



**ECO  
CHIMICA  
ROMANA**

**LABORATORIO DI  
PROVA ACCREDITATO**




**N° 0286**

**DETERMINAZIONE DI UN ALGORITMO DI  
CALCOLO DELLA PORTATA, DELL'UMIDITÀ  
E DELLA CO<sub>2</sub> PRESENTE NEGLI  
EFFLUENTI GASSOSI PROVENIENTI DA UN  
IMPIANTO TURBOGAS**

effettuato per


**ENIPOWER S.p.A.**

**10 Gennaio 2005**


	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 2 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

## INDICE

1. PREMESSA	4
2. TURBINE ALIMENTATE A GAS NATURALE	5
2.1. Informazioni generali	5
2.1.1. Caratteristiche combustibile	5
2.1.2. Riferimenti	6
2.1.2.1. Condizioni "normali"	6
2.1.2.2. Costante dei gas	6
2.1.2.3. Caratteristiche dell'aria	6
2.1.2.4. Combustione stechiometrica	8
2.1.2.5. Calcolo del peso molecolare medio del GN	8
2.2. Determinazione della portata su base secca	9
2.2.1. Contributo dovuto alla combustione	9
2.2.2. Contributo dovuto all'eccesso d'aria	10
2.2.3. Portata totale su base secca	11
2.3. Determinazione dell'umidità	11
2.3.1. Contributo dovuto alla combustione	11
2.3.2. Contributo dovuto all'umidità nell'aria comburente	12
2.3.3. Umidità dei fumi	13
2.4. Determinazione della portata su base umida	13
2.5. Determinazione della CO <sub>2</sub>	13
2.6. Valori espressi con riferimento all'effettivo tenore di ossigeno in emissione	14
2.6.1. Portata	15
2.6.2. Concentrazioni di CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O	15
2.7. Determinazione della portata sulla base del DPR 416	16
2.7.1. Formula completa	16
3. TURBINE ALIMENTATE A SYNGAS	19
3.1. Informazioni generali	19
3.1.1. Caratteristiche combustibile	19
3.1.2. Riferimenti	21
3.1.2.1. Combustione stechiometrica	21
3.2. Determinazione della concentrazione di CO <sub>2</sub> in emissione	21

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b> Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 3 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

3.2.1. CO <sub>2</sub> presente nel GN	22
3.2.2. CO <sub>2</sub> presente nel SG	22
3.2.3. CO <sub>2</sub> derivante dalla combustione di GN	23
3.2.4. CO <sub>2</sub> derivante dalla combustione di SG	23
3.2.5. CO <sub>2</sub> presente nell'aria comburente	24
3.2.5.1. CO <sub>2</sub> presente nell'aria comburente - GN	24
3.2.5.2. CO <sub>2</sub> presente nell'aria comburente - SG	25
3.2.6. Concentrazione di CO <sub>2</sub> in emissione	25
3.3. Determinazione dell'umidità in emissione	26
3.3.1. Considerazioni sulla misura di ossigeno in emissione	27
3.4. Elaborazione del parametro portata	28

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 4 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

## 1. PREMESSA

Nell'ambito di un contratto di fornitura di sistemi di monitoraggio delle emissioni gassose in atmosfera (di seguito SME), la società ABB SACE S.p.A. (di seguito ABB) si è impegnata a fornire alla committente ENIPOWER S.p.A. (di seguito ENIPOWER), oltre che la strumentazione, anche le verifiche da effettuarsi sulla stessa, ai sensi del D.M. 21/12/1995.

Eco Chimica Romana S.r.l. (di seguito ECR) è incaricata da ABB all'effettuazione di tali verifiche.

Le centrali oggetto del presente documento sono Brindisi, Ferrera Erbognone (PV), Mantova e Ravenna.

Oltre alle verifiche ai sensi del D.M. 21/12/1995, è stata richiesta da ENIPOWER, una serie di attività aggiuntive.

Per i turbogas alimentati a gas naturale (di seguito GN) secondo quanto richiesto da ENIPOWER, le misure di portata, umidità e CO<sub>2</sub> nei fumi, devono essere determinate per via teorica mediante procedure di calcolo.

Per i turbogas alimentati a syngas (di seguito SG) nel quale la portata gassosa delle emissioni è misurata, deve essere determinata per via teorica la concentrazione di CO<sub>2</sub> in emissione, per diversi assetti dell'alimentazione, in quanto la turbina è avviata a GN ed in seguito si ha il passaggio graduale a SG (change-over). Inoltre è stato richiesto di fornire i passaggi di calcolo per la determinazione dell'umidità sulla base di una doppia misura di O<sub>2</sub> su base secca e umida e i passaggi di calcolo per la determinazione della portata a partire dal dato velocità.

Nello specifico, ENIPOWER ha richiesto che la stima della portata gassosa in emissione sia effettuata secondo i due metodi di seguito riportati:


- Calcolo stechiometrico basato sulla composizione reale del combustibile;
- D.P.R. 26-10-2001 n° 416 – Formula completa (Allegato – punto 1 - nota).

Relativamente alla stima delle concentrazioni di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, queste saranno effettuate mediante calcolo stechiometrico.

Sia per le portate che per le concentrazioni verranno forniti algoritmi per il calcolo dei valori su base secca e su base umida con e senza riferimento all'ossigeno.

ECR è incaricata della implementazione dei suddetti algoritmi di calcolo e della successiva verifica di validità.

Gli algoritmi sopra citati sono utilizzabili in tutte le centrali sopra citate, previa verifica della applicabilità delle impostazioni di base (parametri ambientali, caratteristiche combustibile, ecc.).

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 5 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

## 2.TURBINE ALIMENTATE A GAS NATURALE

Come già introdotto, per le turbine alimentate a GN è richiesta la determinazione di un algoritmo di calcolo della portata gassosa in emissione e delle concentrazioni di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>.

### 2.1.INFORMAZIONI GENERALI

Ai fini del presente documento saranno utilizzati i dati tecnici messi a disposizione da ENIPOWER e relativi alla centrale di Ferrera Erbognone (PV). L'utilizzo di tali dati è di carattere dimostrativo, di fatto nel caso per gli altri stabilimenti vi fossero delle differenze tecnico-impiantistiche è sufficiente "correggere" opportunamente le informazioni generali di seguito riportate.

In particolare sono pervenuti i seguenti documenti:

- Documento ENIPOWER SPC.N. 01-SA-E-50124 (Rev. 1 del 15/05/2003);
- Documento YAMATAKE No. SS2-HGC100-0100 (Rev.6 del dicembre 2001).

Inoltre, ulteriori informazioni sono state fornite nel corso delle riunioni tecniche avvenute in data 15 aprile 2003 e 15 luglio 2003 presso la sede ENIPOWER di San Donato Milanese.

#### 2.1.1.CARATTERISTICHE COMBUSTIBILE

Il combustibile alimentato agli impianti turbogas 1 e 2 è GN.

I parametri a disposizione sono quelli riportati nella tabella seguente;

**Tabella 1**

Parametro	Unità di misura	Simbolo
Portata di alimentazione GN:	Kg/s	<i>M</i>
Pressione di alimentazione del GN:	barg	<i>P</i>
Temperatura di alimentazione del GN:	°C	<i>T</i>

Per quanto riguarda la composizione questa viene determinata mediante un gascromatografo in linea (Yamatake – HGC303) installato sulla linea di ingresso del GN. Questo rende disponibili i dati di una analisi ogni 5 minuti.

Nello schema seguente si riportano i componenti rilevati (numerati da 1 a 10) con i relativi pesi molecolari, i rispettivi campi di misura impostati per il gascromatografo e con l'indicazione della composizione tipica.

**Tabella 2**

Componente	N° riferimento	Peso molecolare	Campo di misura
		g/mole	% (mol/mol)
Metano (CH <sub>4</sub> ):	1	16,0426	50-100
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ):	2	30,0694	0-10
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ):	3	40,0646	0-3
N-butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ):	4	58,123	0-1
Iso-butano:	5	58,123	0-1
N-pentano (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ):	6	72,1498	0-0,5
Iso-pentano:	7	72,1498	0-0,5
Esano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ):	8	86,1766	0-0,2
Azoto (N <sub>2</sub> ):	9	28,0134	0-15
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> ):	10	44,0098	0-3

## 2.1.2.RIFERIMENTI

Ai fini dei calcoli portati a termine in questo documento, sono stati utilizzati una serie di valori costanti, di seguito definiti.

### 2.1.2.1.Condizioni “normali”

Per le condizioni di normalizzazione si sono considerati i seguenti valori:

$$P_0 = 1 \text{ Atm}$$

$$T_0 = 273,15 \text{ K}$$

### 2.1.2.2.Costante dei gas

Il valore della costante dei gas perfetti R è:


$$R = 0,08205 \frac{l \cdot atm}{mole \cdot K}$$

Dunque, il volume di una mole di gas perfetto alle condizioni di riferimento ( $\bar{V}_0$ ) è pari a:

$$\bar{V}_0 = \frac{R \cdot T_0}{P_0} = 22,412 \frac{l}{mole} \quad (1)$$

### 2.1.2.3.Caratteristiche dell'aria

Nel riportare le caratteristiche dell'aria comburente, è necessario premettere che ai fini del calcolo della combustione sarà utilizzata una composizione di aria secca.

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b> Algoritmo di calcolo della portata	Pagina	7 di 28
			Prot. n°	010a/04/LF
			Data	10/01/2005

Il contributo relativo all'umidità dell'aria verrà utilizzato considerando che l'acqua presente nell'aria comburente "attraversa" la combustione senza reagire in alcun modo, ritrovandosi tutta in emissione.

#### 2.1.2.3.1. Composizione dell'aria

Ai fini dei calcoli qui prodotti, per la composizione dell'aria si è tenuto conto dei soli componenti azoto, ossigeno, anidride carbonica e argon (corrispondenti al 99,997% del totale). Tale concentrazione è considerata costante. In particolare la composizione che si è presa a riferimento è la seguente (Sorgente CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, Editor-in-chief, 1997 Edito); inoltre i valori sono relativi ad una temperatura di 15°C e ad una pressione di 101325 Pa):

**Tabella 3**

Componente	Peso molecolare	Composizione
	g/mole	%(v/v)
Azoto (N <sub>2</sub> ):	28,0134	78,084
Ossigeno (O <sub>2</sub> ):	31,9988	20,9476
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> ):	44,0098	0,0314
Argon (Ar):	39,948	0,934

Sulla base dei dati sopra riportati è possibile determinare i rapporti molari tra i diversi componenti e l'ossigeno (Tabella 4).

**Tabella 4**


Componente	Peso molecolare	Composizione	Rapporto molare	
	g/mole	%(v/v)	Simbolo	Moli/mole di O <sub>2</sub>
Azoto (N <sub>2</sub> ):	28,0134	78,084	a	3,72759
Ossigeno (O <sub>2</sub> ):	31,9988	20,9476	---	1,00000
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> ):	44,0098	0,0314	b	0,00150
Argon (Ar):	39,948	0,934	c	0,04459

#### 2.1.2.3.2. Umidità dell'aria

L'umidità relativa dell'aria è misurata ( $U_r$  [% (v/v)]), insieme alla temperatura ( $T_a$  [°C]) e alla pressione ( $P_a$  [mbar]) mediante una stazione meteorologica di monitoraggio.

Per quanto riguarda la tensione di vapore dell'acqua a saturazione, questa verrà calcolata utilizzando l'equazione di Antoine di seguito riportata, valida per una temperatura dell'aria compresa tra 0 e 60°C:

$$\log(P_s) = 8,10675 - \frac{1750,286}{235,0 + T_a} \quad (2)$$

	ECO CHIMICA ROMANA	<b>ENIPOWER</b> Algoritmo di calcolo della portata	Pagina	8 di 28
			Prot. n°	010a/04/LF
			Data	10/01/2005

Dove:

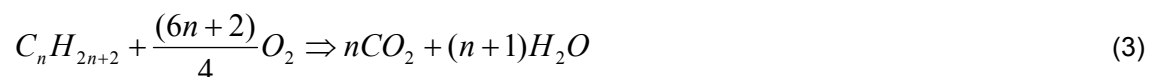
$P_s$  è la tensione di vapore dell'acqua espressa in mmHg, alla temperatura  $T_a$

$T_a$  è la temperatura dell'aria espressa in °C.

**NOTA** – I valori costanti inseriti nell'equazione di Antoine sono stati tratti da "Principi di ingegneria chimica" - M.C. Annesini – Edizioni scientifiche Siderea - 1991.

#### 2.1.2.4. Combustione stechiometrica

Considerando il fatto che i componenti del GN che partecipano alle reazioni di combustione sono tutti alcani ( $C_nH_{2n+2}$ ), per essi è possibile scrivere la formula generale di completa ossidazione:



In base a tale formula è possibile determinare la quantità teorica di ossigeno necessario per la combustione di 1 mole di un singolo componente ( $n_i^{O_2}$ ) e le quantità di acqua ( $n_i^{H_2O}$ ) e anidride carbonica ( $n_i^{CO_2}$ ) prodotte. Tali dati sono riportati nella tabella seguente.


**Tabella 5**

Componente	N° riferimento $i$	Moli di $O_2$ necessarie per la combustione completa di una mole $n_i^{O_2}$	Moli di $CO_2$ prodotte dalla combustione completa di una mole $n_i^{CO_2}$	Moli di $H_2O$ prodotte dalla combustione completa di una mole $n_i^{H_2O}$
Metano ( $CH_4$ ):	1	2	1	2
Etano ( $C_2H_6$ ):	2	3,5	2	3
Propano ( $C_3H_8$ ):	3	5	3	4
N-butano ( $C_4H_{10}$ ):	4	6,5	4	5
Iso-butano:	5	6,5	4	5
N-pentano ( $C_5H_{12}$ ):	6	8	5	6
Iso-pentano:	7	8	5	6
Esano ( $C_6H_{14}$ ):	8	9,5	6	7
Azoto ( $N_2$ ):	9	0	0	0
Anidride carbonica ( $CO_2$ ):	10	0	0	0

#### 2.1.2.5. Calcolo del peso molecolare medio del GN

Il peso molecolare medio del GN ( $\overline{PM}$ ) è determinato come media ponderale dei pesi molecolari dei singoli componenti, essendo i pesi le % molari dei componenti stessi. Dunque, con riferimento alla tabella 2, dette  $C_i$  e  $PM_i$  (con  $i$  che va da 1 a 10) rispettivamente le percentuali molari e i pesi molecolari dei diversi componenti, si ha:



	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 9 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

$$\overline{PM} = \frac{\sum_{i=1}^{10} C_i \cdot PM_i}{\sum_{i=1}^{10} C_i} \quad (4)$$

## 2.2.DETERMINAZIONE DELLA PORTATA SU BASE SECCA

Il calcolo della portata sarà effettuato considerando tre diversi contributi, il primo derivante dalla combustione stechiometrica del GN, il secondo dall'eccesso d'aria realizzato in alimentazione alla sezione di combustione e il terzo, quello derivante dall'umidità dell'aria comburente; infatti per la determinazione dei due contributi suddetti si usa la composizione dell'aria su base secca.

### 2.2.1.CONTRIBUTO DOVUTO ALLA COMBUSTIONE

Prendendo a riferimento 1 Kg di GN, ed essendo noto il peso molecolare medio, il numero di moli di GN corrispondenti è dato dalla relazione:

$$\dot{n}_{GN} = \frac{1000}{PM} \quad (5)$$

Note le percentuali molarie  $C_i$ , è possibile dunque determinare la quantità in moli dei singoli componenti presenti nel Kg di GN. Dunque considerando l'i-esimo componente si ha:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{GN} \cdot \frac{C_i}{100} \quad (6)$$

A questo punto, sulla base dei dati riportati in Tabella 5 si determinano le quantità molarie di ossigeno consumate per componente e per Kg di GN:


$$\dot{n}_i^{O_2} = \dot{n}_i \cdot n_i^{O_2} \quad (7)$$

Analogamente, si determinano le quantità molarie di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O prodotte per componente e per Kg di GN:

$$\dot{n}_i^{CO_2} = \dot{n}_i \cdot n_i^{CO_2} \quad (8)$$

$$\dot{n}_i^{H_2O} = \dot{n}_i \cdot n_i^{H_2O} \quad (9)$$

Dunque si può determinare la quantità totale di ossigeno necessario per la combustione totale di 1 Kg di GN:

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b> Algoritmo di calcolo della portata	Pagina	10 di 28
			Prot. n°	010a/04/LF
			Data	10/01/2005

$$\dot{n}_{O_2}^{tot} = \sum_{i=1}^8 \dot{n}_i^{O_2} \quad (10)$$

Analogamente per CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O:

$$\dot{n}_{CO_2}^{tot} = \sum_{i=1}^8 \dot{n}_i^{CO_2} \quad (11)$$

$$\dot{n}_{H_2O}^{tot} = \sum_{i=1}^8 \dot{n}_i^{H_2O} \quad (12)$$

Bisogna ora fare due considerazioni. La prima riguarda il fatto che N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> presenti nel GN si ritrovano tal quali a valle della combustione. La seconda riguarda invece gli inerti che “accompagnano” l’ossigeno comburente presente nell’aria.

Mentre le quantità molari per Kg di GN dei primi, sono note direttamente dalla (6), i secondi possono essere determinati considerando i rapporti molari definiti in tabella 4. Si ha:

$$\dot{n}_{inerti}^{tot} = \dot{n}_{O_2}^{tot} \cdot (a + b + c) \quad (13)$$

A questo punto si può calcolare la quantità totale di moli gassose uscenti dalla combustione stechiometrica di 1 Kg di GN espressa su base secca.

$$\dot{n}_{tot}^S = \dot{n}_{CO_2}^{tot} + \dot{n}_9 + \dot{n}_{10} + \dot{n}_{inerti}^{tot} \quad (14)$$


A queste corrisponde un volume in Nm<sup>3</sup> e su base secca di:

$$\dot{V}_{Fumi,st}^S = \frac{\dot{n}_{tot} \cdot \bar{V}_0}{1000} \quad (15)$$

**NOTA** – Nel considerare la combustione dei diversi componenti completa, si è implicitamente considerato trascurabile il contributo dovuto al CO che si forma per ossidazione parziale. A tale proposito, ipotizzando una concentrazione in emissione di CO pari al limite (30 mg/Nm<sup>3</sup>), questa corrisponde a una percentuale volumetrica dello 0,0024% (v/v). Considerando che la concentrazione volumetrica di CO<sub>2</sub> in emissione si aggira intorno al 4% (v/v), vi è una differenza di circa 3 ordini di grandezza fra le due. Basta questo a giustificare l’ipotesi assunta. Tale ragionamento può essere esteso agli ossidi di azoto (espressi come NO<sub>2</sub>), per i quali, considerando un limite di 50 mg/Nm<sup>3</sup>, la percentuale volumetrica in emissione risulta pari a 0,0024% (v/v).

### 2.2.2.CONTRIBUTO DOVUTO ALL’ECCESSE D’ARIA

La stima dell’eccesso d’aria necessario è effettuata considerando che l’espressione finale della portata, su base secca, deve essere riferita al 15% (v/v) di O<sub>2</sub>. La conoscenza di tale parametro, permette di calcolare il contributo alla portata totale, dovuto all’eccesso d’aria.

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 11 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

A tale scopo, basta considerare che l'aria in eccesso (anch'essa per definizione su base secca) che entra nella sezione di combustione, non partecipa alla reazione ed esce tal quale. Per cui, detta  $\dot{V}_{Fumi, ecc}^S$  la portata di aria secca relativa all'eccesso e per Kg di GN, si ha:

$$15 = \frac{\dot{V}_{Fumi, ecc}^S \cdot 20,95}{\dot{V}_{Fumi, st}^S + \dot{V}_{Fumi, ecc}^S} \quad (16)$$

Da cui si ricava:

$$\dot{V}_{Fumi, ecc}^S = \dot{V}_{Fumi, st}^S \cdot \frac{15}{20,95 - 15} \quad (17)$$

### 2.2.3.PORTATA TOTALE SU BASE SECCA

Il valore della portata totale su base secca può dunque essere ottenuto sommando i due termini come determinati ai paragrafi precedenti.

$$\dot{V}_{Fumi}^S = \dot{V}_{Fumi, st}^S + \dot{V}_{Fumi, ecc}^S \quad (18)$$

Il valore così ottenuto, moltiplicato per la portata di combustibile e opportunamente riportato ai corretti riferimenti temporali (valore orario), fornisce il valore della portata in emissione, normalizzata per temperatura e pressione, su base secca e riferita al 15 %(v/v) di O<sub>2</sub>.

$$V_{Fumi}^S = \dot{V}_{Fumi}^S \cdot M \cdot 3600 \quad (19)$$


## 2.3.DETERMINAZIONE DELL'UMIDITÀ

Il calcolo dell'umidità in emissione può essere effettuato considerando la somma di due contributi, il primo derivante dalla combustione di 1 Kg di GN, il secondo derivante dall'umidità già presente nell'aria comburente. Il primo termine è già noto (vedere la (12)), almeno in termini molari.

Il secondo termine può essere determinato considerando che l'umidità presente nell'aria comburente in ingresso, si ritrova integralmente nei fumi di combustione, non partecipando a nessuna reazione.

### 2.3.1.CONTRIBUTO DOVUTO ALLA COMBUSTIONE

Con riferimento alla (12), il volume di acqua (in Nm<sup>3</sup>) prodotto dalla combustione di 1 Kg di GN è pari a:

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b> Algoritmo di calcolo della portata	Pagina	12 di 28
			Prot. n°	010a/04/LF
			Data	10/01/2005

$$\dot{V}_{H_2O} = \frac{\dot{n}_{H_2O} \cdot \bar{V}_0}{1000} \quad (20)$$

### 2.3.2.CONTRIBUTO DOVUTO ALL'UMIDITÀ NELL'ARIA COMBURENTE

Partendo dunque dalla conoscenza dei valori di umidità relativa, temperatura e pressione dell'aria (misurati e disponibili a DCS) è possibile determinare la quantità di acqua in emissione.

In particolare essendo l'umidità relativa ( $U_r$  [% (v/v)]) pari al rapporto tra la pressione parziale dell'acqua nell'aria ( $P_{H_2O}$  [mbar]) e la tensione di vapore dell'acqua ( $P_s$  [mmHg]) alla temperatura  $T_a$  (calcolata mediante la (2)), si ha che:

$$P_{H_2O} = \frac{U_r \cdot P_s}{100} \cdot \frac{1013,25}{760} \quad (21)$$

Da questa, applicando la legge dei gas perfetti è possibile determinare, nelle condizioni operative alle quali l'aria viene prelevata, il volume di  $H_2O$  che accompagna l'unità di volume di aria secca, per Kg di GN.

$$\dot{V}_{H_2O}^{aria} = \frac{P_{H_2O}}{P_a - P_{H_2O}} \quad (22)$$

Risulta dunque necessario determinare la quantità volumetrica totale di aria necessaria per la combustione di 1 Kg di GN.

Partendo dalla conoscenza della quantità molare di ossigeno necessaria per la combustione stechiometrica di un Kg di GN ( $\dot{n}_{tot}^{O_2}$ ) e sulla base dei rapporti molari riportati in tabella 4 è possibile determinare le moli di aria necessarie ( $\dot{n}_{aria,st}$ ) per la combustione stechiometrica di un Kg di GN:


$$\dot{n}_{aria,st} = \dot{n}_{tot}^{O_2} \cdot (1 + a + b + c) \quad (23)$$

da cui è possibile determinare il corrispondente volume:

$$\dot{V}_{aria,st} = \frac{\dot{n}_{aria,st} \cdot \bar{V}_0}{1000} \quad (24)$$

A questo termine va aggiunto quello dovuto all'eccesso d'aria, che per definizione è pari a  $\dot{V}_{Fumi,ecc}^S$  non partecipando tale quota a nessuna reazione.

Dunque la quantità volumetrica totale di aria in ingresso per Kg di combustibile è pari a:

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina	13 di 28
			Prot. n°	010a/04/LF
			Data	10/01/2005

$$\dot{V}_{aria,tot} = \dot{V}_{aria,st} + \dot{V}_{fumi,ecc} \quad (25)$$

Da questa si può calcolare il volume di H<sub>2</sub>O in ingresso (e in uscita), che si accompagna all'aria comburente secca, per Kg di GN:

$$\dot{V}_{H_2O} = \dot{V}_{H_2O}^{aria} \cdot \dot{V}_{aria,tot} \quad (26)$$

### 2.3.3.UMIDITÀ DEI FUMI

In base ai contributi sopra calcolati, e sulla base della conoscenza del volume secco dei fumi di combustione per Kg di GN, è possibile determinare la percentuale volumetrica di acqua in emissione con riferimento ad un tenore di ossigeno nell'effluente gassoso, del 15 % (v/v):

$$C_{H_2O} = \frac{\dot{V}_{tot}^{H_2O} + \dot{V}_{H_2O}}{\dot{V}_{Fumi}^S + \dot{V}_{tot}^{H_2O} + \dot{V}_{H_2O}} \cdot 100 \quad (27)$$

### 2.4.DETERMINAZIONE DELLA PORTATA SU BASE UMIDA

La portata in emissione, alle condizioni normali, espressa su base umida e riferito al 15% (v/v) di O<sub>2</sub>, in Nm<sup>3</sup>/h ( $\dot{V}_{Fumi}$ ), può essere determinata in base alla conoscenza della portata su base secca (determinata mediante la (19)) e della concentrazione di H<sub>2</sub>O in emissione (determinata mediante la (27)):


$$\dot{V}_{Fumi} = \dot{V}_{Fumi}^S \cdot \frac{100}{(100 - C_{H_2O})} \quad (28)$$

### 2.5.DETERMINAZIONE DELLA CO<sub>2</sub>

Il calcolo della CO<sub>2</sub> in emissione può essere effettuato considerando che questa è dovuta a diversi contributi:

- quella presente nel GN -  $\dot{n}_{CO_2}^{GN}$  ;
- quella presente nell'aria comburente (teorica ed eccesso) -  $\dot{n}_{CO_2}^A$  ;
- quella derivante dalla combustione -  $\dot{n}_{CO_2}^C$  .

Con riferimento ad 1 Kg di GN, si ha che il primo contributo è noto (vedere la (11)):

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina	14 di 28
			Prot. n°	010a/04/LF
			Data	10/01/2005

$$\dot{n}_{CO_2}^{GN} = \dot{n}_{10} \quad (29)$$

Il secondo contributo è da imputare, in parte alla frazione di aria teorica, ed in parte alla frazione di aria in eccesso.

La prima parte può essere calcolata partendo dalla (10) e considerando i rapporti molari dell'aria (cfr. tabella 4):

$$\dot{n}_{CO_2}^{AT} = \dot{n}_{tot}^{O_2} \cdot 0,002 \quad (30)$$

La seconda parte può essere calcolata considerando la (17) e la tabella 4:

$$\dot{n}_{CO_2}^{AE} = \frac{\dot{V}_{Fumi,ecc}^S \cdot 0,0314 \cdot 1000}{\bar{V}_0 \cdot 100} \quad (31)$$

Il terzo contributo è noto (vedere la (11)).

$$\dot{n}_{CO_2}^C = \dot{n}_{tot}^{CO_2} \quad (32)$$

Dunque, il volume di CO<sub>2</sub> associato alla combustione di 1 Kg di GN è pari a:

$$\dot{V}_{tot}^{CO_2} = \frac{(\dot{n}_{CO_2}^{GN} + \dot{n}_{CO_2}^{AT} + \dot{n}_{CO_2}^{AE} + \dot{n}_{CO_2}^C) \cdot \bar{V}_0}{1000} \quad (33)$$

Per cui la concentrazione di CO<sub>2</sub> in emissione, espressa in termini percentuali (v/v) e riferita al 15 %(v/v) di O<sub>2</sub> è pari a:


$$C_{CO_2}^S = \frac{\dot{V}_{tot}^{CO_2} \cdot 100}{\dot{V}_{Fumi}^S} \quad (34)$$

Volendo avere l'analogo valore ma espresso su base umida:

$$C_{CO_2} = C_{CO_2}^S \cdot \frac{100 - C_{H_2O}}{100} \quad (35)$$

## 2.6.VALORI ESPRESSI CON RIFERIMENTO ALL'EFFETTIVO TENORE DI OSSIGENO IN EMISSIONE

Il riferimento delle diverse grandezze determinate all'effettivo tenore di ossigeno presente nei fumi viene effettuato sulla base della conoscenza di questo, rilevato per mezzo di un misuratore paramagnetico in continuo, operante a valle di un gruppo criostatico di condensazione (vedere §3.3.1 per le considerazioni sulle modalità di misura dell'ossigeno).

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 15 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

### 2.6.1.PORTATA

Detta  $C_{O_2}^S$  la concentrazione (espressa in %(v/v)) di ossigeno secca (essendo misurata a valle del gruppo frigorifero) misurata in emissione e nota la portata normalizzata, secca e riferita al 15% (v/v) di  $O_2$ ,  $V_{Fumi}^S$ , è possibile determinare la portata normalizzata, secca e riferita all'effettivo tenore di  $O_2$  presente nei fumi,  $V_{Fumi,O_2,eff}^S$  :

$$V_{Fumi,O_2,eff}^S = V_{Fumi}^S \cdot \frac{21-15}{21-C_{O_2}^S} \quad (36)$$

### 2.6.2.CONCENTRAZIONI DI CO<sub>2</sub> E H<sub>2</sub>O

Per quanto riguarda le concentrazioni di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, l'espressione delle stesse all'effettivo tenore di ossigeno misurato in emissione, prevede di uniformare le basi di riferimento per i diversi termini.

In altre parole, mentre la misura di ossigeno effettuata nei fumi è su base secca le concentrazioni di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O sono su base umida (in realtà per quanto riguarda CO<sub>2</sub> questa è disponibile sia su base secca che umida – cfr. formule (34) e (35) – mentre per H<sub>2</sub>O non ha ovviamente senso definire una base secca). Per cui risulta necessario esprimere la concentrazione di O<sub>2</sub> su base umida mediante la:


$$C_{O_2}^U = C_{O_2}^S \cdot \frac{100 - C_{H_2O}}{100} \quad (37)$$

A questo punto è possibile riportare le misure di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O alla concentrazione di ossigeno effettivamente presente in emissione mediante le:

$$C_{CO_2,O_2,eff} = C_{CO_2} \cdot \frac{21 - C_{O_2}^U}{21 - 15} \quad (38)$$

$$C_{H_2O,O_2,eff} = C_{H_2O} \cdot \frac{21 - C_{O_2}^U}{21 - 15} \quad (39)$$

**NOTA** – Per quanto riguarda la CO<sub>2</sub>, per passare al corrispondente valore secco, è sufficiente risolvere la (35) rispetto a  $C_{CO_2}^S$  ricordando di utilizzare il valore di umidità determinato con la (39).

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 16 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

## 2.7.DETERMINAZIONE DELLA PORTATA SULLA BASE DEL DPR 416

Il DPR 416 del 26 ottobre 2001 riporta al punto 1 (Calcolo del volume degli effluenti emessi) due formule per il calcolo stechiometrico della portata in emissione sulla base della conoscenza della composizione grezza del combustibile. In particolare è riportata una prima formula (semplificata) applicabile per combustibili nei quali la percentuale in peso di  $N_2$  e  $O_2$  sia inferiore o uguale all'1%. Nel caso tali condizioni non siano rispettate è riportata una seconda formula (completa).

Essendo la composizione del GN variabile, in questa sede verrà affrontata la sola formula completa.

### 2.7.1.FORMULA COMPLETA

Il DPR 416 riporta in nota al punto 1 dell'allegato la formula completa:

$$\dot{V}_{Fumi,st}^S = 8,86 \cdot C + 20,89 \cdot H_2 + 3,31 \cdot S + (0,8 \div 7,6) \cdot N_2 - 2,63 \cdot O_2 \quad (40)$$

In questo caso il risultato è relativo a fumi anidri stechiometrici (non comprensivo dell'eccesso d'aria), a condizioni normalizzate e riferito ad 1 Kg di combustibile.

I termini C,  $H_2$ , S,  $N_2$  e  $O_2$  sono rispettivamente i Kg di carbonio elementare, idrogeno molecolare, zolfo elementare, azoto molecolare e ossigeno molecolare presenti in un Kg di GN.

Il DPR 416 indica che il coefficiente dell'azoto è da considerarsi pari a 0,8 per combustibili gassosi (per i quali la formazione di  $NO_x$  è trascurabile). Nel caso di combustibili solidi o liquidi, per i quali l'azoto contenuto esca in forma ossidata ( $NO_x$ ) si può assumere il coefficiente 7,6 nel caso di  $NO_2$  oppure un coefficiente mediato pari a 4,76 per una composizione standard di 0,05 in  $NO_2$  e 0,95 in NO.

In questo caso sarà utilizzato un coefficiente pari a 0,8.

Inoltre non verrà considerato il contributo dovuto all'ossigeno presente nella  $CO_2$  in quanto non partecipa a reazioni di combustione.

Considerando l'assenza dello zolfo nel combustibile, le altre grandezze possono essere determinate a partire dalla (6). Infatti, note le quantità in moli dei diversi componenti presenti in 1 Kg di combustibile, è possibile determinare per ogni componente le quantità in moli di C e  $H_2$  corrispondenti. Nella tabella seguente è riportato un quadro riassuntivo della corrispondenza tra l'unità molare dei vari componenti e le moli di C e  $H_2$ .



**Tabella 6**

Componente	N° riferimento $i$	Moli di C per mole di componente $cc_i$	Moli di H <sub>2</sub> per mole di componente $ch_i$	Moli di N <sub>2</sub> per mole di componente $cn_i$
Metano (CH <sub>4</sub> ):	1	1	2	0
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ):	2	2	3	0
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ):	3	3	4	0
N-butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ):	4	4	5	0
Iso-butano:	5	4	5	0
N-pentano (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ):	6	5	6	0
Iso-pentano:	7	5	6	0
Esano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ):	8	6	7	0
Azoto (N <sub>2</sub> ):	9	0	0	1
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> ):	10	0 <sup>(1)</sup>	0	0

<sup>(1)</sup> Le moli di carbonio presenti nella CO<sub>2</sub> non sono considerate ai fini del calcolo della portata con la (27) in quanto già ossidate e non ulteriormente ossidabili.

Dunque, note le grandezze  $\dot{n}_i$  e moltiplicandole per i rispettivi coefficienti riportati in tabella 6 è possibile ottenere le quantità molari di C, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> presenti in 1 Kg di GN.

$$\dot{n}^C = \sum_{i=1}^{10} \dot{n}_i \cdot cc_i \quad (41)$$

$$\dot{n}^{H_2} = \sum_{i=1}^{10} \dot{n}_i \cdot ch_i \quad (42)$$

$$\dot{n}^{N_2} = \sum_{i=1}^{10} \dot{n}_i \cdot cn_i \quad (43)$$

Da queste si calcolano le rispettive grandezze in Kg per Kg di SG.


$$C = \frac{\dot{n}^C \cdot 12,011}{1000} \quad (44)$$

$$H_2 = \frac{\dot{n}^{H_2} \cdot 2,0158}{1000} \quad (45)$$

$$N_2 = \frac{\dot{n}^{N_2} \cdot 28,013}{1000} \quad (46)$$

Inserendo questi valori nella (40) si ottiene la portata normalizzata, anidra e stechiometrica per Kg di combustibile.


Il corrispondente valore espresso al 15% (v/v) di ossigeno si ottiene dalla:

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 18 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

$$\dot{V}_{Fumi}^S = \dot{V}_{Fumi,st}^S \cdot \frac{20,95}{20,95 - 15} \quad (47)$$

Infine, il valore della portata in emissione, alle condizioni normali, espresso su base secca e riferito al 15% (v/v) di O<sub>2</sub>, in Nm<sup>3</sup>/h ( $V_{Fumi}^S$ ), è dato dalla:

$$V_{Fumi}^S = \dot{V}_{Fumi}^S \cdot M \cdot 3600 \quad (48)$$

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 19 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

### 3.TURBINE ALIMENTATE A SYNGAS

Per la turbina alimentata a SG è richiesta la determinazione della sola concentrazione di CO<sub>2</sub>.

Saranno inoltre descritte le modalità di misura dell'umidità nei fumi effluenti.

Infine vengono forniti i passaggi da effettuare per ottenere la misura di portata partendo dal dato velocità.

#### 3.1.INFORMAZIONI GENERALI

I dati disponibili per la determinazione, sulla base del calcolo stechiometrico, della concentrazione di CO<sub>2</sub> in emissione sono, oltre a quelli già indicati nel §2.1, anche i seguenti documenti:

- Documento ENIPOWER SPC.N. 01-SA-E-50224 (Rev. 0 del 30/08/2001);
- Documento ENIPOWER SPC.N. 01-SA-E-50324 (Rev. 0 del 17/07/2003).

E' opportuno ricordare che in questo caso, la stima della concentrazione di CO<sub>2</sub>, a differenza di quanto avviene per il GN, sarà effettuata utilizzando la portata volumetrica dei fumi determinata mediante misurazione in continuo. A tale proposito si riporta per informazione che lo strumento di misura della portata dei fumi è prodotto da SICK, modello 100-UHD-35SST ed ha un campo di misura 0÷2.300.000 m<sup>3</sup>/h.

Ai fini dell'utilizzo in questo documento la portata dei fumi in emissione sarà indicata con il simbolo  $V_{fumi}^{SG}$  e sarà intesa espressa in Nm<sup>3</sup>/h, su base secca e allo 0%(v/v) di ossigeno.

##### 3.1.1.CARATTERISTICHE COMBUSTIBILE

Il combustibile alimentato all'impianto turbogas 3 è SG, GN o una miscela in proporzione variabile dei due. Tale fatto deriva dalla necessità di avviare la turbina con GN (perché con potere calorifico mediamente più elevato), passando poi in modo graduale attraverso una fase a combustibile misto (change-over), all'alimentazione con solo SG.

I parametri a disposizione sono quelli riportati nella tabella seguente;


	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 20 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

Tabella 7

Parametro	Unità di misura	Simbolo
Portata di alimentazione GN:	Kg/s	$M$
Pressione di alimentazione del GN:	barg	$P$
Temperatura di alimentazione del GN:	°C	$T$
Portata di alimentazione SG:	Nm <sup>3</sup> /h	$V_{SG}$
Pressione di alimentazione del SG:	barg	$P_{SG}$
Temperatura di alimentazione del SG:	°C	$T_{SG}$

La composizione del GN è determinata, analogamente a quanto accade per le altre turbine, mediante un gascromatografo in linea (Yamatake – HGC303) installato sulla linea di ingresso del GN. Questo rende disponibili i dati di una analisi ogni 5 minuti.

La composizione del SG è determinata mediante un gascromatografo in linea (ABB Vista II – 2000) installato sulla linea di ingresso del SG. Questo rende disponibili i dati di una analisi ogni 8 minuti.

Nello schema seguente si riportano i componenti rilevati dai due gascromatografi.

I componenti sono numerati da 1 a 10 per quel che riguarda il GN e da 11 a 17 per quel che riguarda il SG (non avendo considerato i composti solforati e i carbonili metallici). Questa scelta deriva dalla necessità (e convenienza) di associare i singoli componenti alla portata di alimentazione del combustibile.

Sono inoltre riportati per ogni componente, il peso molecolare e il campo di misura impostato.

Tabella 8

Componente	N° riferimento $i$	Peso molecolare	Campo di misura % (mol/mol)
		g/mole	
Metano (CH <sub>4</sub> ):	1	16,0426	50-100
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ):	2	30,0694	0-10
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ):	3	40,0646	0-3
N-butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ):	4	58,123	0-1
Iso-butano:	5	58,123	0-1
N-pentano (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ):	6	72,1498	0-0,5
Iso-pentano:	7	72,1498	0-0,5
Esano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ):	8	86,1766	0-0,2
Azoto (N <sub>2</sub> ):	9	28,0134	0-15
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> ):	10	44,0098	0-3
Monossido di carbonio (CO):	11	28,014	0-75
Idrogeno (H <sub>2</sub> ):	12	2,0158	0-80
Metano (CH <sub>4</sub> ):	13	16,0426	0-2
Anidride carbonica (CO <sub>2</sub> ):	14	44,0098	0-10
Azoto (N <sub>2</sub> ):	15	28,0134	0-3
Argon (Ar):	16	39,948	0-2
Acqua (H <sub>2</sub> O)	17	18,0152	0-0,5

### 3.1.2.RIFERIMENTI

Relativamente alla definizione delle condizioni normali, della costante dei gas e della composizione dell'aria, vale quanto riportato in 2.1.2.1., 2.1.2.2., 2.1.2.3..

#### 3.1.2.1.Combustione stechiometrica

Analogamente a quanto visto per il GN, anche in questo caso è possibile definire le quantità teoriche di ossigeno necessario per la combustione di 1 mole di un singolo componente e la quantità di anidride carbonica prodotta. Tali dati sono riportati nella tabella seguente.

Tabella 9


Componente	N° riferimento $i$	Moli di $O_2$ necessarie per la combustione completa di una mole $n_i^{O_2}$	Moli di $CO_2$ prodotte dalla combustione completa di una mole $n_i^{CO_2}$
Metano ( $CH_4$ ):	1	2	1
Etano ( $C_2H_6$ ):	2	3,5	2
Propano ( $C_3H_8$ ):	3	5	3
N-butano ( $C_4H_{10}$ ):	4	6,5	4
Iso-butano:	5	6,5	4
N-pentano ( $C_5H_{12}$ ):	6	8	5
Iso-pentano:	7	8	5
Esano ( $C_6H_{14}$ ):	8	9,5	6
Azoto ( $N_2$ ):	9	0	0
Anidride carbonica ( $CO_2$ ):	10	0	0
Monossido di carbonio (CO):	11	0,5	1
Idrogeno ( $H_2$ ):	12	0,5	0
Metano ( $CH_4$ ):	13	2	1
Anidride carbonica ( $CO_2$ ):	14	0	0
Azoto ( $N_2$ ):	15	0	0
Argon (Ar):	16	0	0
Acqua ( $H_2O$ )	17	0	0

### 3.2.DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI $CO_2$ IN EMISSIONE

Essendo nota la portata dei fumi in emissione (espressa in  $Nm^3/h$ , su base secca e riferita allo 0% (v/v) di  $O_2$ ), e non potendo riferire questa alla portata di combustibile (perché combustibile misto con composizioni differenti), la stima della concentrazione di anidride carbonica sarà determinata calcolando, in termini assoluti le moli di anidride carbonica che nell'unità di tempo si ritrovano nei fumi di combustione. Tale valore sarà poi riportato in termini volumetrici e, rapportato al valore di portata in emissione suddetto, per ottenere la concentrazione volumetrica percentuale.

La quantità totale di anidride carbonica in emissione deriva da cinque contributi diversi:

- quella presente nel GN;
- quella presente nel SG;
- quella derivante dalla combustione del GN;

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 22 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

- quella derivante dalla combustione del SG;
- quella presente nell'aria comburente (stechiometrica).

### 3.2.1.CO<sub>2</sub> PRESENTE NEL GN

Prendendo a riferimento 1 Kg di GN, ed essendo noto il peso molecolare medio (determinato ancora mediante la (4)), il numero di moli di GN corrispondenti è dato dalla relazione:

$$\dot{n}_{GN} = \frac{1000}{PM} \quad (49)$$

Dunque, essendo nota la percentuale molare di CO<sub>2</sub> nel GN ( $C_{10}$ ), se ne può determinare la quantità molare presente in un Kg:

$$\dot{n}_{10} = \dot{n}_{GN} \cdot \frac{C_{10}}{100} \quad (50)$$

Siccome la CO<sub>2</sub> presente nel GN non partecipa a nessuna reazione, questa si ritroverà tutta in emissione. Dunque sulla base della conoscenza della portata di GN, si può calcolare il contributo volumetrico orario alla CO<sub>2</sub> in emissione derivante dalla quota parte presente nel GN ed espresso in Nm<sup>3</sup>/h:

$$V_{CO_2}^{GN} = \frac{\dot{n}_{10} \cdot M \cdot \bar{V}_0 \cdot 3600}{1000} \quad (51)$$

### 3.2.2.CO<sub>2</sub> PRESENTE NEL SG


Prendendo a riferimento 1 Nm<sup>3</sup> di SG, il numero di moli di SG corrispondenti è dato dalla relazione:

$$\dot{n}_{SG} = \frac{1000}{V_0} \quad (52)$$

Dunque, essendo nota la percentuale molare di CO<sub>2</sub> nel SG ( $C_{14}$ ), se ne può determinare la quantità molare presente in un Nm<sup>3</sup>:

$$\dot{n}_{14} = \dot{n}_{GN} \cdot \frac{C_{14}}{100} \quad (53)$$

Siccome la CO<sub>2</sub> presente nel SG non partecipa a nessuna reazione, questa si ritroverà tutta in emissione. Dunque sulla base della conoscenza della portata di SG, si può calcolare il contributo volumetrico orario alla CO<sub>2</sub> in emissione derivante dalla quota parte presente nel SG ed espresso in Nm<sup>3</sup>/h:

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 23 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

$$V_{CO_2}^{SG} = \frac{\dot{n}_{14} \cdot V_{SG} \cdot \bar{V}_0}{1000} \quad (54)$$

### 3.2.3.CO<sub>2</sub> DERIVANTE DALLA COMBUSTIONE DI GN

La quantità di CO<sub>2</sub> derivante dalla combustione stechiometrica di 1 Kg di GN è stata già calcolata nel §2.2.1., mediante l'equazione (11). Nota questa grandezza, il contributo volumetrico orario alla CO<sub>2</sub> in emissione derivante dalla quota parte prodotta per combustione del GN ed espresso in Nm<sup>3</sup>/h, è dato da:

**NOTA** – Al fine di distinguere gli apporti di CO<sub>2</sub> derivanti dalla combustione di GN e SG, il risultato della (11) sebbene mantenga a pieno il suo significato concettuale, sarà indicato con il termine  $\dot{n}_{tot,GN}^{CO_2}$ , per differenziarlo dall'analogo valore per SG, che sarà indicato con  $\dot{n}_{tot,SG}^{CO_2}$ .

$$V_{CO_2}^{C,GN} = \frac{\dot{n}_{tot,GN}^{CO_2} \cdot M \cdot \bar{V}_0 \cdot 3600}{1000} \quad (55)$$

### 3.2.4.CO<sub>2</sub> DERIVANTE DALLA COMBUSTIONE DI SG

Note le percentuali molari  $C_i$ , è possibile determinare la quantità in moli dei singoli componenti presenti nel Nm<sup>3</sup> di SG. Dunque considerando l'i-esimo componente si ha:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{SG} \cdot \frac{C_i}{100} \quad (56)$$

Nel SG gli unici componenti che per combustione portano alla formazione di CO<sub>2</sub> sono il monossido di carbonio (CO) e il metano (CH<sub>4</sub>), per cui per i soli due componenti citati si determinano le rispettive moli di CO<sub>2</sub> prodotte per mole di componente e per Nm<sup>3</sup> di SG (con riferimento alla tabella 9):


$$\dot{n}_{11}^{CO_2} = \dot{n}_{11} \cdot n_{11}^{CO_2} \quad (57)$$

$$\dot{n}_{13}^{CO_2} = \dot{n}_{13} \cdot n_{13}^{CO_2} \quad (58)$$

Allora la quantità molare totale di CO<sub>2</sub> prodotta dalla combustione stechiometrica di 1 Nm<sup>3</sup> di SG è data da:

$$\dot{n}_{tot,SG}^{CO_2} = \dot{n}_{11}^{CO_2} + \dot{n}_{13}^{CO_2} \quad (59)$$

Infine il contributo volumetrico orario alla CO<sub>2</sub> in emissione derivante dalla quota parte prodotta per combustione del SG ed espresso in Nm<sup>3</sup>/h, è dato da:

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b> Algoritmo di calcolo della portata	Pagina	24 di 28
			Prot. n°	010a/04/LF
			Data	10/01/2005

$$V_{CO_2}^{C,SG} = \frac{\dot{n}_{tot,SG}^{CO_2} \cdot V_{SG} \cdot \bar{V}_0}{1000} \quad (60)$$

### 3.2.5.CO<sub>2</sub> PRESENTE NELL'ARIA COMBURENTE

Anche in questo caso è necessario distinguere due contributi, il primo relativo al GN e il secondo relativo al SG.

#### 3.2.5.1.CO<sub>2</sub> presente nell'aria comburente - GN

La quantità stechiometrica di aria necessaria per la combustione di 1 Kg di GN può essere determinata, conoscendo le moli di O<sub>2</sub> necessarie per la suddetta combustione.

Note le percentuali molarie  $C_i$  (con  $i$  che va da 1 a 8, in quanto gli unici componenti del GN interessati dalla combustione), è possibile determinare la quantità in moli dei singoli componenti presenti nel Kg di GN. Dunque considerando l' $i$ -esimo componente si ha:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{GN} \cdot \frac{C_i}{100} \quad (\text{per } i \text{ che va da 1 a 8}) \quad (61)$$

A questo punto, in base ai dati riportati in Tabella 9 si determinano le quantità molarie di ossigeno consumate per componente e per Kg di GN:

$$\dot{n}_i^{O_2} = \dot{n}_i \cdot n_i^{O_2} \quad (\text{per } i \text{ che va da 1 a 8}) \quad (62)$$

Dunque si può determinare la quantità totale di ossigeno necessario per la combustione totale di 1 Kg di GN:

$$\dot{n}_{tot,GN}^{O_2} = \sum_{i=1}^8 \dot{n}_i^{O_2} \quad (63)$$


A questo punto sulla base dei rapporti molarie riportati in tabella 4, la quantità molare di CO<sub>2</sub> presente nell'aria comburente necessaria per la combustione di 1 Kg di GN è pari a:

$$\dot{n}_{aria,GN}^{CO_2} = \dot{n}_{tot,GN}^{O_2} \cdot b \quad (64)$$

La portata volumetrica corrispondente in Nm<sup>3</sup>/h sarà data da:

$$V_{aria,GN}^{CO_2} = \frac{\dot{n}_{aria,GN}^{CO_2} \cdot M \cdot \bar{V}_0 \cdot 3600}{1000} \quad (65)$$



	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b> Algoritmo di calcolo della portata	Pagina	25 di 28
			Prot. n°	010a/04/LF
			Data	10/01/2005

### 3.2.5.2.CO<sub>2</sub> presente nell'aria comburente - SG

La quantità stechiometrica di aria necessaria per la combustione di 1 Nm<sup>3</sup> di SG può essere determinata, conoscendo le moli di O<sub>2</sub> necessarie per la suddetta combustione.

Note le percentuali molarie  $C_i$  (con  $i$  che va da 11 a 13, in quanto gli unici componenti del SG interessati dalla combustione), è possibile determinare la quantità in moli dei singoli componenti presenti nel Nm<sup>3</sup> di SG, mediante la (56).

In base ai dati riportati in Tabella 9 si determinano quindi le quantità molarie di ossigeno consumate per componente e per Nm<sup>3</sup> di SG:

$$\dot{n}_i^{O_2} = \dot{n}_i \cdot n_i^{O_2} \quad (\text{per } i \text{ che va da 11 a 13}) \quad (66)$$

Dunque si può determinare la quantità totale di ossigeno necessario per la combustione totale di 1 Nm<sup>3</sup> di SG:

$$\dot{n}_{tot,SG}^{O_2} = \sum_{i=11}^{13} \dot{n}_i^{O_2} \quad (67)$$

A questo punto sulla base dei rapporti molarie riportati in tabella 4, la quantità molare di CO<sub>2</sub> presente nell'aria comburente necessaria per la combustione di 1 Nm<sup>3</sup> di SG è pari a:

$$\dot{n}_{aria,SG}^{CO_2} = \dot{n}_{tot,SG}^{O_2} \cdot b \quad (68)$$

La portata volumetrica corrispondente in Nm<sup>3</sup>/h sarà data da:


$$V_{aria,SG}^{CO_2} = \frac{\dot{n}_{aria,SG}^{CO_2} \cdot V_{SG} \cdot \bar{V}_0}{1000} \quad (69)$$

### 3.2.6.CONCENTRAZIONE DI CO<sub>2</sub> IN EMISSIONE

Sommando i termini determinati nei paragrafi da 3.2.1 a 3.2.5 si ottiene la portata volumetrica totale di CO<sub>2</sub> in emissione che, per come sono stati determinati i suddetti termini, è riferita a combustione stechiometrica.

$$V_{tot}^{CO_2} = V_{CO_2}^{GN} + V_{CO_2}^{SG} + V_{CO_2}^{C,GN} + V_{CO_2}^{C,SG} + V_{aria,GN}^{CO_2} + V_{aria,SG}^{CO_2} \quad (70)$$

Il rapporto tra questo termine e la portata in emissione espressa in Nm<sup>3</sup>/h, su base secca e allo 0% (v/v) di O<sub>2</sub> (moltiplicato per 100), fornisce la concentrazione in %(v/v) di CO<sub>2</sub> in emissione, su base secca e allo 0%(v/v) di O<sub>2</sub>.

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 26 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

$$C_{CO_2}^S = \frac{V_{tot}^{CO_2}}{V_{fumi}^{SG}} \quad (71)$$

Questo valore può essere riportato al 15%(v/v) di O<sub>2</sub> mediante la:

$$C_{CO_2}^{S,15\%O_2} = C_{CO_2}^S \cdot \frac{21-15}{21} \quad (72)$$

### 3.3.DETERMINAZIONE DELL'UMIDITÀ IN EMISSIONE

La limitazione delle emissioni di NO<sub>x</sub> e il controllo della temperatura avvengono nella turbina a gas, iniettando vapore (ordine di grandezza 90 t/h). Tale vapore si ritrova tutto in emissione.

Questo fatto rende di difficile attuazione la determinazione dell'umidità in emissione sulla base del calcolo stechiometrico.

ENIPOWER ha dunque stabilito di determinare l'umidità in emissione in base a determinazioni analitiche.

In particolare l'umidità in emissione viene determinata per confronto tra due misure di ossigeno, la prima effettuata sul campione gassoso umido e la seconda sul campione gassoso secco.


L'attuazione di quanto riportato viene effettuata misurando la concentrazione di ossigeno con un sensore all'ossido di zirconio, nel campione tal quale (comprensivo di umidità) ( $O_2^U$ ).

A valle di questa misura, l'umidità presente nel campione viene abbattuta mediante una unità criostatica di condensazione.

Subito dopo è effettuata una seconda misura di concentrazione di ossigeno che, per quanto detto, è su base secca ( $O_2^S$ ).

Dunque, applicando la formula di conversione secco/umido si ha che detta  $U_{fumi}$  l'umidità percentuale dei fumi:

$$U_{fumi} = \frac{O_2^S - O_2^U}{O_2^S} \cdot 100 \quad (73)$$

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina 27 di 28
			Prot. n° 010a/04/LF
			Data 10/01/2005

### 3.3.1. CONSIDERAZIONI SULLA MISURA DI OSSIGENO IN EMISSIONE

Secondo quanto riportato al punto 3.3, la misurazione dell'umidità in emissione viene effettuata per mezzo di due misuratori di ossigeno all'ossido di zirconio, il primo dei quali misura sul gas umido, mentre il secondo misura sul gas secco (a valle di un gruppo criostatico di condensazione).

L'ultima affermazione (gas secco) necessita di una precisazione; infatti il fornitore del sistema (ABB SACE) ha specificato nel corso della riunione tenutasi in data 15/07/2003 presso la sede ENI di San Donato Milanese (informazione riportata nel relativo verbale di riunione) che l'umidità residua nel gas campione a valle del gruppo criostatico di condensazione è circa lo 0,7%(v/v).

Tale valore rappresenta ovviamente un limite massimo corrispondente alle condizioni più gravose di lavoro del gruppo criostatico di condensazione.

Questo fatto richiede che sia valutato l'errore derivante dal fatto che la concentrazione di O<sub>2</sub> in uscita dal gruppo criostatico di condensazione è stata considerata secca.

Per le considerazioni seguenti, ci si pone in condizioni conservative, considerando un residuo fisso di umidità a valle del gruppo di 0,7 %(v/v).

Ovviamente, l'errore che viene commesso sulla misura di umidità è lo 0,7%(v/v).


Per quanto riguarda il valore effettivamente secco dell'ossigeno  $O_2^{S'}$ , questo può essere determinato come segue conoscendo il valore determinato allo 0,7 %(v/v) di H<sub>2</sub>O :

$$O_2^{S'} = O_2^S \cdot \frac{100}{100 - 0,7} \quad (74)$$

Il valore di  $O_2^{S'}$  può essere introdotto nella (73) per una più corretta determinazione dell'umidità dei fumi.

Si ritiene comunque che l'errore introdotto sia del tutto trascurabile, anche in considerazione del fatto che, relativamente a misure in emissione, le incertezze di misura associate alle determinazioni sono, spesso decisamente superiori (già in termini di incertezze di ripetibilità).

NOTA – Estendendo quanto sopra detto alle considerazioni effettuate per quel che riguarda le turbine a GN, essendo in quel caso l'umidità determinata mediante calcolo, l'eventuale errore è introdotto nel passaggio dai valori riferiti al 15 %(v/v) di O<sub>2</sub> a quelli all'effettivo tenore di ossigeno in

	ECO CHIMICA ROMANA	<b>ENIPOWER</b>  Algoritmo di calcolo della portata	Pagina	28 di 28
			Prot. n°	010a/04/LF
			Data	10/01/2005

emissione. Volendo tener conto di quanto qui riportato è sufficiente sostituire  $O_2^{S'}$  a  $C_{O_2}^S$  nelle (36) e (37).

### 3.4.ELABORAZIONE DEL PARAMETRO PORTATA

La velocità dell'effluente gassoso dal camino (per TG alimentate a Syngas)  $v_{Fumi}$  viene misurata, mediante un misuratore in-situ (SICK).

I passaggi per arrivare al valore della portata volumetrica espressa su base secca, normalizzata e all'effettivo tenore di ossigeno presente nei fumi sono di seguito descritti.

La portata tal quale (alle condizioni effettive di T e P presenti nel camino), umida e all'ossigeno effettivamente presente nel camino,  $V_{Fumi,O_2,eff,t.q.}^U$ , espressa in m<sup>3</sup>/h, si ottiene dalla:

$$V_{Fumi,O_2,eff,t.q.}^U = v_{Fumi} \cdot S \cdot 3600 \quad (75)$$

Dove  $S$  è la sezione interna del camino in corrispondenza del posizionamento del misuratore di velocità e il termine 3600 è per la conversione della velocità da m<sup>3</sup>/s a m<sup>3</sup>/h.

Noti i valori di temperatura ( $T_{Fumi}$ ) espressa in K, e pressione ( $P_{Fumi}$ ) espressa in Atm, dei fumi effluenti, è possibile determinare il valore della portata normalizzata, umida e all'ossigeno effettivamente presente nel camino  $V_{Fumi,O_2,eff}^U$ , espressa in Nm<sup>3</sup>/h:

$$V_{Fumi,O_2,eff}^U = V_{Fumi,O_2,eff,t.q.}^U \cdot \frac{T_0}{T_{Fumi}} \cdot \frac{P_{Fumi}}{P_0} \quad (76)$$

A questo punto, nota la concentrazione di acqua in emissione  $U_{fumi}$  (determinata secondo quanto riportato al punto 3.3 - formula (73)) è possibile determinare la portata normalizzata, secca e all'ossigeno effettivamente presente nel camino  $V_{Fumi,O_2,eff}^S$ :

$$V_{Fumi,O_2,eff}^S = V_{Fumi,O_2,eff}^U \cdot \frac{100 - U_{fumi}}{100} \quad (77)$$