi per la combustione, la gassificazione, il "reforming", le ossidazioni parziali di combustibili di diversa natura per via catalitica.

Analisi e prevenzione dei rischi derivanti dall'uso di combustibili e materiali pericolosi: l'attività svolta presso l'Istituto in quest'area presenta una duplice finalità. Per un verso l'Istituto è impegnato nello studio degli aspetti connessi con la sicurezza di processi chimici di interesse industriale e nella prevenzione di fenomeni esplosivi, sia attraverso la determinazione sperimentale dei parametri di combustibilità e di esplosività di sostanze combustibili, che mediante l'elaborazione di modelli matematici e strumenti di simulazione di eventi incidentali. Per altro verso l'Istituto è impegnato nella messa a punto di tecniche di prevenzione, monitoraggio e moderazione delle conseguenze associate al rilascio accidentale di sostanze pericolose nell'ambiente da operazioni industriali.

L'Istituto ha saputo inserirsi, nell'arco dei suoi quaranta anni di attività, in una qualificata rete di relazioni scientifiche internazionali. Le attività di ricerca sono sviluppate in massima parte nel quadro di collaborazioni del personale dell'Istituto con gruppi ed istituzioni di ricerca pubblica e privata e partner aziendali. Si cita la stretta collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, in primo luogo, ma anche con i Dipartimenti di Ingegneria Meccanica ed Energetica, Chimica, Fisica, Chimica Organica e Biochimica dello stesso Ateneo. Ed inoltre con l'INFN di Napoli, l'ENEA, i Politecnici di Milano e

di Torino, l'Università del Sannio, i Centri di Competenza della Regione Campania, per citarne solo alcuni. All'estero sono state e sono in molti casi tuttora attive, tra le altre, collaborazioni con: il Department of Chemical Engineering della University of Cambridge (UK), il Department of Fuels and Energy della University of Utah (USA), la University of Illinois (USA), i Sandia National Laboratories (USA), il Department of Chemical Engineering dello University College of London (UK), la Technical University of Munich (D), la Abo Akademi University (FL), l'Instytut Energetyki (PL), la University of Stuttgart (D), il Department of Chemical Engineering dell'Imperial College di Londra (UK), la University of Leeds (UK), il Department of Energy Conversion della Chalmers University of Technology (S), l'INETI (P), il CIEMAT (ES), l'Università di Twente (NL), il CNRS (FR), il Department of Chemical Engineering della Technical University of Hamburg-Harburg (D).

Importante anche la rete delle collaborazioni con partner industriali. Tra le aziende con le quali l'Istituto ha sviluppato di recente programmi congiunti di ricerca si citano: ENEL, ENI, SNAMPROGETTI, ANSALDO, ALSTOM Boiler, EDF France, Riello, ECODECO (Gruppo A2A), MAGALDI, British & American Tobacco, DSM Infectives, Novartis, CTM. I rapporti di collaborazione stabiliti con alcune delle aziende citate datano da decenni, al punto da configurarsi come vere e proprie "partnership" permanenti.

L'Istituto ha da sempre perseguito come finalità principale l'avanzamento delle conoscenze scientifiche sulle tematiche della combustione e su quelle ad esse correlate. Coerentemente con questa impostazione, la misura più significativa e pertinente della produttività dell'Istituto è rappresentata dall'analisi della produzione scientifica, documentata da pubblicazioni, memorie presentate a convegni internazionali e nazionali, partecipazione a comitati scientifici di riviste e congressi, conferenze, "keynote" e "plenary lectures" rivolte ad auditori di consistenza internazionale. A misura della produttività dell'Istituto, si riportano alcuni dati relativi al periodo

2003-2007 sul quale è stata di recente completata una ricognizione. Nel periodo citato sono apparse circa 160 pubblicazioni a firma di ricercatori dell'Istituto su riviste classificate ISI, con "impact factor" (IF) medio pari ad 1.5, valore di assoluto rilievo quando rapportato al valore medio degli IF dell'area disciplinare di riferimento. Circa 750 le citazioni alle pubblicazioni prodotte nel quinquennio di riferimento registrate al dicembre 2008.

L'Istituto ha inoltre saputo coniugare la propria forte vocazione scientifica con una efficace capacità di operare trasferimento tecnologico. A fianco di una significativa aggregazione di risorse finanziarie di provenienza pubblica (programmi MIUR, programmi MSE, programmi dell'Unione Europea), è stata consistente e continua la capacità di attrazione di finanziamenti privati.

Sempre con riferimento al periodo 2003-2007, l'ammontare complessivo dei finanziamenti esterni è stato pari a circa 10.5M€. La capacità di attrazione è testimoniata, tra l'altro, dal lusinghiero valore, di poco inferiore a 4, del rapporto tra disponibilità finanziaria complessiva dell'Istituto nel periodo di riferimento ed i trasferimenti finanziari cumulativamente operati all'Istituto dall'Ente.



Fig.3.6. Reattore pressurizzato per la caratterizzazione di processi di atomizzazione

Lo sviluppo di competenze scientifiche e di capacità di trasferimento tecnologico in seno all'Istituto è proceduto di pari passo alla costituzione di un ragguardevole patrimonio di dotazioni ed apparecchiature sperimentali, molte delle quali rappresentano il risultato di una straordinaria capacità di prototipizzazione e realizzazione impiantistica che è una delle peculiarità dell'Istituto e che trae origine dal suo radicamento in una delle migliori Scuole di Ingegneria del nostro Paese. Tale capacità realizzativa è risultata spesso condizionata unicamente dalla indisponibilità di una Sede autonoma dell'Istituto, che potesse assicurare spazi e dotazioni infrastrutturali adeguate dalle potenzialità di sviluppo dell'Istituto. Tra le dotazioni più significative si richiamano: l'impianto pilota di combustione a letto fluidizzato da 200kWth; la fornace sperimentale per combustione in condizioni di "suspension firing" da 100kWth; il combustore ad alta pressione ad accesso ottico per la caratterizzazione di spray di combustibili liquidi; il sistema di "spray drying" per la desolforazione di fumi di combustione della potenzialità di 300kWth; il gassificatore a letto fluidizzato da 140mmID; i reattori a fiamma piatta laminare equipaggiati con diagnostica in-situ e sistemi di campionamento da fiamma; i combustori a letto fluido in scala di laboratorio, alcuni dei quali assistiti da campi acustici; i reattori catalitici a letto fisso e a letto fluidizzato; i reattori a flusso perfettamente miscelato ed a pistone per l'analisi della dinamica di processi ossidativi; le dotazioni per la caratterizzazione dei parametri di esplosività e combustibilità di combustibili solidi, liquidi e gassosi; i laboratori di analisi chimica, termica, microstrutturale. Alle dotazioni di tipo sperimentale si affianca inoltre una cospicua infrastruttura di calcolo scientifico, che include un cluster di workstation di elevata potenzialità di calcolo, di supporto alla attività modellistica dei sistemi di combustione ed allo sviluppo di tecniche di fluidodinamica computazionale.

#### 3.2.3. Attività future dell'Istituto

Per il suo retroterra culturale ed il suo ruolo istituzionale, per la qualificazione del suo personale e la consistenza delle dotazioni strumentali, l'Istituto di Ricerche sulla Combustione è pronto, domani ancor più di oggi, a rispondere alle istanze ed a cogliere le opportunità che provengono dal moderno mondo produttivo facendosi motore di progresso ed innovazione nel campo dell'energia e dell'ambiente. Ovviamente riposizionando obiettivi e priorità e ridefinendo opportunamente gli strumenti e le metodologie in ragione dei significativi cambiamenti che sono intervenuti.

L'Istituto sarà sempre più fortemente impegnato sulla questione ambientale in una duplice direttrice: a) la riduzione ed il controllo delle emissioni di inquinanti da sistemi di combustione che presentano impatto ambientale su scala locale o regionale (gli inquinanti, per così dire, "tradizionali": ossidi di azoto e di zolfo, particolato solido, idrocarburi policiclici, etc.); b) la riduzione e il controllo delle emissioni che presentano un impatto ambientale sulla scala planetaria (*in primis* l'anidride carbonica riconosciuta quale responsabile principale dell'effetto serra). I due aspetti richiedono approcci in qualche modo differenti e complementari.

Sulla prima direttrice si riconferma l'obiettivo di pervenire alla caratterizzazione sempre più dettagliata dei meccanismi di formazione/distruzione di specie inquinanti ed alla messa a punto di efficaci tecniche di diagnosi, intrusiva e non, dei sistemi di combustione. Particolare rilievo riveste lo sviluppo di attività riferite alla formazione in combustione di fasi carboniose ed inorganiche condensate, di dimensioni variabili dal micrometrico al nanometrico, e la correlazione di queste con gli effetti sulla salute e sull'ecosistema. Su queste tematiche il dibattito scientifico è molto vivace, anche in ragione della carenza di informazioni definitive relative all'impatto dei "combustion generated particulates" sugli organismi e sui sistemi biologici. Il rinnovato interesse per le combustioni pressurizzate o in ossigeno puro (oxyfuel) e per le gassificazioni (partial oxidation, dry- e steam-reforming) incoraggia l'estensione degli studi già condotti a condizioni estreme di pressione, composizione e temperatura.

Negli ultimi anni si è registrata inoltre una rinnovata attenzione alla ulteriore riduzione delle emissioni di ossidi di azoto, collegata alla crescente consapevolezza del ruolo da questi svolto nella chimica della troposfera in aggiunta agli effetti diretti esercitati sui sistemi biologici. La strada catalitica rimane quella che assicura i più elevati livelli di abbattimento ed è quella sulla quale puntare per il più efficace contenimento delle emissioni di NOx. La via non catalitica, basata sulla riduzione termica degli ossidi di azoto, sta anch'essa riscuotendo rinnovato interesse per la inerente semplicità e robustezza nonché per la possibilità di contemperare la parziale sostituzione di combustibili fossili nella co-combustione con combustibili di natura biogenica, ai quali affidare il ruolo di agenti riducenti nei processi de-NOx.



Fig.3.7. Determinazione dei parametri di esplosività di combustibili: la bomba di Bartknecht.

Notevoli progressi nella direzione della riduzione delle emissioni inquinanti primarie da sistemi di combustione verranno ottenuti attraverso il ricorso sempre più esteso a tecnologie innovative. Si richiamano, ad esempio, le grandi potenzialità dimostrate, ed ancora non totalmente espresse, dai

sistemi di combustione basati sull'impiego di reattori a letto fluidizzato, soprattutto nell'impiego con combustibili "difficili" ed in un'ottica "policombustibile". Si richiamano inoltre anche i risultati molto promettenti ottenuti nell'ultimo decennio dalla applicazione e dalla dimostrazione alla scala pilota di tecnologie di combustione cosiddette "mild", basate sul ricircolo opportunamente controllato dei fumi caldi in camera di combustione al fine di assicurare condizioni di combustione in atmosfera fortemente preriscaldata ma povera di ossigeno.

In parallelo proseguiranno le attività di studio indirizzate al miglioramento di processi e dispositivi deputati al trattamento degli effluenti da sistemi di combustione: scrubber per il lavaggio e la depurazione dei fumi, sistemi di adsorbimento di componenti in tracce su solidi porosi, sistemi avanzati di depolverazione dei fumi che risultino efficaci anche rispetto alle frazioni più fini (PM10/PM2.5, particolato submicrometrico).

Se lo sviluppo di tecnologie per la minimizzazione delle emissioni "tradizionali" è avvenuto generalmente in un quadro di sostanziale continuità con il passato, la questione posta dalle emissioni responsabili dell'effetto serra ha richiesto nell'ultimo decennio un ripensamento spesso radicale delle tecnologie di conversione energetica preesistenti. La constatazione che l'anidride carbonica, normalmente considerata specie non inquinante, è la principale responsabile dell'effetto serra, e che se ne deve pertanto limitare l'immissione in atmosfera ha costituito un passaggio di portata eccezionale nella storia dello sviluppo tecnologico dei sistemi di conversione energetica, soprattutto con riferimento a quelli orientati allo sfruttamento di fonti primarie fossili (petrolio, gas naturale, carbone). Il contenimento delle emissioni di  $CO_2$  in atmosfera viene affrontato oggi su tre direttrici: il miglioramento dell'efficienza dei processi di conversione energetica; la sostituzione parziale di combustibili fossili con combustibili di natura biogenica; la cattura ed il sequestro della  $CO_2$ .

Il miglioramento dell'efficienza energetica dei processi di termoconversione è sicuramente la strada

maestra al contenimento delle emissioni di gas-serra. L'evoluzione delle proprietà di resistenza meccanica e termica dei materiali impiegati nella realizzazione di impianti di combustione consente oggi di disporre di tecnologie basate sull'uso di vapore "supercritico" o "ultrasupercritico" che operano con rendimenti di conversione molto più elevati di quelli degli impianti attualmente in esercizio. Un contributo significativo all'incremento di efficienza energetica deriva anche dall'impiego sempre più diffuso di sistemi basati su integrazione di cicli termodinamici (i cosiddetti cicli combinati). Questa direttrice sta riportando in auge tecnologie di gassificazione integrate in cicli combinati (le cosiddette IGCC) per la valorizzazione energetica ad alta efficienza di combustibili "difficili" ma abbondanti quale il carbone. In prospettiva, ulteriori miglioramenti possono derivare dalla integrazione di questi sistemi con celle a combustibile (fuel-cells). La tendenza in atto sta riportando alla ribalta le problematiche di conversione di combustibili in condizioni estreme di temperatura e pressione, talora in condizioni che promuovono la fusione delle ceneri in forma di "slag". Tali problematiche, unitamente alla rinnovata sensibilità ambientale che caratterizza i nostri tempi ed alla disponibilità di nuovi e più moderni strumenti di indagine, sta fornendo un rinnovato stimolo allo sviluppo di ricerche fondamentali sulla combustione e gassificazione di combustibili ad alta temperatura ed alta pressione.



Fig.3.8. Simulazione numerica di una "flare": A) RANS; B) LES

La sostituzione parziale di combustibili fossili con combustibili di natura biogenica (biomasse, alcune frazioni di scarti industriali e rifiuti civili) punta ad un ricorso più esteso a fonti rinnovabili

di energia che risultino "CO<sub>2</sub>-neutral". Con tale termine si indica la caratteristica di questi combustibili di generare CO<sub>2</sub> in fase di combustione in misura pressoché uguale alla CO<sub>2</sub> sottratta all'atmosfera e "fissata" in forma organica nelle fasi di crescita della biomassa. La possibilità di prevedere una sostituzione parziale di combustibili fossili con combustibili biogenici è condizionata dalle caratteristiche tecnologiche degli impianti e dalla disponibilità e stagionalità degli approvvigionamenti di biomassa richiesti. L'impiego di biomassa nella generazione stazionaria di potenza appare spesso condizionato, nelle applicazioni industriali, da effetti di scala legati alla limitata ampiezza dei bacini di approvvigionamento del combustibile secondario che impattano negativamente sulla economia dei processi di conversione energetica. Queste considerazioni hanno spinto nel recente passato ad esplorare sempre più frequentemente la pratica della co-combustione in impianti di potenza di biomasse o rifiuti o, più spesso, di combustibili da essi derivati, con combustibili fossili. Alcune tecnologie, quali quelle basate sull'impiego di reattori a letto fluidizzato, si presentano particolarmente idonee alla pratica della co-combustione e verranno ulteriormente esplorate.

L'impiego sempre più diffuso di combustibili di natura biogenica pone problemi di ottimizzazione dei sistemi di combustione e di controllo delle emissioni inquinanti che sono stati solo parzialmente esplorati e che richiederanno negli anni a venire un consistente impegno di ricerca, sia con riferimento ai sistemi di generazione stazionaria che con riferimento alle applicazioni motoristiche e propulsive.

La cattura ed il sequestro della  $CO_2$  sono basate sull'idea che possa prevedersi un immagazzinamento stabile sul lungo termine dell'anidride carbonica prodotta dalla combustione (ad esempio, in giacimenti petroliferi o in acquiferi salini) sottraendola alla immissione in atmosfera. Il ricorso alla cattura ed al sequestro della  $CO_2$  ha richiesto un ripensamento spesso radicale delle tecnologie di combustione, le quali devono essere concepite in maniera tale da essere "capture

ready" (pronte alla cattura). Nella prospettiva del sequestro diventa infatti importante disporre, come effluenti gassosi dal processo di combustione, di correnti gassose di CO<sub>2</sub> pressoché pura (tipicamente a concentrazioni superiori al 95%). La disponibilità di una corrente di elevata purezza consente, infatti, di minimizzare i costi connessi con le operazioni di compressione, liquefazione, trasporto e stoccaggio nei siti di sequestro. La risposta a questa sollecitazione ha prodotto un ventaglio ampio di tecnologie "capture ready", a differente livello di maturità.



Fig.3.9. Convertitore catalitico a letto fluidizzato

Tra le tecnologie più mature si citano i processi di combustione cosiddetti "oxyfuel" basati sull'uso

di ossigeno (anziché aria) come comburente, generalmente in associazione con il ricircolo dei fumi di combustione. La tecnologie oxyfuel fanno sì che non sia presente nei fumi di combustione l'azoto (principale diluente dell'anidride carbonica nei processi convenzionali) e che i fumi possano essere destinati, con minimi interventi, alla successiva filiera del sequestro. I processi di gassificazione, con combustione in turbina dei gas prodotti, sono anch'essi candidati "maturi" ad assolvere il ruolo di tecnologie di conversione energetica "capture ready". Sebbene al momento penalizzata dalla maggiore complessità impiantistica e dalla minore affidabilità, la via della gassificazione appare sicuramente molto promettente nel medio e lungo termine. Sia le combustioni "oxyfuel" che le gassificazioni pongono, come si è già precedentemente sottolineato, nuove problematiche di ricerca legate alla conversione di combustibili solidi, liquidi e gassosi in condizioni "estreme" di temperatura, pressione, composizione rispetto ai sistemi di combustione tradizionali.

Meritevoli di attenzione sono inoltre processi di conversione energetica "capture ready" concettualmente molto avanzati ma ancora alla fase esplorativa, quali la "chemical looping combustion" o il "sorption enhanced reforming", basati sull'impiego di "carriers" solidi e di processi ciclici di ossido-riduzione o di carbonatazione-calcinazione. Su queste linee di sviluppo scientifico l'Istituto ha già cominciato ad investire, nella convinzione che possano rappresentare nel medio termine tematiche di rilevante interesse applicativo.

In una prospettiva ancora più ambiziosa, è possibile ipotizzare che l'Istituto utilizzi le sue competenze per candidarsi qualificatamente ad inserirsi nella filiera di ricerca sullo sviluppo del "biorefining". La prospettiva, sicuramente interessante e di interesse strategico, è quella di creare i presupposti per una chimica di base fondata sull'impiego, quale materia prima, della biomassa, intrinsecamente rinnovabile, piuttosto che del petrolio. La produzione di intermedi per sintesi chimiche è fondata sullo sviluppo di tecnologie di termo-conversione e di tecnologie di tipo

fermentativo tra loro opportunamente integrate. Le competenze presenti nell'Istituto con riferimento ai processi di gassificazione di combustibili di natura biogenica potrebbero essere utilmente valorizzate in questo contesto.

Concludiamo questa breve rassegna citando ancora Gennaro De Michele:

"...Nuove importanti prospettive sono alle porte. L'utilizzazione di combustibili difficili di basso costo, l'impiego a scopo energetico di residui, rifiuti e biomasse, la combustione sempre più spinta che si realizza nelle turbine a gas, dove occorre rendere compatibile l'elevata efficienza e compattezza dei sistemi di combustione con stabilità e livelli di emissione sempre più bassi, sono solo alcune delle tematiche meritevoli di studi e ricerche. E a più lungo termine sono le tecnologie combinate di combustione e purificazione fumi di tipo innovativo, quali la combustione catalitica e la combustione in mezzi porosi, che avranno certamente rilievo nella prospettiva sempre più probabile di uno sviluppo significativo della generazione distribuita con impianti di media e piccola taglia. Su tutti questi argomenti l'Istituto di Ricerche sulla Combustione è attivo ed è già un punto di riferimento nazionale di grande importanza che va a mio avviso salvaguardato e potenziato.".

#### 3.3. Realizzazione dell'impianto

Come già anticipato nel §3.1, la realizzazione dello scrubber non è consistita nel dimensionamento effettivo della colonna di scrubbing, in quanto è stato utilizzato un tubo a sezione circolare già esistente nella sede dell'IRC, utilizzato precedentemente per altre applicazioni. A rigore, la progettazione ex novo di una colonna di scrubbing consiste esattamente in questo; il dato significativo di partenza è la portata volumetrica dei gas da trattare e il contenuto di SO<sub>2</sub> in essa. Tali valori, come è noto, dipendono dalle caratteristiche del motore e dal tipo di combustibile utilizzato; successivamente, fissata una certa efficienza di abbattimento e conoscendo la capacità di

absorbimento dell'acqua di mare, è possibile ricavare il quantitativo di acqua di mare necessario ad ottenere l'efficienza prefissata nei confronti della portata gassose dalle caratteristiche assegnate. La portata d'acqua ricavata permette così di conoscere le dimensioni della colonna di scrubbing, ovvero la sua altezza e il suo diametro. Tale strategia è stata adoperata durante lo studio modellistico-numerico del processo già discusso nel Capitolo 2, nel quale, si ricorda, il risultato più significativo è consistito proprio nella quantificazione della portata d'acqua di mare necessaria a conseguire una certa efficienza di abbattimento nei confronti di una determinata corrente gassosa, della quale è noto il contenuto di SO<sub>2</sub> sulla base dei parametri motoristici e di combustione del motore supposto. In particolare, il valore fissato di efficienza è quello corrispondente ai limiti di emissione di SO<sub>2</sub> allo scarico nelle aree SECA (Sulfur Emission Control Area).

Pertanto, avendo utilizzato una colonna di dimensioni assegnate, non è possibile parlare, nel nostro caso, di progettazione nel senso autentico del termine, in quanto le efficienze di abbattimento ottenibili risultano essere una conseguenza delle dimensioni del reattore, le quali a loro volta pongono un limite alla portata d'acqua massima che può circolare nell'impianto. La progettazione vera e propria è stata più che altro destinata alla realizzazione di altri componenti dell'impianto, come ad esempio l'elemento preposto alla fuoriuscita dei gas dall'impianto e all'immissione dell'acqua. Tutti gli elementi in acciaio sono stati fabbricati dalla CAMEP S.p.a.

Di seguito verranno illustrati i singoli componenti dell'impianto e la relativa funzione di ciascuno di essi.

#### 3.3.1. Colonna di absorbimento

Come già detto, la colonna di scrubbing è la parte più significativa dell'intero impianto, in essa

avviene il contatto tra il liquido di lavaggio e i gas da elaborare e costituisce dunque la sede dove avviene il processo di desolforazione. Si tratta di un condotto a sezione circolare in acciaio ---- le cui dimensioni sono riportate in Tab.1.

Diametro (Ø) [mm]	160
Altezza ( <i>h</i> ) [mm]	1880

Tab.1 – Dimensioni colonna di absorbimento

*Capitolo 3 – Prototipo di un seawater scrubber per applicazioni navali: realizzazione, messa in opera e prove sperimentali* 



Fig.3.10
Come si nota dalla Fig.3.10, sul mantello della colonna sono stati inseriti degli alloggi per l'inserimento delle termocoppie, mentre sul lato opposto è stato collocato uno spioncino per verificare a vista che nella colonna avvenga un regolare deflusso d'acqua. Nel disegno sono stati riportati anche due collegamenti flangiati alle due estremità della colonna, i quali servono al collegamenti con gli altri elementi dell'impianto; in particolare, sul lato superiore la colonna è collegata ad un elemento che serve, come vedremo, alla fuoriuscita dei gas ed al posizionamento dell'diffusore d'acqua. Invece sul lato inferiore la colonna è collegata ad un elemento che serve all'immissione della portata gassosa nell'impianto.

#### 3.3.2. Immissione dell'acqua e scarico dei gas

La Fig. 3.11 mostra l'elemento deputato allo scarico dei gas ed all'immissione dell'acqua nell'impianto.

*Capitolo 3 – Prototipo di un seawater scrubber per applicazioni navali: realizzazione, messa in opera e prove sperimentali* 



Fig.3.11. Scarico dei gas ed immissione dell'acqua

Come già anticipato, questo elemento è collocato sulla parte superiore della colonna di absorbimento ed è collegato ad essa tramite una flangia; il condotto laterale inclinato a 45° serve a

far fuoriuscire i gas. Come si nota, esso è stato dotato di un alloggio per una tubo di prelievo dei gas da inviare all'analizzatore, al fine di valutare l'efficienza di abbattimento. Il diffusore dell'acqua è inserito sulla parte superiore di questo elemento, precisamente nel cilindro verticale.

#### 3.3.3. Immissione dei gas

La Fig.3.12 riporta una fotografia dell'elemento destinato al miscelamento dell' $SO_2$  e dell'aria e all'immissione della portata miscelata nel reattore.



Fig.3.12 - Elemento di immissione gas

Come già anticipato, il miscelatore consiste in una camera toroidale e sezione rettangolare nella quale vengono immesse l'aria in temperatura e l'SO<sub>2</sub>. In questa camera avviene il mescolamento tra i due fluidi, venendosi dunque a formare la miscela gassosa di interesse per gli esperimenti. L'immissione rispettivamente di aria e biossido di zolfo è effettuata attraverso due condotti disposti radialmente; per quanto riguarda invece l'immissione del gas nello scrubber (ovvero la fuoriuscita della portata gassosa dal miscelatore), sulla parete interna della camera (ovvero la parete

corrispondente alla superficie interna della corona) sono praticate delle aperture, attraverso le quali la corrente mescolata aria +  $SO_2$  viene immessa nel reattore.

#### 3.3.4. Diffusore per l'acqua

La scelta del diffusore per l'acqua da immettere nello scrubber è risultata essere particolarmente delicata, sono state provate infatti diverse soluzioni e dalla conseguente osservazione della granulometria del getto ci si è orientati, di volta in volta, verso soluzioni diverse e più funzionali, fino ad arrivare alla scelta definitiva dell'elemento utilizzato per le prove vere e proprie di desolforazione. Come è già noto dalle considerazioni illustrate nel Capitolo 2, la dimensione delle gocce emesse riveste un'importanza notevole, ed è stato inoltre sottolineato che la dimensione ideale per le gocce è intorno ad 1 mm di diametro; questo valore consente il corretto percorso della traiettoria delle gocce nonché una soddisfacente superficie di scambio liquido-gas.

Inizialmente, è stato testato l'utilizzo di un diffusore siffatto; una piastra formata da una flangia circolare ed una guaina di gomma veniva fissata ad un condotto cilindrico soprastante, in modo che la piastra stessa chiudesse il cilindro da una delle due aperture. All'interno della guaina di gomma venivano inseriti degli aghi, in modo tale che quando il cilindro veniva riempito d'acqua, essa filtrava attraverso gli aghi, formando delle gocce di dimensioni idonee per le prove di nostro interesse.

143



Fig. 3.13. Diffusore per l'acqua: prima soluzione

Tuttavia, il fatto che l'acqua immessa dipendesse esclusivamente dal battente d'acqua nel cilindro, e quindi dalla pressione statica dell'acqua stessa, comportava notevoli limiti sui valori di portata ottenibili, che risultavano essere estremamente bassi (20 L/h circa) e poco significativi ai fini delle prove e dei relativi risultati.

Un'altra soluzione vagliata è stata quella dell'utilizzo di un ugello specificamente destinato ad applicazioni di seawater scrubbing (BETE Special 4" FLST 161 XCFN), studiato per ottenere particelle di dimensioni soddisfacenti nonostante i valori di portata molto alti (l'ugello riesce a smaltire portate fino ad 1000000 L/min) e realizzato in materiali resistenti all'azione corrosiva dell'acqua di mare. Tuttavia, il fatto che tale ugello sia progettato per applicazioni navali ha costituito un limite per il suo utilizzo nel nostro set-up; normalmente, il diametro di un seawater scrubber utilizzato a bordo di una nave ha dimensioni molto più grandi rispetto a quelle del nostro prototipo, ragione per cui l'apertura del getto di un ugello simile risulta essere troppo ampia per un

condotto di 160 mm di diametro come il nostro. Si verificava un eccessivo effetto parete, vale a dire che buona parte dell'acqua veniva spruzzata sulla superficie interna del reattore, dissipandosi così senza avere un'interazione efficace con il gas da elaborare.

La soluzione definitiva è stata dunque un distributore per l'acqua per uso domestico, il quale consente la formazione di gocce di dimensioni molto vicine a quelle di nostro interesse, avendo in più il vantaggio che l'angolo di apertura del getto risulta essere compatibile con le dimensioni della colonna di scrubbing.

3.3.5. Assieme dell'impianto

*Capitolo 3 – Prototipo di un seawater scrubber per applicazioni navali: realizzazione, messa in opera e prove sperimentali* 



Fig. 3.14. Complessivo dell'impianto

# 3.4. Foto dell'impianto



Fig.3.15. Impianto complessivo



Fig.3.16. Scarico dei gas ed immissione dell'acqua



Fig.3.17 - Immissione gas

### 3.5. Layout dell'impianto

## La Fig. 3.18 schematizza il layout dell'intero impianto



Fig. 3.18. Layout dell'impianto

	Linea di circolazione dell'acqua				
	Linea di adduzione dell'aria				
	Linea di adduzione dell'SO <sub>2</sub>				
	Scarico dei gas				
	Collegamento termocoppie + analizzatore				
Tab.3.2a – Legenda colori					

1	Tank di mandata dell'acqua
2	Filtro per l'acqua
3	Pompa di mandata per l'acqua

<b>3</b> b	Contatore dell'acqua				
4	Diffusore				
5	Reattore (scrubber)				
6	Tank di raccolta dell'acqua post - trattamento				
7	Pompa di ritorno dell'acqua				
8	Tank di ritorno dell'acqua				
9	Compressore aria				
10	Asametro aria				
11	Riscaldatore elettrico aria				
12	Diffusore gas				
13	Bombola SO <sub>2</sub>				
14	Riduttore di pressione				
15	Asametro SO <sub>2</sub>				
16	Pompa di prelievo dei gas				
17	Filtro deumidificatore				
18	Asametro per la portata prelevata da inviare all'analizzatore				
19	Analizzatore digitale di SO <sub>2</sub>				
20	Laptop + schede di acquisizione dati				
21	Display per la lettura della temperatura dell'aria nel riscaldatore elettrico				
T1,6	Termocoppie per la misura delle temperature nel reattore				
<b>T7</b>	Termocoppia per la misura della temperatura nel riscaldatore elettrico				
	Tab. 3.2.b – Legenda numeri				

L'acqua di mare viene prelevata da un apposito tank di stoccaggio (1) dalla capienza di 500 L; essa viene prelevata tramite una pompa (DAB pumps) (3) e viene fatta passare attraverso un filtro (2), che la funzione di eliminare eventuali elementi solidi ed impurità che potrebbero occludere i fori di immissione del diffusore. Così, l'acqua viene portata in cima all'impianto , passando attraverso il diffusore (4), venendo così immessa all'interno della colonna di scrubbing (5) laddove incontrerà in controcorrente la portata gassosa da elaborare. La misura della portata d'acqua inviata dalla pompa al diffusore viene effettuata tramite un contatore analogico (3b) collocato immediatamente a valle

della pompa. L'acqua defluisce così all'interno di un tank di raccolta (6) dal quale viene prelevata tramite una seconda pompa (7) identica a quella di prelievo. Il tank di raccolta (6) collocato dal lato di uscita dell'acqua dallo scrubber è realizzato tramite due recipienti posti l'uno dentro l'altro, dove quello interno funge da troppo-pieno, mantenendo un battente fisso che funge da tappo all'interno del condotto di scarico per l'acqua. Più precisamente, tale battente si trova ad un livello superiore rispetto alla sezione di uscita dell'acqua dal condotto di scarico, riempendolo nel tratto che va dalla sezione di uscita ad una decina di centimetri più in alto. La necessità di realizzare un battente fisso all'interno del condotto di scarico dell'acqua post-scrubbing nasce per assicurare che la portata gassosa non fuoriesca dal condotto di uscita dell'acqua, facendo così in modo che i gas attraversino lo scrubber nel verso desiderato ai fini del processo di scrubbing, ovvero dal basso verso l'alto, in controcorrente rispetto all'acqua.

Sono state scelte delle pompe dotate di inverter per la regolazione della portata, in particolare queste pompe hanno le pale della girante progettate per elaborare acqua di mare, dal momento che l'acqua di mare può avere un'azione corrosiva e dunque la girante deve essere realizzata con materiale idoneo, tale da resistere alla corrosione. La pompa (7) invia l'acqua di mare in un tank di ritorno (8), anch'esso dalla capienza di 500 L e del tutto identico a quello di mandata.

Per quanto riguarda invece la linea di adduzione della portata gassosa, è già stato spiegato che tale portata viene riprodotta mescolando aria riscaldata ed SO<sub>2</sub>; l'aria viene immessa a partire da un compressore (9) e passa attraverso un asametro (10) dotato di valvola. Tramite la valvola è possibile regolare la portata d'aria da immettere, il cui valore viene letto sulla scala graduata dell'asametro. L'aria passa così attraverso il riscaldatore di temperatura a resistenze elettriche(11) dalla potenza di 3 kW<sub>e</sub>, dal quale viene immessa all'interno del miscelatore (12), nel quale giunge anche la portata di SO<sub>2</sub> prelevata dalla bombola (13); le bombole utilizzate hanno una concentrazione di SO<sub>2</sub> di ----ppm che sono disponibili in commercio ad una pressione di 150 bar. Aprendo la bombola e tramite

l'impiego di un riduttore di pressione (14) viene immessa l'SO<sub>2</sub> all'interno del miscelatore (12), passando attraverso un asametro (15) dotato di valvola, tramite la quale viene regolata la portata di SO<sub>2</sub> da immettere . Il miscelatore, come già spiegato nel §3.3.3, è preposto anche all'immissione della portata di aria, grazie a delle aperture praticate sulla sua superficie interna; la portata gassosa miscelata entra così nella colonna di scrubbing ed interagisce con l'acqua di mare, venendosi così a realizzare il processo di scrubbing. Come già detto nel paragrafo 3.3.1, la colonna presenta sul suo mantello degli alloggi per le termocoppie (T1, T2, T3, T4, T5, T6), le quali consentono il monitoraggio delle temperature all'interno del reattore, nonché la misura della temperatura di ingresso dei gas, che risulta essere, come già spiegato nel Cap.2, un parametro determinante sulle sorti del processo di scrubbing. Come verrà chiarito in seguito, i gas vengono portati ad una temperatura di circa 200°C, valore simile a quello di uscita dei gas dalla camera di combustione di un motore navale<sup>1</sup>. I gas, per via dell'interazione con l'acqua, escono dall'impianto a temperatura più bassa e a titolo più elevato, per via del raffreddamento e dell'umidificazione; al fine di analizzarne il contenuto di SO<sub>2</sub> e dunque di stimare l'efficienza di abbattimento, essi vengono prelevati attraverso una apposita pompa (16), venendo così inviati ad un analizzatore digitale di  $SO_2$  (19) che fornisce dunque la concentrazione di biossido di zolfo nei gas post-scrubbing espressa in ppm. La portata di gas da misurare viene fatta passare attraverso un filtro deumidificatore<sup>2</sup> (17) e viene regolata tramite la valvola di un asametro (18); sia filtro che asametro si trovano ovviamente a monte dell'analizzatore.

Come già detto, la temperatura all'interno del reattore viene monitorata attraverso 6 termocoppie di tipo K (**T1**, **T2**, **T3**, **T4**, **T5**, **T6**), le quali sono collegate ad un'apposita scheda di acquisizione (Pico TC-08) a sua volta collegata via USB ad un laptop (**20**); la scheda, insieme al software in dotazione

<sup>1</sup> Tale valore rappresenta la massima temperatura ottenibile con l'utilizzo del riscaldatore elettrico avuto in dotazione durante le prove. E' stato infatti già detto che il tipico range di temperature rinvenibili allo scarico di un motore navale varia tra i 200 ed i 500 °C a seconda del regime di funzionamento del motore stesso.

<sup>2</sup> Il filtro va periodicamente rigenerato

Pico Log Recorder, consente la lettura delle temperature.

Un'altra termocoppia di tipo K (**T7**) viene utilizzata per misurare la temperatura all'interno del riscaldatore elettrico, laddove la lettura avviene tramite un apposito DISPLAY (**21**) allocato in un quadretto elettrico che viene utilizzato anche per le prese elettriche delle pompe, del laptop ecc. Per quanto riguarda invece l'acquisizione dei valori misurati dall'analizzatore, viene utilizzata una scheda National Instruments USB 6210 insieme a Labview 2010; tramite una routine, vengono acquisiti i valori di concentrazione di SO<sub>2</sub> allo scarico dello scrubber, stimando così l'efficienza di abbattimento.

La colonna di scrubbing, il riscaldatore elettrico e la tubazione di collegamento tra il riscaldatore e il miscelatore sono stati rivestiti con uno strato di lana di roccia al fine di limitare le dispersioni termiche; sono state effettuate diverse prove in cui sia il riscaldatore che il tubo di collegamento al miscelatore erano sprovvisti di coibente, appurando che le dispersioni termiche erano tali da impedire il raggiungimento di temperature dell'aria in ingresso accettabili per i nostri studi. In assenza di isolante, le dispersioni termiche sono state stimate intorno ad 1 kW, il che equivale ad avere una temperatura di circa 250°C dell'aria nel riscaldatore e 170°C all'ingresso dello scrubber. Con una portata volumetrica di 40 m3/h, è facile calcolare dunque la dispersione termica come:

$$\dot{Q} = \rho V c_p \Delta T = 0.7 \times (\frac{40}{3600}) \times 1.4 \times 80 = 900 W$$
 (1)

Con l'inserimento del rivestimento di lana di roccia le perdite sono state ridotte notevolmente; dai 250 °C dell'aria nel riscaldatore, si arriva al punto di immissione dei gas intorno ai 200° C. In questo caso, la potenza termica dispersa risulta essere:

$$\dot{Q} = \rho V c_p \Delta T = 0.7 \times (\frac{40}{3600}) \times 1.4 \times 50 = 500 W$$
 (2)

Pertanto, il risparmio percentuale di calore disperso per convezione risulta essere calcolabile come

$$\Delta \dot{Q} = 100 \times \frac{(900 - 500)}{900} = 44 \%$$
(3)



Fig.3.19. Tank di mandata e di ritorno dell'acqua

L'SO<sub>2</sub> non viene riscaldata perchè, se confrontata con la portata d'aria, è presente in quantità molto basse.



Fig.3.20. Filtro dell'acqua



Fig.3.21. Pompe per l'acqua



Fig.3.22. Raccolta dell'acqua



Fig.3.23. Asametro per la misura dell'aria di mandata



Fig.3.24. Riscaldatore elettrico



Fig.3.25. Bombola SO<sub>2</sub>



Fig.3.26 Asametro SO<sub>2</sub>



Fig.3.27. Pompa di prelievo dei gas post-scrubbing



Fig.3.28. Filtro anti-umido per i gas post scrubbing



Fig.3.29. Asametro per la misura della portata mandata all'analizzatore



Fig.3.30- Analizzatore digitale di SO2 ABB

#### 3.6. Prove sperimentali

Le prove sono state effettuate con l'idea di studiare il fenomeno di desolforazione a diversi valori di portata dell'acqua di mare e a diverse concentrazioni di SO<sub>2</sub> nella portata gassosa. La scelta di agire unicamente su questi due parametri è stata effettuata in seguito a quanto suggerito dai dati numerici già discussi nel Capitolo 2. E' stato infatti visto che i parametri più decisivi sull'andamento dello scrubbing sono:

- diametro iniziale delle gocce
- alcalinità dell'acqua di mare
- concentrazione iniziale di SO<sub>2</sub>

Circa il diametro iniziale delle gocce, è stato spiegato che un valore intorno ad 1 mm rappresenta la soluzione migliore, giacchè diametri più piccoli comportano il trascinamento delle gocce in direzione opposta da parte della portata gassosa, mentre gocce più grandi comportano una minore superficie di scambio tra liquido e gas; pertanto, è stato ritenuto poco significativo effettuare degli studi sulla performance dello scrubber al variare di questo parametro.

Per quanto riguarda invece l'alcalinità, è stato già anticipato nel §3.1 che si è scelto di utilizzare acqua di mare simulata (ASW, Artificial Sea Water), additivando acqua semplice con cloruro di sodio immesso in quantità tale da riprodurre i quantitativi tipici dei componenti dell'acqua di mare che contribuiscono all'abbattimento di SO<sub>2</sub>; come già largamente esposto nel Cap.2, grossa parte dell'azione desolforante dello scrubber è dovuta alla reazione tra specie alcaline (rappresentate prevalentemente dallo ione bicarbonato [HCO<sup>3</sup>]) e il biossido di zolfo. La presenza degli ioni alcalini è dovuta a sua volta al discioglimento in acqua della CO<sub>2</sub> prodotta dai cicli biologici della fauna e flora marina; è noto che in fase liquida la CO<sub>2</sub> produce acido carbonico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), il quale risulta essere un composto estremamente instabile in acqua, in quanto esso si scinde quasi immediatamente in [H<sup>+</sup>] e [HCO<sup>3</sup>], andando così a determinare la presenza delle suddette specie alcaline in acqua. Tuttavia, l'alcalinità dell'acqua di mare è strettamente legata al valore di salinità, vale a dire la concentrazione di cloruro di sodio (NaCl) in essa presente. Salinità ed alcalinità sono legate da una relazione lineare del tipo:

#### $A_T = aS_T + b$

laddove AT ed ST sono rispettivamente l'alcalinità e la salinità, mentre a e b sono costanti ricavabili da indagini sperimentali [5]. Pertanto, siccome al crescere della salinità si verifica un aumento dell'alcalinità, si è optato di raggiungere il valore di alcalinità desiderata dosando opportunamente la quantità di NaCl in acqua semplice; a tal proposito, si è tenuta come riferimento la composizione tipica dell'acqua di mare corrispondente ad una salinità del 3,5%.

Oxvgen	H2O	883
Hydrogen	H2O	110
Chlorine	NaCl	19.4
Sodium	NaCl	10.8
Magnesium	Mg	1.29
Sulfur	S	904
Calcium	Ca	411
Potassium	K	392
Bromine	Br	67
Carbon	C	28
Nitrogen	N	16
Fluorine	F	13
Strontium	Sr Sr	033
Boron	B	0,55
Silicon	Si	0,17
Argon	Ar Ar	30.24
Lithium		42.78
Rubidium	Ph	42,78
Phoenhorus	D	14,13
Indina	T T	19,47
Domine	l Da	34,84
Barlum Makah danam	Ba	9,3
Molybdenum	IMIO NE	23,93
		0,32
Zinc	Zn	34,72
Ferrum	Fe	23,61
	0	22,92
Arsenic	As	18,06
Vanadium		13,19
Aluminium	Al	6,94
Titanium		6,94
Copper	Cu	6,25
Selenium	Se	6,25
Stannum	Sn	5,63
Manganese	Mn	2,78
Cobalt	Co	2,71
Antimony	Sb	2,29
Cesium	Cs	2,08
Argentum	Ag	1,94
Krypton	Kr	1,46
Chromium	Cr	1,39
Mercury	Hg	1,04
Neon	Ne	0,83
Cadmium	Cd	0,76
Germanium	Ge	0,42
Xenon	Xe	0,33
Gallium	Ga	0,21
Lead	Pb	0,21

**Tab.3.2c** – Composizione dell'acqua di mare per  $S_T$ =3,5%

Sulla base di tale composizione [6], è stata calcolata la quantità assoluta di NaCl da aggiungere al volume d'acqua a disposizione per le prove al fine di ottenere il valore di alcalinità desiderato (circa 2400 µmol/kg).

Dunque, alla luce di quanto esposto, emerge che i parametri più significativi da testare in fase di provo sonola concentrazione di  $SO_2$  nei gas e la portata volumetrica d'acqua; si ricorda inoltre che la strategia con cui è stato scritto il codice ha permesso di quantificare la portata d'acqua di mare necessaria all'ottenimento di un'efficienza di abbattimento coerente con i limiti MARPOL, assegnata una determinata portata gassosa contenente una certa concentrazione di  $SO_2$ .

Oltre a questo, è stato effettuato un confronto tra l'utilizzo di acqua di mare e l'utilizzo di acqua semplice, al fine di confermare i dati numerici in cui veniva effettuato un paragone tra la portata d'acqua di mare necessaria rispettivamente nel caso di alcalinità nulla (acqua semplice) e nel caso di alcalinità assegnata (2400 µmol/kg).

#### 3.6.1. Avviamento dell'impianto, raggiungimento del regime termico, misura dell'SO<sub>2</sub> in ingresso

Il raggiungimento del regime termico desiderato per un'osservazione significativa del fenomeno è la fase preliminare ed antecedente alla prova vera e propria. L'operazione di messa in temperatura consiste nel mettere l'impianto in flusso regolando la portata d'aria al valore desiderato attraverso la valvola dell'asametro (10) ed attendere che l'aria in ingresso al reattore si porti intorno ai 200 °C; questa operazione, effettuata ancora in assenza di acqua circolante nell'impianto, richiede un lasso di tempo di circa venti minuti.

Una volta raggiunto il valore di temperatura desiderato dell'aria in ingresso allo scrubber, viene aggiunta l'SO<sub>2</sub>, la cui quantità immessa viene regolata manualmente tramite la valvola dell'

asametro (15) di Fig. 3.18. La portata di biossido di zolfo immesso deve essere tale da ottenere la concentrazione desiderata ai fini della prova, laddove tale concentrazione viene misurata dall'analizzatore (19), il quale, come già detto nel §3.5, elabora una portata prelevata dalla pompa (16), a valle di un passaggio attraverso un filtro deumidificatore (17) e un asametro con valvola di regolazione (18).

Effettuata la messa in temperatura dell'impianto, note la portata volumetrica del gas da elaborare e la concentrazione di  $SO_2$  in esso, si procede all'immissione dell'acqua nell'impianto; si nota una caduta delle temperature ed un immediata riduzione della concentrazione di  $SO_2$  letta dall'analizzatore, per via dell'azione desolforante dell'acqua stessa.

Le prove sono state effettuate per i seguenti valori di portata d'acqua (un range compreso tra 50 L/h e 600 L/h) e concentrazione di SO<sub>2</sub>, sia nel caso di acqua semplice che nel caso di ASW con  $A_{T}$ = 2400 µmol/kg

	<i>[SO<sub>2</sub>]</i> [ppm]				
	650	850			
[µ/~	50	х	Х	Х	
UA []		х	х	Х	
Vacqu		х	Х	Х	
	600	X	X	X	
Tab.3.3					

#### *3.6.2. Prove con acqua semplice*

Nei paragrafi che seguono vengono mostrati i risultati relativi ad esperimenti effettuati con acqua semplice effettuati nelle condizioni precedentemente specificate.

3.6.2.1. 
$$\dot{V}_g = 40 \ m^3/h, \ [SO_2] = 610 \ ppm$$

Mantenendo fisse le portate di aria e biossido di zolfo (e dunque la concentrazione di SO<sub>2</sub> all'ingresso dell'impianto), l'efficienza di scrubbing è stata misurata per diversi valori della portata d'acqua ( $\dot{V}_{ACQUA}$ ), rispettivamente pari a 130, 210, 300 e 400 L/h. La temperatura del gas in ingresso è pari a circa 200°C; in Tab.3.4 sono riportate le condizioni alle quali è stata effettuata la prove nonché i valori di efficienza rilevati.

	INGRESSO					
	Aria [m3/h]	SO2 [m3/h]	SO2 [ppm]	Aria+SO2 [°C]	Acqua [L/h]	L/G
Prova 1	37	3	610	195	130	0,00325
Prova 2	37	3	610	195	210,00	0,00525
Prova 3	37	3	610	195	300	0,00750
Prova 4	37	3	610	195	400	0,01000
	USCITA					
	Aria + SO2 [°C]	SO2 [ppm]	Aria+SO2+Acqua [°C]	EFFICIENZA [%]		
Prova 1	178	142	34	76,72		
Prova 2	178	128	34	79,02		
Prova 3	178	95	34	84,43		
Prova 4	178	71	34	88,36		

Tab3.4.



3.6.2.2.  $\dot{V}_g = 40 \text{ m}^3/\text{h}, [SO_2] = 450 \text{ ppm}$ 

Per una concentrazione di SO<sub>2</sub> in ingresso pari a 450 ppm, l'efficienza di abbattimento della colonna è stata testa ai seguenti valori di portata volumetrica d'acqua: 50, 120, 140, 240, 330, 450 L/h. In Tab.3.5 vengono riportati i valori di efficienza rilevati.

	INGRESSO						
	Aria [m3/h]	SO2 [m3/h]	SO2 [ppm]	Aria+SO2 [°C]	Acqua [L/h]	L/G	
Prova 1	38	2	450	205	50	0,00125	
Prova 2	38	2	450	205	120	0,00300	
Prova 3	38	2	450	205	140,00	0,00350	
Prova 4	38	2	450	205	240	0,00600	
Prova 5	38	2	450		330	0,00825	
Prova 6	38	2	450		450	0,01125	

	USCITA			
	Aria + SO2 [°C]	SO2 [ppm]	Aria+SO2+Acqua [°C]	EFFICIENZA [%]
Prova 1	190	128	34	71,56
Prova 2	190	113	34	74,89
Prova 3	190	83	34	81,56
Prova 4	190	80	34	82,22
Prova 5	190	60	34	86,67
Prova 6	190	45	34	90

Tab.3.5.



3.6.2.3. 
$$\dot{V}_g = 40 \text{ m}^3/\text{h}, [SO_2] = 840 \text{ ppm}$$

La Tab 3.6 riassume i valori di efficienza di desolforazione rilevati nel caso di concentrazione di  $SO_2$  pari a 840 ppm, per una portata d'acqua variabile nel range 90 – 600 L/h.

	INGRESSO	INGRESSO						
	Aria [m3/h]	SO2 [m3/h]	SO2 [ppm]	Aria+SO2 [°C]	Acqua [L/h]	L/G		
Prova 1	36	4	840	195	90	0,00225		
Prova 2	36	4	840	195	200	0,00500		
Prova 3	36	4	840	195	280,00	0,00700		
Prova 4	36	4	. 840	195	330	0,00825		
Prova 5	36	4	. 840	195	450	0,01125		
Prova 6	36	4	. 840	195	510	0,01275		
Prova 7	36	4	. 840	195	600	0,01500		
	USCITA				_			
	Aria + SO2 [°C]	SO2 [ppm]	Aria+SO2+Acqua [°C]	EFFICIENZA [%]				
Prova 1	178	512	34	39,05				
Prova 2	178	410	34	51,19				
Prova 3	178	288	34	65,71				
Prova 4	178	232	. 34	72,38				
Prova 5	178	150	34	82,14				
Prova 6	178	122	34	85,48				
Prova 7	178	105	34	87,5				

Tab.	3.6
ran.	0.0



### 3.6.3. Prove con acqua di mare

Nei paragrafi che seguono verranno illustrati i risultati relativi alle prove di desolforazione con acqua di mare simulata (AWS).

3.6.3.1. 
$$\dot{V}_g = 40 \frac{m^3}{h}$$
,  $[SO_2] = 455 ppm$ 

	INGRESSO					
_	Aria [m3/h]	SO2 [m3/h]	SO2 [ppm]	Aria+SO2 [°C]	Acqua [L/h]	L/G
Prova 1	38	2	455	196	60	0,00150
Prova 2	38	2	455	196	80	0,00200
Prova 3	38	2	455	196	90	0,00225
Prova 4	38	2	455	196	100	0,00250
Prova 5	38	2	455	196	120	0,00300
Prova 6	38	2	455	196	240,00	0,00600
Prova 7	38	2	455	196	300	0,00750
Prova 8					400	

USCITA

	Aria + SO2 [°C]	SO2 [ppm]	Aria+SO2+Acqua [°C]	EFFICIENZA [%]			
Prova 1	174	130	34	71,43			
Prova 2	174	106	34	76,7			
Prova 3	174	96	34	78,9			
Prova 4	174	83	34	81,76			
Prova 5	174	72	34	84,18			
Prova 6	174	51	34	88,79			
Prova 7	174	37	34	91,87			
Prova 8	175	26	34	94,29			



3.6.3.2. 
$$\dot{V}_g = 40 \frac{m^3}{h}$$
,  $[SO_2] = 650 \, ppm$ 

	INGRESSO					
	Aria [m3/h]	SO2 [m3/h]	SO2 [ppm]	Aria+SO2 [°C]	Acqua [L/h]	L/G
Prova 1	37	3	650	196	110	0,00275
Prova 2	38	2	650	196	190,00	0,00475
Prova 3	38	2	650	196	280	0,00700
Prova 4	38	2	650	196	400	0,01000
Prova 5	38	2	650	196	510	0,01275

USCITA

	Aria + SO2 [°C]	SO2 [ppm]	Aria+SO2+Acqua [°C]	EFFICIENZA [%]
Prova 1	174	278	34	57,23
Prova 2	174	169	34	74
Prova 3	174	99	34	84,77
Prova 4	174	58	34	91,08
Prova 5	174	45	34	93,08

Tab.3.8.



3.6.3.3. 
$$\dot{V}_g = 40 \frac{m^3}{h}$$
,  $[SO_2] = 840 \, ppm$ 

#### INGRESSO

	Aria [m3/h]	SO2 [m3/h]	SO2 [ppm]	Aria+SO2 [°C]	Acqua [L/h]	L/G
Prova 1	36	4	840	196	140	0,00350
Prova 2	38	2	840	196	190	0,00475
Prova 3	38	2	840	196	260,00	0,00650
Prova 4	38	2	840	196	360	0,00900
Prova 5	38	2	840	196	400	0,01000
Prova 6	38	2	840	196	450	0,01125
Prova 7	38	2	840	196	520	0,01300

#### USCITA

	Aria + SO2 [°	SO2 [ppm]	Aria+SO2+Acqua [°C]	EFFICIENZA [%]
Prova 1	174	401	34	52,26
Prova 2	174	359	34	57,26
Prova 3	174	220	34	73,81
Prova 4	174	143	34	82,98
Prova 5	174	102		87,86
Prova 6	174	83	34	90,12
Prova 7	174	65	34	92,26

Tab.3.9.



3.6.4. Confronto dell'efficienza di desolforazione tra acqua semplice e seawater

Nelle Figg. 3.37a,b,c viene mostrato un confronto tra le efficienze di abbattimento di seawater e acqua semplice a parità di portata, quantità di gas elaborata e concentrazione di SO<sub>2</sub>.







#### 3.7. Commento dei risultati e conclusioni

Da un'osservazione dei grafici 3.31,32,33,34,35,36 si nota innanzitutto che la disposizione dei punti sperimentali segue il tipico andamento delle curve di efficienza di uno scrubber; tra i 50 e i 300 L/h di acqua di scrubbing, l'efficienza cresce rapidamente, come si nota dall'andamento più ripido delle curve in corrispondenza di questo range di valori. A partire dai 300 L/h, la curva tende invece ad appiattirsi, pertanto l'efficienza di abbattimento risulta meno sensibile ad un ulteriore aumento di portata; se si considera a titolo di esempio il caso del § 3.6.3.2 (acqua di mare,

$$\dot{V}_g = 40 \frac{m^3}{h}$$
,  $[SO_2] = 650 \, ppm$  ) si nota che un aumento da 400 a 500 L/h comporta un incremento

dell'efficienza di abbattimento pari appena a due punti percentuali (dal 91% al 93%), mentre aumentando la portata della stessa quantità a partire da 200 L/h, si ottiene un aumento di 10 punti, dal 74% all' 84%.

Confrontando invece acqua semplice e ASW (Artificial Seawater) con contenuto salino pari al 3,5% e alcalinità pari a circa 2300 µmol/kg, si nota che l'AWS presenta un'efficienza più alta; in particolare, la differenza è maggiore per valori più bassi di portata e più in particolare nel range in cui l'efficienza di abbattimento presenta un andamento più ripido all'aumentare della portata. Invece, quando l'efficienza tende a diventare costante con la portata la differenza tra AWS ed acqua semplice diventa minima e (come mostrato dalle Figg. 3.37a,b,c). Bisogna inoltre aggiungere che nel caso di prove con acqua semplice, questa è caratterizzata da un certo valore di alcalinità dovuto alla presenza di calcio e magnesio ( si tratta di acqua prelevata dall'acquedotto), pertanto oltre ai fenomeni di absorbimento di natura fluidodinamica si verificano anche fenomeni reattivi tra tali specie alcaline ed SO<sub>2</sub>, pertanto emerge che la salinità non comporta un incremento particolarmente significativo sull'efficienza di abbattimento, confermando il dato già esposto nel Capitolo 2 (secondo il quale è il valore di alcalinità a giocare un ruolo determinante sull'intero fenomeno di
*Capitolo 3 – Prototipo di un seawater scrubber per applicazioni navali: realizzazione, messa in opera e prove sperimentali* 

desolforazione).

## 3.8. Bibliografia

[1]Oikawa, K., Yongsiri, C., Takeda, K., Harimoto, T. - Seawater Flue Gas Desulfurization: its technical implication adn performance results - Environmental Progress (V01.22, No.1) April 2003
[2]Sun, X., Meng, F., Yang, F. - Application of seawater to enhance SO2 removal from simulated flue gas through hollow fiber membrane contactor - Journal of Membrane Science 312 (2008) 6–14
[3] Paul J. Williams - Use of Seawater as Makeup Water for Wet Flue Gas Desulfurization Systems-Babcock & Wilcox Barberton, Ohio, U.S.A.

[4] E. Aragon , J. Woillez , C. Perice , F. Tabaries , M. Sitz - *Corrosion resistant material selection* for the manufacturing of marine diesel exhausts scrubbers - Materials and Design 30 (2009) 1548– 1555

[5] Andreasen, A., Mayer, S., *Use of seawater scrubbing for SO*<sub>2</sub> *removal from marine engine exhaust gas*, Energy & Fuels, 21, 3274-3279 (2007).

# CAPITOLO 4 – Dimensionamento di una scrubbing tower e relativa analisi economica; confronto con l'impiego di combustibili a basso tenore di zolfo

#### 4.1 Introduzione

Nel presente Capitolo verrà effettuato un dimensionamento di una colonna di scrubbing con acqua di mare per un motore navale di caratteristiche assegnate, che brucia un combustibile di cui è nota la composizione. Dai suddetti dati (caratteristiche del motore e del combustibile) è stata ricavata la composizione dei gas combusti emessi dal motore e che devono essere elaborati dallo scrubber, fissando come dato di progetto l'efficienza di abbattimento, la quale deve essere tale da ottenere allo scarico dello scrubber una concentrazione di SO<sub>2</sub> nei gas coerente con i limiti imposti dalla normativa MARPOL, dei quali è già stato abbondantemente discusso nei capitoli precedenti.

Si ricorda che la MARPOL non impone direttamente un valore di efficienza, ma bensì una quantità massima di SO<sub>2</sub> allo scarico, espressa in grammi per kWh del motore (6,0 g/kWh); sulla base di questo dato, il valore di efficienza corrispondente è facilmente ricavabile. Infatti, note le caratteristiche del motore e il combustibile adoperato, è ottenibile la quantità di SO<sub>2</sub> prodotta dal motore, anch'essa espressa in g/kWh. Esprimendo con SO<sub>2out</sub> ed SO<sub>2in</sub> le quantità di SO<sub>2</sub> in uscita ed all'ingresso dello scrubber l'efficienza di abbattimento può essere espressa come segue:

$$\eta = SO_{2out} / SO_{2 in}$$

Nel caso specifico della trattazione, la quantità di  $SO_2$  in ingresso allo scrubber ( $SO_2$  in) è quella prodotta dal motore, calcolabile una volta note le caratteristiche del motore ed il combustibile; invece,  $SO_{2out}$  rappresenta il limite imposto dalle normative MARPOL. Dunque, nota la composizione dei gas allo scarico del motore, l'efficienza di abbattimento corrispondente è immediatamente calcolabile. Inoltre, dai dati di assorbimento ricavati dal modello numerico

discusso nel Cap.2, è possibile ricavare il quantitativo d'acqua necessario al conseguimento di tale valore di efficienza.

In questo studio, sono stati utilizzati i dati numerici prodotti dai codici Matlab *Droplet Tracking* ed *SO*<sub>2</sub> *Absorption*, di cui si è discusso nel dettaglio nel Capitolo 2. L'analisi di questi dati ha portato ad una stima preliminare dell'altezza della colonna di scrubbing, in modo tale da avere cognizione sull'aspetto più critico dell'impiego di un SWS a bordo, ovvero il suo ingombro. In questo Capitolo, oltre alla determinazione dell'altezza e della sezione della colonna, sono state effettuate alcune considerazioni impiantistiche concernenti la collocazione del SWS a bordo ed ad eventuali soluzioni logistiche che ne rendano l'utilizzo compatibile con le esigenze e con i limiti relativi ad un installazione su una nave. Inoltre, è stata effettuata un'analisi economica con lo scopo di stimare l'impatto economico relativo all'impiego di un impianto del genere nella realtà nautica; più precisamente, tale indagine economica è stata effettuata per uno scrubber avente le dimensioni e le caratteristiche ricavate dal precedente dimensionamento.

Infine, è stata inserita una dettagliata analisi circa l'impiego di combustibili a basso tenore di zolfo, esaminandone l'impatto economico e le conseguenze dal punto di vista impiantistico e motoristico in ambito navale. Questa indagine è stata eseguita allo scopo di effettuare un raffronto concreto tra le due soluzioni possibili circa il problema delle emissioni solforose di un motore navale; è noto infatti, come è stato già spiegato, che lo scenario attuale vede propendere la scelta verso l'impiego di combustibili a minore contenuto di zolfo, rispetto all'installazione di un SWS. Nel Capitolo 1 è stato spiegato che tuttavia, nonostante il fatto che i combustibili a basso tenore di zolfo rappresentino l'alternativa economica più conveniente, si prevede che il loro utilizzo futuro risulti essere limitato da un abbassamento sempre più drastico dei limiti di emissione; per via dell'entrata in vigore nei prossimi anni di tali limiti, le moderne tecnologie di raffinazione potrebbero risultare inadeguate al fine di ottenere percentuali di zolfo intorno allo 0,1%, così come stabilito dai limiti

MARPOL relativamente alle aree SECA (*Sulfur Emission Control Area*). Inoltre, una riduzione così drastica del tenore di zolfo nei combustibili comporta problematiche inerenti alla lubrificazione del motore e quindi rende inevitabili interventi (molto spesso onerosi) di adeguamento impiantistico della nave all'utilizzo di siffatti combustibili.

Alla luce di previsioni simili, nasce spontanea l'esigenza di dati concreti ed affidabili sul confronto da queste due tecnologie ed appare evidente come tale raffronto necessita di essere effettuato da vari punti di vista, ovvero logistico, impiantistico ed economico.

E' stato già chiarito che gli studi condotti fino ad ora non possono essere immediatamente applicabili nel pieno della realtà nautica; sia nell'elaborazione modellistica del processo di seawater scrubbing sia in fase sperimentale, sono state effettuate delle inevitabili semplificazioni che hanno comportato l'impossibilità di tener conto di vari aspetti strettamente inerenti all'effettivo esercizio di una nave. Si ribadisce pertanto che i dati proposti hanno validità nell'ottica di una stima preliminare che comprende i vari aspetti critici del seawater scrubbing.

4.2. Calcolo della portata volumetrica di seawater corrispondente ai limiti MARPOL per un motore di assegnate caratteristiche che brucia un combustibile liquido con frazione massica di zolfo pari al 3% - Dimensionamento della colonna di scrubbing in osservanza ai limiti MARPOL

Le Tabb. 4.1 e 4.2 riportano rispettivamente le caratteristiche del motore navale di riferimento per il calcolo e le caratteristiche del combustibile adoperato<sup>1</sup>

Potenza del motore [kW], P	7350
Rendimento globale del motore, $\eta_g$	0,4
Eccesso d'aria , e	2,1

<sup>1</sup> Per composizione del combustibile si intendono le frazioni massiche della varie specie

*Capitolo 4 – Dimensionamento di una scrubbing tower e relativa analisi economica; confronto con l'impiego di combustibili a basso tenore di zolfo* 

Tipologia motore		Diesel due tempi	
	Tab 4.1. Caratteri	istiche del motore	

<i>x<sub>C</sub></i> [%]	85
<i>x</i> <sub><i>H</i>2</sub> [%]	12
$x_{S}$ [%]	3
PCI [kJ/kg]	41870

Tab.4.2. Caratteristiche del motore

Conoscendo questi dati, la composizione dei gas combusti allo scarico del motore è semplicemente ricavabile (Appendice A4.1); si ricava che la quantità di SO<sub>2</sub> prodotta dal motore preso in considerazione che adopera il combustibile ipotizzato è pari 9,52 a g/kWh . La normativa MARPOL invece impone una quantità massima di SO<sub>2</sub> allo scarico pari a 6,0 g/kWh, pertanto è possibile facilmente ricavare l'efficienza corrispondente a questo limite nelle condizioni operative di nostro interesse.

$$\eta_{MARPOL} = 100^{*}(6,0/9,52) = 63\% \tag{1}$$

Tale valore rappresenta il dato di progetto vincolante dal quale dipende il quantitativo d'acqua necessario al rispetto dei limiti MARPOL e da cui dunque dipendono le dimensioni dello scrubber. Dai dati riportati nelle Tabb. 4.1 e 4.2, seguendo i calcoli riportati nell'Appendice A4.1, è possibile ottenere dunque la concentrazione di SO<sub>2</sub> nei gas all'uscita della camera di combustione e la portata massica dei gas esausti; si ha che:

$$[SO_2] = 0.061 \%^2$$
<sup>(2)</sup>

<sup>2</sup> Si tratta di una concentrazione volumetrica, quindi espressa in m3/m3

$$\dot{m}_g = 19,47 \, \frac{kg}{s} = 70092 \, \frac{kg}{h}$$
 (3)

$$\dot{m}_{SO2} = X_{SO2} \times \dot{m}_g = 0,001336 \times 70092 = 93,64 \frac{kg}{h}$$
 (4)

La portata massica di SO<sub>2</sub> da abbattere è dunque semplicemente esprimibile come:

$$\dot{m}_{SO2ass} = \dot{m}_{SO2} \times \eta_{MARPOL} = 93,64 \times 0,63 = 59,00 \frac{kg}{h}$$
 (5)

Dai dati numerici discussi nel Capitolo 2, è possibile risalire alla portata d'acqua necessaria a conseguire tale valore di efficienza, ovvero necessaria all'abbattimento della quantità di  $SO_2$  espressa dalla (5); in Tab.4.3 sono riportate le caratteristiche del getto d'acqua di mare.

$d_{P}(t=0) [m]$	0,01			
$A_T[\mu mol/kg]$	2400			
$u_P(t=0) [m/s]$	1			
$T_{P}(t=0) [^{\circ}C]$	30			
Tab.4.3				

Si ricorda che il modello utilizzato per ottenere i dati di assorbimento è di tipo plug, ovvero si schematizza il getto d'acqua come un insieme di gocce uguali che non interagiscono tra di loro, pertanto non vengono tenuti in considerazione fenomeni di urto, agglomeramento e scissione delle gocce. Come già spiegato, per quanto una modellizzazione simile rappresenta una semplificazione notevole, essa si presta con ragionevole affidabilità all'applicazione di nostro interesse, considerato che le gocce formate in un seawater scrubber sono di dimensioni tali da rendere molto improbabili le interazioni tra le gocce. Infatti, le gocce sono di diametro di circa 1 mm, percorrono lo scrubber per la sola azione della forza di gravità e fanno parte di un getto con angolo di apertura molto piccolo (al fine di evitare l'effetto parete, ovvero l'urto delle gocce contro le pareti interne della colonna di assorbimento, vanificando l'effetto utile del liquido absorbente), essere pertanto cadono in direzione parallela all'asse dello scrubber. Per quanto riguarda invece le condizioni di ingresso

dei gas nello scrubber, esse sono espresse nella Tab.4.4.



Tab.4.4 – Condizioni del gas in ingresso

Nota la portata massica di SO<sub>2</sub> da catturare, l'utilizzo di *Droplet Tracking*, *SO<sub>2</sub> Absorption*, *Plug Droplet Tracking* e *Plug SO<sub>2</sub> Absorption* consente di ricavare l'altezza della colonna di scrubbing corrispondente al valore di efficienza desiderato; in particolare, con i dati iniziali già riportati nelle Tabb.4.1, 4.2 e 4.3, ad un'efficienza pari ad  $\eta_{MARPOL}$  corrisponde una portata d'acqua di mare di 309 m<sup>3</sup>/h

$$\dot{V}_{SW} = 309 \frac{m^3}{h} = 89 \frac{L}{s}$$
 (6)

A questo valore, è stata associata un'altezza della colonna di scrubbing pari a 5 m.

$$h_{SCRUBBER} = 5 \text{ m} \tag{7}$$

Per capire con che criterio è stata associata una altezza alla portata d'acqua di mare, ottenuta a sua volta come risultato di *Plug SO<sub>2</sub> Absorption*, si ripropone il grafico che riporta i quantitativi d'acqua di mare corrispondenti a diversi valori dell'altezza dello scrubber a parità di efficienza di abbattimento desiderata.



Fig.4.1.

La Fig. 4.1 evidenzia il criterio con cui è stata assegnata l'altezza dello scrubber. Il dato con cui si entra nel diagramma è il valore di portata volumetrica sull'asse delle ordinate, esso è stato ricavato sulla base della composizione dei gas di scarico, dell'efficienza di abbattimento calcolata e dai dati di absorbimento provenienti dai codici di calcolo. Facendo riferimento alla curva che rappresenta il valore di alcalinità di nostro interesse, si ricava un certo valore di altezza corrispondente. Tuttavia, un approccio al diagramma di questo tipo può indurre a dei fraintendimenti; se il valore di "input" è la portata volumetrica di acqua di mare, sembrerebbe che paradossalmente a valori di portata più elevati corrispondano altezze minori dello scrubber! In realtà, il diagramma indica che per ottenere un'efficienza di abbattimento del 56%, è sufficiente una portata di 60 L/s in uno scrubber di 6,0 m; tuttavia, è lecito considerare uno scrubber di altezza minore nel quale circola una portata d'acqua maggiore, pertanto l'utilità di avere delle curve iso-efficienza è esattamente questo, conoscere che

aumento di portata è necessario a fronte di una riduzione dell'altezza dello scrubber mantenendo invariata l'efficienza di abbattimento. In sostanza, si tratta di trovare un compromesso accettabile tra portata d'acqua circolante nell'impianto e dimensioni dello scrubber, dal momento che al ridursi dell'altezza dello scrubber il quantitativo d'acqua di mare deve essere maggiore.

Nel nostro caso, si è scelto di approssimare la portata a 100 L/s (tenendo in conto una sorta di fattore di sicurezza dal punto di vista dell'efficienza di abbattimento), a cui come si vede corrisponde un'altezza di 4,5 m, approssimata a 5 metri per consentire il conseguimento di un valore di efficienza pari al 63% con una portata più piccola.

Circa invece la sezione, essendo

$$\dot{m} = \rho \, A \, v \Rightarrow A = \frac{m}{\rho \, v} = \frac{30900 \, \frac{kg}{h}}{1000 \, \frac{kg}{m^3} 3600 \, \frac{m}{h}} = 0,086 \, m^2 \tag{8}$$

Ipotizzando uno scrubber a sezione circolare, a tale sezione corrisponde un diametro di circa 33 cm.  $r_{SCRUBBER} = 0,165$  m

### 4.2.1. Introduzione al calcolo della prevalenza della pompa di esercizio

.

Lo scrubber viene collocato all'interno del condotto di scarico dei gas, il quale a sua volta si trova ad una quota più alta rispetto al motore (Fig. 4.3)

In questo paragrafo viene effettuato il calcolo alla base della scelta della pompa di mandata dell'acqua di mare alla sommità dello scrubber, dove essa viene immessa; è stato inoltre effettuato il dimensionamento delle tubazioni di mandata dell'acqua di mare. A tal proposito, si riprende il valore di portata d'acqua calcolato relativamente al nostro caso studio (§4.2); si ha che:

$$\dot{V}_{SW} = 309 \frac{m^3}{h}$$

 $h_{SCRUBBER} = 5 \text{ m}$ 

 $D_{SCRUBBER} = 0,33 \text{ m}$ 

Date le dimensioni ricavate per lo scrubber, si è proceduto alla consultazione dei cataloghi di tubazioni in acciaio IN316 (per prevenire l'azione della corrosione da parte dell'acqua di mare) per individuare e scegliere le dimensioni più vicine ai valori sopra indicati. Si è trovato:

*D*<sub>*i*</sub>= 388,8 mm

 $D_e = 406,4 \text{ mm}$ 

s = 8,8 mm

Conoscendo questi dati, utilizzando la formula della portata volumetrica, si ricava il valore della velocità di attraversamento del fluido nei tubi:

$$v = \frac{\dot{V}_{SW}}{\pi \frac{D_i^2}{4}} = 1,029 \frac{m}{s} \approx 1 \frac{m}{s}$$
(9)

La scelta della pompa da adottare per un determinato impiego è essenzialmente determinata dalla portata da sollevare, dalla prevalenza richiesta e dalle caratteristiche

del liquido da pompare; altri fattori che possono influenzare la scelta sono le caratteristiche della



### CROSS SECTION THROUGH SHIP Fig.4.3

linea di aspirazione e gli aspetti economici. Le pompe centrifughe risultano le più versatili e il loro campo di applicabilità è il più esteso; solo nel campo delle maggiori prevalenze e delle più piccole portate risulta tecnicamente ed economicamente vantaggioso l'impiego di pompe a stantuffo. Gli altri tipi di macchine per sollevamento di liquidi sono destinate ad applicazioni assai specifiche, legate soprattutto alle caratteristiche del liquido trattato: nel nostro caso, necessitando di una pompa di piccola portata e prevalenza media, si è deciso di adottare proprio una pompa di tipo centrifugo.

Per la valutazione della taglia della pompa più adatta alle nostre necessità è necessario conoscerne la relativa prevalenza, la quale è funzione (sebbene in modo non sostanziale) delle perdite di carico, che ci accingiamo di seguito a calcolare.

Esse sono pari alla somma delle perdite distribuite lungo le tubazioni e quelle concentrate in corrispondenza di raccordi e gomiti.

#### *4.2.2. Perdite di carico concentrate*

Si ipotizzi che la sommità dello scrubber sia ad un'altezza di 25 m rispetto alla flangia di aspirazione della pompa; tenendo presente la Fig.4.3, la perdita di carico concentrata è localizzata nel raccordo *a confluenza con curva d'invito* immediatamente prima dell'immissione dell'acqua nello scrubber e un raccordo *a curva larga* in prossimità dell'aspirazione. In entrambi i casi, la perdita concentrata può essere espressa come segue:

$$H_{c,c} = \xi \frac{v^2}{2g} \tag{10}$$

laddove i valori del coefficiente di perdita di carico sono espressi in Tab.4.4.

Diametro interno tabl in accisio inar, rame e materiale plastico			0 + 10 mm	10+20 mm	30+54 mm	> 54 mm	
Elametro tubl in accisio		0/0*+1/2*	0/4"+1"	1.1/4" - 2"	$> 2^{*}$		
Tipo di resistenza localizzata		Sanocio					
Currus stratta a 80° r/d = 1,4		ſ	2,0	1,5	1,0	O,R	
Curva nomale a 90° f/d = 2.5	5	ſ	1.8	T.D	0.0	0.4	
Curva ranga a Nor Ind > 3,5	5	ſ	1,0	0,0	0,3	0,3	
Corne strolle e U rid = 1,0	5	Ŵ	2,5	2,0	1,5	1,0	
Curva normale a V rid - 2,6	5	$\cap$	2,0	1,5	0,0	0,5	
Curva larga a U rid > 3,6		$\cap$	1,5	0,8	0,4	0,4	
Allargamante			1,0				
Rostringimento			0.5				
Ditamazione semplice con 7 a squadra			1,0				
Confoarza semplica con T a squadra			1,0				
Diramazione doppia con T a squadra			3,0				
Confluenza doppia con T a squadra			3,0				
Diramazione samplice con argolo inclinato (45° - 80°)		M.	0.5				
Contoanza sempirca con angolo mcimato (40° - 60°)		10	0,3				
Ditemazione con cerve d'Invito		E.	Z,0				
Conforma con carve d'Invito			2,0				

Tab.4.4. Coefficienti di perdita di carico

Applicando la (10) ad entrambi i gomiti di Fig.4.3, si ottiene il valore totale di perdita di carico concentrata

$$H_{c,cl} + H_{c,c2} = 0.3 \frac{1 \frac{m^2}{s^2}}{2g} + 2 \frac{1 \frac{m^2}{s^2}}{2g} = 0.118 m$$
(11)

# 4.2.3 Perdite di carico distribuite

Per determinare le perdite di carico distribuite lungo tutto il condotto, si fa riferimento alla seguente relazione:

$$H_{c,d} = \lambda \frac{Lv^2}{2gD_i} \tag{12}$$

Il termine  $\lambda$  è detto coefficiente d'attrito ed è funzione del numero di Reynolds, e della rugosità delle pareti, pertanto  $\lambda = f(Re, \varepsilon)$ .

Indicando con v la viscosità dinamica dell'acqua di mare , con  $D_i$  il diametro del tubo e v la velocità del fluido, si ha:

$$Re = \frac{v D_i}{v}$$
(13)

Essendo Reynolds superiore a 2000 si è in regime turbolento; al fine di utilizzare l'abaco di Moody,

occorre conoscere il valore di  $\varepsilon/D$  :

$$\varepsilon/D = 0,00005/0,3888 = 0,0001$$
 (14)

dove  $\varepsilon$  rappresenta la rugosità superficiale: si è assunto come valore la rugosità media, che, per i tubi di acciaio, vale 0.05 mm.

Dal succitato diagramma, riportato di seguito, si ottiene che  $\lambda$ =0,016.



Fig.4.4 - Abaco di Moody

Ritornando quindi alla (12), per il calcolo delle perdite di carico distribuite si ottiene:

$$H_{c,v} = \lambda \frac{Lv^2}{2 g D_i} = 0.016 \frac{25 m \times 1 \frac{m^2}{s^2}}{2 \times 0.3888 m \times 9.81 \frac{m}{s^2}} = 0.05 m$$
(15)

A questo valore si aggiunge quello relativo alle perdite concentrate:

$$H_{c,TOT} = H_{c,c} + H_{c,v} = 0,170 \, m \tag{16}$$

### 4.2.4. Calcolo della prevalenza

Il valore di pressione in corrispondenza della bocca di aspirazione può essere calcolato come segue

$$p_i = \rho g h + p_{ATM} = 1,38 bar$$
 (18)<sup>3</sup>

Noto il valore di pressione in uscita ( $p_{out} = 3$  bar), è possibile calcolare la prevalenza con la ben nota equazione di Bernoulli:

$$H_{TOT} = (z_u - z_i) + \frac{(p_u - p_i)}{\gamma} + \frac{(v_u^2 - v_i^2)}{2g} + H_{c,TOT}$$
(19)

Il primo termine al secondo membro( prevalenza geodetica) costituisce la differenza di quota tra l'ordinata del punto di aspirazione e quella corrispondente alla posizione dell'ugello. Il secondo rappresenta la differenza tra le altezze piezometriche nei punti di mandata e aspirazione. Il terzo invece è la differenza del contributo cinetico del fluido; il quarto infine rappresenta la soma di tutte le perdite di carico. Ciascun termine della sommatoria è espresso in metri.

Prima di proseguire con il calcolo, si ricorda che si assume nullo il terzo termine, ritenendo uguali i diametri di aspirazione e mandata da cui dipende il termine cinetico stesso.

$$H_{TOT} = (z_u - z_i) + \frac{(p_u - p_i)}{\gamma} + \frac{(v_u^2 - v_i^2)}{2g} + H_{c,TOT} = (25 + 13, 20 + 0, 170)m = 38,37m$$
(20)

<sup>3</sup> Si assume che l'aspirazione avvenga 3 metri sotto il livello del mare

Nota la prevalenza e la portata volumetrica, si calcola la potenza assorbita da una pompa centrifuga

di qualità media ( $\eta_{POMPA}=0,75$ )

$$P_{POMPA} = \frac{\rho g H V_{SW}}{1000 \eta_{POMPA}} \approx 80 \, kW \tag{21}$$

Il calcolo della potenza appena riportato rappresenta l'aliquota di potenza effettivamente trasferita alla girante della pompa.

Per completezza, o meglio per avere una rappresentazione più rapida del problema, si riporta il diagramma di Fig.4.5 nel quale si evince la potenza della pompa centrifuga da utilizzare:



Ovviamente questa potenza sarà prodotta da un generatore elettrico, il quale alimenterà anche le altre utenze a bordo del veicolo: il lavoro meccanico prodotto dal motore alternativo, fa girare il relativo albero, il quale a sua volta è collegato ad un alternatore elettrico, che sfrutta tale energia, convertendola in energia di tipo elettrico. Come è noto tutto il sistema prende il nome di gruppo elettrogeno. Un gruppo elettrogeno è costituito da un motore accoppiato a un generatore elettrico calettato sullo stesso albero motore; completano l'impianto la quadristica, gli accessori ed eventuali

servizi sussidiari. Nelle applicazioni più diffuse, l'apparato motore è un motore a combustione interna, alimentato a benzina o a gasolio; per grosse potenzialità si ricorre a turbine a gas o a vapore, mentre il motore a combustione interna alimentato a gas trova utilizzo preferenziale per i gruppi di cogenerazione, cioè produzione d'energia elettrica e termica, potendolo alimentare dalla rete gas.

Il generatore elettrico più diffuso, per i casi che c'interessano, è un alternatore del tipo sincrono (si veda più avanti), con produzione d'energia elettrica alternata a bassa tensione, monofase o trifase; è possibile la produzione d'energia a media tensione e il ricorso a generatori asincroni. Un gruppo elettrogeno trasforma l'energia chimica del combustibile in energia meccanica (apparato motore) e, quindi, in energia elettrica (apparato generatore); si ipotizza un rendimento  $\eta_{globale}$  del generatore che si attesta intorno al 36-40%, avendo considerato anche le perdite nei gas di scarico, nel refrigerante, nell'intercooler e perdite radiative dal corpo motore. Se si suppone che questo gruppo abbia un rendimento del 40 % e una potenza elettrica massima di 500 kW si riesce a risalire alla portata di combustibile necessaria per il suo funzionamento.

$$\dot{m}_{FUEL} = \frac{P_{el}}{H_i \eta_{globale}} = \frac{500 \, kW}{41870 \, \frac{kJ}{kg} \times 0.4} = 0.0298 \, \frac{kg}{s} = 107.28 \, \frac{kg}{h} \tag{22}$$

Si calcola di seguito il consumo specifico del generatore:

$$c_{spec} = \frac{\dot{m}_{FUEL}}{P_{el}} = \frac{107,28 \frac{kg}{h}}{500 \, kW} = 0,215 \frac{kg}{kWh_{el}}$$
(23)

Considerando come costo del combustibile un valore di:

$$costo = 600\frac{\$}{t} = 0.6\frac{\$}{t} = 0.439\frac{euro}{kg}$$
 (24)

Riusciamo facilmente a ricavare il costo per ciascun kWh di energia prodotta:

$$\frac{costo}{kWh} = 0,439 \frac{euro}{kg} \times 0,215 \frac{kg}{kWh} = 0,09438 \frac{euro}{kWh}$$
(25)

Se si considera a questo punto, che la pompa assorbe dal gruppo elettrogeno (come si vedrà di seguito) soltanto il 16% della potenza utile, avremo che per essa l'aliquota di costo sarà:

$$\left(\frac{costo}{kWh}\right)_{POMPA} = 0,439 \frac{euro}{kg} \times 0,215 \frac{kg}{kWh} \times 0,16 = 0,0151 \frac{euro}{kWh}$$
(26)

#### 4.2.5. Analisi costo investimento e profilo operativo della nave

Si ipotizza che a bordo della nave, la produzione di energia elettrica sia effettuata da tra gruppi elettrogeni ciascuno di potenza utile massima di 0,5 MW; si suppone che tali gruppi siano motori a quattro tempi. A differenza dei primi tipi messi su mercato, presentano rendimenti e affidabilità molto prossimi a quelli del motore per la propulsione stesso, e rientrano anche nei limiti imposti alle emissioni inquinanti allo scarico dall'Annesso VI alla Convenzione MARPOL.

Prima di entrare nell'analisi economica si ricorda che l'ordine di grandezza dei costi di istallazione per un impianto seawater scrubbing si può attestare intorno a 450 / 500 \$/kW. Questo vale per le nuove costruzioni, per i retrofit il costo è più elevato del 25/30 %. I costi di esercizio, come abbiamo visto sono quelli dovuti alla manutenzione ed all'energia elettrica necessaria all' esercizio dell'impianto. I costi di manutenzione sono valutabili nell'ordine dell'1÷1,5% annuo del costo di installazione. I costi di energia elettrica sono quelli che derivano dall'utilizzo di parte della potenza elettrica generata per alimentare il sistema: corrispondono ad un incremento dei consumi di poco inferiore al 2% della potenza installata.

Sono stati tenuti in conto presenti tre elementi principali, quali ipotesi di base per l'analisi economica:

- 1) profilo operativo delle navi;
- 2) utilizzo dei diesel generatori;
- 3) andamento dei prezzi dell'HFO e del MDO.

Si ipotizzi, a titolo di esempio, un profilo operativo di questo tipo:



Fig.4.6a -Profilo operativo della nave sulle ore di funzionamento

Considerando 8760 ore di funzionamento, è possibile esprimere lo stesso grafico sul valore assoluto

delle ore di funzionamente e alla loro relativa ripartizione:



Fig.4.6b - Piano operativo della nave espresso in ore

A questo punto, considerando il costo di investimento specifico, avremo il costo totale dell'impianto (tenendo presente che l'impianto scrubber serva esclusivamente per l'abbattimento degli SO<sub>2</sub>, provenienti dalla propulsione):

$$costo_{INVESTIMENTO} = 500 \frac{\$}{kW} \times 0.73 \frac{euro}{\$} \times 7350 \, kW = 2682750 \, euro$$
(27)

Ora si riporta l'andamento temporale dei costi del combustibile nel tempo:



Fig.4.7 - Andamento del costo del combustibile HFO e MDO

Si consideri ad esempio un rapporto di costo tra l' *heavy fuel oil* (HFO) e il *marine diesel oil* (MDO) di 1,8.

Ipotizzando, come si evince dal grafico a torta, una distribuzione di ore di funzionamento di questo tipo ed ipotizzando che durante le ore in cui la nave sosta nel porto funzionino soltanto i tre gruppi elettrogeni alimentati con MDO,è stata condotta una brave analisi di tipo economico, necessaria per l'individuazione del Simple Pay Back (SPB): i valori relativi al costo dei combustibili HFO e MDO sono ovviamente indicativi, dipendenti in modo sostanziale, dall'andamento temporale dei mercati internazionali.

Per la determinazione del SPB si stima il costo totale annuo relativo all'acquisto di combustibile a minor tenore di zolfo (che dovrà essere affrontato obbligatoriamente qualora non si volesse impiantare a bordo lo scrubber),e lo si confronta con il costo totale annuo dell'impianto in caso di installazione della torre di lavaggio e di conseguenza di utilizzo misto di HFO e MDO.

4.2.6. Stima dei costi di esercizio della nave in assenza di una scrubbing tower desolforante

E' stato già chiarito che in assenza di impianto di scrubbing a valle della camera di combustione per l'abbattimento del biossido di zolfo, il rispetto dei limiti MARPOL nelle aree SECA è interamente affidato all'utilizzo di combustibile a minor tenore di zolfo (del quale si discuterà a lungo nei prossimi paragrafi). In tal caso, tenendo presente il piano operativo di funzionamento della nave rappresentato nelle Figg.4.a,b, il costo di esercizio della nave può essere stimato come segue:

$$consumo_{TOT} = consumo_{HFO} \times \frac{\epsilon_{HFO}}{kg} + consumo_{MDO} \times \frac{\epsilon_{MDO}}{kg}$$
(28.a)

$$consumo_{MDO} = (\dot{m}_{MDO} \times 3 \times 3066 \frac{h}{anno})_{GENERATORE} + (\dot{m}_{MDO} \times 1752 \frac{h}{anno})_{PROPULSIONE} +$$
(29)

$$+(\dot{m}_{MDO} \times 5964 \frac{h}{anno})_{GENERATORE} \times 3600 \frac{s}{h} = 4372781,76 \frac{kg}{anno}$$

$$consumo_{HFO} = (\dot{m}_{HFO} \times 3600 \frac{s}{h} \times 3942 \frac{h}{anno})_{PROPULSIONE} = 6244128 \frac{kg}{anno}$$
(30)

$$costo_{tot}$$
,  $anno=consumo_{HFO} \times 0,439 \frac{\epsilon}{kg_{HFO}} + consumo_{MDO} \times 0,7902 \frac{\epsilon}{kg_{MDO}} = 6196544,399 \frac{\epsilon}{anno}$ 

(28.b)

Il calcolo è stato condotto ipotizzando che:

- In porto funzionano solo i tre gruppi elettrogeni, necessari soprattutto alla produzione di energia elettrica, alimentati soltanto da combustibile leggero.
- Durante la manovra, la navigazione ordinaria e quella nelle aree SECA, funziona un solo gruppo elettrogeno, il quale è affiancato, per la produzione di energia elettrica, dallo stesso

motore principale che alimenta i generatori per mezzo del sistema "generatore-asse". Mentre nelle aree SECA è necessario utilizzare MDO, durante la navigazione e manovra si ricorre a questo combustibile esclusivamente per l'alimentazione del gruppo elettrogeno.

I costi per l'acquisto di HFO e MDO si sono considerati rispettivamente di 0,439 €/kg<sub>FUEL</sub> e 0,7902 €/kg<sub>FUEL</sub>.

## 4.2.7. Stima dei costi di esercizio della nave in presenza di un SWS

Nel caso di un seawater scrubber installato a bordo, la stima dei costi di esercizio può essere effettuata come segue.

$$consumo_{TOT} = consumo_{HFO} + consumo_{MDO}$$
(31)

$$consumo_{MDO} = 3600 \times ((\dot{m}_{MDO} \times 3 \times 3066)_{GENERATORE} + (\dot{m}_{MDO} \times 5964)_{PROPULSIONE}) = 1597613, 76 \frac{kg}{anno}$$

(32)

$$consumo_{HFO} = (\dot{m}_{HFO} \times 5695 \times 3066)_{PROPULSIONE} + \dot{m}_{MDO} \times 5694 = 9019296 \frac{kg}{anno}$$

(33)

$$costo_{tot}$$
,  $anno=consumo_{HFO} \times 0,439 \frac{\epsilon}{kg_{HFO}} + consumo_{MDO} \times 0,7902 \frac{\epsilon}{kg_{MDO}} = 5221905,737 \frac{\epsilon}{anno}$ 

(34)

Il calcolo è stato condotto ipotizzando che:

• in porto funzionano solo i tre gruppi elettrogeni, necessari soprattutto alla produzione di energia elettrica, alimentati, come già detto, soltanto da combustibile leggero.

• il combustibile pesante può essere utilizzato ora nelle fasi di navigazione,manovra,e nelle aree SECA.

### 4.2.8. Stima del SPB e dei costi di esercizio della pompa

Dunque, sulla base dei dati dei paragrafi precedenti, è possibile stimare il risparmio annuo dovuto all'utilizzo di un SWS piuttosto dell'MDO nelle aree SECA:

$$risparmio_{ANNUO} = \Delta costo_{TOT} = costo_{TOT, con \, scrubber} - costo_{TOT, senza \, scrubber} = 974639,016 \frac{\ell}{anno}$$
(35)

$$SPB = \frac{costo_{investimento}}{risparmio_{ANNUO}} = \frac{2682750\,\mathcal{\epsilon}}{974639,016\frac{\mathcal{\epsilon}}{anno}} = 2,752\,anni$$
(36)

Per il costo annuo di esercizio della pompa si fa riferimento al rapporto tra la potenza assorbita dalla pompa e la potenza utile fornita da un solo gruppo elettrogeno, al quale questa è collegata.

$$\frac{P_{POMPA}}{P_{GENERATORE}} = \frac{80 \, kW}{500 \, kW} = 0,16 \tag{37}$$

La quantità di combustibile annua per l'alimentazione della pompa si calcola considerando attivo il processo di scrubbing in fase di manovra e navigazione ordinaria.

$$\dot{m}_{MDO}$$
,  $POMPA = 0.16 \times 0.0298 \frac{kg}{s} \times 3600 \times 5694 \frac{ore}{anno} = 97736 \frac{kg}{anno}$  (38)

Passando al costo di esercizio si ottiene:

$$costo_{ANNUO}, POMPA = \dot{m}_{MDO, POMPA} \times costo_{MDO} = 97736 \frac{kg}{anno} \times 0,7902 \frac{\ell}{kg} = 77231 \frac{\ell}{anno}$$
(39)

# 4.3 Combustibili a minor tenore di zolfo

L'utilizzo di combustibili più pregiati con basso contenuto di zolfo, per la navigazione nelle aree

SECA, al fine di contenere le emissioni di SO<sub>x</sub> allo scarico, comporta una serie di problematiche di carattere tecnico:

- L'assenza di zolfo comporta un minore potere lubrificante dei combustibili con conseguente usura velocizzata delle parti o grippaggi.
- Essendo sostanzialmente i combustibili con basso tenore di zolfo prodotti più raffinati
  [MDO (*Marine Diesel Oil*) oppure MGO (*Marine Gas Oil*)], l'utilizzo dei suddetti in alcuni
  casi diventa pericoloso per la maggiore volatilità, se riscaldati, posso creare gas e dare
  origine ad esplosione soprattutto nelle *caldaie marine*. Da qui nasce l'obbligo di effettuare
  un'analisi di rischio per l'utilizzo di questi combustibili specie sulle navi di vecchie
  generazioni.
- Quando si opera con un carburante distillato a bassa viscosità, occorre verificare che le pompe carburante, così come le pompe di iniezione e gli ugelli, siano in grado di funzionare correttamente.

Il limite internazionale del quantitativo di zolfo fu ridotto dal 5% al 4,5% con lo standard ISO 8217 del carburante. Con l'attuale ISO 8217:2010 sono stati aggiornati ulteriormente i limiti imposti. In figura 4.3 sono riportati i limiti del contenuto di zolfo contenuti nel combustibile nel rispetto della MEPC 57 IMO e della CARB mentre in figura 4.4 sono evidenziate le aree SECA.



Fig. 4.7: Limiti del contenuto di zolfo per combustibili marini.



Fig. 4.8. Area SECA presente nel mondo.

# 4.4 I combustibili e le loro caratteristiche

Nella totalità dei motori destinati alle applicazioni marine vengono impiegati combustibili liquidi derivati dal petrolio, costituiti da una miscela di idrocarburi appartenenti essenzialmente alle serie paraffinica, olefinica, naftenica ed aromatica. Alcuni combustibili della distillazione intermedia del greggio costituiscono il distillante *marine fuel*, detto anche *Marine Diesel Oil* (MDO), che viene utilizzato generalmente nei motori a quattro tempi veloci, mentre nella maggior parte dei motori a quattro tempi semiveloci e nella totalità dei motori a due tempi, viene oggi universalmente adoperato il *residual marine fuel* detto anche *Heavy Fuel Oil* (HFO), che contiene tutti i residui più pesanti della distillazione del greggio caratterizzati da temperature di distillazione superiori a 300-350 °C.

Le principali proprietà che caratterizzano un combustibile per motori diesel marini sono:

• Viscosità

La viscosità non può essere considerata un indice di qualità a se stante per oli combustibili, ed è indicata solo per ragioni di movimentazione (pompe, preriscaldatori e centrifughe).

• Densità

Il valore della densità ad una assegnata temperatura viene utilizzato per valutare la quantità di massa del combustibile imbarcato ma soprattutto per mettere a punto i filtri centrifughi che a bordo separano dal combustibile l'acqua in esso presente utilizzando i differenti valori della densità che caratterizzano le due sostanze.

Residuo carbonioso

Il residuo di carbonio è misurato come carbonio Conradson o Microcarbon. Carburanti con un alto contenuto di carbonio residuo potrebbe causare incrostazioni per cui si ritiene necessario una pulizia più frequente, specialmente del turbocompressore e della caldaia a gas di scarico.

• Asfalteni

L'effetto di asfalteni sul processo di combustione è simile a quello del residuo di carbonio. Gli Asfalteni influenzano e modificano le proprietà dell'olio di lubrificazione del carburante. Il quale se possiede un alto contenuto di asfalteni, può tendere a emulsionare con l'acqua.

• Zolfo

L'effetto corrosivo di acido solforico durante la combustione è controbilanciato da olii lubrificanti

adeguati e tramite il controllo della temperatura delle pareti della camera di combustione. Il tasso di olio lubrificante per cilindro, deve essere in accordo con le raccomandazioni del costruttore del motore. Il contenuto di zolfo ha un effetto trascurabile sul processo di combustione.

#### • Vanadio e sodio

Il vanadio è presente nel combustibile sotto forma di sali in esso solubili e, al pari dello zolfo, non può pertanto essere rimosso. Il contenuto di vanadio varia molto negli HFO a seconda della provenienza del greggio e del processo di raffinazione.

In combinazione con il sodio, comporta corrosioni e depositi in particolare sulle valvole di scarico specie se il rapporto in peso tra sodio e vanadio è superiore a 1/3. Accade infatti che i composti di zolfo, sodio e vanadio, in particolare i vanilvanadati di sodio, possono costituire depositi consistenti e corrosivi sulle battute delle valvole che, con il tempo ed il martellamento della valvola stessa, tendono ad infossarsi compromettendo la tenuta dei gas e portando le valvole alla bruciatura. Tali sali possono anche attaccare l'intercristallino della struttura dei materiali costituenti gli organi del motore provocandone una sensibile riduzione della resistenza meccanica, specie alle alte temperature.

Il vanadio può essere neutralizzato nella combustione mediante inibitori chimici quali il magnesio ed il silicio, ma il rimedio più efficace consiste nel provvedere, al momento della progettazione del motore, al raffreddamento delle valvole e dei loro seggi, nello scegliere materiali altamente resistenti per la realizzazione delle valvole e conferire la possibilità di ruotare intorno al proprio asse per evitare il pericolo di punti caldi e delle conseguenti bruciature.

La presenza di sodio nel combustibile è dovuto al fatto che esso può essere facilmente contaminato con acqua di mare, la cui eliminazione viene pertanto realizzata, mediante centrifugazione.

203

### • Ceneri

Le ceneri rappresentano contaminanti solidi nonché metalli legati nel combustibile (ad esempio vanadio e nichel). Parte delle ceneri possono essere particelle di catalizzatore del processo di raffinazione, che sono altamente abrasive. Esse vengono rimosse attraverso centrifugazione, e la pulizia può essere migliorata con l'installazione di un filtro fine.

## • Alluminio

È presente in modeste quantità, in particolare nei combustibili provenienti da greggio sottoposto in raffineria al processo di cracking catalitico a letto fluido(*Fluid Catalytic Cracking*), sotto forma di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'alluminio esercita un'azione abrasiva aumentando di conseguenza l'usura delle superfici con le quali viene a contatto, ma può essere eliminato mediante centrifugazione.

• Acqua

L'acqua nel carburante deve essere rimossa mediante centrifugazione del carburante prima dell'uso. Questo vale soprattutto per l'acqua salata, perché il tenore di sodio può provocare depositi sulle valvole e turbocompressori.

• Flash point

Il limite del punto di infiammabilità è impostato come una salvaguardia solo contro il fuoco.

# • Pour point

Il punto di scorrimento indica la temperatura minima alla quale il carburante deve essere conservato e pompato.

• Cloud point

È la temperatura alla quale la paraffina e le altre sostanze solide presenti nel combustibile, cominciano a cristallizzare ed a separarsi dalla soluzione quando il campione di combustibile, reidratato, viene raffreddato con la stessa procedura *standard* adoperata per la valutazione del *pour point*.

## 4.4.1 I combustibili marini

I combustibili utilizzati per la propulsione di navi, sono della categoria "*Heavy Residual Oil*", generalmente chiamati "*Fuel Oil*" (viscosità cinematica fino a 600 cSt a 50°C).

Nelle fasi di avviamento e di manovra, ed ora anche durante la navigazione nelle aree SECA, è utilizzato combustibile più raffinato della categoria "*Diesel Oil*". Sia i FO che i DO utilizzati sulle navi, hanno un punto di infiammabilità non inferiore a 60°C, come richiesto dalla Convezione SOLAS. Sulle navi/imbarcazioni destinate a navigazioni limitate o per le quali si prevedono frequenti manovre, si utilizza generalmente DO.

Le caratteristiche dei combustibili navali sono contenute in diverse normative tra cui: ISO 8217, BS MA 100, CIMAC.

I combustibili vengono veicolati medianti circuiti progettati "ad hoc", indipendenti dagli altri circuiti di bordo.

#### 4.5 L'impiego dei combustibili pesanti nei motori diesel marini

La larga diffusione dei combustibili pesanti "*Heavy Fuel Oil*" nei grandi motori diesel a due tempi e la successiva estensione ai motori a quattro tempi di elevata potenza è stata determinata da due

### fattori:

- la possibilità di utilizzare combustibili di minor costo rispetto ai distillati quali il gasolio o il diesel-oil;
- la concorrenza con gli impianti a vapore, nelle cui caldaie si bruciavano ormai da tempo i combustibili residui di minor prezzo.

Il relazione a tale ultimo aspetto è evidente che il *residual fuel* doveva essere impiegato nei motori a c.i. così come veniva utilizzato nei boilers degli impianti a vapore, nel senso che non poteva essere sottoposto in raffineria a nessun trattamento particolare per acquisire le specifiche proprietà richieste ad un buon combustibile per motori a combustione interna.

Infatti qualunque trattamento avrebbe comportato un aumento del prezzo del combustibile annullando l'aspetto più vantaggioso del *residual fuel*, cioè il basso costo, rendendo quindi il motore diesel non più competitivo con l'impianto a vapore. Ciononostante nel periodo che va dal 1927, anno in cui si ebbero le prime applicazioni a carattere non più sperimentale sui motori diesel lenti a due tempi, fino agli anni 70, la qualità dei combustibili residui sul mercato era più che soddisfacente, soprattutto per i modesti contenuti di zolfo, ceneri e residuo carbonioso, tanto da poter essere utilizzati senza problemi nei motori a due tempi.

Il motivo che conferiva una qualità accettabile al *residual fuel* era da ricercarsi nel fatto che esso proveniva dalla prima distillazione del petrolio, operata generalmente a pressione atmosferica, e del quale costituiva ben il 40% circa. Era quindi ricco di prodotti leggeri i quali conferiva al *residual fuel* buone proprietà.

Anche i valori della viscosità erano accettabili, e poiché tale parametro era in relazione ad altre importanti proprietà quali il contenuto di zolfo ed il residuo carbonioso, per lungo tempo, e fino a

circa trent'anni fa, i combustibili venivano classificati e valutati esclusivamente in base alla loro viscosità.



Viscosities of Typical Fluids vs. Temperature

Fig. 4.9. Diagramma viscosità-temperatura dei principali combustibili.

D'altra parte né gli armatori né i costruttori di motori (e tanto meno i petrolieri) avvertivano l'esigenza di introdurre una standardizzazione che avesse validità internazionale in quanto i greggi sottoposti a raffinazione, provenendo da poche aree geografiche, avevano una composizione sensibilmente uniforme nel tempo e per di più i processi di raffinazione cui essi venivano sottoposti nelle raffinerie delle varie Compagnie petrolifere non presentavano apprezzabili elementi di

### diversificazione.

I *residual fuels* di differente provenienza avevano pertanto proprietà non molto discoste tra loro e cioè si traduceva in una relazione piuttosto stabile tra la viscosità e le altre caratteristiche di cui si è detto precedentemente.

La crisi petrolifera del'74 ha però alterato sensibilmente questa situazione. Infatti da un lato si è verificata sul mercato mondiale la utilizzazione di greggi delle più disparate provenienze e quindi con composizioni sensibilmente diverse; ma, cosa più importante, le numerose raffinerie hanno operato profondi mutamenti nei processi di raffinazione del greggio in considerazione del fatto che la richiesta mondiale si era spostata su combustibili leggeri, quali benzine ad alto numero di ottano, più adatte per i motori ad accensione comandata ad elevato rapporto di comprensione, e cherosene, largamente impiegato nelle turbine a gas aeronautiche. Si sono moltiplicati pertanto gli impianti adatto allo scopo, quali quelli di distillazione sotto vuoto e di cracking, in particolare con catalizzatore a letto fluido, con la conseguenza che il *residual fuel*, anziché costituire il 40% circa del greggio, è sceso al disotto del 10% con inevitabile, sensibile peggioramento della qualità.

La scomparsa dal *residual fuel* dei prodotti leggeri ha infatti aumentato la percentuale di composti con peso molecolare elevato il che si è tradotto in un incremento del numero di Conradson e del contenuto di asfalti. Anche le ceneri, che restano comunque nel residuo indipendentemente dal tipo di raffinazione, sono aumentate percentualmente in maniera sensibile ed analogo discorso vale per lo zolfo passato dall'1%÷2% al 3%÷4%, comportando un aumento dell'usura delle canne dei cilindri da 0,01÷0,02 mm per 1.000 ore di funzionamento a 0,05÷0,06 mm sempre per 1.000 ore di moto. L'usura è inoltre aumentata per effetto della presenza nel *residual fuel* di sia pur piccolissime quantità di particelle di catalizzatore trascinate dal residuo nella colonna di cracking e costituite essenzialmente da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e da SiO<sub>2</sub> particolarmente abrasive. È venuto infine a mancare il legame tra viscosità e, ad esempio, contenuto in zolfo, nel senso che un *residual fuel* con ottima viscosità è in

grado di determinare intense usure e corrosioni da acido solforico contrariamente a quanto si verificava in precedenza; il valore modesto della viscosità di un combustibile quindi non è più sufficiente a fornire garanzie di buona qualità. Si fa rilevare inoltre che il peggioramento delle caratteristiche del residuo ha anche esaltato la differenza tra i combustibili marini disponibili nei vari punti di bunkeraggio. Sono dunque nati anche problemi di miscibilità tra il combustibile di provenienza diverse.

Un così rilevante cambiamento della situazione preoccupò sin dal'inizio gli armatori, i quali, temendo un aggravarsi degli inconvenienti nel funzionamento dei motori, fecero pressioni (unitamente ai costruttori ed ai petrolieri) affinché gli organismi preposti approntassero specifiche internazionali per ciascun tipo di combustibile, garantendo inoltre, in una certa misura, una uniforme qualità delle varie classi combustibili marini in tutto il mondo.

Gli organismi internazionali più rappresentativi che si sono occupati di emanare specifiche nei riguardi dei combustibili marini sono il *British Standard Institution (BSI), l'International Organization of Standardization (ISO)* il *Conseil International des Machines a Combustion (CIMAC).* 

Allo stato attuale, per quanto riguarda la commercializzazione dei combustibili per motori diesel marini si fa riferimento alle norme ISO 8217:2010, agli standards emanati dal BSI con la sigla BS6843, che hanno sostituito i precedenti BS MA100 del 1982 e alle raccomandazioni CIMAC. La norma ISO 8217:2010 è un aggiornamento relativo alla norma standard del 1996.

### 4.6 combustibili leggeri ed il numero di cetano

I combustibili leggeri (marine distillate fuel) possono essere classificati in base alla qualità di

accensione esprimibile attraverso il numero di cetano NC che è un parametro che è strettamente dipendente dal tempo di ritardo all'accensione. La determinazione del numero di cetano viene eseguita facendo il confronto su di un motore monocilindrico standard tra il combustibile in esame ed un combustibile di riferimento. Il combustibile di riferimento è una miscela formata da una certa quantità di cetano (N-esadecano  $C_{16}H_{34}$ ), al quale viene assegnato NC=100 in quanto è un combustibile con piccolissimi ritardi all'accensione, e una rimanete quantità di alfametilnaftalina ( $C_{11}H_{10}$ ) alla quale viene assegnato NC=0, in quanto scarsamente accendibile. Durante la prova viene fatto variare il rapporto di comprensione del motore, a parità di tutti gli altri parametri di funzionamento, e viene determinato, sia per il combustibile per il combustibile in esame che per le miscele di riferimento (costituite da cetano e da alfametilnaftalina) il valore del rapporto di comprensione  $\rho$  che consentono di ottenere un prefissato ritardo all'accensione.

Il numero di cetano viene determinato mediante un motore CFR (Coomitee Fuel Research) a rapporto di compressione variabile installato al banco prova.

Characteristics	Unit	Limit		Category	ISO-F	
			DMX	DMA	DMZ	DMB
Viscosity at 40°C	mm²/s	Max	5.5	6.0	6.0	11.0
	mm²/s	Min	1.4	2.0	3.0	2.0
Micro Carbon Residue at 10% Residue	% m/m	Max	0.3	0.3	0.3	-
Density at 15°C	kg/m³	Max		890	890	900
Micro Carbon Residue	% m/m	Max				0.3
Sulphur (A)	% m/m	Max	1.0	1.5	1.5	2.0
Water	% V/V	Max				0.3 (B)
Total sediment by hot filtration	% m/m	Max				0.1 (B)
Ash	% m/m	Max	0.01	0.01	0.01	0.01
Flash point	0°C	Min	43.0	60.0	60.0	60.0
Pour point, Summer	0°C	Max	0	0	0	6
Pour point, Winter	°C	Max	-6	-6	-6	0
Cloud point	°C	Max	-16	-	-	-
Calculated Cetane Index		Min	45	40	40	35
Acid Number	Mg KOH/g	Max	0.5	0.5	0.5	0.5
Oxidation stability	g/m <sup>3</sup>	Max	25	25	25	25 <mark>(C)</mark>
Lubricity, corrected wear scar diameter (wsd 1.4 at 60°C) (D)	um	Max	520	520	520	520 <mark>(C)</mark>
Hydrogen sulphide (E)	mg/kg	Max	2.0	2.0	2.0	2.0
Appearance			Clear	& Bright	(F)	(B)(C)

\*Requirements for Marine Distillate Fuels

(A) sulphur limit of 1.00% m/m applies in the Emission Control Areas designated by the International Maritime Organization. As there may be local variations, the purchaser shall define the maximum sulphur content according to the relevant statutory requirements, notwithstanding the limits given in this table.

Tab.4.10:Caratteristiche dei "marine distillate fuel" dettati dalla normativa ISO8217 :2010.

# 4.7 Circuiti del combustibile

I circuiti del combustibile si dividono in:

- ▲ imbarco/sbarco, travaso;
- ▲ servizio.

I circuiti imbarco/sbarco e travaso, servono ad introdurre il combustibile a bordo ed a suddividerlo opportunamente nelle diverse casse.

I circuiti di servizio vengono utilizzati per trattare il combustibile in modo che risulti utilizzabile per l'alimentazione dei motori.

Il circuito travaso ha le seguenti funzioni:

- travasare il combustibile da una cisterna ad un 'altra, ad esempio per motivi di assetto e/o di stabilità;
- travasare il combustibile da una cisterna alle casse di decantazione;

Il combustibile, sia HFO che MDO, viene imbarcato tramite stazioni di imbarco poste in coperta e/o a murata, protette da portello stagno. Il combustibile viene inviato mediante la tubatura di imbarco. I depositi per il HFO sono riscaldati, quelli per il MDO no.

Si può affermare che allo stato attuale la totalità dei motori diesel a due tempi e la grande maggioranza dei motori diesel a quattro tempi *medium speed* (400/500 giri/minuti) utilizzano come

combustibili il *residual fuel* che, a causa delle sue caratteristiche chimico-fisiche, richiede, dopo essere stato prelevato dal serbatoio della nave, un opportuno trattamento prima di essere inviato alla pompa di iniezione per la successiva introduzione nei cilindri.

La inderogabile necessità di un efficiente impianto di depurazione, risiede nel fatto che nel HFO sono presenti sostanze indesiderate, ad esempio tracce di catalizzatore e fanghi altamente nocivi sia per il motore che per le apparecchiature e le macchine attraversate dai prodotti delle combustioni.

Bisogna aggiungere inoltre che le proprietà del HFO, variano sensibilmente in base alle caratteristiche del greggio di provenienza e per tanto, deve essere necessariamente dotata di un proprio impianto di depurazione per poter alimentare il motore destinato alla propulsione con un combustibile le cui caratteristiche, sia pur variabili, non si discostino eccessivamente da quelle richieste dal motore stesso. Per quanto riguarda in fine la presenza dell'acqua nel combustibile, c'è da dire che esso è praticamente inevitabile ogni qualvolta, per zavorrare la nave, si riempiono con acqua di mare uno o più serbatoi al momento vuoti di combustibile.

È facile prevedere che, pur svuotando i serbatoi dall'acqua di mare prima di introdurvi il combustibile, una sia pur piccola quantità di acqua salata va ad inquinare il combustibile stesso, anche se si usano tubazioni separate per la movimentazione dei due fluidi.

Un sistema di depurazione anche il più sofisticato, non può eliminare quelle sostanze, quali ad esempio vanadio e zolfo, che formano composti con le molecole di carbonio; analogo discorso vale per il residuo carbonioso. Solo le sostanze che costituisco un miscuglio con il combustibile quali acqua, sabbia, morchie, particelle di catalizzatore possono essere rimosse mediante depurazione ed allo scopo sono particolarmente adatti i filtri centrifughi, che oggi hanno raggiunto un elevato grado di perfezione e di affidabilità e costituiscono la parte vitale di un impianto di depurazione. Il circuito del combustibile dunque che può variare a seconda del tipo di nave sul quale è installato, è costituito da un insieme di serbatoi, pompe, riscaldatori, filtri e tubazioni.

212
L' HFO viene travasato dalle tank nelle casse di decantazione tramite pompe di travaso; sia le casse che le pompe sono doppie, ed una qualunque pompa può servire qualunque cassa. Il circuito è interamente riscaldato e coibentato.

Dalle casse di decantazione L' HFO viene inviato alle casse di servizio attraverso il sistema di depurazione. Come precedentemente detto la depurazione avviene tramite separatori centrifughi e filtri.

Il circuito di alimentazione del combustibile MDO è analogo: il diesel è normalmente trasferito dalle cisterne alle casse di servizio tramite il sistema di purificazione. Per ragioni dovute alla prontezza di utilizzo dei generatori di emergenza, questi sono esclusivamente alimentati con MDO. Descrizione di un sistema di alimentazione:

### • Depositi

I depositi per il HFO sono riscaldati per mantenere il combustibile ad una temperatura tale da abbassare la viscosità in modo da poter essere regolarmente aspirato dalle pompe di travaso.

#### • Casse di decantazione

Permettono la separazione dell'acqua e dei residui solidi dal combustibile. Solitamente di usano due casse di decantazione ciascuna della capacità di 24 ore di moto alla massima potenza. Il HFO è riscaldato a circa 60-70°C, comunque ad una temperatura almeno 10°C inferiore al flash point. I vapori emessi dal HFO così riscaldato si accumulano nella parte più alta delle casse e vengono scaricati in posizioni sicure all'aperto attraverso il sistema di sfogo gas.

Tutti gli sbocchi all'aperto degli sfoghi gas sia del HFO che del MDO devono essere muniti di rete taglia fiamma.

Le casse di decantazione provvedono ad una funzione di stabilizzazione termica del HFO ad una

213

temperatura superiore a quella dei depositi; la stabilizzazione termica consente una buona decantazione. Il circuito di riempimento delle casse deve avere l'uscita ad una altezza minore della metà delle cassa ed essere diretta contro la parete della cassa stessa per minimizzare l'agitazione. La presa del circuito di uscita è nella parte bassa della cassa, solitamente ci sono due prese a due altezze diverse (ad es. per evitare di aspirare acqua le prese sono dotare di un sensore di presenza d'acqua). Sul fondo della cassa sono previsti i drenaggi.

• Depuratore

Il sistema di depurazione è essenzialmente costituito da uno o più separatori centrifughi.

Solitamente sono installati due depuratori, ciascuno con la capacità di depurare l'intero fabbisogno della propulsione, più un margine di sicurezza del 10%.

Le due centrifughe possono essere usate in serie o in parallelo.

Casse di servizio

Tutte le navi costruite dopo il 01/07/1998 devono essere dotate di almeno due casse di servizio per ciascun combustibile, ciascuna di capacità non inferiore a 8 ore di navigazione al MCR.

Le casse vengono utilizzate per migliorare il processo di depurazione e stabilizzazione termica del combustibile. La cassa di servizio viene continuamente alimentata dai separatori centrifughi che aspirano dalla cassa di decantazione. Solitamente mentre una cassa fornisce il combustibile agli utenti fino ad esaurimento, l'altra viene riempita da combustibile depurato per entrare successivamente in servizio.

• Pompe di servizio

Alimentano il circuito ad alta temperatura a valle delle casse di servizio. Possono non pescare direttamente dalle casse di servizio ma da una piccola cassa utilizzata per il ricircolo. Ciascuna

pompa è dimensionata per fornire l'intera portata di combustibile.

• Riscaldatori di servizio

Vengono installati solo negli impianti che utilizzano HFO, sono alimentati da vapore o da olio diatermico. La temperatura di uscita (120-150°C) è funzione della viscosità richiesta dal motore (15-20 cSt) e dal tipo di combustibile. Il HFO in uscita dai riscaldatori è controllato da un viscosimetro che regola automaticamente l'entrata del vapore o dell'olio diatermico al riscaldatore; questo permette di avere una viscosità costante per l'iniezione.



Fig. 4.11. Schema di alimentazione motore e caldaie.

Alla fine di tale circuito il combustibile, prima di essere inviato alle pompe di iniezione, si trova ad una pressione di 4÷6 bar e ad una temperatura di 140°C. Tale condizioni sono necessarie in quanto il combustibile, prima di essere inviato alla pompa di iniezione, deve essere caratterizzato da un valore di viscosità di circa 15÷20 cSt sia per garantire una polverizzazione efficiente, sia per evitare di sottoporre il circuito del combustibile a pressione troppo elevata (>10 bar).



*Capitolo 4 – Dimensionamento di una scrubbing tower e relativa analisi economica; confronto con l'impiego di combustibili a basso tenore di zolfo* 

Fig.4.12. Rappresentazione schematica del circuito del combustibile installato su nave.

### 4.8 Lubrificazione e lubrificanti

È noto che nella trasmissione degli sforzi tra organi dotati di moto relativo, come avviene in particolare nelle macchine a fluido alternative, insorgono fenomeni di attrito accompagnati da un certo grado di usura delle parti a contatto, il che provoca dissipazioni di energia (perdite meccaniche) e limitazioni nella durata dei vari organi.

È altresì risaputo che per ridurre le dissipazioni di energia e l'usura degli organi a contatto si fa uso nelle macchine di opportuni sistemi di lubrificazione, ossia si cerca di evitare il contatto diretto tra le superfici dotate di un moto relativo interponendo fra di esso uno strato di fluido lubrificante, cioè dotato di adatte caratteristiche. Con tale criterio si sostituisce in pratica all'attrito secco, o asciutto, la viscosità o attrito interno del lubrificante, riducendo così le resistenze al moto relativo e le dissipazioni di energia.

Se l'olio è alimentato in quantità e pressione sufficienti, esso riesce in pratica a mantenere separate le parti meccaniche e gli strati di olio vengono trascinati nel moto incuneandosi tra le parti mobili,

aumentando di pressione e realizzando quindi una lubrificazione di tipo idrodinamico.

Un ruolo fondamentale gioca a riguardo la viscosità, la quale, come è noto, è fortemente influenzata dalla temperatura e dalla pressione; in particolare la viscosità decresce rapidamente all'aumentare della temperatura mentre cresce, prima lentamente e poi in maniera più rapida, con la pressione.

I lubrificanti principalmente usati sono quelli minerali derivati dal petrolio greggio mediante distillazione e raffinazione. Le severe condizioni di impiego dei lubrificanti, soprattutto le alte temperature di funzionamento dei motori, fanno sì che per migliorare la loro qualità, si ricorre spesso all'uso di additivi idonei ad esempio a prevenire le ossidazioni, a neutralizzare gli acidi prodotti nella combustione o entrambi, comunque nel lubrificante in modo diverso, a mantenere l'olio scorrevole evitandone la solidificazione o il congelamento. In particolare vi sono poi additivi per attenuare la diminuzione di viscosità che si ha sempre con l'aumento della temperatura.

In base alle indicazioni delle Case costruttrici dei motori o dei fornitori di lubrificanti bisogna poi procedere, ad intervalli prestabiliti, a prove tendenti a stabilire la conservazione delle caratteristiche di buon impiego dei lubrificanti stessi.

Oltre alla viscosità, sono di solito soggetti a controllo la presenza di sostanze insolubili quali: ceneri, fuliggine, particelle provenienti da usura delle superfici lubrificate, ecc, i contenuti di combustibili e di acqua che contaminano l'olio riducendo le proprietà fondamentali e provocano spesso corrosioni; l'acqua in parte è sempre presente nell'olio ma può provenire anche da perdite dei circuiti di raffreddamento o da condensazioni di vapore.

Altri elementi da controllare sono:

• Numero di neutralizzazione o Total Acid Number (TAN) che misura la quantità di acidi presenti nell'olio.

- Acidità minerale o Strong Acid Number (SAN) indice della presenza di acidi forti formatisi durante la combustione e passanti attraverso le fasce elastiche;
- Alcalinità o Total Base Number (TBN) espressa in mg di KOH presenti in un grammo di olio, che misura la presenza di additivi alcalini e consente di valutare le condizioni e le proprietà del lubrificante.

I vari controlli di cui si è fatto cenno sono realizzati con prelievo di campioni, in genere a monte e a valle del filtro depuratore.

I sistemi di lubrificazione sono differenti in relazione al tipo di motore, se a due o a quattro tempi, alla velocità di rotazione e alla potenza. Nei grandi motori a due tempi si usa distinguere la lubrificazione generale, relativa ai cuscini di banco ed ai manovellismi, dalla lubrificazione interna dei cilindri; la prima avviene in circuito chiuso, la seconda è a perdere. Nei motori a quattro tempi si ha di solito un unico circuito che provvede alla lubrificazione di tutte le parti.

Lo zolfo che è presente in tutti i tipi di greggio ed il suo contenuto percentuale in massa varia notevolmente con la provenienza del greggio è il maggiore responsabile dell'usura delle canne dei cilindri, delle fasce elastiche e delle loro sedi negli stantuffi, cioè di quelle parti del motore che sono maggiormente suscettibili di deterioramento.

L'usura di queste parti del motore è un usura per corrosione dovuta alla presenza di prodotti acidi dei quali il più aggressivo è l'acido solforico proveniente dalla trasformazione dello zolfo presente nel combustibile, prima in anidride solforica SO<sub>3</sub> e quindi per reazione con l'acqua sempre presente nei prodotti della combustione, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La quantità di tale acido è proporzionale alla concentrazione di SO<sub>3</sub> ed inversamente proporzionale alla temperatura locale della superficie stessa. Questa usura non va considerata nel senso di una pura e semplice azione chimica, ma di un'azione

combinata di corrosione, abrasione ed attrito.

Al fine di neutralizzare l'acido, l'olio lubrificante contiene componenti alcalini, di solito Sali di calcio.

Un adeguamento dell'olio lubrificante al contenuto di zolfo nel combustibile è comunque praticabile solo avendo a disposizione dati esatti sulla composizione del combustibile bunkerato. Quando questo non fosse possibile, il rimedio potrebbe rivelarsi peggiore del male: sono stati rilevati casi in cui l'utilizzo di oli lubrificanti di basicità eccessiva rispetto a quella richiesta per neutralizzare l'acidità da zolfo, ha provocato la formazione di carbonato di calcio CaCO<sub>3</sub>. In altre parole, il funzionamento del motore con un impareggiabile BN/Contenuto di zolfo, potrebbe aumentare il rischio di una scalfittura o eccessiva usura corrosiva. Questo, permanendo in fase solida in tutto l'intervallo di temperature del motore, genera usura abrasiva di parecchi ordini superiori a quella corrosiva generata da un ambiente acido. È evidente che i risultati migliori si otterrebbero eliminando completamente lo zolfo dal combustibile; ma poiché lo zolfo è ben solubile nel carburante stesso, non è allontanabile da questo mediante i separatori centrifughi che vengono invece impiegati con successo per la separazione dell'acqua che non è solubile nel HFO. Occorrerebbe allora che il combustibile venisse sottoposto a desolforazione in raffineria; ma tale operazione richiede un processo costoso che i petrolieri non hanno finora preso in considerazione anche per la modesta quantità di HFO bruciata nei motori navali rispetto a quella che viene consumata nel mondo e che non ha necessità di essere desolforata.

#### 4.9 Change-over

Per ottemperare alle nuove normative utilizzando combustibile a basso tenore di zolfo nelle aree SECA e area a basse emissioni, si deve fare molta attenzione durante la fase di cambio del

combustibile. Tale fase, detta di change-over, è molto importante e deve essere effettuata con cura per evitare danni al motore. Due cose devono essere tenute sotto osservazione durante questo cambiamento:

- La viscosità non deve scendere al di sotto di 2 cSt e non superare i 20 cSt
- Il tasso di variazione della temperatura di ingresso del carburante alle pompe di alimentazione, non deve superare i 2°C/minuto.

Il carico nel corso di questo processo dovrebbe essere 25-40% per garantire una lenta riduzione della temperatura.

Le navi sono tenute a conservare a bordo, quando devono accedere all'area SECA, una quantità sufficiente di MGO (*Marine Gas Oil* S<1%) o MDO (*Marine Diesel Oil*) per i motori principali, generatori Motori Diesel e caldaia. La quantità di bunker S<1% tenuta presente a bordo, deve essere obbligatoriamente registrata nel diario di bordo e le quantità dei due bunker continuamente riportate nel "Book Record Sounding".

Inoltre devono essere indicati, nel giornale di bordo della nave, per ogni fase di "Change-over", data, ora, quantità di combustibile e la posizione della nave. Durante un controllo, l'Autorità Portuale, verificherà l'utilizzo del bunker S<1% calcolando il consumo dalla differenza tra il bunker rimasti all'ingresso nelle aree SECA e all'arrivo della nave in porto.

La procedura di "Change-Over" deve avere inizio un'ora prima che la nave entra in qualsiasi area identificata come SECA.

Sarà necessario che, nel momento in cui la nave acceda all'area SECA, la cassa di sedimentazione e la cassa di servizio siano già piene di bunker S<1% e anche le linee già lavate dal bunker S<1%. Tale manovra per molto tempo è stata eseguita manualmente e lo è ancora oggi su alcune navi.

Successivamente è stato progettato un sistema che ha permesso l'automazione di tale processo favorendo un continuo controllo dei parametri. In tal caso sono da ricordare sia il Diesel Switch della MAN che della JOWA che sono entrambi sistemi automatizzati per eseguire la fase di Change-Over.

Tali sistemi servono a salvaguardare il funzionamento del motore nel cambiamento di combustibile oltre che per la procedura automatica di miscelazione.

Ci sono diverse motivazioni per le quali istallare tale sistema:

- è stato progettato in costruzione compatta e modulare.
- evita danni al motore attraverso un controllo di temperatura.
- controlla la variazione di temperatura (tale variazione dovrebbe essere minimo 2°C/min per proteggere le apparecchiature da shock termico).
- esegue controlli preventivi di compatibilità, all'inizio di ogni operazione, tra i due combustibili per evitare formazione di fanghi.
- regola e controlla la temperatura del carburante in relazione alla viscosità in ogni momento durante la commutazione o di una procedura di miscelazione.
- controlla la più bassa viscosità ammissibile (la viscosità minima ammissibile al motore a due tempi è 2 cSt).
- non è necessario alcun adeguamento del sistema di alimentazione con serbatoi

supplementari ne di sistemi di tubi aggiuntivi.



Fig. 4.13. Schema di installazione di un sistema automatizzato per la fase di change-over.

#### 4.10 Criticità dell'utilizzo del MGO

L'utilizzo del MGO (*Marine Gas Oil*) presenta diverse criticità dovute al fatto che essi, rispettono ai classici combustibili HFO, possiedono caratteristiche chimico-fisiche diverse .

Ad esempio, i motori diesel a due tempi della Doosan-MAN B&W possono operare con carburanti che soddisfano le norme ISO 8217 standard, compreso il carburante distillato, senza fare modifiche al motore, a patto di garantire una viscosità all'aspirazione di almeno 2 cSt.

In ogni caso, garantire 3 cSt è comunque preferibile per un miglior margine di sicurezza.

Tale limite non è presente all'aspirazione durante l'utilizzo del MGO (Marine Gas Oil), dato che,

dopo la procedura del change-over il sistema di alimentazione esterno ha un effetto di riscaldamento sul carburante e, di conseguenza, essendo la viscosità funzione della temperatura, avremo un valore che non rientra in tale limite.

I sistemi di alimentazione esterni, che troviamo a bordo, sono stati progettati per mantenere una temperatura alta in grado di operare con HFO.

Questo può rendere difficile mantenere la temperatura del sistema di alimentazione il più basso possibile.

Altri fattori importanti sono la lubrificazione e l'usura della pompa di alimentazione in seguito all'utilizzo di MGO.

L'olio lubrificante, utilizzato per il *Fuel Oil*, ha un elevato BN (o TBN) per garantire la neutralizzazione dell'acido solforico ( $H_2SO_4$ ) formatosi dall'anidride solforica e solforosa ( $SO_3$  e  $SO_2$ ); ciò non garantirebbe una buona lubrificazione nel caso in cui si utilizzasse MGO, in quanto possiede minor quantità di zolfo.

Un'altra questione delicata da sottolineare, come prima accennato, riguarda le pompe esterne. La maggior parte di esse ha bisogno di una viscosità superiore a 2 cSt per un corretto funzionamento. E' stato riscontrato, su molte navi, che le pompe non riescono a mantenere la pressione se la viscosità è minore di 5 cSt (valore lontano dai 2 cSt fissato all'aspirazione del motore, quando si adoperano i distillati).

# 4.11. Trattamento dei combustibili a basso tenore di zolfo per impiego navale: problemi e possibili soluzioni alternative ad un seawater scrubber.

Come detto, l'olio lubrificante utilizzato nel caso di combustione di Fuel Oil ha un elevato BN ( o TBN) per garantire la neutralizzazione dell'acido solforico. Ciò non garantirebbe una buona

lubrificazione nel caso in cui si utilizzasse MGO, in quanto quest'ultimo possiede una minor quantità di zolfo. Per tale problema la casa costruttrice del motore riporta una serie di raccomandazioni, di seguito elencate:

*Fuel sulphur level*  $<1\% \rightarrow BN$  40/50 recommended Changeover from *BN* 70 to *BN* 40/50 only when operating for more than two weeks on <1% sulphur;

*Fuel sulphur level* 1-1.5%  $\rightarrow$  *BN* 40/50 and *BN* 70 can be used;

*Fuel sulphur level*  $\rightarrow$  1.5%: *BN* 70 is recommended;

Il *BN* è quindi un parametro importante nel controllo della corrosione sulla superficie interna del cilindro, anche se controllare la corrosione non significa certo evitarla. D'altronde il controllo è importante per garantire una corretta tribologia, necessaria per la creazione del film d'olio lubrificante.

A causa di un'eccessiva neutralizzazione dell'acido, la superficie interna del cilindro corre il rischio di essere lucida, cioè il film d'olio lubrificante in questo caso risulta essere danneggiato, con maggiore rischio di grippaggio.

In altre parole, il funzionamento del motore con un inappropriato BN/carburante potrebbe aumentare il rischio di sfregamento o eccessiva usura corrosiva.

In Fig.4.14 si mostra la superficie interna del cilindro quando è utilizzato un BN70(a sinistra) ed un BN 40(a destra), con lo stesso tipo di carburante a basso tenore di zolfo.

224

*Capitolo 4 – Dimensionamento di una scrubbing tower e relativa analisi economica; confronto con l'impiego di combustibili a basso tenore di zolfo* 



Fig.4.14. Superficie interna del cilindro.

Grazie alla collaborazione con "Gorgonia di Navigazione" si è potuto constatare che, utilizzando particolari additivi (nella fattispecie ADERCO L1050), è possibile avere una migliore lubrificazione durante la fase di change-over e durante l'utilizzo di *marine distillate fuel*.

Vista poi l'usura velocizzata, la difficoltà a garantire pressione da parte delle pompe di alimentazione e l'impossibilità di ottenere una viscosità di 5 cSt ,è risultato necessario sostituire le vecchie pompe con delle pompe a vite, che possono lavorare anche a bassa viscosità (fino a 2cSt). Con un'attenta indagine di mercato si è visto infatti che, a tal proposito, alcune case costruttrici avrebbero progettato pompe che garantiscono un utilizzo a bassa viscosità per sopperire a tale problema.

*Capitolo 4 – Dimensionamento di una scrubbing tower e relativa analisi economica; confronto con l'impiego di combustibili a basso tenore di zolfo* 



Fig.4.15. Diagramma tipico portata-∆p per pompa a vite.

La problematica più importante, argomento di questo capitolo, è quella relativa al sistema di controllo della viscosità del combustibile per motori marini, vale a dire un sistema che garantisca, in ingresso al motore, una viscosità del combustibile di almeno 3 cSt. Essendo la viscosità funzione della temperatura, bisogna inevitabilmente abbassare la temperatura del combustibile.

Durante lo studio del sistema di controllo della viscosità del combustibile, vista la notevole varietà di caratteristiche chimico-fisiche dei *marine distillate fuel*, è risultato difficile valutare la temperatura che potesse garantire la viscosità richiesta: il Marine Gas Oil (MGO) presenta una viscosità cinematica che varia da 1,5 a 6 cSt a 40°C; per tale motivo si farà riferimento al DMZ, un *Marine Distillate Fuel* regolamentato dalla ISO 8217:2010, che fa parte della categoria F e presenta una viscosità tra 3 cSt e 6 cSt a 40°C.

Nel caso in cui si voglia "bunkerare" DMZ, bisogna specificarlo al momento dell'ordine alla compagnia di rifornimento. Grazie ad una ulteriore indagine di mercato si è potuto constatare che molte stazioni presenti nel mondo rifornisco MGO e di conseguenza MDZ.



Fig. 4.16. Diagramma Temperatura-Viscosità per MGO

Nel grafico di Fig.4.16 sono riportate le curve di temperatura-viscosità per il MGO: si può notare, ad esempio, come un MGO che a 40°C presenta una viscosità di 1,5 cSt, per raggiungere 3 cSt, come richiesto, deve essere raffreddato a 18°C; un MGO che ha invece una viscosità di 4 cSt a 40°C, deve essere portato a 55°C per avere 3 cSt.

Le soluzioni proposte e valutate per il controllo la viscosità, sono state l'applicazione di un Chiller o di uno Scambiatore.

Nelle seguenti figure vengono evidenziate le stazioni di rifornimento o bunker presenti nel mondo con i carburanti forniti.

*Capitolo 4 – Dimensionamento di una scrubbing tower e relativa analisi economica; confronto con l'impiego di combustibili a basso tenore di zolfo* 





Figg 4.17a,b. Bunker con i relativi combustibili presenti nel mondo.

#### 4.12 Chiller

Il chiller, o gruppo refrigerante, attraverso un semplice ciclo frigorifero permette di controllare la temperatura del combustibile e di conseguenza la viscosità. Tale sistema risulta essere molto efficiente ma, di contro, ha costi ed ingombro elevati, e di tutto ciò bisogna tener conto nella fase di studio di fattibilità.

Il fluido refrigerante, in un tale sistema, non va a refrigerare direttamente il combustibile ma l'acqua di un circuito chiuso che, a sua volta, refrigera il combustibile. In questo modo, è possibile installare il chiller in qualsiasi zona della nave e attraverso tale circuito andare a refrigerare il combustibile. Sul condotto all'aspirazione viene posto un viscosimetro che controlla la viscosità del combustibile che, a sua volta, controlla una valvola regolatrice a tre vie garantendo così un corretto valore della viscosità all'aspirazione.

In figura è mostrata il punto più idoneo per inserire il sistema di refrigerazione del combustibile.



Fig. 4.18. Sistema di alimentazione del combustibile e controllo viscosità.

Come è noto i componenti principali che costituisco un chiller sono: condensatore, compressore, pompa, evaporatore, valvola di bypass, valvola di espansione, secondo uno schema del tipo di quello riportato in Fig.4.19.



Fig.4.19. Schematizzazione del chiller.

Come si nota dalla schematizzazione, al condensatore è necessario un fluido termovettore che vada a raffreddare il refrigerante per completare il ciclo frigorifero. Come fluido freddo al condensatore si può pensare di utilizzare o acqua di mare o acqua dolce del circuito di bassa temperatura presente a bordo della nave. Si è subito escluso l'utilizzo di acqua di mare, anche se a più bassa temperatura, per scongiurare problemi di incrostazione, intasamento e corrosione.

A tal proposito, tra le diverse società contattate, la NOVENCO MISTRAL ha cortesemente fornito il suo supporto tecnico nell'analisi di due casi studio che hanno le seguenti *"Fuel specifications":* 

Fuel specifications 1:

1. Type of fuel DMZ (MGO/DMA - according to ISO 8217-2010)

- 2. Fuel flow 1,57 m<sup>3</sup>/h
- 3. Fuel temperature at oil cooler inlet (TIN)= 55°C
- 4. Required fuel temperature at oil cooler outlet (TOUT)= 18°C

Fuel specifications 2:

- 1. Type of fuel DMZ (MGO/DMA according to ISO 8217-2010)
- 2. Fuel flow 1,57 m<sup>3</sup>/h
- 3. Fuel temperatur at oil cooler inlet (TIN)=  $55^{\circ}$ C
- 4. Required fuel temperature at oil cooler outlet (TOUT)= 35°C

A tal proposito inoltre si possono fare delle considerazioni: in entrambi i casi, come tipologia di combustibile si è fatto riferimento al DMZ (come già detto ha una viscosità cinematica a 40°C tra 3-6 cSt): in questo modo si è ristretto il campo di variazione della viscosità.

Con il primo caso studio e con un DMZ che presenta 3 cSt a 40°C con temperatura di uscita ( $T_{out}$ ) di 18°C, si garantisce una viscosità per tale combustibile di 5 cSt, valore ben al di sopra dei 3 cSt desiderati, che ci permette così di garantire la giusta viscosità anche alle pompe di alimentazione, evitando di sostituirle per usura velocizzata ed evitando il problema della tenuta di pressione.

Con il secondo caso studio con  $T_{out}$  35°C e con un DMZ di 3cSt a 40°C, si avrà un valore leggermente al di sopra dei 3cSt in modo tale da garantire la giusta viscosità all'aspirazione del motore.

Nella richiesta dei casi studio proposti, si è fatta attenzione nel considerare una temperatura dell'acqua refrigerante al condensatore di 36°C, in modo tale da utilizzare l'acqua del circuito di bordo.

La T<sub>ing</sub> del combustibile è quella consigliata dalla Kupke + Wolf.

#### 4.13 Possibile soluzione con uno scambiatore

L'alternativa all'impiego del chiller potrebbe essere rappresentata da uno scambiatore a piastre, utilizzando come fluido vettore acqua di mare o acqua dolce del circuito di bassa temperatura presente sulla nave. Anche se tale soluzione è meno efficiente, essa risulta, come si vedrà in seguito, la più economica e la meno ingombrante.

La scelta dello scambiatore dipende da un grande numero di fattori: i più importanti sono sicuramente la natura fisica dei fluidi, le temperature e le pressioni in gioco, le portate, le perdite di carico, la tendenza allo sporcamento, i materiali utilizzati in relazione al tipo di servizio, la possibilità o meno di effettuare manutenzioni agevoli ed il costo. La valutazione conclusiva per la scelta si fa, ovviamente, anche comparando i costi globali dei vari tipi di scambiatori che sono in grado di risolvere un determinato problema tecnico. Anche tra scambiatori dello stesso tipo si pongono problemi di scelta: ovviamente, i fattori da prendere in considerazione sono gli stessi già menzionati e le differenze, tra un costruttore ed un altro, non è detto che siano poche.

In qualche caso, al contrario, la comparazione evidenzia solo disparità di prezzo. Gli scambiatori a piastre, pur avendo tutti più o meno le stesse caratteristiche costruttive e di assemblaggio, si possono suddividere fondamentalmente in due tipologie.

Una si contraddistingue dall'avere le piastre di scambio corrugate in varie geometrie ottenute per imbutitura alla pressa ed aventi le guarnizioni in gomma incollate o agganciate alle piastre stesse.



Fig.4.20. Piastra corrugata

L'altra presenta invece piastre lisce (piane), guarnizioni in gomma fissate meccanicamente facilmente sostituibili e turbolatori, realizzati in rete metallica, adagiati sulle piastre ed inseriti in apposite sedi nelle guarnizioni medesime.



Fig. 4.21. Piastra liscia.

Un'altra tipologia di piastra, cosiddetta "bugnata", la cui geometria ne consiglia l'utilizzo specialmente nei casi in cui si ha a che fare con fluidi particolarmente sporchi, densi e/o molto viscosi.

I settori di applicazione degli scambiatori di calore a piastre sono ovviamente moltissimi. Soprattutto essi sono molto apprezzati per la compattezza, l'alta efficienza, l'estensibilità, la facilità di manutenzione, la possibilità di complesse circuitazioni e, non ultimo, anche per i costi sempre più competitivi.

Gli scambiatori di calore a piastre sono costituiti principalmente dai seguenti componenti: il telaio e le piastre.

Il telaio è formato da due piastroni (uno fisso e uno mobile) che, a mezzo di tiranti, bloccano in un unico pacco le piastre di scambio. Il corretto serraggio dei tiranti, consente, tramite lo schiacciamento delle guarnizioni in gomma, la perfetta tenuta dello scambiatore evitando così che il combustibile venga a contatto con l'acqua.



Fig. 4.22. Particolare di assemblaggio di scambiatori a piastre.

I bocchelli di connessione allo scambiatore, che possono essere realizzati in vario modo (filettati maschio, filettati femmina, predisposti per flange, a saldare ecc.), sono in genere, collocati sul piastrone fisso per agevolare le operazioni di manutenzione.

Le piastre di scambio, sono certamente i componenti fondamentali dello scambiatore. Esse, come abbiamo già accennato, possono essere realizzate con varie geometrie e con diverse soluzioni costruttive.

Le disposizioni di flusso, sono normalmente simmetriche con canali in parallelo, ma senza difficoltà, possono disporsi flussi con canali in serie e misti (serie-parallelo). La scelta di una disposizione o dell'altra dipende dal programma termico e dalla "lunghezza termica" (caratteristiche geometriche) delle piastre.

Gli scambiatori con piastre lisce e bugnate hanno attacchi incrociati, mentre quelli con piastre corrugate hanno attacchi paralleli non incrociati.



Fig. 4.23. Esempi di flusso scambiatore a piastra liscia con turbolatore.



Fig. 4.24. Esempi di flusso scambiatore a piastra corrugate.

Le piastre di scambio, possono essere costruite, se corrugate (realizzate quindi per imbutitura), con qualsiasi materiale stampabile con notevoli limitazioni riguardanti i materiali molto duttili e malleabili (per es. il rame) poiché esse rischiano, una volta assemblate nello scambiatore e serrate(quindi venendo a contatto), di perdere la forma ottenuta dallo stampaggio modificando in modo irreparabile le intercapedini ed i canali di passaggio con ovvie conseguenze.

La piastra liscia, permette anche l'utilizzo di questi materiali. In ogni caso i materiali utilizzati comunemente per le piastre sono: acciaio inox AISI 304, AISI 316, titanio, monel, incoloy, hastelloy, rame (solo piastra liscia) ecc.

La scelta del materiale, dipende principalmente da compatibilità ed inattaccabilità chimica al contatto con i vari fluidi e, quindi in ultima analisi, dalla più o meno elevata resistenza alla corrosione. Valutazioni finali di costo, in relazione alla tipologia dell'impianto, suggeriranno la scelta definitiva.

I materiali con cui vengono realizzate le guarnizioni, sono in genere gomme speciali nitriliche, butiliche, etilen-propileniche (EPDM, EPM), siliconiche, fluorurate (FKM,Viton), ecc.

Fatte salve le compatibilità chimiche, le temperature massime di impiego di tali gomme risultano le seguenti:

Nitrile 120 °C

Butile 110 °C

EPDM 155 °C

EPM 165 °C

Silicone 210 °C

FKM (Viton) 210 °C

237

Questi valori sono raggiungibili a pressioni di esercizio non superiori alle 25 Ate con scambiatori a piastre lisce, mentre con scambiatori a piastre corrugate (con ancoraggio diverso dal precedente) questi limiti si abbassano (Fig.4.25).



Fig. 4.25. Campo di applicazione degli scambiatori a piastre.

Il diagramma posto alla Fig. 4.26 mostra quali sono, a seconda del tipo di guarnizione, i campi di temperatura-pressione in cui è possibile impiegare con sicurezza gli scambiatori a piastre. Come si può vedere, gli scambiatori a piastre lisce con turbolatore hanno dei campi di applicazione pressione-temperatura più elevati rispetto agli scambiatori a piastre corrugate.



Fig. 4.26. Campo di applicazione degli scambiatori a piastre con determinate guarnizioni.

Per quanto riguarda l'ispezionabilità, la pulitura e la riparazione, lo scambiatore a piastre è senz'altro imbattibile poiché, essendo smontabile completamente con estrema facilità, consente pulizie, ispezioni e riparazioni sul posto. Queste operazioni sono generalmente difficoltose o addirittura impossibili con altri tipi di scambiatori. In particolare, come già ricordato, gli scambiatori consentono la rapida sostituzione delle guarnizioni non incollate ma solamente contenute nella sede apposita oppure fermate per punti. L'estensibilità, infine, è la peculiarità primaria dei soli scambiatori a piastre.

### 4.13.1. Criterio per la scelta dello scambiatore

Compatibilmente con il campo di temperature e pressioni, gli scambiatori a piastre possono essere impiegati con grandi vantaggi nella maggior parte dei casi seguenti.

A) scambio liquido/liquido in tutti i campi di viscosità. Essi, dati gli elevati coefficienti di scambio e l'ottima distribuzione del flusso, hanno sempre una minor superficie a parità di condizioni. Questo

per il fatto, già più volte accennato, della possibilità di ottimizzare la geometria delle piastre in funzione delle viscosità dei fluidi e delle portate. Per le altissime viscosità è necessario prendere in considerazione l'impiego (consigliato) delle piastre bugnate.

B) Condensazione vapori. L'utilizzo degli scambiatori a piastre danno ottimi risultati in quanto, essi permettono l'ottimizzazione dei parametri essenziali.

Una limitazione all'impiego degli scambiatori a piastre è data dalle grandi portate con basse pressioni che richiederebbero bocchelli di grandissimo diametro. L'artifizio del doppio ingresso può essere una via d'uscita praticabile permettendo di suddividere la portata totale in due, con la creazione di un bocchello aggiuntivo sul piastrone mobile. Questo però non sempre è accettabile.

C) Gas ed aria compressi. Gli scambiatori possono essere utilizzati con successo date le ottime tenute e la flessibilità consueta.

D) Fluidi sporchi senza contenuto di fibre. In questo caso, sono utilizzabili solo gli scambiatori a piastre bugnate o corrugate. L'altra soluzione è data dall'impiego degli scambiatori a spirale.

E) Fluidi ad alte pressioni e temperature. Gli unici apparecchi impiegati sono gli scambiatori a fascio tubiero progettati e costruiti appositamente.

F) Fluidi altamente corrosivi. Sono previste soluzioni speciali con scambiatori realizzati principalmente in grafite.

Riassumendo, l'utilizzo degli scambiatori di calore a piastre, può essere previsto in tutta una vasta gamma di problematiche d'impianto consentendo sempre, rispetto ad altre soluzioni, enormi vantaggi di ordine tecnico ed economico. Tutto ciò, ovviamente, entro i ben noti elevati limiti di temperatura e pressione.

La versatilità degli scambiatori, nelle varie soluzioni costruttive, impone quindi di esaminare sempre, come prima scelta, l'opportunità del loro impiego. Le pressioni e le temperature, le più alte in assoluto relativamente a scambiatori a piastre, possono essere raggiunte solo grazie alle

guarnizioni presentanti disegno particolare ed al loro sistema di bloccaggio con notevole incremento del campo di applicazione tradizionale di questi scambiatori.

### 4.14 Possibili soluzioni

A causa degli elevati costi ed ingombri, una possibile soluzione potrebbe essere non l'applicazione di un chiller, bensì l'inserimento sul condotto di alimentazione del combustibile al motore di uno scambiatore ad acqua di mare o acqua dolce.

I costi di applicazione di un chiller per tale esigenza si aggirano intorno ai 50 mila euro: in particolare il costo di un chiller, compreso di accessori (oil cooler, accumulator tank, thermometer, manometer, flexible connection) è di 30mila euro a cui vanno sommati ulteriori costi (scambiatori, installazione, licenza programma, spedizione ecc.)

Inoltre, per tale soluzione è necessario fare anche un'attenta analisi della Potenza Elettrica assorbita per valutarne la compatibilità con tutte le altre utenze a bordo.

Nel caso invece dell'applicazione di uno scambiatore, i costi sono molto più bassi.

Nel caso di utilizzo di acqua dolce, la portata d'acqua necessaria è garantita dal ∆p presente tra gli anelli del circuito a bassa temperatura: basterà spillare lungo il ramo principale di mandata la portata d'acqua necessaria per poi reinserirla sul ramo principale di ritorno.

Dallo studio delle portate d'acqua assorbite dalle diverse utenze servite dal circuito di acqua dolce a bassa temperatura, si è verificato la disponibilità anche per lo scambiatore in oggetto in quanto la portata di acqua che servirebbe a raffreddare il combustibile è risultata minoritaria rispetto alle portate in gioco tale circuito infatti è sempre sovradimensionato, già nella fase progettuale.

Nel caso invece si utilizzasse, come fluido refrigerante, acqua di mare si presenterebbero problemi di incrostazione, intasamento e corrosione.

Il problema della corrosione viene mitigato utilizzando scambiatori a piastre in titanio; per incrostazione ed intasamento un'attenta e frequente pulizia dello scambiatore saranno necessari: in tal caso uno scambiatore a piastre presenta il vantaggio di elementi estraibili e ispezionabili.

La portata, nel caso utilizzassimo acqua di mare, è garantita da una pompa che si configura costo aggiuntivo, rispetto al caso in cui utilizzassimo quella del circuito di bordo.

Tali problemi ovviamente non sono presenti quando si utilizza acqua dolce.

La temperatura disponibile nel circuito di bassa temperatura, è di 36°C mentre l'acqua di mare, nel peggiore dei casi è al massimo di 32°C.

Tutto ciò, porta alla considerazione che, utilizzare acqua dolce, è preferibile tecnicamente ma bisogna accontentarsi di una temperatura più elevata.

Tale valore di temperatura, garantisce uno scambio termico opportuno per avere una viscosità del combustibile (DMZ) di 3 cSt.

Anche in questo caso, come con il chiller, si può controllare la viscosità con un viscosimetro il quale, a sua volta, regola attraverso una valvola a 3 vie la portata del fluido refrigerante.

#### 4.15 Caso studio MV Alessia

Utilizzando la soluzione dell' applicazione di uno scambiatore con acqua dolce, è stato

dimensionato lo scambiatore a piastre a flussi paralleli su di una motonave della compagnia Gorgonia di Navigazione.

La motonave presa in considerazione è la Bulk Carrier Alessia, sulla quale è installato un motore diesel lento due tempi DOOSAN-S50MCC-09-23 con una potenza di 7900KW a 127giri/minuto e con un consumo specifico al 100% della potenza di 177,61 g/KWh

Le formule di base utilizzate per il dimensionamento dello scambiatore di calore a piastre sono le seguenti:

$$\dot{Q} = KS\Delta T_{ml} \tag{40}$$

$$\dot{Q} = \dot{m} c \,\Delta T \tag{41}$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{T_i - t_o - (T_o - T_i)}{\ln \frac{T_i - t_o}{T_i - t_o}}$$
(42)

Dove:

- $\dot{Q}$  = Potenza termica scambiata[W];
- $\Delta T_{ml}$  = Salto termico medio logaritmico per uno scambiatore a piastre[°C];
- $\Delta t =$ Salto termico di un circuito[°C];
- $K = \text{Coefficiente globale di scambio}[W/m^{2\circ}C];$
- *S* = Superficie di scambio[m<sup>2</sup>];;
- *c* = Calore specifico [J/Kg°C];
- $\dot{m}$  = Portata massica [Kg/h];
- *T<sub>i</sub>*, *T<sub>o</sub>* = Temperatura ingresso e uscita primario[°C];
- $t_{ib}t_o$  = Temperatura ingresso. e uscita secondario[°C];

Le potenze termiche (40) e (41) devono ovviamente essere uguali, esprimendo la (40) le calorie trasferite attraverso la superficie di scambio nell'unità di tempo e la (41) le calorie cedute o assorbite da uno dei fluidi, sempre nell'unità di tempo.

Da: 
$$KS \Delta T_{ml} = c \,\dot{m} \Delta T$$
 (43)

deriva :

$$KSc\,\dot{m} = \Delta t\,\Delta T_{ml} \tag{44}$$

Il primo membro della (42) è la lunghezza termica dello scambiatore o della piastra (a seconda se S e G sono la superficie e la portata totale oppure la superficie e la portata di un canale), il secondo la lunghezza termica di processo. In pratica, il primo termine sarà sempre maggiore del secondo poiché un certo grado di sovradimensionamento sarà di norma richiesto. Per calcolare la superficie di scambio con la (40) o con la (42) bisogna ovviamente, conoscere K che è dato da:

$$K = 11\alpha_1 + \alpha_2 + s\lambda + f \tag{45}$$

Dove:

- $\alpha_1$  = Coefficiente liminare di parete 1;
- $\alpha_2$  = Coefficiente liminare di parete 2;
- *s* = Spessore della parete;
- $\lambda$  = Conducibilità della parete;
- f =Coefficiente totale di sporcamento;

Per determinare K, per mezzo della (43), bisogna ancora conoscere  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  essendo gli altri termini

noti. I coefficienti  $\alpha_1 e \alpha_2$  si ricavano normalmente da formule del tipo:

$$\alpha = Nu \lambda f D_e$$

Dove:

- Nu = Numero di Nusselt;
- $\lambda_f =$  Conducibilità del fluido;
- $D_e$  = Diametro equivalente;

Il numero adimensionale di Nusselt, a sua volta, si calcola con la seguente espressione:

$$Nu = A \times Re \times a \times Pr \times b \times Vi \tag{47}$$

Dove :

- *A*,*a*,*b*,*c* = Costanti sperimentali;
- *Re* = Numero di Reynolds;
- Pr = Numero di Prandtl;
- *Vi* = Rapporto tra viscosità di massa e viscosità del film;

Conoscendo le costanti sperimentali A,a,b,c si può calcolare il numero di Nusselt e con esso  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e infine *K*. Purtroppo, tutti questi calcoli, pur se fondamentalmente semplici non sono immediati e normalmente, trattandosi di calcoli iterativi, vengono eseguiti con l'ausilio del computer.

Le costanti sperimentali *A*,*a*,*b*,*c* degli scambiatori, con le varie geometrie dei turbolatori e delle piastre, risultano avere i seguenti valori:

 $A = 0.15 \div 0.45;$ 

 $a = 0.63 \div 0.90;$ 

(46)

$$b = 0.30 \div 0.45;$$

 $c = 0.06 \div 0.21;$ 

Dai certificati di qualità della Doosan Engine è possibile il minore consumo specifico è otteni ile quando il motore è al 75% della sua potenza. Dai calcoli si può evincere che comunque le portate in gioco sono maggiori quando il motore è al 100% della potenza.

Infatti, conoscendo potenza e consumo specifico, si può calcolare la portata massica di combustibile:

$$\dot{m} = P \times c_s = 7900 \, kW \times 177,61 \, \frac{g}{h} = 1403,12 \, \frac{kg}{h} = 0.93 \, \frac{kg}{s} \tag{48}$$

Essendo la densità del MGO  $\rho$ = 890 kg/m<sup>3</sup>, si avrà una portata volumetrica del combustibile di:

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = \frac{1403,12}{890} \frac{m^3}{h} = 1,58 \frac{m^3}{h} \approx 1,6 \frac{m^3}{h}$$
(49)

Scegliendo come circuito primario lato combustibile:

- $T_i$  (Temperatura ingresso primario) = 55°C;
- $T_o$  (Temperatura uscita primario) = 40°C;

• 
$$c_p = 1,72 \text{KJ/kg}^{\circ}\text{C};$$

si avrà:

$$\dot{Q} = m c_p \Delta T = 0.39 \frac{kg}{s} \times 1.72 \frac{kJ}{kg \circ C} \times 15 \circ C = 10 \, kW \tag{50}$$

Per cui si può ora calcolare il  $\Delta T_{ml}$  attraverso la relazione (42), fissando arbitrariamente t<sub>o</sub>(temperatura di uscita dell'acqua dal secondario):

### • $t_i$ (Temperatura ingresso secondario)= 36°C;

### $\downarrow$ $t_o$ (Temperatura uscita secondario)= 42°C;

$$\Delta T_{ml} = \frac{T_i - t_o - (T_o - T_i)}{\ln \frac{T_i - t_o}{T_i - t_o}} = 7,64$$
(51)

Il valore del coefficiente di scambio (K) è stato fornito da alcune case costruttrici per piastre corrugate in TITANIUM da 0,5 mm:

$$K=3.843 \text{ W/(m^{2}\circ\text{C})}$$
 (52)

È buona norma ridurre in coefficiente K del 40% per tener conto dello sporcamento delle superficie, in modo tale da avere un sovradimensionamento dello scambiatore.

$$K(\text{ridotto del } 40\%) = 2.788 \text{ W}/(\text{m}^{2}^{\circ}\text{C})$$
 (53)

Vista la relazione:

.

$$Q = KS \Delta T_{ml} \tag{54}$$

Si passa a calcolare S(superficie di scambio termico):

$$S = \dot{Q} K \Delta T_{ml} = 102,78 \times 7,64 = 0,49 \, m^2 \tag{55}$$

Ipotizzando di adottare uno scambiatore da 9 piastre, si ottiene una superficie di scambio termico per piastra di 0,055  $m^2$ .

A questo punto si calcola la portata di acqua necessaria per refrigerare il combustibile:

$$Q = \dot{m}_{H2O} c_{p,H2O} \Delta T_{H2O} = 10 \, kW \tag{54}$$

$$m_{H2O}^{\cdot} = \dot{Q} c_{p, H2O} \Delta T_{H2O} = 25,5 \frac{l}{min} = 1,6 \frac{m^3}{h}$$
(55)

Valutati tali valori di interesse, successivamente, ci si è rivolti a case costruttrici di scambiatori per avere dati tecnici ed economici al riguardo.

Come precedentemente detto, il fluido vettore sarà spillato dal circuito di bassa temperatura presente a bordo della nave in quanto, da una attenta analisi energetica, si è potuto constatare che non si creano problemi al circuito.

Dal "piping diagram in E/R" della Bulk Carrier Alessia, si evince che le portate in gioco nel circuito di bassa temperatura sono di 500m<sup>3</sup>/h, mentre la portata da spillare utile per la refrigerazione è di 1,6m<sup>3</sup>/h cioè un valore 320 più piccolo.

Le perdite di carico, per un siffatto scambiatore a piastre sono di circa "0,6bar" si può arrivare ad un valore di 0,8bar considerando anche le perdite di carico del circuito di collegamento fra scambiatore-condotto principale del circuito bassa temperatura. Come già detto la portata di fluido refrigerante avverrà grazie al  $\Delta p$  del circuito che nel caso in esame è di 3 bar.

Per tale soluzione è necessario adottare come accennato in precedenza, pompe a vite in sostituzioni di quelle ad ingranaggio già in uso.

Il costo di tale pompa è di 1.500 euro per un ammontare complessivo dell'intervento di sostituzione pari a 5.000 euro (n°2 pompe più costi accessori). Il costo complessivo relativo all'installazione dello scambiatore, ricavato da una richiesta d'offerta a più fornitori è di 3.000 euro. Visto i costi non eccessivi dell'installazione dello scambiatore si può pensare a due unità di scambio, in parallelo in modo da assicurare il raffreddamento del combustibile anche durante l'intervento di manutenzione su uno dei due.

Analizzando in "dettaglio" il layout degli impianti del relativo piping è stato individuato come punto di installazione ottimale la zona del secondo copertino, compresa tra le pompe di alimentazione e il motore.
## A.4.1. Appendice 1

Si parta dalle reazioni di ossidazione delle singole specie chimiche contenute nel combustibile; si supponga che tali reazioni avvenga in maniera completa e non comportino la formazione di incombusti.

$$C + O_2 \to CO_2 \tag{A1}$$

$$2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2 O \tag{A2}$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$
 (A3)

A partire dalle reazioni (A1), (A2) ed (A3) è possibile calcolare i kg di  $O_2$  necessari rispettivamente per la combustione stechiometrica di 1 kg di C,S, e H<sub>2</sub>.

$$kgO_2 / kg C = 32/12 = 2,66$$
 (A4)

$$kg O_2 / kg S = 32 / 32$$
 (A5)

$$kg O_2 / kg H_2 = 32/4 = 8 \tag{A6}$$

In questo modo, conoscendo dalla Tab. 4.2. le varie percentuali massiche degli elementi che vanno a costituire il combustibile, calcoliamo la quantità totale di  $O_2$  necessaria per la combustione completa del combustibile stesso.

$$kg O_2 / kg _{FUEL} = (kg O_2 / kg C) \times x_C + kg O_2 / kg S \times x_S + kg O_2 / kg H_2 \times x_{H2} =$$

$$(2.66 \times 0.85) + (8 \times 0.12) + (1 \times 0.03) = 3.257$$
(A7)

Dalla conoscenza della quantità in kg di  $O_2$  necessaria per la combustione di un kg di combustibile, è possibile risalire ai kg di aria necessari alla combustione dell'unità di massa del

combustibile stesso; infatti in un kg di aria la percentuale in massa di O2 è di circa il 23% :

$$kg O_2 / kg_{AIR} = 0,232 \longrightarrow kg_{AIR} / kg O_2 = 4,31$$
(A8)

Dalla (A8)segue che :

$$kg_{AIR} / kg_{FUEL} = 3,257 \times 4,31 = 14,034 = \alpha_{ST}$$
 (A9)

Si passa ora al calcolo del coefficiente stechiometrico reale  $\alpha_R$ , ovvero:

$$\alpha_{R} = kg_{AIR,R} / kg_{FUEL} \tag{A10}$$

Pertanto, noto l'eccesso d'aria in camera di combustione ed una volta calcolato il rapporto stechiometrico aria – combustibile  $a_{ST}$  è possibile calcolare facilmente aR; in particolare, si ha che:

$$e = (\alpha_R - \alpha_{ST}) / \alpha_{ST} = (\alpha_R / \alpha_{ST}) - 1$$
(A11)

da cui si ricava che :

$$\alpha_{R} = (e+1) \times \alpha_{ST} = (1+2,1) \times 14,034 = 43,50$$
(A12)

Il calcolo della portata di fumi allo scarico della camera di combustione parte dalla conoscenza della portata massica di combustibile, la quale è immediatamente calcolabile conoscendo la potenza del motore *P*, il rendimento globale  $\eta_g$  e il potere calorifico del combustibile *PCI*.

$$\dot{m}_{FUEL} = P \times \eta_g \times PCI = 0.44 \frac{kg}{s}$$
(A13)

Tramite la (A13) è possibile calcolare la portata massica di aria stechiometrica e reale:

$$\dot{m}_{air,ST} = m_{FUEL} \times \alpha_{ST} = 6.14 \frac{kg}{s}$$
(A14)

$$\dot{m}_{R} = (1+e) \times \dot{m}_{AIR, ST} = 19,03 \frac{kg}{s}$$
 (A15)

Pertanto, per il principio di conservazione di massa, si avrà allo scarico una portata di gas pari a :

$$\dot{m}_{g} = \dot{m}_{FUEL} + \dot{m}_{AIR,R} = 19,47 \frac{kg}{s}$$
 (A16)

E' possibile passare dunque al calcolo della composizione dei gas esausti, ovvere le frazioni massiche delle specie chimiche componenti. Riprendendo le reazioni (A1), (A2) ed (A3), è possibile calcolare, per ogni singola reazione, la quantità delle singole specie in output rispetto all'unità di massa dell'elemento che si ossida; più precisamente, se si prende come esempio la reazione (A1) (ossidazione del carbonio), per output si intendono i prodotti della reazione, ovvero CO<sub>2</sub> nel caso della (A1), più ossigeno ed azoto. La presenza dell'ossigeno è ovviamente spiegata dal fatto che trattandosi di un processo di combustione con eccesso d'aria, una certa quantità di ossigeno non prende parte al processo di combustione, trovandosi così come specie chimiche in output alla reazione pur non essendo definibile come prodotto della reazione. Per quanto riguarda l'azoto, esso è una specie inerte che non partecipa al processo di combustione e quindi è sempre presente come output della reazione, sia nel caso di combustione stechiometrica sia nel caso di combustione in condizioni di miscela ricca o povera (rispettivamente difetto o eccesso d'aria). In riferimento alla (A1) si ha che:

$$kg CO_2/kgC = 44/12 = 3,67 \tag{A17}$$

$$kg O_2 / kg C = e \times 32 / 12 = 5.6 \tag{A18}$$

$$kg N_2/kg C = (1+e) \times kg N_2/kg C = 3,1 \times 3,35 \times 32/12 = 27.69$$
(A19)

Procedimento analogo vale per le reazioni (A2) ed (A3)

$$kg SO_2 / kg S = 64 / 32 = 2 \tag{A20}$$

$$kg O_2/kg S = e \times 32/32 = 2.1 \tag{A21}$$

$$kg N_2 / kg S = (1+e) \times kg N_2 / kg S = 3.1 \times 3.35 \times 32/32 = 10.385$$
 (A22)

$$kg H_2 O/kg H_2 = 36/4 = 9 \tag{A23}$$

$$kg O_2/kg H_2 = e \times 32/4 = 16.8 \tag{A24}$$

$$kg N_2/kg H_2 = (1+e) \times kg N_2/kg H_2 = 3.1 \times 3.35 \times 32/4 = 83.08$$
(A25)

Dalle (A17,...25) è possibile passare al calcolo delle singole specie allo scarico per unità di massa di combustibile:

$$kg CO_2 / kg_{FUEL} = (kg CO_2 / kg C) \times (kg C / kg_{FUEL}) = 3.12$$
 (A26)

$$kg O_{2}/kg _{FUEL} = (kg O_{2}/kg C \times kg C/kg _{FUEL}) + (kg O_{2}/kg S \times kg S/kg _{FUEL}) + (kg O_{2}/kg H_{2} \times kg H_{2}/kg _{FUEL}) = 6.839$$
(A27)

$$kg N_{2}/kg_{FUEL} = (kg N_{2}/kg C \times kg C/kg_{FUEL}) + (kg N_{2}/kg S \times kg S/kg_{FUEL}) + (kg N_{2}/kg H_{2} \times kg H_{2}/kg_{FUEL}) = 33,708$$
(A28)

 $kg SO_2/kg_{FUEL} = (kg SO_2/kg S) \times (kg S/kg_{FUEL}) = 0,06$ (A29)

$$kg H_2 O/kg_{FUEL} = (kg H_2 O/kg H_2) \times (kg H_2 / kg_{FUEL}) = 1,08$$
 (A30)

Si procede ora al calcolo della frazione massica dell' SO<sub>2</sub> e delle altre specie chimiche nei fumi:

$$kg SO_2/kg_g = kg SO_2/kg_{FUEL} \times 1/(1+\alpha_R) = 0,001336 = X_{SO2}$$
(A31)

$$X_{CO2} = 3,123/(12+6,839+0,06+33,708+1,08) = 0,0696$$
(A32)

$$X_{02} = 6,3893/(12+6,839+0,06+33,708+1,08) = 0,1526$$
(A33)

$$X_{N2} = 33,7083/(12+6,839+0,06+33,708+1,08) = 0,7523$$
(A34)

$$X_{H20} = 1,083/(12+6,839+0,06+33,708+1,08) = 0,0241$$
(A35)

Conoscendo le densità delle specie in gioco, è possibile risalire alle concentrazioni volumetriche:

$$[CO_2] = 4.6 \%$$
  
 $[N_2] = 77.5\%$   
 $[SO_2] = 0.061 \%$   
 $[H_2O] = 3.9 \%$ 

 $[O_2] = 4,7871.589+26.599+4.787+0.021+1.34 = 0.139 = 13.9\%$