



Ricerca di Sistema elettrico

Applicazione del processo di Calcium Looping e di un modulo C3 alla decarbonizzazione del processo di produzione del cemento: confronto con altre tecnologie CCS

Ruffo A, De Silvestri A, Stendardo S, Borello D

APPLICAZIONE DEL PROCESSO DI CALCIUM LOOPING E DI UN MODULO C3 ALLA DECARBONIZZAZIONE DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DEL CEMENTO: CONFRONTO CON ALTRE TECNOLOGIE CCS

Ruffo A¹, De Silvestri A¹, Stendardo S², Borello A³

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

² ENEA

³ Univ. di Roma "La Sapienza"

Settembre 2017

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:
Applicazione del processo di Calcium Looping e di un modulo C3 alla decarbonizzazione del processo di produzione del cemento:
confronto con altre tecnologie CCS

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 INTEGRAZIONE DEI SISTEMI CCS NEI CEMENTIFICI.....	5
2.1 PANORAMICA GENERALE SUI CEMENTIFICI.....	5
3 MODELLAZIONE DELL'INTEGRAZIONE DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE E SEPARAZIONE DELLA CO ₂	6
3.1 IL PROCESSO CALCIUM LOOPING.....	7
3.2 TIPI DI SORBENTI E POSSIBILE UTILIZZO IN UN CEMENTIFICIO.....	9
4 MODELLAZIONE E SIMULAZIONE DI IMPIANTI DI PRODUZIONE DEL CEMENTO A BASSE EMISSIONI DI CO ₂	10
4.1 IPOTESI PRINCIPALI ADOTTATE NELLA FORMULAZIONE DEI MODELLI.....	10
4.2 CEMENTIFICIO DI RIFERIMENTO.....	11
4.3 CEMENTIFICIO CON PRECALCINATORE AD OSSICOMBUSTIONE.....	14
4.4 CEMENTIFICIO CON PROCESSO DI CALCIUM LOOPING (CAL).....	16
4.5 CEMENTIFICIO CON PROCESSO DI ABBATTIMENTO DELLA CO ₂ AD AMMINE (MEA).....	20
5 ANALISI ENERGETICA DI UN CEMENTIFICIO DECARBONIZZATO ATTRAVERSO POSTCOMBUSTIONE (CAL E AMMINE) E OSSICOMBUSTIONE.....	22
5.1 CALCOLO DEI CONSUMI TERMICI ED ELETTRICI DI UN IMPIANTO CONVENZIONALE.....	22
5.2 CALCOLO DEI CONSUMI TERMICI ED ELETTRICI DI UN CEMENTIFICIO DECARBONIZZATO AD OSSICOMBUSTIONE.....	23
5.3 CALCOLO DEI CONSUMI TERMICI ED ELETTRICI DI UN CEMENTIFICIO DECARBONIZZATO CON UN PROCESSO CAL.....	24
5.4 CALCOLO DEI CONSUMI TERMICI ED ELETTRICI DI UN CEMENTIFICIO DECARBONIZZATO CON UN PROCESSO AD AMMINE (MEA).....	26
5.5 CONFRONTO DEI CONSUMI TERMICI ED ELETTRICI DELLE DIVERSE OPZIONI DI DECARBONIZZAZIONE.....	26
6 ANALISI ECONOMICA DI UN CEMENTIFICIO DECARBONIZZATO ATTRAVERSO POSTCOMBUSTIONE (CAL E AMMINE) E OSSICOMBUSTIONE.....	28
6.1 COSTI CAPITALI DIRETTI ED INDIRETTI.....	28
6.2 COSTI CAPITALI DIRETTI ED INDIRETTI.....	29
6.3 COSTO LIVELLATO DEL CEMENTO.....	30
6.4 COSTO DELLA CO ₂ EVITATA.....	32
7 CEMENTIFICIO DECARBONIZZAZTO ATTRAVERSO CAL E C3: ANALISI ENERGETICA ED ECONOMICA.....	35
8 CONCLUSIONI.....	43

Sommario

Il presente elaborato contiene una valutazione tecnica ed economica sulla possibilità di utilizzo di tecnologie per la cattura e lo stoccaggio della CO₂(CCS) nei moderni cementifici, essendo quest'ultimi una delle più grandi fonti di emissioni di CO₂ nel mondo. In particolar modo sono stati messi a confronto diversi metodi alternativi per la cattura della CO₂: il processo di cattura post-combustione tramite tecnologia di Calcium Looping (CaL) o tramite soluzioni liquide di ammine, oppure attraverso il processo di cattura per ossi-combustione (oxyfuel).

La tecnologia di (CaL) è una tecnica innovativa che utilizza, per la cattura della CO₂, un sorbente a base di ossido di calcio (CaO) all'interno di un reattore a letto fluido chiamato carbonatore ed un secondo reattore, chiamato calcinatore o rigeneratore in cui avviene la rigenerazione del sorbente attraverso un processo di calcinazione. Il processo di cattura per ossicombustione (oxyfuel), invece, prevede l'utilizzo di combustibili convenzionali (carbone e/o gas naturale) in processi combustivi utilizzando come comburente ossigeno altamente puro. In questo caso, si ottiene una corrente fortemente concentrata di CO₂ pronta per il suo stoccaggio o la sua valorizzazione nella produzione di combustibili o chemicals.

1 Introduzione

L'attenzione verso i cambiamenti climatici dovuta alla crescita incessante delle emissioni di CO₂ è oggi sempre più crescente. L'anidride carbonica, infatti, è uno dei principali gas ad effetto serra che causa il riscaldamento globale del pianeta. Si stima, infatti, che più di un terzo del totale delle emissioni di CO₂ di origine antropica proviene dalla produzione di calore e di energia delle industrie che utilizzano combustibili fossili. Dato che la chiusura degli impianti che utilizzano combustibili convenzionali non è di facile attuazione, almeno nel breve periodo, si richiedono investimenti in tecnologie CCS che fungono da ponte verso nuove infrastrutture sempre più sostenibili. Un modo alternativo per ridurre le emissioni della CO₂, nel breve-medio termine, è quello che prevede l'adozione di sistemi CCS (Carbon Capture and Storage) integrati nelle industrie più energivore. Il lavoro svolto in questo rapporto si concentra sull'integrazione dei sistemi CCS nei cementifici e, a tal fine, sono stati confrontati diversi sistemi di cattura.

Le tecniche di cattura CCS prese in analisi sono due, ovvero una tecnica di cattura per ossicombustione e una tecnica di cattura post-combustione con ammine oppure utilizzando sorbenti a base di ossido di calcio (tecnologia Calcium Looping). Proprio per quest'ultima tecnologia sono state pubblicate, in questi anni, molte recensioni che evidenziano la grande attenzione che ha suscitato ultimamente nella letteratura scientifica. Tra i vari studi di ricerca effettuati in ambito Europeo si annovera il progetto Cemcap ed il progetto Cleanker, che attraverso impianti pilota, attuano l'implementazione dei sistemi CCS ed in particolare della tecnologia CaL ai cementifici, con l'obiettivo di facilitare la strada all'integrazione dei sistemi CCS alle industrie più energivore su larga scala.

2 Integrazione dei sistemi CCS nei cementifici

I cementifici sono ottimi candidati per l'attuazione di strategie di mitigazione di emissioni di CO₂; essi, infatti, sono tra le più grandi fonti industriali di emissioni di anidride carbonica, responsabili di circa il 5% delle emissioni di gas a effetto serra di origine antropica a livello mondiale. Inoltre, entro il 2050, secondo previsioni effettuate, ci si aspetta un aumento della domanda di cemento considerato che il recente calo di produzione di cemento nei paesi OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) è ampiamente compensato dal rapido aumento dell'economia nei paesi in via di sviluppo¹. Sulla base della produzione di cemento a livello mondiale, la quantità media di CO₂ varia da 0,65 a 0,92 tonnellata di CO₂ per tonnellata di cemento², con una media di $0,83 \frac{t_{CO_2}}{t_{cem}}$.

2.1 Panoramica generale sui cementifici

L'industria del cemento al fine di soddisfare gli standard internazionali, secondo l'International Energy Agency (IEA), dovrà ridurre le sue emissioni di CO₂ di circa il 18% rispetto ai livelli attuali entro il 2050³. L'unico modo per raggiungere questo obiettivo potrebbe essere l'uso di sistemi di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica (CCS) nella produzione di cemento a livello mondiale. La previsione dell'IEA è quella di avere il 50% degli impianti di cemento in Nord America, Europa, Australia e Asia orientale che utilizzano la tecnologia CCS entro il 2050, mentre un tasso di adozione un po' più basso del 20% si aspetta dalla Cina e dall'India.

Nei cementifici le emissioni di CO₂ derivano sia dalla calcinazione della CaCO₃ in CaO nel precalcinatore (circa il 60% del totale) sia dalla combustione del combustibile, che è necessaria per fornire calore utile alla calcinazione della CaCO₃ e al riscaldamento delle materie prime in modo da avviare le reazioni di formazione del clinker. Al fine di ridurre le emissioni di CO₂ derivanti dalla produzione del cemento, attualmente sono state adottate le seguenti strategie:

1. operare una riduzione del rapporto *clinker*/cemento: la riduzione di tale rapporto consiste nell'utilizzare calcare macinato finemente, ceneri derivanti dalla combustione del carbone, argille e

¹ IEA, "Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050"

² N. RODRIGUEZ, RAMÓN MURILLO and J. CARLOS ABANADES, "CO₂ Capture from Cement Plants Using Oxyfired Precalcination and/or Calcium Looping", *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 2460-2466

³ "Carbon Capture & Storage: The next giant step for the cement industry", *CemWeek Magazine*, June/July 2013

loppa d'altoforno, aumentando la produzione dei cosiddetti "cementi di miscela". In questi ultimi anni la media europea del rapporto *clinker*/cemento è di circa 74%⁴;

2. utilizzare combustibili alternativi: sostituendo i combustibili fossili con i combustibili alternativi, quali biomassa o materiali di scarto;
3. utilizzare materie prime alternative: sostituendo il calcare con sostanze contenenti calcio e materiali di scarto quali ceneri provenienti dai forni dei cementifici, scarti di laminazione provenienti dalle acciaierie, ecc.;
4. utilizzare sistemi di cattura della CO₂(CCS);
5. aumentare l'efficienza energetica dell'impianto prevedendo nei cementifici l'utilizzo di un preriscaldatore e un precalcinatore, al fine di ridurre il consumo di combustibile e di ottimizzare l'apporto di calore in tutti i sottosistemi dell'impianto.

Nei nuovi cementifici altamente efficienti, dove il consumo di carburante è stato drasticamente ridotto dall'integrazione ottimale del calore in tutti i sottosistemi, quasi il 70% delle emissioni di CO₂ proviene dalla decomposizione inevitabile di CaCO₃ in CaO. In questi cementifici, il potenziale di miglioramento in termini di efficienza energetica è molto limitato.

È stato da tempo riconosciuto che la cattura e lo stoccaggio della CO₂ (CCS) potrebbe essere il modo principale per ridurre drasticamente le emissioni di gas ad effetto serra provenienti dalla produzione di cemento⁵.

Le opzioni tecnologiche più promettenti sono la cattura della CO₂ per post-combustione e per ossicombustione, tuttavia ancora nessuna di queste è stata testata finora su scala industriale nei cementifici. I progetti CCS dimostrativi su larga scala sono previsti tra il 2020 e il 2030 e la distribuzione commerciale dopo il 2030⁶. A parte la tecnologia CCS, nessun'altra tecnologia innovativa si prevede possa causare un significativo cambiamento di elettricità e di consumo di energia termica nella produzione di cemento.

3 Modellazione dell'integrazione del processo di gassificazione e separazione della CO₂

Dalle ricerche condotte finora, si è stimato che l'implementazione delle tecnologie CCS può portare all'abbattimento delle emissioni di CO₂ dagli impianti di potenza e in settori industriali dell'80% - 90% I requisiti necessari per poter applicare un sistema CCS ad un'industria sono⁷:

- Fattibilità tecnica del processo di cattura della CO₂ e costo ragionevole per il trasporto e lo stoccaggio della stessa;
- Lunghi periodi di test della tecnologia: circa 5 anni;
- Accordi globali per definire un costo minimo della CO₂;
- Finanziamenti dei progetti che prevedono tale tecnologia;
- bisogna garantire la competitività dell'industria provvista di sistemi CCS, in quanto i costi di produzione risultano più alti;
- Quadro politico e giuridico chiaro per l'attuazione della tecnologia;
- Accettazione pubblica;
- Pressione politica o direttiva del governo per l'applicazione della tecnologia;
- Chiarimento delle incertezze circa il suo utilizzo;

Le tecnologie CCS variano a seconda del punto di cattura della CO₂ e normalmente si possono suddividere in tre categorie: (i) pre-combustione; (ii) ossicombustione; (iii) post-combustione.

⁴M.VILLA. "I meccanismi flessibili del Protocollo di Kyoto" Milano, Ulrico Hoepli, 2010.

⁵CEMCAP, "CO₂capture from cement production", TCCS8 June 18 2015

⁶ IEAGHG, "Deployment of CCS in the Cement Industry", 2013/19, December, 2013.

⁷ IEAGHG, "Deployment of CCS in the Cement Industry", 2013/19, December, 2013.

Tra i processi di post combustione da applicare alle cementerie, il Calcium Looping riveste un ruolo di primaria importanza: il materiale utilizzato da tale processo, infatti, viene riutilizzato all'interno del ciclo produttivo rendendo ancora più efficiente l'uso delle risorse naturali. Nella prossima sezione tale processo verrà riportato nei dettagli.

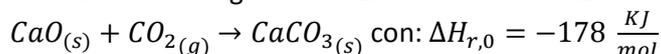
3.1 Il processo Calcium Looping

Il *calcium looping* è uno dei processi più promettenti per la cattura della CO₂, in futuro, ad impianti a breve-medio termine. In particolare tale processo è applicabile a:

- centrali elettriche a combustibili convenzionali (carbone, gas naturale) con cattura post-combustione;
- impianti a gas naturale o carbone per la produzione idrogeno con processi di cattura pre-combustione;
- cementifici e acciaierie.

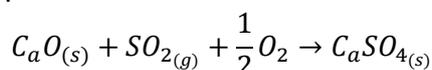
Questo processo di cattura della CO₂ si basa sulla capacità dei sorbenti a base di ossido di calcio (CaO) di reagire con la CO₂ gassosa ad alta temperatura (650-700°C), all'interno di un reattore chiamato carbonatatore, producendo carbonato di calcio (CaCO₃).

In particolare nel carbonatatore avviene la seguente reazione di carbonatazione del CaO⁸:



Come è possibile vedere dal valore di $\Delta H_{r,0}$ la reazione di carbonatazione è esotermica perciò è necessario prelevare il calore, per avere un equilibrio termico nel reattore, da utilizzare successivamente per la produzione di vapore tramite l'utilizzo di una turbina a vapore. La reazione di carbonatazione è caratterizzata da due fasi principali: una prima fase molto rapida e da una seconda fase molto lenta. Nella fase rapida, governata dalla cinetica di reazione fra la CO₂ e il CaO, la CO₂ si lega alla superficie dell'ossido di calcio con l'aumento contemporaneo del CaCO₃, mentre nella seconda fase, molto lenta, si ha la diffusione del gas con la CO₂ che si lega alle particelle di CaO. Dagli studi condotti sui tempi di reazione all'interno del carbonatatore, si è stimato che il processo di carbonatazione totale ha una durata superiore ai 30 minuti.

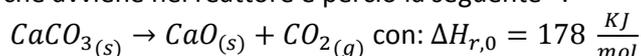
Oltre a reagire con la CO₂ il CaO reagisce anche con composti solforati presenti nel gas da decarbonizzare. secondo la reazione di solfatazione⁹:



La reazione forma uno strato solfato esterno che impedisce la diffusione della CO₂ nei pori del sorbente, agendo quindi sulle proprietà meccaniche del materiale. Tale reazione, essendo irreversibile nel range di temperature di interesse, fa sì che la calce che reagisce con composti solforati vada definitivamente persa. Perciò tale reazione riduce ulteriormente la capacità di cattura della CO₂ del sorbente.

I solidi in uscita dal carbonatatore (principalmente CaCO₃) vengono separati, tramite l'utilizzo di cicloni, ed inviati in un secondo reattore che lavora ad una temperatura maggiore di 900°C, chiamato calcinatore o rigeneratore, in cui il CaCO₃ viene nuovamente decomposto in CaO e liberando CO₂.

La reazione di calcinazione che avviene nel reattore è perciò la seguente¹⁰:



Tale reazione, poiché endotermica, ha bisogno di un apporto esterno di energia termica, dato dal combustibile supplementare (carbone e/o gas naturale) introdotto nel calcinatore a ossicombustione. Il tempo di calcinazione, deve essere il più breve possibile perché maggiore sarà il tempo di esposizione del sorbente alla temperatura elevata del calcinatore e maggiore sarà il processo di disattivazione dello stesso

⁸J. BLAMEY, E.J. ANTHONY, J. WANG, P.S. FENNELL, "The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture", in *Progress in Energy and Combustion Science* 36, (2010), 260-279

⁹A. COPPOLA, F. MONTAGNARO, P. SALATINO AND F. SCALA, "Fluidized Bed Calcium Looping Cycles for CO₂ Capture: A Comparison between Dolomite and Limestone" in "The 14th International Conference on Fluidization – From Fundamentals to Products", J.A.M. Kuipers, Eindhoven University of Technology R.F. Mudde, Delft University of Technology J.R. van Ommen, Delft University of Technology N.G. Deen, Eindhoven University of Technology Eds, ECI Symposium Series, (2013). http://dc.engconfintl.org/fluidization_xiv/100

¹⁰J. BLAMEY, E.J. ANTHONY, J. WANG, P.S. FENNELL, "The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture", in *Progress in Energy and Combustion Science* 36, (2010) 260-279

a causa della sinterizzazione. La sinterizzazione del sorbente è un fenomeno contraddistinto da un cambiamento di forma del materiale con un restringimento dei pori e una crescita dei grani delle particelle di CaO da imputare al riscaldamento del sorbente. Tale processo di sinterizzazione, essendo favorito dalle alte temperature e dalle elevate pressioni parziali della CO₂, risulta maggiormente influenzata dalla calcinazione piuttosto che dalla carbonatazione. Da ciò si deduce che il processo di carbonatazione completo ha una durata molto più lunga di quella di un processo di calcinazione. Il CaO prodotto dalla decomposizione del CaCO₃ viene inviato al carbonatatore per iniziare un nuovo ciclo sequenziale carbonatatore-calcinatore (rigeneratore). Nel caso ideale, tali cicli possono essere effettuati indefinitamente con le sole limitazioni dovute alla cinetica delle reazioni e alla termodinamica del sistema. La pressione parziale di CO₂ influenza, la reazione di calcinazione. Con una bassa pressione parziale di CO₂, aumenta la tendenza alla decomposizione del CaCO₃ fino al completamento della reazione di calcinazione mentre ad alte pressioni parziali di CO₂, non c'è reazione fino al raggiungimento di una temperatura minima di soglia. Sotto tale valore di soglia, il CaO ritorna in CaCO₃ attraverso la reazione di carbonatazione. Anche la temperatura influenza i processi di reazione; in particolare la reazione di carbonatazione (esotermica) è limitata dalla temperatura massima che permette la cattura di CO₂ alla concentrazione desiderata nel gas di combustione e dalla temperatura minima che consente una velocità di reazione adeguata. Si può migliorare l'efficienza dei cicli facendo funzionare il carbonatatore a pressione elevata e il calcinatore a pressione bassa, aumentando così il tasso di carbonatazione e ottenendo, di conseguenza, bassissime concentrazioni di CO₂ nei fumi di combustione in uscita dal carbonatatore e permettendo la calcinazione con concentrazioni più elevate di CO₂. Come accennato prima, il problema principale che limita, in parte, il processo di *calcium looping* è il calo di cattura della CO₂ da parte del sorbente a causa, principalmente dell'occlusione dei pori e alla sinterizzazione dei grani che compongono il sorbente. Da studi condotti sul sorbente, considerando molteplici cicli di carbonatazione/calcinazione si osserva che dopo soli 10 cicli, la conversione del sorbente nel carbonatatore scende al 40% rispetto ai primi cicli¹¹, come visibile dalla figura riportata in Figura 1:

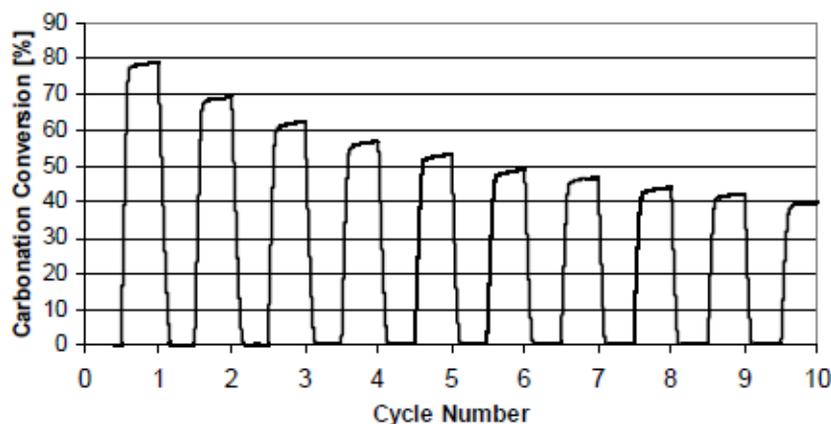


Figura 1 Perdita di reattività del sorbente nei primi 10 cicli carbonatatore/calcinatore

Tale perdita di attività del sorbente prosegue fino ad arrivare ad un numero di cicli in cui la conversione del sorbente in CaCO₃ nel carbonatatore si attesta ad un valore costante pari ad un grado di conversione di 7-8%, come mostrato in Figura 2. Perciò, da quanto sopra esposto, si evince come i parametri principali per la definizione di un corretto processo di Calcium Looping sono la temperatura, la durata della reazione di carbonatazione e calcinazione, il tipo di sorbente e la sua granulometria. A causa proprio della sinterizzazione, del cambiamento delle dimensioni dei pori del sorbente e della formazione di solfato di calcio, il sorbente non riesce più a catturare la CO₂ viene riutilizzato all'interno del forno per la produzione del clinker.

¹¹V. M., EDWARD J. ANTHONY, "Improvement of CaO-based sorbent performances for CO₂ looping cycles", *Thermal Sci* 2009,13:89

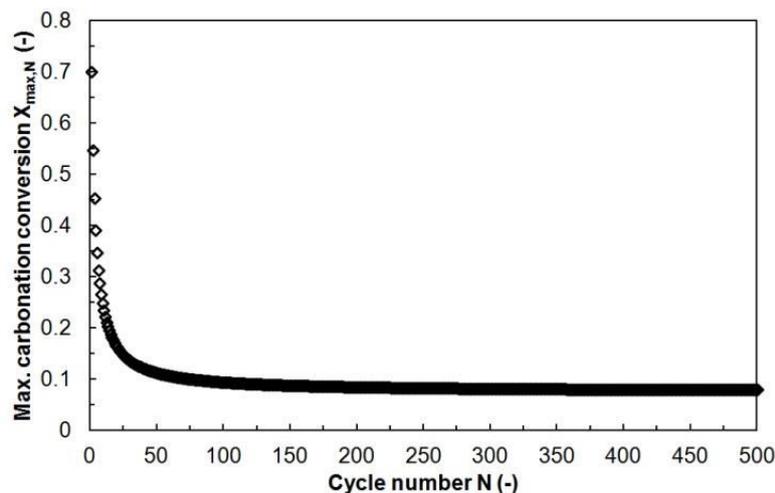


Figura 2 Riduzione della conversione del sorbente in CaCO_3 nel carbonatatore all'aumentare del numero di cicli carbonatatore/calcinatore¹²

3.2 Tipi di sorbenti e possibile utilizzo in un cementificio

La scelta del tipo di sorbente per catturare la CO_2 dai fumi di combustione dipende da diversi parametri che differenziano i vari sorbenti, i più importanti ai fini del processo di cattura sono la capacità di cattura del sorbente, la sua resistenza alla sinterizzazione e all'attrito e il costo dello stesso. L'attrito è una delle cause di perdita di assorbimento della CO_2 del sorbente, anche se non rappresenta la causa principale. Tale effetto si verifica a causa delle forze meccaniche che, agendo sulle particelle del sorbente nel letto fluido, ne provocano la rottura e la conseguente riduzione delle dimensioni tanto da raggiungere grandezze inferiori a 1mm. Tali dimensioni non consentono la separazione nei cicloni, pertanto si ha un ricircolo delle stesse particelle nei reattori di conversione (carbonatatore e calcinatore). Essendo in gioco delle forze meccaniche, tale fenomeno si verifica maggiormente nei materiali fragili quali la dolomite. I principali sorbenti naturali a base di calcio finora utilizzati per l'assorbimento della CO_2 sono: (i) il calcare che è un minerale costituito da carbonato di calcio; (ii) la dolomite anch'esso minerale composto, principalmente, da carbonato di calcio e magnesio. Bisogna ricordare che, tutt'ora, sono in corso studi orientati al miglioramento dei sorbenti naturali appena elencati al fine di aumentare le loro prestazioni riducendo contemporaneamente il processo di disattivazione che si manifesta durante un certo numero di cicli di conversione nei reattori a causa della sinterizzazione. I metodi di miglioramento¹³ finora analizzati sono riassunti di seguito e prevedono:

- sorbenti drogati con calcare naturale come, per esempio, il sale organico;
- produzione di sorbenti sintetici partendo da una base di calcare;
- pretrattamento termico del sorbente;
- idratazione del sorbente con vapore d'acqua.

Nonostante i problemi appena discussi riguardanti la perdita di reattività del sorbente, la tecnologia di *calcium looping* offre un grosso vantaggio, oltre a quello ambientale, che è rappresentato dal possibile utilizzo del sorbente esausto, in uscita dal processo, come materia prima da fornire al cementificio in sostituzione della calce. Infatti, i cementifici utilizzano come materia prima il calcare per la produzione del *clinker*, che verrà calcinato nei processi di produzione nell'impianto. Il vantaggio sta proprio nel sostituire parte del calcare con un materiale di rifiuto proveniente da un processo di *calcium looping* che non ha bisogno di essere nuovamente calcinato. Di conseguenza si ottiene una perfetta simbiosi tra il processo di cattura tramite *calcium looping* il e cementificio.

¹²G. GRASA, J.C. ABANADES, "CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles", Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 26, p. 8846-8851

¹³S. STENDARDO, L.K. ANDERSEN, C. HERCE "Self-activation and effect of regeneration conditions in CO₂-carbonate looping with CaO - Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sorbent", Chemical Engineering Journal

4 Modellazione e simulazione di impianti di produzione del cemento a basse emissioni di CO₂.

4.1 Ipotesi principali adottate nella formulazione dei modelli

Il *software* utilizzato per la simulazione è ChemCAD, ovvero una *suite* ricca di strumenti ingegneristici che consente di svolgere simulazioni con processi chimici.

In particolare tale software consente di:

- Utilizzare reattori chimici, pompe, tubi, valvole e altre apparecchiature di processo;
- Risolvere bilanci di massa e di energia;
- Eseguire dimensionamenti di reattori;
- Valutare le prestazioni degli scambiatori di calore;
- Rappresentare grafica dei risultati ottenuti nelle simulazioni;
- eseguire simulazioni dinamiche, con sistemi di controllo della progettazione/verifica e analisi della sicurezza;
- Effettuare calcoli di efficienza energetica;
- Eseguire processi economici.

Nella simulazione degli impianti che verranno descritti nei capitoli successivi sono state attuate delle semplificazioni anche a causa delle limitazioni del *software*.

In particolare durante le simulazioni si è considerato:

- La materia prima in ingresso detta "raw meal", contiene le materie prime per la produzione del *clinker* ed è costituita da calcare (CaCO₃) ed argilla, quest'ultima composta prevalentemente da diossido di silicio o silice (SiO₂), ossido di alluminio o allumina (Al₂O₃) e l'ossido ferrico (Fe₂O₃).
- La rigenerazione del sorbente nel calcinatore è completa;
- Gli impianti simulati, ovvero cementificio con precalcinatore a ossicombustione e cementificio con integrazione del processo di *calcium looping*, utilizzano gli stessi frantoi, gli stessi preriscaldatori, lo stesso forno rotante, gli stessi sistemi di raffreddamento del *clinker* e le stesse apparecchiature ausiliarie utilizzate nel cementificio convenzionale preso come riferimento (cementificio *benchmark*). In questo modo si faciliterà un confronto dell'analisi dei costi delle varie configurazioni.
- Tutte le unità utilizzate nelle varie configurazioni dell'impianto lavorano alla pressione atmosferica e, durante la simulazione, non è stata considerata alcuna perdita di pressione nei tubi e nelle apparecchiature;
- Nel forno, così come nel precalcinatore e nel carbonatore, si è tenuto in considerazione che non tutto il materiale partecipa alla reazione di cattura o di calcinazione e che parte del di tale materiale si comporta da fase inerte.
- Il combustibile da bruciare nel forno e nel precalcinatore è stato stimato in modo da mantenere le stesse temperature sia del gas che dei solidi all'uscita dal forno e all'uscita dal precalcinatore.
- Nel carbonatore avvengono solo le reazioni di carbonatazione, escludendo difatti le reazioni di solfatazione, della CaO;
- Le emissioni di CO₂ derivate dalla frazione di combustibile bruciato nel forno vengono emesse nell'atmosfera.

Per la simulazione è stato scelto come combustibile per il forno e per il precalcinatore l'antracite, ovvero il carbon fossile con il più alto contenuto in carbonio e dall'elevato potere calorifico inferiore ($8092 \frac{\text{Kcal}}{\text{kg}}$ o $34 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$)¹⁴. In particolare la composizione, in percentuale, del combustibile utilizzato nella modellazione è riportato in Tabella 1:

¹⁴<https://seieditrice.com/manuale-di-costruzioni/files/2012/01/Potere-calorifico-al-kg.pdf>

Tabella 1: composizione (% in peso) calcolata sul carbone secco¹⁵

Elementi	C	H	O	S	H ₂ O	Ceneri
Composizione	0,85	0,03	0,037	0,01	0,02	0,06

L'utilizzo di tale carbone a basso tenore di zolfo e con poche ceneri permette di evitare un eccessivo accumulo di ceneri e di formazione di CaSO₄ nei reattori utilizzati per il processo di CaL.

4.2 Cementificio di riferimento

I cementifici convenzionali, utilizzano due processi fondamentali distinti di produzione del *clinker*: quello a umido e quello a secco. La differenza principale tra i predetti procedimenti è il metodo di preparazione della miscela prima della cottura del *clinker* nel forno. Il processo a umido si caratterizza per l'aggiunta di acqua alle materie prime così da ottenere un impasto denso¹⁶ mentre, il procedimento a secco si contraddistingue per l'assenza di acqua nella materia prima, questa infatti viene preventivamente macinata ed essiccata in modo da divenire una polvere molto fine detta "raw meal" o "farina cruda". La scelta del processo si basa principalmente sulla natura delle materie prime disponibili e in particolare sul loro contenuto di umidità. Quando il contenuto di umidità nelle materie prime è superiore al 20% (ed inferiore al 45%), si preferisce il processo a umido anziché il metodo a secco. In passato, il processo a umido era preferito principalmente perché l'omogeneizzazione delle materie prime umide era più facile di quella delle polveri secche, inoltre garantiva un più facile controllo della composizione chimica della miscela cruda. In Europa, i nuovi cementifici utilizzati attualmente sono tutti basati sul processo a secco poiché il processo a umido richiede tra il 56% e il 66% di energia in più¹⁷. Per i processi a secco, le attuali tecnologie utilizzate prevedono sistemi con forno, preriscaldatori a ciclone multistadio e precalcinatore. Nella simulazione del cementificio si è perciò scelto un processo a secco, considerando una produzione di cemento di $1 \frac{Mt_{cem}}{a}$, con un rapporto *clinker*/cemento pari a 0,82. Il resto della composizione prevede l'8% di gesso e additivi e il 10% di ceneri del carbone. Nel cementificio tal quale, pur non essendo previsti sistemi di cattura della CO₂, è stata implementata una strategia di riduzione delle emissioni della stessa, consistente in un aumento dell'efficienza energetica del cementificio utilizzando un preriscaldatore e un precalcinatore¹⁸ come sotto descritto. Con l'aggiunta di tali elementi si verifica una riduzione del consumo di combustibile e un'ottimizzazione dell'apporto di calore in tutti i sottosistemi dell'impianto. Tali benefici si ottengono attraverso il preriscaldamento della materia prima in ingresso al precalcinatore ed il preriscaldamento dell'aria comburente in ingresso nel forno rotante¹⁹. Il cementificio simulato è riportato nello schema a blocchi semplificato in Figura 3: I componenti principali di un cementificio convenzionale sono:

- un preriscaldatore della materia prima (farina cruda): si tratta di un preriscaldatore a cicloni a cinque stadi;
- Precalcinatore convenzionale ad aria: nel precalcinatore avviene la decomposizione del carbonato di calcio CaCO₃ in CaO e la produzione di una corrente altamente concentrata di CO₂ alla temperatura di 950°C.
- forno rotante: nel forno rotante i solidi caldi in uscita dal precalcinatore vengono ulteriormente riscaldati fino a 1500°C in modo tale da far avvenire le reazioni che portano alla formazione del *clinker*;
- unità di raffreddamento del *clinker*: all'uscita del forno il *clinker* caldo andrà a riscaldare, attraverso uno scambiatore di calore, l'aria da 15°C a 800°C.

¹⁵https://www.unirc.it/documentazione/materiale_didattico/599_2012_327_14233.pdf

¹⁶Chiamatoslurry

¹⁷IEA ETSAP, "Technology Brief I03", June 2010, www.etsap.org

¹⁸E. WORRELL, L. PRICE, N. MARTIN, CHRIS HENDRIKS, L. O. MEIDA, "Carbon Dioxide Emissions From The Global Cement Industry", *Annu. Rev. Energy Environ.* 2001. 26:303–29

¹⁹M. BOYER, J.-P. PONSSARD. "Economic analysis of the European cement industry". 2013. <hal 00915646>

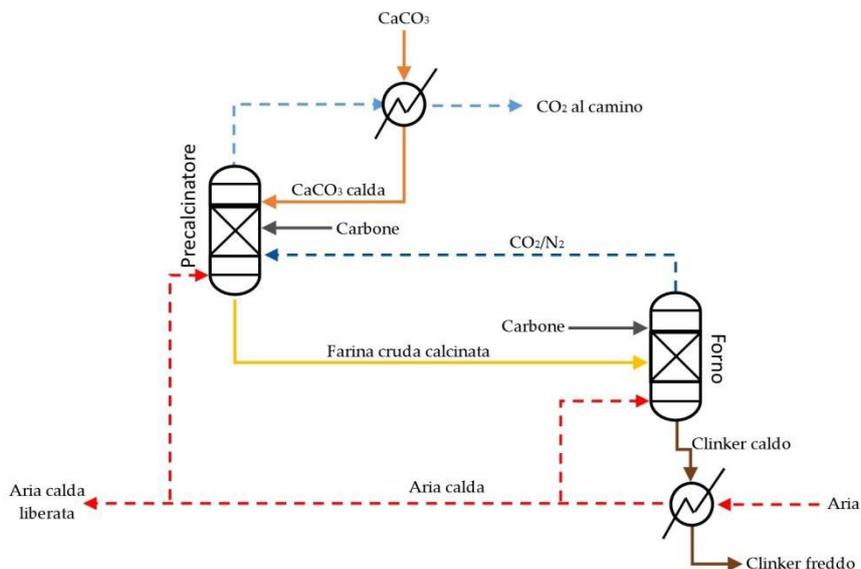


Figura 3 Schema a blocchi cementificio convenzionale

Il modello dell'impianto prevede in ingresso al precalcinatore sia il combustibile, in questo caso carbone (antracite), che la materia prima CaCO_3 , preventivamente macinata nei frantoi ed essiccata e preriscaldata all'interno del preriscaldatore. Nel precalcinatore avviene la decomposizione della CaCO_3 in CaO e CO_2 ; i fumi caldi composti da CO_2 e N_2 ²⁰ escono dall'alto del reattore e vanno a preriscaldare la materia prima in ingresso al reattore, per mezzo di un preriscaldatore portandola ad una temperatura pari a 700°C, mentre il materiale solido precalcinato esce dalla parte bassa. Il preriscaldatore a cicloni è uno scambiatore in controcorrente in quanto i gas vengono introdotti dal basso mentre la materia prima dall'alto; i gas risalendo verso l'alto incontrano la materia prima (farina cruda) a cui cedono calore mentre la farina che, a sua volta, scende attraverso lo scambiatore, si raffredda. Nei cicloni, la farina cruda viene mantenuta in sospensione dai gas caldi prodotti nel precalcinatore, realizzando perciò un'efficiente scambio termico. Il preriscaldatore può essere da quattro a sei stadi a seconda dell'umidità contenuta nella materia prima. Se l'umidità è inferiore al 4% si possono utilizzare 6 stadi, se l'umidità è compresa tra il 4% e il 10% si utilizzano 5 stadi altrimenti, con materie prime ad alto contenuto di umidità (superiore al 10%), si utilizzano preriscaldatori a cicloni con massimo 4 stadi. Tuttavia, il preriscaldatore a 5 stadi è quello più utilizzato attualmente negli impianti convenzionali, anche perché le torri di preriscaldamento con 6 stadi hanno un costo di investimento ben più alto. Di seguito in Figura 4 viene riportato lo schema di un preriscaldatore a cicloni a 5 stadi. I solidi caldi precalcinati vengono inviati nel forno rotante²¹ dove subiscono un'ulteriore riscaldamento avviando le reazioni, leggermente esotermiche, che portano alla formazione del *clinker* a 1500 °C. La pendenza del forno e la sua rotazione attorno all'asse permettono ai solidi di muoversi verso il lato caldo del forno, dove il combustibile rimanente (35-40% della potenza termica) viene bruciato per riscaldare i materiali solidi. La corrente di gas caldi in uscita dal forno, prevalentemente CO_2 e N_2 , viene convogliata nel precalcinatore in modo tale da ridurre la quantità di combustibile necessaria per guidare la calcinazione della CaCO_3 . Il flusso solido ovvero il *clinker*, invece, uscendo dal forno ad una temperatura prossima a quella presente nel forno (1500 °C), viene raffreddato con aria a temperatura ambiente nell'unità di raffreddamento del *clinker*, ed esce ad una temperatura pari a 50°C. L'aria utilizzata per il raffreddamento, avendo asportato il calore dal *clinker* prodotto nel forno, a sua volta si riscalda dalla temperatura di 15°C a circa 800°C; quest'aria viene sezionata in 3 flussi diversi: il primo flusso di ricircolo dell'aria calda (il 33% del flusso massico) viene inviato al forno per la combustione del combustibile (aria secondaria); il secondo flusso (il 57% del flusso massico) invece, viene inviato al precalcinatore (aria

²⁰ elemento inerte presente nell'aria che non prende parte alla reazione

²¹ La combustione nel forno rotante è stata simulata con un 15% di eccesso d'aria.

terziaria) mentre il terzo flusso di aria viene prima fatto passare in un raffreddatore ad aria e quindi espulso dall'impianto e liberato in ambiente ad una temperatura di 150°C.

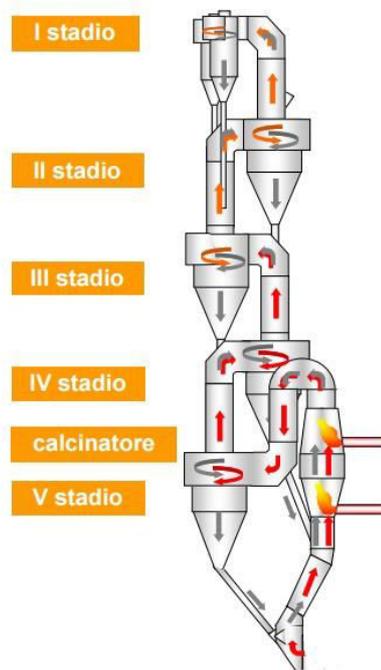


Figura 4 Preriscaldatore a cicloni a 5 stadi con calcinatore

Il cementificio convenzionale, sprovvisto di sistemi di cattura della CO₂, è stato simulato con il *software* ChemCAD nel seguente modo:

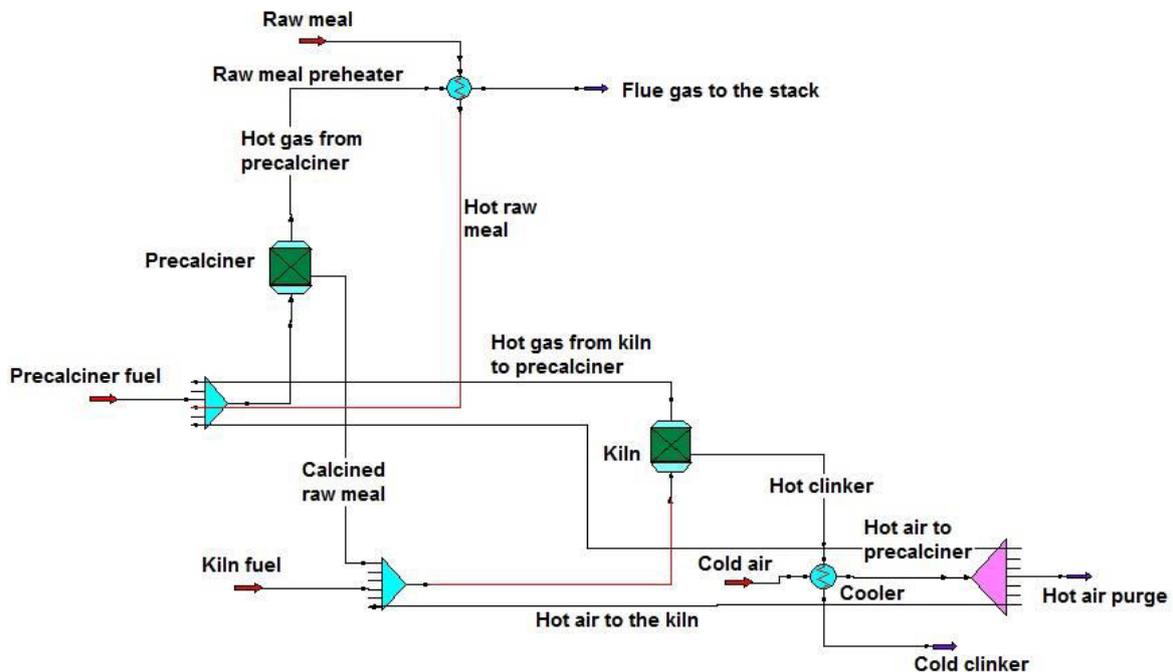


Figura 5 cementificio benchmark simulato con il software ChemCAD

Sia il preriscaldatore che il forno sono stati simulati utilizzando dei reattori di Gibbs. Il reattore di Gibbs è impiegato per risolvere sia bilanci di materia che di energia all'interno dei reattori. La composizione dei prodotti è calcolata minimizzando l'energia libera di Gibbs. Detto reattore è basato sul principio che all'equilibrio chimico l'energia libera del sistema globale raggiunge il valore minimo. La Tabella 2 e la Tabella 3 seguenti riportano i parametri principali dei flussi massici delle correnti in ingresso rispettivamente al preriscaldatore e al forno:

Tabella 2 Portate e temperatura dei principali flussi in ingresso al precalcinatore

	Portata ($\frac{ton}{h}$)	Temperatura (°C)
Combustibile	5,4	25
Materia prima (CaCO₃)	182,2	25
Comburente	96,1	800

Tabella 3 Portate e temperatura del combustibile e del comburente in ingresso al forno rotante

	Portata ($\frac{ton}{h}$)	Temperatura (°C)
Combustibile	4,3	25
Comburente	56,6	800

4.3 Cementificio con precalcinatore ad ossicombustione

Un metodo molto promettente per la cattura della CO₂ da un cementificio convenzionale è quello di condurre una calcinazione con un processo di ossicombustione. Nel cementificio ad ossicombustione il precalcinatore convenzionale ad aria viene sostituito con un precalcinatore a ossicombustione a letto fluido circolante²². Tale precalcinatore utilizzerà come comburente ossigeno puro anziché aria per la combustione del combustibile necessaria per fornire calore necessario a far avvenire la reazione di decomposizione del CaCO₃ in CaO e CO₂. Uno schema a blocchi raffigurante la simulazione del cementificio con precalcinatore a ossicombustione può essere osservato nella seguente Figura 6:

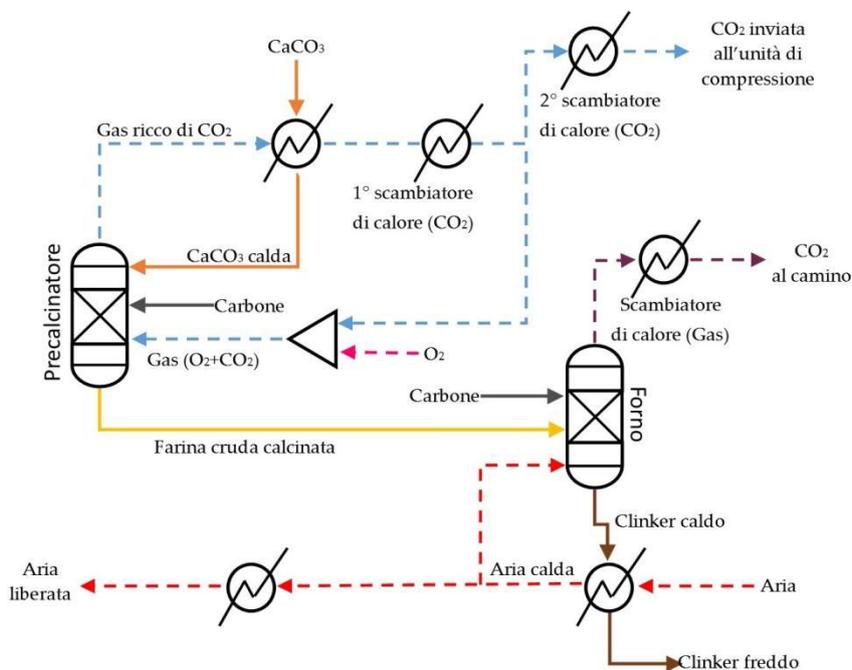


Figura 6 Schema a blocchi del cementificio con precalcinatore a ossicombustione

La differenza principale di questo processo rispetto ad un cementificio convenzionale *benchmark* è quindi nell'installazione del precalcinatore alimentato attraverso un processo combustivo tra combustibili

²²Il forno utilizza sempre come comburente l'aria.

convenzionali e ossigeno puro. Il forno, invece, continua ad essere alimentato ad aria nelle stesse condizioni di combustione dei forni utilizzati oggi nei cementifici commerciali. In questo nuovo modello di impianto è perciò richiesta un'unità di separazione dell'ossigeno dall'aria per produrre il comburente puro. Questa soluzione prevede l'installazione di un'unità di purificazione e compressione della CO₂ prima dello stoccaggio della stessa. La materia prima, macinata e preriscaldata, entra nel precalcinatore insieme al combustibile (carbone antracite), questa volta in quantità maggiori rispetto al cementificio tal quale. La corrente di fumi ricca di CO₂, in uscita dal precalcinatore, andrà a riscaldare il carbonato di calcio in entrata nello stesso e poi verrà divisa in due flussi. Una quota parte del flusso concentrato di gas (circa il 63% del flusso massico) viene raffreddato e inviato all'unità di purificazione che depura il flusso dai gas incondensabili in modo tale da raggiungere la specifica purezza richiesta per il trasporto e lo stoccaggio della CO₂. I gas incondensabili derivano dall'azoto presente nel comburente utilizzato nel calcinatore, da N₂ e da Ar contenuti nell'ossigeno puro al 95% prodotto dall'unità di separazione dell'aria (ASU) e da eventuali infiltrazioni di aria nel precalcinatore. L'unità di purificazione restituirà un flusso di gas di CO₂ puro al 97% alla pressione di 150 bar, tramite un processo di purificazione criogenico. L'altra quota parte di gas di scarico (circa il 37% del flusso massico), composto prevalentemente da CO₂ viene, invece, fatta ricircolare²³ con l'aggiunta di ossigeno puro all'interno del calcinatore. Il ricircolo dei gas combusti all'interno del precalcinatore è necessario per abbassare la temperatura di fiamma all'interno del reattore dato che la combustione con ossigeno genera temperature molto più elevate rispetto ad una classica combustione con aria. Quindi, nel precalcinatore a ossicombustione cambiando il tipo di comburente introdotto cambiano anche le temperature che si vengono a instaurare all'interno del precalcinatore. Infatti, a differenza della simulazione del cementificio *benchmark*, in cui l'aria che si utilizza per bruciare il combustibile nel precalcinatore viene preventivamente preriscaldata ad una temperatura molto elevata (800 °C) prima di essere immessa all'interno dello stesso, in questo caso l'ossigeno che si utilizza per bruciare il combustibile si trova ad una temperatura più bassa (300°C). L'abbassamento della temperatura è dovuto principalmente a due motivi: il primo, riguarda la necessità di ricomprimere il gas di ricircolo prima della sua reiniezione nel precalcinatore, il secondo, invece, riguarda la mancanza, all'interno del precalcinatore, della corrente di gas caldi uscenti dal forno. I motivi appena elencati fanno sì che l'energia termica richiesta dal precalcinatore ad ossicombustione sia sostanzialmente superiore rispetto all'energia termica richiesta dal precalcinatore con aria comburente utilizzato come riferimento. Infatti, rispetto al precalcinatore del cementificio *benchmark* ove l'energia viene fornita dall'aria a temperatura elevata e dai fumi di ricircolo prodotti nel forno, nel cementificio con precalcinatore a ossicombustione l'energia da fornire allo stesso deve essere compensata con combustibile supplementare e ossigeno puro. Come riportato sopra, i gas uscenti dal forno, a differenza del cementificio *benchmark*, non entrano più nel precalcinatore a ossicombustione in quanto il flusso di gas è caratterizzato da un elevato contenuto di azoto. Perciò, i gas caldi uscenti dal forno rotativo ad una temperatura di 1500 °C vengono raffreddati fino a portarli ad una temperatura di 150 °C e poi liberati in ambiente. Tale asporto di calore dai gas potrà quindi essere utilizzato per produrre (i) energia elettrica tramite una turbina a vapore; (ii) calore da utilizzare in loco all'interno dell'impianto stesso. Anche in questo caso, come nel cementificio *benchmark*, il *clinker* caldo prodotto nel forno viene raffreddato con aria a temperatura ambiente e portato ad una temperatura di 50°C, l'aria invece, avendo acquisito calore dal *clinker*, si troverà ad una temperatura di 800°C. In tal modo, una parte del flusso d'aria (circa il 33% del flusso massico d'aria) potrà essere utilizzata all'interno del forno per la combustione del carbone mentre, la restante parte del flusso d'aria potrà essere liberata ad una temperatura di 150°C, avendola preventivamente raffreddata in uno scambiatore recuperando, quindi, ulteriore calore. Il cementificio provvisto di precalcinatore a ossicombustione è stato simulato attraverso il modello mostrato in Figura 7:

²³ il flusso di ricircolo prima di entrare nuovamente nel precalcinatore viene raffreddato portando quindi la temperatura da 1500 °C a 360°C. Il calore recuperato verrà utilizzato per produrre vapore da convertire in energia elettrica tramite una turbina a vapore.

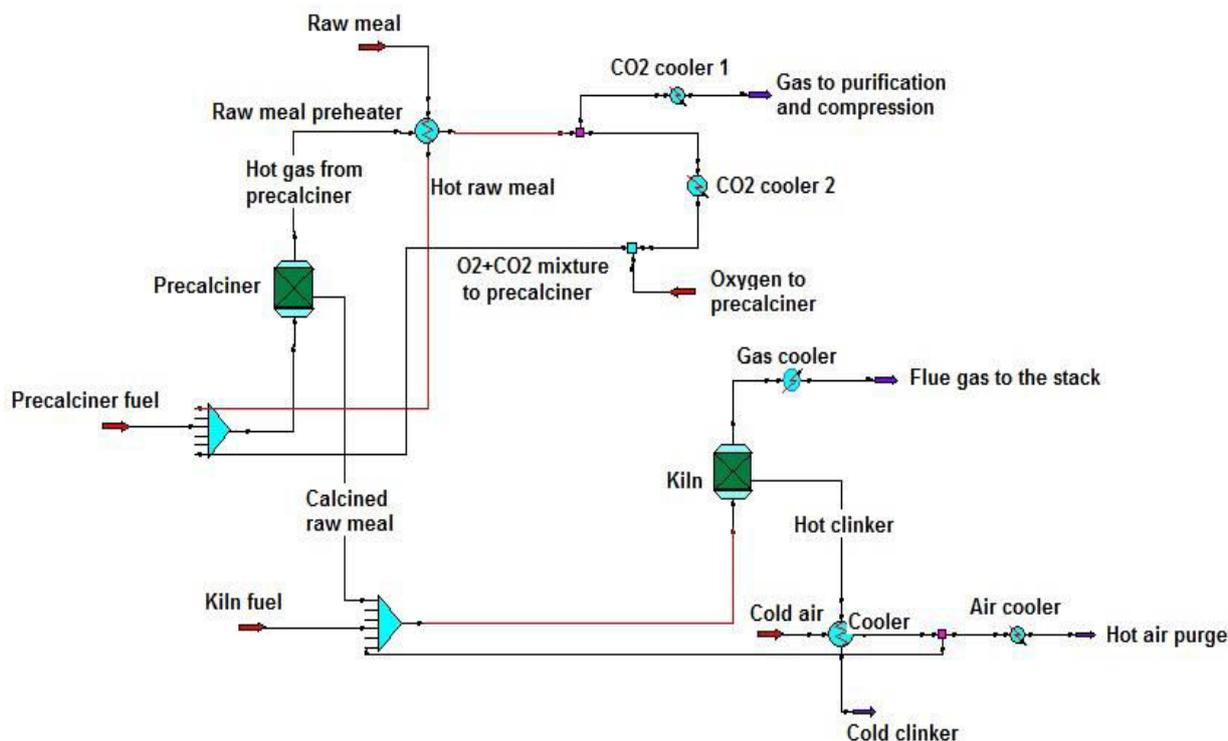


Figura 7 Cementificio con precalcinatore a ossicombustione simulato con ChemCAD

La Tabella 4 e la Tabella 5 seguenti riportano i parametri principali delle correnti entranti rispettivamente al precalcinatore e al forno:

Tabella 4 Portate in ingresso al precalcinatore

	Portata ($\frac{ton}{h}$)
Combustibile	7,7
Materia prima (CaCO ₃)	182,2
Comburente	20,5

Tabella 5 Portata e temperatura dei materiali in ingresso al forno rotativo

	Portata ($\frac{ton}{h}$)	Temperatura (°C)
Combustibile	4,3	25
Comburente	56,6	800

4.4 Cementificio con processo di Calcium Looping (CaL)

La tecnologia del *Calcium Looping* (CaL), come accennato nelle sezioni precedenti, può essere integrata nei cementifici convenzionali come un processo di post-combustione per la cattura della CO₂ dai fumi di combustione utilizzando un sorbente solido come l'ossido di calcio (CaO). Tale tecnologia mostra, inoltre, anche un ulteriore vantaggio: il materiale sorbente una volta esaurita la propria capacità sorbente viene utilizzata come materia prima per la produzione di *clinker* nel cementificio, valorizzando economicamente i

materiali esausti che, altrimenti, rappresenterebbe solo un costo economico ed ambientale²⁴. In questo modo le emissioni di CO₂ possono essere fortemente ridotte con modifiche molto limitate al cementificio. Uno schema a blocchi semplificato raffigurante il modello del cementificio con l'integrazione del processo di *calcium looping* può essere osservato in Figura 8.

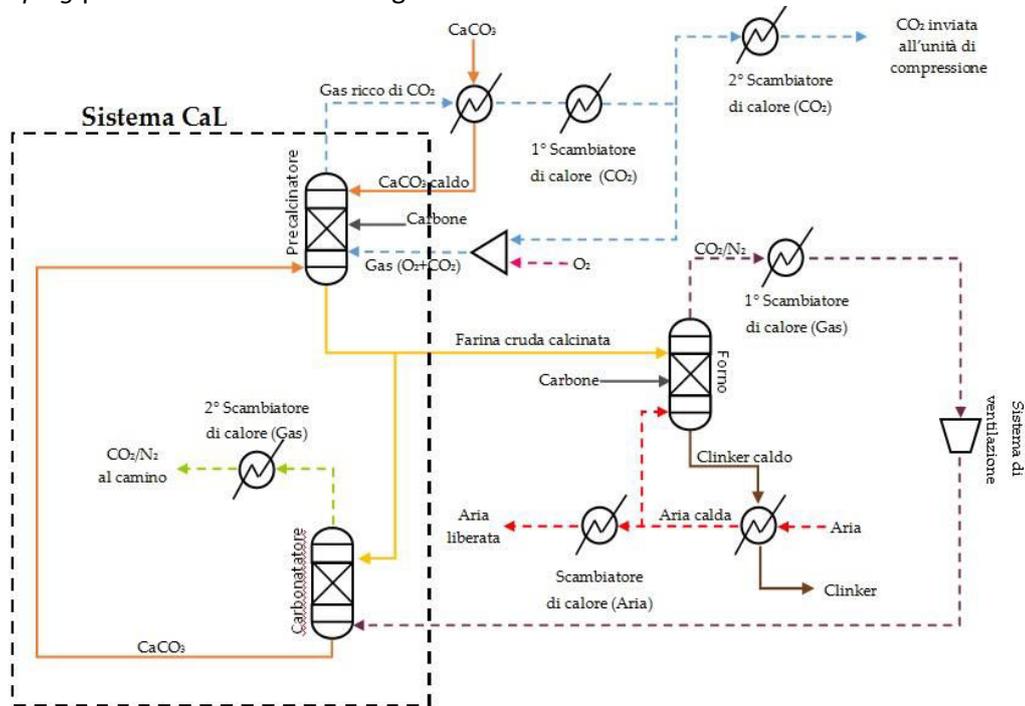


Figura 8 Schema a blocchi di un processo di produzione del cemento integrato ad unità CaL

La simulazione di un cementificio con processo di CaL prevede lo stesso precalcinatore a ossicombustione utilizzato nella simulazione del cementificio analizzato precedentemente, ma che dovrà elaborare maggiori quantità di combustibile (carbone antracite) e comburente (ossigeno). Inoltre, lo schema di impianto prevede l'aggiunta di un nuovo reattore di cattura della CO₂ che opera alla temperatura di 650°C, il carbonatatore, dove avviene la reazione esotermica di carbonatazione che converte il CaO e CO₂ in CaCO₃. Il processo rigenerativo del sorbente, utilizzato nel processo di CaL, consiste in una serie di cicli successivi di carbonatazione e rigenerazione del sorbente. La simulazione dell'impianto prevede in ingresso al precalcinatore:

- la materia prima (CaCO₃),
- il combustibile, in quantità maggiori rispetto al cementificio con precalcinatore a *oxyfuel*, e
- una miscela di gas di scarico riciclato e ossigeno, in quantità maggiori rispetto alla precedente configurazione.

I gas di scarico in uscita dal precalcinatore, costituiti prevalentemente da CO₂, vengono suddivisi in due flussi concentrati:

- il primo flusso (circa il 63% del flusso massico totale) viene dapprima raffreddato, recuperando calore e raggiungendo la temperatura di 150°C e, successivamente, viene inviato all'unità di purificazione della CO₂, in modo da rimuovere dal flusso i gas incondensabili ed avere una corrente di gas di CO₂ puro al 97% alla pressione di 150 bar. Dopo essere stato purificato, il flusso di gas, ricco di CO₂, viene fatto passare nell'unità di compressione della CO₂, così da renderlo pronto per lo stoccaggio.
- Il secondo flusso, invece, come già visto nella simulazione dell'impianto precedente, viene ricircolato, insieme ad ossigeno puro, all'interno del precalcinatore in modo tale da regolare la temperatura di fiamma altrimenti troppo alta rispetto a quella ottenibile con l'utilizzo di aria come comburente. Tuttavia, il flusso di gas ricco di CO₂ prima di essere ricircolato all'interno del calcinatore viene prima

²⁴Si ricorda, a tal punto, che per produrre un 1 kg di cemento sono necessari, in media, 0,63 kg di CaO

raffreddato in modo da passare dalla temperatura di 1500°C alla temperatura di 360°C, recuperando calore utile, per esempio, per la produzione di vapore tramite una turbina a vapore.

Nel cementificio integrato ad un processo di CaL, invece di inviare tutto il materiale solido precalcinato (CaO) in uscita dal precalcinatore al forno rotativo, come fatto con il cementificio con precalcinatore a *oxyfuel*, una certa quantità di CaO (il 44% del flusso massico totale) è deviata al carbonatatore dove il CaO reagisce con la CO₂ contenuta nei fumi uscenti dal forno rotante. In tal modo, il gas de carbonizzato con una più ridotta concentrazione di CO₂ abbandonano il carbonatatore mentre il CaCO₃ formato nel carbonatatore viene rinviato al calcinatore per essere nuovamente decomposto in CaO e CO₂. È utile, a questo punto, definire un parametro caratteristico del processo di *calcium looping*, ovvero il tasso di ricircolo dei solidi tra carbonatatore e calcinatore. Il tasso di ricircolo è definito come il rapporto tra il flusso molare di CaO circolante dal calcinatore al carbonatatore e il flusso molare di CO₂ entrante nel carbonatatore. Di seguito la definizione espressa tramite l'equazione²⁵:

$$LR = \left(\frac{F_R}{F_{CO_2}} \right)$$

Continuando la descrizione dell'impianto, i gas in uscita dal carbonatatore, essendo ad una temperatura alta (650°C) posso essere raffreddati, recuperando quindi calore, fino a portarli ad una temperatura di 150 °C e pronti per essere stoccati. La restante quantità di CaO in uscita dal calcinatore viene inviata al forno rotativo che, insieme al combustibile in ingresso, verrà avviato ad un processo ad alta temperatura (1500°C) per la produzione del *clinker*. I fumi caldi ricchi di CO₂ e N₂ in uscita dal forno, non potendo entrare nel calcinatore, utilizzando quest'ultimo ossigeno puro come comburente, vengono prima raffreddati fino a 150°C, recuperando quindi calore da utilizzare successivamente per produrre vapore, e poi riciclati nel carbonatatore, in modo tale che il CaO assorbe anche la CO₂ prodotta nella combustione del combustibile nel forno. Infine il *clinker* in uscita dal forno viene raffreddato, come visto nelle simulazioni precedenti, con aria ambiente e reso disponibile ad una temperatura di 50°C.

La corrente d'aria invece, avendo assorbito il calore, si riscalda fino ad una temperatura di 800 °C venendo successivamente suddivisa in due flussi: il primo flusso (circa il 33% del flusso massico totale) viene ricircolato nel forno per prendere parte alla combustione del combustibile, mentre il secondo flusso viene raffreddato, recuperando quindi calore, e reso disponibile ad una temperatura di 150 °C. Come detto precedentemente, il sorbente è soggetto ad un calo di prestazioni, per quanto riguarda l'assorbimento della CO₂, all'aumentare del numero di cicli di reazione carbonatazione/calcinazione. Per ovviare a questo problema si rende quindi necessario l'introduzione di calcare fresco all'ingresso del precalcinatore in quantità tali da bilanciare il CaO esausto in uscita dal processo di CaL. A tal fine è utile introdurre un tasso, chiamato *make-up*²⁶, definito come il rapporto tra il flusso molare di calcare fresco in ingresso nel cementificio e il flusso molare di CO₂ in entrata nel carbonatatore, cioè:

$$make-up = \left(\frac{F_o}{F_{CO_2}} \right)$$

Un aumento di tale parametro indica una minore quantità di solidi inerti come le ceneri o il CaSO₄ nel reattore, aumentando quindi l'efficienza di cattura. Ovviamente, un aumento di calcare fresco nel calcinatore determina un aumento di calore da fornire allo stesso reattore tramite l'ossicombustione del carbone. Ne consegue, quindi, un aumento anche dell'energia elettrica necessaria all'ASU per separare l'ossigeno dall'aria. I risultati ottenuti forniscono un valore del tasso di *make-up* pari a 5, che è possibile confrontare con quello trovato in letteratura²⁷ (pari a 4,5) derivato applicando un processo di CaL integrato nei cementifici, come nel caso qui esaminato. Il modello del cementificio provvisto di processo CaL è

²⁵M. C. ROMANO, M. SPINELLI, S. CAMPANARI, S. CONSONNI, G. CINTI, M. MARCHI, E. BORGARELLO, "The Calcium looping process for low CO₂emissioncement and power", Energy Procedia 37 (2013) 7091 – 7099

²⁶M. C. ROMANO, M. SPINELLI, S. CAMPANARI, S. CONSONNI, G. CINTI, M. MARCHI, E. BORGARELLO, "The Calcium looping process for low CO₂emissioncement and power", Energy Procedia 37 (2013) 7091 – 7099

²⁷N. RODRIGUEZ, R. MURILLO, J. ABANADES, "CO₂ Capture from Cement Plants Using OxyfiredPrecalcination and/or Calcium Looping", Environ. Sci. Technol. 2012, 46 2460-2466

riportato in Figura 9. Nel processo di CaL, il materiale sorbente rigenerato (F_{Ca}), in uscita dal calcinatore, entra nel carbonatore e, dopo aver catturato gran parte della CO_2 , ritorna al calcinatore per essere nuovamente rigenerato. È possibile, pertanto, definire l'efficienza del calcinatore (E_{calc}), basata sulla conversione di carbonatazione effettiva del flusso molare di particelle in entrata (X_{calc}) e in uscita (X_{carb}) dal calcinatore, tramite l'equazione²⁸:

$$E_{calc} = 1 - \frac{X_{calc}}{X_{carb}}$$

Tale equazione esprime la frazione di $CaCO_3$ entrante nel rigeneratore che viene calcinata in CaO . Pertanto, un valore E_{calc} pari a 1 corrisponde a una completa rigenerazione del sorbente, mentre un valore pari a 0 indica la completa assenza di calcinazione.

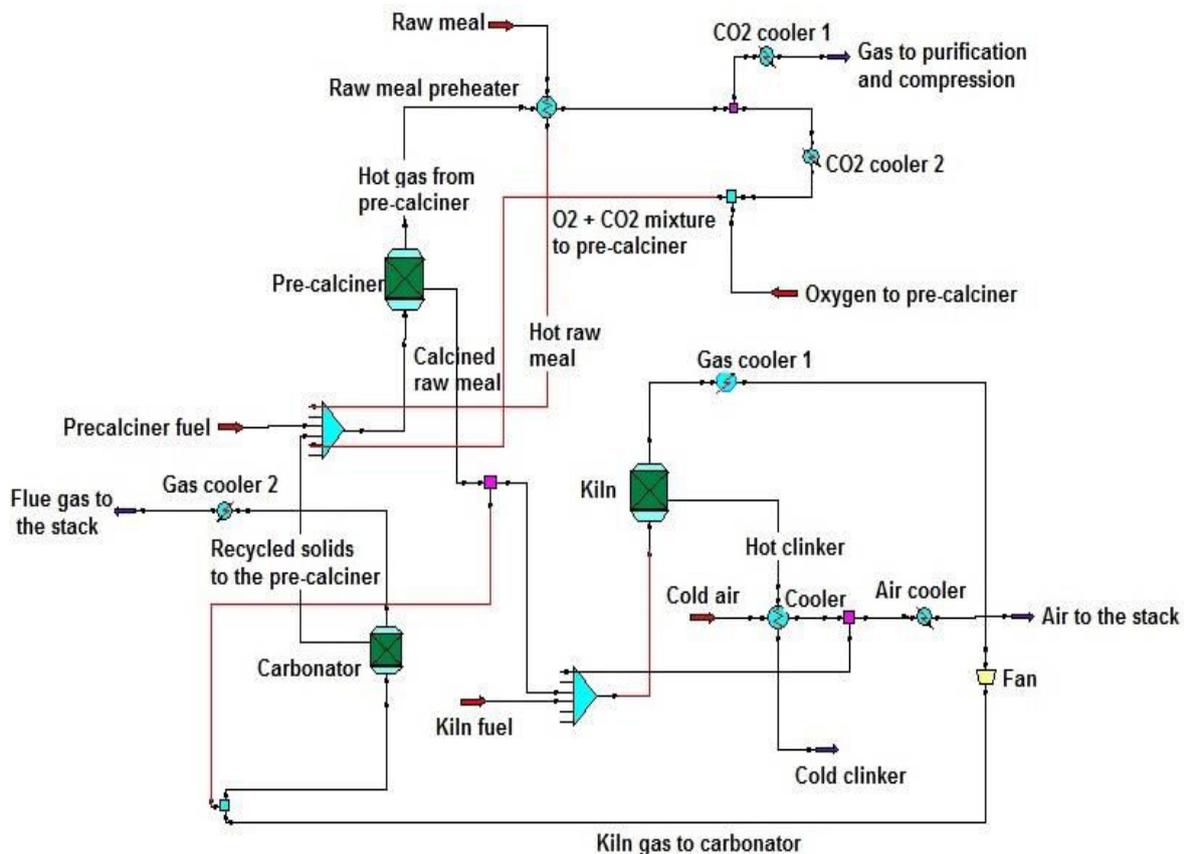


Figura 9 Cementificio con integrato un processo di CaL simulato con ChemCAD

Per quanto riguarda il carbonatore, invece, uno dei parametri più importanti per stabilire le prestazioni del processo di *calcium looping* è l'efficienza di cattura della CO_2 nel carbonatore, definita tramite l'introduzione dei flussi molari di CO_2 in uscita e in entrata nel carbonatore. Di seguito l'equazione utilizzata²⁹:

$$E_{CO_2} = 1 - \frac{F_{CO_2 out}}{F_{CO_2 in}}$$

D'altra parte, effettuando un bilancio molare nel carbonatore si ottiene la seguente equazione:

$$E_{CO_2} * F_{CO_2} = F_{CaO} * (X_{carb} - X_{calc})$$

Essendo, come visto prima, X_{carb} il contenuto medio di $CaCO_3$ nel sorbente in uscita dal rigeneratore, ed avendo ipotizzato una rigenerazione completa del sorbente, tale termine può essere posto uguale a 0.

²⁸H. DIETER, A. R. BIDWE, G. VARELA-DUELLI, A. CHARITOS, C. HAWTHORNE, G. SCHEFFKNECHT, "Development of the calcium looping CO_2 capture technology from lab to pilot scale at IFK, University of Stuttgart", Fuel 127 (2014) 23-37'

²⁹H. DIETER, A. R. BIDWE, G. VARELA-DUELLI, A. CHARITOS, C. HAWTHORNE, G. SCHEFFKNECHT, "Development of the calcium looping CO_2 capture technology from lab to pilot scale at IFK, University of Stuttgart", Fuel 127 (2014) 23-37'

Pertanto, è possibile esprimere l'efficienza di cattura della CO₂ ricavando dall'equazione precedente il termine E_{CO_2} , così come segue:

$$E_{CO_2} = \left(\frac{F_{CaO}}{F_{CO_2}} \right) * X_{CaO}$$

Con F_{CaO} che rappresenta il flusso molare di CaO circolante tra il calcinatore e il carbonatatore ed X_{CaO} la frazione di CaO che ha reagito nel carbonatatore. Con entrambe le equazioni si perviene allo stesso risultato, ovvero si ottiene un'efficienza di cattura della CO₂ del carbonatatore pari all'86%. La tabella seguente riporta i flussi massici con le rispettive temperature degli elementi in ingresso al precalcinatore e al forno:

Tabella 6 Portate in ingresso al precalcinatore

	Portata ($\frac{ton}{h}$)
Combustibile	8,8
CaCO₃	182,2
Comburente	23,5

Tabella 7 Portata e temperatura dei materiali in ingresso al forno rotativo

	Portata ($\frac{ton}{h}$)	Temperatura (°C)
Combustibile	4,3	25
Comburente	56,6	800

4.5 Cementificio con processo di abbattimento della CO₂ ad ammine (MEA)

Un sistema di cattura della CO₂ post-combustione alternativo al *calcium looping* è la tecnologia che prevede l'assorbimento chimico della CO₂ da parte di alcuni tipi di solventi liquidi, una fra tutte le ammine. Tra i diversi tipi di solventi è stata scelta la mono-etanol-ammina (MEA) in quanto, oltre ad avere un'elevata affinità con la CO₂, è stata già utilizzata in alcuni settori energetici ed industriali. La simulazione del cementificio con sistema di cattura MEA è stata eseguita facendo riferimento allo schema di impianto del sistema di cattura MEA, contenuto nella libreria del software *ChemCAD*. Il predetto schema è stato adattato al caso in studio, nonché integrato al cementificio *benchmark*. Uno schema semplificato del processo di cattura CO₂ tramite ammine può essere rappresentato nella Figura 10. L'impianto perciò prevede la presenza del precalcinatore e del forno rotativo utilizzati nel cementificio *benchmark* con l'aggiunta del sistema MEA. Quest'ultimo è composto dalle seguenti unità: (i) Assorbitore; (ii) Colonna di *stripper*; (iii) *Reboiler*; (iv) Condensatore.

I gas di combustione in uscita dal forno del cementificio ad una temperatura 1500°C, vengono prima raffreddati, e poi fatti passare in un filtro a maniche prima di entrare nell'assorbitore. I fumi entrano così nella colonna di assorbimento (costituita da 8 piatti³⁰) dal basso mentre il solvente liquido in controcorrente dall'alto. I fumi, quindi, cedono la CO₂ ed escono dall'alto, liberandosi in atmosfera ad una temperatura di circa 38 °C con un contenuto molto ridotto di CO₂. Il MEA, invece, che ha assorbito la CO₂, esce dall'assorbitore ad una temperatura di 77°C e, prima di entrare nello *stripper*, viene ulteriormente riscaldato in uno scambiatore di calore dal solvente rigenerato in uscita dallo *stripper*. Il MEA in uscita dall'assorbitore, quindi, avendo assorbito calore, raggiunge una temperatura di 105°C prima di entrare nella colonna di *stripper*.

³⁰La colonna di assorbimento costituita da piatti viene anche chiamata semplicemente colonna a piatti;

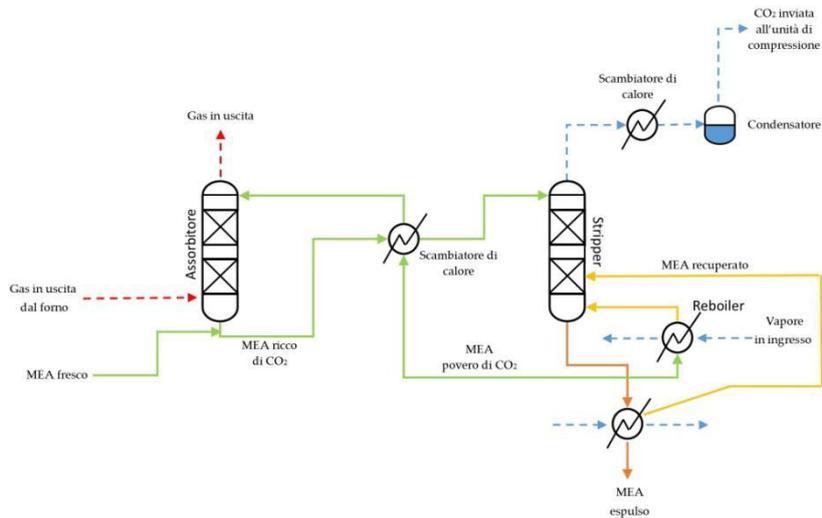


Figura 10 Schema a blocchi del cementificio con integrato un processo di cattura con ammine (MEA)

Lo *stripper* è una colonna rigenerativa in cui il MEA viene scaldato con il calore fornito dal *reboiler* in modo tale da favorire il rilascio della CO₂ e quindi rigenerare il solvente. Quest'ultimo, essendo rigenerato, viene rinviato nuovamente all'assorbitore, cedendo calore al solvente in uscita dalla colonna di assorbimento. Invece, i gas uscenti (CO₂ e vapore) dallo *stripper* passano nel condensatore in modo tale da condensare i vapori ed ottenere un gas composto prevalentemente da CO₂ puro, pronto per essere trasportato e stoccato. Idealmente, il processo ciclico di assorbimento-rigenerazione è un sistema a circuito chiuso in cui tutto il solvente viene rigenerato nello *stripper* e restituito alla colonna di assorbimento.

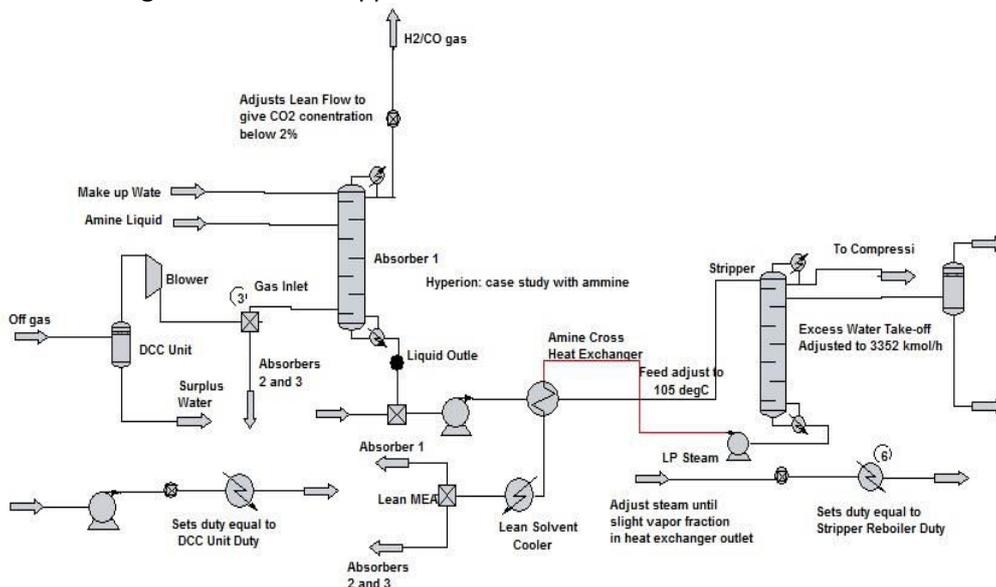


Figura 11 Cementificio decarbonizzato attraverso un processo di cattura con ammine (MEA)

Tuttavia, alcuni composti presenti nei fumi si combinano con il MEA formando sali amminici che devono essere rimossi dal sistema. La quantità di MEA da sostituire dipenderà dai livelli di NO₂, SO₂, di polvere e altri componenti degenerative presenti nei gas di scarico. Il *make-up* di MEA richiesto è stato stimato pari a $2400 \frac{t^{31}}{a}$. Anche per tale cementificio, come già visto per il cementificio con integrato un processo di CaL, può essere definito il parametro che fornisce la stima dell'efficienza di cattura del solvente nella colonna di assorbimento.

$$E_{CO_2} = 1 - \frac{F_{CO_2 out}}{F_{CO_2 in}}$$

³¹IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG), "CO₂ Capture in the Cement Industry", 2008/3, July 2008.

L'efficienza di cattura si esprime come il rapporto dei flussi molari di CO₂ in uscita e in entrata nella colonna di assorbimento. Dalla simulazione è risultata un'efficienza di cattura dell'85%. L'impianto simulato può essere rappresentato nella Figura 11

5 Analisi energetica di un cementificio decarbonizzato attraverso postcombustione (CaL e ammine) e ossicombustione

5.1 Calcolo dei consumi termici ed elettrici di un impianto convenzionale

Per il calcolo del consumo di energia termica dell'impianto è stato considerato l'energia termica richiesta dal forno rotativo e l'energia termica richiesta dal precalcinatore. I valori ottenuti dalla simulazione, riferiti alla produzione di cemento nell'impianto, ovvero 1 Mt/a di cemento, per la richiesta energetica del precalcinatore e del forno sono rispettivamente 1,4 e 1,3 GJ/t cemento.

A questi valori bisogna aggiungere l'energia richiesta per generare l'elettricità utilizzata nel cementificio, perciò bisognerà considerare l'energia richiesta da un cementificio che, è compresa tra $[89 \div 130] \frac{KWh}{t_{cem}}$.

Considerando l'energia richiesta dal cementificio pari a $89 \frac{KWh}{t_{cem}}$ si ottiene³²:

$$89 \frac{KWh}{t_{cem}} * 114,15 \frac{t_{cem}}{h} \cong 10,16 MW_e$$

Assumendo un'efficienza del 33% nella produzione di elettricità e riferendo i valori alla produzione di cemento dell'impianto si ottiene un valore di energia specifica pari a $0,971 \frac{GJ}{t_{cem}}$.

Mentre considerando l'energia richiesta dal cementificio pari a $130 \frac{KWh}{t_{cem}}$ si ottiene:

$$130 \frac{KWh}{t_{cem}} * 114,15 \frac{t_{cem}}{h} \cong 14,84 MW_e$$

Considerando sempre un'efficienza del 33% nella produzione di elettricità e riferendo i valori alla produzione di cemento dell'impianto viene fuori un consumo di energia specifica di $1,42 \frac{GJ}{t_{cem}}$. Quindi l'energia richiesta per generare l'elettricità utilizzata nel cementificio è compresa nel *range*:

$$[0,97 \frac{GJ}{t_{cem}} \div 1,42 \frac{GJ}{t_{cem}}].$$

È possibile, a questo punto, calcolare l'energia termica totale consumata dal cementificio benchmark, sommando ai valori appena ricavati il consumo di energia termica dell'impianto. Per rendere chiara la lettura, vengono riassunti i risultati ottenuti sul consumo di energia termica nel cementificio benchmark, in una tabella. La tabella che segue riporta sia i consumi di energia termica dell'impianto tal quale, non avendo considerato l'energia elettrica che serve all'impianto stesso, che i consumi di energia termica dell'impianto considerando solo l'energia elettrica che l'impianto richiede per funzionare.

Tabella 8 Consumo di energia termica totale in un impianto convenzionale da 1 Mt/a di cemento: (*) senza considerare l'energia elettrica; (†) considerando solo l'energia elettrica richiesta

Range di energia elettrica richiesta	Consumo energia termica(*)	Consumo energia termica(†)	Consumo di energia termica totale
$89 \frac{KWh}{t_{cem}}$	$2,7 \frac{GJ}{t_{cem}}$	$0,97 \frac{GJ}{t_{cem}}$	$3,67 \frac{GJ}{t_{cem}}$
$130 \frac{KWh}{t_{cem}}$	$2,7 \frac{GJ}{t_{cem}}$	$1,42 \frac{GJ}{t_{cem}}$	$4,12 \frac{GJ}{t_{cem}}$

³² riferendo sempre i valori alla produzione di cemento dell'impianto cioè $1 \frac{Mt_{cem}}{a}$

L'energia termica totale consumata dal cementificio è compresa quindi tra:

$$\left[3,67 \frac{GJ}{t_{cem}} \div 4,12 \frac{GJ}{t_{cem}} \right]$$

I valori ricavati sono in linea con i valori riportati in letteratura³³.

5.2 Calcolo dei consumi termici ed elettrici di un cementificio decarbonizzato ad ossicombustione.

Nel cementificio con precalcinatore operante in ossicombustione i consumi di energia elettrica sono maggiori in quanto è richiesta un'unità di separazione dell'aria (ASU), un'unità di compressione della CO₂ e tutte le apparecchiature ausiliarie previste per questo tipo di impianto. In particolare, si possono riassumere i consumi di energia elettrica dell'impianto:

- energia elettrica richiesta dal cementificio benchmark (valore medio)³⁴: $111 \frac{KWh}{t_{cem}} * 114,15 \frac{t_{cem}}{h} = 12671 KW_e$
- unità di separazione dell'aria (ASU)³⁵: $160 \frac{KWh}{t_{O_2}} * 20,5 \frac{t_{O_2}}{h} = 3280 KW_e$
- un'unità di compressione della CO₂³⁶: $100 \frac{KWh_e}{t_{CO_2}} * 108,3 \frac{t_{CO_2}}{h} = 10830 KW_e$
- apparecchiature ausiliarie dell'impianto (consumo pari al 2% della potenza generata dall'impianto³⁷): $25 MW_e * 0,02 = 500 KW_e$

Sommando i consumi elettrici ottenuti nel cementificio con precalcinatore a ossicombustione si ottiene un consumo totale di energia elettrica pari a: $27 MW_e$

Per il calcolo invece del consumo di energia termica nell'impianto si procede analogamente a quanto fatto nella simulazione precedente con il cementificio *benchmark*. Si ricavano pertanto, dalla simulazione, le richieste di energia termica sia del precalcinatore che del forno che sono rispettivamente : 2 e 1 GJ/t cemento. Il calore recuperato all'interno dell'impianto sono stati riassunti nella Tabella 9:

Tabella 9 Potenza recuperata nelle varie parti dell'impianto (vedi Figura 12 per i punti di recupero dell'energia termica)

Fonti di calore recuperabile	Calore recuperato ($\frac{GJ}{h}$)
CO ₂ cooler 1	59,9
CO ₂ cooler 2	23,5
Gas cooler	97,4
Air cooler	79,9

³³N. RODRÍGUEZ, R. MURILLO, J. C. ABANADES, "CO₂ Capture from Cement Plants Using OxyfiredPrecalcination and/or Calcium Looping", *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 2460–2466

³⁴Risultato riferito alla produzione di cemento nell'impianto

³⁵A. DARDE, R. PRABHAKAR, JEAN-PIERRE TRANIER, N. PERRIN. "Air separation and flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems", *Energy Procedia* 1 (2009) 527–534;

³⁶A. DARDE, R. PRABHAKAR, JEAN-PIERRE TRANIER, N. PERRIN. "Air separation and flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems", *Energy Procedia* 1 (2009) 527–534;

³⁷L. M. ROMEO, J. C. ABANADES, J. M. ESCOSA, J. PAÑO, A. GIMÉNEZ, A. SÁNCHEZ-BIEZMA J. C. BALLESTEROS, "Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants", *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 2809–2814;

Ipotizzando una trasformazione con un ciclo rankine il recupero totale di energia elettrica dall'impianto è di $25 MW_e$.

Nel paragrafo precedente sono stati calcolati i consumi di energia elettrica nell'impianto che si riportano nuovamente in questa pagina per comodità di lettura: $27 MW_e$. Come si può notare nonostante nell'impianto si riesca a recuperare gran parte dell'energia elettrica, non si riesce a coprire totalmente il consumo di elettricità nello stesso; questo vuol dire che l'impianto dovrà importare una certa quantità di energia elettrica per sostenersi. La potenza elettrica necessaria all'impianto sarà perciò data dalla differenza di energia elettrica recuperata e consumata, cioè pari a circa $2 MW_e$.

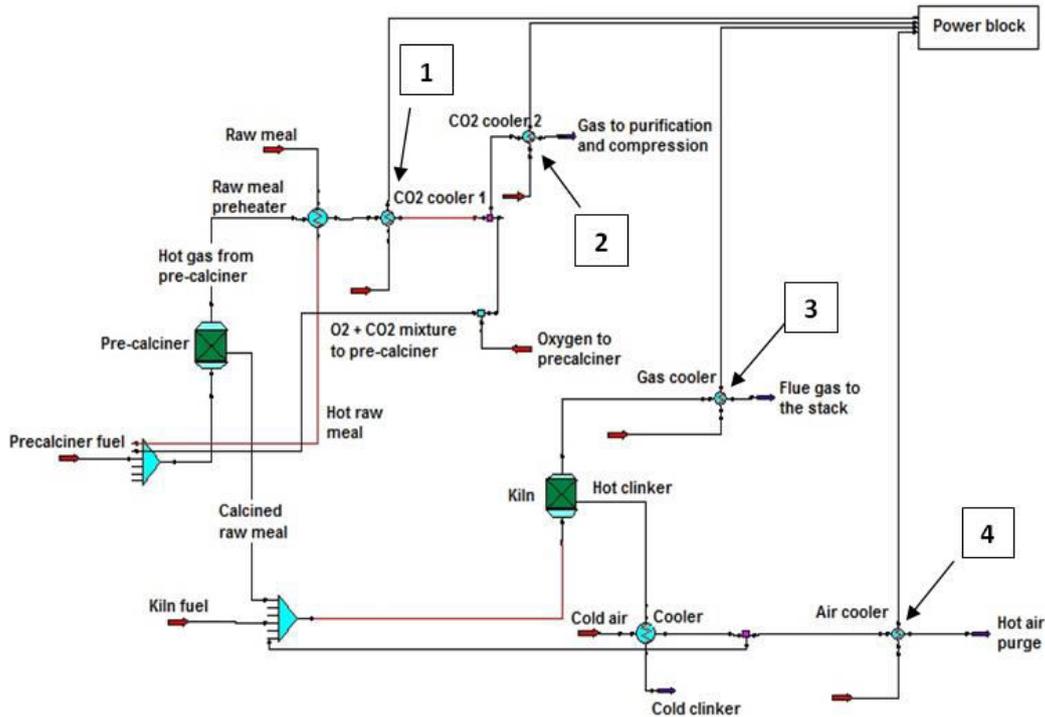


Figura 12 Recuperi termici all'interno dell'impianto decarbonizzato ad ossicombustione

5.3 Calcolo dei consumi termici ed elettrici di un cementificio decarbonizzato con un processo CaL.

I consumi di energia elettrica in un cementificio integrato ad un processo di CaL sono stati ricavati considerando le unità già utilizzate nella simulazione del cementificio con precalciner a ossicombustione, ovviamente i consumi saranno maggiori a causa della maggior quantità di ossigeno richiesto dall'impianto e dal maggior flusso di gas ricchi di CO₂ da comprimere. Di seguito i calcoli effettuati:

- energia elettrica richiesta dal cementificio benchmark (valore medio): $111 \frac{KWh}{t_{cem}} * 114,15 \frac{t_{cem}}{h} = 12671 KW_e$
- un'unità di separazione dell'aria (ASU): $160 \frac{KWh}{t_{O_2}} * 23,50 \frac{t_{O_2}}{h} = 3760 KW_e$
- un'unità di compressione della CO₂: $100 \frac{KWh}{t_{CO_2}} * 125,90 \frac{t_{CO_2}}{h} = 12590 KW_e$
- apparecchiature ausiliarie per questo tipo di impianto (il consumo di energia è pari al 2% della potenza generata dall'impianto): $32 MW_e * 0,02 = 640 KW_e$

Sommando i consumi elettrici ottenuti nel cementificio integrato ad un processo di calcium looping si ottiene un consumo totale di energia elettrica pari a: $30 MW_e$. Il calcolo del consumo di energia termica nell'impianto è stato eseguito con lo stesso procedimento utilizzato nelle simulazioni precedenti. Dalla simulazione sono stati ricavati le richieste di energia termica del precalciner e del forno, che sono

rispettivamente 3 e 1 GJ/t cemento. Il calore recuperato all'interno dell'impianto sono stati riassunti nella Tabella 10.

Tabella 10 Potenza recuperata nelle varie parti dell'impianto (vedi

	Calore recuperato ($\frac{GJ}{h}$)
CO₂ cooler 1	94,4
CO₂ cooler 2	27,3
Gas cooler 1	97,4
Air cooler	80,1
Carbonator	44
Gas cooler 2	25,8

In questo cementificio si sono utilizzati cicli a vapore a due livelli di pressione, in modo tale da produrre vapore ad alta pressione dove i gas sono più caldi. Infatti il calore recuperato dai gas caldi in uscita dal precalcinatore, dai gas uscenti al forno e dal raffreddamento del clinker è stato usato per produrre vapore ad una pressione di 5 bar, espanso poi in una turbina a vapore a bassa pressione. Il calore recuperato, invece, dal carbonatore e dai gas in uscita dallo stesso è stato impiegato per produrre vapore ad una pressione più alta, ovvero di 130 bar e quindi espanso poi in una turbina a vapore ad alta pressione (40 bar). Per entrambe le turbine a vapore è stata considerata un'efficienza isentropica del 94%. Per tale cementificio l'efficienza elettrica, calcolata con la formula³⁸ che segue, è risultata pari al 33%:

³⁸I. MARTÍNEZ, R. MURILLO, G. GRASA, J.C. ABANADES, " *Integration of a calcium looping system for CO₂ capture in an existing power plant*".

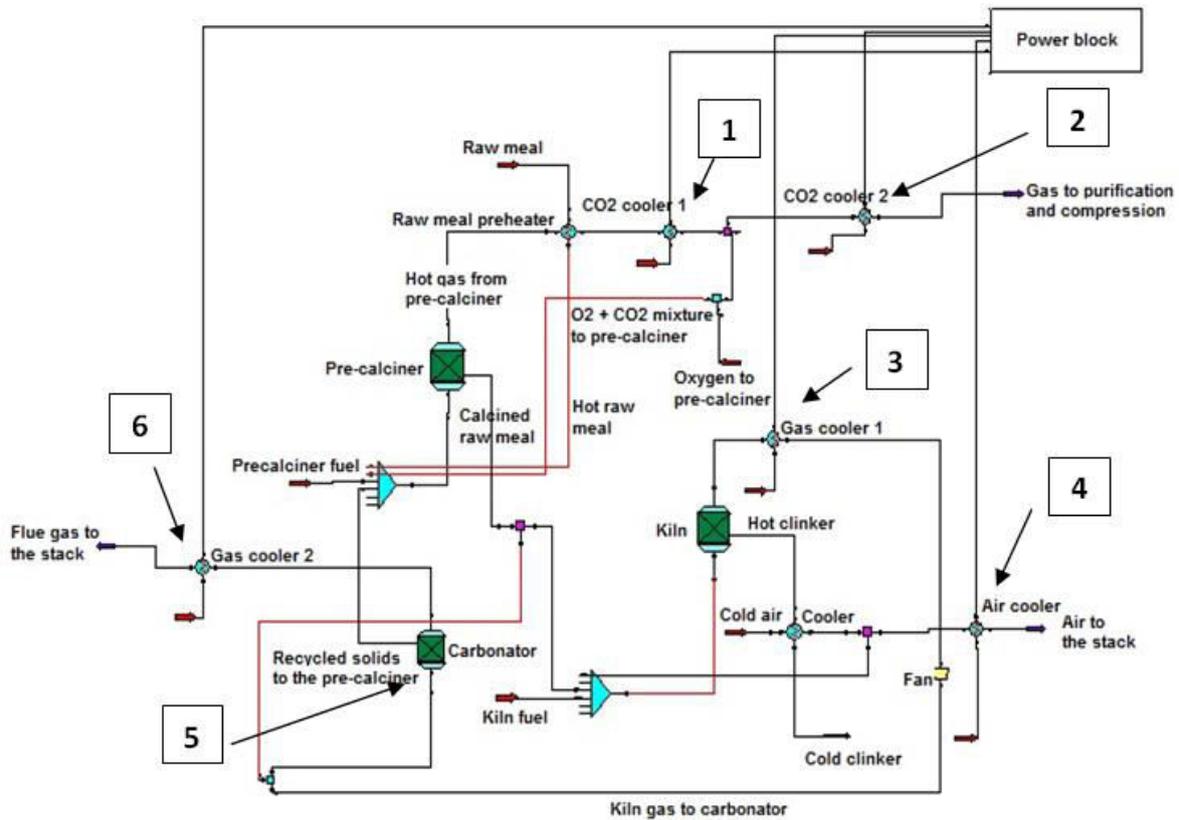


Figura 13 Recupero termici all'interno dell'impianto decarbonizzato attraverso un processo CaL

5.4 Calcolo dei consumi termici ed elettrici di un cementificio decarbonizzato con un processo ad ammine (MEA).

Come per i precedenti, anche per il cementificio con processo di cattura post-combustione tramite ammine si calcolano i consumi elettrici sostenuti nell'impianto:

- energia elettrica richiesta dal cementificio benchmark (valore medio): $111 \frac{KW_{\square}}{t_{cem}} * 114,15 \frac{t_{cem}}{\square} = 12671 KW_e$
- un'unità di compressione della CO₂: $100 \frac{KW_{\square}}{t_{CO_2}} * 123,6 \frac{t_{CO_2}}{\square} = 12360 KW_e$
- apparecchiature ausiliarie per questo tipo di impianto (il consumo di energia è stato considerato uguale a quello ottenuto con il cementificio con integrato un sistema di cattura con CaL): $640 KW_e$
- compressore per il gas in ingresso nell'assorbitore: $3281,94 KW_e$

Sommando i vari contributi si ottiene un consumo elettrico complessivo pari a $29 MW_e$. I consumi per precalcinatore, forno e stripper sono rispettivamente: 1,4, 1,3 e 2,3 GJ/g cemento prodotto. In questo tipo di impianto non è previsto alcun recupero termico.

5.5 Confronto dei consumi termici ed elettrici delle diverse opzioni di decarbonizzazione.

Calcolati i consumi e i recuperi di energia elettrica dei vari cementifici presi in considerazione attraverso i modelli sopra formulati è possibile adesso effettuare, un confronto tra le diverse opzioni di decarbonizzazione. In Figura 14 si riporta un confronto tra le diverse richieste energetiche delle opzioni tecnologiche qui simulate.

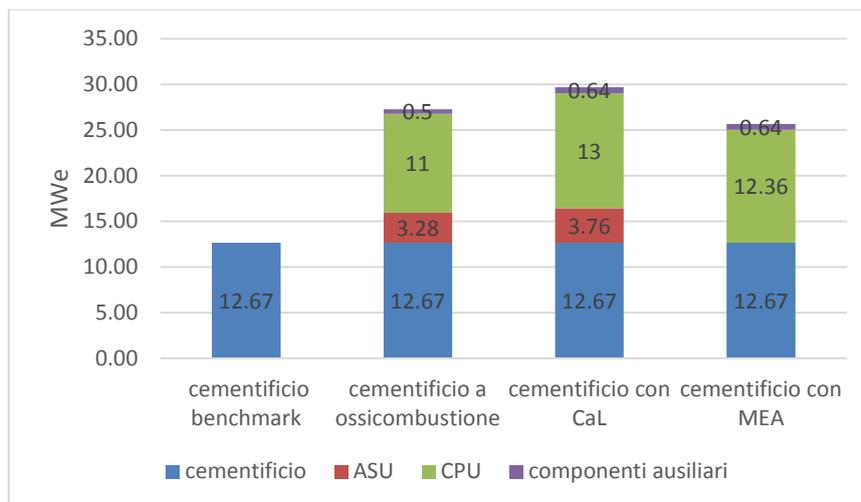


Figura 14 : Confronto dei consumi elettrici per le tre opzioni di decarbonizzazione.

Come ben visibile dal grafico i cementifici provvisti di sistema di cattura della CO₂ consumano molto di più rispetto ad un cementificio convenzionale che non prevede sistemi di cattura della CO₂. Tale differenza è proprio dovuta maggiormente all'energia necessaria per separare l'ossigeno dall'aria³⁹ affinché possa avvenire una ossicombustione nel precalcinatore e all'energia richiesta per comprimere, ad una pressione di 150 bar, e purificare la CO₂ prima di essere stoccata definitivamente. Considerando però i recuperi di calore possibili nei cementifici con integrato un sistema CCS, si può produrre energia elettrica, grazie all'utilizzo di una turbina a vapore, in quantità tali da far fronte, in parte o completamente, ai consumi elettrici visti prima. In particolare per comodità si riporta nuovamente il valore di energia elettrica prodotta in situ nel caso di de carbonizzazione attraverso ossicombustione ovvero CaL che sono rispettivamente: 25 e 32 MWe per un impianto di produzione di 1 Mt/a di cemento. A questo punto si può confrontare l'energia elettrica netta data dalla differenza dei consumi elettrici con i recuperi nei cementifici. Dalla Figura 15 si nota che i cementifici con processo CaL integrato offre un duplice vantaggio rispetto a tutti gli altri casi esaminati, ovvero consente di autoalimentarsi e di esportare l'energia in esubero prodotta, generando quindi ricavi aggiuntivi a quelli ottenibili solo con la vendita del cemento prodotto.

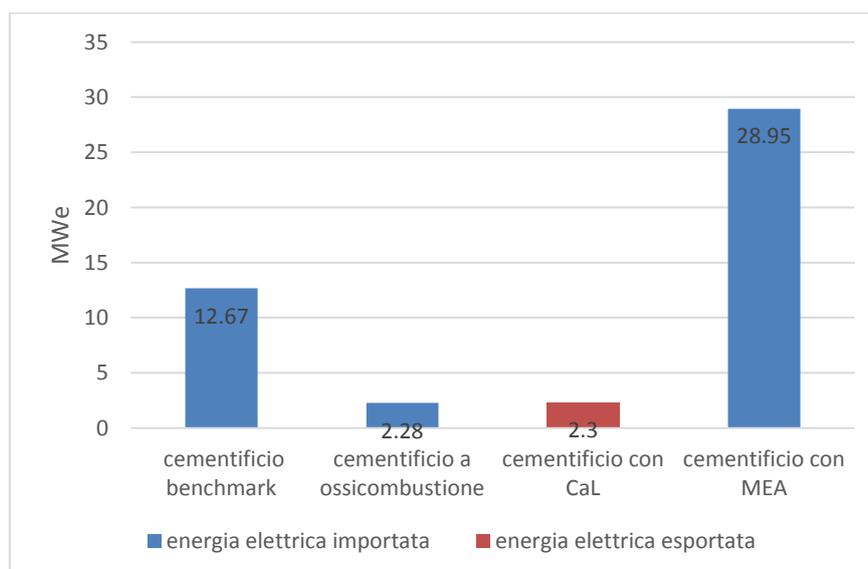


Figura 15 Energia elettrica importata ed esportata dai cementifici con e senza sistema CCS

³⁹Tale consumo di energia è riferito ai cementifici con precalcinatore a ossicombustione, ovvero il cementificio *oxyfuel* e il cementificio con integrato un processo di cattura di CaL.

6 Analisi economica di un cementificio decarbonizzato attraverso postcombustione (CaL e ammine) e ossicombustione.

Nell'analisi economica vengono calcolati i costi di ogni cementificio simulato 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:

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

dove:

- FCF: fattore di attualizzazione, definito come:

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

Con:

- 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.

Tale equazione verrà adattata alle diverse tipologie di impianti analizzato, con particolare riferimento il consumo di energia elettrica in quanto, come già visto nei capitoli precedenti, i cementifici con sistema CCS riescono ad autoalimentarsi in parte o completamente, o, come nel caso del cementificio con integrato la tecnologia di CaL ad esportare l'energia elettrica prodotta in eccesso.

6.1 Costi capitali diretti ed indiretti.

Con costi capitali diretti si intendono i costi stimati per il forno rotativo, il precalcinatore, i ventilatori, i frantoi, i preriscaldatori, i sistemi di movimentazione del carbone, e, solamente per i cementifici provvisti di sistema di cattura della CO₂, in aggiunta si considerano anche le unità di produzione del vapore e, quindi, di energia elettrica (pompa, economizzatore, evaporatore, surriscaldatore, turbina a vapore e generatore elettrico), l'unità di separazione dell'ossigeno dall'aria (ASU) nonché l'unità di compressione e purificazione della CO₂. Il costo capitale diretto per il cementificio *benchmark* viene stimato in base alla tipologia di bene prodotto dall'impianto. Nel caso di specie, trattandosi di un cementificio, il costo verrà riferito alla produzione di cemento. Il costo capitale diretto stimato per tale impianto, quindi, si riferisce al costo di un cementificio convenzionale di media taglia che produce 1.000.000 di tonnellate di cemento all'anno ed è stato ricavato dalla letteratura⁴⁰. Il costo è:

$$TCI_{bench} = 160 \text{ M€}$$

Riferendo perciò tale costo alla produzione di cemento nell'impianto si ha:

$$TCI_{bench} = 160 \frac{\text{€}}{\frac{t_{cem}}{a}}$$

⁴⁰M. BOYER, J.-P. PONSSARD, "Economic analysis of the European cement industry", 2013 <hal-00915646>

Per il costo del precalcinatore ad aria è stato utilizzato il *range* di costo proposto da Worrell e Galitsky⁴¹, ovvero da $8 \frac{\$}{\frac{t_{cem}}{a}}$ a $28 \frac{\$}{\frac{t_{cem}}{a}}$, scegliendo come valore (consigliato) $19 \frac{\$}{\frac{t_{cem}}{a}}$.

I costi capitali indiretti si riferiscono ad una percentuale dei costi capitali diretti e comprendono i costi delle utenze e delle unità locali, i costi per l'acquisto del terreno, i costi delle tasse e dei brevetti, i costi di contingenza⁴² e altri costi come quelli relativi al capitale circolante. Il costo di investimento totale è dato dalla somma dei costi capitali diretti e indiretti ed è pari a:

$$TCR = 264 \text{ M€}$$

Questo costo viene ripartito secondo quanto riportato in Tabella 11

Tabella 11 costi capitali indiretti sostenuti dal cementificio⁴³

	% TCR
Costi utenze e uffici	7
Capitale operativo ⁴⁴	10
Progetti di contingenza	22
Processi di contingenza	21
Tasse e brevetti	5

6.2 Costi capitali diretti ed indiretti.

I costi operativi e di gestione sono stati suddivisi in due parti, i costi operativi e di gestione fissi (FOM) e i costi operativi e di gestione variabili (VOM). Nei $C_{O\&M}$ fissi troviamo i costi annuali dovuti alle tasse, assicurazioni, amministrazione, revisione annuale ecc. e sono stati stimati come il 4% del TCR⁴⁵, ossia pari a $6,4 \frac{M€}{a}$. I $C_{O\&M}$ variabili, invece, sono i costi annuali sostenuti per il combustibile, per il sorbente, per l'elettricità, ecc. e sono pari a circa $24,7 \frac{M€}{a}$. Di seguito vengono definiti i costi più significativi⁴⁶ e che incidono maggiormente sul calcolo dei costi $C_{O\&M}$ variabili:

Tabella 12 Costi operativi e gestionali utilizzati nell'analisi economica

costo carbone (FC) ⁴⁷	$2,5 \frac{€}{Gj}$
costo elettricità importata (COE _i)	$50 \frac{€}{MWh}$
costo acqua di raffreddamento	$0,01 \frac{€}{ton}$

⁴¹WORRELL, E.; GALITSKY, "C. Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for cement making", Berkeley National Laboratory: 2008.

⁴²Chiamato anche piano di emergenza, corrisponde alla parte del *budget* di progetto destinata alla gestione di rischi noti

⁴³H. C. MANTRIPRAGADAA, E. S. RUBINA, "Calcium looping cycle for CO₂ capture: Performance, cost and feasibility analysis", Energy Procedia 63 (2014) 2199 – 2206

⁴⁴Chiamato anche capitale circolante.

⁴⁵L. M. ROMEO, J. C. ABANADES, J. M. ESCOSA, J. PAÑO, A. GIMÉNEZ, A. SÁNCHEZ-BIEZMA, J. C. BALLESTEROS, "Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants", Energy Conversion and Management 49 (2008) 2809–2814

⁴⁶CALIN-C. CORMOS, "Economic implications of pre- and post- combustion calcium looping configurations applied to gasification power plants", International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 10507-10516

⁴⁷IEA ETSAP - Technology Brief I03 – June 2010 - www.etsap.org

Costo trattamento chimico con calcare e acqua	0,0025 $\frac{\text{€}}{\text{ton}}$
Costo laboratori	50000 $\frac{\text{€}}{\text{a}}$
Costo smaltimento rifiuti solidi	10 $\frac{\text{€}}{\text{ton}}$

Perciò i costi operativi e di gestione totali per il cementificio benchmark (FOM+VOM) sono pari a $31,14 \frac{\text{M€}}{\text{a}}$.

6.3 Costo livellato del cemento.

Il costo livellato del cemento (Levelised Cost of Cement, LCOC) è il costo al quale il cemento deve essere prodotto per poter sopportare i costi, cioè rappresenta il punto di pareggio⁴⁸. Infatti il calcolo di tale costo include tutti i costi dell'intero impianto di produzione del cemento, includendo il costo di investimento, i costi di gestione e manutenzione fissi e variabili. Perciò LCOC rappresenta un calcolo di bilancio economico utile per calcolare il vero costo finale della produzione del cemento. Per il cementificio benchmark è stato calcolato con la seguente equazione⁴⁹:

$$LCOC_{bench} = \frac{(TCR * FCF) + FOM}{CF} + VOM + (FC * H) + C_{CO_2} * E_{CO_2} + COE_i * E$$

L'ultimo prodotto che compare nell'equazione LCOC rappresenta il costo dell'energia elettrica importata dall'impianto per poter sostenere i consumi di energia elettrica dello stesso. Sostituendo ai vari indici i valori ricavati nel paragrafo dei costi, si ottiene per il cementificio *benchmark* un LCOC di circa $65 \frac{\text{€}}{t_{cem}}$, non avendo considerato alcuna tassa sulla CO₂.

Tali analisi viene ripetuta per le tecnologie in esame ottenendo il TCR ed i costi di gestione e manutenzione per i diversi processi di decarbonizzazione. Tali valori sono confrontati con quelli di un cementificio convenzionale e riportati in Figura 16

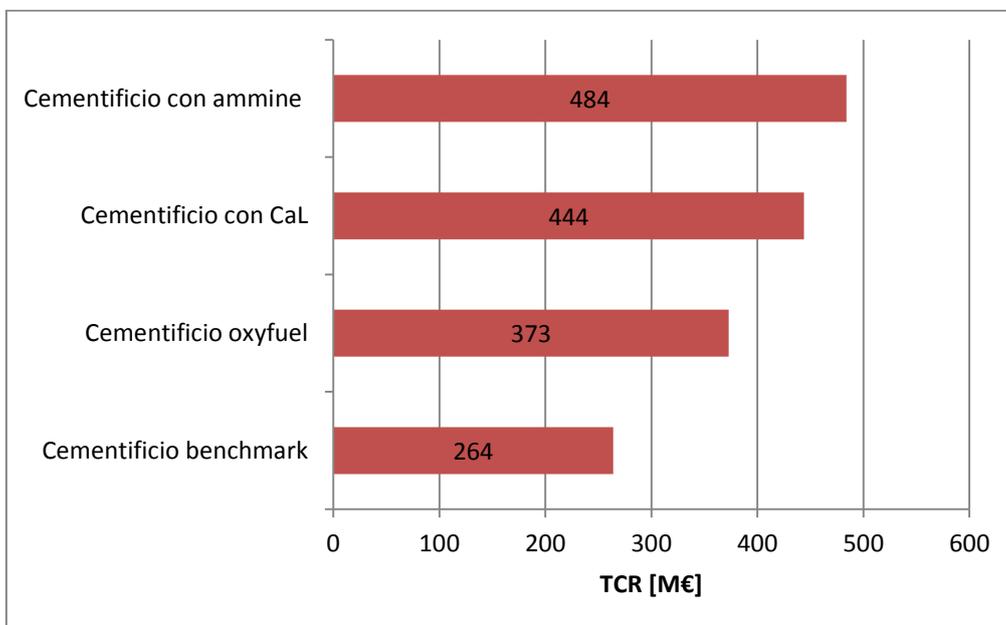


Figura 16 TCR delle diverse tecnologie di decarbonizzazione e confronto con il cementificio convenzionale

⁴⁸Perciò viene anche chiamato Breakeven Price;

⁴⁹M.E. DIEGO, B. ARIAS, J.C. ABANADES, "Analysis of a double calcium loop process configuration for CO₂ capture in cement plants", *Journal of Cleaner Production* 117 (2016) 110-121;

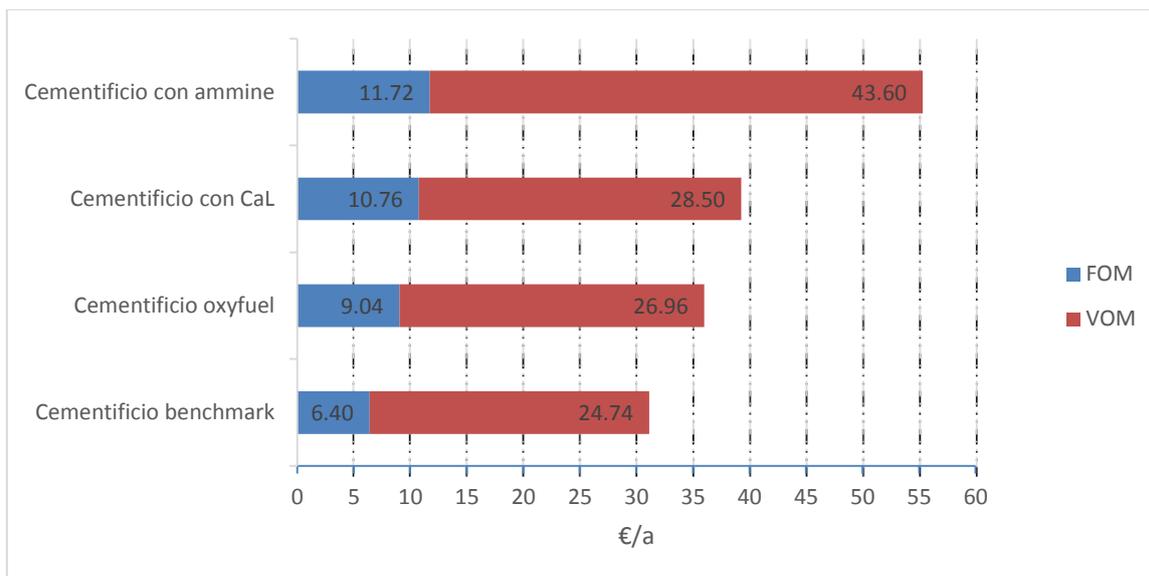


Figura 17 Confronto dei costi operativi e gestionali degli impianti simulati

Si nota in Figura 17 che

1. nel cementificio con ammine i suddetti costi, rispetto al cementificio:
 - a. *benchmark*: sono più alti di circa il 44%;
 - b. *con integrato un processo di CaL*: sono più alti di circa il 29%;
 - c. *oxyfuel*: sono più alti del 35%.
2. nel cementificio con CaL, invece, i predetti costi, rispetto al cementificio:
 - a. *benchmark*: sono più alti di circa il 21%;
 - b. *con ammine*: sono più bassi di circa il 29%;
 - c. *oxyfuel*: sono più alti di circa l'8%
3. nel cementificio oxyfuel, gli anzidetti costi, rispetto al cementificio:
 - a. *benchmark*: sono più alti di circa il 14%;
 - b. *con ammine*: sono più bassi del circa 35%;
 - c. *con integrato un processo di CaL*: sono più bassi di circa l'8%;

Inoltre, come visibile in Figura 17, confrontando i costi operativi e di gestione degli impianti si nota un aumento più significativo dei costi variabili rispetto a quello dei costi fissi. Ciò è dovuto principalmente all'aumento della quantità di combustibile richiesto dai cementifici provvisti di cattura della CO₂ per generare calore sufficiente al precalcinatore a ossicombustione affinché avvenga la decomposizione della CaCO₃ in CaO con rilascio di CO₂, o, come nel caso del cementificio con sistema di cattura della CO₂ con ammine, per produrre vapore sufficiente a rigenerare il solvente liquido. Tali impianti vengono ulteriormente confrontati sulla base di due parametri economici: il costo livellato del cemento (LCOC). Il risultato di tale analisi è riportato in Figura 18.

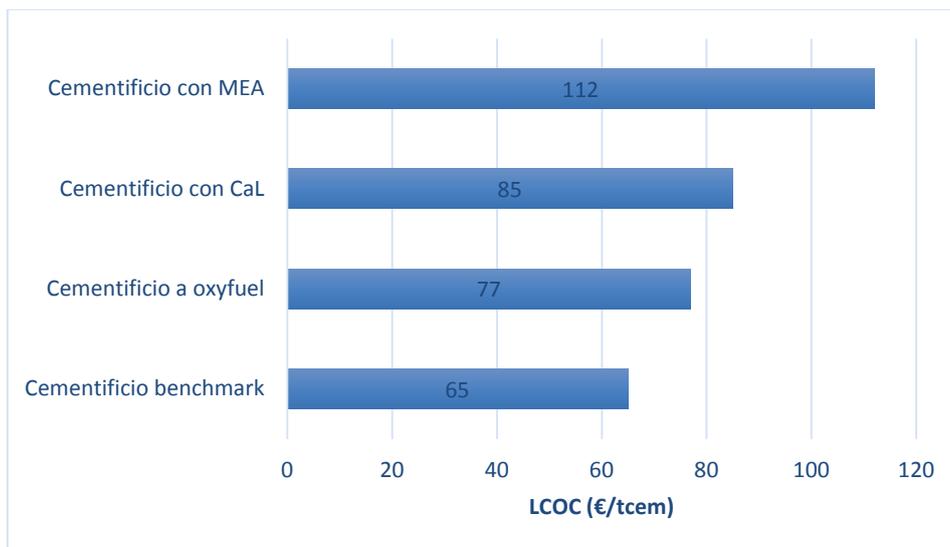


Figura 18 Confronto costi livellati del cemento per i vari cementifici simulati (nel costo non sono inclusi i costi di trasporto e stoccaggio della CO2)

Nel caso della tecnologia di ossicombustione, l'aumento del costo è dovuto principalmente all'aumento, tanto della domanda di energia elettrica, quanto di combustibile supplementare richiesto dall'impianto, mentre l'aumento del costo, applicando la tecnologia di *calcium looping* e di ammine, è dovuto oltre che all'aumento di energia elettrica e di combustibile richiesto dall'impianto, anche dall'aumento del costo di investimento, quest'ultimo quasi raddoppiato. Bisogna pur dire che i costi ottenuti sono soggetti a notevole incertezza e dipenderanno da vari fattori tra cui le condizioni specifiche del sito dove sorge l'impianto, dai prezzi del combustibile e dagli sviluppi tecnologici futuri. Infine, è necessario ricordare che i costi raffigurati nel grafico non tengono conto dei costi di trasporto e stoccaggio della CO₂, costo che aumenterebbe quello di produzione del cemento negli impianti provvisti di sistema di cattura della CO₂.

6.4 Costo della CO2 evitata

Il costo della CO2 evitata è stata calcolata con la seguente equazione⁵⁰:

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

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 dei cementifici provvisti di sistema di cattura della CO₂, in rapporto alla produzione di cemento dell'impianto specifico. Quindi, per calcolare AC si riportano, nella Tabella 13, i valori delle emissioni di CO₂ ottenute nella simulazione:

Tabella 13 Emissioni specifiche dirette di CO2 negli impianti simulati

	Emissioni specifiche di CO ₂ ($\frac{t_{CO_2}}{t_{cem}}$)
Cementificio benchmark	1,01
Cementificio con precalcinatore a ossicombustione	0,14
Cementificio con integrato un processo di CaL	0,02
Cementificio con integrato processo di cattura con ammine	0,02

È bene precisare che in tutti gli impianti industriali, e dunque anche nei cementifici, le emissioni si distinguono in:⁵¹

⁵⁰M.E. DIEGO, B. ARIAS, J.C. ABANADES, "Analysis of a double calcium loop process configuration for CO₂ capture in cement plants", Journal of Cleaner Production 117 (2016) 110-121;

- dirette, poiché prodotte direttamente dal cementificio;
- indirette, in quanto prodotte delle centrali elettriche esterne al cementificio.

I valori risultanti all'esito della simulazione, riportati nella precedente tabella, tengono conto solo delle emissioni dirette dei cementifici. Solo tali emissioni vengono utilizzate per il calcolo di AC. Tuttavia, per avere un maggior quadro di insieme, sono state calcolate anche le emissioni indirette, rinvenibili solo nei cementifici *benchmark*, nei cementifici con precalcinatore a ossicombustione e nei cementifici con integrato un processo di cattura con ammine. Tale calcolo considera un fattore di emissione di CO₂ per la produzione di energia elettrica, pari a $0,50 \frac{kgCO_2}{KWh_e}$ ⁵².

In particolare:

- nel cementificio *benchmark* si ottiene: $E_{CO_2_{bench}} = 0,50 \frac{kgCO_2}{KWh_e} * 111 \frac{KWh_e}{t_{cem}} \sim 55,5 \frac{tCO_2}{t_{cem}}$
- nel cementificio con precalcinatore a ossicombustione si ha: $E_{CO_2_{oxy}} = \frac{0,50 \frac{kgCO_2}{KWh_e} * 2 MW_e}{114,155 \frac{t_{cem}}{h}} \sim 0,009 \frac{tCO_2}{t_{cem}}$
- nel cementificio con processo di cattura tramite ammine: $E_{CO_2_{amine}} = \frac{0,50 \frac{kgCO_2}{KWh_e} * 29 MW_e}{114,155 \frac{t_{cem}}{h}} \sim 0,13 \frac{tCO_2}{t_{cem}}$

Nell'equazione scritta per il cementificio con precalcinatore a ossicombustione, si è tenuto conto del fatto che nell'impianto è possibile recuperare gran parte dell'energia elettrica prodotta dallo stesso quindi, è stata considerata solo la differenza di energia necessaria per compensare i consumi. Nel cementificio con processo di cattura CaL, invece, il calcolo delle emissioni indirette non è stato eseguito in quanto l'impianto riesce ad autoalimentarsi e quindi non ha necessità di richiedere energia elettrica esterna. Si precisa che nell'industria del cemento solitamente si considerano solo le emissioni dirette di CO₂ poiché prodotte dall'impianto. Infatti, essendo emesse direttamente dal cementificio, solo per queste si deve procedere ad acquistare dei crediti di emissione o pagare delle tasse sulla CO₂ emessa, qualora quest'ultima fosse prevista nel Paese in cui opera l'impianto. Perciò si considerano solo le emissioni dirette per calcolare il denominatore dell'equazione dell'AC così da trovare la CO₂ evitata dall'impianto provvisto di sistema di cattura della CO₂. Tuttavia, in Figura 19, vengono riportate anche le emissioni indirette per avere una stima generale sulle emissioni totali dei cementifici. Come si vede La CO₂ evitata, considerando l'utilizzo di un cementificio integrato ad un sistema di cattura con ammine rispetto ad un cementificio *benchmark*, è pari a $0,99 \frac{tCO_2}{t_{cem}}$, in percentuale corrispondente al 98%. Il medesimo risultato si ottiene considerando un processo di cattura con CaL mentre, considerando un cementificio con precalcinatore a ossicombustione, la CO₂ evitata rispetto ad un cementificio *benchmark* è di $0,87 \frac{tCO_2}{t_{cem}}$, che in percentuale corrisponde all'86% di CO₂ evitata.

⁵¹ IEAGHG, "Deployment of CCS in the Cement Industry", 2013/19, December, 2013.'

⁵² Seap, "Technical annex to the Seap template instructions document: The emission factors"

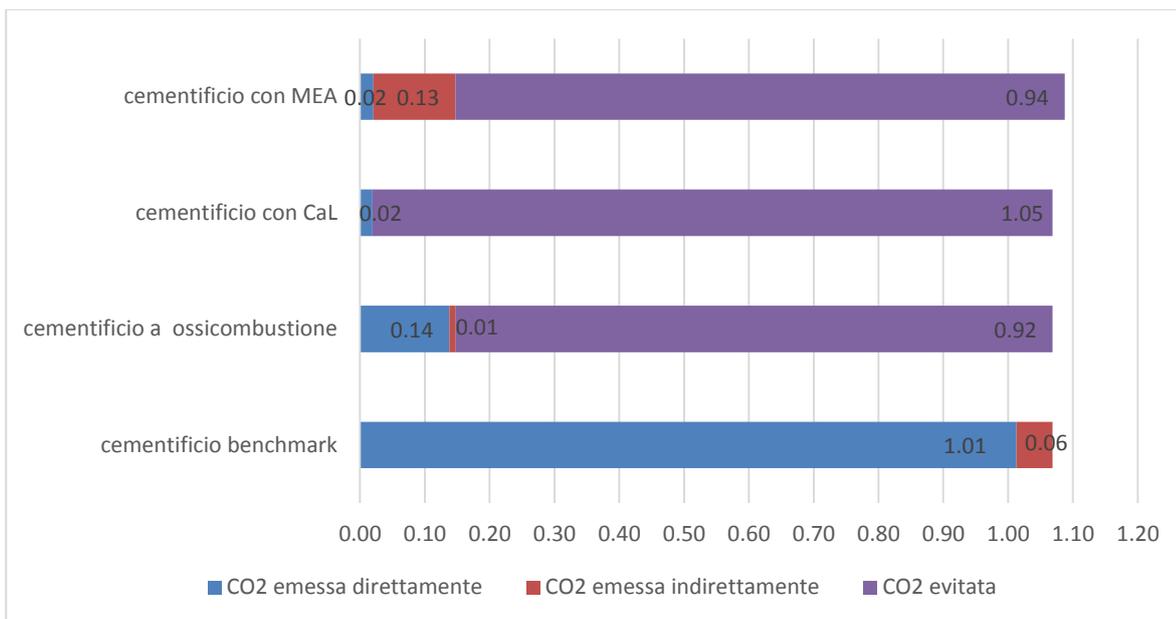


Figura 19 Confronto sulla CO2 (tCO2/t cemento) emessa direttamente, indirettamente, tramite richiesta di energia elettrica alle centrali elettriche, e la risultante CO2 evitata dai cementifici con sistema CCS

Il costo della CO₂ evitata può, di conseguenza, essere ricavato per ogni cementificio, in particolare per:

- il cementificio che integra un sistema di cattura con ammine, l'AC è stato stimato pari a $48 \frac{\text{€}}{t_{CO_2}}$;
- il cementificio con processo di CaL l'AC è di $20 \frac{\text{€}}{t_{CO_2}}$;
- il cementificio con precalcinatore a ossicombustione l'AC è uguale a $14 \frac{\text{€}}{t_{CO_2}}$

Infine la **Figura 20** che mostra i costi della CO₂ evitata dei cementifici provvisti del sistema di cattura e stoccaggio della CO₂ non considerando le emissioni indirette del sistema elettrico:

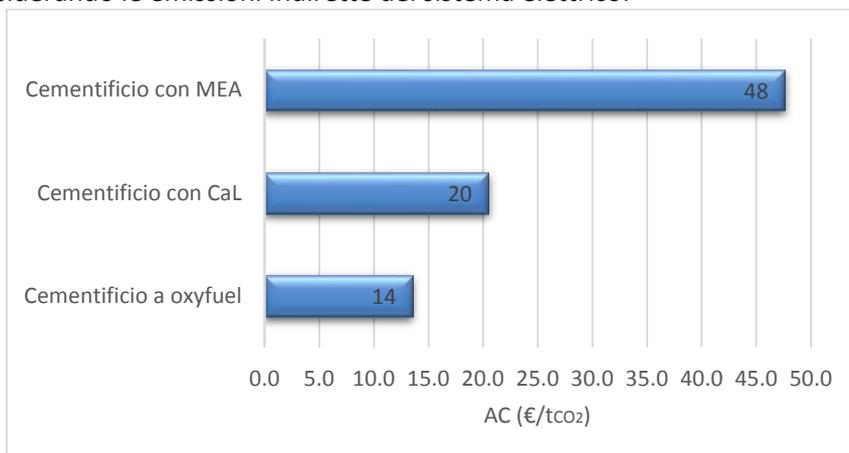


Figura 20 Costo della CO2 evitata per i cementifici che integrano un sistema CCS rispetto al cementificio benchmark

I costi raffigurati in figura rappresentano la **tassa minima** da assegnare alle emissioni di CO₂ affinché i cementifici con integrati i sistemi CCS per la cattura della CO₂ risultino convenienti in termini di investimento. Tali costi della CO₂ evitata non comprendono i costi di trasporto e stoccaggio della CO₂⁵³.

⁵³ I costi di trasporto e stoccaggio della CO₂ sono stimabili dai $3 \frac{\text{€}}{t_{CO_2}}$ ai $10 \frac{\text{€}}{t_{CO_2}}$.

7 Cementificio decarbonizzato attraverso CaL e C3: Analisi energetica ed economica

Questo capitolo riporta i risultati di un'analisi energetica ed economica su un cementificio de carbonizzato attraverso un processo CaL di modulo C3 (Carbon Concentrating Cell) per la concentrazione ulteriore della CO₂. Come visto nei capitoli precedenti, una delle principali richieste di energia per la decarbonizzazione è dovuta alla produzione di ossigeno da utilizzare come comburente nella rigenerazione del sorbente esausto. Inoltre per non diluire la CO₂ separata nel carbonatore e concentrata nel calcinatore non è possibile utilizzare il calore dei fumi di combustione prodotti nel forno rotante a causa dell'elevata presenza di azoto. Pertanto, per ridurre la spesa energetica, viene proposto di esercire la rigenerazione del sorbente attraverso la combustione convenzionale in aria evitando quindi l'impiego di un'unità criogenica per la separazione dell'ossigeno dall'aria e di inserire a valle del processo **combustivo un modulo C3 a carbonati fusi** studiato nell'annualità precedente per la separazione della CO₂ dal lato catodico e la sua concentrazione al lato anodico. Lo schema di una tale opzione tecnologica è riportata in Figura 1. I reattori denominati CARB1 e CARB2 rappresentano unità di separazione della CO₂ attraverso sorbenti solidi a base di CaO. In particolare il reattore CARB2 consente l'alimentazione dell'anodo di C3 con l'H₂ prodotto da un processo SER (Sorption Enhanced Reforming). In tale reattore avviene il reforming del metano in presenza della reazione di carbonatazione che consente una maggiore conversione di CH₄ in H₂ e quindi una maggiore grado di decarbonizzazione del cementificio.

Inizialmente sono stati presi in considerazione i seguenti due casi

- Case 1 (Figura 1): I gas in uscita dal forno rotante sono stati avviati al reattore CARB1 mentre i fumi esausti del calcinatore sono stati inviati al catodo;
- Case 2 (Figura 2): I fumi di combustione del forno sono avviati insieme a quelli del calcinatore al catodo del modulo C3 mentre il reattore CARB1 non è stato considerato nell'analisi energetica.

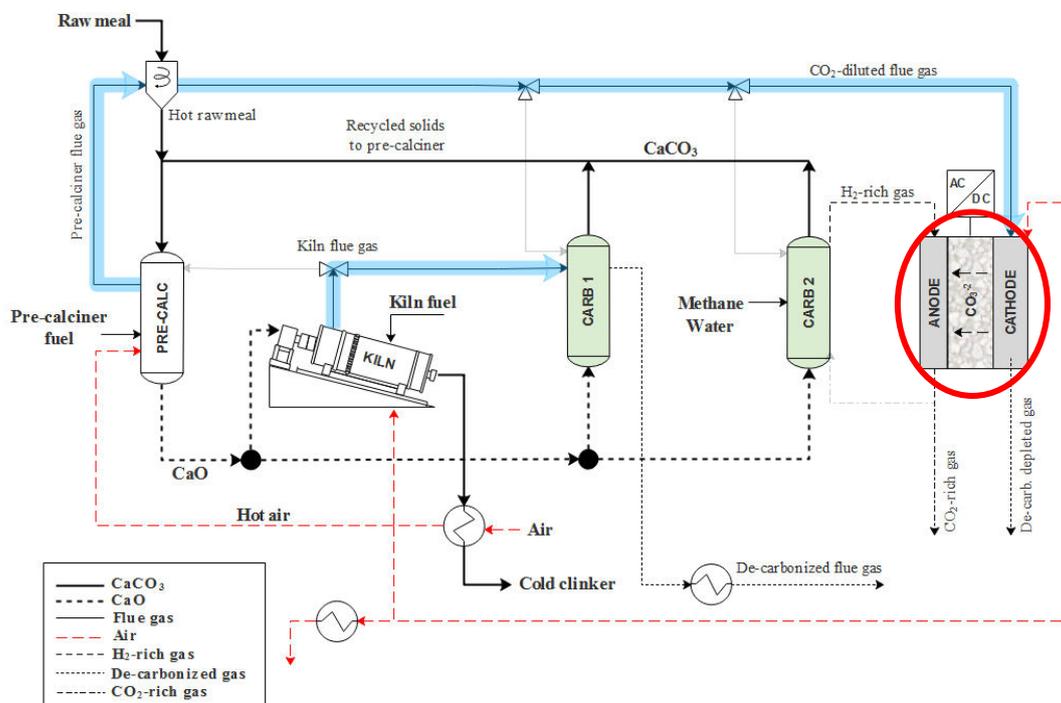


Figura 1 Schema di processo di un cementificio integrato ad un'unità CaL e C3 (Caso 1)

In entrambi i casi, i solidi in uscita dal precalcinatore sono avviati in parte al forno ed in parte alle unità CaL senza alcuna cessione di calore per il preriscaldamento di fluidi di processi.

In Figura 3 si prende in esame l'uso del calore dei solidi calcinati ed un particolare si estende l'analisi energetica ad ulteriori opzioni tecnologiche. Al fine di definire i casi principali da analizzare è stato definito un approccio ad albero (Figura 4) attraverso le variabili adimensionali sotto definite:

- ' $\alpha = F_\alpha/F_0 = 1$ ' is the flusso adimensionale in uscita dal precalcinatore;
- ' $\beta = F_\beta/F_0$ ' è la parte di flusso adimensionalizzato (variabile da 0 a 1) che viene avviato alla cella C3 mentre il complemento ad uno viene diretto ad un processo di decarbonizzazione nel reattore CARB1;
- ' $\gamma = F_\gamma/F_0$ ' la parte di flusso che viene avviato al catodo ed assume un valore tra 0 e β ; mentre la parte rimanente $\beta - \gamma$ viene avviata eventualmente al CARB2

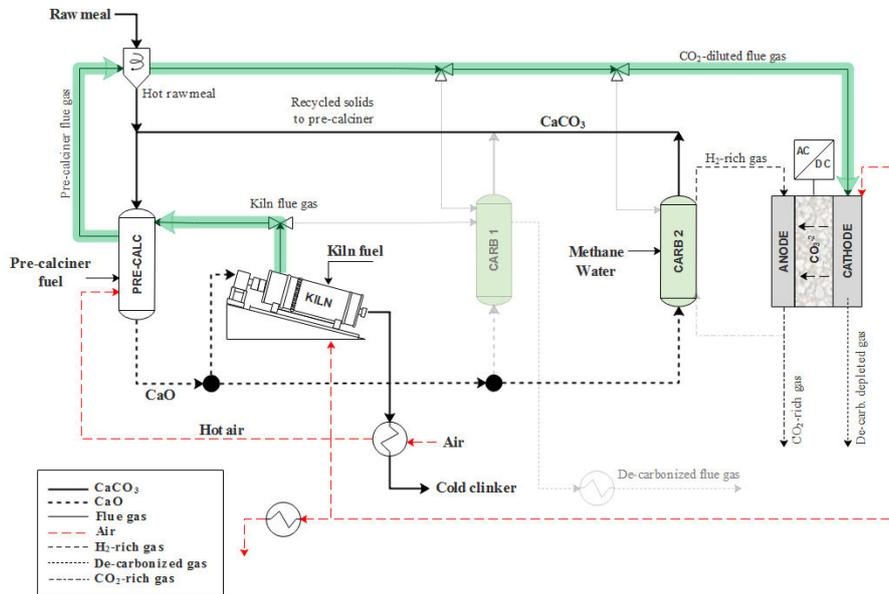


Figura 2 Schema di processo di un cementificio integrato ad un'unità CaL e C3 (Caso 2)

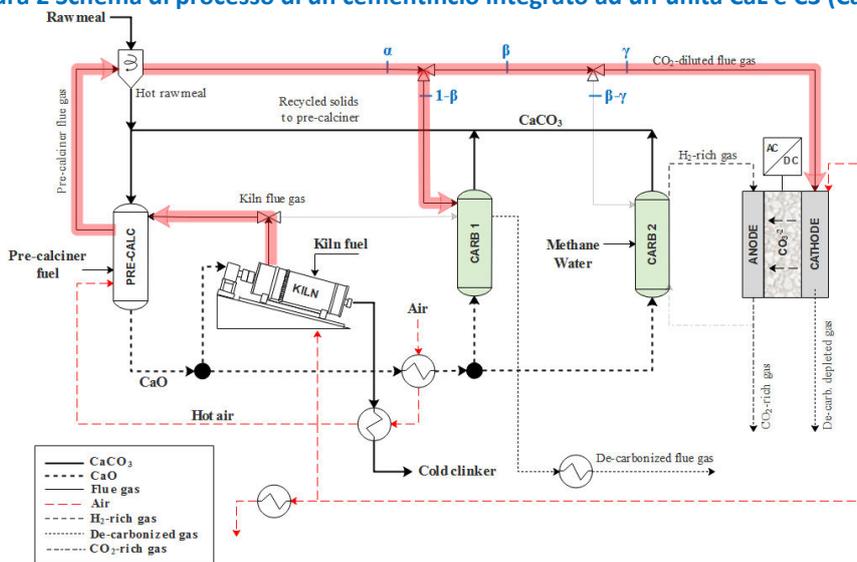


Figura 3 Schema di processo di un cementificio integrato ad un'unità CaL e C3 (Casi 3-9 vedi Tabella 1)

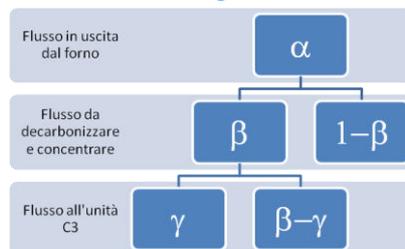


Figura 4 Principali variabili prese in considerazione

Alcuni casi sono stati esclusi dall'analisi energetica. in particolare sono stati esclusi i casi in cui $\gamma=0$ in quanto verrebbe meno l'oggetto dello studio (l'utilizzo della cella elettrochimica). In Tabella 1 sono riportati i valori delle variabili prese in considerazione:

Tabella 1 Valori dei flussi adimensionali per i diversi casi analizzati

Case	α	β	$1-\beta$	γ	$\beta-\gamma$
3	1	1	0	1	0
4	1	0.924	0.076	0.924	0
5	1	0.865	0.135	0.865	0
6	1	0.815	0.185	0.815	0
7	1	0.75	0.25	0.75	0
8	1	0.5	0.5	0.5	0
9	1	1	0	0.75	0.25

Come si vede il caso 3 $\alpha = \beta = \gamma = 1$ è molto simile al caso 2 riportato in Figura 2: l'unica differenza risiede nel recupero di parte del calore sensibile contenuto dal flusso di solidi che vengono calcinati ed avviati all'unità di cattura della CO₂. In Figura 5 viene riportata il modello formulato in ambiente ChemCAD per lo studio parametrico delle opzioni tecnologiche fin qui descritte e descritte dalla Figura 1 alla Figura 3. In particolare la corrente all'ingresso dell'anodo ha la stessa temperatura del reattore CARB2 (650 °C) mentre il rapporto delle pressione tra ossigeno e CO₂ all'ingresso del calcinatore è pari a $P_{O_2}/P_{CO_2} = 1$. Il flusso in uscita dell'anodo oltre ad avere nella propria composizione l'anidride carbonica migrata dall'anodo, contiene H₂ e CO. Pertanto per poter avviare la CO₂ allo stoccaggio definitivo (o per un suo utilizzo) si deve prevedere una sezione per la rimozione di CO e H₂ ottenendo quindi un tail gas da poter utilizzare come combustibile all'interno dell'impianto. Per semplicità espositiva, nel modello che è stato formulato, non prende in considerazione quest'ulteriore processo di trattamento. Nel caso di integrazione del cementificio qui proposta il precalcinatore viene alimentato con aria circa 576 °C mentre la temperatura del forno come nei casi precedenti viene fissata a 1500 °C.

All'aumentare della quantità di CaO da inviare a CARB1, l'energia termica richiesta al calcinatore cresce dal caso 3 fino al caso 8 (vedi Figura 6). Questo si traduce infatti in una maggiore quantità di CaCO₃ prodotta e quindi un maggiore consumo di combustibile per rigenerare il materiale esausto. In generale al diminuire del rapporto β la richiesta di energia totale aumenta raggiungendo il massimo per il caso 8 che risulta l'opzione più energivora.

Tabella 2 Table 5.3 – Confronto tra i recuperi di energia all'interno delle soluzioni CaL-MCFC

	Energia termica recuperata [MW _{th}]								
	Caso								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CARB 1	33.67	0.00	0.00	15.69	32.06	48.50	79.79	297.16	0.00
air cooler	0.02	0.00	2.41	0.05	0.03	0.23	0.00	0.07	0.29
gas cooler #2	7.18	0.00	0.00	2.76	5.19	8.22	12.85	46.89	0.00
MCFC	153	145	138	144	152	159	172	229	166
Total	103	194	145	140	163	189	216	264	573

In Tabella 2 viene riportato un confronto dell'energia elettrica prodotta all'interno del cementificio decarbonizzato. Come si vede il caso 8 risulta avere la maggiore produzione di energia elettrica. L'elevata richiesta di energia che questa opzione comunque richiede (vedi Figura 6), non giustifica una sua l'ulteriore analisi.

Tabella 3 Confronto dell'energi elettrica prodotta attraverso ciclo a vapore e C3

	Caso								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ciclo a vapore [MW_e]	64	47	46	51	59	66	79	168	55
MCFC [MW_e]	100	93	90	93	98	103	115	15	113

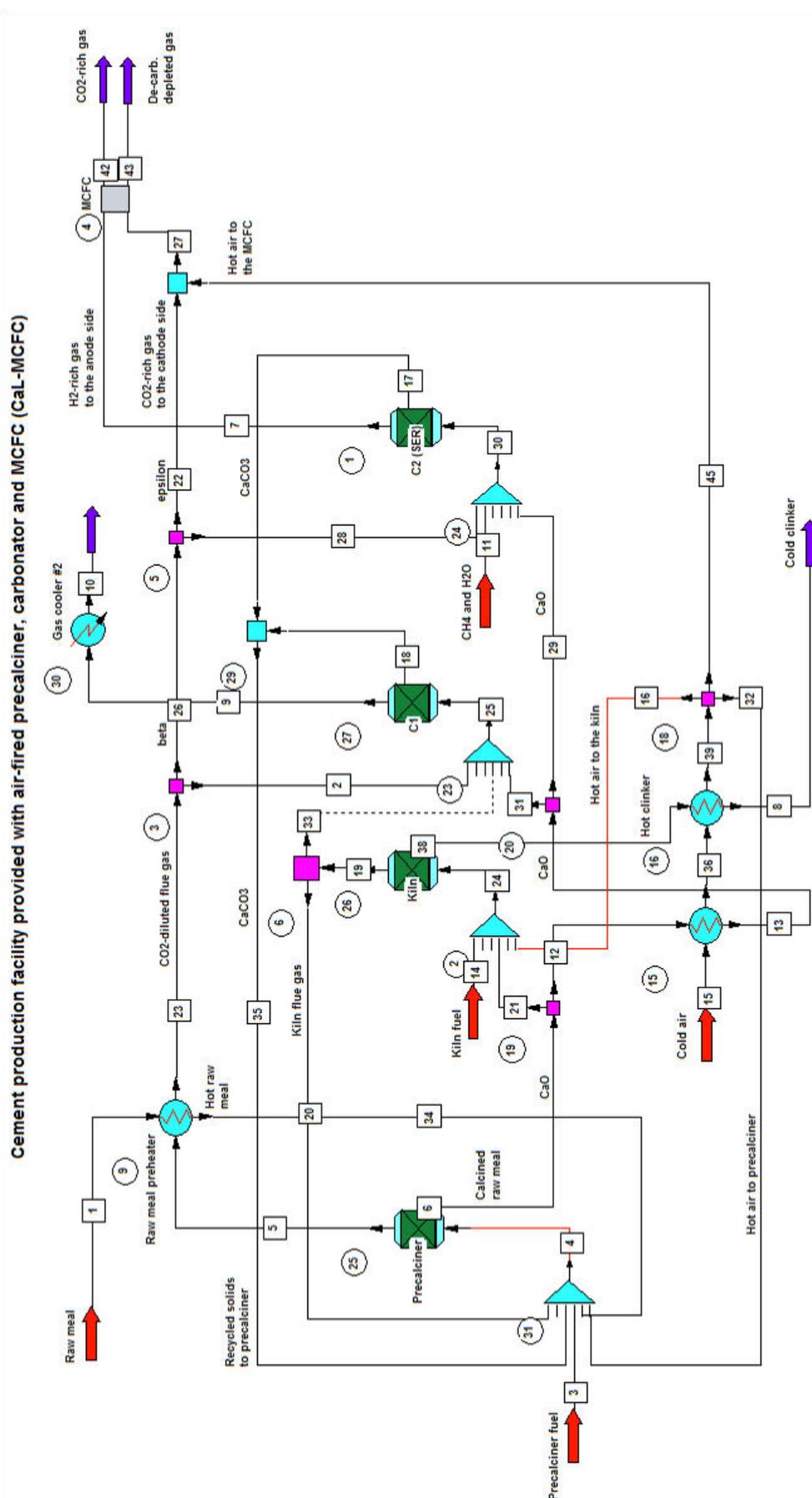


Figura 5 Modello formulato per la decarbonizzazione di un cementificio attraverso unità CaL e modulo C3



Figura 6 Calore richiesto dalle soluzioni CCS proposte



Figura 7 Consumo dell'energia elettrica nei cementifici decarbonizzati attraverso CaL e C3

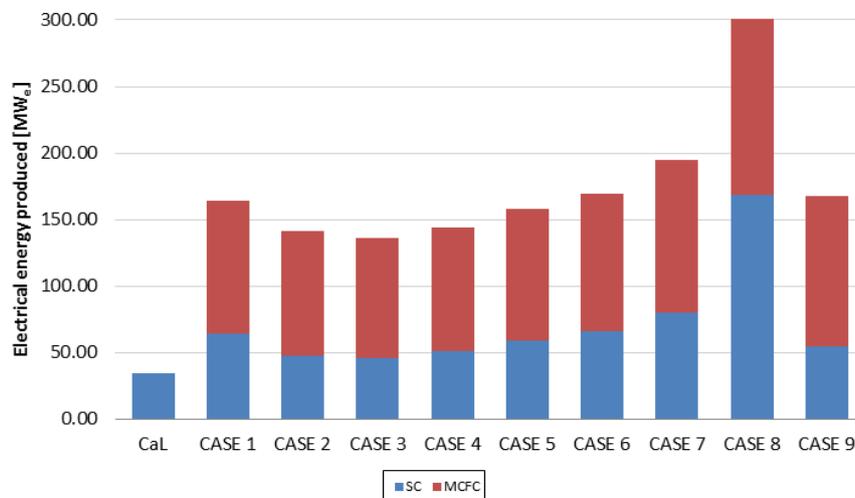


Figura 8 Produzione dell'energia elettrica nei cementifici decarbonizzati attraverso CaL e C3

Un indice di prestazione che misura il grado di decarbonizzazione di ogni singola opzione presa in considerazione è il tasso di cattura della CO₂ (Carbon Capture Rate, CCR) definito come il rapporto tra la

portata di CO₂ catturata e concentrata all'uscita dell'anodo della MCFC ($CO_{2,concentrata}$) e la portata di CO₂ in ingresso alle unità di cattura ($CO_{2,ingresso\ CARB}$):

$$CCR = \frac{CO_{2,concentrata}}{CO_{2,ingresso\ CARB}} \cdot 100\%$$

I valori di CCR per le diverse opzioni tecnologiche sono riportati Tabella 4. Come si vede per le diverse opzioni si ha un valore di CCR di circa 79% che è confermato dal fattore di utilizzo della CO₂ di 80 % per la cella a combustibile con una densità di energia elettrica di 200 mA/cm².

Tabella 4 Confronto tra le prestazioni ambientali delle soluzioni a basse emissioni di CO₂

	Case								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CO ₂ evitata[t CO ₂ /t _{cement}]	1.29	1.21	1.16	1.21	1.28	1.34	1.45	1.96	1.47
CO ₂ catturata [t CO ₂ /t _{cement}]	0.65	0.68	0.70	0.68	0.66	0.63	0.59	0.24	0.63
Riduzione delle emissioni dirette di CO ₂ [%]	66	70.2	71.5	69.7	67.5	65.2	61.1	24.7	65.1
CCR [%]	79	79.4	79.4	79.6	79.5	79.5	78.9	79.8	80.6

Analisi economica

Costo capitale – In questa sezione viene ripresa l'analisi economica riportata nel capitolo precedente e svolta per le diverse alternative di decarbonizzazione. In particolare verrà calcolata i parametri economici LCOC (levelised Cost Of Cement) e AC (Avoided Cost) definiti precedentemente. La configurazione qui studiata il TCR prevede quattro ulteriori componenti rispetto al caso convenzionale e rappresentate dal: (i) costo del carbonatore, (ii) costo per l'unità di potenza a vapore, (iii) l'unità C3, (iv) costo per la compressione della CO₂.

$TCR_{CASE_i} = TCR_{ref} - TCR_{ref,pre-calc} + TCR_{i,air-calc} + TCR_{i,carb} + TCR_{i,SC} + TCR_{i,MCFC} + TCR_{i,CPU}$
Dove l'indice 'i' rappresenta i diversi casi analizzati. Per valutare il costo capitale del calcinatore ad aria viene adottata la seguente formula

$$C_{i,air-calc} = C_{0,air-calc} \left[\alpha \left(\frac{\dot{Q}_{i,air-calc}}{\dot{Q}_{0,air-calc}} \right)^{SF_Q} + (1 - \alpha) \left(\frac{V_{i,air-calc}}{V_{0,air-calc}} \right)^{SF_V} \right]$$

Tale formula mette in relazione il costo dell'unità con il calore necessario alla calcinazione del sorbente ($\dot{Q}_{i,air-calc}$) e al volume dei reattori di carbonatazione e calcinazione rispettivamente ($V_{i,air-calc}$ e $V_{0,air-calc}$). Tali valori vengono messi in relazione ai corrispondenti valori di riferimento ($\dot{Q}_{0,air-calc}$ e $V_{0,air-calc}$). 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. Il costo dei carbonatori viene calcolato tramite la formula:

$$C_{i,carb} = C_{0,carb} \left(\frac{V_{i,carb}}{V_{0,carb}} \right)^{SF_V} \quad (6.10)$$

Dove $C_{0,carb}$ viene assunto pari al 10% del costo di un impianto a ossicombustione a letto fluido circolare pertanto pari a 16 €/t_{cement}yr⁻¹. Il costo capitale di un ciclo a vapore compreso di turbina a vapore e generatore viene assunto pari al 50% del costo capitale di un impianto basato su un'unità a polverino di carbone e a letto circolante. Un tale impianto da 550 Mwe ha un costo di circa 1900 \$/kWe⁵⁴. Per quanto riguarda il costo di un impianto MCFC in viene riportato un costo di 2600 \$/kWe⁵⁵. È stato utilizzato un valore di conversione dollaro euro di circa 1€=1.194\$). Infine, il costo di compressione e purificazione.

⁵⁴ M.E. Diego, B. Arias, J.C. Abanades, Analysis of a double calcium loop process configuration for CO₂ capture in cement plants, Journal of Cleaner Production 117 (2016) 110–121

⁵⁵ Adriano Sciacovelli, Vittorio Verda, Sensitivity analysis applied to the multi-objective optimization of a MCFC hybrid plant, Energy Conversion and Management 60 (2012) 180–187

L'unità di compressione qui considerata è analoga ai casi analizzati nei capitoli precedenti è composta da tre stadi di compressione interrefrigerati. Il costo capitale di un tale sistema con una portata di CO₂ elaborata di 242.7 t/h è di circa 42 M€⁵⁶. Tale valo può essere scalato attraverso la legge monomia:

$$C_{CPU} = C_{0,CPU} \left(\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} \right) \quad (6.7)$$

dove $C_{0,CPU} = 42 \text{ M€}$ e $\dot{m}_0 = 242.7 \text{ t/h}$ ed $\dot{m}_0 = 162 \text{ t}_{CO_2}/h$

Utilizzando i dati ottenuti dal bilancio di material ed energia possiamo determinate il costo capitale complessivo delle diverse opzioni e riportato in Figura 9.

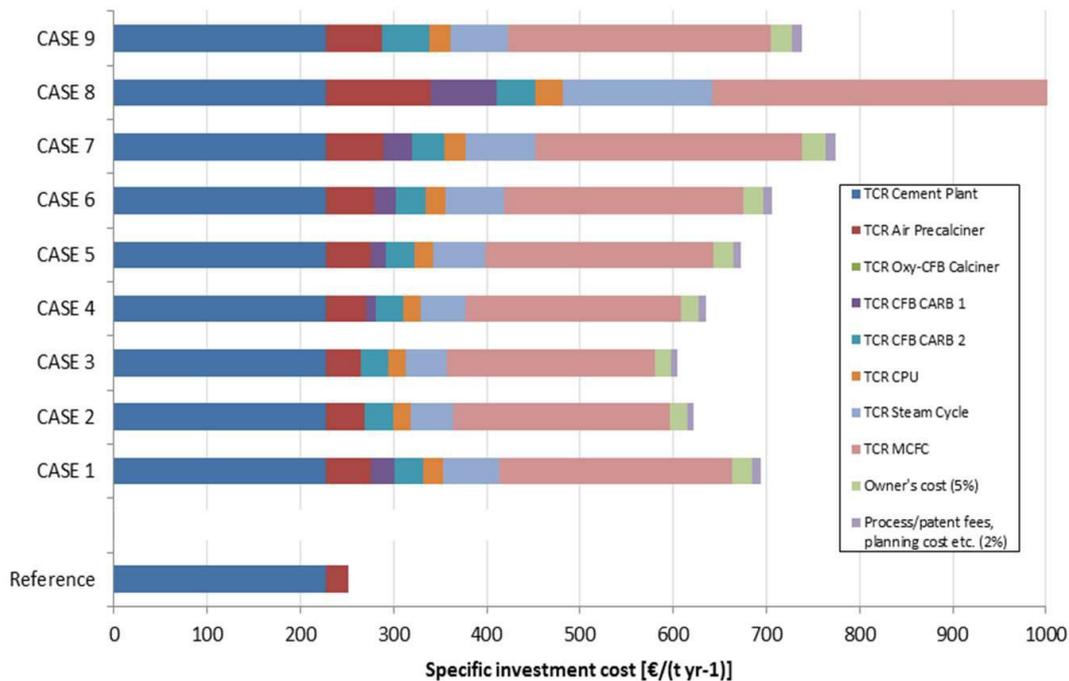


Figura 9 Distribuzione dei costi capitali

Come prevedibile il costo capital delle opzioni risulta più elevato di un cementificio convenzionale. Il maggiore aumento si ha ne caso 8 con circa il 328 % mentre il più contenuto è il caso 3 con un aumento del costo capitale di 140 %.

Costi OM – I costi di gestione e manutenzione (OM) vengono generalmente divisi in costi fissi (FOM) che sono indipendenti dal livello di produzione e in costi variabile (VOM) che sono proporzionali al volume di produzione. In questa analisi si suppone che i FOM siano pari al 4% del TCR⁵⁷. La Tabella 5 mostra le principali componenti del costo capitale e di OM.

Tabella 5 Principali component di costi utilizzati nel calcolo di LCOC e AC

Cambio euro-dollaro	1 € = 1.194 \$
FCF	0.1 yr ⁻¹
CF	0.9
Costi Capitali	
TCR reference cement plant	263 M€
TCRpre-calciner	20 \$/(t yr ⁻¹)
TCRoxy-CFBC	126 \$/(t yr ⁻¹)
SF_Q	0.9

⁵⁶ Richard T.J. Porter, Michael Fairweather, Clea Kolster, Niall Mac Dowell, Nilay Shah, Robert M. Woolley, Cost and performance of some carbon capture technology options for producing different quality CO₂ product streams, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016

⁵⁷ Luis M. Romeo, J. Carlos Abanades, Jesús M. Escosa, Jara Paño, Antonio Giménez, Andrés Sánchez-Biezma, Juan C. Ballesteros, Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants, Energy Conversion and Management 49 (2008) 2809–2814

SF _v	0.67
α	0.85
TCR carbonatore	10% of TCR _{oxy-CFBC}
TCRCPU	42 M€ (242.7 t/h)
TCR ciclo a vapore	50% of the TCR CFBC power plant (1900 \$/kW)
TCR MCFC	2600 €/kW
Costi OM	
FOM	4% of the total TCR
COE (ref)	100.3 €/MWh ⁵⁸
COE (CaL)	159.2 €/MWh ⁵⁹
COE export	53.935 €/MWh
Carbone	2.2 €/GJ ⁶⁰
Metano	23.72 c€/m ³⁶¹
Sorbente	5 €/ton
Carbon tax	5 €/t _{CO₂}

Come mostra la Figura 10, i minori costi OM sono dati dal Caso 3 mentre il caso 8 presenta il costo OM maggiore.

LCOC and AC in the current market

Una volta determinate i costi capitali, FOM e VOM, con i dati riportati in Tabella 5 è possibile calcolare LCOC e AC attraverso le seguenti formule e riportarne i valori in Tabella 6:

$$LCOC = \frac{(TCR \cdot FCF) + FOM}{CF} + VOM + (FC \cdot HR) + C_{CO_2} \cdot e + COE \cdot E$$

$$AC = \frac{LCOC - LCOC_{ref}}{e_{ref} - e}$$

Tabella 6 Costi livellati del cemento e costo della CO2 evitata

	LCOC [€/t _{cement}]	ΔLCOC [%]	AC [€/t _{CO₂}]
Impianto di riferimento	66.15	-	-
Caso 1	107.20	62%	63.39
Caso 2	103.20	56%	54.28
Caso 3, β=1	99.74	51%	48.28
Caso 4, β=0.924	103.02	56%	54.40
Caso 5, β=0.865	106.44	61%	61.41
Caso 6, β=0.815	109.52	66%	68.34
Caso 7, β=0.75	118.14	79%	87.48
Caso 8, β=0.50	134.37	103%	284.48
CASE 9, γ=0.75	118.29	79%	82.36

L’aumento del costo livellato del cemento ha il valore minimo del 51% nel caso 3 per arrivare al 103% nel caso 8. Il costo della CO2 evitata varia da un minimo di 48 €/tCO2 per arrivare a più di 200 €/t CO2 nel caso 8. Possiamo quindi concludere che il caso 3 sembra essere quello più economicamente sostenibile avendo mostrato il minore aumento nei costi OM, capitale e quindi un minore aumento per il costo del cemento e per la separazione della CO2. Tale soluzione prevede quindi che tutti fumi di combustione vadano al catodo

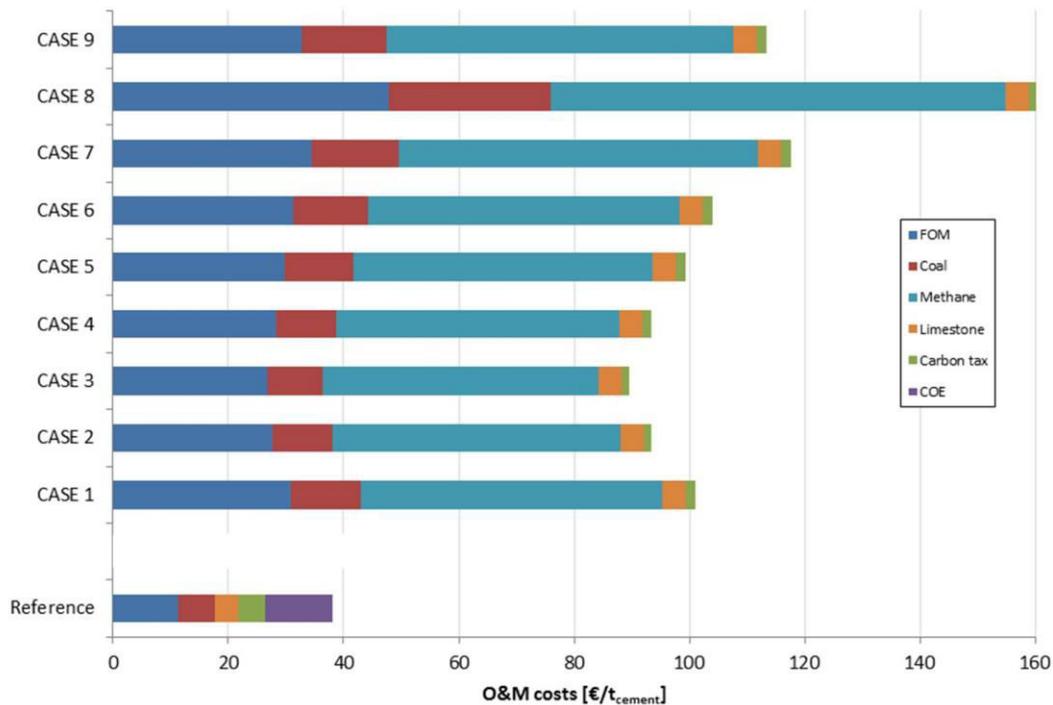
⁵⁸ <https://www.arera.it>

⁵⁹ <https://www.arera.it>

⁶⁰ Ana-Maria Cormos, Calin-Cristian Cormos, Reducing the carbon footprint of cement industry by post-combustion CO2 capture: Techno-economic and environmental assessment of a CCS project in Romania, Chemical Engineering Research and Design, 2017

[1] ⁶¹ <https://www.arera.it>

della C3 dove CARB2 viene esercito come SER. Per tale motivo nella successiva analisi parametrica sul costo della CO₂ verrà preso in considerazione il solo caso 3.



I

Figura 10 Distribuzione dei costi OM

8 Conclusioni

Il confronto dei sistemi CCS è stato effettuato considerando per i diversi impianti, i consumi e i recuperi di energia elettrica, il consumo di energia termica e quindi di combustibile, la quantità di CO₂ evitata, il costo livellato del cemento prodotto e il costo delle emissioni di CO₂ evitato. I valori di questi parametri, ottenuti risolvendo i bilanci di materia e di energia dei cementifici di nuova generazione integrati con i sistemi CCS, sono stati confrontati con quelli ottenuti dalla simulazione di un cementificio di riferimento (*benchmark*). Dai risultati conseguiti è stata rilevata un'alta efficienza di cattura della CO₂ per il cementificio con integrato il processo di CaL. Tuttavia bisogna riconoscere che i predetti processi di cattura sono ancora lontani dalla distribuzione su larga scala, pertanto, l'ulteriore sviluppo tecnologico potrebbe indubbiamente aumentare significativamente la quantità di CO₂ catturata a costi ragionevolmente contenuti. Per quanto riguarda i risultati ottenuti a valle dell'analisi energetica, invece, è emerso che nei cementifici con tecnologia CaL si riesce a recuperare l'energia termica contenuta nei gas caldi all'uscita del reattore di rigenerazione. Il recupero di tale energia sarà sufficiente per la produzione di energia elettrica per l'alimentazione del cementificio con CaL. Inoltre è possibile vendere l'ulteriore energia in eccesso contribuendo così ad aumentare i ricavi degli attuali cementifici dovuti esclusivamente alla vendita del cemento. Tale cementificio, però, richiede un maggior consumo di combustibile per generare il calore necessario alla decomposizione della calce nel rigeneratore, infatti per il cementificio con CaL è stato rilevato un aumento dell'energia termica richiesta dall'impianto che è poco meno del doppio di quella richiesta dal cementificio *benchmark* ($4,14 \frac{GJ}{t_{cem}}$ contro i $2,64 \frac{GJ}{t_{cem}}$ del cementificio *benchmark*). Nel cementificio con precalcinatore a ossicombustione, invece, pur recuperando calore da trasformare in energia elettrica, non è possibile autoalimentare completamente l'impianto ma è richiesta una piccolissima importazione di energia elettrica. L'energia termica richiesta, invece, è sempre più alta del cementificio *benchmark* ma più bassa rispetto al cementificio con CaL con un consumo di $3,52 \frac{GJ}{t_{cem}}$. Infine, dall'analisi economica delle diverse configurazioni CCS è emerso, oltre ad un aumento dei costi di investimento e dei costi operativi e gestionali,

anche un aumento dei costi di produzione. Il costo del cemento, infatti, risulta di $65 \frac{\text{€}}{t_{cem}}$ nel cementificio *benchmark* e di $77 \frac{\text{€}}{t_{cem}}$ e $85 \frac{\text{€}}{t_{cem}}$ rispettivamente dei cementifici a ossicombustione e dei cementifici con processo di *calcium looping* integrato. Dai risultati ottenuti, soprattutto con riguardo alla tecnologia di CaL, risulta evidente il grosso contributo che detta tecnologia apporta e che si sostanzia in una considerevole diminuzione di emissioni di CO₂ nell'ambiente accompagnata, ovviamente, da un aumento contenuto dei costi di investimento e dei costi di produzione.