



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi tecno-economica di un processo CaL alimentato ad energia solare per la decarbonizzazione del settore siderurgico

Giustiniano P, Stendardo S, Borello D

Report RdS/PAR2016/198

ANALISI TECNO-ECONOMICA DI UN PROCESSO CAL ALIMENTATO AD ENERGIA SOLARE PER LA
DECARBONIZZAZIONE DEL SETTORE SIDERURGICO

Giustiniano P.¹, Stendardo S.², Borello D.³

¹ Tesista c/o ENEA dell' Univ. di Roma "La Sapienza"

² ENEA

³ Univ. di Roma "La Sapienza"

Settembre2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici a Energia Quasi Zero (nZEB)

Obiettivo: Parte A - c.2 - Applicazione del processo di 'calcium looping' nell'industria di potenza ed 'energy intensive'

Task c.2.2 - Analisi termo-economica di Cicli Calcium Looping per la simbiosi tra industria energivora e industria di potenza: Analisi tecno-economica di un processo CaL alimentato ad energia solare per la decarbonizzazione del settore siderurgico

Responsabile del Progetto: Dott.ssa F.R. Picchia ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PRODUZIONE DELL'ACCIAIO ATTRAVERSO CICLO INTEGRATO ALTOFORNO E CONVERTITORE.....	6
2.1 TOP GAS RECYCLING.....	7
2.2 IL PROCESSO CALCIUM LOOPING.....	7
2.2.1 Calcinatore a singola camera e doppia camera.....	8
2.2.2 Efficienza di cattura e l'indice SPECCA.....	9
2.2.3 Energy recovery and electricity production.....	10
2.3 CONCENTRATORI SOLARI.....	10
2.3.1 Il fluido termovettore.....	11
2.3.2 Multiplo solare.....	12
2.3.3 Accumulo dell'energia solare.....	12
2.3.4 Sistema di back-up.....	14
3 SIMULAZIONE DEL PROCESSO CAL CON TPG.....	14
3.1 IPOTESI GENERALI DEL MODELLO.....	15
3.2 MODELLAZIONE E SIMULAZIONE DELL'ALTOFORNO.....	15
3.3 MODELLAZIONE E SIMULAZIONE DEL PROCESSO TGR CON UN'UNITÀ CAL.....	16
3.3.1 Recupero di energia termica.....	16
3.3.2 Effetto della tecnica TGR sul risparmio di coke.....	18
4 MODELLAZIONE E SIMULAZIONE DEL PROCESSO ISCAL (INTEGRATED SOLAR CALCIUM LOOPING).....	20
4.1 INDICE DI TRASFERIMENTO DELL'ENERGIA SOLARE.....	20
4.2 RISULTATI DELLA SIMULAZIONE DI UN PRROCESSO ISCAL: TEMPERATURA OPERATIVA 600-970 °C.....	21
4.2.1 Ipotesi del modello e parametri operativi.....	21
4.3 ANALISI PARAMETRICA.....	22
4.3.1 Efficienza di decarbonizzazione ed indice SPECCA.....	23
4.3.2 Produzione di energia elettrica.....	23
5 CONFRONTO ECONOMICO DELLE ALTERNATIVE CAL/ISCAL.....	24
5.1 COSTI DI INVESTIMENTO.....	24
5.1.1 Il costo dell'unità CaL.....	24
5.1.2 Costo dell'impianto solare.....	24
5.1.3 Costo dell'isola di potenza.....	25
5.2 COSTI DI GESTIONE.....	25
5.3 CARBON TAX, RISPARMIO DI COKE ED ELETTRICITÀ.....	26
5.4 COSTO LIVELLATO DELL'ACCIAIO (LEVELISED COST OF STEEL, LCOS) E COSTO DELLA CO2 EVITATA (AVOIDED COST, AC).....	26
6 CONCLUSIONI.....	27
7 BIBLIOGRAFIA.....	28

Sommario

La produzione dell'acciaio è un processo che prevede l'integrazione di due principali fasi: la produzione del ferro e la sua affinazione per la produzione finale dell'acciaio. Il ferro è generalmente prodotto in un altoforno (Blast Furnace, BF) dove i minerali feriferi sono ridotti ed il metallo viene prodotto in forma liquida e convertito in un convertitore basico ad ossigeno (Basic Oxygen Furnaces, BOF) o in un forno elettrico ad arco (Electric Arc Furnace, EAF). La linea di produzione composta da altoforno e convertitore ad ossigeno (BF-BOF) è l'opzione tecnologica che viene correntemente scelta per grossi volumi di produzione ed è responsabile di circa il 70 % della produzione mondiale di acciaio.

In questo lavoro mostriamo i principali risultati ottenuti in termini di bilancio energetico e di impatto ambientale dell'integrazione di un'unità CaL in un ciclo integrato BF-BOF per la produzione di ghisa liquida da inviare in seguito alla produzione di acciaio. La tecnica del ricircolo dei gas prodotti in altoforno (Top Gas Recycling or Top Gas Recirculation, TGR) è un'opzione tecnologica sviluppata per la riduzione delle emissioni di CO₂ prodotte in un altoforno. Questo processo è basato su il ricircolo di parte dei gas in uscita dall'altoforno (Blast Furnace gas, BFG) nuovamente all'altoforno dopo essere stato sottoposto ad un processo di decarbonizzazione attraverso un processo di Calcium Looping (CaL). In tal modo il gas ad alto contenuto di idrogeno ancora presente nel gas decarbonizzato può essere riutilizzato come agente riducente minimizzando quindi il consumo di coke.

Il calore necessario per la decomposizione del carbonato in ossido è dovuto essenzialmente dal raffreddamento della corrente calda di CO₂ in uscita da un modulo CSP (*Concentrated Solar Power*) ed iniettato direttamente all'interno del calcinatore dove la temperatura è di circa 900 °C. La temperatura in uscita dal campo solare è fissata a circa 970 °C. All'uscita del calcinatore il flusso è ulteriormente raffreddato a circa 600 °C che rappresenta il valore massimo di temperatura all'ingresso di un ricevitore di una torre solare centrale.

Lo scopo di questo lavoro è lo studio delle prestazioni energetiche e l'analisi economica di un processo ibrido basato sul Calcium Looping e su un modulo CSP ed applicato alla decarbonizzazione di un processo di produzione del ferro da altoforno attraverso la tecnica del Top Gas Recycling con l'integrazione di un processo CaL. Dopo una prima analisi focalizzata sulle prestazioni energetiche ed ambientali di questa opzione tecnologica, il lavoro si conclude con lo studio di un ciclo integrale BF-BOF con TGR e CaL ibridizzato con un modulo CSP.

1 Introduzione

Il settore dell'acciaio è il secondo utilizzatore di energia richiedendo su scala mondiale circa 616 Mtep in 2007 [1] ed è il responsabile di circa 6-7 % delle emissioni mondiali di CO₂ nel 2010 [2].

La quantità di CO₂ emessa dall'industria siderurgia varia da Paese a Paese dipendendo fortemente dal mix energetico utilizzato per la produzione dell'energia elettrica e dall'utilizzo o meno di tecnologie per la produzione efficiente di energia. Mediamente, la produzione di una tonnellata di CO₂ richiede circa 1.8 tonnellate di CO₂ [3]. La maggior parte di queste emissioni avvengono in un altoforno, dove i minerali feriferi vengono ridotti per la produzione di metallo fuso. In questa sezione dell'impianto si ha la più alta richiesta di carbonio, sottoforma di carbone. Ogni anno elevate quantità di acciaio e ferro vengono prodotte per soddisfare la crescita di paesi in via di sviluppo. Nel 2013, la produzione mondiale di acciaio è stata di circa 1607 Mt [4] più di sei volte la produzione nel 1950. Negli ultimi anni la Cina è il maggior produttore con circa 779 Mt di acciaio prodotte nel 2013 seguito dall'Unione Europea con 166 Mt il Nord America con 118 Mt. All'interno dell'Unione Europea, il più grande produttore è la Germania con circa 43 Mt. Nel 2016 la produzione in Italia è stata più di 10 Mt [2].

Le tecnologie ed i processi CCS (Carbon Capture and Storage) utilizzati per ridurre le emissioni di carbonio dall'industria e dal settore di potenza vengono correntemente divise in tre famiglie distinte: pre-combustione, post-combustione e ossi-combustione. Nel processo di cattura della CO₂ in pre-combustione, il combustibile (carbone, biomassa o metano) viene fatto reagire con ossigeno e/o vapore per la produzione di un gas combustibile sintetico composto principalmente da H₂ e CO₂. L'anidride carbonica è quindi catturata attraverso un processo chimico o fisico per la produzione di una corrente ad altissimo contenuto di H₂ da utilizzare come agente riducente nel settore siderurgico o in isole di potenza altamente efficienti come una cella a combustibile. Il processo ad ossi-combustione prevede la rimozione dell'azoto dall'aria per la produzione di una corrente altamente concentrata di O₂ da utilizzare in un processo combustivo ed ottenere una corrente di CO₂ pronta per essere stoccata in maniera permanente oppure per essere utilizzata nella produzione di combustibili. Infine la post-combustione prevede la separazione della CO₂ a valle di un processo combustivo dai fumi di combustione [5]. Tale separazione, può aver luogo in membrane polimeriche, attraverso solventi liquidi o sorbenti solidi o attraverso una separazione criogenica. Attualmente tra le tecnologie in post combustione le principali sono basate su VPSA (Vacuum pressure Adsorber), ammine, o attraverso un processo di chemisorbimento basato su ossido di calcio (Calcium Looping) [3][6][7]. Il primo consiste in un processo ciclico dove la CO₂ è selettivamente separata in un materiale poroso e quindi rilasciata a più basse pressione. Nei processi che utilizzano le ammine si ha una colonna detta di stripper in cui la CO₂ viene assorbita in un mezzo liquido e desorbita in una seconda colonna detta colonna di rigenerazione. Infine, nel processo CaL, la separazione della CO₂ avviene a più alte temperature attraverso la reazione di carbonatazione con un materiale a base di CaO. Una volta esaurita la propria capacità sorbente, il materiale viene avviato in un reattore di rigenerazione in cui viene prodotta una corrente ad alto contenuto di CO₂. In questo lavoro si analizzerà il processo CaL cercando soluzioni che prevedano l'utilizzo dell'energia solare nella rigenerazione del materiale sorbente.

Mediamente la richiesta di calore in un settore industriale è circa i due terzi della richiesta totale di energia. Nel 2009, circa il 90 % dell'energia viene prodotta dalla combustione di combustibili fossili mentre il 10 % è rappresentata dall'energia elettrica in parte prodotta da combustibili convenzionali [8]. Negli ultimi anni, grazie anche a strumenti di natura politica e finanziaria, si è assistito ad una forte penetrazione dell'energia solare sia nel settore termoelettrico che in quello industriale. Una delle applicazioni dell'energia solare è la produzione di acqua calda sanitaria, riscaldamento solare e produzione di energia elettrica [9]. La maggior parte di questi processi avviene a temperature non superiori a 250 °C [10]. L'utilizzo dell'energia solare ad alta temperatura è attualmente utilizzata per la generazione di potenza con risultati promettenti [11][12]. Negli ultimi anni l'integrazione dell'energia solare con tecnologie CCS sta riscuotendo un interesse sempre più crescente per l'implementazione di un processo di decarbonizzazione sempre più sostenibile del settore industriale e termoelettrico [13][14].

2 Produzione dell'acciaio attraverso ciclo integrato altoforno e convertitore

La produzione di acciaio è un processo complesso che può essere diviso in due grosse linee di produzione: un primo processo che prevede la produzione del ferro necessari alla seconda linea di produzione in cui si ha la conversione del ferro in acciaio. Generalmente il ferro viene prodotto attraverso un altoforno (blast furnace, BF) dove i minerali ferriferi sono ridotti al fine di produrre il metallo fuso che viene successivamente convertito in acciaio grezzo in un convertitore (o fornace basica ad ossigeno: Basic Oxygen Furnace, BOF) oppure in un forno elettrico ad arco (Electric Arc Furnace). Il processo integrato BF-BOF è la tecnologia con la quale circa il 70 % dell'acciaio mondiale viene prodotto [15]. Per tale motivo la maggior parte delle emissioni di CO₂ nel settore industriale proviene da questo tipo di ciclo. In particolare la fornace elettrica ad arco se confronta con un fornace BOF emette circa un terzo delle emissioni di quest'ultima soprattutto perché utilizza rottami ferriferi nella produzione dell'acciaio [16]. Processi alternativi a tale ciclo prevedono la riduzione diretta o la fusione di minerali ferriferi per la produzione di un materiale denominato rispettivamente DRI (Direct Reduced Iron) o SRI (Smelting Reduced Iron). Sebbene questi processi risultano avere un impatto ambientale più basso rispetto al ciclo BF-BOF il loro peso nella produzione mondiale di acciaio è stato negli ultimi anni marginale attestandosi a circa 1% della produzione mondiale [17]. I principali processi di produzione di ferro e acciaio possono essere riassunti in Figura 1.

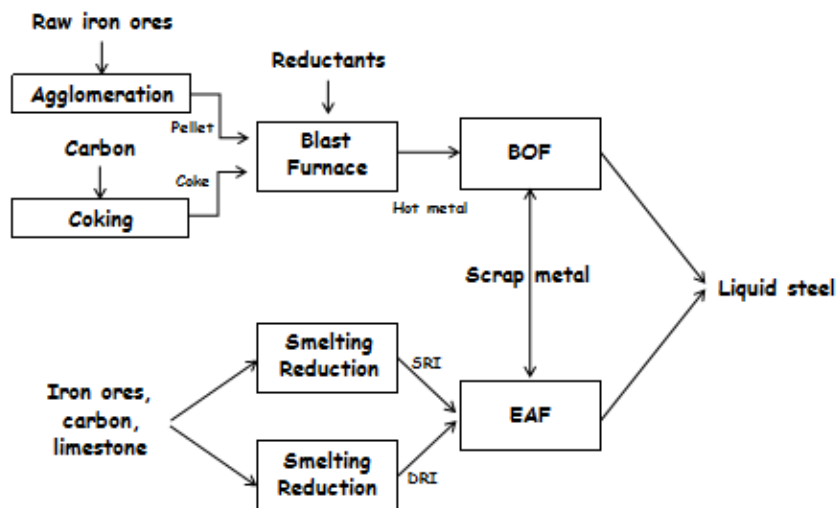
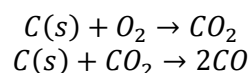
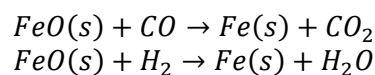


Figura 1 Processi di produzione del ferro e acciaio

I materiali ferriferi sono miscelato con altri minerali ad esempio CaCO₃ per formare un materiale a base di clinker che alimenta l'altoforno insieme al coke. Nella fornace i minerali ferriferi vengono ridotti attraverso il CO prodotto dalla gassificazione del coke che partecipa anch'esso al processo riduttivo degli ossidi di ferro. Il risultato di questo processo è una massa di metallo fuso (chiamato ghisa). Aria arricchita di O₂ viene iniettata all'interno dell'altoforno attraverso tuyere posti nella parte inferiore del forno. L'aria ossida parte del coke che proviene dalla parte superiore del forno al fine di fornire il calore necessario alla fusione del ferro e delle scorie. La parte rimanente del coke gassifica producendo il monossido di carbonio necessario alla produzione del ferro.



Il processo avviene ad alte temperature nella zona denominata 'reserve zone' in cui si ha la produzione del gas riducente, la cui composizione tipica è 46% N₂, 32% CO, 14% CO₂, 5% H₂ and 3% H₂O. I materiali ferriferi vengono ridotti attraverso complesse reazioni gas solido che generalmente sono sintetizzate nelle seguenti reazioni chimiche:



Tale metallo così prodotto è quindi avviato al BOF che viene alimentato da ossigeno ed eventualmente da rottami ferrosi. In questo modo la percentuale di carbonio si riduce a circa 1-4% e insieme al contenuto di altri elementi indesiderati come fosforo manganese e silicio. A questo punto l'acciaio è pronto per essere avviato a trafilatura per la produzione di bramme.

2.1 Top gas recycling

La tecnica del riciclo del gas (Top Gas Recycling TGR) liberato dalla bocca del forno (Blast Furnace Gas, BFG) viene generalmente impiegata per ridurre le emissioni di CO₂. Parte di questo gas, una volta captato, viene riavviato all'altoforno. In questo modo il CO e l'H₂ ancora presenti in questo gas vengono riutilizzati nel processo riduttivo riducendo quindi il consumo di coke al forno. In questo lavoro si prevede l'utilizzo di una sezione di rimozione della CO₂ attraverso un processo CaL integrandosi bene nel processo TGR. Infatti il processo CaL avvenendo ad alte temperature consente alla reazione di water gas shift di avvenire concentrando il gas ulteriormente in CO₂ e facilitando quindi la rimozione di questo componente e l'ulteriore produzione di H₂. Su scala pilota, la tecnica TGR è stata studiata nel progetto ULCOS utilizzando come tecnologia CCS un processo VPSA. In particolare, si prevede l'utilizzo di O₂ puro invece che aria per concentrare ulteriormente la CO₂ nel BFG. I primi risultati sperimentali riportano una riduzione della CO₂ di circa 24% [18].

In questo lavoro si è studiato l'integrazione del processo CaL in un forno alimentato ad aria arricchita come nei processi convenzionali cercando di ottimizzare il riciclo di BFG all'altoforno. Il forno BF con un ricircolo di BFG ed integrazione del carbonatore viene schematicamente riportato in Figura 2.

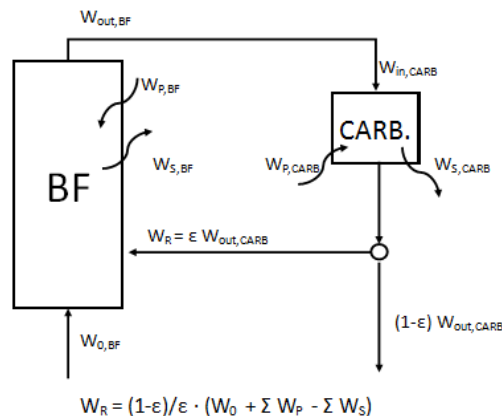
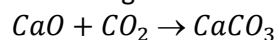


Figura 2 Processo di decarbonizzazione di un altoforno BF con TGR e CaL

2.2 Il processo Calcium Looping

Il processo di Calcium Looping (brevemente CaL) è una tecnica di decarbonizzazione promettente che è stata studiata negli ultimi anni e che ha raggiunto un certo grado di maturità tecnologica [7]. Tale processo si basa sulla capacità sorbente di un materiale a base di ossido di calcio (CaO) per rimuovere la CO₂ presente in miscele gassose (fumi di combustione o gas combustibili) secondo la reazione



La Figura 3 mostra uno schema semplificato di un'unità CaL che si compone di un reattore di carbonatazione e di un reattore di rigenerazione. Nel primo reattore (carbonatore) i gas vengono decarbonizzati attraverso un letto di particelle sorbenti che reagiscono con la CO₂ formando CaCO₃ in un intervallo di temperatura tra 650 e 750 °C [19]. Il gas esce dal carbonatore con un basso contenuto di CO₂ mentre le particelle solide, una volta esaurita la propria capacità sorbente vengono avviate al reattore di rigenerazione dove attraverso un processo di calcinazione vengono rigenerate ad una temperatura non inferiore a 850 °C. In questo modo la CO₂ precedentemente catturata viene concentrata in corrente gassosa per essere stoccata in maniera permanente oppure usata nella produzione di combustibili (e.g. metano). Il materiale solido così rigenerato viene quindi avviato al carbonatore per un ulteriore ciclo di cattura della CO₂. In questo ciclo si prevede una corrente di make-up per poter compensare sia la portata di solidi eventualmente trascinati dalle correnti gassose sia i solidi esausti.

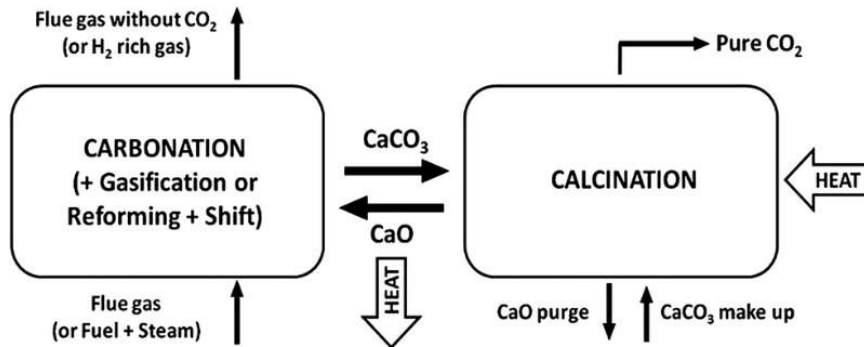


Figura 3 Schema semplificato di un processo CaL

Le reazioni appena descritte avvengono in reattori a letto fluido grazie alla possibilità che tali tecnologie hanno nell'uniformare la temperatura all'interno della camera di reazione. Inoltre il reattore a letto fluido è una tecnologia ben consolidata ed essendo utilizzata nel campo industriale può essere facilmente adatta ad un processo CaL. Diversamente dagli altri processi CCS, le prestazioni del processo CaL non verrebbero ridotte a causa della presenza di particolato trascinato dal BFG che, invece, potrebbe catalizzare la reazione di WGS convertendo CO e H₂O in H₂ e CO₂ [20].

2.2.1 Calcinatore a singola camera e doppia camera

Come detto precedentemente la reazione di rigenerazione prevede il riscaldamento del sorbente esausto ad una temperatura non inferiore a 850 °C. Come tale calore viene fornito al materiale esausto influenza la scelta del tipo di reattore: a singola camera nel caso in cui il calore viene ceduto direttamente al materiale solido o a doppia camera nel caso di trasferimento indiretto del calore. Nel primo approccio il calore viene trasferito direttamente al sorbente e, al fine di ottenere una corrente concentrata di CO₂, tale processo combustivo deve avvenire in assenza di azoto come mostra la Figura 4.

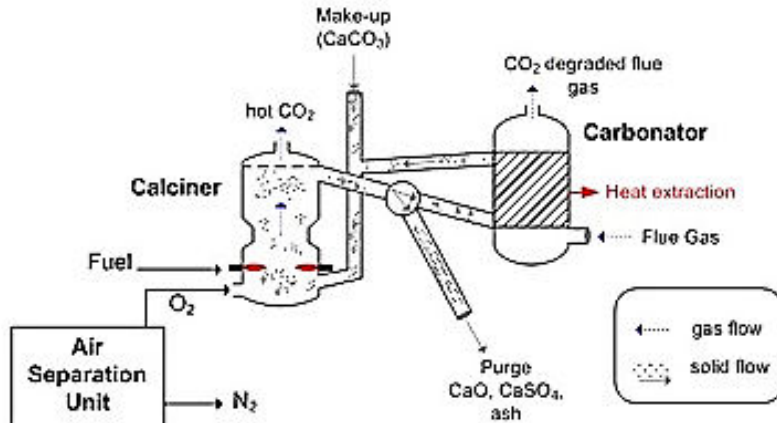


Figura 4 Processo CaL plant con rigenerazione a singola camera

In questo caso, parte della CO₂ liberata viene ricircolata all'interno del rigeneratore per controllare la temperatura del processo e per poter fluidizzare il letto da calcinare. Generalmente la corrente di CO₂ viene utilizzata anche per scaldare l'ossigeno comburente in ingresso al reattore. In questo lavoro si propone invece un processo alternativo appena descritto e mostrato in Figura 4. Il calore viene fornito da una corrente di CO₂ che agisce come fluido termovettore che capta l'energia termica da un campo solare e lo rilascia all'interno del calcinatore. Nel secondo caso con rigeneratore a doppia camera, il calore viene trasferito da un reattore in cui avviene la combustione ad una seconda camera di calcinazione ove il materiale solido viene rigenerato come è mostrato in Figura 5. Il calore viene trasferito attraverso un medium termico (barre o muri). In questo secondo processo non vi sono restrizioni sul comburente da impiegare e quindi la combustione può essere esercitata in maniera convenzionale utilizzando l'aria come comburente e non vi è la necessità di installare in prossimità di un'unità di separazione dell'ossigeno dell'aria (ASU) evitando quindi anche la richiesta energetica ad esso associata. Lo svantaggio di questa soluzione è che i

fumi in uscita dalla camera di combustione vengono emessi in atmosfera a meno che non si decida di re-inviare tali fumi alla stessa sezione di cattura o in ulteriore processo di decarbonizzazione.

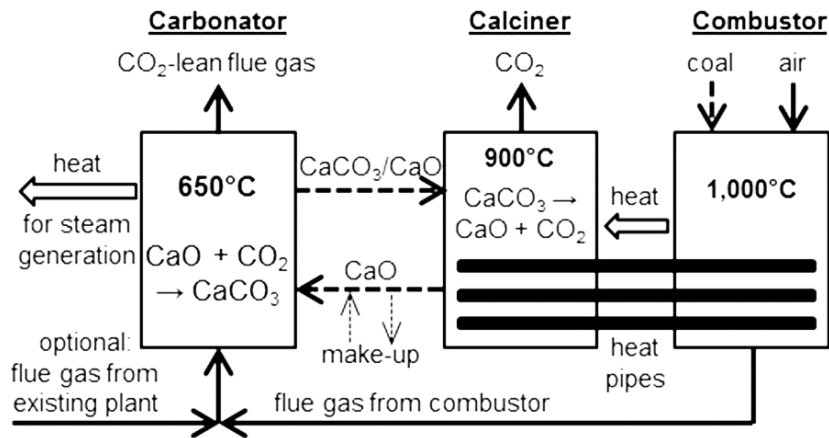


Figura 5 CaL plant with double chamber calciner (combustion in air)

In questo lavoro si propone una terza soluzione che cerca di combinare i vantaggi della prima (trasferimento diretto del calore) alla seconda (assenza di unità ASU). Quindi rispetto alla combustione in ossigeno puro, questo processo non richiede l'uso di alcun processo di separazione dell'ossigeno dell'aria. Inoltre non prevedendo alcun ricircolo di CO₂ per moderare la temperatura all'interno del calcinatore, la relativa richiesta elettrica dei compressori di CO₂ viene meno (vedi Figura 6).

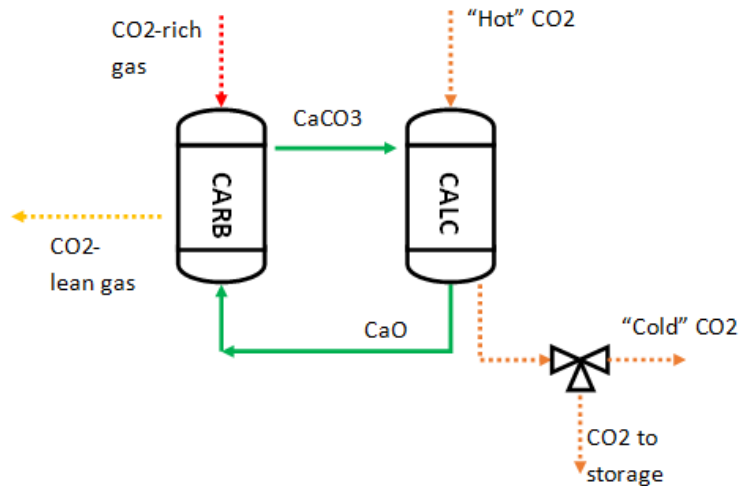


Figura 6. Unità CaL con singola camera riscaldata da CO₂ calda proveniente da un campo solare

2.2.2 Efficienza di cattura e l'indice SPECCA

Un parametro che viene utilizzato nello studio delle prestazioni di processi CCS è l'efficienza di cattura della CO₂ definita come:

$$E_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,capt}}{\sum F_{CO_2,in}}$$

Il numeratore indica il flusso di CO₂ cattura e concentrata al calcinatore mentre il denominatore rappresenta la sommatoria di tutte le correnti di CO₂ che entrano nell'unità di decarbonizzazione. Per il processo CaL questo rappresenta la somma delle correnti di CO₂ che entrano nel carbonatore e quelle prodotte nel processo combustivo per la rigenerazione del sorbente. Un altro parametro per la stima delle prestazioni di un processo di decarbonizzazione è rappresentato dall'efficienza di cattura del carbonio definita come

$$E_C = \frac{\sum F_{CO_2,capt}}{\sum F_{C,in}}$$

In questo caso il denominatore rappresenta la somma delle correnti gassose che contengono carbonio. Tale indice pone l'attenzione sul fatto che in taluni sistemi CCS la reazione di water gas shift non può avvenire a causa della temperatura limitata a cui il processo viene esercito e pertanto il monossido potrebbe essere presente all'interno del gas decarbonizzato. In questo modo il gas sintetico combustibile contenete H₂ e CO una volta utilizzato come combustibile può essere fonte di CO₂. In tali sistemi E_c ed E_{CO₂} coincidono. Un altro parametro per la stima del consumo di energia primaria è l'indice SPECCA (Specific Primary Energy Consumption for CO₂ avoided), definito come il consumo di energia primaria per evitare un'unità di CO₂ [21]:

$$SPECCA = \frac{HR - HR_{ref} \left[\frac{MJ}{kg} \right]}{e_{ref} - e}$$

Nella sua formulazione originaria, il numeratore rappresenta la differenza tra i consumi di energia termica prodotta da fonti fossili per unità di produzione elettrica con e senza sistemi CCS. Il denominatore rappresenta le emissioni di CO₂ evitate grazie all'utilizzo di sistemi CCS. Più in generale si può definire un indice SPECCA che tenga conto delle emissioni evitate di carbonio nel seguente rapporto.

$$SPECCA^* = \frac{HR - HR_{ref}}{e_{c,ref} - e_c} \times \frac{12}{44} \left[\frac{MJ}{kg_{eq}} \right]$$

Questo indice rappresenta il consumo di energia primaria per evitare un'unità di carbonio. Viene applicato il fattore di conversione 12/44 per rendere confrontabile tale indice con la sua formulazione originaria e tenere conto delle emissioni equivalenti di CO₂. In modo analogo si possono definire le emissioni equivalenti di CO₂ nel seguente modo:

$$e_{CO_2}^* = \left(e_c [kmol] \cdot 12 \left[\frac{kg_{carbon}}{kmol} \right] \right) \times \frac{44}{12} \left[\frac{kg_{CO_2,eq}}{kg_{carbon}} \right]$$

Infine si può definire un efficienza di decarbonizzazione equivalente (EDE, Equivalent Decarbonisation Efficiency) definite attraverso il seguente rapporto:

$$EDE = \frac{e_{CO_2}^*}{e_{CO_2,noCCS}^*}$$

2.2.3 Energy recovery and electricity production

Un altro vantaggio del processo di Calcium Looping rispetto alle altre tecnologie CCS è la possibilità di poter recuperare calore ad alta temperatura e produrre 'in situ' energia elettrica. A questo si unisca il fatto che all'interno delle acciaierie ci sono diversi punti in cui poter valorizzare cascami temici e produrre ulteriore energia elettrica prodotta attraverso un ciclo Rankine e da utilizzare per i processi industriali.

2.3 Concentratori solari

I principali sistemi a concentrazione solari disponibili sul mercato sono i concentratori parabolici lineari e a disco, lineari di tipo Fresnel e concentratori centrali. Questi possono essere a loro volta classificati in concentratori a due dimensioni e tre dimensioni. Ai primi appartengono i concentratori lineari (e.g. parabolici lineari e di tipo Fresnel) e sono mostrati in Figura 7. Nei sistemi parabolici lineari l'energia solare è riflessa da uno specchio parabolico e concentrata su un tubo detto tubo ricevitore all'interno del quale fluisce il fluido termovettore (Heat transfer Fluid, HTF). Gli specchi parabolici possono essere disposti in circuiti composti da 5-8 unità. Questa loro modularità unita ad una buona efficienza ottica, fanno di questa tecnologia una buona candidata per applicazioni su scala ampia. Tuttavia gli elevati costi di costruzione dovuti al supporto degli specchi hanno limitato a tutt'oggi il loro sviluppo. La tecnologia degli specchi di tipo Fresnel è relativamente nuova. In questo sistema lo specchio parabolico viene sostituito da una serie di specchi piatti che possono ruotare su uno dei loro assi per poter allinearsi al moto apparente del Sole. Purtroppo questo tipo di specchi presenta un'efficienza ottica più bassa se confrontata con quella degli specchi parabolici. I sistemi di tipo 3-D focalizzano i raggi solari su un'area molto piccola usando un concentratore di geometria adeguata. Per tale motivo, tali sistemi sono in grado di raggiungere valori di efficienza ottica ben al di sopra dei quelli 2-D raggiungendo valori superiore a 700 °C. Esempi di tecnologie 3-D sono riportate in Figura 8. I dischi parabolici consentono di raccogliere l'energia solare attraverso un'ampia superficie e di concentrarla in un unico ricevitore. Se lo specchio è ben allineato al Sole, questo riesce a concentrare elevati flussi di energia con elevate efficienze. Purtroppo tali sistemi, come i parabolici

lineari hanno elevati costi dovuti al sostegno della pesante struttura (attualmente si hanno specchi con diametri di 12 metri [22]).

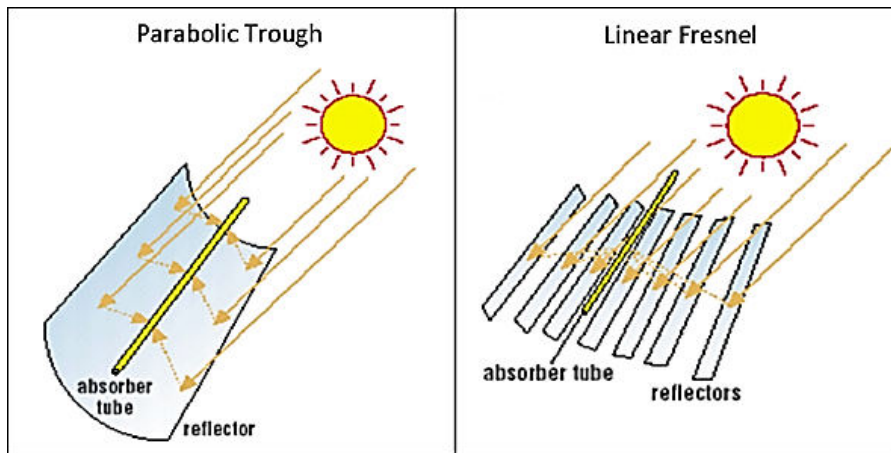


Figura 7 Parabolici lineari di tipo Fresnel

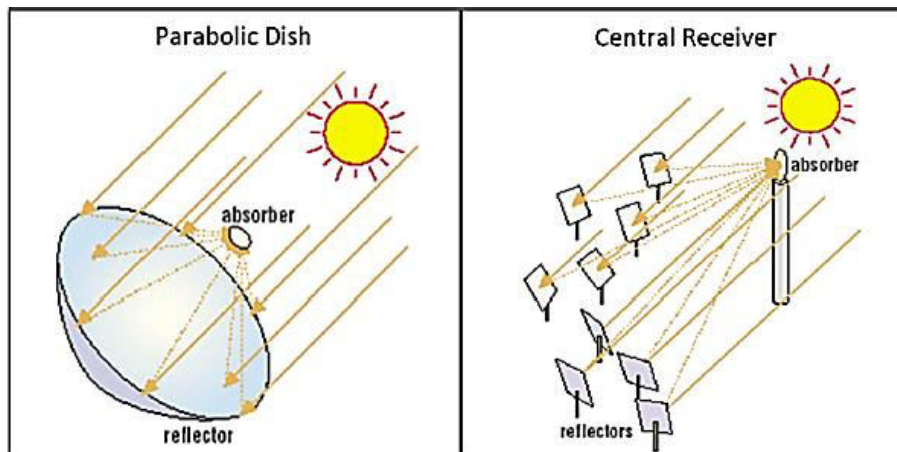


Figura 8 Disco parabolico e torre solare

I ricevitori centrali stanno avendo un rapido incremento nella raccolta efficiente di energia solare. In questo tipo di sistemi il ricevitore o concentratori è localizzato in cima ad una struttura elevata (torre) al centro di un campo di specchi piatti ad in inseguimento (eliostati) che fungono da collettori. Ogni campo solare può contenere un elevato numero di eliostati per la produzione di elevati quantità di energia solare ad alta temperatura. Di contro, tali sistemi richiedono una dettagliata e accurata progettazione al fine di poter lavorare al massimo della loro efficienza.

2.3.1 Il fluido termovettore

Un aspetto importante nella progettazione dei sistemi a concentrazione è la scelta del fluido termovettore (HeatTransfer Fluid, HTF). Tale fluido raccoglie l'energia solare all'interno del ricevitore innalzando la propria temperatura senza che questo si possa degradare. In questo modo, l'HTF trasporta il calore così raccolto all'utilizzatore finale che può essere un ciclo di potenza o un reattore che necessita di calore di processo. Le proprietà che fanno di un fluido un buon mezzo termovettore sono: elevata capacità termica, buone proprietà di trasferimento del calore, bassa viscosità e stabilità chimica alle temperature tipiche di un sistema a concentrazione. Attualmente buoni fluidi termovettori sono il Therminol VP1 e sali fusi (tipicamente sali di sodio e potassio). Questi fluidi sono usati grazie alle loro proprietà di trasferimento del calore unite ad una elevata capacità termica. Purtroppo la temperatura di lavoro in un sistema che utilizza tali fluidi non può superare i 350 °C, nel caso del Therminol, e 560 °C per i sali fusi [23]. Per tale motivo, negli ultimi anni si stanno studiando HTF gassosi da utilizzare in sistemi a torre solare. Tra questi fluidi, l'aria è stata proposta da alcuni autori in [24][23], inoltre un certo numero di progetti a scala pilota sono

focalizzati nello sviluppo di sistemi in grado di arrivare a temperature superiori a 800 °C [25]. Oltre l'aria, anche la CO₂ è stata oggetto di studi per un suo utilizzo come fluido termovettore in condizioni supercritiche (s-CO₂) specialmente in sistemi parabolici lineari [26]. I risultati ottenuti anche se a livello teorico sono molto promettenti. L'applicazione della CO₂ supercritica, pone infatti problemi di ordine ingegneristico a causa delle elevate pressioni di esercizio. **Per tale motivo, in questo lavoro si propone preliminarmente l'utilizzo della CO₂ a più basse pressioni.** Anche se le prestazioni della CO₂ a basse pressioni non sono confrontabili con la s-CO₂, le sue proprietà, simili a quella dell'aria, fanno di essa un buon candidato per la sostituzione dell'aria come fluido termovettore. Tale sostituzione si rende necessaria nel processo proposto in questo rapporto per un trasferimento diretto del calore dal fluido termovettore al materiale da calcinare. Infatti, la CO₂ una volta captata l'energia solare può essere avviata direttamente al calcinatore cedendo parte del calore sensibile senza che la CO₂ liberata dalla calcinazione venga diluita in altri gas.

2.3.2 Multiplo solare

Le dimensioni e la Potenza raccolta da un campo solare possono essere definite attraverso il parametro del Multiplo Solare (Sola Multiple SM). Questo viene definito come il rapporto tra l'energia raccolta dal campo nelle sue condizioni nominali e la potenza termica necessaria all'utilizzatore [27] (nel nostro caso il calcinatore dell'unità CaL):

$$SM = \frac{\dot{Q}_{SF,des}}{\dot{Q}_{calc}}$$

2.3.3 Accumulo dell'energia solare

A causa delle fluttuazioni con cui l'energia solare si presenta, un modulo CSP è spesso corredato da un accumulo di energia termica (Thermal Energy Storage, TES). Un modulo TES è in grado di accumulare energia termica nel momento in cui si ha un eccesso di energia raccolta dal collettore solare e di rilasciarla nel momento in cui l'energia solare viene meno. L'accumulo di energia può avvenire in forma diretta o indiretta e dipende se il mezzo di accumulo è lo stesso HTF che serve per raccogliere l'energia solare.

Nel caso di HTF gassosi a causa della loro bassa densità si preferisce accumulare l'energia in maniera indiretta attraverso l'ausilio di uno scambiatore di calore tra il modulo CSP ed il modulo TES. Come mezzo di accumulo si preferisce avere un materiale che abbia un'elevata capacità termica e quindi un'elevata densità di accumulo energetico. Un tipico esempio di unità TES è riportata in Figura 9: questa prevede l'accumulo di energia termica attraverso il calore sensibile di materiale ceramico che costituisce la parte interna del silo rivestita da acciaio. Il materiale per l'accumulo, tipicamente mattoni refrattari sono disposti in modo tale da massimizzare la superficie di scambio per il trasferimento del calore tenendo, nel contempo, la perdita di carico del fluido termovettore il più bassa possibile.

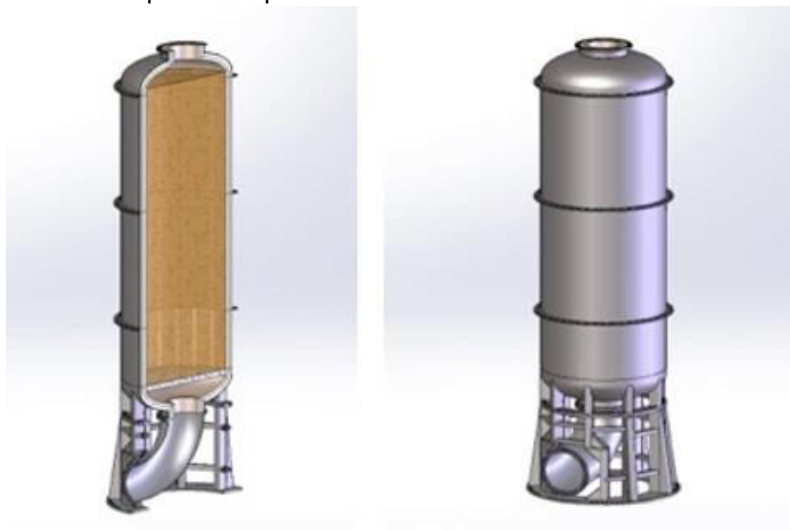


Figura 9 Modulo TES con accumulo attraverso materiale ceramico

Durante la fase di carica, il fluido termovettore in uscita dal campo solare viene avviato all'unità TES mostrata in Figura 9 dall'alto in maniera tale da trasferire parte del contenuto entalpico ai mattoni refrattari. L'equazione che presiede il trasferimento del calore è sotto riportata:

$$\dot{Q}_{TES,c} = \dot{m}_{TES}(h_{i, TES} - h_{o, TES})$$

L'entalpia in ingresso dell'HTF può essere assunta uguale a quella che ha all'uscita del campo solare mentre l'entalpia che il fluido ha all'uscita dal modulo TES è generalmente legata alle dimensioni dell'accumulo termico e della sua inerzia. Generalmente si preferisce avere una temperatura di uscita ($T_{o, TES}$) del fluido termovettore che non superi la massima temperatura in ingresso al ricevitore solare. Tuttavia, all'aumentare della taglia del modulo TES la temperatura cresce come mostra la Figura 10.

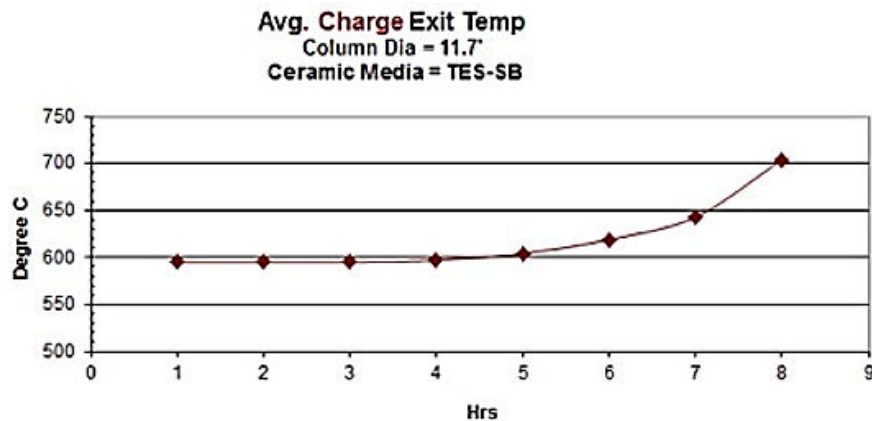


Figura 10 Andamento della temperatura durante la fase di carico in un modulo con materiale refrattario

Durante la fase di scarica, il fluido termovettore entra nel modulo TES dal basso ed assorbe il calore dal materiale refrattario precedentemente riscaldato. La diminuzione del contenuto entalpico in un modulo TES può essere riportato come segue:

$$\dot{Q}_{TES,d} = \dot{m}_{TES}(h_{o, TES} - h_{i, TES})$$

In questo caso la temperature di ingresso al TES coincide con la temperature di ingresso alla torre solare. Anche in questo caso la temperatura di uscita del fluido dipende fortemente dalla taglia del modulo TES. Si vede in Figura 11 come all'aumentare della capacità di stoccaggio la temperatura di uscita tende a diminuire.

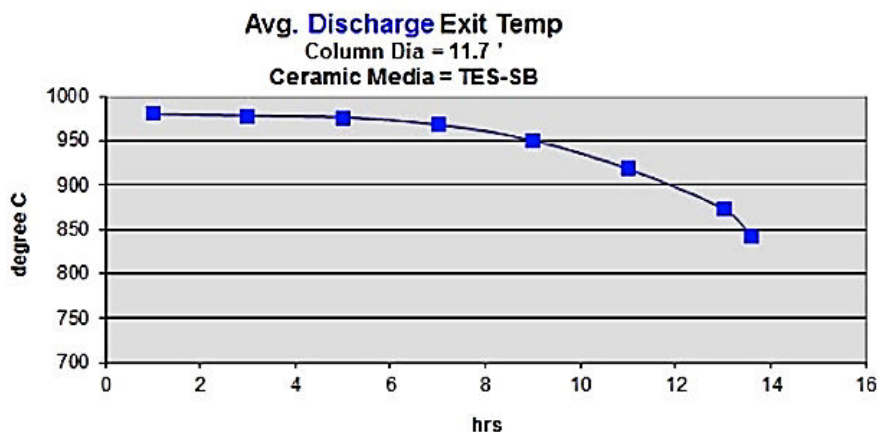


Figura 11 Andamento della temperatura durante la fase di scarico in un modulo con materiale refrattario

Un modo per ovviare a questo problema è la costruzione di più silos per lo stoccaggio termico per ogni unità TES. In questo modo si ha una minore quantità di energia stoccata ma questa viene usata in maniera molto più efficiente. La capacità di accumulo può essere espressa in termini di "tempo di accumulo" o ore di accumulo (Storage hours, SH) definito come il tempo necessario affinché il campo solare che lavora al suo punto nominale possa scaldare il materiale di accumulo alla temperatura di progetto.

In questo modo la quantità di energia, che in principio si può accumulare all'interno di un modulo TES è espresso come:

$$E_{TES,des}[MWh] = SH[h] \cdot \dot{Q}_{SF,des}[MW]$$

2.3.4 Sistema di back-up

Il sistema di back-up si rende necessario quando la torre solare non è in grado, in una fase del giorno, di fornire adeguatamente la potenza termica richiesta all'utilizzatore. Tale sistema è stato modellato e simulato attraverso un combustore che è in grado di fornire energia termica al calcinatore attraverso un trasferimento indiretto da una camera di combustione ad una di calcinazione come descritto in sezione 2.1.1. In maniera analoga a quanto fatto per il TES la quantità di calore trasferita al calcinatore può essere calcolata attraverso la seguente equazione:

$$\dot{Q}_{FBS} = \dot{m}_{FBS}(h_{o,FBS} - h_{i,FBS})$$

Il metano è il combustibile impiegato nel sistema FBS. Inoltre parte del gas decarbonizzato prodotto nel carbonatore (Decarbonized Blast Furnace Gas, DBFG) può essere miscelato al metano ed utilizzato come combustibile ausiliare a basse emissioni di CO₂.

3 Simulazione del processo CaL con TPG

In Figura 12 viene riportato uno schema semplificato del processo di decarbonizzazione attraverso un'unità CaL di un altoforno dotato di TGR. Le caratteristiche dell'altoforno del processo CaL sono state precedentemente descritte in questo rapporto. Il carbonatore opera ad una temperatura di circa 650 °C e viene alimentato con vapore ad una temperatura di 330 °C per poter favorire la reazione di WGS e quindi l'ulteriore concentrazione sia di CO₂ che di produzione di H₂. Come si vede, il gas in uscita dal carbonatore (DBFG) viene diviso in due correnti: una prima corrente viene iniettata nell'altoforno come gas di ricircolo nel TGR mentre la parte rimanente come detto prima viene miscelato con metano ed aria e utilizzato come combustibile ausiliare nella rigenerazione del sorbente.

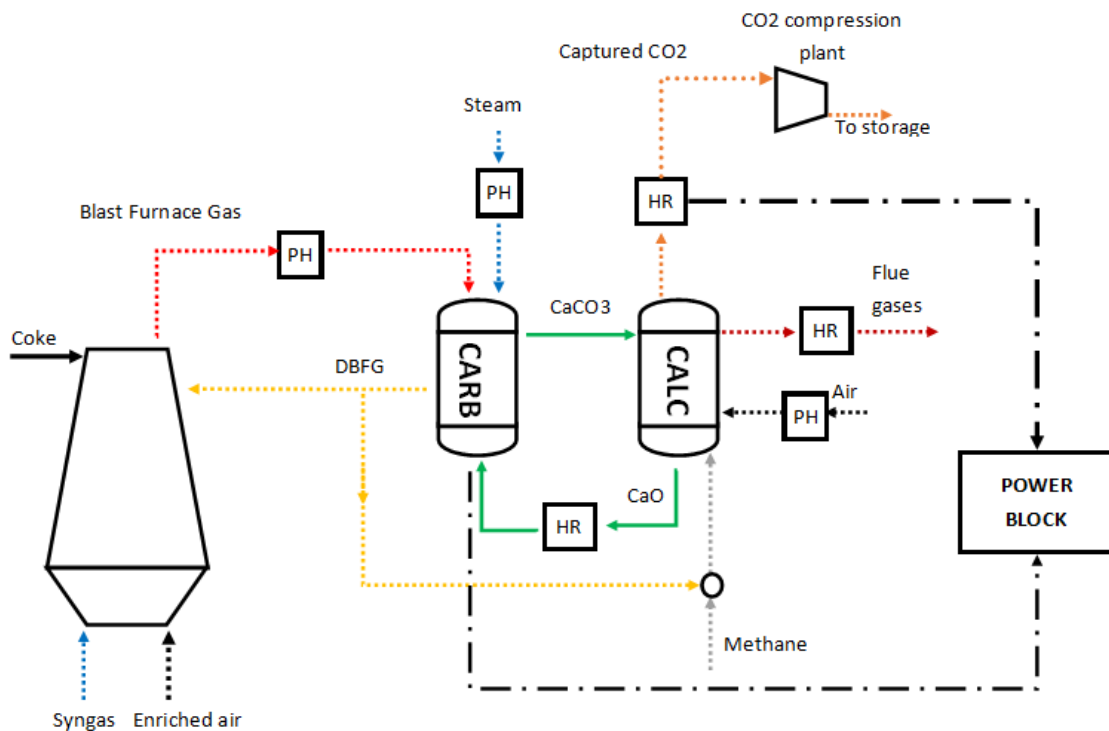


Figura 12 Schema di un processo CaL integrato in un altoforno con TGR

La calcinazione avviene a circa 900 °C e la CO₂ così prodotta viene compressa a 110 bar per il suo stoccaggio definitivo o il suo riutilizzo nella produzione di combustibili.

3.1 Ipotesi generali del modello

Sia l'altoforno che il processo CaL sono stati simulati attraverso un certo numero di componenti come reattori di Gibbs, miscelatori, splitter e scambiatori di calore. Data la natura complessa della produzione di metallo fuso, le reazioni chimiche all'interno dell'altoforno sono state prese in considerazione solo per quanto riguarda il loro effetto nella composizione del gas d'altoforno e non nella produzione della ghisa. L'altoforno preso in considerazione è un forno con una capacità oraria di circa 275 tonnellate di metallo fuso. La quantità di ferro che viene ridotto viene dedotta indirettamente dalla variazione di CO e H₂ mostrati in Tabella 1, inoltre si suppone che tale quantità non vari in presenza del gas ricircolato. Questo si traduce nel fatto che la quantità di CO e H₂ utilizzati come gas riducenti è una caratteristica tipica dell'altoforno preso in esame.

Tabella 1 Composizione dei gas nella zona di riserva e alla gola della BF

		Reserve zone	Throat
Volume flow	[Nm ³ /thm]	1441,6	1463,8
Temperature	[°C]	950	150
N₂	[%]	46	45
CO	[%]	32	22
CO₂	[%]	14	23
H₂	[%]	5	5
H₂O	[%]	3	5

I bilanci di material ed energia alla base del modello sono stati condotti per unità di metallo prodotto. Per quanto riguarda il processo CaL, è stato ipotizzato che il 50% dell'ossido di calcio partecipa alla reazione di carbonatazione mentre tutto il carbonato di calcio che si viene a produrre viene in seguito calcinato nella successiva rigenerazione. La produzione di energia elettrica avviene attraverso un ciclo Rankine alimentato da cascami termici presenti all'interno del ciclo di produzione dell'acciaio. Si suppone che il rendimento di conversione tra energia termica ed elettrica sia del 33%

3.2 Modellazione e simulazione dell'altoforno

In Figura 13 viene riportato il modello per la simulazione dell'altoforno. Lo *Stream 1* rappresenta l'alimentazione (coke, aria, ossigeno e vapore) di un reattore di Gibbs in cui avviene la gassificazione e la combustione. La corrente in uscita dal reattore di Gibbs (*Stream 2*) rappresenta il gas riducente nella zona 'reserve'. Questo gas viene miscelato attraverso il Mixer #2 con il gas di ricircolo proveniente dal carbonatatore. Questa miscela di gas viene avviata alla zona di riduzione in cui il minerale ferrifero viene convertito in ferro. Come detto prima, queste reazioni non vengono direttamente simulate ma si prende in considerazione nella formulazione del modello solamente i gas che vengono prodotti e miscelati al gas d'altoforno. Per tale motivo gli *Stream 4* e *5* rappresentano rispettivamente il vapor d'acqua e la CO₂ provenienti dalla riduzione dei minerali ferriferi. Allo stesso modo *Stream 7* rappresenta il flusso di riducenti CO e H₂ che partecipano al processo di riduzione. Queste specie chimiche sono state calcolate come differenza delle moli delle stesse specie chimiche contenute nel gas 'reserve' e 'throat'. Tali calcoli sono riportati in Tabella 2. Come si nota la portata di N₂ non varia nel passaggio dalla zona 'reserve' alla zona 'throat' mentre 6,5 kmol/thm of CO si convertono nella stessa quantità di CO₂. Inoltre 0,4 si convertono in vapor d'acqua a cui si aggiunge l'umidità contenuta nei minerali di ferro. Infine lo *Stream 8* rappresenta il gas all'uscita dell'altoforno.

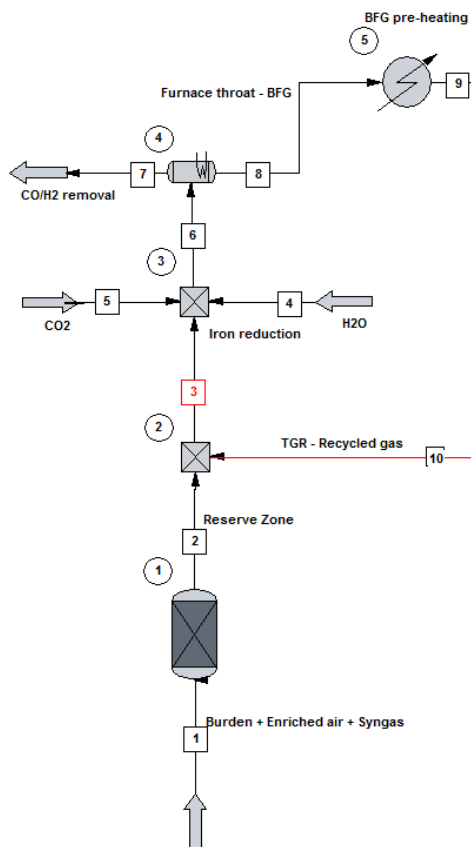


Figura 13 Modello per la simulazione dell’altoforno

Tabella 2 Composizione tipiche di un gas nella zona ‘reserve’ e nella zona ‘throat’

Molar flow [kmol/thm]	Reserve zone	Throat	Difference
N ₂	29,5	29,5	0,0
CO	20,6	14,1	6,5
CO ₂	8,8	15,2	- 6,5
H ₂	3,4	3,0	0,4
H ₂ O	2,1	3,5	-1,4

3.3 Modellazione e simulazione del processo CaL con un’unità CaL

Il modello sviluppato per la simulazione del processo CaL integrato in ciclo TGR è riportato in Figura 14. Il gas BFG in uscita dall’altoforno viene preriscaldato fino ad una temperatura di circa 630 °C e miscelato con il vapor d’acqua ed il sorbente a base di CaO. La portata di vapor d’acqua viene scelta in maniera tale da reagire con il CO presente nel BFG in rapporto stechiometrico (1:1) mentre il reattore di carbonatazione viene modellato attraverso un reattore di Gibbs minimizzando l’energia potenziale di tutti i componenti chimici ingresso. La temperatura di reazione viene fissata a 650 °C simulando, quindi, il reattore in regime isoterma. Il gas decarbonizzato (DBFG) in uscita dal carbonatatore (Stream 15) viene in parte avviato all’altoforno (Stream 10) mentre la parte rimanente (Stream 16) viene miscelato con il metano ed utilizzato come combustibile all’interno del calcinatore a doppia camera. Tale calcinatore a doppia camera viene modellato attraverso due separati reattori di Gibbs. Nel reattore #20 avviene la calcinazione a circa 900 °C mentre nel reattore #21 avviene la combustione a 1000 °C.

3.3.1 Recupero di energia termica

Il calore può essere recuperato in diverse sezioni dell’impianto. Come mostrato in Figura 12 le correnti calde disponibili per il recupero di calore sono state indicate con la sigla HR mentre le correnti che

necessitano di essere riscaldati sono invece indicate con la sigla PH (pre-heating stream). I recuperi effettuati attraverso il modello formulato sono riportati in Tabella 3 con i relativi livelli di temperatura.

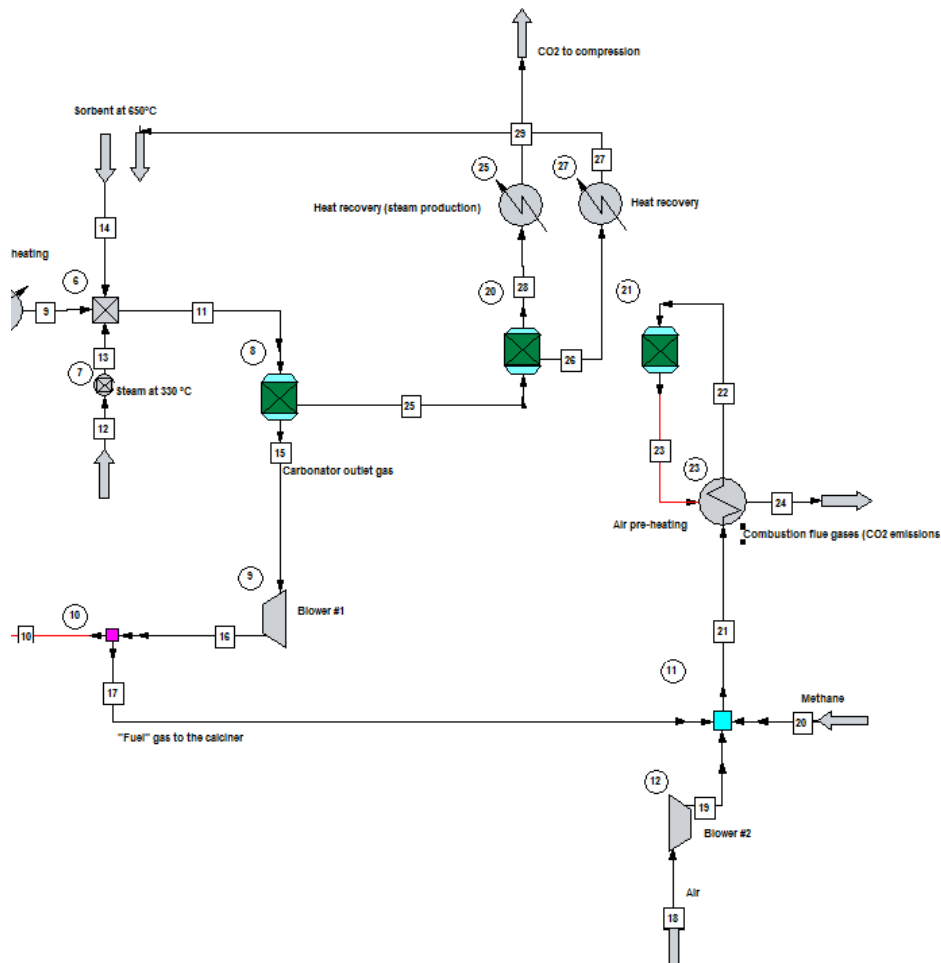


Figura 14 Modello di unità CaL con calcinatore a doppia camera

I recuperi di energia avvengono attraverso scambiatori di calore con una differenza minima di temperatura tra la corrente calda e quella fredda di circa 20 °C.

Tabella 3 Recuperi di energia in un impianto simulato attraverso il modello riportato in Figura 14

Punti caldi	Temperatura	Utilizzo
Calore prodotto all'interno del carbonatore	650°C	Produzione del vapour attraverso un ciclo Rankine
Gas decarbonizzato	650°C	Una parte è iniettata nell'altoforno ed utilizzato come gas riducente, la parte rimanente viene utilizzato come combustibile nel calcinatore a doppia camera
CO ₂ in uscita dal calcinatore	900°C	Steam-production for Rankine cycle (900°C to 370°C) and then steam production for the carbonator (~330 °C).
CaO in uscita dal calcinatore	900°C	Preriscaldamento del BFG (da 900°C a 650°C)
Fumi di combustione in uscita dal calcinatore a doppia camera	900°C	Preriscaldamento dell'aria usato nella combustione di metano e DBFG all'interno del calcinatore a doppia camera

3.3.2 Effetto della tecnica TGR sul risparmio di coke

Diverse simulazioni sono state effettuate variando il rapporto di ricircolo (ϵ) da 0 a 0,9. L'obiettivo di questa campagna di prove è stato quello di stabilire il valore ottimale di tale parametro. Una delle ipotesi principali del modello è quello di avere la stessa portata volumetrica del gas all'uscita dall'altoforno. Tali reattori essendo altamente efficienti nelle condizioni di progetto, una variazione di questa portata avrebbe degli effetti negativi sulla produttività dello stesso. Come conseguenza, un elevato ricircolo del gas d'altoforno si traduce in un minore consumo del coke e quindi del vapor e dell'ossigeno necessario per gassificare il coke. In questo modo la portata molare all'uscita del forno rimane costante. Il consumo di coke all'aumentare del ricircolo all'altoforno è mostrato in Figura 15.

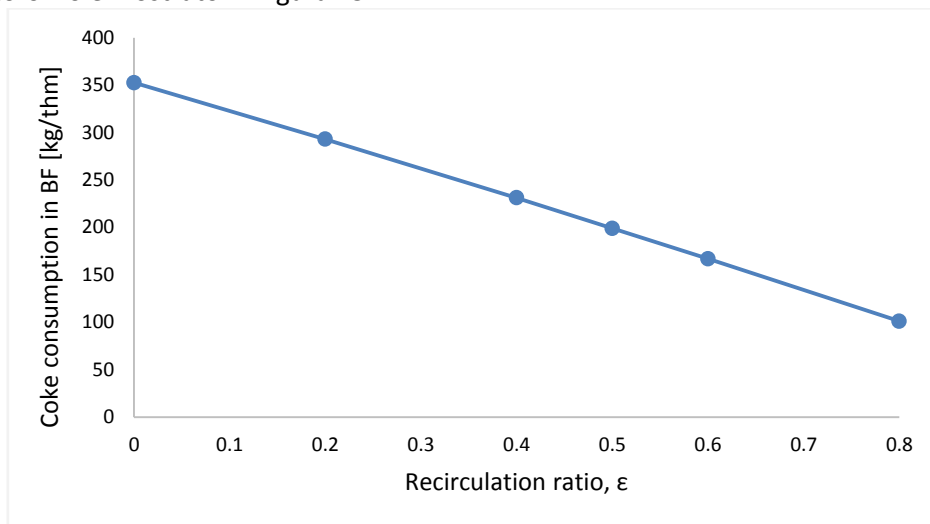


Figura 15 Consumo di coke al variare del ricircolo all'altoforno

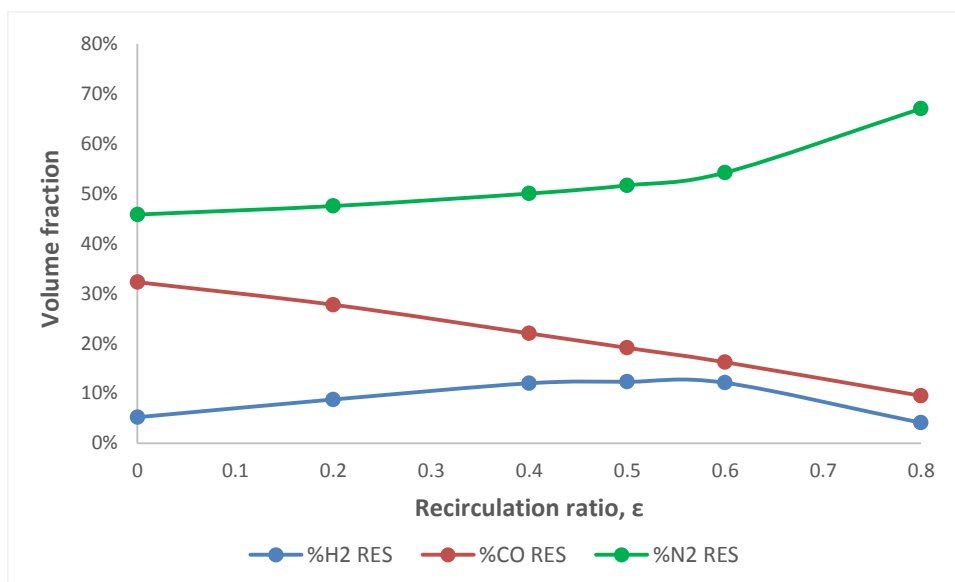


Figura 16 Principali componenti del gas nella zona 'reserve'

Da quanto riportato in Figura 15 e Figura 16 una percentuale di ricircolo di circa 50% sembra essere il giusto compromesso tra un'adeguata percentuale di N₂ (circa 50% v/v) presente nella zona 'reserve' ed un consumo di coke di circa 200 kg/thm. La Tabella 4 riassume i principali risultati ottenuti grazie al modello formulato in Figura 14. I valori sono riportati per tonnellata di metallo prodotto all'interno dell'altoforno.

Tabella 4 Bilancio di materia ed emissioni di CO₂ da un ciclo BF-BOF decarbonizzato attraverso tecnologia CaL con e senza TGR

		CaL con 50% TGR	CaL senza TGR	Ciclo convenzionale BF-BOF
BFG	Nm ³ /thm	1463,6	1463,6	1463,6
consumo di coke	kg/thm	199,0	353	353
contenuto di carbonio nel BFG	kmol/thm	16,6	29,4	29,4
Gas ricircolato	Nm ³ /thm	628,7	/	/
Ricircolo di CaO	kg/thm	1693,5	2916,0	/
Rabbocco di CaO	kg/thm	8,5	14,6	/
Alimentazione di vapore	kg/thm	105,9	256,9	/
Portata volumetrica del BFG de carbonizzato (DBFG)	Nm ³ /thm	628,7	1203,6	/
Potere calorifico inferior del gas decarbonizzato (DBFG)	MJ/Nm ³	2,6	3,4	/
CO₂ catturata	kg/thm	662,2	1124,6	/
Consumo di metano	kg/thm	31,4	54,6	/
Emissioni di CO₂	kg/thm	154,4	311,5	665
Efficienza di cattura	%	81%	78%	/
CO₂ evitata	%	77%	53%	/

Come si vede il ricircolo di 50 % di DBFG si traduce in una riduzione del 45% del consumo di coke e metano. Inoltre si riducono della stessa quantità gli agenti gassificanti come O₂ e H₂O. Allo stesso tempo le emissioni di CO₂ si riducono da 1300 kg/thm (altoforno convenzionale) a poco più di 150 kg/thm, ottenendo un parametro EDE di circa 88%. Inoltre bisogna notare che le emissioni di CO₂ sono uguali alle emissioni di CO₂ equivalenti dato che dal sistema CaL e altoforno preso qui in esame non vi sono emissioni di CO ma queste o vengono convertite in CO₂ attraverso la reazione di WGS oppure utilizzate come combustibile nel calcinatore a doppia camera

Tabella 5 Confronto delle prestazioni energetiche di un'unità CaL con e senza tecnica TGR

		CaL with 50% TGR	CaL no TGR
Richiesta di calore al calcinatore	kWh _{th} /thm	880	1500
Recupero di calore dal calcinatore	kWh _{th} /thm	720	1270
Recupero di calore sensibile dal flusso di CO₂ concentrata	kWh _{th} /thm	120	200
Recupero di calore dai solidi rigenerati	kWh _{th} /thm	110	200
Produzione lorda di energia	kWh _e /thm	330	590
Energia per la compressione di CO₂	kWh _e /thm	80	130
Consumo degli ausiliari	kWh _e /thm	30	30
Produzione netta di energia	kWh _e /thm	220	460
SPECCA*	MJ _{LHV} /kg _{CO2eq}	2,8	5,5

In Tabella 5 vengono riportati i risultati ottenuti dal modello per un'unità CaL con e senza tecnica TGR. Come si vede la richiesta di energia da risorse esterne all'impianto si riduce nel caso di ricircolo TGR. Di contro una riduzione delle portate porta ad una riduzione del calore recuperato e quindi dell'energia elettrica netta prodotta in situ. Come si vede in Tabella 5 la riduzione dell'energia elettrica netta è di circa 50% mentre l'indice SPECCA diminuisca da 5.5 MJ/kg_{eq} a circa 2,8 MJ/kg_{eq}.

4 Modellazione e simulazione del processo IsCaL (Integrated Solar Calcium Looping)

Questa sezione è dedicata alla modellazione e simulazione del processo IsCaL che prevede un'integrazione dell'unità CaL con un modulo CSP in grado di fornire energia termica al calcinatore per la rigenerazione del materiale esausto. Come mostrato in Figura 17 l'unità CaL composta dal reattore di carbonatazione (CAR) e rigenerazione (REG) viene inserita all'interno di un circuito TGR per la decarbonizzazione del BFG. Visto l'intervallo di temperatura elevato (>800 °C) viene proposto un sistema a concentratore 3-D composto da una torre solare e da un ricevitore centrale.

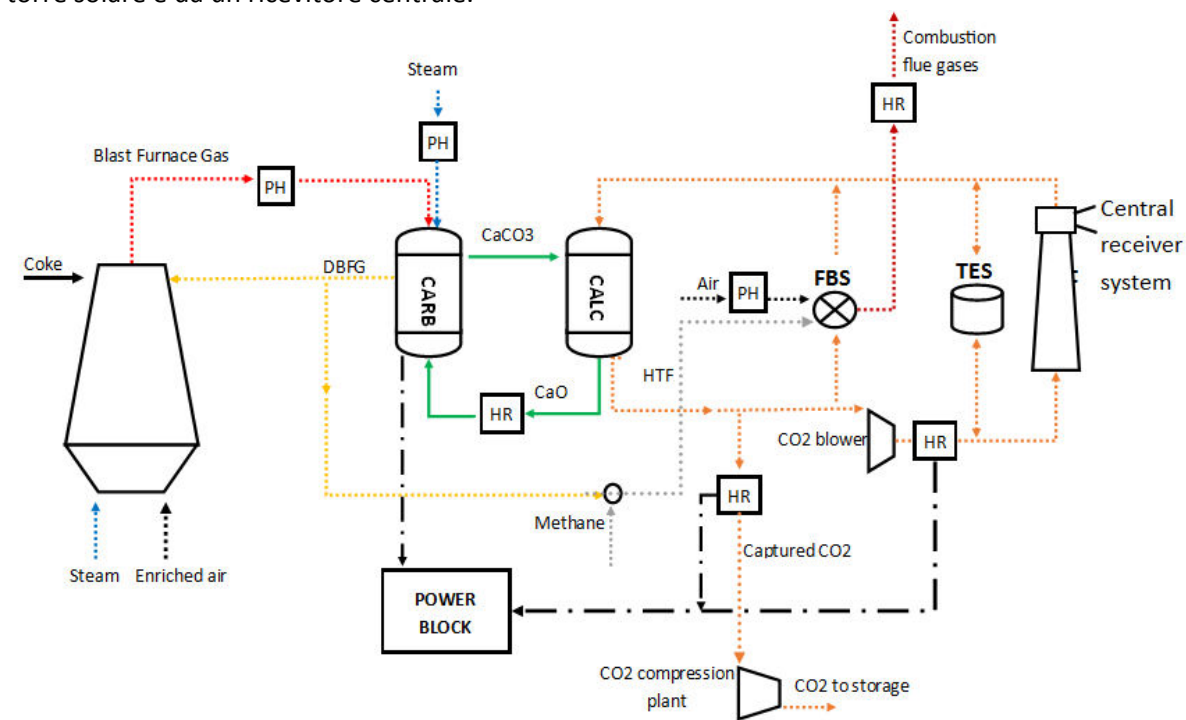


Figura 17 Schema generale del sistema IsCaL

In questo schema l'energia termica non viene fornita dalla combustione di metano e DBFG ma dalla cessione del calore sensibile di un fluido termovettore all'uscita del campo solare. In questo modo il calcinatore a doppia camera viene semplificato e sostituito con un calcinatore a singola camera. In questo modo il calore viene trasferito da una portata di CO₂ (\dot{m}_{calc}) ad una temperatura di 900 °C. In questo modo la corrente CO₂ in uscita dal reattore di calcinazione, composta dalla CO₂ liberata dalla calcinazione e dal fluido termovettore, viene divisa in due correnti: una corrente viene avviata allo stoccaggio o al riutilizzo, l'altra corrente invece viene utilizzata come fluido termovettore che viene raffreddato ad una temperatura T_{tow} , compatibile con il sistema a concentrazione. Questo calore viene utilizzato e convertito in energia elettrica. Il modulo CSP, infine, risulta corredato da un sistema di accumulo termico (TES) e da un sistema di back-up (FBS) entrambi mostrati in Figura 17

4.1 Indice di trasferimento dell'energia solare

Il valore della temperature in ingresso e in uscita dal ricevitore solare sono di estrema importanza per l'ottimizzazione dell'integrazione tra L'unità CaL e la torre solare. Si definisce indice di trasferimento dell'energia solare il rapporto solare o semplicemente 'solar share' il rapporto, f , tra la potenza trasferita al

calcinatore ($\dot{Q}_{SF \rightarrow C}$) e la potenza raccolta dal campo solare (\dot{Q}_{SF}). Se la capacità termica del fluido termovettore rimane costante tale rapporto diventa:

$$f = \frac{\dot{Q}_{SF \rightarrow C}}{\dot{Q}_{SF}} \cong \frac{T_{set} - 900}{T_{set} - T_{tow}}$$

in cui T_{set} è la temperatura di uscita dalla torre solare e T_{tow} la temperatura massima ammissibile ingresso alla torre (vedi Figura 18).

Il valore di T_{set} è imposto dai limiti tecnologici dettati dall'attuale stato dell'arte delle tecnologie CSP ed è stato scelto pari a circa 970 °C come riportato per sistemi a concentrazione che utilizzano fluidi termovettori in fase gassosa [25][28]. Alcuni sistemi a scala pilota riportano un valore di T_{set} di circa 1000 °C [29]. Per la temperatura di ingresso T_{tow} si è scelto un valore di 600 °C, simulazioni sono state portate avanti ipotizzando un aumento di tale temperatura fino a circa 900 °C ($f=1$).

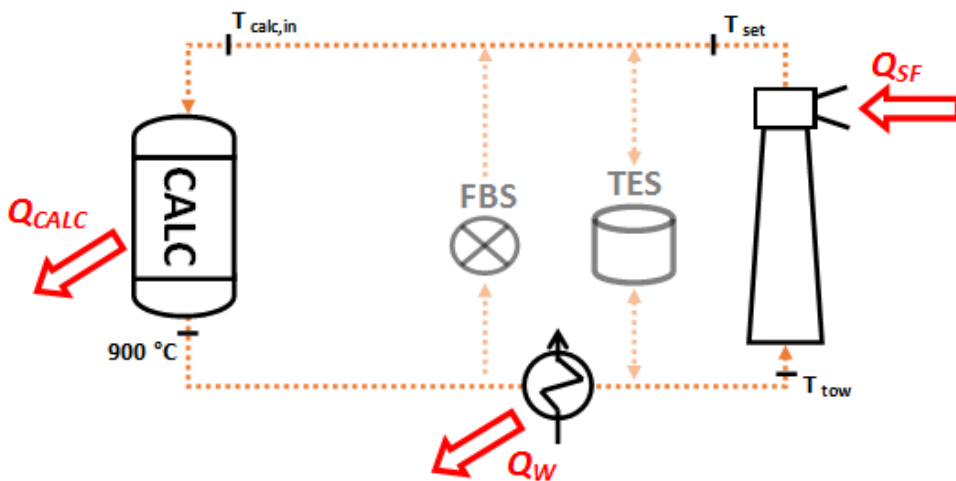


Figura 18 Integrazione del calcinatore al circuito del fluido termovettore

4.2 Risultati della simulazione di un processo IsCaL: temperatura operativa 600-970 °C

Il processo IsCaL con un range di temperature $T_{set} - T_{tow}$ di 600-970 °C ha un indice di trasferimento f di circa 0,22. Per tale configurazione sono stati presi diversi valori di SM ed SH variabili rispettivamente tra [0-12] e [0-64].

4.2.1 Ipotesi del modello e parametri operativi

I parametri utilizzati per una stima delle prestazioni del campo solare sono riportati in Tabella 6.

Tabella 6 Parametri operativi del campo solare

Temperatura in ingresso al ricevitore, T_{tow}	°C	600
Temperatura del ricevitore, T_{set}	°C	970
Temperatura massima del sistema di back-up	°C	890
Indice di trasferimento dell'energia solare, f	%	22%
Altezza della torre	m	46
Area del ricevitore	m ²	8,3
Superficie eliostato	m ²	12
Diametro interno del ricevitore	m	0,8
Diametro esterno del ricevitore	m	1,6
Potenza nominale	[MW/(thm/h)]	0,9
DNI	[W/m ²]	850

Efficienza ottica	-	0.65
-------------------	---	------

La Tabella 7 mostra le emissioni di CO2 per tonnellata di metallo caldo prodotto, al variare dei parametri SH ed SM. Si vede come all’aumentare del multiplo solare e quindi all’aumentare dell’energia solare raccolta (SM) le emissioni totali di CO2 tendano a diminuire. Lo stesso andamento si registra all’aumentare della capacità di accumulo di energia solare (SH). Le emissioni di CO2 dall’impianto IsCaL hanno due componenti: una prima componente è dovuta alle emissioni di CO2 dalla combustione del DBFG ed una seconda dovuta alle emissioni di CO2. Un aumento della taglia del campo solare porta ad una riduzione di quest’ultima componente mentre le emissioni totali tendono al solo valore dovuto alla combustione del DBFG: 56 tons/thm.

Tabella 7 Emissioni di CO2 al variare dei parametri SH ed SM

SH \ SM	0	16	32	64
1	142	142	142	142
4	136	127	127	127
8	131	115	88	88
12	129	90	83	78

La Tabella 8 mostra la riduzione percentuale delle emissioni di CO2 grazie all’introduzione di un’unità IsCaL

Tabella 8 Riduzione percentuale delle emissioni di CO2 da un impianto IsCaL rispetto all’impianto convenzionale

SH \ SM	0	16	32	64
1	79%	79%	79%	79%
4	81%	82%	82%	82%
8	81%%	83%	84%	87%
12	82%	87%	88%	90%

Infine la Tabella 9 mostra come l’indice SPECCA* diminuisce all’aumentare della taglia dell’accumulo termico (SH) e del campo solare (SM). In questo caso tale indice è stato calcolato come il rapporto tra l’energia richiesta dal sistema di back-up e le emissioni di CO2 evitate

Tabella 9 Indice SPECCA* [MJ/kgCO2eq] al variare dei parametri SH ed SM

SH \ SM	0	16	32	64
1	2,7	2,7	2,7	2,7
4	2,4	2,3	2,2	2,2
8	2,3	1,9	1,8	1,6
12	2,3	1,6	1,5	1,2

4.3 Analisi parametrica

Questa sezione del rapporto è dedicate a vedere l’influenza che la temperatura di ingresso alla torre ha nell’ottimizzazione del processo IsCaL. In particolare, come anticipato prima la temperatura di ingresso alla

torre viene aumentata a 900 °C in modo tale da avere un indice di trasferimento dell'energia solare unitario. Quattro diverse configurazioni sono state confrontate e riportate per comodità in Tabella 10

Tabella 10 Confronto tra l'unità CaL convenzionale (T-CaL) e tre diverse unità IsCaL

Name	TGR (ε)	Solar Multiple	Receiver temperature range [°C]
T-CaL	0,5	-	-
isCaL-1	0,5	1	600-970
isCaL-2	0,5	1	900-970
isCaL-3	0,5	4	600-970

L'alternativa denominata T-CaL rappresenta un'unità CaL integrata in un altoforno con TGR ed un rapporto di ricircolo di 0.5. In questo caso non si prevede l'installazione di alcuna unità CSP. Le altre tre alternative caratterizzate da avere diversi valori di T_{tow} e di SM. La Tabella 11 riporta i principali parametri di produttività delle tre alternative IsCaL. Il consumo degli ausiliari nel caso IsCaL-2 dovuto alla compressione della CO₂ è maggiore a causa della più bassa densità del fluido da comprimere ed inoltre non vi è alcun recupero termico visto che tutto il calore raccolto dalla torre viene integralmente ceduto al calcinatore. IsCaL 3 fornisce una quantità di energia confrontabile con l'alternativa IsCaL 2 (441 vs. 498 GWh/year) ma con un campo solare quattro volte più grande.

Tabella 11 Principali parametri di produttività delle unità IsCaL

	Unit	isCaL-1	isCaL-2	isCaL-3
Energia solare incidente (I_a)	[GWh/year]	940	940	3.760
Energia raccolta dal campo solare, E_{SF}	[GWh/year]	501	344	2.004
Cascame termico, E_W	[GWh/year]	390,8	0	1563,1
Energia per compressori CO ₂	[GWh/year]	0,52	0,72	0,52
Indice di trasferimento dell'energia solare, f	[%]	22%	100%	22%

4.3.1 Efficienza di decarbonizzazione ed indice SPECCA

La Tabella 12 riassume il confronto delle alternative IsCaL in termini di emissioni di CO₂ e del consumo di energia specifica per evitarle. Si vede come l'alternativa migliore sembra essere al IsCaL 2 che mostra una riduzione delle emissioni di CO₂ di circa 85% ed un'efficienza di decarbonizzazione di 92%, Inoltre la diminuzione del consumo di CH₄ porta inevitabilmente ad un aumento dell'efficienza di cattura rispetto all'unità IsCaL convenzionale (da 81% a 85%) seguito da una riduzione dello SPECCA* da 2,8 a 2,1 MJ/kg_{eq}.

Tabella 12 Confronto tra le emissioni di CO₂ e dell'indice SPECCA* per le diverse alternative IsCaL

	Unit	T-CaL	isCaL-1	isCaL-2	isCaL-3
Emissioni CO ₂	10 ³ ·tons/year	369	341	250	277
CO ₂ evitata	10 ³ ·tons/year	1.226	1.254	1.345	1.318
CO ₂ catturata	10 ³ ·tons/year	1.594	1.594	1.594	1.594
Riduzione della CO ₂	[%]	77%	79%	85%	83%
EDE	[%]	88%	89%	92%	91%
SPECCA*	MJ _{LHV} /kg _{eq}	2,8	2,7	2,1	2,2

4.3.2 Produzione di energia elettrica

La Tabella 13 mostra le prestazioni energetiche delle alternative IsCaL. La potenza lorda rappresenta la massima potenza che può essere prodotta grazie alla sua valorizzazione attraverso un ciclo Rankine, mentre la potenza netta è la differenza tra la potenza lorda e la potenza installata per tutti gli ausiliari.

Tabella 13 Confronto tra le potenze elettriche prodotte dalle alternative IsCaL

	Unit	T-CaL	isCaL-1	isCaL-2	isCaL-3
Potenza Lorda	[MW _e]	57	92	57	198
Impianto di compressione della CO ₂	[MW _e]	21	21	21	21

Compressore (CaL and SF)	[MW _e]	8,3	8,5	8,8	9,6
Potenza elettrica lorda annuale	[GWh _e /year]	498	627	498	1015
Consumo ausiliari annuale	[GWh _e /year]	254	259	259	261
Produzione netta energia elettrica annuale	[GWh _e /year]	240	368	239	754

La Potenza prodotta dalle unità IsCaL ha due componenti: una prima componente rappresentata dalla potenza prodotta dall'impianto IsCaL convenzionale (57 MW_e) e una seconda componente che deriva dal campo solare. In termini di potenza lorda le alternative IsCaL-1 and IsCaL-3 hanno valori di potenza lorda elevati a causa di un indice di trasferimento dell'energia solare basso. Tra queste due alternative ad avere la potenza lorda maggiore (200 MW_e) risulta essere IsCaL 3 in quanto ha un SM di 4.

Questo confronto porta a dire che la migliore alternativa sembra essere rappresentata da IsCaL-2 che pur avendo una più bassa potenza elettrica (Tabella 13) risulta avere un'efficienza di decarbonizzazione più alta e un consumo specifico di energia primaria per evitare la CO2 più basso (Tabella 12)

5 Confronto economico delle alternative CaL/isCaL

Definite le prestazioni energetiche, si passa in questa sezione del rapporto ad una valutazione economiche dei processi sopra analizzati.

5.1 Costi di investimento

Per l'impianto convenzionale CaL si considerano i costi dovuti al carbonatatore, calcinatore e all'impianto di potenza Rankine. Per le opzioni IsCaL a questi costi bisogna aggiungere i componenti dell'impianto solare CSP.

5.1.1 Il costo dell'unità CaL

Per il costo dell'unità CaL convenzionale viene adottata la seguente formula [7]:

$$C_{CaL}[\text{€}] = C_0 \left[\alpha \left(\frac{\dot{Q}_{calc}}{\dot{Q}_0} \right)^{SF,Q} + (1 - \alpha) \left(\frac{V_{calc}}{V_0} \right)^{SF,V} + (1 - \alpha) \left(\frac{V_{carb}}{V_0} \right)^{SF,V} \right]$$

Tale formula mette in relazione il costo dell'unità con il calore necessario alla calcinazione del sorbente (\dot{Q}_{calc}) e al volume dei reattori di carbonatazione e calcinazione rispettivamente (V_{calc} e V_{carb}). Tali valori vengono messi in relazione ai corrispondenti valori di riferimento (\dot{Q}_0 e V_0). Il fattore con cui scalare tali valori sono 0.67 per il volume and 0.9 per la richiesta energetica al calcinatore. Il parametro α rappresenta, invece, il peso relativo della superficie specifica necessaria per scambiare calore con l'ambiente esterno. Tale valore viene assunto pari a 0,85. I valori di riferimento sono stati presi per un impianto a letto fluidizzato da 445 MW [30]. Grazie ai risultati presentati precedentemente i volumi e la richiesta energetica dei processi CaL, IsCaL sono riportati in Tabella 14.

Tabella 14 Richiesta energetica all'unità T-CaL e IsCaL

	Unit	445 MW _e FBCC	T-CaL	isCaL-1	isCaL-2	isCaL-3
Volume flow rate (carb.)	[m ³ /s]	175,4	54,4	54,4	54,4	54,4
Volume flow rate (calc.)	[m ³ /s]	175,4	53,8	1.100	1.100	1.100
Thermal input	[MW _{th}]	1.348	247	247	247	247
CaL cost	[M€]	275	98	313	313	313

La differenza di costi tra T-CaL e IsCaL è dovuto essenzialmente al costo del calcinatore. Infatti il calcinatore utilizzato in T-CaL prevede una doppia camera per una combustione in aria e quindi bisogna elaborare maggior volumi durante la rigenerazione del materiale.

5.1.2 Costo dell'impianto solare

I costi specifici per i principali componenti del campo solare sono riportati in [25] mentre in Tabella 15 tali costi sono stati adattati agli impianti simulati in questo rapporto calcolando quindi il costo totale dell'intero impianto.

Tabella 15 Costo dell'impianto solare e dei suoi maggiori componenti

	Costo per modulo	iSCaL-1	isCaL-2	isCaL-3
	[M€]	[M€]	[M€]	[M€]
# moduli		20	20	80
Eliostati		67	67	268
Ricevitore	0,14	3	3	11
Scambiatore di calore ad alta temperatura	0,32	6	0	26
tubi	0,33	7	7	26
Compressori e pompe	0,25	5	5	20
Torre	0,18	4	4	16
Terreno		1	1	4
Preparazione del suolo		7	7	28
TES		0	56	56
Costo totale dell'impianto		99	148	450

5.1.3 Costo dell'isola di potenza

Oltre ai costi dell'unità CaL e del sistema a concentrazione bisogna considerare anche il costo dovuto all'unità di Potenza composto da una turbine a vapore, generatore e pompe di ricircolo.

Tabella 16 Costo dell'unità di potenza

	Unit	445 MW _e OFPP	T-CaL	isCaL-1	isCaL-2	isCaL-3
Potenza	[MW _e]	445	69	104	69	211
Costi d'investimento	[M€]	298,8	86	114	86	181

La Tabella 17, infine, riporta tutti i costi valutati nelle sezioni precedenti insieme ai costi annuali di ammortamento considerando un tasso d'interesse pari a 10% e una vita dell'impianto di 25 anni.

Tabella 17 Costi totali di investimento e costi di ammortamento

	Unit	T-CaL	isCaL-1	isCaL-2	isCaL-3
Costi di investimento	[M€]	199	542	562	963
Costo di ammortamento	[M€]	18,4	43	39,4	83,2

5.2 Costi di gestione

Costi fissi e variabili di gestione delle unità analizzate sono stati assunti pari a 39€/kW_{e, gross} [31] e 1,58 €/MWh_{e, net} [30]. Per quanto riguarda i sistemi a concentrazione i costi totali di gestione sono 7,9 €/MWh_{e, net} [25] che sono al netto del costo dell'isola di potenza considerati nei costi dell'unità CaL. Questi costi sono riportati in Tabella 18 insieme ai costi di metano e del sorbente utilizzato nella cattura della CO₂

Tabella 18 Confronto dei costi O&M per le diverse opzioni tecnologiche

	Unit	T-CaL	isCaL-1	isCaL-2	isCaL-3
CaL O&M (fixed)	[M€/year]	2,70	4,1	2,7	8,2
CaL O&M (variable)	[M€/year]	0,55	0,8	0,55	1,53
Solar Field O&M	[M€/year]	-	6	4,77	9,72
Methane cost	[M€/year]	33,31	32,46	17,6	22,43
Limestone cost	[M€/year]	0,2	0,2	0,2	0,2

Total Operating Costs	[M€/year]	36,75	43,5	24,5	42,10
------------------------------	-----------	-------	------	------	-------

5.3 Carbon tax, risparmio di coke ed elettricità

I costi del carbone risparmiato e dell'energia elettrica risparmiata sono stati assunti rispettivamente pari a 2,6 €/GJ [32] e 0.05 €/kWh. Per quanto riguarda invece un'eventuale carbon tax risparmiata dall'utilizzo del processo IsCaL è stato assunto un costo della CO2 pari a 5 €/t CO2. Il totale del risparmio ottenuto è riportato in Tabella 19.

Tabella 19 Risparmio totale: coke, energia elettrica e carbon tax

	Unit	T-CaL	isCaL-1	isCaL-2	isCaL-3
Coke risparmiato	[M€/year]	25,7	25,7	25,7	25,7
Carbon tax evitata	[M€/year]	6,1	6,3	6,7	6,6
Energia elettrica risparmiata	[M€/year]	12	18,5	12	38
Risparmio totale	[M€/year]	44	50,4	44,4	70

5.4 Costo livellato dell'acciaio (Levelised Cost of Steel, LCOS) e costo della CO2 evitata (Avoided Cost, AC)

Nell'analisi economica vengono calcolati i costi di ogni soluzione proposta tenendo conto, in particolare dei:

- Costi capitali di investimento, considerando sia i costi capitali diretti che i costi capitali indiretti;
- Costi operativi e gestionali;
- Costi livellati del cemento prodotto.

Per quanto riguarda l'ultimo costo appena elencato, questo verrà stimato attraverso la seguente formula:

$$LCOS = \frac{(TCI * FCF) + FOM}{CF} + VOM + (FC * H) + C_{CO_2} * E_{CO_2} + COE * E$$

dove:

- FCF: fattore di attualizzazione, definito come:

$$FCF = \frac{i * (i + 1)^n}{(i + 1)^n - 1}$$

dove:

- n= numero di anni di vita del cementificio
- i= tasso di sconto, imposto pari all'8%.
- CF: fattore di capacità, pari a 0,9 (7884 $\frac{h}{a}$)
- H: energia termica richiesta dal cementificio analizzato
- E: energia elettrica consumata;
- C_{CO_2} : tasso sulla CO2 emessa;
- E_{CO_2} : CO2 emessa dall'impianto.

Mentre il costo della CO2 evitata è stata calcolata con la seguente equazione:

$$AC = \frac{LCOS_{capt} - LCOS_{bench}}{E_{CO_2_{bench}} - E_{CO_2_{capt}}}$$

Dove i termini al denominatore $E_{CO_2_{bench}}$ e $E_{CO_2_{capt}}$ indicano le emissioni specifiche di CO2, rispettivamente, del cementificio benchmark e degli impianti provvisti di sistema di cattura della CO2.

Il parametro LCOS per l'impianto siderurgico convenzionale è riportato in [3]. I risultati per le opzioni T-CaL e IsCaL sono riportati in Tabella 20 insieme ai costi dell'impianto benchmark

Tabella 20 LCOS e costi per la CO2 evitata

		Benchmark	T-CaL	isCaL-1	isCaL-2	isCaL-3
LCOS	[€/thm]	517,3	522.6	539.4	536.5	548.4
MC	[€/t _{CO2}]		16.0	47.4	39.4	65.0

Il costo della CO2 evitata ottenuto per T-CaL è in linea con quanto riportato in IEA [5], dove viene riportato un costo di circa 20 - 30 \$/ton. La Figura 19 mostra l'effetto che la carbon tax ha sul calcolo del LCOS. In particolare si vede che all'aumentare del costo della CO2 il costo dell'acciaio aumenta e che questo aumento è molto più rilevante nel caso di un'acciaieria convenzionale senza unità di cattura della CO2. Il punto di intersezione tra la retta tratteggiata e le rette a tratto continuo rappresenta il costo che bisogna dare alla CO2 catturata perché le diverse opzioni alternative T-CaL/IsCaL siano convenienti. Questo valore coincide con il costo della CO2 evitata precedentemente calcolato. Come si vede la soluzione più conveniente dal punto di vista economico sembra essere l'unità CaL convenzionale seguita dall'alternativa IsCaL 1 e IsCaL 2.

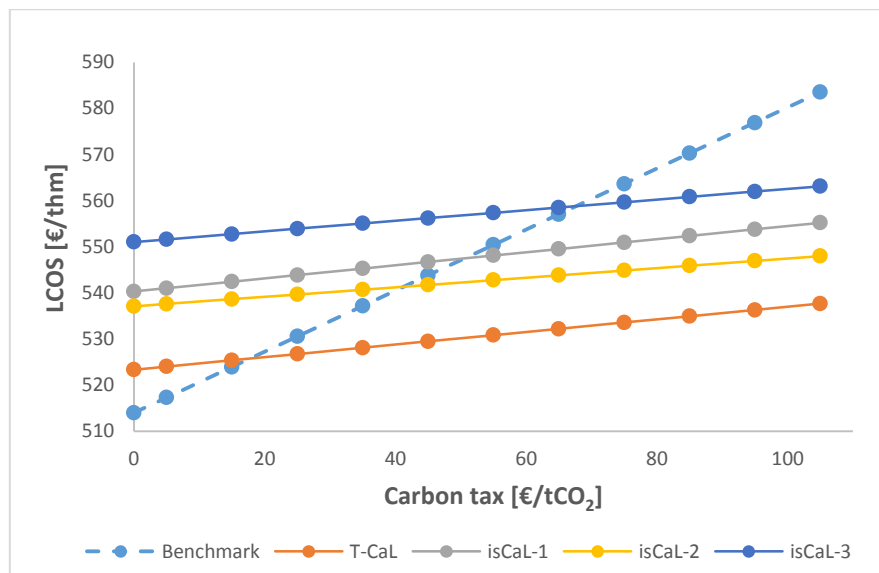


Figura 19 Analisi parametrica per il calcolo di LCOS al variare della carbon tax

6 Conclusioni

La prima parte di questo lavoro è stata focalizzata sull'integrazione di un'unità CaL convenzionale in un altoforno dotato di TGR (Top Gas Recycling) da 275 t/h di metallo fuso prodotto. Una prima campagna numerica ha dimostrato come con un ricircolo del 50 % del gas d'altoforno si abbia una cattura della CO2 di circa 660 kg di CO2 per tonnellata di metallo caldo (tonns of hot metal, thm), con una riduzione del 77% delle emissioni di CO2 e del 45% nel consumo del coke. Il consumo di energia specifica primaria per ogni tonnellata di CO2 evitata (SPECCA*) si attesta a circa 2.8 MJ/t CO2 calore che trova riscontro in letteratura [33]. La seconda parte di questo rapporto, invece, ha avuto come oggetto di studio l'integrazione di un'unità con un sistema a torre solare con CO2 come fluido termovettore. Supponendo una temperatura di ingresso alla torre di circa 600 °C si ha una frazione di energia trasferita al calcinatore di circa 22% mentre la restante parte viene utilizzata per la produzione di energia elettrica. L'opzione migliore dal punto di vista energetico sembra essere l'alternativa tecnologica in cui la temperatura di ingresso alla torre solare tende allo stesso valore della temperatura di calcinazione. In questo caso la riduzione della CO2 è del 92 % mentre l'indice SPECCA si attesta a circa 2.1 MJ/t CO2. La terza parte di questo rapporto, infine, è stata focalizzata sull'analisi economica degli impianti T-CaL/IsCaL. L'alternativa più economica risulta essere la soluzione che propone l'unità CaL nel suo assetto convenzionale: il costo per la CO2 evitata è di circa 18,4 €/t CO2 evitata per arrivare fino a 71,2 €/t CO2 nel caso di un'unità CaL con un multiplo solare (Solar Multiple, SM) di 4 ed una temperatura di ingresso all'interno del ricevitore di 600 °C (IsCaL-3).

7 Bibliografia

- [1] International Energy Agency, "Energy technologies perspectives 2010 - scenarios and strategies to 2050," Paris, 2010.
- [2] M. T. Ho, A. Bustamante, and D.E. Wiley, "Int. J. Greenh. Gas Control," in *Comparison of CO2 capture economics for.*, 2013, pp. 145-159.
- [3] Mario Ruiz, "Assessment of Calcium Looping as a solution for CO2 capture in the steel production process," pp. 1-10, 2014.
- [4] M. Halmann and A. Steinfeld, "Reforming of Blast Furnace Gas with Methane, Steam and Lime for Syngas Production and CO 2 Capture: A Thermodynamic Study," *Mineral Process and Extr. Metall.*, p. Review 36, November 2014.
- [5] International Energy Agency, "CO2 capture and storage," 2008.
- [6] N Rodriguez, R. Murillo, and C. Abanades, "CO2 Capture from Cement Plants Using Oxyfired Precalcination and/or Calcium Looping," *Environmental Science & Technology*, 2012.
- [7] M. C. Romano et al., "The Calcium Looping Process for Low CO2 Emission Cement Plants," *Energy Procedia*, vol. 61, no. International Conference on Applied Energy, ICAE2014, pp. 500-503, 2014.
- [8] Environmental and Energy Study Insitute (EESI), "Solar Thermal Energy for Industrial Uses," 2011.
- [9] S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, "A review on solar energy use in industries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. Issue 4, pp. 1777-1790, 2011 May.
- [10] International Energy Agency, Solar Heating and Cooling Program, "Process Heat Collectors: State of the Art within Task 33/IV," 2008.
- [11] M. Abbas, H. Aburideh, Z. Belgroun, Z. Tigrine, and N. Kasbadji Merzouk, "Comparative Study of Two Configurations of Solar Tower Power for Electricity Generation in Algeria," *Energy Procedia*, vol. 62, no. 6th International Conference on Sustainability in Energy and Buildings, SEB-14, pp. 337-345, 2014.
- [12] J.I. Burgaleta, S. Arias, and D. Ramirez, "GemSolar, the first tower thermosolar," 2014.
- [13] C. Tregambi, F. Montagnaro, P. Salatino, and R. Solimene, "Investigation of a calcium looping-concentrated solar power integrated process," in *XXXIX Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute*, Naples, 2016.
- [14] C. Tregambi, F. Montagnaro, and P. Salatino, "A model of integrated calcium looping for CO2 capture and concentrated solar power," 2015.
- [15] J. P. Birat, "Developments and Innovation in Carbon Dioxide (Co2) Capture and Storage Technology," *Elsevier*, 2010.
- [16] S. Santos, "Iron and Steel CCS Study (Techno-Economics Integrated Steel Mill)," *International Energy Agency*, vol. 04, 2010.
- [17] A. Arasto, E. Tsupari, J. Karki, E. Pisila, and Sorsamaki, "Post-combustion capture of CO 2 at an integrated steel mill – Part I : Technical concept analysis," *International J. Greenh. Gas Control*, vol. 16, pp. 271-277, 2013.
- [18] J. Van Stel, M. Hattink, C. Zeilstra, and G. Louwerse, "EUR 26414-ULCOS top gas recycling blast furnace process," 2014.
- [19] Deflet Stolten and Viktor Scherer, *Efficient carbon capture for coal power plants.:* Wiley-VCH, 2011.
- [20] S. Stendardo, M. Vaccarelli, and D. Borello, "Analisi di un processo I.S.CaL per la decarbonizzazione di energivori," 2015.
- [21] Politecnico di Milano - Alstom UK, "European best practice guidelines for assessment of CO2 capture technologies ," 2011.
- [22] K. Lovegrove and W. Stein, *Concentrating Solar Power Technology: Principles, Developments and Applications.* Cambridge: Woodhead Publishing, 2012.
- [23] L. Heller, "Literature Review on Heat Transfer Fluids and Thermal Energy Storgae Systems in CSC

Plants," 2013.

- [24] J. D. Spelling, "Hybrid Solar Gas-Turbine Power Plants - A Thermo-economic Analysis," Stockholm, 2013.
- [25] 247 Solar Inc., "247Solar Plant Next Generation Concentrating Solar Power (CSP)," 2016.
- [26] D. J. Chapman and D. A. Arias, "An assessment of the Supercritical Carbon Dioxide Cycle for Use in Solar Parabolic Trough Power Plant," in *Power Cycle Symposium*, Troy, NY, 2009.
- [27] T. E. Boukelia, M. S. Mecibah, B. N. Kumar, and K. S. Reddy, "Investigation of solar parabolic trough power plants with and without integrated TES (Thermal Energy Storage) and FBS (Fuel Back-up System) using thermic oil and solar salt," *Energy*, vol. 88, pp. 292-303, 2015.
- [28] European Commission, "SOLGATE: Solar Hybrid Gas Turbine Electric Power System," Brussels, 2005.
- [29] R. Korzynietz, M. Quero, and R. Uhlig, "SOLUGAS – Future Solar Hybrid Technology," in *Proceedings of the International SolarPACES*, Marrakesh, 2012.
- [30] X. Liang, "Prozesstechnische Simulation und Wirtschaftlichkeitsuntersuchung des Carbonate Looping Verfahrens zur CO₂ Abscheidung aus Kraftwerksabgasen," 2009.
- [31] N. Poboss, A. Schuster, and G. Scheffknecht, "Machbarkeitsstudie für das Carbonate-Looping-Verfahren zur CO₂ Abscheidung aus Kraftwerksabgasen," vol. 4285, April 2008.
- [32] F. Birol, "World Energy Outlook 2010 (IEA)," 2010, p. 738.
- [33] C. Ortiz, M.J. Valverde, and R. Chacartegui, "Energy Consumption for CO₂ Capture by means of the Calcium Looping Process: A Comparative Analysis using Limestone, Dolomite, and Steel Slag," *Energy Technology*, vol. 4, no. 10, pp. 1317-1327, 2016.
- [34] Baciocchi R, Costa G, Morone M, and Zingaretti D, "Valorizzazione delle ceneri prodotte dal processo ZECOMIX e integrazione del processo di carbonatazione per lo stoccaggio minerale di CO₂," Rome, Report RdS/2013/226, 2013.
- [35] [Online]. http://digilander.libero.it/giabon/utilita/tariffe_metano.htm
- [36] J. Kanter, "Europe Considers New Taxes to Promote 'Clean' Energy," *The New York Times*, 2010.
- [37] International Energy Agency, "Energy Policies of IEA Countries – Sweden," p. 150, 2008.
- [38] B.R. Stanmore and P. Gilot, "Calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration," *Fuel Processing Technology*, vol. 86, pp. 1707-1743, 2005.
- [39] M. Hornberger, H. Dieter, and G. Scheffknecht, "Calcium Looping Post Combustion CO₂ capture: a promising technology for emission free cement production," in *The 6th high temperature solid looping cycles network meeting*, Milan, 2015.
- [40] H-J. Lee et al., "Calculation of optical efficiency for the first central-receiver solar concentrator system in Korea ," in *International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems, SolarPACES 2014* , 2014.
- [41] Sargent & Lundy LLC Consulting Group, "Assessment of Parabolic Trough and Power Tower Solar Technology Cost and Performance Forecasts," Chicago, Illinois, 2003.
- [42] F. Staine, "Intégration Energétique des Procédés Industriels Etendue aux Facteurs Exergétiques," *PhD Thesis*, vol. Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne, 1994.
- [43] P. Schwarzbözl, *STEC: A TRNSYS Model Library for Solar Thermal Electric Components*. Köln : Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, 2006.
- [44] F. Avellan, *Turbomachines Hydrauliques, Pertes Energétiques*. Lausanne: Ecole Polytechnique Fédérale, 2007.
- [45] <http://www.sunearthtools.com/it/tools/CO2-emissions-calculator.php>.