



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi di un processo I.S.CaL (*Integrated Solar Calcium Looping*) per la decarbonizzazione di energivori

Stefano Stendardo, Maura Vaccarelli, Domenico Borello



ANALISI DI UN PROCESSO I.S.CAL (INTEGRATED SOLAR CALCIUM LOOPING) PER LA DECARBONIZZAZIONE DI ENERGIVORI

Stefano Stendardo (ENEA), Maura Vaccarelli, Domenico Borello (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo: Consolidamento dell'infrastruttura di ricerca Zecomix per la produzione di energia elettrica 'low carbon' e sua evoluzione verso un'applicazione sostenibile in campo industriale

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio sull'integrazione della Tecnologia CaL con un modulo a concentrazione solare"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Stefano Stendardo

Responsabile scientifico Università degli Studi dell'Aquila: Prof. Domenico Borello

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SCHEMA DI PROCESSO E MODELLO PROPOSTO	6
2.1 SCHEMA DI INTEGRAZIONE DEL PROCESSO CAL IN UN CICLO INTEGRATO DI PRODUZIONE DI ACCIAIO E FERRO	6
2.2 BILANCIO DI ENERGIA DEL RIGENERATORE ALIMENTATO A METANO.....	7
2.3 BILANCIO DI MASSA DELL'UNITÀ CAL.....	10
3 FUNZIONE OBIETTIVO ED ALGORITMO DI OTTIMIZZAZIONE.....	11
3.1 DESCRIZIONE DELL'ALGORITMO DI SOLUZIONE.....	13
3.2 APPLICAZIONE AD UN CASO STUDIO.....	14
3.3 OTTIMIZZAZIONE DELLA FUNZIONE OBIETTIVO IRR E CALCOLO DI LCOE	15
4 CONCLUSIONI.....	17
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18

Sommario

Il presente rapporto si riferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2015, per quanto attiene all'Area "Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio", tematica di ricerca "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili"; nello specifico, si riferisce all'obiettivo "*Consolidamento dell'infrastruttura di ricerca Zecomix per la produzione di energia elettrica 'low carbon' e sua evoluzione verso un'applicazione sostenibile in campo industriale*". In particolare si propone l'integrazione della tecnologia del Calcium Looping sperimentata con successo nell'Infrastruttura di Ricerca Zecomix (IRIZ) con un modulo CSP (*Concentrating Solar Power*) per la rigenerazione del sorbente a base di calcio (CaO) in un calcinatore (900 °C). Questa integrazione viene applicata ed ottimizzata a valle dell'altoforno di un acciaieria. Dopo un primo bilancio di energia del calcinatore viene proposto in questo lavoro un algoritmo di ottimizzazione economica per lo studio di integrazione CaL con CSP.

1 Introduzione

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Aerospaziale della Sapienza Università di Roma, riguardano l'integrazione del processo sperimentato nell'infrastruttura di ricerca Zecomix IR-Z con un modulo a concentrazione solare (Concentrating Solar Power, CSP) per poter diminuire i costi energetici della rigenerazione del sorbente solido. Sono stati condotti studi specifici sull'integrazione del modulo a concentrazione solare nel processo di rigenerazione del sorbente a base di ossido di calcio (dolomite calcinata). A causa della non programmabilità dell'energia solare non si è escluso l'utilizzo di un stoccaggio termico per la continuità del processo di separazione e cattura della CO₂. Il modulo CSP ha lo scopo, quindi, di ridurre l'apporto di combustibile convenzionale per la rigenerazione del materiale solido rendendo più sostenibile la tecnologia CaL.

La configurazione classica della tecnologia CaL prevede l'uso di due reattori chimici. Il primo viene utilizzato durante il processo di decarbonizzazione di un gas sintetico combustibile o di fumi di combustione attraverso materiale sorbente a base di ossido calcio (CaO) che, dopo aver assorbito la CO₂, viene convertito in CaCO₃. Il secondo reattore viene impiegato per la rigenerazione del materiale sorbente. La rigenerazione del materiale, che permette al processo di decarbonizzazione di procedere in maniera continua, viene solitamente effettuata attraverso ossi-combustione di metano. In questo caso si utilizza il calore sensibile dei fumi di combustione (prevalentemente composti da CO₂) per portare il CaCO₃ ad una temperatura sufficientemente alta da permetterne la dissociazione in CaO e CO₂. Evidentemente in questa configurazione all'uscita del rigeneratore si verrà a raccogliere una corrente fortemente concentrata di CO₂ composta dalla CO₂ separata e dalla CO₂ proveniente dalla combustione di CH₄ con O₂.

Allo scopo di evitare l'utilizzo di combustibili fossili (CH₄) per la chiusura del ciclo, con l'ulteriore apporto di CO₂ da stoccare che ne consegue, in questa attività ci si è proposti di realizzare uno studio modellistico di uno schema alternativo che si basi sull'utilizzo dell'energia solare raccolta da specchi parabolici a concentrazione (CSP) per la produzione della energia termica necessaria alla reazione di dissociazione del CaCO₃ e la conseguente rigenerazione del sorbente a base di CaO.

Un'analisi preliminare della tecnologia CaL ha consentito di determinare la richiesta di CH₄ e O₂ in condizione standard. Si è passati poi a valutare le prestazioni del processo CaL integrato con tecnologia CSP. Il tema principale ha riguardato la stesura di un modello Matlab per l'ottimizzazione dell'integrazione tra CSP e tecnologia CaL allo scopo di aumentare l'efficienza dell'intero processo di cattura della CO₂. L'integrazione è stata modellata tramite utilizzo di uno stoccaggio di materiale caldo ('hot silo') posto all'uscita del calcinatore e di uno stoccaggio di materiale esausto ('cold silo') all'uscita del carbonatore. La presenza di questi due 'polmoni' ha permesso di attenuare le oscillazioni dovute alla non programmabilità dell'energia solare (e.g. presenza persistente di nuvole, ore notturne). Come vettore termico tra il ricevitore del dish solare ed il calcinatore, invece, si è considerato un flusso di CO₂ nelle stesse condizioni di uscita del rigeneratore di sorbente. È stato sviluppato un modello numerico del sistema integrato CSP-calcinatore che ha permesso di eseguire calcoli di bilancio di energia al fine di stimare l'influenza dell'introduzione di un sistema di decarbonizzazione e di un modulo CSP su un sistema energetico per la produzione di energia elettrica e H₂. In particolare si è condotto un studio iniziale sulla richiesta energetica del calcinatore e si è determinata la potenza solare per poter bilanciare la potenza termica necessaria per scaldare i solidi sorbenti esausti (CaCO₃) entranti al calcinatore fino alla temperatura di reazione e per la rigenerazione del sorbente stesso in CaO. L'equazione di bilancio è stata scritta e implementata in maniera tale da modulare il rapporto CaCO₃/potenza solare fino ad ottenere una temperatura in uscita al calcinatore pari a 900 °C che è la temperatura di decomposizione del carbonato di calcio nel suo rispettivo ossido. È stata, infine, calcolata la superficie riflettente del campo solare necessaria per fornire tale potenza determinandone, quindi, la superficie minima ed il relativo costo per la decomposizione ad esempio di una mole di CaCO₃. Tali analisi numerica è stata portata avanti attraverso un algoritmo euristico di ottimizzazione vincolata sviluppato in Matlab® e in grado di valutare i punti di ottimo di funzioni-obiettivo che stanno alla base dello studio proposto. Inoltre, questa integrazione tra le due tecnologie potrà essere implementata in campo industriale. In particolare si propone lo studio di tale sinergia tecnologica per la decarbonizzazione

sostenibile di un gas prodotto in un altoforno di acciaieria. In questa applicazione si produce un gas ad alto contenuto di H₂ che può essere utilizzato come agente riducente se avviato all'altoforno (Top Gas Recycling) ovvero come combustibile decarbonizzato per la produzione dell'energia elettrica richiesta durante il processo di produzione dell'acciaio in un ciclo integrato.

2 Schema di processo e modello proposto

In questo rapporto vengono presentati i primi risultati sulla modellazione e simulazione dell'integrazione di un modulo CSP (*Concentrating Solar Power*) con un processo di separazione della CO₂. Viene utilizzato come caso studio la decarbonizzazione di un gas prodotto nell'altoforno di un acciaieria (BFG, Blast Furnace Gas). Questa sezione del rapporto è dedicata al bilancio di energia del rigeneratore esercito in condizioni standard. Nel processo CaL uno dei principali obiettivi è la efficiente rigenerazione del CaO che consente la concentrazione della CO₂ ottenuta dalla dissociazione del CaCO₃ e dalla eventuale ossicombustione del metano in una corrente gassosa tale da poter essere avviata allo stoccaggio o da impiegare come reagente nella produzione di combustibili liquidi e/o gassosi. La CO₂ viene liberata durante il processo di calcinazione attraverso la decomposizione del CaCO₃ in CaO che avviene a temperature elevate (>850 °C). Perché tale reazione avvenga è necessario che il materiale esausto alla uscita del carbonatore (650 °C) venga riscaldato fino alla temperatura di rigenerazione.

2.1 Schema di integrazione del processo CaL in un ciclo integrato di produzione di acciaio e ferro

L'integrazione tra la tecnologia CaL ed il campo solare CSP viene applicato ad un processo di decarbonizzazione di un BFG di una acciaieria a ciclo integrato. L'obiettivo principale dello studio qui riportato è quello di proporre l'integrazione di un processo CaL per la decarbonizzazione del BFG e la produzione di un gas ad alto contenuto di H₂ in maniera ancora di più sostenibile. Il gas decarbonizzato così prodotto può essere avviato all'altoforno come agente riducente dei minerali ferrosi ovvero come combustibile per la produzione di energia elettrica necessaria al ciclo di produzione dell'acciaio. Nei processi convenzionali di produzione di acciaio, il ferro prodotto negli altoforni (Blast Furnace, BF) viene convertito in acciaio in una basic oxygen furnace (BOF). L'acciaio può essere anche prodotto in una fornace ad arco elettrico (EAF) da scarti recuperati di acciaio e in alcuni casi da riduzione diretta dei minerali ferrosi. Il processo basato su BF/BOF è indicato per una massiva produzione di acciaio mentre il processo produttivo da EAF è tipicamente indicato per produzione più contenuta di acciai particolari. Nel processo BF/BOF sono previsti, a monte dell'altoforno, sia la produzione di coke che l'agglomerazione (sinterizzazione e pellettizzazione) dei minerali ferrosi. Questi materiali, insieme a carbonato di calcio e/o dolomite entrano l'altoforno per la produzione di ghisa liquida in un ambiente fortemente riducente. Il metallo liquido verrà in seguito trasportato e convertito in acciaio in un reattore BOF. Nel processo alternativo alla riduzione indiretta appena descritto prevede la riduzione diretta dei minerali ferrosi (direct reduction iron, DRI) senza fusione degli stessi. Nell'altoforno avviene principalmente la riduzione indiretta dei pellet di minerali ferrosi previa loro fusione ad alta temperatura in atmosfera riducente. I principali prodotti di questo processo sono oltre alla ghisa liquida, le scorie ed il gas di altoforno prelevato dalla testa dell'altoforno. Gli agenti riducenti sono il coke che è anche il combustibile per il mantenimento dell'alta temperatura ed il monossido di carbonio (CO). I materiali solidi (pellet e coke) vengono continuamente alimentati dall'alto mentre il comburente ricco di ossigeno viene insufflato dal basso attraverso ventilatori elettrici. La reazione di riduzione avviene mentre i reagenti percolano verso il basso per gravità attraverso il letto formato da coke che offre una buona permeabilità ai prodotti solidi e gassosi della reazione di riduzione unita ad una ottima resistenza meccanica alla colata di metallo liquido che si raccoglie verso la parte bassa del reattore. Il gas prodotto nell'altoforno (BFG, blast furnace gas) su base secca contiene principalmente CO (20-28%), H₂ (1-5%), N₂ (50-55%), CO₂ (17-25%) e composti fini principalmente composti da ossidi di ferro e altri minerali provenienti dal coke. Il potere calorifico inferiore del BFG varia tra 2,7 fino a 4,0 MJ/Nm³ mentre la produzione specifica si attesta su 1200-2000 Nm³/t di ghisa prodotta. La composizione del gas che viene qui utilizzata è riportata in tabella 1. L'unità di decarbonizzazione viene posta a valle dell'altoforno (vedi fig.(1)). Uno dei vantaggi di questa integrazione tra il processo CaL e il BFG (Blast Furnace Gas: gas di uscita dall'altoforno), oltre al basso impatto ambientale ed economico, è data

dalla possibilità di poter essere usato di nuovo nel ciclo integrato di produzione del ferro e dell'acciaio. Inoltre, diversamente da quanto succede per eventuali unità di decarbonizzazione a base di liquidi, le prestazioni dell'unità CaL non vengono compromesse dalla presenza di materiale granulare trascinato dal BFG verso il carbonatatore.

Tabella 1 Composizione [%]del BFG (*Blast Furnace Gas*) all'uscita dell'altoforno (Corrente 27 in Figura 2)

H ₂ O	1.1
CO ₂	11.0
N ₂	62.5
O ₂	0.0
H ₂	0.9
CO	24.5

La presenza di queste particelle, invece, esalta il processo di separazione. Infatti, queste, risultano principalmente composte da ossidi di ferro che catalizzano la reazione di water gas shift convertendo, in presenza di acqua, il CO in CO₂ e favorendo (i) la concentrazione di quest'ultima specie e quindi la sua separazione e (ii) la produzione di altro idrogeno. L'applicazione di una tale integrazione della tecnologia CaL in un ciclo di produzione di ferro e acciaio può essere estesa anche alla decarbonizzazione di un gas di cokeria (Coke Oven Gas, COG) in cui uno dei componenti principali è il CH₄. In questo caso il COG può essere avviato direttamente al carbonatatore dell'unità CaL ovvero avviarlo preventivamente ad un processo di ossidazione parziale (partial oxidation, POX) e infine avviare il gas così prodotto all'unità CaL. La prima alternativa, prevede la presenza di un agente catalizzante all'interno del reattore di separazione per poter riformare il metano in presenza di vapor d'acqua. La separazione della CO₂ e la produzione di un gas ad alto contenuto di H₂ da utilizzare come agente riducente, ovviamente ha un effetto positivo sull'utilizzo di carbone coke riducendone la richiesta. Un'ulteriore riduzione della CO₂ può essere raggiunta attraverso il processo di decarbonizzazione di un gas combustibile sintetico prodotto dalla gassificazione di combustibili solidi (carbone, biomassa). In questo modo viene prodotto ulteriore gas riducente ad alto contenuto di H₂ da avviare all'altoforno.

2.2 Bilancio di energia del rigeneratore alimentato a metano

Per poter moderare la temperatura adiabatica di fiamma durante la combustione di CH₄ in O₂ viene iniettata una certa quantità di vapore ad una temperatura di circa 420 °C [1] che è la temperatura a cui si produce il vapore surriscaldato nella IR-Z. La temperatura adiabatica di fiamma aumenta significativamente quando l'ossigeno sostituisce l'aria come comburente. Infatti, si ha un continuo aumento della temperatura adiabatica di fiamma al ridursi della quantità di N₂, che funge da agente di moderazione, superando i 3000 K con la completa sostituzione dell'aria con il solo O₂ (assenza di N₂). Ci si propone di mantenere anche in condizioni di ossi-combustione tale valore della temperatura adiabatica di fiamma (circa 1570 °C) così da permettere di utilizzare gli stessi materiali resistenti alle temperature che sono tipiche di un processo combustivo stechiometrico con aria. Operativamente, si suppone che i reagenti ed i prodotti della combustione rispettivamente entrino ed escano continuamente dal reattore di rigenerazione. In particolare si suppone che il bruciatore alimentato continuamente a metano ed ossigeno venga posto al di sopra del distributore in modo tale da avere una temperatura il più uniforme possibile attraverso tutto il letto fluido. La temperatura di ingresso di CH₄ ed O₂ è posta pari a 25 °C. Il reattore si suppone, quindi, perfettamente miscelato (velocità di trasferimento del calore è idealmente infinita). In questo modo qualsiasi gradiente di temperatura viene trascurato nella scrittura del bilancio di energia e viene annullata qualsiasi differenza tra il valore della temperatura dei prodotti, solidi (CaCO₃) e gassosi (CO₂ miscelata con il vapore acqueo come moderatore di temperatura), in uscita dal rigeneratore. Inoltre, tale valore identico per i prodotti della reazione di calcinazione è rappresentativo del campo termico uniforme all'interno del rigeneratore. Si trascura, altresì la formazione di bolle come fase indipendente all'interno del letto ed il sistema si suppone essere formato da un'unica singola fase significativa. Si applica, quindi, anche l'ipotesi di omogeneità nella formazione del bilancio energetico ed il sistema che è essenzialmente bifasico (solido, gas) viene formulato come costituito da una sola pseudo fase dove avviene la reazione di calcinazione ad una data temperatura uguale in tutti i punti del reattore. Il termine di accumulo all'interno del reattore è considerato nullo nel

bilancio di energia. La stessa ipotesi viene applicata per l'energia scambiata con l'esterno. Quindi l'energia entrante con i reagenti è uguale all'energia uscente con i prodotti. In condizioni adiabatiche il bilancio dell'energia durante la sola combustione diventa:

$$\sum_r \alpha_r^I \Delta H_{f,r}(T) = \sum_p \alpha_p^II \Delta H_{f,p}(T) \quad (1)$$

I parametri α rappresentano le moli dei componenti p (prodotti) ed r (reagenti) dove in particolare i pedici $p = \{CH_4, O_2, H_2O\}$ ed $r = \{CO_2, O_2, H_2O\}$ rappresentano rispettivamente le specie chimiche all'ingresso e all'uscita del calcinatore. Lo stesso dicasi per gli apici I, II che si riferiscono rispettivamente alle diverse grandezze in ingresso e in uscita dal reattore di rigenerazione. Con le ipotesi di ossi-combustione sopra indicate e per unità di mole di metano entrante nel reattore di calcinazione si ha: $\alpha_{O_2}^I = 2.2$, $\alpha_{CH_4}^I = 1.0$, $\alpha_{H_2O}^I = x$, $\alpha_{O_2}^{II} = 0.2$, $\alpha_{CO_2}^{II} = 1.0$, $\alpha_{H_2O}^{II} = 2 + x$ ed il primo membro dell'equazione diventa:

$$\sum_r \alpha_r^I \left[\Delta H_{0,r} + \int_{T_0}^{T_r^I} \Delta c_{p,r} dT \right] = \sum_p \alpha_p^{II} \left[\Delta H_{0,p} + \int_{T_0}^{T_p^{II}} \Delta c_{p,p} dT \right] \quad (2)$$

dove x rappresenta il rapporto tra il numero di moli di H₂O ed il numero di moli di CH₄ che alimenta il bruciatore del calcinatore. Per quanto detto prima si ha che $T_{CH_4}^I = T_{O_2}^I = 25^\circ C$; $T_{H_2O}^I = 420^\circ C$ la temperatura di uscita dei prodotti è invece $T_{O_2}^{II} = T_{H_2O}^{II} = T_{CO_2}^{II} = T$ che rappresenta la temperatura a cui si porta la fiamma nelle condizioni sopra formulate. Quindi, al variare del parametro x si potrà determinare, attraverso l'equazione (2), la quantità di vapore necessaria per ottenere la temperatura adiabatica di fiamma imposta pari a 1570 °C. Prendendo un valore medio per il calore specifico delle varie specie chimiche e riferendosi a [2] per le diverse grandezze termodinamiche da considerare, è possibile chiudere il bilancio (2). La Figura 1(a) riporta il valore della temperatura adiabatica di fiamma (T, vedi equazione (2)) espressa in gradi centigradi al variare del parametro x. Si vede che per valori di x inferiori a 4 e in un processo combustivo in cui il comburente è O₂ puro, la temperatura adiabatica di fiamma assume valori superiori a 3000 °C. Valori di x superiori a 16 garantiscono, invece, una temperatura T inferiore a 1570 °C. si sceglie pertanto nelle considerazioni che seguono il valore x=16.0 come limite inferiore della quantità di vapore da iniettare nel calcinatore. Analogamente a quanto fatto prima, e fissata la quantità di vapore, si procede adesso al calcolo della quantità di CaCO₃ che viene calcinata nel reattore grazie al calore liberato dalla combustione di un'unità di CH₄ nelle condizioni sopra riportate. La temperatura fissata per far procedere la reazione di calcinazione è di 900 °C. Questa ipotesi seppur conservativa (900 °C è la temperatura richiesta per la calcinazione di CaCO₃ in atmosfera di CO₂ ad 1 bar) garantisce la completa decomposizione del CaCO₃ in CaO anche a temperature inferiori a 900 °C. In particolare, il calore liberato dalla combustione di una mole di CH₄ deve essere sufficiente non solo per la calcinazione del carbonato di calcio ma anche per scaldare i solidi esausti dalla temperatura di uscita del carbonatatore. Nella scrittura del bilancio energetico relativo alla fase di calcinazione bisogna quindi prendere in considerazione anche il contributo dovuto al flusso entrante ed uscente di materiale solido. Quindi viene presa in considerazione l'integrazione del calcinatore con il carbonatatore, dove avviene la separazione della CO₂. Durante questo processo non tutto il CaO si converte in CaCO₃ e non si arriva alla completa carbonatazione dell'ossido di calcio in CaCO₃. Questo fenomeno, dovuto alle resistenze alla diffusione della CO₂ attraverso le particelle di sorbente che reagisce, causa il non completo utilizzo del sorbente durante la decarbonizzazione del gas. Per la determinazione della composizione del materiale solido da avviare a calcinazione si fa riferimento ai risultati ottenuti in [3] raccolti al quarto ciclo di separazione. Per questo ciclo, la conversione X dell'ossido di calcio, definita come il rapporto tra il numero di mole di CaCO₃ ed il numero di mole di CaO iniziali, è pari a circa 0.67. Quindi per ogni mole di Ca uscente dal carbonatatore una frazione (0.33) si trova sotto forma di ossido (CaO) mentre la rimanente parte è sottoforma di CaCO₃ che bisogna rigenerare nuovamente in CaO attraverso il processo di calcinazione. Le particelle di sorbente entranti nel carbonatatore sono composte anche da MgO. Alla temperatura di 650 °C tale componente reagisce così lentamente con la CO₂ da poter essere considerato inerte. La composizione della dolomite tal quale prima di essere avviata alla prima calcinazione per la completa decomposizione dei carbonati di calcio e magnesio ha una composizione percentuale in peso di 44.5/55.5 % MgCO₃/CaCO₃ [4]. Supponendo che dopo la prima calcinazione si abbia una completa calcinazione di questi carbonati, la composizione in peso delle particelle diventa 40/60 % MgO/CaO. Sottoponendo ad un primo processo di carbonatazione, per quanto detto prima (X=0.67), la composizione del materiale da avviare al calcinatore ha la seguente composizione in peso.54.1/14.9/31.0 %

rispettivamente per le tre fasi $\text{CaCO}_3/\text{CaO}/\text{MgO}$. Ricordando la validità dell'ipotesi di pseudo omogeneità in tutto il volume del calcinatore durante il processo rigenerativo, il bilancio (1) continua ad essere valido anche in presenza del materiale esausto da rigenerare, con la differenza che i pedici p e r possono avere rispettivamente i seguenti valori: $p = \{\text{CaO}, \text{MgO}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2\}$ ed $r = \{\text{CaCO}_3, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{CH}_4, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}\}$. I parametri per le specie in uscita sono, quindi, di seguito riportati: $\alpha_{\text{CaO}}^{\text{II}} = 1.49$, $\alpha_{\text{MgO}}^{\text{II}} = 1.42$, $\alpha_{\text{O}_2}^{\text{II}} = 0.2/c$, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} = 19/c$, $\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{II}} = (c+1)/c$, mentre quelli per le specie in ingresso al calcinatore sono $\alpha_{\text{CaCO}_3}^{\text{I}} = 1.0$, $\alpha_{\text{CaO}}^{\text{I}} = 0.49$, $\alpha_{\text{MgO}}^{\text{I}} = 1.42$, $\alpha_{\text{CH}_4}^{\text{I}} = 1.0/c$, $\alpha_{\text{O}_2}^{\text{I}} = 2.2/c$, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} = 16.0/c$. Il parametro c rappresenta il rapporto tra il numero di moli di Ca nella fase CaCO_3 per unità di mole di CH_4 entrante nel bruciatore. Al variare del parametro x è possibile condurre un'analisi parametrica e calcolare il rapporto c , fissato il valore della temperatura T desiderata durante l'intero processo di calcinazione delle particelle ($T=900\text{ }^\circ\text{C}$). I risultati di tale analisi sono riportati in Figura 1(b) e mostrano come all'aumentare del parametro x la quantità di CaCO_3 per unità di mole di CH_4 (c) decresce linearmente. Questo comportamento è dovuto alla maggiore presenza di vapore acqueo che rende non del tutto disponibile il calore ceduto dalla combustione del metano per la rigenerazione del sorbente. Si vede che il valore $x=16.0$ si ottiene per un valore del parametro $c=1.6$.

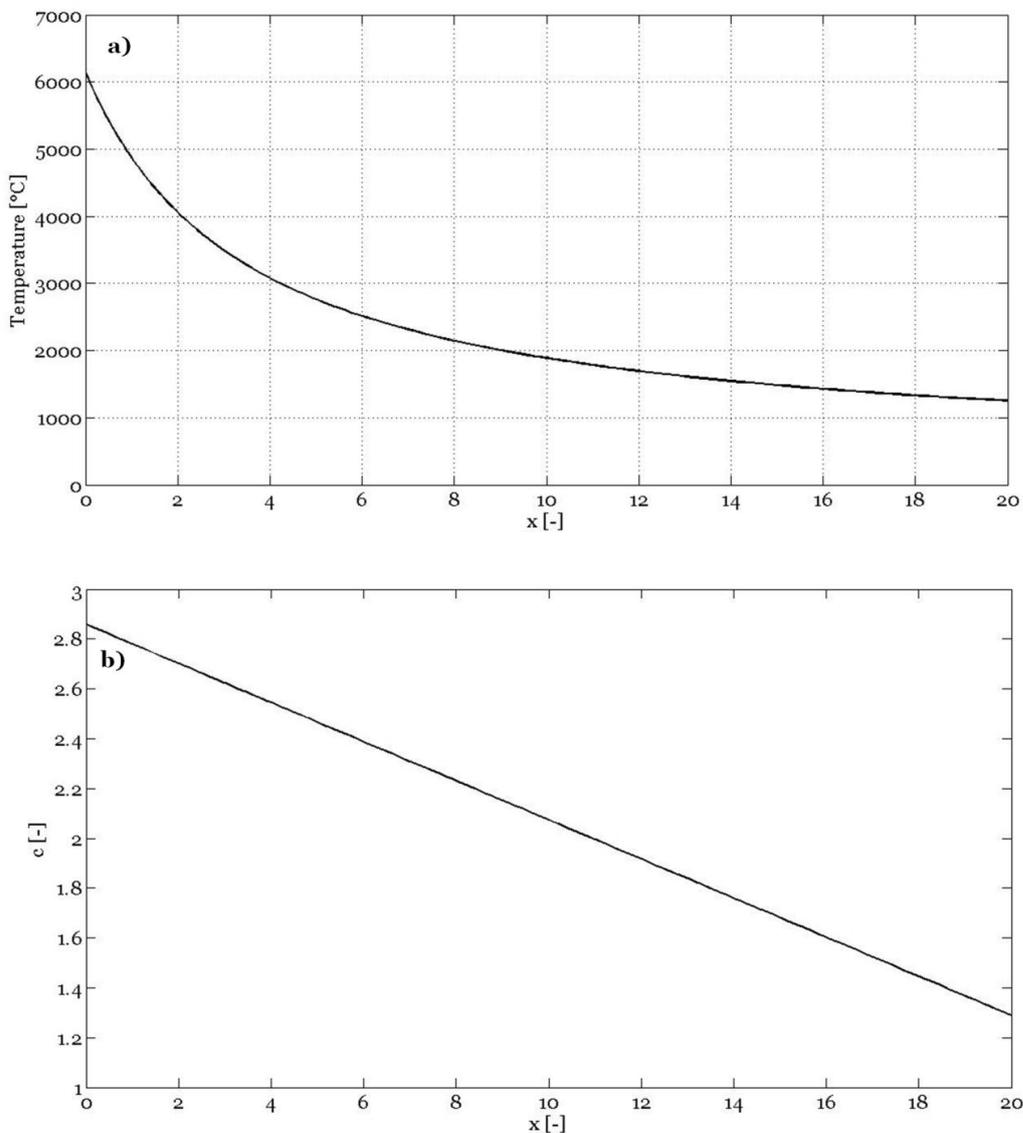


Figura 1 Calcolo della temperatura adiabatica di fiamma e della portata di CaCO_3 al variare della quantità di vapore iniettata. Le ultime due grandezze, rispettivamente c e x , sono date per unità di mole di CH_4 .

2.3 Bilancio di massa dell'unità CaL

Fissata la portata di CaCO_3 e H_2O per unità di CH_4 , viene condotto un bilancio di materia per il sistema integrato CaL integrato con un altoforno. Lo schema di processo è descritto in Figura 2. Il reattore di carbonatazione e calcinazione che compongono l'unità CaL vengono modellati e simulati in ChemCAD® attraverso un reattore tipo Gibbs. Questa scelta consente di risolvere sistemi composti da una moltitudine di specie chimiche reagenti, minimizzando l'energia libera di Gibbs dell'intero sistema, nel rispetto dei bilanci di energia e di massa coinvolti nel sistema stesso. All'interno del reattore va definita una lista di tutti gli elementi partecipanti al processo (reagenti, prodotti ed eventualmente inerti) per i quali il modello cerca di definire la probabile composizione nella condizione di minimo dell'energia libera di Gibbs. E' inoltre necessario specificare quali tra gli elementi si presentano in fase solida.

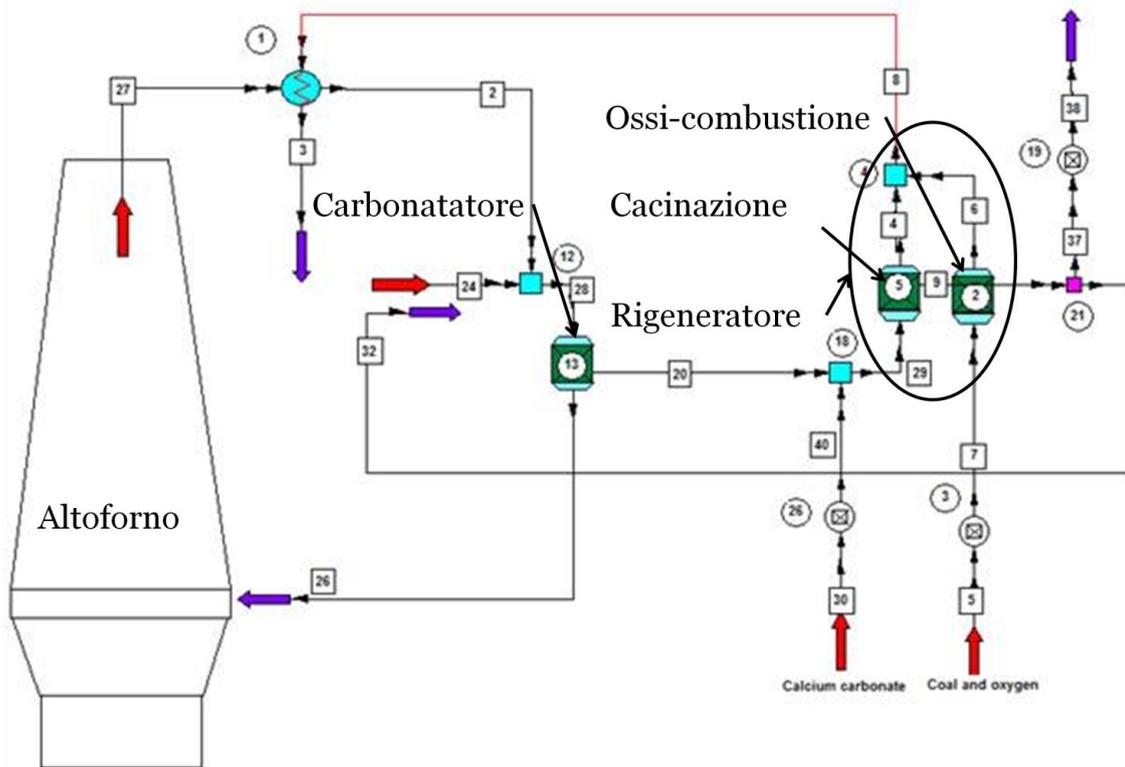
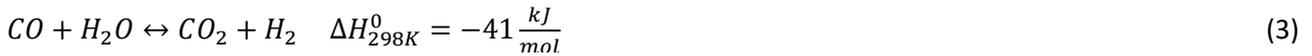


Figura 2 Shema di processo proposto per l'integrazione tra un altoforno di una acciaieria e un'unità CaL.

Il principio su cui si basa tale modello è basato sulla circostanza che nella configurazione di equilibrio tra le specie chimiche coinvolte il valore dell'energia libera del sistema risulta minimo. Il modello procede dapprima ad un'espressione di tale energia per l'intero sistema, tentando poi di minimizzarne il valore attraverso un algoritmo iterativo. Questo significa che non sono prese in considerazione le singole costanti di equilibrio delle reazioni, dalla cui conoscenza il programma praticamente prescinde, ma si procede sulla base di tutte le specie indicate. Si capisce bene quale importanza abbia la definizione di tale lista da parte dell'utente, che non dovrà tralasciare alcuna delle specie principali riguardanti il processo e che, allo stesso tempo, non dovrà contenere specie di rilevanza secondaria, quali possono essere quelle generate da reazioni con tempi molto lunghi se confrontati con quelli di gassificazione e cattura della CO_2 . La composizione e la portata del BFG uscente dall'altoforno è riportata in Tabella 1 per tonnellata di metallo liquido. La portata di sorbente viene scelta al fine di ottenere un abbattimento di circa 40 % di CO_2 nel BFG. Il bilancio inizialmente è stato effettuato come se tutto il CaO si convertisse in CaCO_3 durante la reazione di separazione ($X=1$, vedi sopra). Quindi non si tiene conto che parte del CaO ($X=0.33$) non reagisce durante la reazione di carbonatazione. Per far aderire il più possibile il modello a questa evidenza sperimentale, è stato clonato un componente in ambiente ChemCAD uguale all'ossido di calcio già presente tra i componenti disponibili nel software. In seguito il clone è stato reso inerte nei modelli Gibbs che simulano il comportamento dei reattori di calcinazione e rigenerazione. In questo modo si riesce a simulare il

comportamento del reattore di carbonatazione tenendo conto delle resistenze alla diffusione dovuta alla formazione di uno strato di CaCO_3 . Durante la migrazione della CO_2 dal bulk del gas verso il cuore della particella solida, parte del CaO non si rende disponibile alla reazione di decarbonizzazione del BFG pur partecipando al bilancio di energia complessivo del reattore di calcinazione (vedi equazione (2)). Da notare l'aumento del contenuto di H_2 nel BFG decarbonizzato all'uscita del carbonatore (corrente 26, Figura 2) che porta ad un livello più basso il consumo di carbone coke. L'aumento della percentuale di H_2 potrebbe essere spiegato dalla avvenuta reazione di WGS (equazione 3) tra il CO ed il vapore d'acqua già presenti nel BFG.



Questa reazione verrebbe, inoltre, catalizzata dalla presenza di materiale granulare composto da ossidi di ferro che il BFG trascina all'uscita dell'altoforno. In altri casi, come ad esempio l'uso di unità di separazione della CO_2 con solventi liquidi, la presenza di particolato ridurrebbe velocemente le prestazioni del processo di decarbonizzazione a causa della formazione di una fase slurry che inibisce il contatto tra la CO_2 ed il solvente. L'aumento della concentrazione di H_2 dimostra, invece, come la presenza di materiale polveroso nel BFG, abbia un effetto positivo nel processo di decarbonizzazione con la tecnologia CaL. Oltre al reattore di carbonatazione e rigenerazione, nel modello viene prevista l'integrazione di un terzo reattore che tiene conto della reazione di ossicombustione tra CH_4 ed O_2 necessaria a fornire l'energia per la decomposizione del CaCO_3 . I prodotti di combustione di questa reazione, che rappresentano i fumi in uscita dal calcinatore durante la rigenerazione del CaCO_3 , hanno una temperatura di 900°C . Il calore sensibile di questa corrente gassosa viene avviato ad uno scambiatore di calore al fine di aumentare la temperatura del BFG dalla temperatura di uscita (150°C) al valore scelto di temperatura per la reazione di carbonatazione (650°C). In questo modo si ha un recupero termico che rende, visti i livelli di temperatura dei processi in esame, ancora più efficiente l'integrazione tra un altoforno e un'unità CaL. Potendo recuperare il calore liberato durante la reazione di separazione della CO_2 , l'energia richiesta per la rigenerazione del sorbente per tonnellata di metallo caldo (thm) è di circa 441 MJ. Supponendo una produzione oraria di 275 thm la richiesta di potenza termica è di 33.7 MWth. Il modulo CSP proposto prevede l'uso di CO_2 come fluido di lavoro al fine di trasferire al calcinatore in maniera diretta il calore raccolto nel campo solare e necessario per la decomposizione del carbonato di calcio. In questo modo si ottiene un trasferimento del calore più efficiente evitando allo stesso tempo la diluizione della CO_2 separata con altro gas: questa è l'opzione tecnologica cui si fa riferimento in questo lavoro. Altre configurazioni prevedono il riscaldamento indiretto: in questo modo non si possono escludere l'utilizzo di fluidi di lavoro diversi dalla CO_2 . Al fine di rendere ancora più efficiente l'intero processo, si può prevedere la circolazione di solidi verso il campo solare con un miglioramento nell'efficienza di trasferimento del calore.

3 Funzione obiettivo ed algoritmo di ottimizzazione

In questa sezione vengono discussi i risultati numerici ottenuti dalla modellazione dell'integrazione di un modulo CSP nel processo CaL per la rigenerazione del sorbente. Come accennato nella sezione precedente, i moduli CSP previsti nella tecnologia ISCaL prevedono configurazioni che allo stato attuale non sono mature dal punto di vista industriale con una conseguente assenza di dati economici. Visto che l'obiettivo di questo lavoro è la formulazione di un algoritmo per l'ottimizzazione del processo ISCaL dal punto di vista economico, ci si propone di utilizzare la seguente funzione obiettivo, in cui viene calcolato il parametro IRR attraverso l'equazione 4 come il tasso di interesse che rende nullo il valore attualizzato (net present value, NPV) di tutti i flussi di cassa alla fine della vita utile dell'impianto.

$$\sum_{t=0}^{n_{con}-1} \frac{(-C_{inv})}{n_{con}(1+IRR)^t} + \sum_{t=n_{con}}^{n_{con}+n_{ope}-1} \frac{R}{n_{con}(1+IRR)^t} + \sum_{t=n_{con}+n_{ope}}^{n_{con}+n_{ope}+n_{dec}-1} \frac{(-C_{dec})}{n_{dec}(1+IRR)^t} = 0 \quad (4)$$

I valori n_{con} , n_{ope} , n_{dec} indicano rispettivamente gli anni di costruzione, di esercizio e di decommissioning dell'impianto ISCaL, C_{inv} è il costo di investimento, R è la differenza tra il ricavo ed i costi di operazione e manutenzione, C_{dec} rappresenta, infine, i costi di decommissioning. Per avere una base comune di confronto con i moduli CSP in cui il prodotto finale è l'energia elettrica, in questo caso si suppone che l'energia termica necessaria per rigenerare il sorbente nel processo CaL sia convertita in energia elettrica.

Per quanto detto prima, si testa l’algoritmo di ottimizzazione, oggetto di questo lavoro con la funzione obiettivo (4) in cui i costi ed i ricavi sono supposti essere proporzionali al costo di un campo solare con un valore di multiplo solare SM = 1 (Solar Multiple) e al numero di ore di accumulo termico (SH, Storage Hours). Il multiplo solare rappresenta il rapporto tra la massima potenza termica che viene raccolta dal campo solare e la potenza termica richiesta dal rigeneratore nel processo ISCaL. In questo modo si riesce a formulare una preliminare valutazione data la peculiarità di questa applicazione rispetto agli impianti CSP in essere e a non introdurre variabili troppo incerte in un’analisi economica di questo tipo. Con queste ipotesi, il ricavo viene calcolato secondo le seguenti funzioni:

$$R \propto CF \cdot (1 - CF) \cdot C_{inv} \tag{5}$$

$$C_{inv} = P_{ele} c_{inv,s} \tag{6}$$

dove CF e $c_{inv,s}$ rappresentano rispettivamente il ‘Capacity Factor’ del modulo CSP ed il costo specifico del modulo CSP per unità di potenza installata. La funzione R è stata formulata come riportato in (5) per poter tenere conto dell’aumento del ricavo al crescere del parametro CF e della sua diminuzione superato un certo valore del parametro CF.

Tabella 2 Valori di Capacity Factor (CF) e costi specifici (c.) estrapolati da [5] supponendo una variazione lineare con SM ed SH

		Capacity Factor CF [-]						
a)		SH						
		0	3	6	9	12	15	18
SM	1.0	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
	1.2	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
	1.5	0.27	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
	1.8	0.30	0.32	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	2.1	0.31	0.37	0.39	0.40	0.40	0.40	0.40
	2.5	0.34	0.38	0.42	0.46	0.48	0.48	0.48
	3.0	0.35	0.39	0.46	0.51	0.56	0.57	0.58
	3.5	0.36	0.40	0.48	0.53	0.60	0.61	0.62

		Costi specifici di installazione cs [euro/kWe]						
b)		SH						
		0	3	6	9	12	15	18
SM	1.0	6288	6288	6288	7795	9361	9361	9361
	1.2	6258	6258	6258	7750	9331	9331	9331
	1.5	6213	6213	6213	7704	9286	9286	9286
	1.8	6168	6168	6168	7659	9241	9241	9241
	2.1	6123	6123	6123	7599	9196	9196	9196
	2.5	6123	6213	6213	7704	9286	9286	9286
	3.0	6258	6213	6258	7750	9331	9331	9331
	3.5	6288	6288	6288	7795	9361	9361	9361

Infatti, al crescere della capacità dell’impianto (proporzionale al parametro CF), cresce il ritorno economico dovuto alla vendita di energia. Questo effetto inizia a diminuire quando l’impiantoraggiunge una certa taglia, superata la quale i costi di manutenzione e gestione e i costi del personale coinvolto iniziano a crescere. L’aumento di questi costi può essere tale da mitigare l’aumento del ritorno economico. Attraverso la formulazione dell’equazione R, anche se in modo del tutto generale, si riesce a tenere conto dell’influenza dell’aumento dei costi sul calcolo dell’ottimo della funzione 4, variando SM ed SH. I parametri

CF e $c_{inv,s}$, infatti, sono funzioni delle variabili SM ed SH [5] come riportato in Tabella 2. Tali valori sono stati estrapolati da alcuni valori riportati in [5] e supponendo una variazione lineare con i parametri SM e SH. Il costo di decommissioning è supposto essere una frazione del costo di installazione ($C_{dec} = C_{inv}/50$).

3.1 Descrizione dell'algoritmo di soluzione

Per trovare la soluzione al problema dell'accumulo termico si è scelto di usare un algoritmo euristico di ottimizzazione ispirato a processi che avvengono in natura. La soluzione viene trovata, non secondo i metodi classici, perché risultati troppo onerosi e lenti, ma tramite un algoritmo che sfrutta una intelligenza collettiva, equilibrando completezza, accuratezza e velocità di esecuzione. Esistono vari tipi di algoritmi euristici, che si ispirano alla biologia e che occupano una scena molto importante nella moderna ottimizzazione numerica. Già nel 1995 Kennedy and Eberhart [6] svilupparono una *Particle swarm optimization (PSO)* basata sul comportamento a sciame come quello, ad esempio, di pesci ed uccelli, che utilizzano una *swarm intelligence* nei loro spostamenti. L'algoritmo utilizzato in questo caso è quello chiamato di *Firefly (FF)*, basato cioè sull'intelligenza collettiva delle lucciole. La conoscenza del comportamento delle FF è utile ai nostri fini in quanto il segnale che esse producono può essere associato ad una funzione obiettivo da ottimizzare, rendendo possibile la formulazione di algoritmi di ottimizzazione. È perciò importante capire bene la struttura dell'algoritmo ispirato alle lucciole e le leggi che lo governano, che possono essere schematizzate nelle seguenti tre regole ideali, a cui vengono associate delle formule:

- 1) La luminosità (I) di una FF dipende dalla funzione obiettivo. Va considerato anche il mezzo attraverso cui la luce si propaga e il suo coefficiente di assorbimento (γ), che varia a seconda del tipo di ambiente. Le funzioni prese in considerazione sono le seguenti, in cui I_0 rappresenta la luminosità originale ed r la distanza:

$$I(r) = I_0 e^{-\gamma r^2}$$

$$I(r) = \frac{I_0}{1 + \gamma r^2}$$

$$e^{-\gamma r^2} \approx 1 - \gamma r^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 r^4 + \dots$$

- 2) L'attrazione (β) è proporzionale alla loro luminosità (I), per cui la FF meno luminosa si avvicina a quella più luminosa. Inoltre, attrazione e luminosità insieme diminuiscono all'aumentare della distanza:

$$\beta(r) = \beta_0 e^{-\gamma r^2}$$

Inoltre, la distanza tra due lucciole i e j , rispettivamente nella posizione x_i e x_j , è data da:

$$r_{ij} = \|x_i - x_j\| = \sqrt{\sum_{k=1}^d (x_{i,k} - x_{j,k})^2}$$

In un ambiente bidimensionale, quest'ultima formula diventa:

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}$$

Inoltre, lo spostamento di una FF i , che viene attratta da una FF j più luminosa, è determinato dalla seguente espressione:

$$x_i = x_i + \beta_0 e^{-\gamma r_{ij}^2} (x_j - x_i) + \alpha \left(\text{rand} - \frac{1}{2} \right)$$

in cui il secondo termine è riferito all'attrazione e il terzo è, invece, riferito alla randomizzazione, parametrizzata tramite α (in cui "rand" genera casualmente numeri che vanno da 0 a 1).

Assumendo queste due leggi, l'algoritmo FF può essere sinteticamente ricondotto alle operazioni evidenziate in cornice: L'algoritmo FF prevede, quindi, due loop interni che riguardano la popolazione n e uno esterno per l'iterazione t . La complessità dell'algoritmo può perciò essere espressa da $O(n^2 t)$. Poiché n è piccolo (tipicamente, $n = 40$), e t è grande (per esempio, $t = 5000$), l'onere computazionale è relativamente modesto perché la complessità dell'algoritmo è lineare in termini di t . Il principale onere computazionale deriva dal tipo di funzione obiettivo che si sceglie.

```

Funzione obiettivo  $f(x)$ ,  $x = (x_1, \dots, x_d)^T$ 
Calcolo della posizione iniziale delle FF  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ )
Calcolo della luminosità  $l_i$  in  $x_i$  attraverso la funzione  $f(x_i)$ 
Calcolo del coefficiente  $\gamma$ 
While (t < MaxGeneration)
  for i= 1 : n (numero di FF)
    for j= 1 : i
      if ( $l_j > l_i$ ), Muovi FF verso j; end if
      Calcolo della 'Attractiveness'
      calcolo della nuova soluzione
    end for j
  end for i
  Calcolo del massimo
end while
    
```

3.2 Applicazione ad un caso studio

Si è scelto di testare l’algoritmo FF ad un caso studio utilizzando le seguenti funzioni:

$$y = 2 \cdot e^{-(x(1)-4)^2-(x(2)-4)^2} + 2 \cdot e^{-(x(1)+4)^2-(x(2)+4)^2} + 5 \cdot e^{-(x(1)^2-3 \cdot x(2)-3)^2} + 3 \cdot e^{-(x(1)^2-(x(2)+2)^2)}$$

In un ambiente bidimensionale (2D) si è ottenuta una funzione con quattro picchi (Figura 3), i cui massimi sono stati calcolati attraverso l’implementazione dell’algoritmo dopo circa 600 chiamate alla funzione obiettivo.

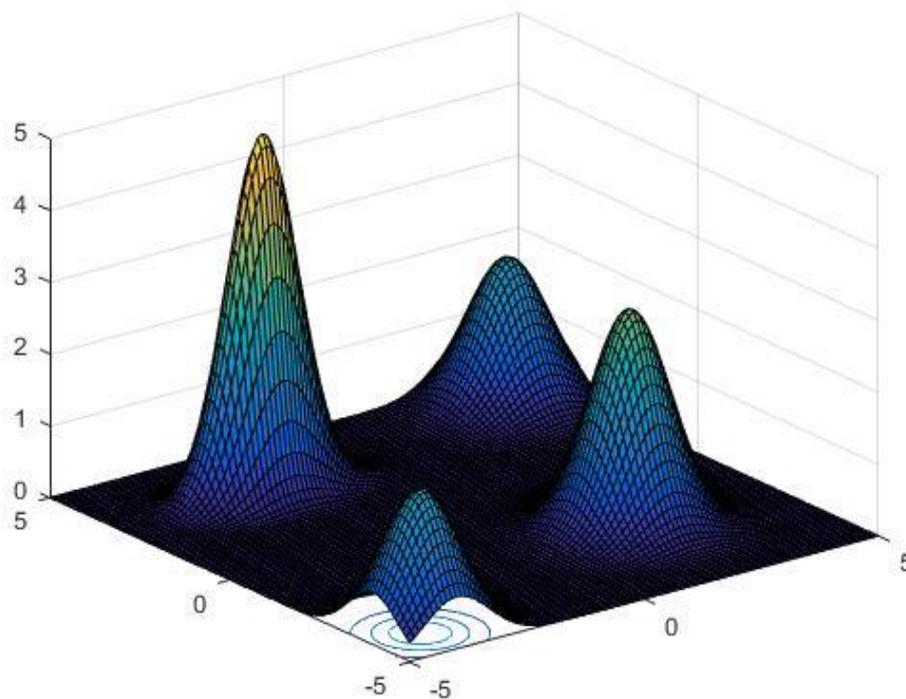


Figura 3 Funzione obiettivo test a quattro picchi.

Le FF, dopo queste iterazioni, si sono disposte in corrispondenza dei quattro picchi: l’algoritmo, quindi, è riuscito a suddividere automaticamente in quattro sottogruppi l’intera popolazione. La posizione delle FF è inizialmente, all’istante zero, lontano dai picchi (Figura 4a) e sparsa distribuita in maniera random nell’ambiente (dominio di calcolo). Con l’aumentare delle iterazioni, le FF tendono a raggrupparsi in sottogruppi e a posizionarsi sui picchi della funzione, come si evince dalla Figura 4, in cui i grafici a), b), c) e d) rappresentano la posizione delle lucciole rispettivamente all’istante iniziale ($k=1$), $k=15$, $k=30$ e $k=50$ (istante finale)..

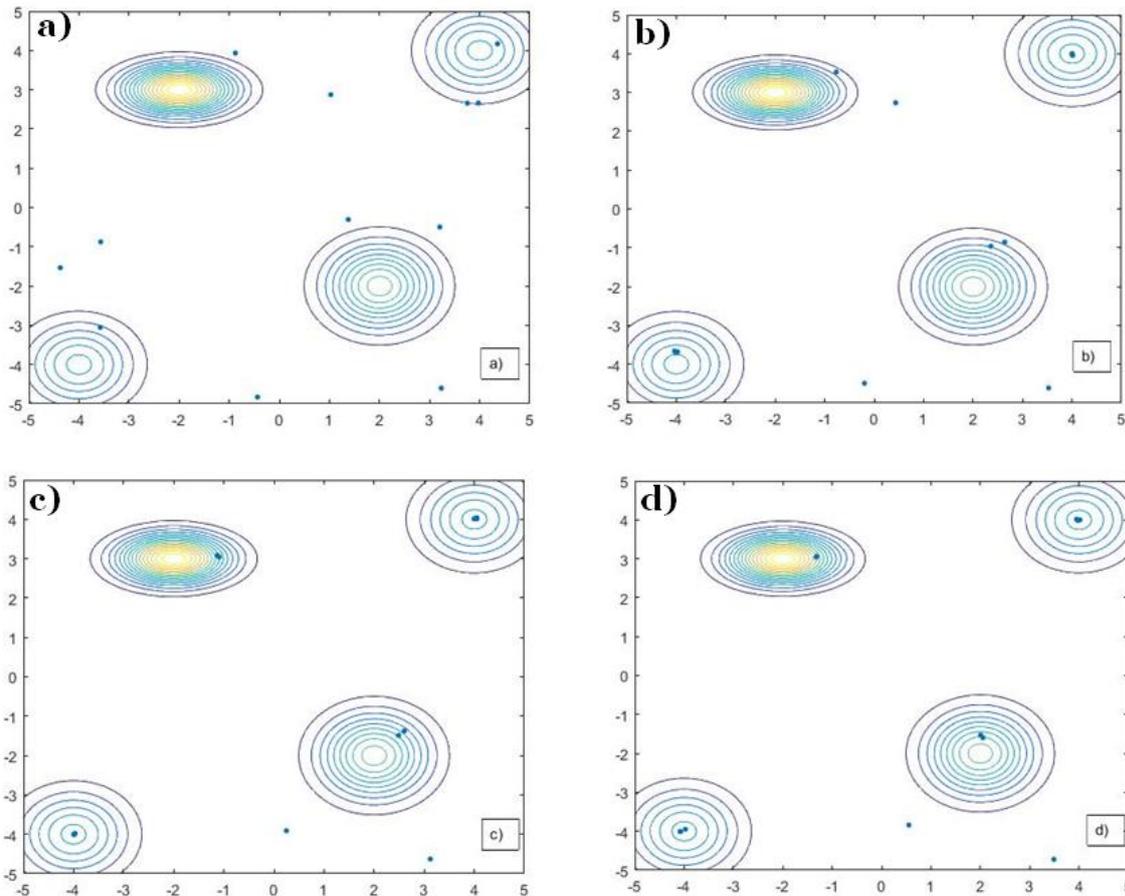


Figura 4 Evoluzione della posizione di FF durante la ricerca del massimo della funzione obiettivo.

3.3 Ottimizzazione della funzione obiettivo IRR e calcolo di LCOE

In questa sezione vengono riportati i risultati dell’algoritmo di ottimizzazione applicato alla funzione obiettivo IRR . Una volta ipotizzata la funzione R (equazione 5), si cerca la posizione del massimo della funzione (4) in un insieme limitato (SM, SH) $\in [1, 3.5] \times [0, 12]$ ed il valore che assume questo massimo (valore massimo di IRR). Una volta calcolato il valore di IRR viene in seguito valutato il *levelised cost of energy* (LCOE) attraverso l’equazione (7).

$$LCOE = \frac{\vartheta C_{inv} + \rho}{\gamma} \quad (7)$$

$$\vartheta = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} + i_{ins} \quad (8)$$

dove $\gamma \propto C_{inv}$ è l’energia prodotta che viene supposta proporzionale al prodotto tra il costo di investimento CF, $\rho \propto C_{inv} \cdot CF^2$ rappresenta il costo di gestione e manutenzione dell’impianto (vedi equazione (5)). A causa dell’elevato rischio tecnologico per tali sistemi innovativi si prevede un ulteriore costo di assicurazione del capitale $i_{ins}=0.5\%$ [7] del costo di investimento. La superficie IRR al variare dei valori SM ed SH è riportata in Figura 5. La Figura 6 mostra, una serie di curve isolivello IRR e la posizione del punto di massimo del valore IRR verso cui gli agenti FF tendono a muoversi secondo l’algoritmo sopra formulato. L’ottimo economico, secondo le ipotesi descritte sopra, si ha per i parametri SM ed SH rispettivamente uguali a SM=2.6 e SH=11 mentre il valore massimo di IRR per come è stata formulata la funzione obiettivo è circa $IRR_{max}=4.25\%$. Sostituendo il valore massimo di IRR_{max} in (8) si ottiene il valore di ϑ che ci consente il calcolo del valore di LCOE minimo (vedi Figura 7) $LCOE_{min} = 14.6$ c€/kWe. Da sottolineare come il risultato del processo di ottimizzazione qui presentato è strettamente legato alla ipotesi che ci hanno portato alla formulazione dell’equazione (5). L’obiettivo di questo lavoro è comunque quello di presentare un algoritmo in grado di determinare in tempi e approssimazione ragionevoli il punto di ottimo economico attraverso una funzione obiettivo ampiamente utilizzate nel calcolo dell’*internal rate of return*.

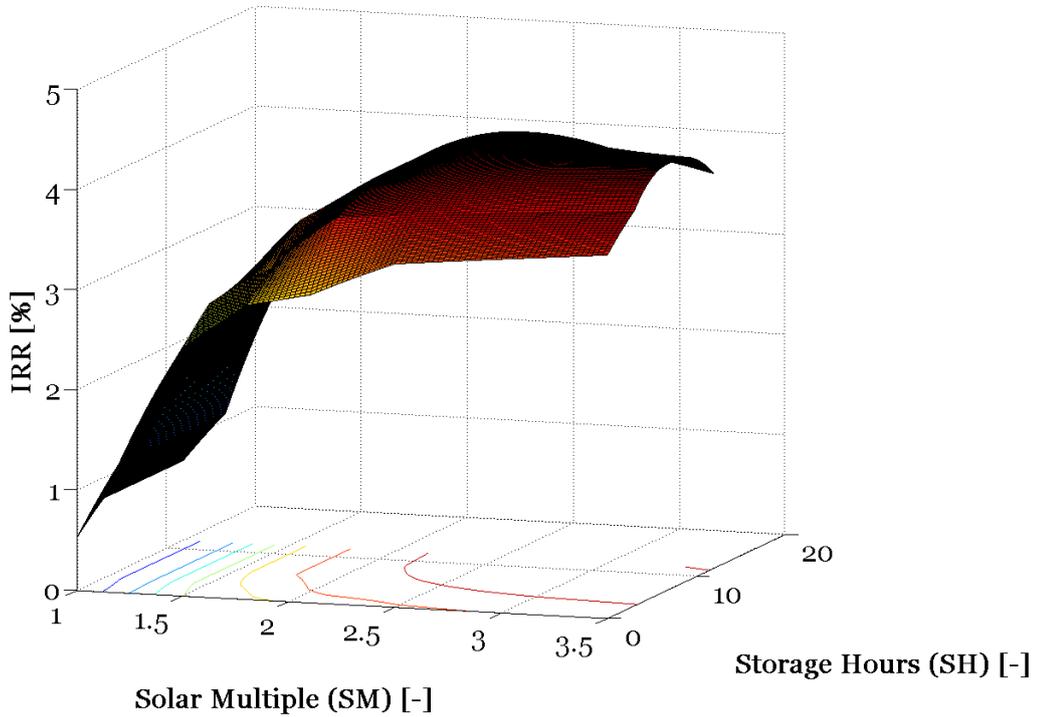


Figura 5 Superficie 2D che mostra la variazione del valore IRR al variare di SM ed SH nel dominio di calcolo *Solar Multiple SM, Storage Hours SH* $\in [1 \ 3.5] \times [0 \ 12]$.

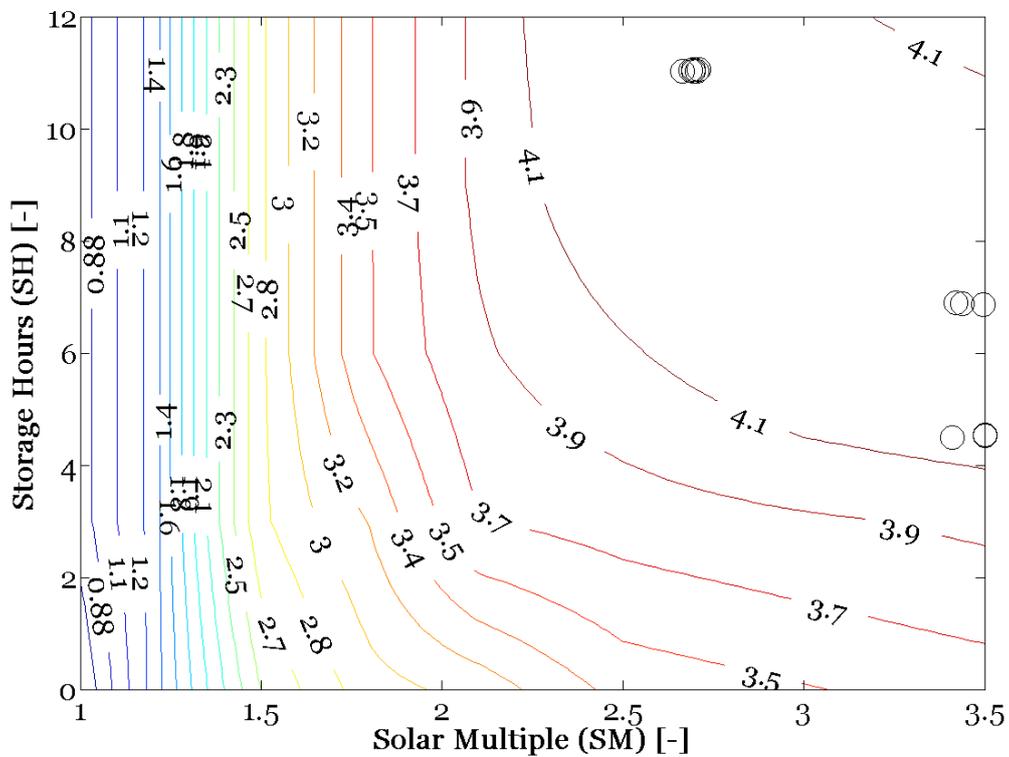


Figura 6 Curve isolivello della superficie IRR mostrata in figura 5. I cerchi rappresentano la posizione delle FF alla fine delle iterazioni. Il punto di massimo è posizionato in $SM=2.6$ e $SH=11$; il valore massimo è $IRR_{max}=4.25\%$

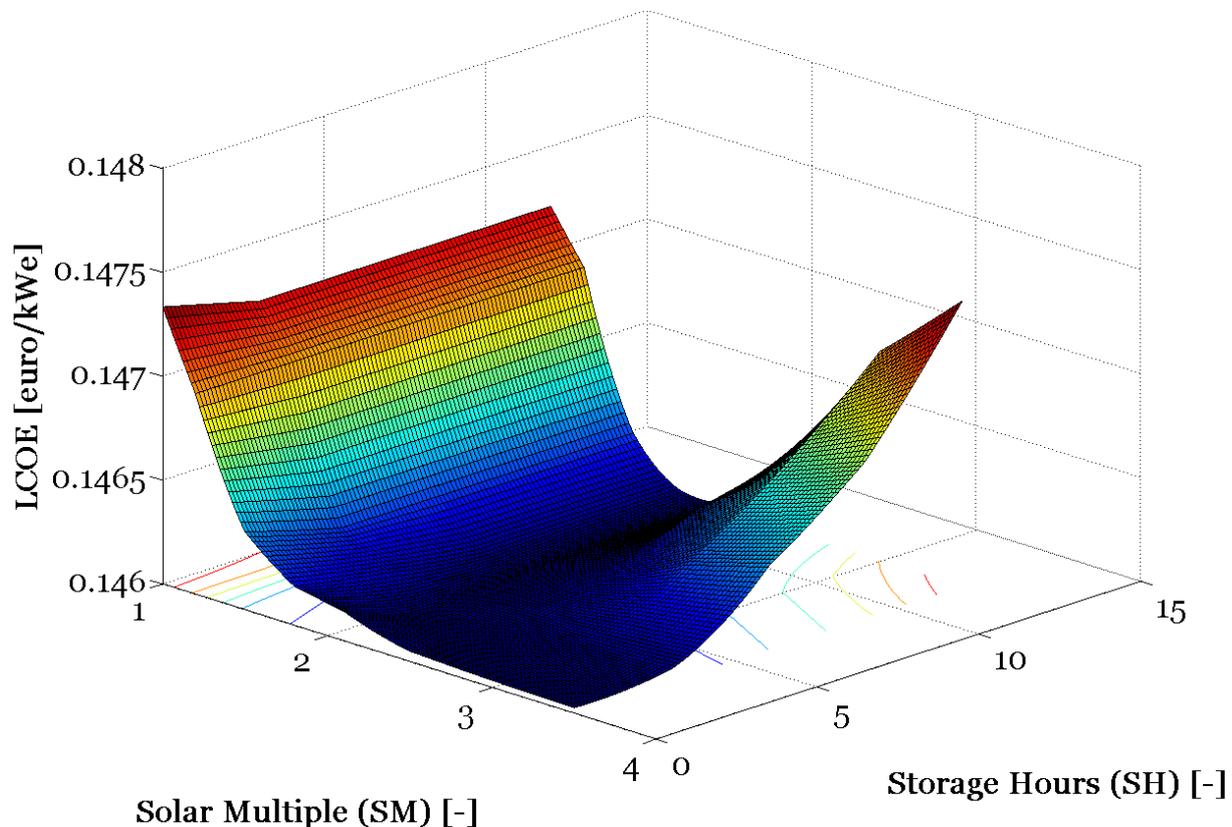


Figura 7 Superficie 2D che mostra la variazione del valore LCOE al variare di SM ed SH nel dominio di calcolo Solar Multiple SM, Storage Hours SH) $\in [1 \ 3.5] \times [0 \ 12]$.

4 Conclusioni

Questo lavoro riporta, nella prima parte, i risultati del bilancio di materia ed energia di un calcinatore alimentato a metano ed ossigeno per la rigenerazione del sorbente utilizzato in un processo CaL (Calcium Looping). La taglia del calcinatore scelto è quello necessario per poter rigenerare una portata di sorbenti solidi per la separazione della CO₂ di un Blast Furnace Gas (BFG) con una produzione oraria di metallo liquido all'uscita dell'altoforno di circa 275 tonnellate. La potenza termica necessaria per la rigenerazione (al netto del calore liberato durante la reazione di separazione) è di circa 33.7 MWth. Su questo valore si è dimensionato in prima approssimazione il campo solare, per il quale si è supposto un DNI (*Direct Nominal Insolation*) di circa 0.85 kW/m². L'integrazione di un modulo a concentrazione in un processo CaL prevede la possibilità di diverse opzioni tecnologiche: (i) riscaldamento diretto dei sorbenti solidi attraverso anidride carbonica; oppure (ii) riscaldamento indiretto attraverso un diverso fluido di lavoro. La prima opzione tecnologica (riscaldamento diretto con CO₂) prevede l'uso di una corrente di anidride carbonica alle stesse condizioni termodinamiche della CO₂ in uscita dal calcinatore e che viene avviata a stoccaggio o ad un processo che la valorizzi dal punto di vista economico. La seconda opzione (riscaldamento indiretto), ipotizza l'utilizzo di un rigeneratore a doppia camera in cui il sorbente viene calcinato in una delle due camere attraverso il calore ceduto da un fluido di lavoro che attraversa l'altra camera. Infine vi è una terza opzione tecnologica in cui il carbonato di calcio riceva direttamente l'energia solare senza l'ausilio alcuno di medium (CO₂ o altro fluido di lavoro). In questo lavoro è stata presa in considerazione la prima opzione con riscaldamento diretto di CO₂ che consente di ottenere una corrente di CO₂ al rigeneratore fortemente concentrata senza ulteriori complessità tecniche.

La seconda parte di questo lavoro presenta la formulazione di un algoritmo per la ricerca del punto di ottimo economico per l'integrazione di un modulo CSP dove il fluido di lavoro è CO₂ con un processo di CaL. Il caso studio è sempre la decarbonizzazione al 40 % di un ciclo integrato per la produzione integrata di ferro liquido ed acciaio. L'algoritmo utilizzato è di tipo *Particle Swarm Optimization (PSO)* basata sul

comportamento a sciame come quello, ad esempio, di pesci ed uccelli, che utilizzano una *swarm intelligence* nei loro spostamenti. L'algoritmo utilizzato in questo caso è quello chiamato di *Firefly* (FF), basato cioè sull'intelligenza collettiva delle lucciole. In questo modo si riesce a determinare in tempi contenuti il punto di massimo o i diversi punti di massimo, qualora siano presenti più valori di ottimo. L'algoritmo FF è stato testato con una funzione che presenta quattro valori di massimo e si è visto come le FF inizialmente distribuite in maniera random nel dominio di calcolo convergono verso i punti di massimo. Invece, l'applicazione dell'algoritmo FF ad una funzione obiettivo di tipo economico per il calcolo del valore IRR di un investimento ha mostrato come le FF tendono a convergere verso un unico punto di massimo del dominio di calcolo scelto (*Solar Multiple SM*, *Storage Hours SH*) $\in [1, 3.5] \times [0, 12]$. L'algoritmo qui formulato riesce, una volta note le funzioni di costo e ritorno economico dell'impianto in esame, a determinarne il punto di ottimo economico in termini di massimo IRR (14.6 c€/kWe) o minimo LCOE (*Levelised Cost of Electricity*). Purtroppo a causa della mancanza di dati certi per il costo di un modulo CSP a CO₂, per la rigenerazione di sorbenti solidi per un processo CaL, si è dovuto supporre che i diversi costi e ritorni economici siano proporzionali secondo il parametro CF (*Capacity Factor*) al costo di investimento iniziale di un CSP analogo ad olio diatermico. Con questa ipotesi si riesce a determinare il punto di ottimo economico di un impianto ISCaL: tali valori sono $IRR_{max}=4.25\%$ $LCOE_{min}=14.6$ c€/kWe.

5 Riferimenti bibliografici

1. Stendardo, S.; Nobili, M.; Scaccia, S. High quality syngas production via steam-oxygen blown bubbling fluidised bed gasifier. *Energy* 2016; 103: 697-708;
2. Don W. Green, Robert H. Perry. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8th Edition;
3. Stendardo S, Foscolo PU, Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent, *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 2343-2352;
4. Silvera Scaccia, Stefano Stendardo, Giuseppina Vanga, Leandro Pagliari, Stefano Cassani, Mirko Nobili, Giuseppe Messina, Andrea Assettati, Giuliano Guidarelli, Salvatore Attanasi, Caterino Stringola, Andrea Grasso, Ivano Cassani, Antonio Calabró, Pier Ugo Foscolo: *The Italian ZECOMIX Platform: CO₂ Capture on Calcined Dolomite in Fluidized Bed Carbonator Unit*. *Natural Resources* 05/2014; 5(5):433-441. DOI:10.4236/nr.2014.59040;
5. International Renewable Energy Agency (IRENA) - *Renewable energy technologies: cost analysis series*. Volume 1: Power Sector Issue 2/5;
6. Kennedy J. and Eberhart R. C.: Particle swarm optimization. *Proc. of IEEE International Conference on Neural Networks*, Piscataway, NJ. pp.1942-1948 (1995);
7. Viebahn P, Lechon Y, Trieb F. The potential role of concentrated solar power (CSP) in Africa and Europe — a dynamic assessment of technology development, cost development and life cycle inventories until 2050. *Energy Policy* 2011; 39: 4420–30.