



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi tecno-economica di processi basati sulla tecnologia calcium looping per la decarbonizzazione di cementifici e acciaierie

Daniele Ferrario, Andrea Lanzini, Marco Marchese,
Elisa Guelpa, Vittorio Verda, Francesco Minuto



Report RdS/PTR2020/080

ANALISI TECNO-ECONOMICA DI PROCESSI BASATI SULLA TECNOLOGIA CALCIUM LOOPING PER LA DECARBONIZZAZIONE DI CEMENTIFICI E ACCIAIERIE

Daniele Ferrario, Andrea Lanzini, Marco Marchese, Elisa Guelpa, Vittorio Verdac, Francesco Minuto
(POLITO)

Con la collaborazione di Marco Masoero (POLITO)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 3 - Sviluppo di tecniche e soluzioni impiantistiche per l'efficientamento di processi industriali ad alta e bassa temperatura

Linea di attività: LA 3.13 – Identificazione di configurazioni di processo ottimali per la cattura della CO₂ e lo stoccaggio di energia solare

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work package (LA3.8-3.17, LA3.29): Stefano Stendardo, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Applicazioni di processi a base di ossido di calcio per la cattura del carbonio e lo stoccaggio termochimico dell'energia”*

Responsabile scientifico ENEA: Stefano Stendardo

Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof. Andrea Lanzini; Prof Vittorio Verda

Indice

EXECUTIVE SUMMARY.....	5
1 CATTURA DELLA CO ₂ MEDIANTE SORBENTI SOLIDI: IL PROCESSO CALCIUM LOOPING (CAL)	8
1.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO CAL	9
1.2 INTEGRAZIONE CON SOLARE A CONCENTRAZIONE	11
2 METODOLOGIA DI ANALISI.....	12
2.1 DEFINIZIONE KPIs	14
3 DECARBONIZZAZIONE DEL SETTORE DEL CEMENTO.....	15
3.1 SISTEMA DI RIFERIMENTO	16
3.2 PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI CEMENTO DECARBONIZZATO	18
3.2.1 <i>Analisi energetica</i>	20
3.2.1.1 Dettaglio configurazione Tail End.....	21
3.2.1.2 Dettaglio configurazione Integrata.....	23
3.2.1.3 Bilanci di materia ed energia.....	26
3.2.2 <i>Analisi economica</i>	29
4 DECARBONIZZAZIONE SETTORE DELL'ACCIAIO	32
4.1 PROCESSO BF/BOF.....	33
4.1.1 <i>Sistema di riferimento BF-BOF</i>	34
4.1.2 <i>Processo decarbonizzato</i>	36
4.1.2.1 <i>Analisi energetica</i>	36
4.1.2.2 <i>Bilanci materia ed energia</i>	40
4.1.3 <i>Analisi economica</i>	44
4.2 PROCESSO DRI/EAF.....	46
4.2.1 <i>Sistema di riferimento del DRI</i>	47
4.2.2 <i>Processo per la produzione di pre-ridotto decarbonizzato</i>	48
4.2.2.1 <i>Analisi energetica</i>	48
4.2.2.2 <i>Bilanci di materia ed energia</i>	52
4.2.3 <i>Analisi economica</i>	55
4.3 INTEGRAZIONE DEL CAL CON SOLARE A CONCENTRAZIONE PER LA PRODUZIONE DI POTENZA	58
4.3.1 <i>Integrazione con ciclo Rankine per la produzione di potenza</i>	60
4.3.2 <i>Analisi energetica</i>	61
5 CONCLUSIONI E ATTIVITÀ FUTURE	64
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	65
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	68
ALLEGATO 1: MODELLI ASPEN PLUS DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DEL CEMENTO	70
ALLEGATO 2: MODELLI ASPEN PLUS DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DELL'ACCIAIO BF/BOF	73

ALLEGATO 3: MODELLI ASPEN PLUS DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DELL'ACCIAIO DRI/EAF77

ALLEGATO 4: MODELLO CHEMCAD DEL PROCESSO INTEGRATO CAL E CSP.....80

Executive summary

Tra le industrie pesanti, i settori dell'acciaio e del cemento sono tra i più energivori ed emissivi. Su scala globale, in particolare, l'industria dell'acciaio è la seconda industria in termini di consumi di energia e la prima per emissioni dirette di CO₂, contribuendo per circa 2,6 Gt_{CO2}/anno [1], mentre l'industria del cemento è la terza in termini di consumi di energia primaria e la seconda per emissioni dirette di CO₂, contribuendo per altri 2,2 Gt_{CO2}/anno [2].

All'interno del processo di produzione del cemento, la maggior parte delle emissioni di CO₂ provengono dalla fase di produzione di clinker, il componente principale del prodotto finale, che avviene all'interno di appositi forni (clinker kiln), in cui i due terzi delle emissioni sono dovute alla calcinazione del carbonato di calcio e le restanti alla combustione di combustibili, tradizionalmente carbone [2].

Rispetto alla produzione dell'acciaio, le tecnologie più diffuse sono:

- il ciclo integrale altoforno o *Blast Furnace* (BF) e convertitore ad ossigeno o *Basic Oxygen Furnace* (BOF) per la produzione a partire da minerali ferrosi;
- forno elettrico ad arco, o *Electric Arc Furnace* (EAF), per la produzione a partire da rottami e preridotto, o *Direct Reduced Iron* (DRI).

Su scala globale più del 70% dell'acciaio viene prodotto tramite il processo tradizionale basato su BF e BOF, mentre il restante proviene da EAF utilizzata principalmente per il riciclo di rottami [3].

Il principale processo alternativo all'altoforno è basato sul processo di riduzione diretta dei minerali di ferro, che consiste nella rimozione dell'ossigeno dai minerali direttamente nel loro stato solido. Il materiale ottenuto, *Direct Reduced Iron* (DRI), viene poi inviato in EAF per i processi finali di raffinazione.

Una delle soluzioni più promettenti per la decarbonizzazione di questi settori è l'applicazione di tecnologie di sequestro della CO₂, *Carbon Capture and Storage* (CCS), le quali hanno il vantaggio, ad esempio, di poter ridurre le emissioni di CO₂ provenienti sia dalla combustione che dal processo produttivo.

In questo report è stata valutata l'applicazione di una tecnologia CCS a sorbenti solidi basati su ossidi di calcio, *Calcium Looping* (CaL), ai processi più emissivi del settore del cemento e dell'acciaio.

Nel caso di impianti per produzione del cemento, il sistema di cattura Calcium Looping può essere integrato con il processo di produzione del clinker tramite due soluzioni impiantistiche principali: (i) la configurazione "Tail End" in cui il CaL è posto a valle del processo produttivo, e (ii) la configurazione "Integrata" in cui il CaL è integrato con il processo produttivo e condivide con esso alcuni componenti. Per maggiori dettagli si rimanda al cap. 3.2.

Riguardo ai processi di produzione dell'acciaio, invece, sono state individuate tre configurazioni a differente grado di decarbonizzazione per il processo tradizionale BF e BOF: (i) Configurazione 1, in cui si ipotizza di effettuare il sequestro della CO₂ solamente dai gas da altoforno; (ii) Configurazione 2, in cui il sequestro viene effettuato sia dai gas da altoforno che dai gas da BOF; (iii) Configurazione 3, dove vengono ridotte le emissioni anche del componente ausiliario che svolge la funzione riscaldamento dell'aria inviata all'altoforno, eliminando l'utilizzo di combustibile fossile (gas naturale). Sono state studiate, quindi, altre due configurazioni per il processo alternativo DRI e EAF: (iv) Configurazione 4, dove il CaL decarbonizza solamente i gas di scarico provenienti dal processo di riduzione diretta, e (v) Configurazione 5, in cui vengono decarbonizzati anche i fumi provenienti da EAF. Per maggiori dettagli si rimanda al cap. 4.1.2 e cap. 4.2.2.

I vari processi individuati sono stati modellati con il software Aspen Plus v10.0 per la risoluzione dei bilanci di materia ed energia. Le performance delle soluzioni proposte sono state valutate, quindi, tramite il calcolo di indicatori di performance (*Key Performance Indicators* KPIs), tra cui il consumo specifico di energia primaria, emissioni specifiche di CO₂, indice SPECCA (*Specific Primary Energy Consumption for CO₂ Avoided*), costi della CO₂ evitata e costi di decarbonizzazione (l'aumento del costo di un'unità di prodotto decarbonizzato). Ulteriori dettagli sono presenti in cap. 2.1

In Figura 1 - Figura 2 e Tabella 1 si riassumono alcuni dei principali risultati ottenuti dalle analisi effettuate.

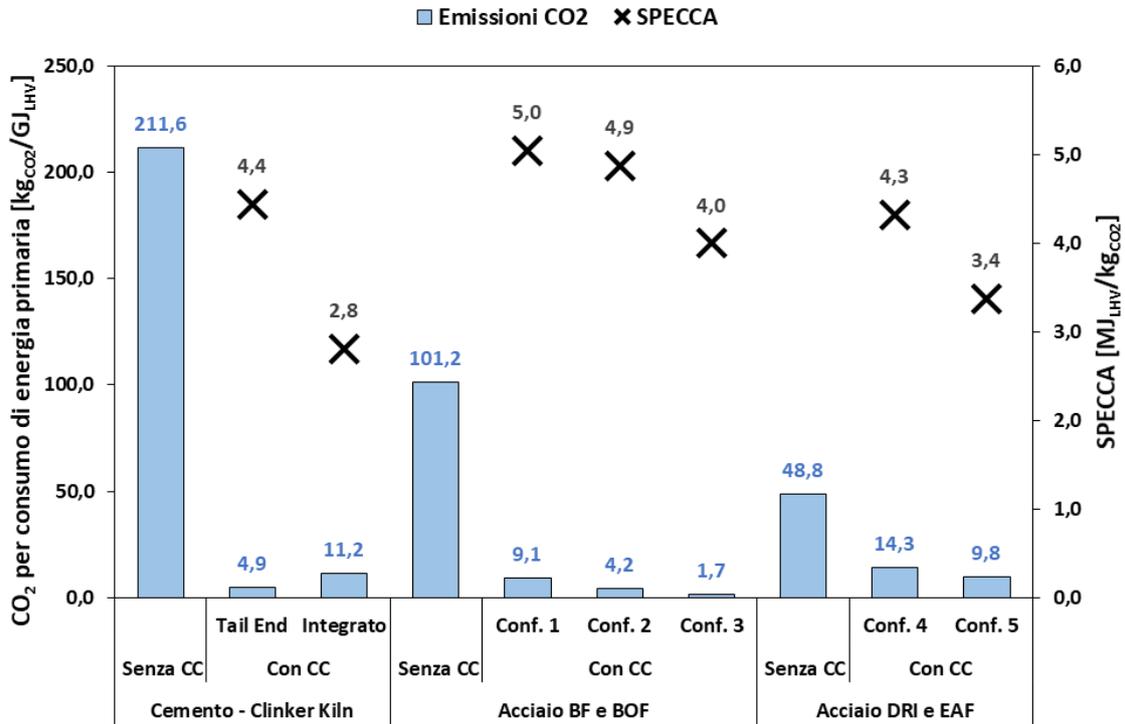


Figura 1 – Confronto emissioni CO₂ e indice SPECCA per i vari processi studiati integrati con il processo di cattura della CO₂ (CC)

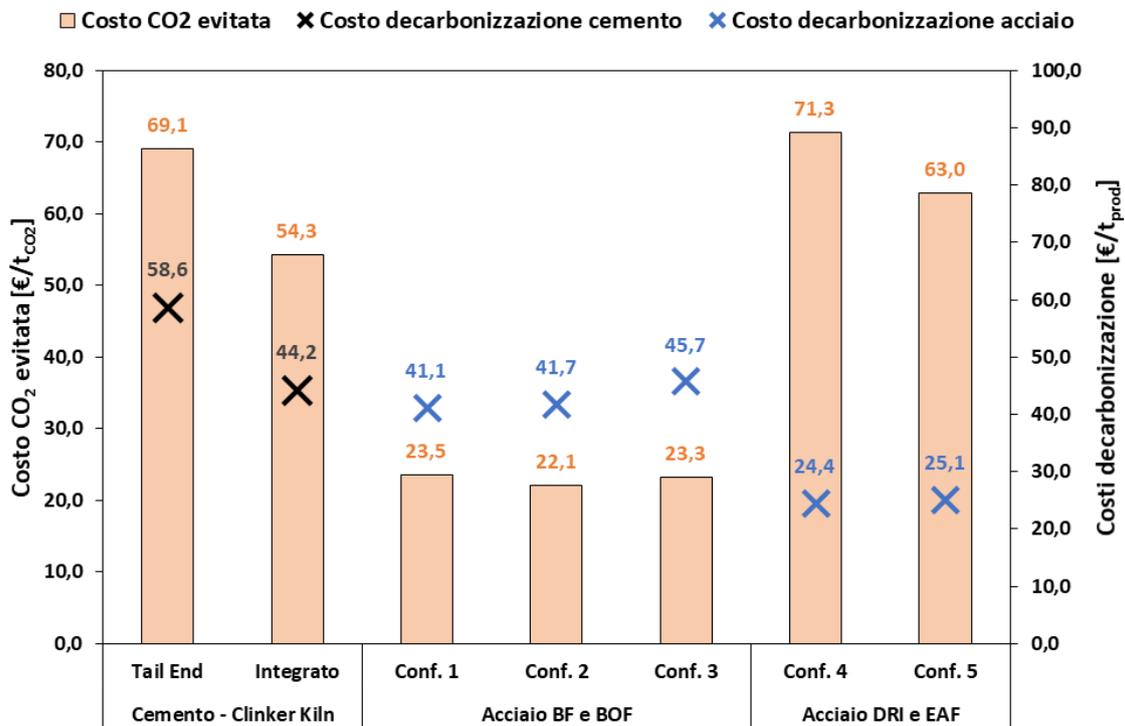


Figura 2 – Confronto costi di cattura e decarbonizzazione. I costi di decarbonizzazione sono indicati in €/t_{acciaio fuso} per il settore dell'acciaio e €/t_{clinker} per il settore del cemento

Tabella 1 – Riepilogo dei principali KPIs per i processi decarbonizzati.

⁽¹⁾I dati si riferiscono: per il settore del cemento a $t_{clinker}$, per settore dell'acciaio a $t_{acciaio\ fuso}$.

⁽²⁾BF Blast Furnace. ⁽³⁾BOF Basic Oxygen Furnace. ⁽⁴⁾DRI Direct Reduced Iron. ⁽⁵⁾EAF Electric Arc Furnace.

Processo	Emissioni CO ₂ [kg _{CO2} /t _{prod.} ⁽¹⁾]	Efficienza di riduzione delle emissioni di CO ₂ [%]	SPECCA [MJ _{LHV} /kg _{CO2}]	Costo della CO ₂ evitata [€/t _{CO2}]	Costo di decarbonizzazione [€/t _{prod.} ⁽¹⁾]
Settore cemento – cap. 3					
Rif. non decarbonizzato	886	-	-	-	-
Tail End	39	95,6%	4,4	69,1	58,6
Integrata	73	91,8%	2,8	54,3	44,2
Settore acciaio: BF⁽²⁾ e BOF⁽³⁾ – cap. 4.1					
Rif. non decarbonizzato	2009	-	-	-	-
Configurazione 1	262	87,0%	5,0	23,5	41,1
Configurazione 2	122	93,9%	4,9	22,1	41,7
Configurazione 3	46	97,7%	4,0	23,3	45,7
Settore acciaio: DRI⁽⁴⁾ e EAF⁽⁵⁾ – cap. 4.2					
Rif. non decarbonizzato	563	-	-	-	-
Configurazione 4	188	66,6%	4,3	71,3	24,4
Configurazione 5	127	77,4%	3,4	63,0	25,1

È stata infine effettuata un'analisi energetica del processo CaL utilizzato come sistema termochimico di stoccaggio di energia termica prodotta da un impianto solare a concentrazione, cap. 4.3. Questo sistema di stoccaggio presenta i seguenti vantaggi [4]:

- Nessune perdite di calore, che lo rendono utilizzabile come sistema di stoccaggio stagionale;
- Temperatura di stoccaggio uguale alla temperatura ambiente;
- Alte temperature raggiungibili durante la fase di scarica ($T_{carb} = 830\text{ °C}$);
- Alte densità di stoccaggio di energia (intorno $3,2\text{ GJ/m}^3$).

L'energia termica stoccata, in questo modo, può essere quindi utilizzata per la produzione di vapore e quindi di energia elettrica tramite un ciclo Rankine tradizionale. L'energia elettrica prodotta può essere a sua volta utilizzata all'interno del processo produttivo dell'acciaio per effettuare una decarbonizzazione più spinta. Il bilancio di energia e materia del sistema complessivo CaL e ciclo Rankine è stato ricavato modellando il processo con il software commerciale CHEMCAD. Dalle analisi effettuate risulta che le performance del sistema aumentano all'aumentare del grado di conversione al carbonatore del sorbente da CaO in CaCO₃, in particolare, per valori di conversione del 0,7 è stato ottenuto un valore di efficienza di stoccaggio di energia termica pari al **91,3%** ed un'efficienza elettrica netta del **39,3%**.

1 Cattura della CO₂ mediante sorbenti solidi: il processo Calcium Looping (CaL)

Il processo *Calcium Looping* (CaL) presentato per la prima volta da Shimizu et al. [5], è considerato dalla comunità scientifica una delle più promettenti tecnologie emergenti di Carbon Capture (CC). Tale processo presenta alcune caratteristiche che lo rendono particolarmente adatto ad una applicazione su larga scala [6]. Innanzitutto, il processo CaL utilizza come sorbente l'ossido di calcio (CaO), minerale a basso costo ampiamente utilizzato in diverse industrie quali cementifici e acciaierie (il costo del calcare naturale è di circa 3 €/t [7]). Inoltre, l'applicazione del CaL in tali industrie permetterebbe il riutilizzo del CaO che ha esaurito la propria capacità sorbente all'interno del processo produttivo [8]. Un altro vantaggio di questa tecnologia è la possibilità di effettuare un recupero del calore liberato dalla reazione esotermica tra CaO e CO₂ che può essere utilizzato per la produzione di energia elettrica, mitigando in questo modo la spesa energetica necessaria per la cattura della CO₂ [9].

Attualmente il processo CaL è stato testato con successo diverse volte su scale pilota, in particolare per applicazioni di cattura della CO₂ da fumi provenienti da centrali termo-elettriche a carbone e cementifici [10].

In Figura 3 si riporta uno schema semplificato del processo di cattura da fumi industriali tramite CaL. In particolare, il processo complessivo è composto dai seguenti sottosistemi:

- **CaL:** processo di cattura della CO₂ dai fumi da decarbonizzare;
- **Unità di Separazione dell'Aria (ASU):** necessaria per fornire ossigeno al CaL, dove è utilizzato come comburente durante la rigenerazione del solvente;
- **Unità di Compressione e Purificazione della CO₂ (PCU):** utilizzata per portare la CO₂ catturata al livello di pressione e purezza minimi richiesti dal sistema di stoccaggio;
- **Isola di potenza:** per la produzione di energia elettrica dai cascami termici del CaL.

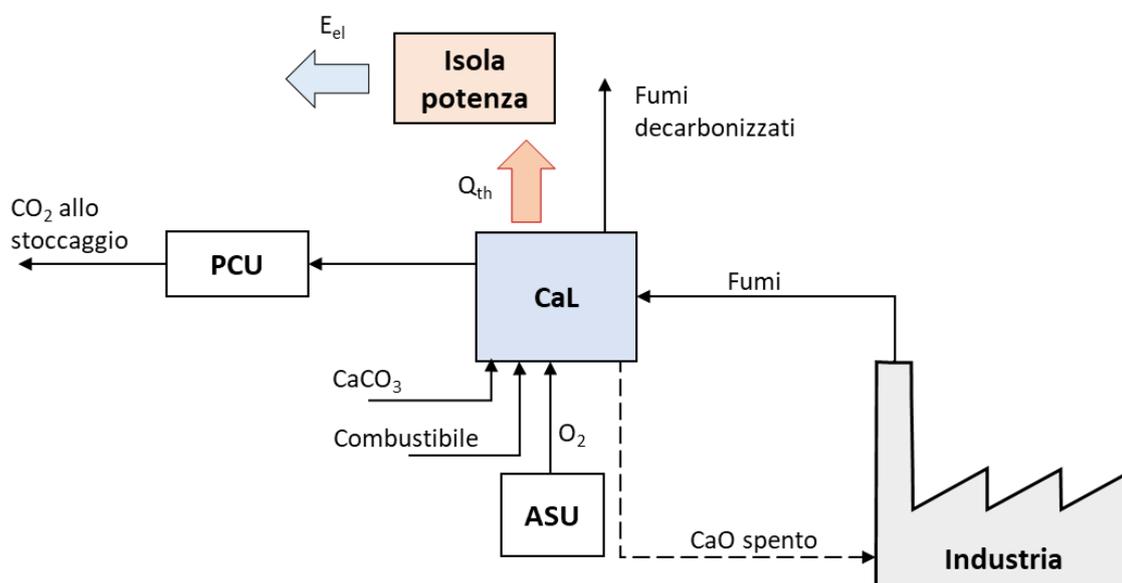
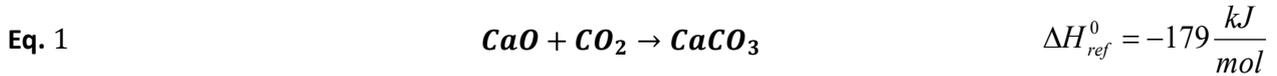


Figura 3 – Schema processo di cattura della CO₂ da fumi provenienti da industria tramite CaL

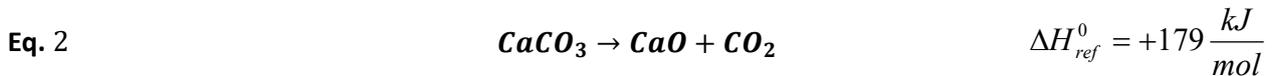
1.1 Descrizione del processo CaL

Nel processo CaL, l'ossido di calcio, che svolge la funzione di sorbente, viene riciclato all'interno di due reattori a letto fluido, Figura 4, ovvero:

- **carbonatatore**, in cui avviene la cattura della CO₂ da una miscela di gas attraverso la reazione esotermica di carbonatazione del sorbente (Eq.1), a temperatura di circa 600-650°C;



- **calcinatore o rigeneratore**, in cui avviene la reazione endotermica di calcinazione (Eq.2) del carbonato di calcio (CaCO₃) a temperature di circa 900-950 °C;



Poiché la reazione di calcinazione è endotermica, il processo CaL richiede la fornitura di energia termica al calcinatore. Tale energia viene solitamente fornita tramite la combustione di combustibili tradizionali in ossigeno direttamente nel calcinatore [11]. Tuttavia sono possibili anche soluzioni alternative, quali ad esempio, l'uso di energia termica prodotta da un impianto solare a concentrazione [12] [13]. In tale configurazione il processo CaL può funzionare come processo termochimico di stoccaggio di energia [4].

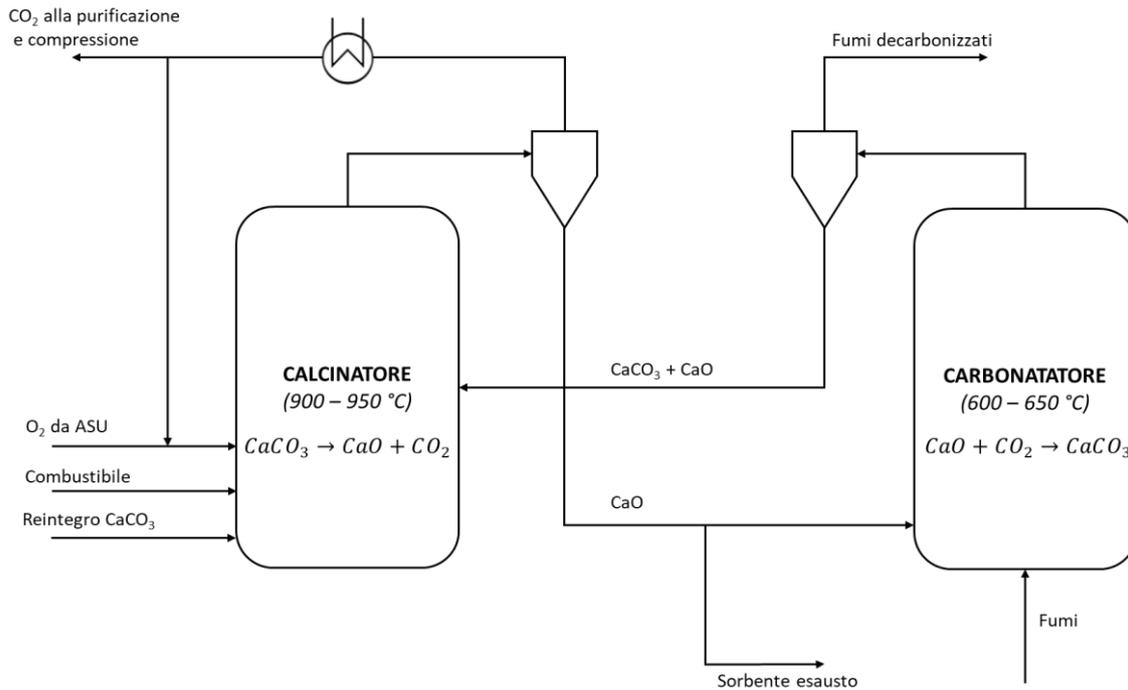


Figura 4 – Schema del CaL per cattura della CO₂ da fumi ricchi in CO₂ [1]

L'efficienza di rimozione della CO₂ dai fumi può essere definita dal bilancio di massa al carbonatatore in funzione della portata molare della CO₂ entrante (F_{CO₂}) e CaO riciclata dal calcinatore (F_R):

Eq. 3
$$E_{carb} = \frac{F_R X_{ave}}{F_{CO_2}}$$

Dove X_{ave} rappresenta la conversione media del CaO in CaCO₃ che avviene durante la cattura della CO₂ dai fumi in ingresso. Nel processo CaL, solitamente tale parametro diminuisce con il numero di cicli di carbonatazione e calcinazione subiti dal sorbente, per questo motivo è necessario sostituire periodicamente il sorbente esausto con sorbente fresco. In letteratura sono riportati diversi modelli per caratterizzare la stima

del parametro di X_{ave} [14]. In particolare, in questo studio è stata utilizzata la formulazione, valida per reattori a letto fluido, proposta da Abanades et al. [11], in cui X_{ave} è funzione della portata molare di reintegro di sorbente fresco (F_0) e CaO riciclata dal calcinatore al carbonatatore (F_R):

Eq. 4
$$X_{ave} = \frac{f_m(1 - f_w)F_0}{F_0 + F_R(1 - f_m)} + f_w$$

Dove f_m e f_w sono due parametri uguali rispettivamente a 0,77 e 0,17 per calcare naturale (limestone). La presenza SOx nei fumi da decarbonizzare o formazione degli stessi durante la combustione al calcinatore, influisce, inoltre, negativamente sul valore di X_{ave} in quanto può reagire con l'ossido di calcio per formare CaSO₄. Per tenere in conto di questa reazione, l'equazione 4 viene modificata come segue:

Eq. 5
$$X_{ave} = \frac{f_m(1 - f_w)F_0}{F_0 + F_R(1 - f_m)} + f_w - \frac{F_{SOx}}{F_0}$$

In Figura 5 si mostra come varia l'efficienza di cattura al carbonatatore al variare di F_0 e F_R considerando: pressione di funzionamento del carbonatatore di 1 bar, fumi in ingresso privi di SOx e con una concentrazione di CO₂ del 15 vol.%. Il parametro E_{eq} indicato in figura rappresenta l'efficienza di cattura ottenuta in condizioni di equilibrio, che può essere ricavata dal valore di p_{eq} (pressione parziale della CO₂ in condizioni di equilibrio), calcolabile tramite l'equazione 6 [15].

Eq. 6
$$\log_{10}(p_{eq}) = 7,079 + \frac{8308}{T}$$

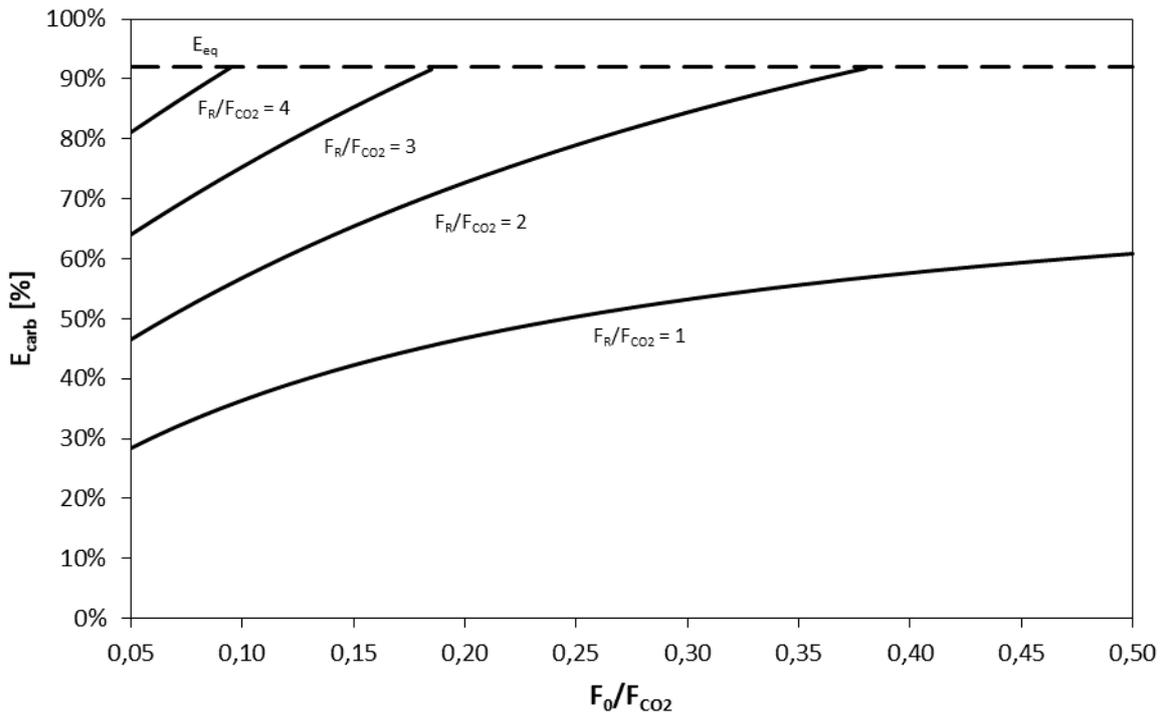


Figura 5 – Variazione dell'efficienza di cattura della CO₂ al carbonatatore al variare di F_R e F_0

Come già accennato al paragrafo precedente, parte dell'energia chimica spesa al calcinatore può essere recuperata sotto forma di energia termica, che può essere utilizzata per la produzione di energia elettrica. In particolare, il recupero di calore può essere effettuato dal carbonatatore, dai fumi decarbonizzati, dal flusso gassoso ricco in CO₂ uscente dal calcinatore e del sorbente spento estratto dal CaL. Le soluzioni tipicamente indicate in letteratura per la successiva trasformazione in energia elettrica sono cicli Rankine a vapore tradizionali o supercritici [16][17] e cicli Brayton a CO₂ [18][19]. Nelle analisi energetiche riportate al cap. 3 e cap. 0 si è utilizzato l'utilizzo di un ciclo Rankine a vapore tradizionale.

1.2 Integrazione con solare a concentrazione

L'energia termica necessaria per la rigenerazione del sorbente può essere fornita da fonte solare tramite impianto solare a concentrazione. In questa configurazione, inserendo un sistema di stoccaggio dell'ossido di calcio e della CO₂ compressa, come mostrato in Figura 6, il CaL può funzionare come processo termochimico di stoccaggio di energia [4][18][20].

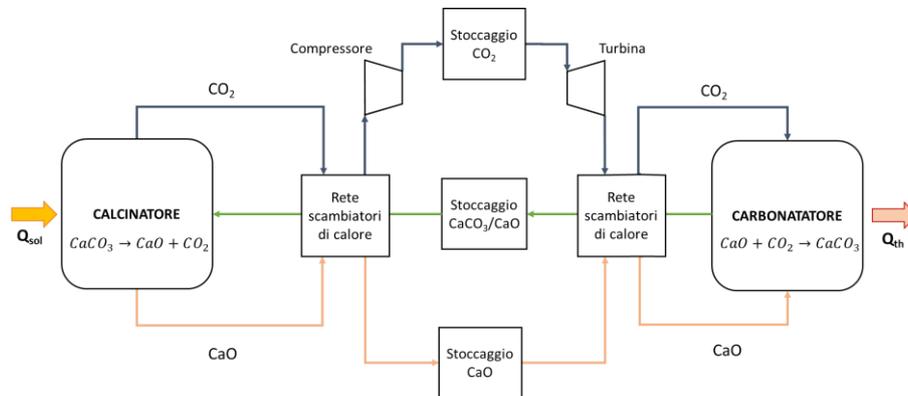


Figura 6 – CaL in configurazione di sistema termochimico di stoccaggio di energia

È possibile, quindi, trovare configurazioni innovative ibride in cui il processo CaL viene utilizzato per la cattura della CO₂ da fumi industriali e viene utilizzata energia termica proveniente da solare a concentrazione nella rigenerazione del sorbente.

In Figura 7 vengono riportati gli schemi semplificati di alcune possibili configurazioni di sistemi ibridi che si differenziano in base alla fonte di energia termica utilizzata al calcinatore:

- **Configurazione a:** CaL con combustione di combustibili fossili (es. carbone, CH₄);
- **Configurazione b:** CaL con utilizzo di energia solare durante il giorno e utilizzo di combustibili fossili durante la notte;
- **Configurazione c:** CaL con utilizzo solamente di energia solare.

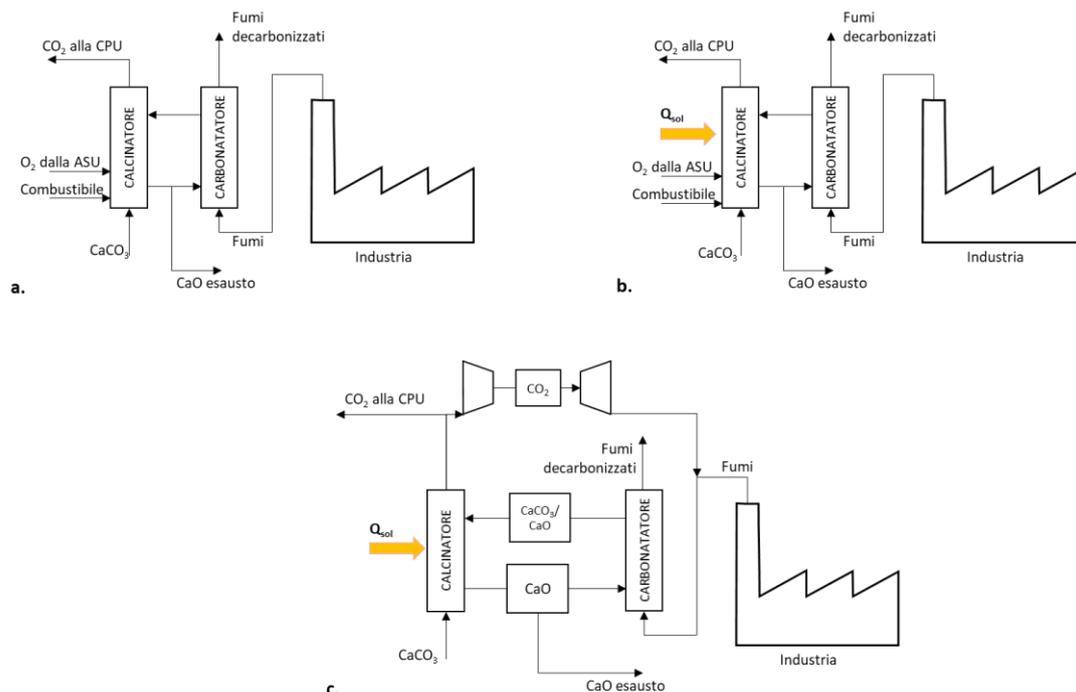


Figura 7 – Configurazioni di possibili sistemi CaL ibridizzati con energia solare

2 Metodologia di analisi

Nel seguente capitolo si riassume la metodologia utilizzata in questo report per il calcolo e il confronto delle prestazioni dei vari processi industriali analizzati.

Per entrambi i settori industriali studiati (cemento cap. 3 e acciaio cap. 0) è stata effettuata una ricerca in letteratura sullo stato dell'arte dei processi di produzione. Sono stati identificati, quindi, i principali processi di riferimento non decarbonizzati e alcune possibili configurazioni di integrazione del CaL con i processi di riferimento che permettano un livello di decarbonizzazione di almeno il 90% dei gas da decarbonizzare.

I vari processi (non decarbonizzati e decarbonizzati) sono stati modellati con l'ausilio del software Aspen Plus v10.0 per la formulazione e la chiusura dei bilanci di materia ed energia caratteristici di ogni configurazione.

Nelle varie configurazioni, sono stati modellati con maggiore dettaglio: il processo di produzione sia del cemento che dell'acciaio, il processo CaL ed il ciclo Rankine. Il processo di trattamento finale della CO₂ (PCU) è stato modellato tramite due compressori multistadio inter-refrigerati. L'unità di separazione dell'ossigeno dall'aria (ASU), invece, non è stata inclusa nei modelli, ma è stato considerato un consumo specifico di energia elettrica per la produzione dell'ossigeno pari a 226 kWh_{el}/tO₂ [21].

L'integrazione tra il CaL e il ciclo Rankine di potenza è stata effettuata per ogni configurazione ipotizzando, tramite metodo della pinch analysis, un'opportuna rete di scambiatori di calore.

La stima dei costi capitali (CAPEX) è stata effettuata calcolando per ogni componente il costo di fornitura (EC) a cui sono stati aggiunti i costi di installazione (IC). Il costo totale dell'impianto (TPC), infine, è stato ricavato secondo il seguente procedimento:

$$\text{Eq. 7} \quad TDC = (EC + IC) * (1 + CF_{process})$$

$$\text{Eq. 8} \quad TPC = TDC * (1 + INCF + OCF + CF_{project})$$

Dove:

- **TPC:** Total plant cost
- **TDC:** Total direct cost
- **INCF:** Indirect cost factor
- **OCF:** Owner cost factor
- **EC:** Equipment cost
- **IC:** Installation cost
- **CF_{process}:** Process contingency factor
- **CF_{project}:** Project contingency factor

In Tabella 2 si riportano le funzioni di costo utilizzate nelle analisi economiche riportate nei capitoli successivi. La stima dei costi (EC) dei reattori a letto fluido, in particolare, è stata effettuata considerando il valor medio tra il risultato ottenuto applicando la funzioni di costo proposte da De Lena et al. [7] e Michalski et al. [19].

Tabella 2 – Riepilogo delle funzioni di costo

Componente	Parametro di dimensionamento	Funzione costo (EC) [M€]	Rif.
Carbonatore letto fluido	Flusso di calore [MW _{th}]	$EC = 0,217 * (\dot{Q}_{th})^{0,65} + 3,83$	[7]
Carbonatore letto fluido	Flusso di calore [kW _{th}]	$EC = 16591 * (\dot{Q}_{th})^{0,67} * 10^{-6}$	[19]
Carbonatore letto trascinato	Portata volume in ingresso [m ³ /s]	$EC = 85,9 * 10^{-3} * (\dot{V}_{in})^{0,5}$	[7]
Calcinatore letto fluido	Consumo comb. [MW _{th}]	$EC = 0,193 * (\dot{Q}_{LHV})^{0,65}$	[7]
Calcinatore letto fluido	Consumo comb. [kW _{th}]	$EC = 13140 * (\dot{Q}_{LHV})^{0,67} * 10^{-6}$	[19]
Calcinatore letto trascinato	Portata volume [m ³ /s]	$EC = 52,5 * 10^{-3} * (\dot{V}_{out})^{0,5}$	[7]
Preriscaldatori a ciclone (cemento – CaL integrato)	Diametro [mm]	$EC = 3,98 * 10^{-9} * d_{cyc}^2 + 2,73 * 10^{-6} * d_{cyc} + 1,6 * 10^{-2}$	[7]
Kiln riser (cemento – CaL integrato)	Portata volume in uscita [m ³ /s]	$EC = 8,59 * 10^{-3} * (\dot{V}_{out})^{0,5}$	[7]
Refractory ducts (cemento – CaL integrato)	Portata volume in uscita [m ³ /s]	$EC = 2,59 * 10^{-2} * (\dot{V}_{out})^{0,5}$	[7]
Insulated ducts (cemento – CaL integrato)	Portata volume in uscita [m ³ /s]	$EC = 2,44 * 10^{-2} * (\dot{V}_{out})^{0,5}$	[7]
ASU	Portata massa O ₂ [t/d]	$EC = 22 * \left(\frac{\dot{m}_{O_2}}{432}\right)^{0,6}$	[7]
Preparazione sorbente	Portata massa [t/h]	$EC = 1,3 * \left(\frac{\dot{m}_{Limestone}}{30}\right)^{0,67}$	[7]
PCU	Portata massa CO ₂ [t/h]	$EC = 36,1 * \left(\frac{\dot{m}_{CO_2}}{120}\right)^{0,133}$	Derivato da [7]
Turbina vapore	Potenza meccanica [kW], rend. Isoentropico, temp. Ingresso [K]	$EC = 4125 * (\dot{W}_t)^{0,7} \left[1 + \left(\frac{0,05}{1 - \eta_{is,t}}\right)^3\right] * \left[1 + \exp\left(\frac{T_{in} - 866}{10,42}\right)\right] * 10^{-6}$	[22]
Generatore elettricità	Potenza elettrica [kW]	$EC = 106 * (\dot{W}_e)^{0,95} * 10^{-6}$	[22]
Pompa	Potenza meccanica [kW], rend. isoentropico	$EC = 750 * (\dot{W}_p)^{0,71} \left(1 + \frac{0,2}{1 - \eta_{is,p}}\right) * 10^{-6}$	[22]
Scambiatore di calore Fluido/fluido	Area di scambio [m ²], pressione [bar]	$EC = 3197 * A^{0,67} * p^{0,28} * 10^{-6}$	[22]
Scambiatore di calore Fluido/fluido	Area * U [W/K], pressione [bar]	$EC = 18,48 * (UA)^{0,67} * p^{0,28} * 10^{-6}$	[22]

La stima dei costi operativi (OPEX) è stata effettuata a partire dai consumi di energia e materia prima, e considerando opportuni costi di manutenzione gestione, Tabella 3, tenendo conto delle componenti per OPEX variabili ed OPEX fissi del sistema.

Tabella 3 – Assunzioni per il calcolo degli OPEX

OPEX variabili			
Fattore di utilizzo	91,3%	%	[7]
Costo Raw meal/ Limestone	3,012	€/t	[7]
Costo carbone	3	€/GJ_LHV	[7]
Costo energia elettrica (2019)	78,5	€/MWh	[23]
Costo gas naturale (2019)	22,65	€/MWh	[24]
OPEX fissi			
Insurance e tasse	2,0%	%TPC/anno	[7]
Costi di manutenzione	2,5%	%TPC/anno	[7]
N° dipendenti impianto CaL (cattura da altoforno)	200	N° persone	-
N° dipendenti impianto CaL (altre applicazioni)	20	N° persone	[7]
Dipendenti	60.000	€/anno pers.	[7]
Manodopera per manutenzione	40,0%	% manu. cost	[7]
Amministrazione e supporto	30,0%	% O&M labor cost	[7]

I costi totali sono stati, quindi, ottenuti considerando un tasso di interesse del 8% e un valore della vita utile dell'impianto di 25 anni [7].

2.1 Definizione KPIs

Al fine di valutare le performance energetiche e ambientali dei vari processi studiati sono stati considerati i seguenti indici di prestazione (KPIs):

- q_{eq} - consumo specifico di energia primaria [MJ_{LHV}/t_{prod}], rappresenta il consumo di energia primaria per unità di prodotto (i.e. clinker, acciaio), come riportato nella seguente formula:

$$Eq. 9 \quad q_{eq} = q_{comb} + \frac{en_{el}}{\eta_{rif,el}}$$

Dove q_{comb} e en_{el} rappresentano rispettivamente il consumo specifico di combustibile [MJ_{LHV}/t_{prod}] e consumo specifico di energia elettrica [MJ_{el}/t_{prod}]. Il fattore $\eta_{ref,el}$ rappresenta, invece, l'efficienza conversione di energia primaria in energia elettrica tipica del parco elettrico nazionale italiano, **0,52 MJ_{el}/MJ_{LHV}** [25].

- $e_{CO_2,eq}$ - emissioni specifiche di CO₂ equivalenti [kg_{CO_2}/t_{prod}], rappresenta le emissioni totali di CO₂ per unità di prodotto, calcolabile come segue:

$$Eq. 10 \quad e_{CO_2,eq} = e_{CO_2} + en_{el} * e_{rif,el}$$

Dove e_{CO_2} rappresenta il valore di emissioni dirette specifiche di CO₂ per unità di prodotto [kg_{CO_2}/t_{prod}], mentre il termine $e_{ref,el}$ rappresenta il fattore di emissione tipico del parco elettrico nazionale italiano **263,4 kg_{CO_2}/kWh_{el}** [25].

- **AC** - riduzione percentuale delle emissioni equivalenti di CO₂, come riportato nella seguente formula:

$$Eq. 11 \quad AC = \frac{e_{CO_2,eq} - e_{CO_2,eq,rif}}{e_{CO_2,eq,rif}}$$

Dove $e_{CO_2,eq,rif}$ coincide con il valore di emissioni specifiche di CO₂ per il processo non decarbonizzato

- $E_{CO_2,tot}$ - efficienza totale di cattura della CO₂, calcolabile come:

Eq. 12
$$E_{CO_2,tot} = \frac{catt_{CO_2}}{e_{CO_2} + catt_{CO_2}}$$

Dove $catt_{CO_2}$ rappresenta la quantità di CO₂ catturata per unità di prodotto [kg_{CO2}/t_{prod}].

- **SPECCA** - consumo di energia primaria per unità di CO₂ evitata [MJ_{LHV}/kg_{CO2}]:

Eq. 13
$$SPECCA = \frac{q_{eq} - q_{eq,rif}}{e_{CO_2,eq,rif} - e_{CO_2,eq}}$$

Dove $q_{eq,rif}$ rappresenta il consumo di energia primaria del processo non decarbonizzato.

Occorre osservare come, nel caso di decarbonizzazione tramite CaL, l'efficienza di rimozione della CO₂ dai fumi (E_{carb} , cap 1.1) e l'efficienza totale di cattura della CO₂ ($E_{CO_2,tot}$) non coincidono. L'indice $E_{CO_2,tot}$, infatti, tiene anche in conto dalla quantità di CO₂ prodotta all'oxi-combustione del combustibile al calcinatore, che viene interamente catturata.

Per la valutazione dei costi sono stati valutati, invece, i seguenti KPIs economici:

- **C_{dec}** - costo di decarbonizzazione per unità di prodotto, l'aumento del costo di un'unità di prodotto decarbonizzato [€/t_{prod}], definito come (eq.14) il rapporto tra l'incremento dei costi tra la configurazione decarbonizzata rispetto al processo di riferimento [€/anno] con la produzione annua [t_{prodotto}/anno].

Eq. 14
$$C_{dec} = \frac{Costo_{dec} - Costo_{rif}}{produzione}$$

- **CCA** - costo della CO₂ evitata, rappresenta il costo necessario per ridurre le emissioni di CO₂ di un'unità [€/t_{CO2}]:

Eq. 15
$$CCA = \frac{c_{dec}}{e_{CO_2,eq,rif} - e_{CO_2,eq}}$$

- **C_{CO2,capt}** - costo della CO₂ catturata, rappresenta il costo necessario per effettuare il catturare di un'unità di CO₂ [€/t_{CO2}]:

Eq. 16
$$c_{CO_2,capt} = \frac{c_{dec}}{catt_{CO_2}}$$

3 Decarbonizzazione del settore del cemento

La produzione del cemento si compone di diverse fasi, una prima fase di preparazione dei materiali di base (materiali calcarei e argillosi addizionati con altri additivi), seguita da una fase di sinterizzazione e calcinazione in forni ad alta temperatura per la produzione di clinker, il costituente principale del cemento. Il clinker viene infine miscelato con ulteriori elementi in base al tipo di cemento da produrre. Il processo nel suo complesso è altamente energivoro ed emissivo ed è responsabile di circa il 7% delle emissioni globali antropiche di CO₂ [26]. La fase più energivora del processo, in particolare, è la fase di preparazione del clinker che avviene all'interno del forno clinker. A differenza da altri tipi di processi industriali, le emissioni di anidride carbonica dal forno sono dovute solamente per circa il 40% alla combustione di combustibili fossili, mentre per più del 60% provengono dalla calcinazione del carbonato di calcio, componente principale dei materiali grezzi in ingresso al forno, in ossido di calcio. Per tale ragione una diminuzione significativa delle emissioni può essere ottenuta solamente tramite l'applicazione di tecnologie di cattura della CO₂[27].

Le tecnologie di CC che possono essere utilizzate sono diverse, tra cui ad esempio oxi-combustione, cattura post-combustione tramite scrub chimico con ammine (MEA) e anche cattura post-combustione tramite sorbenti solidi a base di ossido di calcio (CaL) [26] [28]. Il processo CaL, in questo caso, risulta essere

particolarmente promettente, in quanto permette di sostituire in parte o interamente il materiale in ingresso al forno con il sorbente esausto proveniente dal sistema di CC [7], [21], [29].

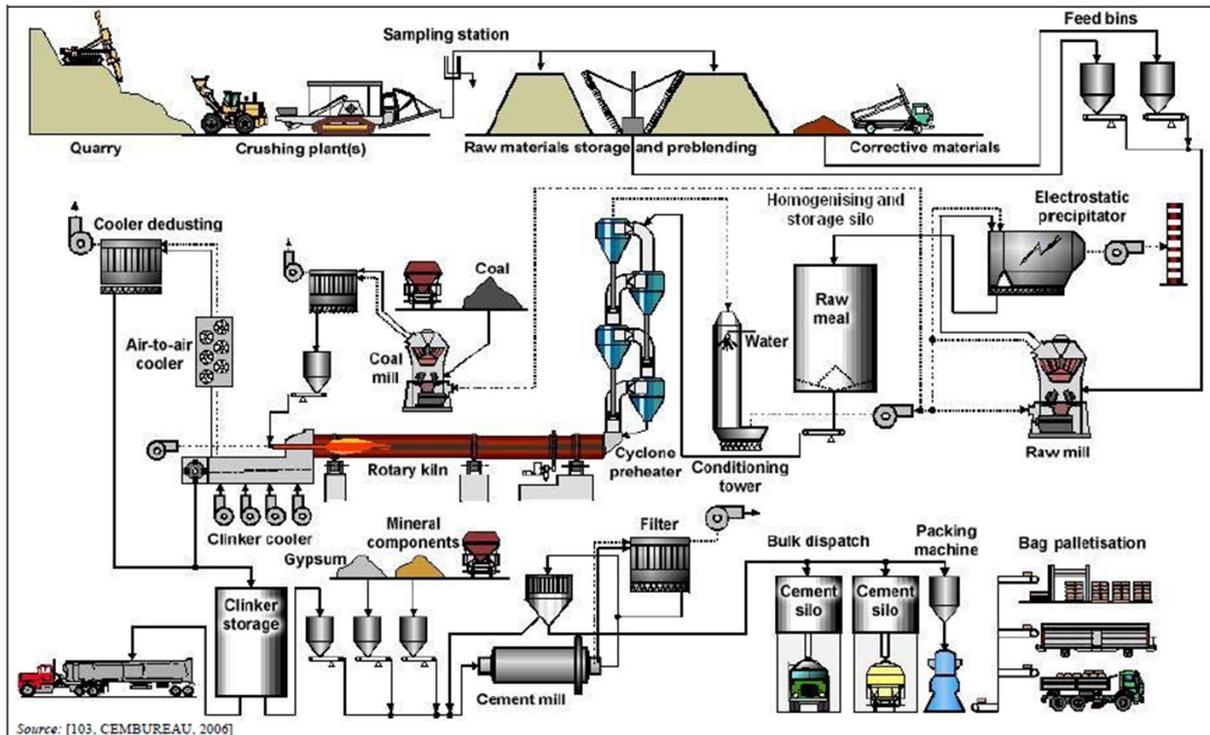


Figura 8 – Processo di produzione del cemento [30]

3.1 Sistema di riferimento

Il sistema di riferimento descritto all'interno del documento di Best Available Techniques redatto dal "European IPPC Bureau", si basa su un processo a secco composto da preriscaldatore a cicloni a 5 stadi, precalcinatore, forno rotante e refrigeratore a griglia [30]. Le capacità produttive tipiche di questi impianti sono di circa 3 000 t di clinker al giorno, per una produzione annua di circa 1 000 000 t di clinker e 1 400 000 t di cemento [30].

In Figura 9 si riporta uno schema semplificato del processo di produzione di clinker. La materia prima in ingresso, che consiste principalmente di CaCO_3 , SiO_2 e in minor quantità di Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgCO_3 e acqua, viene inizialmente macinato per formare il "raw meal", e successivamente essiccato dai fumi provenienti dal preriscaldatore. I fumi, dopo aver superato un filtro, vengono inviati al camino, mentre il "raw meal" viene inviato al preriscaldatore. Nel preriscaldatore il materiale solido viene riscaldato dai gas caldi provenienti dal calcinatore e dal forno rotante in più cicloni disposti in serie. Il "raw meal" riscaldato entra quindi nel calcinatore, mantenuto alla temperatura di circa 860 °C, dove avviene la conversione della maggior parte del carbonato di calcio in ossido di calcio (>95%). Il calore necessario per riscaldare il materiale e far avvenire la reazione endotermica di calcinazione è fornito dalla combustione di combustibile fossile (carbone). Il materiale calcinato entra quindi nel forno rotante dove, grazie alla combustione di altro combustibile, avviene la calcinazione del carbonato di calcio rimanente e le reazioni di formazione dei componenti principali del clinker, Ca_2SiO_4 (C_2S), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A), $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (C_4AF) e Ca_3SiO_5 (C_3S) [31]. Nel forno rotante il materiale solido raggiunge temperature di circa 1450°C, portando alla sinterizzazione e liquefazione del materiale, mentre la fase gassosa può raggiungere temperature di circa 2000°C. Mediamente il consumo di combustibile si divide per il 60 % al calcinatore e per la restante parte al forno rotante.

Il clinker così ottenuto viene infine raffreddato con aria ambiente in un refrigeratore a griglia. Parte dell'aria calda uscente dal refrigeratore viene quindi usata come comburente nel forno rotante (aria secondaria) e nel calcinatore (aria terziaria) [28].

In Tabella 4, Tabella 5 e Tabella 6 si riassumono le principali caratteristiche e assunzioni del sistema di riferimento della produzione di clinker utilizzate durante la modellazione del processo sul software Aspen Plus.

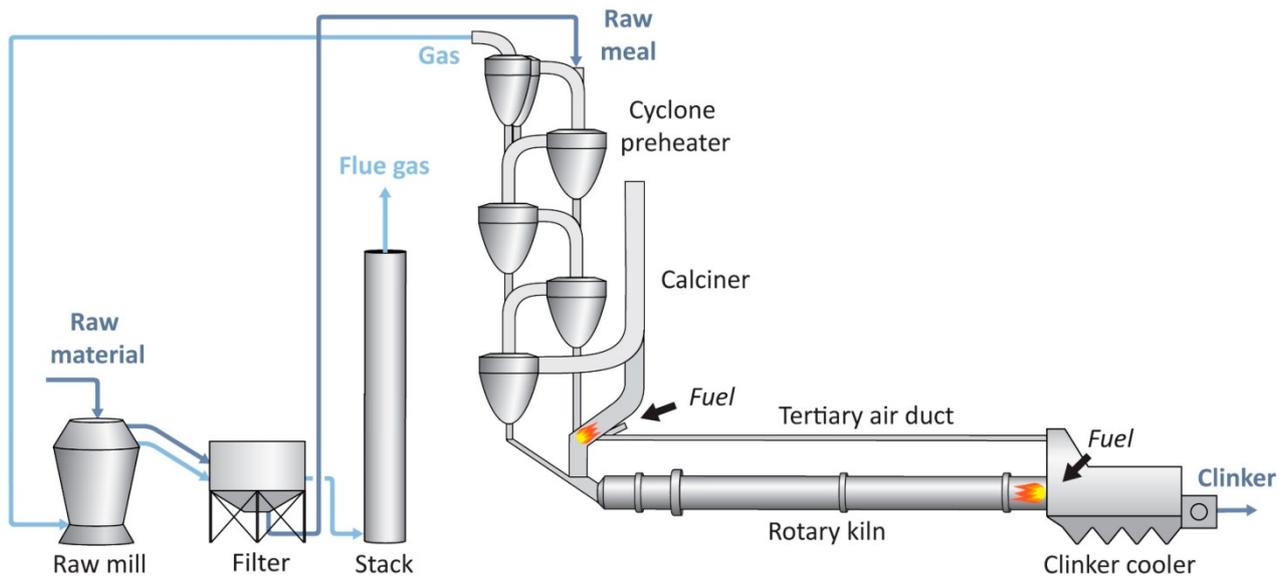


Figura 9 – Sistema di riferimento di produzione del clinker [28]

Tabella 4 – Assunzioni del sistema di riferimento [21]

Parametro	Valore	U.M.
Produzione clinker	2825	t/d
Fattore clinker/cemento	0,737	-
Consumo elettricità ausiliari	97	kWh _{el} /t _{cem}
Efficienza cicloni (1°/2°-4° stadio)	96/86	%
Efficienza ciclone calcinatore	75,6	%
Aria primaria al calcinatore	0,24	Nm ³ /kg _{coal}
Aria primaria al forno rotante	1,74	Nm ³ /kg _{coal}
Aria secondaria al forno rotante (II Air)	272,3	Nm ³ /t _{clk}
Aria terziaria al calcinatore (III Air)	622,4	Nm ³ /t _{clk}
Aria di raffreddamento	977,7	Nm ³ /t _{clk}
Consumo carbone al forno rotante	1210	kJ _{LHV} /kg _{clk}
Temperatura calcinatore	861,8	°C
Temperatura gas dal forno rotante	1078,5	°C
Temperatura aria secondaria	1137	°C
Temperatura aria terziaria	1049,8	°C
Temperatura di uscita del clinker dal refrigeratore	114,9	°C
Temperatura del solido in ingresso in seguito alla macinazione	60	°C
Temperatura ambiente	15	°C
Estensione della calcinazione al calcinatore	94,2	%
Perdite di calore dal forno rotante	180,2	kJ/kg _{clk}

Perdite di calore al calcinatore	95,64	kJ/kg _{clik}
Infiltrazioni di aria al forno rotante	12,01	Nm ³ /t _{clik}
Infiltrazioni di aria al preriscaldatore (1°/2°-4° stadio)	18,8/9,4	Nm ³ /t _{clik}

Tabella 5 – Composizione carbone e ceneri [21]

Composizione carbone	Valore	U.M.
C	69,00	wt. %
H	4,00	wt. %
S	0,50	wt. %
N	0,48	wt. %
O	9,00	wt. %
Ash	16,50	wt. %
Moisture	0,50	wt. %
LHV	27,0	MJ/kg
Composizione ceneri	Valore	U.M.
SiO ₂	43,70	wt. %
Al ₂ O ₃	32,42	wt. %
CaO	18,18	wt. %
Fe ₂ O ₃	4,00	wt. %
MgO	1,70	wt. %

Tabella 6 – Composizione tipica “raw meal” secco [21]

Componente	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgCO ₃	H ₂ O
% wt.	79,08	13,77	3,33	2,01	1,53	0,28

3.2 Processo per la produzione di cemento decarbonizzato

Il CaL può essere integrato con il processo di produzione tramite due configurazioni principali. Nella prima soluzione, detta “tail end”, il CaL è posto a valle al processo tradizionale di produzione del cemento, Figura 10. Il carbonatore, quindi, cattura la CO₂ dai fumi provenienti dal forno clinker prima di essere immessi in atmosfera, e non richiede modifiche significative al processo produttivo.

Nella seconda soluzione, detta invece “integrata”, si richiede un certo livello di modifica al processo produttivo convenzionale ed il carbonatore viene integrato con il preriscaldatore del forno e cattura la CO₂ dai fumi provenienti solamente dal forno rotante, mentre il calcinatore del calcium looping, in cui avviene la ossi-combustione, sostituisce il pre-calcinatore del forno [29] [21], Figura 11.

Rispetto alla configurazione “Tail End” la configurazione “integrata” presenta due fondamentali differenze:

- invece di utilizzare un ulteriore apporto di carbonato di calcio da calcinare e utilizzare come sorbente, viene impiegato il “raw meal” stesso che è la materia prima di produzione del clinker [7];
- la piccola dimensione delle particelle che compongono il “raw meal” fa sì che, nella scelta della tipologia di componente da usare come calcinatore e carbonatore nel CaL, i reattori a letto trascinato siano da preferire rispetto a reattori a letto fluido [7].

In Figura 10 e Figura 11 si riportano due schemi semplificati del processo CaL Tail End e CaL Integrato, indicando i componenti principali dei processi e la loro posizione rispetto al processo tradizionale.

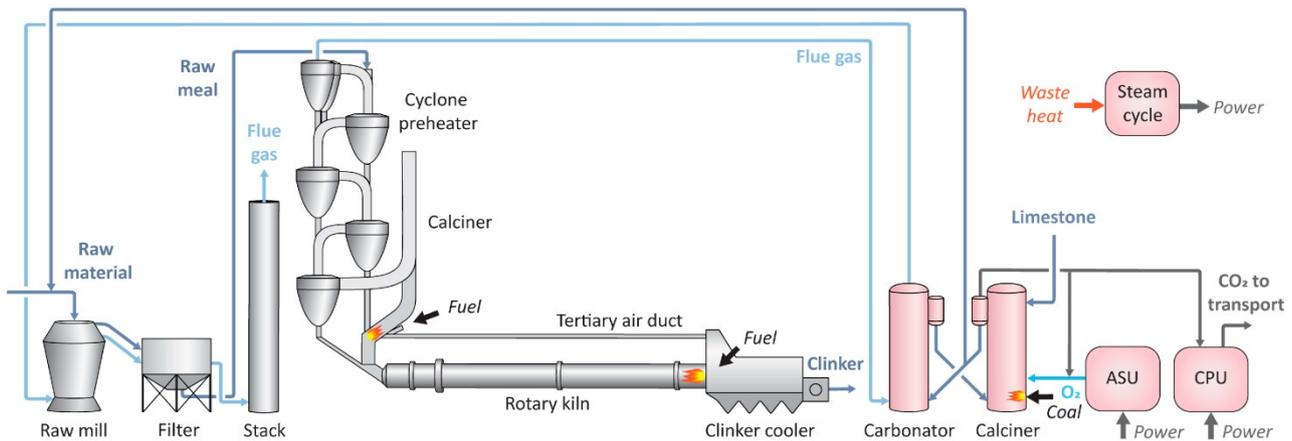


Figura 10 – Processo di produzione del clinker integrato con CaL, configurazione “Tail End” [28]

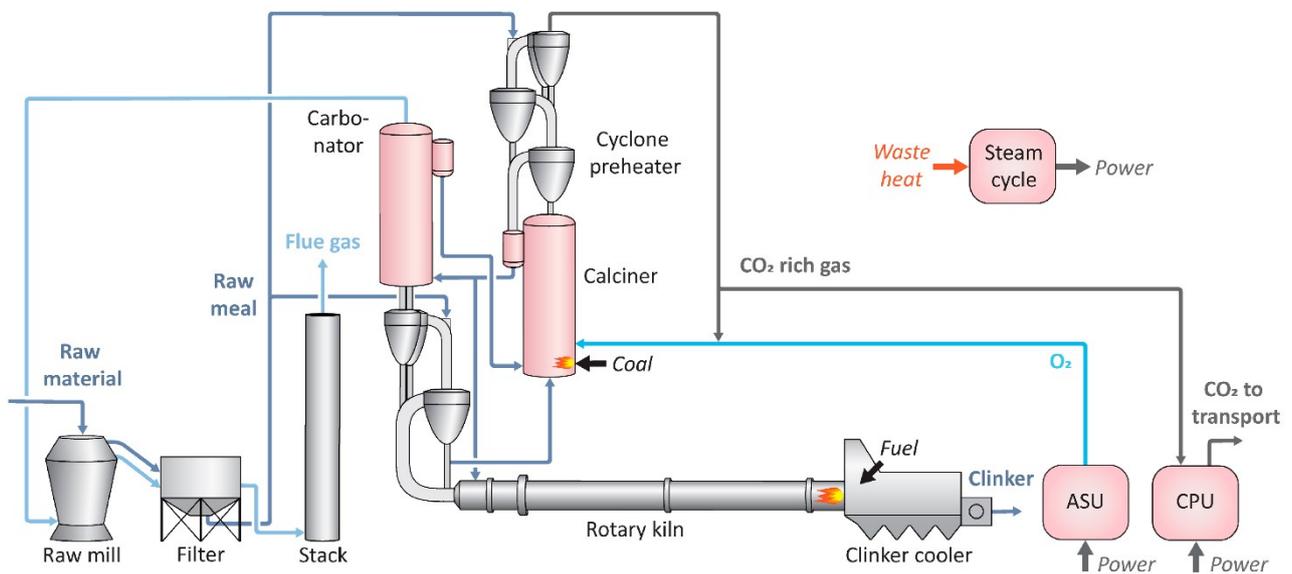


Figura 11 – Processo di produzione del clinker integrato con CaL, configurazione “Integrata” [28]

La configurazione “Tail End” ha il vantaggio di poter essere facilmente integrabile con il processo produttivo tradizionale, e di utilizzare una configurazione simile a quella più volte testata su scala pilota in centrali termoelettriche a carbone. Tali caratteristiche rendono questa soluzione particolarmente adatta al retrofit di impianti già esistenti. La configurazione “Integrata” d'altronde richiede un minor consumo di combustibile, ma necessita di una modifica sostanziale del processo produttivo e richiede l'utilizzo di componenti (calcinatore e carbonatore a letto trascinato) che presentano un grado di maturità minore rispetto ai tradizionali reattori a letto fluido [7][26].

In entrambe le soluzioni il sorbente che viene estratto dal calcinatore una volta aver perso la sua capacità sorbente viene mandato al clinker a sostituzione di parte del “raw meal”. Può essere quindi introdotto un parametro detto “Livello di Integrazione” (Integration Level, *IL*) definito come:

$$\text{Eq. 17} \quad IL = \frac{\text{CaCO}_3 \text{ in ingresso al CaL}}{\text{Consumo totale di CaCO}_3}$$

Nel caso di configurazione “integrata”, il valore di *IL* è uguale a 100%, mentre nella configurazione “Tail End” il parametro *IL* rappresenta una variabile di design. In particolare, nelle analisi riportate in questo report è stato assunto un valore di *IL* uguale al 20%, valore tipico indicato in letteratura [7] [21].

3.2.1 Analisi energetica

Entrambe le soluzioni di decarbonizzazione “Tail End” e “Integrata” sono state modellate in Aspen Plus v.10.0., gli schemi dei modelli implementati sono riportati in “Allegato 1: modelli Aspen Plus del processo di produzione del cemento”. Per quanto riguarda i componenti in comune con il processo tradizionale sono state utilizzate le stesse ipotesi del sistema di riferimento, Tabella 4, mentre in Tabella 7 si riportano le assunzioni formulate per modellare il sistema di cattura CaL, il ciclo Rankine per la produzione di energia elettrica e il sistema di compressione della CO₂. Viene anche riportata la spesa energetica dell’ASU per la produzione di O₂ compresso.

Il bilancio di energia e materia del CaL, in particolare, è stato ricavato ipotizzando un valore del parametro X_{ave} calcolato tramite equazione 5 per la configurazione “Tail End”. Per il processo CaL “integrato”, dove si prevede l’utilizzo di reattori a letto fluido e, quindi, questa formulazione non è più valida, è stato ipotizzato un valore di X_{ave} costante uguale a 0,20, valore ricavato da altri studi riportati in letteratura [32][7].

Tabella 7 – Assunzioni sistema di Carbon Capture

	Configurazione Tail End	Configurazione Integrata	U.M.	Reference
Calcium Looping				
Temperatura carbonatore	650	650	°C	[21]
Temperatura calcinatore	920	920	°C	[7], [21]
Grado di calcinazione	100%	89,1%	%	[7], [21]
Temperatura gas di ricircolo al calcinatore	400	400	°C	[7], [21]
Concentrazione O ₂ nei gas comburenti al calcinatore	50%	50%	vol. %	[21]
Temperatura di preriscaldamento O ₂	150	150	°C	[7], [21]
Concentrazione O ₂ nei gas in uscita al calcinatore	5%	5%	Vol. %	[7], [21]
Capacità sorbente media (X_{ave})	Da eq. 5	0,2	-	Derivato da [21]
Efficienza cicloni	99%	95%	%	[7], [13]
Efficienza ciclone refrigeratore del sorbente	-	96%	%	[7]
Unità di separazione dell’aria				
Purezza ossigeno	95%	95%	vol. %	[7], [21]
Consumo energia elettrica	226	226	kWh/ t_O2	[7], [21]
Ciclo Rankine				
Temperatura raffreddamento fumi	430	430	°C	[21]
Temperatura raffreddamento CO ₂	80	80	°C	[21]
Temperatura raffreddamento sorbente spento	120	-	°C	[21]
Pressione di ingresso in turbina	100	65,2	bar	[7], [21]
Temperatura in ingresso in turbina	530	460	°C	[7], [21]
Pressione di condensazione	0,07	0,07	bar	[7], [21]
Efficienza isoentropica turbina	85,7%	78,9%	%	[7], [21]
Efficienza meccanica/elettrica turbina	97%	94%	%	[7], [21]
Efficienza idraulica pompa di circolazione	75%	75%	%	[7], [21]
Efficienza meccanica/elettrica pompa circolazione	94%	94%	%	[7], [21]
Caduta di pressione all’economizzatore	16%	16%	%	[33]
Caduta di pressione al surriscaldatore	3%	3%	%	[33]
Differenza di temperature minima al pinch point	20	20	°C	[21]
Compressione CO₂				
Numero di stadi LP + HP	3 + 2	3 + 2	n°	[34]
Temperatura di raffreddamento	35 - 25	35 - 25	°C	[35][34]
Efficienza isoentropica compressori	85%	85%	%	
Efficienza meccanica/elettrica compressori LP/HP	95%	95%	%	
Pressione finale di compressione	80	80	bar	[34]

3.2.1.1 Dettaglio configurazione Tail End

In Figura 12, si riporta uno schema di dettaglio della configurazione CaL in assetto Tail End, indicando gli scambiatori di calore utilizzati per il recupero termico.

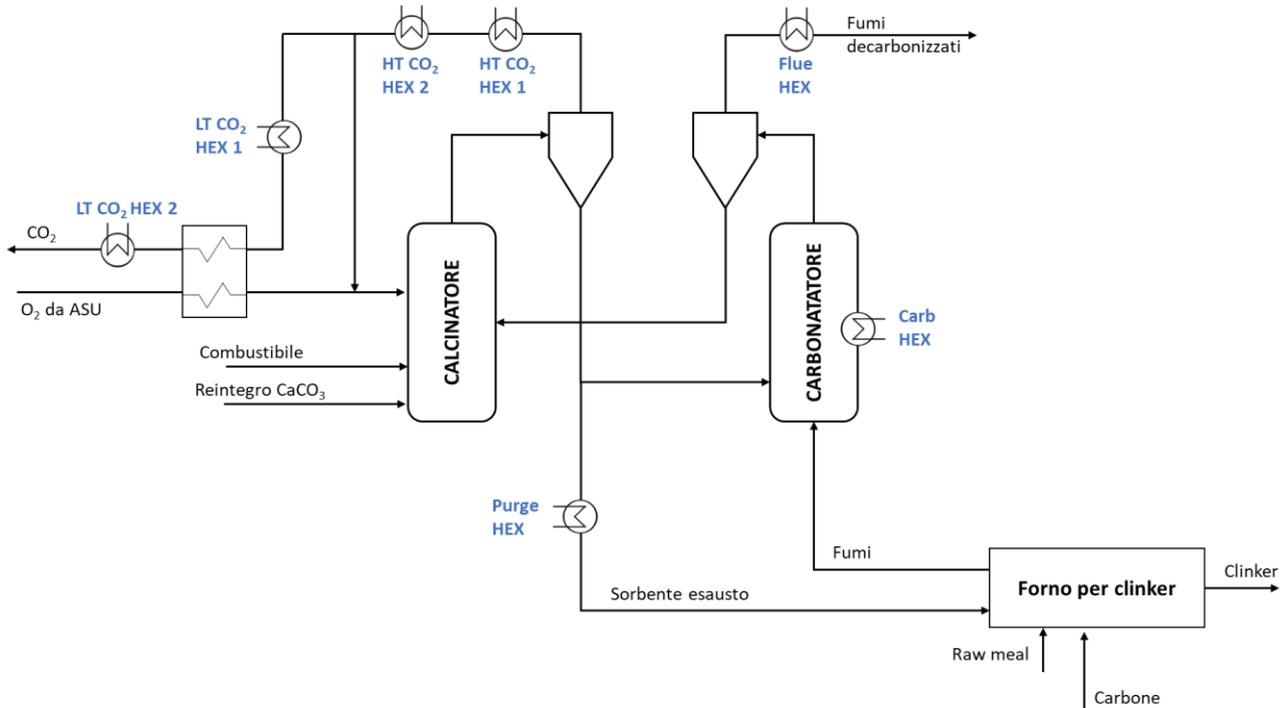


Figura 12 – Schema di processo CaL Tail End con recuperi di calore

Gli scambiatori utilizzati per il recupero termico sono riportati di seguito:

- **Carb HEX:** che asporta dal carbonatore il calore prodotto dalla reazione esotermica di cattura della CO₂ la funzione principale è il mantenimento della temperatura di reazione a circa 650 °C;
- **Flue HEX:** che raffredda i fumi decarbonizzati, che escono dal carbonatore a 650 °C, fino a 430°C. I fumi raffreddati vengono quindi inviati al sistema di preparazione del raw meal con un contenuto entalpico sufficiente al processo di essiccazione della materia prima, Figura 10.
- **Purge HEX:** dove avviene il raffreddamento del sorbente esausto uscente dal CaL alla temperatura di 920 °C fino alla temperatura di 120°C. Il materiale raffreddato viene quindi inviato alla preparazione del raw meal, dove viene ulteriormente macinato e miscelato con il raw meal prima di essere mandato al clinker.
- **HT CO₂ HEX 1, HT CO₂ HEX 2, LT CO₂ HEX 1, LT CO₂ HEX 2:** che raffreddano il flusso gassoso ricco di CO₂ uscente dal calcinatore alla temperatura di 920°C fino alla temperatura di 80°C richiesta dal sistema di compressione e trattamento della CO₂. Questo raffreddamento avviene in step successivi. Inizialmente il gas è raffreddato fino a 400°C in **HT CO₂ HEX 1 e 2**, una parte del flusso ottenuto viene quindi ricircolato al calcinatore, per regolare la temperatura di funzionamento del reattore, mentre la restante parte viene raffreddata fino a 80°C da **LT CO₂ HEX 1, LT CO₂ HEX 2** e dal preriscaldatore dell'ossigeno, quest'ultimo componente recupera calore internamente al CaL per preriscaldare l'ossigeno comburente in ingresso al calcinatore fino a 150°C.

In Figura 13 e Tabella 8 si riporta una possibile rete di scambiatori di calore per il recupero termico e la produzione di vapore. In particolare, la rete di scambio mostrata prevede un pinch point di configurazione allo scambiatore "Purge HEX" tra l'ingresso dell'acqua (flusso 1) e l'uscita del sorbente esausto (flusso 5).

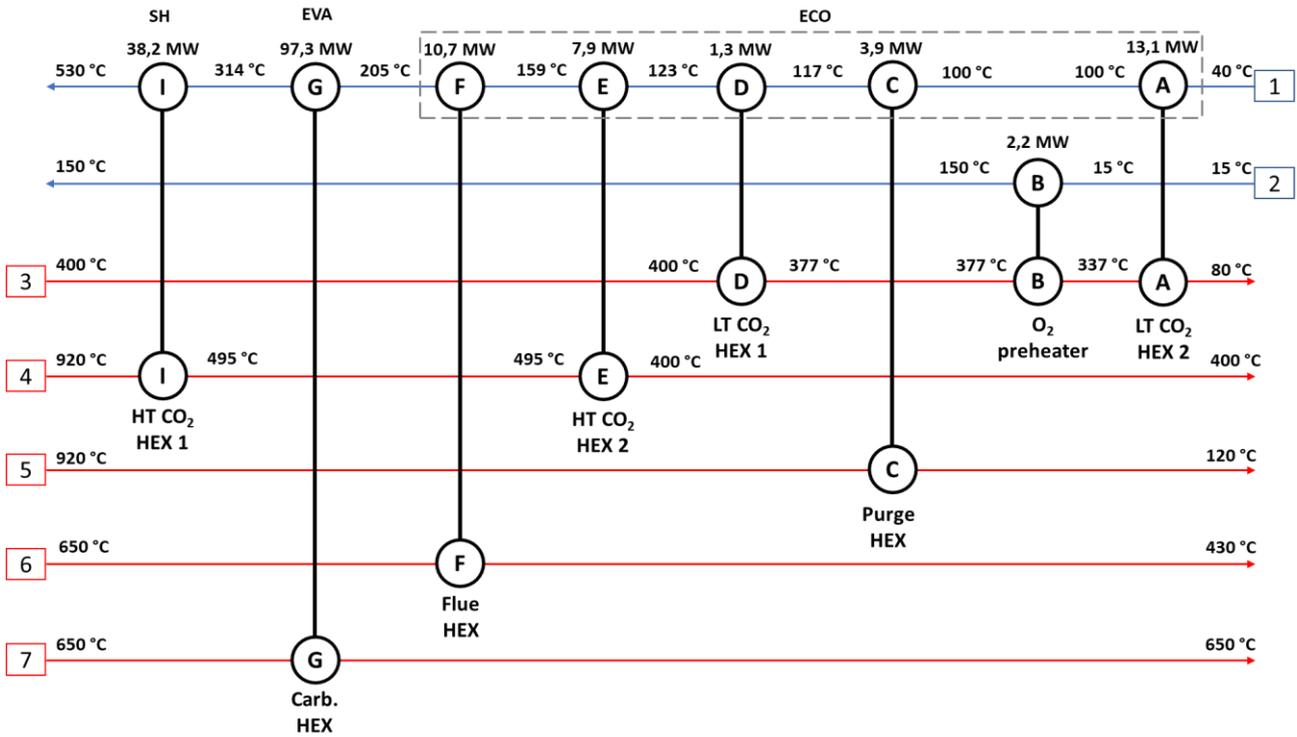


Figura 13 - Rete di scambiatori per il recupero termico CaL Tail End.

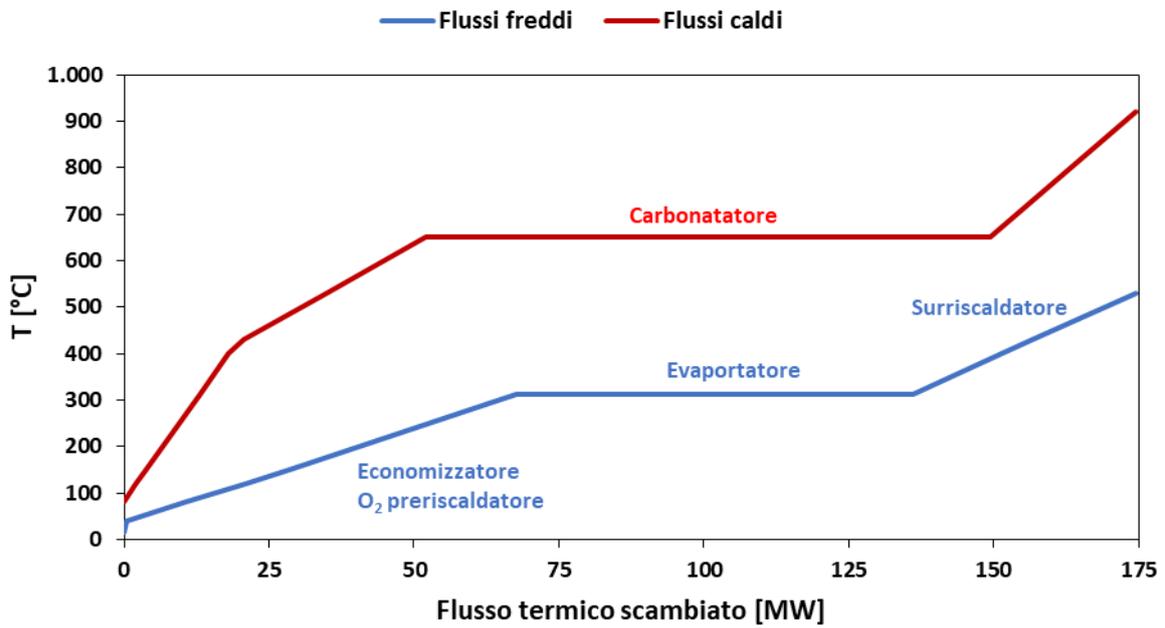


Figura 14 - Dettaglio curve composite flussi caldi e freddi

Tabella 8 – Dettaglio flussi rete di scambiatori per il recupero termico CaL Tail End

Flusso n°	Descrizione	Temperatura iniziale	Temperatura finale	Portata	Flusso termico ceduto/assorbito
1	Portata acqua circolante nel Rankine	40 °C	530 °C	53 kg/s	172,4 MW
2	Flusso O ₂	15 °C	150 °C	18 kg/s	2,2 MW
3	Flusso CO ₂ inviato alla PCU	400 °C	80 °C	48 kg/s	16,6 MW
4	Flusso CO ₂ uscente dal calcinatore	920 °C	400 °C	71 kg/s	46,1 MW
5	Sorbente spento uscente dal CaL	920 °C	120 °C	5 kg/s	3,9 MW
6	Fumi decarbonizzati	650 °C	430 °C	42 kg/s	10,7 MW
7	Carbonatore	650 °C	650 °C	-	97,3 MW

3.2.1.2 Dettaglio configurazione Integrata

In Figura 15 si riporta uno schema di dettaglio della configurazione CaL integrata, indicando gli scambiatori di calore utilizzati per il recupero termico.

La cattura della CO₂ avviene in un reattore a letto trascinato tramite reazione di carbonatazione tra il raw meal calcinato e fumi provenienti dal forno rotante. Il carbonatore, in questa configurazione, si comporta come reattore adiabatico e la sua temperatura viene regolata raffreddando i flussi gassosi e solidi entranti. I fumi provenienti dal forno rotante vengono raffreddati da un preriscaldatore a due stadi tramite contatto con raw meal. Il sorbente calcinato, invece, viene raffreddato all'interno di un refrigeratore dall'aria terziaria e i fumi decarbonizzati uscenti dal carbonatore stesso raffreddati a 214°C.

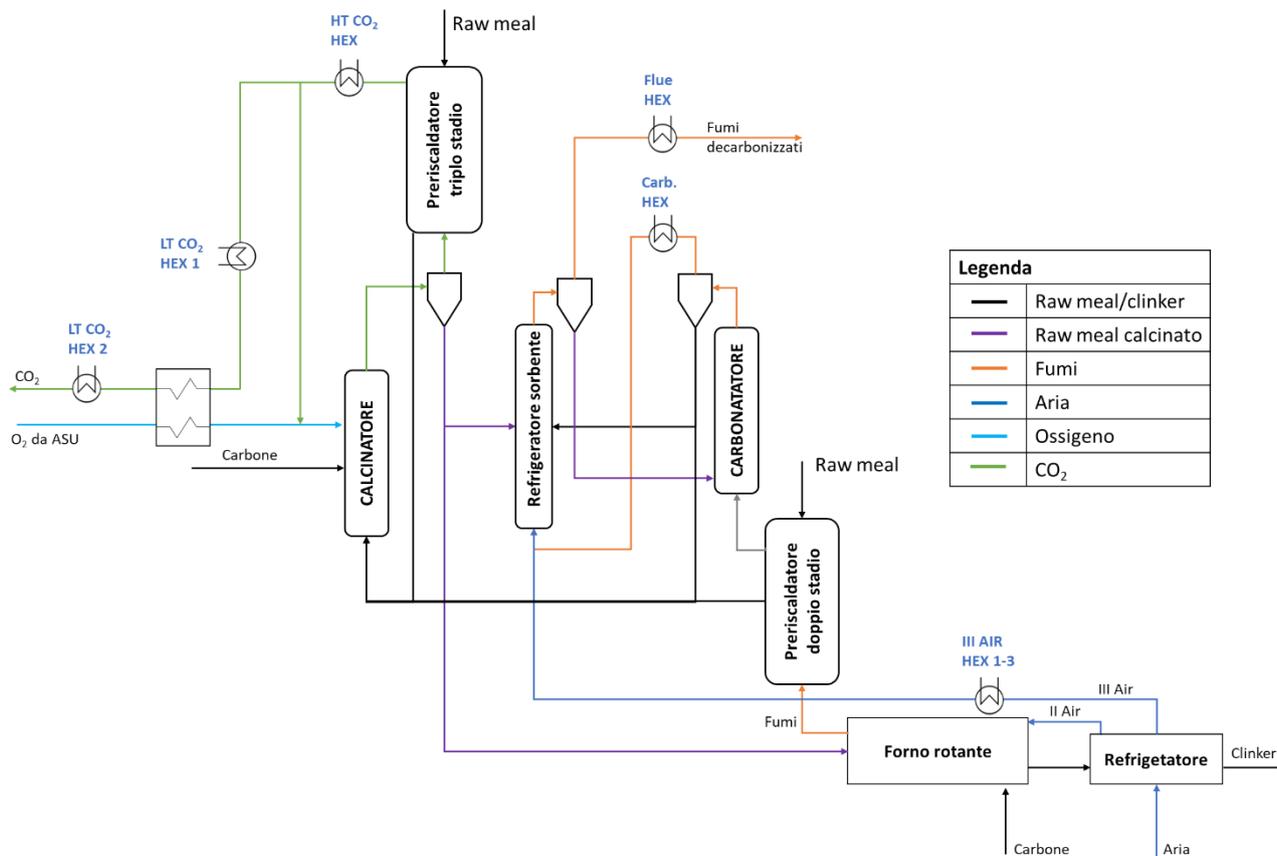


Figura 15 – Schema CaL integrato con recuperi di calore

Gli scambiatori utilizzati per il recupero termico sono riportati di seguito:

- **Carb HEX:** utilizzato per raffreddare i fumi uscenti dal carbonatore e inviati al refrigeratore del sorbente alla temperatura di 214 °C;
- **Flue HEX:** che raffredda i fumi decarbonizzati in uscita dal refrigeratore del sorbente fino alla temperatura di 430°C. I fumi raffreddati vengono quindi inviati al sistema di preparazione del raw meal con un contenuto entalpico sufficiente al processo di essiccazione della materia prima.
- **III Air HEX 1-3:** dove avviene il raffreddamento dell'aria terziaria in uscita dal refrigeratore del clinker alla temperatura di circa 1050 °C fino alla temperatura di ingresso al refrigeratore del sorbente di 214 °C.
- **HT CO₂ HEX, LT CO₂ HEX 1, LT CO₂ HEX 2:** come nella configurazione "Tail End", il raffreddamento del flusso ricco in CO₂ uscente dal calcinatore viene raffreddato fino a 80°C in vari step. Il flusso in uscita dal ciclone del calcinatore attraversa dapprima un preriscaldatore a triplo stadio, dove cede calore al raw meal, e viene quindi ulteriormente raffreddato da più scambiatori di calore in serie. **HT CO₂ HEX** raffredda il gas fino a 400 °C che viene, quindi, in parte ricircolato al calcinatore. La restante parte viene raffreddata fino alla temperatura di ingresso dell'unità di compressione e trattamento della CO₂ di 80 °C tramite **LT CO₂ HEX 1, LT CO₂ HEX 2** e preriscaldatore dell'ossigeno, analogamente alla configurazione Tail End.

In Figura 16 e Tabella 9 si riporta una possibile configurazione per la rete di scambiatori per il recupero termico e la produzione di vapore. Nella rete mostrata, in particolare, è presente un pinch point di configurazione allo scambiatore "III AIR HEX 2" tra l'acqua in ingresso (flusso 1) ed il gas in uscita (flusso 5).

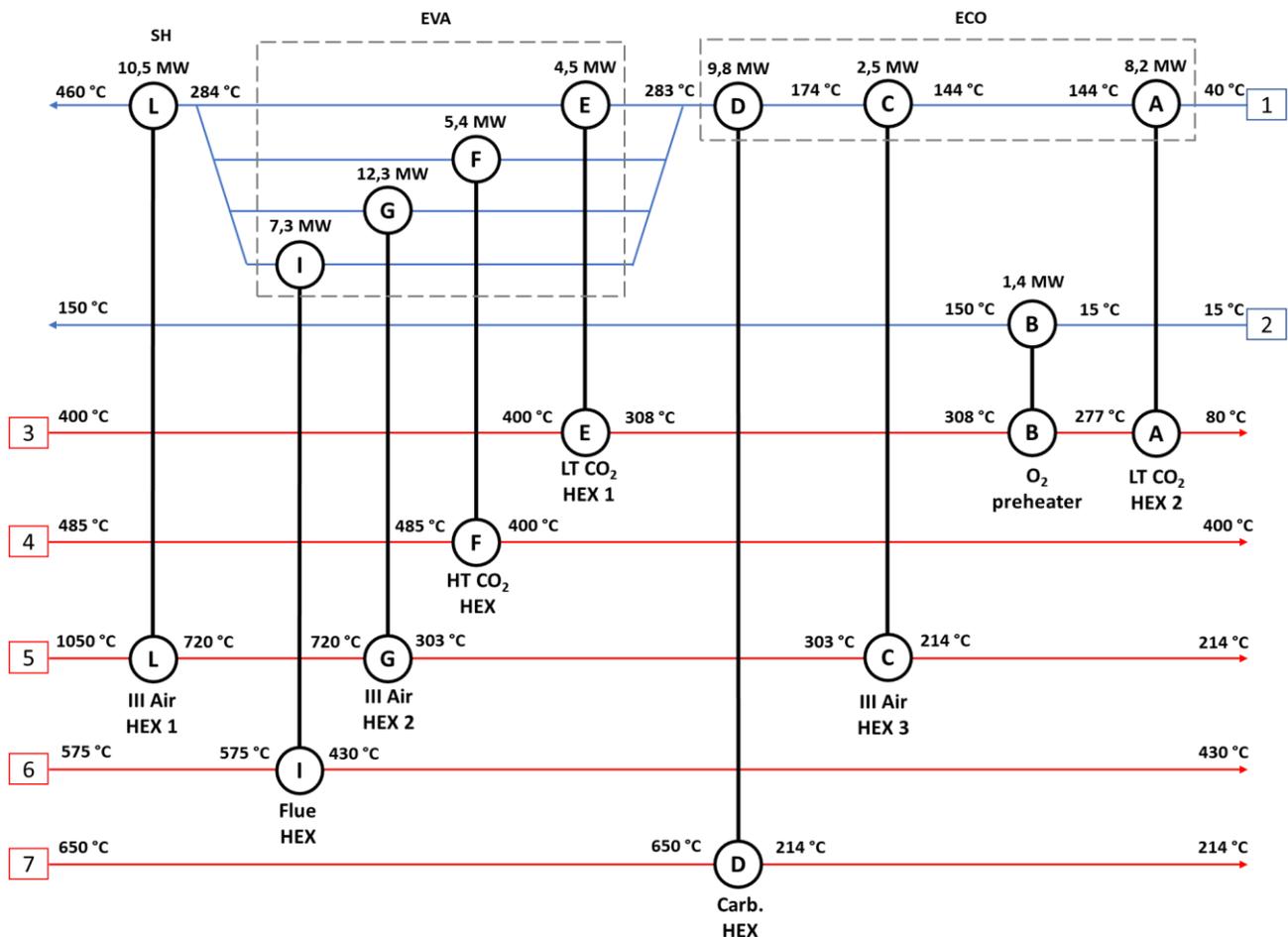


Figura 16 – Rete di scambiatori per il recupero termico CaL Integrato

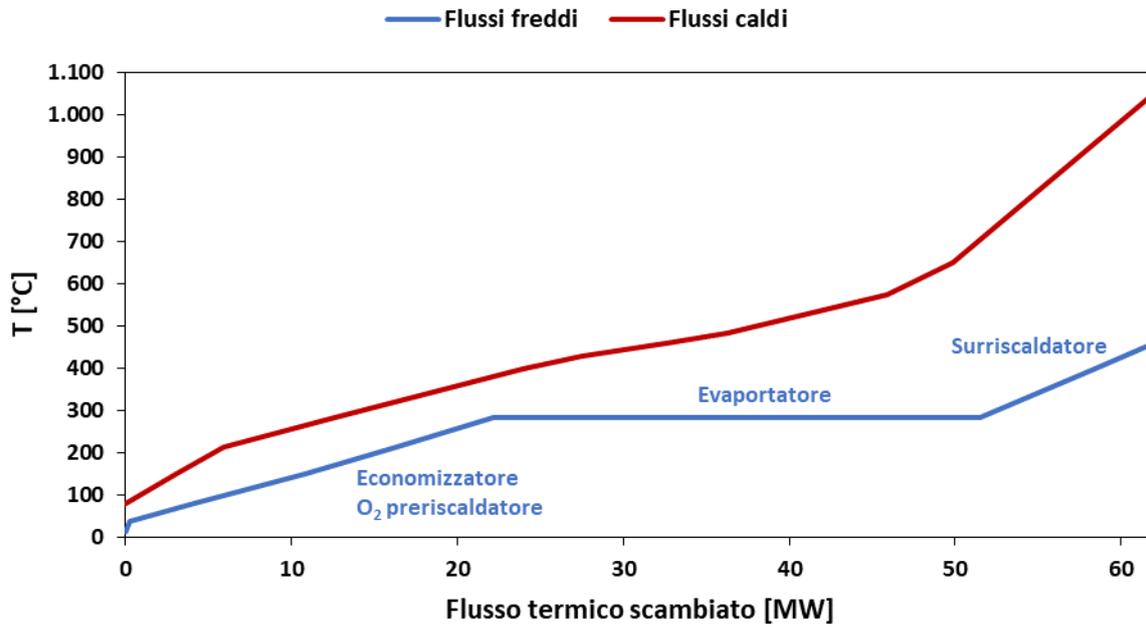


Figura 17 – Dettaglio curve composite flussi caldi e freddi

Tabella 9 – Dettaglio flussi rete di scambiatori per il recupero termico CaL Integrato

Flusso n°	Descrizione	Temperatura iniziale	Temperatura finale	Portata	Flusso termico ceduto/assorbito
1	Portata acqua circolante nel Rankine	40 °C	460 °C	19 kg/s	60,5 MW
2	Flusso O ₂	15 °C	150 °C	11 kg/s	1,4 MW
3	Flusso CO ₂ inviato alla PCU	400 °C	80 °C	41 kg/s	14,1 MW
4	Flusso CO ₂ uscente dal calcinatore	485 °C	400 °C	56 kg/s	5,4 MW
5	Aira terziaria	1050 °C	214 °C	27 kg/s	25,3 MW
6	Fumi decarbonizzati	575 °C	430 °C	45 kg/s	7,3 MW
7	Carbonatore	650 °C	214 °C	20 kg/s	9,8 MW

3.2.1.3 Bilanci di materia ed energia

In Tabella 10 - Tabella 13 si riportano i bilanci di materia e consumi di energia ottenuti dalle simulazioni di processo per le diverse configurazioni. Come si osserva da Figura 18 e Tabella 11 la produzione di energia elettrica dal ciclo Rankine riduce notevolmente i consumi di energia dell'impianto, nella configurazione Tail End, in particolare, il sistema produce energia elettrica in eccesso che può essere esportata in rete.

Il consumo di combustibile stimato del processo tradizionale risulta essere di circa 3 278 MJ_{LHV}/t_{clk}, coerente con il consumo stimato da De Lena et al. [21] di circa 3 220 MJ_{LHV}/t_{clk}.

Il consumo di energia primaria aumenta da circa 4 189 MJ_{LHV}/t_{clk} (processo non decarbonizzato) a circa 7_957 MJ_{LHV}/t_{clk} (CaL Tail End) e 6 472 MJ_{LHV}/t_{clk} (CaL Integrato), mentre le emissioni di CO₂ totali diminuiscono da circa 886 kg_{CO2}/t_{clk} a circa 39 kg_{CO2}/t_{clk} e 73 kg_{CO2}/t_{clk}. L'indice di SPECCA stimato risulta essere di 4,4 MJ/kg_{CO2} per la configurazione CaL Tail End e 2,8 MJ/kg_{CO2} per la configurazione CaL Integrata.

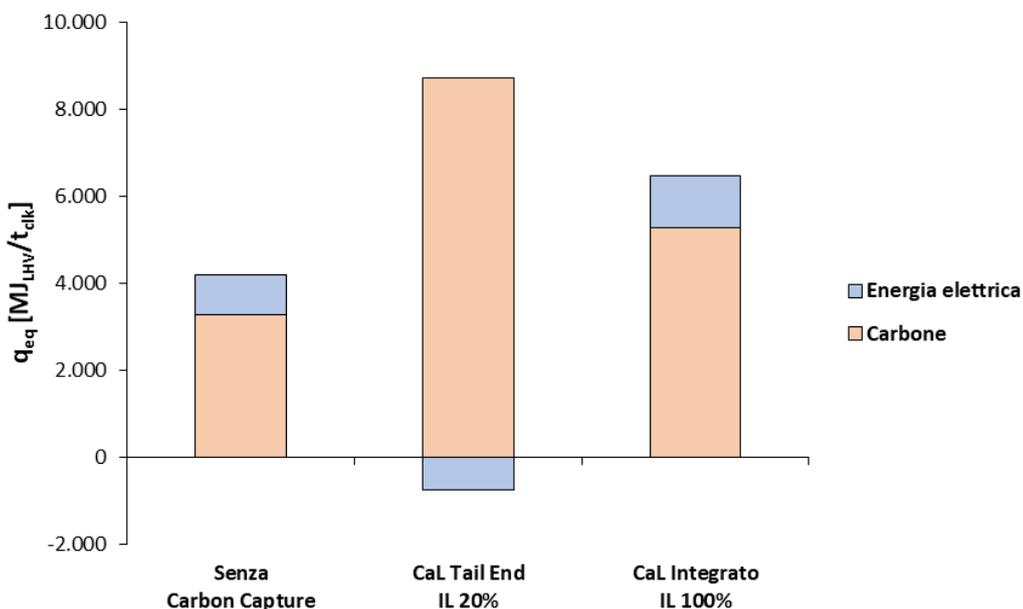


Figura 18 – Consumo specifico di energia primaria (q_{eq})

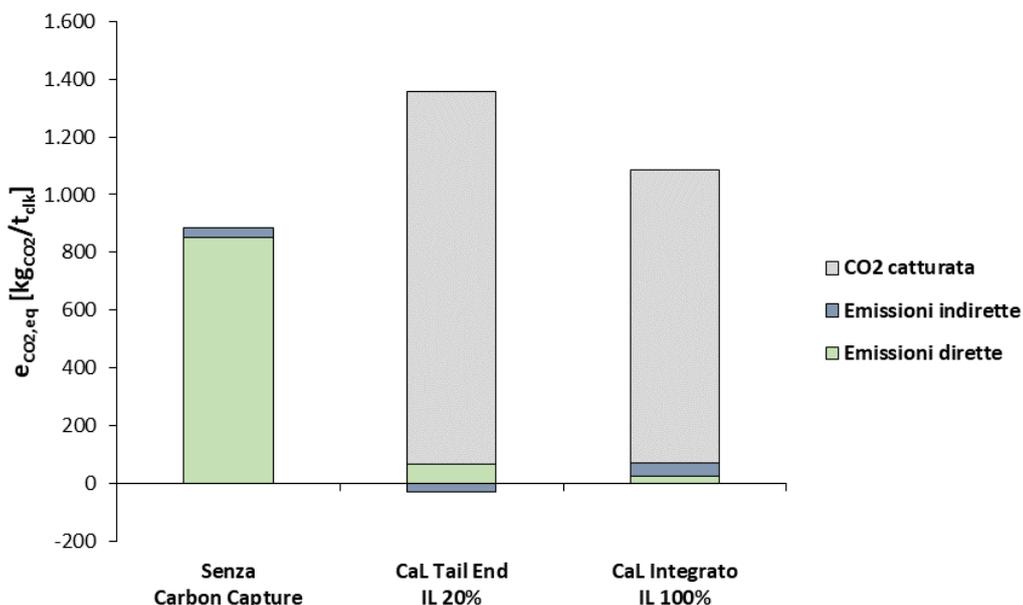


Figura 19 – Emissioni specifiche equivalenti di CO₂ (e_{CO2,eq})

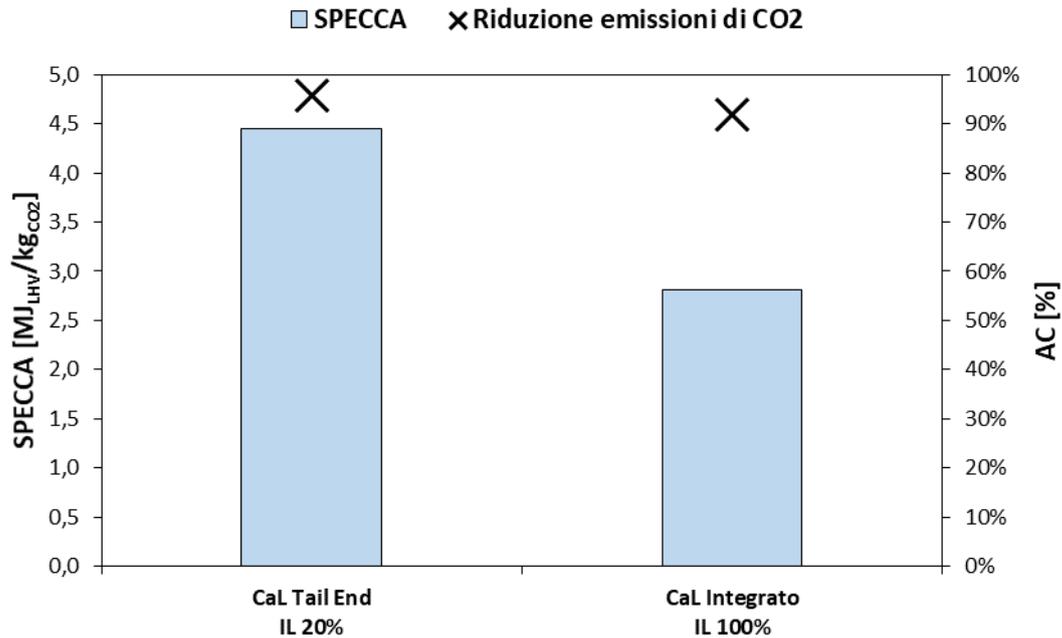


Figura 20 – SPECCA e CO₂ evitata

Tabella 10 – Bilancio di materia e consumo combustibili

Voce	Simbolo	Processo convenzionale	CaL Tail End IL 20%	CaL Integrato IL 100%	U.M.
Produzione clinker media giornaliera		2.825	2.825	2.825	t/d
Clinker/cement factor		0,737	0,737	0,737	t _{clk} /t _{cem}
Produzione cemento		3.833	3.833	3.833	t/d
Consumo raw meal		181,3	148,4	182,6	t/h
Consumo Limestone al CaL		-	28,5	-	t/h
Integration Level	IL	-	20	100	%
Consumo carbone		14,3	38,1	23,0	t/h
Carbone pre-calciner		9,0	6,9	-	t/h
Carbone rotatory kiln		5,3	5,3	5,3	t/h
Carbone CaL calciner		-	25,8	17,7	t/h
Potere Calorifico Inferiore - Carbone		27	27	27	MJ/kg
Consumo carbone		107	286	172	MW_{LHV}
Consumo specifico carbone	q_{comb}	3.278	8.732	5.274	MJ_{LHV} / t_{clk}

Tabella 11 – Consumi energia elettrica

Voce	Simbolo	Processo convenzionale	CaL Tail End IL 20%	CaL Integrato IL 100%	U.M.
Consumo totale energia elettrica		15.492	46.016	37.799	kW_{el}
Consumo ausiliari cementificio		97	97	97	kWh _{el} /t _{cem}
Consumo ausiliari cementificio		15.492	15.492	15.492	kW _{el}
Consumo ASU		-	226	226	kWh _{el} /t _{O2}
Consumo O ₂ al CaL		-	17,5	11,1	kg/s
Consumo ASU		-	14.264	9.053	kW _{el}
Consumo compressione CO ₂		-	16.259	13.254	kW _{el}
Consumo totale lordo energia elettrica		15	46	38	MW_{el}
Consumo specifico lordo energia elettrica		474	1.407	1.156	MJ_{el} / t_{clk}
Produzione energia elettrica ciclo Rankine		-	-59.201	-17.429	kW_{el}
Produzione lorda in turbina		-	-60.124	-17.649	kW _{el}
Consumo pompaggi		-	924	220	kW _{el}
Consumo netto energia elettrica		15,5	-13,2	20,4	MW_{el}
Consumo specifico netto energia elettrica	en_{el}	474	-403	623	MJ_{el}/t_{clk}

Tabella 12 – Consumi totali energia primaria

Voce	Simbolo	Processo convenzionale	CaL Tail End IL 20%	CaL Integrato IL 100%	U.M.
Consumo carbone		107	286	172	MW _{LHV}
Consumo netto energia elettrica		15,5	-13,2	20,4	MW _{el}
Fattore conversione parco elettrico nazionale	$\eta_{rif,el}$	52,0%	52,0%	52,0%	%
Consumo energia primaria da energia elettrica		29,8	-25,4	39,2	MW _{LHV}
Consumo totale energia primaria		137	260	212	MW_{LHV}
Consumo specifico energia primaria	q_{eq}	4.189	7.957	6.472	MJ_{LHV}/t_{clk}

Tabella 13 – Emissioni CO₂ e KPIs

Voce	Simbolo	Processo convenzionale	CaL Tail End IL 20%	CaL Integrato IL 100%	U.M.
Emissioni dirette di CO ₂		852	68	27	kg _{CO2} /t _{clk}
Fattore emissione parco elettrico nazionale	$e_{rif,el}$	263,4	263,4	263,4	kg _{CO2} /MWh _{el}
Emissioni indirette di CO ₂		35	-30	46	kg _{CO2} /t _{clk}
Emissioni equivalenti totali CO₂	e_{CO2,eq}	886	39	73	kg_{CO2}/t_{clk}
Consumo specifico energia primaria	q_{eq}	4.189	7.957	6.472	MJ _{LHV} /t _{clk}
CO₂ evitata		-	847	813	kg_{CO2}/t_{clk}
CO₂ catturata	catt_{CO2}	-	1.290	1.014	kg_{CO2}/t_{clk}
Efficienza globale di cattura della CO₂	E_{CO2,tot}	-	97,1%	93,3%	%
Riduzione emissioni di CO₂	AC	-	95,6%	91,8%	%
Consumo di energia primaria per CO₂ evitata	SPECCA	-	4,4	2,8	MJ/kg_{CO2}

3.2.2 Analisi economica

La stima dei costi, CAPEX e OPEX, è stata effettuata seguendo la procedura descritta al cap. 2. Si riportano in Tabella 14 le ulteriori assunzioni effettuate relativi ai processi di produzione del cemento.

Tabella 14 – Assunzioni ulteriori per il calcolo dei costi per il processo di produzione del cemento

Voce	Valore	U.M.	Rif.
Costo cementificio tradizionale - TDC	149,8	M€	[7]
Costo struttura di supporto (CaL Integrato) - TDC	42,5	M€	[7]
N° dipendenti cementificio	100	n° pers	[7]
N° dipendenti per CaL	20	N° pers	[7]
O&M variabili per produzione cemento	0,8	€/t _{cem}	[7]

In Tabella 17 si riportano i risultati dell'analisi economica per i processi considerati di produzione del cemento. È stato stimato, in particolare, un costo della CO₂ evitata di circa 69,1 €/t_{CO2} per decarbonizzazione tramite CaL Tail End e 54,3 €/t_{CO2} per CaL Integrato. I costi per la decarbonizzazione del processo produttivo risultano essere, invece, di circa 58,6 €/t_{clk} per la configurazione Tail End e di circa 44,2 €/t_{clk} per la configurazione integrata.

In Figura 21 si riporta un confronto tra i costi della CO₂ evitata, indicando il valore massimo e minimo per la configurazione Tail End, ottenuto applicando rispettivamente le funzioni di costo proposte da Michalski et al. [19] e De Lena et al. [7].

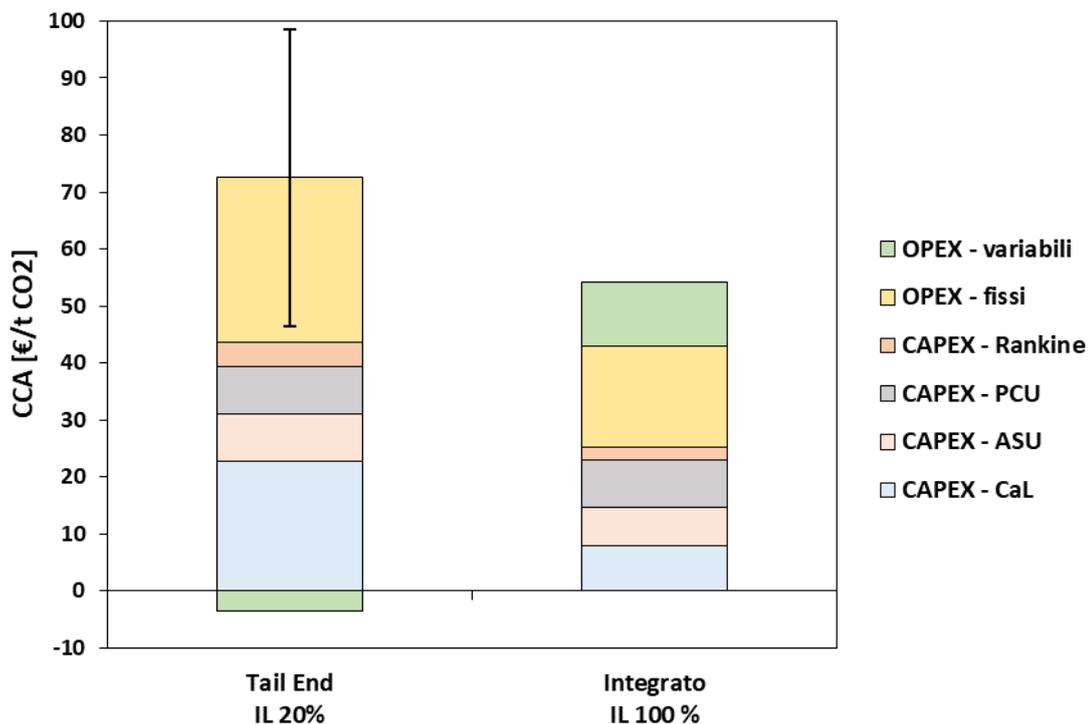


Figura 21 – Costo della CO₂ evitata (CCA)

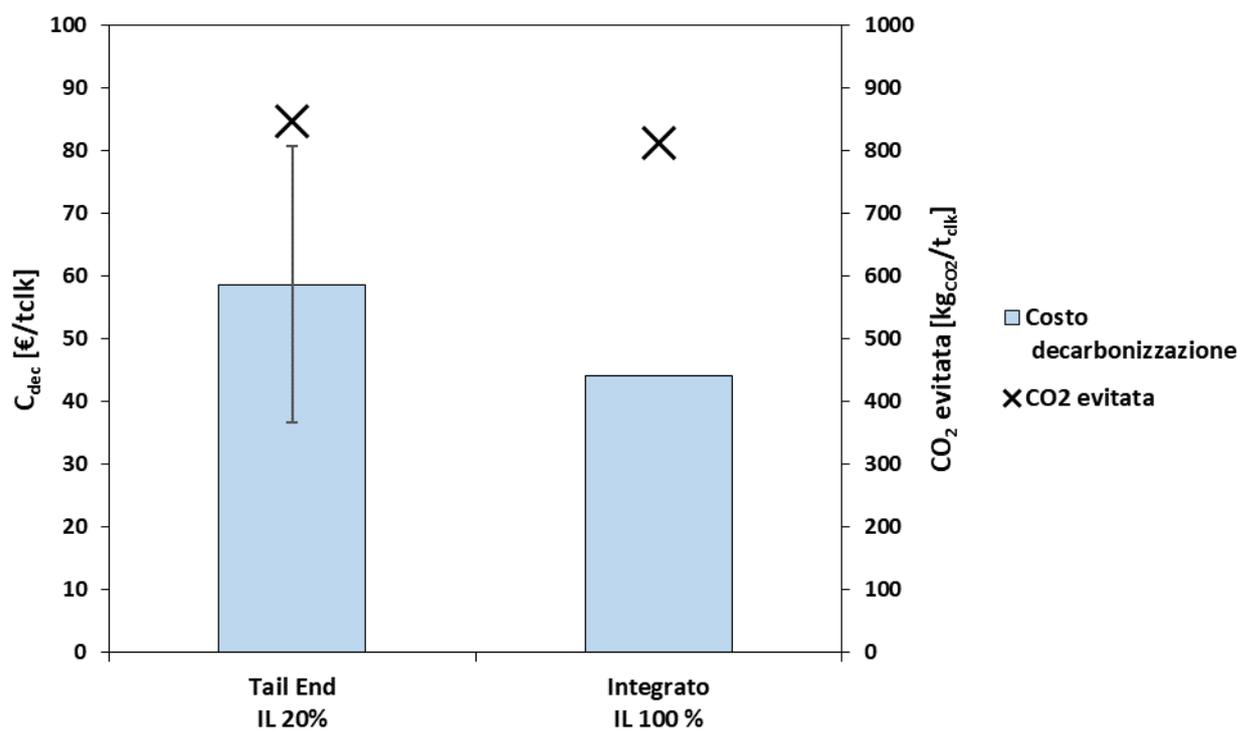


Figura 22 – Costo decarbonizzazione (C_{dec})

Tabella 15 – Dettaglio dei componenti del Total Plant Cost (TPC).
Vedi schemi in Figura 12 e Figura 15

Voce	Senza Carbon Capture	CaL Tail End IL 20%	CaL Integrato IL 100%	U.M.
Cementificio	203,7	203,7	203,7	M€
Carbonatore	-	89,7	1,4	M€
Calcinatore	-	102,7	1,4	M€
Preriscaldatore triplo stadio della CO ₂	-	-	1,8	M€
Preriscaldatore doppio stadio del Kiln gas	-	-	1,0	M€
Kiln riser	-	-	0,4	M€
Tubazioni	-	-	1,9	M€
Seconda torre di supporto del CaL	-	-	57,8	M€
ASU	-	70,3	53,5	M€
PCU	-	70,5	68,3	M€
Preparazione limestone	-	1,9	0,0	M€
Turbina	-	17,2	7,3	M€
Gen. El.	-	6,3	2,1	M€
Pompa	-	0,2	0,1	M€
Condensatore	-	5,7	3,1	M€
Economizzatori	-	2,0	2,3	M€
Evaporatore	-	2,4	3,3	M€
Surriscaldatore	-	2,2	0,6	M€
TOTALE	203,7	574,9	410,0	M€

Tabella 16 – Dettaglio, composizione OPEX

Voce	Senza Carbon Capture	CaL Tail End IL 20%	CaL Integrato IL 100%	U.M.
OPEX variabili totali	24,4	21,7	33,1	M€/anno
Consumo limestone	4,4	4,3	4,4	M€/anno
Consumo carbone	9,3	24,7	14,9	M€/anno
Consumo elettricità	9,7	-8,3	12,8	M€/anno
Altri variabili O&M	1,0	1,0	1,0	M€/anno
OPEX fissi totali	19,6	42,7	33,1	M€/anno
Assicurazioni e tasse	4,1	11,5	8,2	M€/anno
Costi manutenzione	5,1	14,4	10,2	M€/anno
Dipendenti	6,0	7,2	7,2	M€/anno
Manodopera per manutenzione	2,0	5,8	4,1	M€/anno
Amministrazione	2,4	3,9	3,4	M€/anno

Tabella 17 – Calcolo KPIs economici

Voce	Simbolo	Senza Carbon Capture	CaL Tail End IL 20%	CaL Integrato IL 100%	U.M.
Produzione clinker		2825	2825	2825	t/d
Emissioni equivalenti totali CO ₂	e _{CO2,eq}	886	39	73	kg _{CO2} /t _{clk}
CAPEX		203,7	574,9	410,0	M€
OPEX		44,0	64,4	66,2	M€/anno
CO ₂ evitata		-	847	813	kg _{CO2} /t _{clk}
CO ₂ catturata	catt _{CO2}	-	1.290	1.014	kg _{CO2} /t _{clk}
Costo produzione clinker		67,0	126	111	€/t_{clk}
Costo della CO₂ evitata	CCA	-	69,1	54,3	€/t_{CO2}
CAPEX		-	43,6	25,2	€/t _{CO2}
OPEX		-	25,5	29,1	€/t _{CO2}
Costo della CO₂ catturata	C_{CO2,capt}	-	45,4	43,5	€/t_{CO2}
Costo decarbonizzazione	C_{dec}	-	58,6	44,2	€/t_{clk}

4 Decarbonizzazione settore dell'acciaio

Tra le industrie pesanti, l'industria siderurgica è la seconda più grande utilizzatrice di energia dopo quella chimica, ed è responsabile da sola di circa il 7% delle emissioni totali CO₂[1].

Il processo principale dell'industria siderurgica è la riduzione degli ossidi di ferro in ferro metallico da utilizzare nella produzione dell'acciaio.

L'acciaio viene prodotto attraverso diverse fasi di lavorazione che vengono effettuate in varie configurazioni che dipendono dal mix di materie prime disponibili e dall'approvvigionamento di energia termica ed elettrica. Ad oggi esistono due linee principali per la produzione dell'acciaio [36]:

- cicli integrati di produzione basati su altiforni tradizionali e forni ad ossigeno (BF-BOF);
- processi ad arco elettrico (EAF) in cui l'input è rottame o preridotto prodotto tramite riduzione diretta (DRI).

Nel primo processo, il minerale ferrifero viene ridotto in un altoforno ed il metallo caldo risultante è quindi avviato in una fornace ad ossigeno (BOF) detta anche convertitore ad ossigeno. Nella BOF, il ferro liquido viene convertito e trattato con O₂ riducendo gli elementi chimici indesiderati come carbonio, silicio e fosforo portando l'acciaio prodotto agli standard di qualità richiesti.

Nel secondo processo l'acciaio viene prodotto attraverso la fusione e raffinazione di materiale ferriferi all'interno di un forno elettrico ad arco (EAF). Nell'EAF si usa il calore liberato da un arco elettrico generato per ionizzazione gas presente tra due elettrodi a differente potenziale. Il materiale in ingresso al forno elettrico ad arco può essere rottame o preridotto [37].

Il principale processo alternativo alla produzione di ferro da altoforno è basato sulla riduzione diretta dei minerali ferriferi (DR – Direct Reduction). In questo processo la riduzione del minerale avviene in un reattore detto Shaft Furnace per mezzo di un gas riducente, in cui componenti principali sono CO e H₂, che viene prodotto dal reforming del metano o gassificazione del carbone. Il preridotto prodotto da questo processo è detto spugna di ferro o anche Direct Reduced Iron (DRI). Questo materiale presenta ancora quantità significative di impurezze e deve essere ulteriormente trattato all'interno di un convertitore ad ossigeno o un forno elettrico ad arco.

Un altro processo alternativo all'altoforno, utilizzato solamente in minima parte, è detto Smelting Reduction (SR). In questo processo la riduzione degli ossidi di ferro avviene all'interno di un bagno fuso tramite l'azione riducente del carbone.

I processi di riduzione diretta e smelting reduction hanno il vantaggio di evitare l'utilizzo del Coke all'interno del processo, riducendo, in questo modo, sensibilmente le emissioni di CO₂ [37].

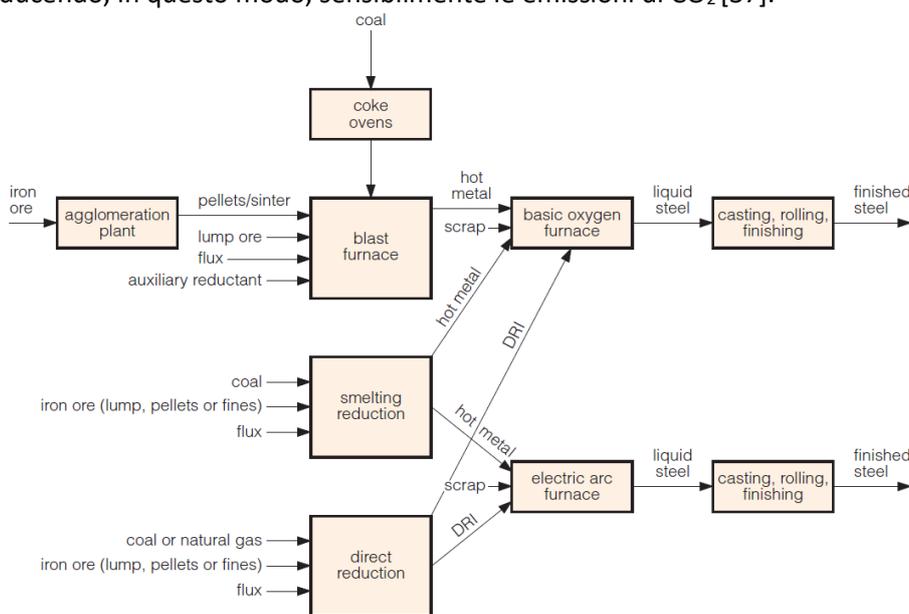


Figura 23 – Principali processi di produzione dell'acciaio [36]

Su scala globale più del 90% della produzione di ferro proviene da altoforno, mentre solo il 6% è prodotto tramite Riduzione Diretta e meno dell'1% è prodotto tramite Smelting Reduction [36]. La produzione di acciaio grezzo globale proviene per il 27,7% da EAF, mentre per il 71,9% da BF/BOF. A livello nazionale italiano, la produzione di acciaio da EAF è prevalente e ammonta a circa l'81,9%, mentre solo per il 18,9% proviene da BF/BOF [3].

Le analisi riportate in questo report si riferiscono al processo di produzione dell'acciaio tramite altoforno e convertitore ad ossigeno e alla produzione di acciaio tramite riduzione diretta e forno elettrico ad arco.

4.1 Processo BF/BOF

Tra i possibili processi di produzione dell'acciaio, il processo tradizionale basato sull'altoforno e convertitore ad ossigeno è il più complesso, e avviene in complessi industriali di grandi dimensioni (cicli integrali/Integrated steelworks), che comprendono varie unità. Alle unità principali di "Altoforno" e "BOF", si aggiungono spesso anche altre componenti per i servizi ausiliari, tra cui un impianto di pretrattamento del minerale, un forno di cokefazione del carbone, un impianto di potenza [8].

Prima di essere caricati nell'altoforno, i minerali ferrosi vengono sottoposti a diversi processi di pretrattamento:

- *Il processo di arricchimento:* in questa fase il materiale viene frantumato per avere la granulometria richiesta nel ciclo produttivo, e viene quindi sottoposto a separazione per gravità e/o magnetica per aumentarne la concentrazione di ferro.
- *Il processo di pellettizzazione* prevede la produzione di pellets della dimensione di 9-16mm tramite trattamento termico. In questo caso il minerale ferrifero si trova già in forma di fini (<0.1mm) o proveniente dopo un processo di arricchimento.
- *Il processo di sinterizzazione* prevede l'agglomerazione di minerali di pezzatura superiore ai pellets (>25mm). In questo processo, la miscela composta di materiale ferrifero viene arricchita di additivi e correttivi.

Solitamente gli impianti di sinterizzazione sono parte dei cicli integrati di produzione dell'acciaio, mentre la pellettizzazione avviene in impianti nelle vicinanze di punti di estrazione [8].

Il forno di cokefazione produce il coke necessario all'altoforno tramite la cokefazione o pirolisi del carbone, processo termochimico in cui il carbone viene riscaldato in atmosfera priva di ossigeno rilasciando la sua parte volatile. La parte solida rimanente prende il nome di coke, mentre la parte volatile va a formare gas di forno di coke (Coke Oven Gas, COG) [8].

Nell'altoforno avviene la riduzione del minerale ferroso tramite reazione con monossido di carbonio rilasciato dalla ossidazione parziale del coke. Questo processo avviene per stadi all'interno delle varie sezioni che comprendono l'altoforno:

- la bocca, nella parte alta, attraverso la quale avviene la carica a strati con coke, miscele ferrose pretrattate (pellets, sinterizzati e minerali ferriferi) e calcare;
- il tino, dove le temperature variano tra i 500 e i 1000 °C;
- il ventre, dove la temperatura arriva a 1400°C circa;
- Hot Blast (HB), sacca attraverso cui viene iniettata aria calda (1000-1200°C) in pressione;
- il crogiolo, nella parte bassa, in cui viene raccolto il metallo liquido a circa 1500-1600°C.

L'aria iniettata porta alla combustione parziale del coke, che fornisce il calore necessario al riscaldamento e fusione della carica, e genera un flusso gassoso riducente ricco in CO che risale in controcorrente il forno [8]. I fumi uscenti dall'altoforno (Blast Furnace Gas – BFG) presentano ancora un elevato contenuto di CO e

vengono solitamente utilizzati come combustibile per il riscaldamento dell'HB nelle Hot Stoves (HS) e nell'impianto di potenza.

Dalla parte bassa della fornace viene spillato metallo fuso, che prende il nome di Hot Metal (HM) o pig iron, e scorie liquide (slag).

L'Hot Metal viene quindi inviato al convertitore ad ossigeno, dove vengono rimosse tutte le impurezze indesiderate (es. Mn, Si, ecc.) e ridotta la quantità di carbonio presente nel fuso. Il processo consiste nell'insufflaggio di ossigeno ad elevata purezza in pressione che ossida le impurezze e reagisce con il carbonio formando CO e CO₂. Il controllo della temperatura nella fornace avviene tramite l'aggiunta di rottami, minerali e additivi a temperatura ambiente. Come per l'altoforno, anche i fumi uscenti dalla BOF (Basic Oxygen Fournace Gas – BOF) contengono ancora un contenuto di CO significativo e sono solitamente usati come combustibile nelle Hot Stoves e nell'impianto di produzione di potenza.

In Figura 24 si riporta uno schema semplificato dell'utilizzo dei gas (BFG, BOFG e COG) e coke all'interno di un ciclo integrato, indicando anche i principali punti di emissione di CO₂ in atmosfera.

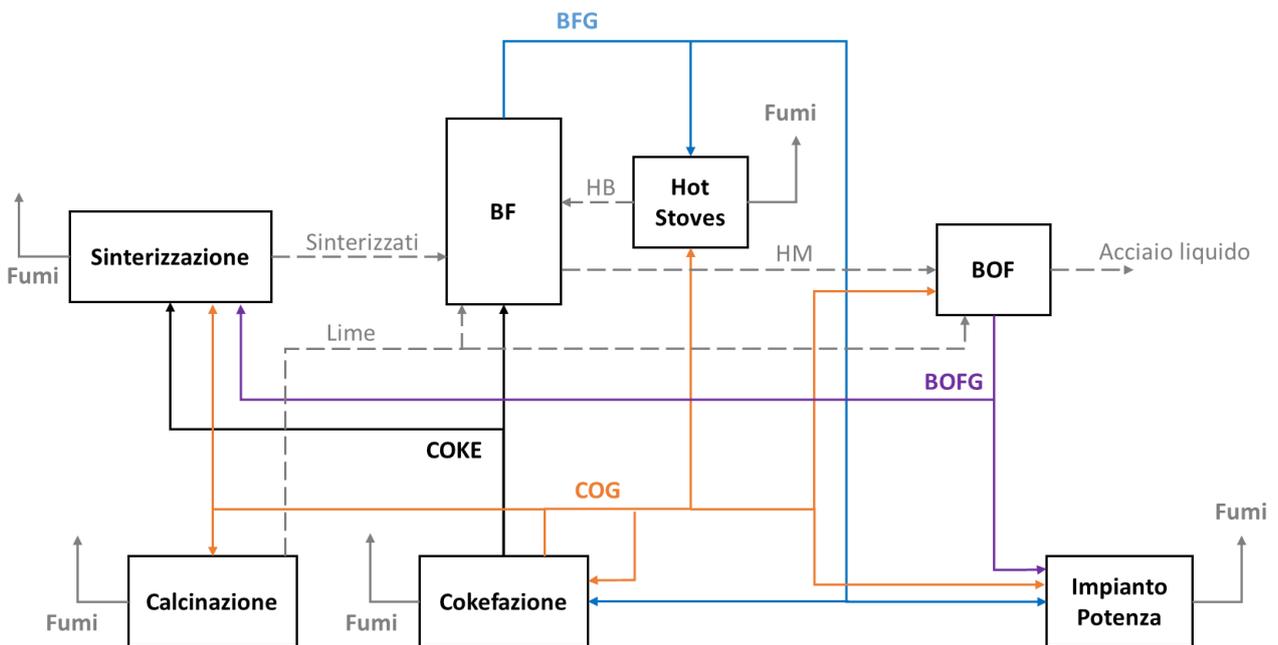


Figura 24 – Utilizzo dei gas (BFG, BOFG, COG) e coke all'interno del processo integrato di produzione dell'acciaio

La maggior parte del carbonio (circa 85%) introdotto nel processo di produzione, finisce per essere presente sottoforma di CO₂ o CO all'interno dei gas di processo BFG, BOFG e COG, che vengono riutilizzati come combustibili, Figura 24. Risulta essere, quindi, conveniente effettuare la cattura del carbonio prima della loro combustione, poichè l'azoto presente nell'aria comburente riduce la concentrazione di carbonio nei fumi. Inoltre, i gas di processo sono prodotti in pochi punti del processo, mentre sono presenti più punti di emissione di fumi da combustione, da cui potrebbe essere più complicato effettuare la cattura della CO₂ [36].

4.1.1 Sistema di riferimento BF-BOF

Il processo modellato preso a riferimento per la configurazione non decarbonizzata comprende i componenti principali del ciclo integrato: Altoforno, BOF e Hot Stoves. Altri componenti ausiliari non sono stati compresi, Figura 25. In Tabella 18 si riportano le assunzioni principali utilizzate nella modellazione del processo.

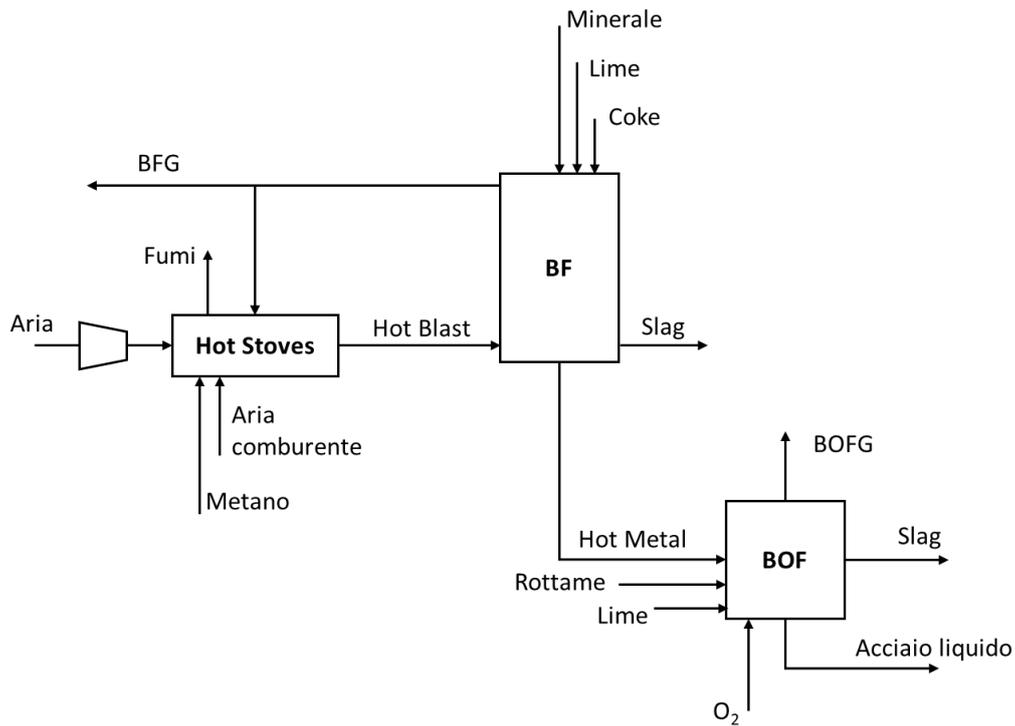


Figura 25 – Sistema di riferimento processo BF/BOF

Tabella 18 – Assunzioni sistema BF/BOF. ⁽¹⁾BFG Blast Furnace Gas, ⁽²⁾BOF Basic Oxygen Furnace

Parametro	Valore	U.M.	Ref.
Temperatura ingresso solidi	60	°C	-
Temperatura ambiente	15	°C	-
Produzione Hot Metal	12.875	t/d	[38]
Produzione acciaio	16.310	t/d	[38]
Altoforno			
Minerale in ingresso	866	t/h	[38]
Consumo coke	397	t/h	[38]
Consumo Lime	218	t/h	[38]
Contenuto di Fe ₂ O ₃ nel minerale ferrifero	83,9%	wt. %	[38]
Contenuto di Carbonio nel coke	86,4%	wt. %	[38]
Contenuto ossigeno in BFG ⁽¹⁾	2,7%	wt. %	[38]
Contenuto di carbonio nell'Hot Metal	4,3%	wt. %	[38]
Portata Hot Blast in ingresso	2.195	t/h	[38]
Temperatura di ingresso dell'Hot Blast	1.200	°C	[39]
Perdita di calore dai top gas	122	MW/t _{HM}	[39]
Pressione di uscita top gas	2,5	bar	[39]
Pressione di ingresso dell'Hot Blast	4,2	bar	[39]
Temperatura massima raggiunta nell'altoforno	1.500	°C	[39]
Hot Stoves			
% BFG ⁽¹⁾ in Hot Stoves	35,0%	%	[38]
% O ₂ fumi	3,0%	%	[38]
BOF⁽²⁾			
Consumo di ossigeno (95% O ₂)	81,7	kgO ₂ /t _{steel}	[38]
Pressione di ingresso dell'ossigeno	8,5	bar	[40]
Temperatura di ingresso Hot Metal	1.350	°C	[40]
Temperatura di uscita dell'acciaio	1.700	°C	[40]
Contenuto di carbonio nell'acciaio	0,044%	% wt	[38]

4.1.2 Processo decarbonizzato

Nei paragrafi seguenti sono state studiate alcune soluzioni per l'integrazione del CaL con il processo di produzione dell'acciaio tramite altoforno e BOF. Le soluzioni descritte di seguito, in particolare, propongono il sequestro del carbonio dai gas di processo (BFG e BOFG). Inoltre, per permettere una decarbonizzazione spinta del processo produttivo, al carbonatore viene fornito vapore a bassa entalpia, necessario alla reazione di Water-Gas Shift (WGS) che permette di convertire la CO presente nei gas in CO₂, che viene a sua volta catturata tramite la reazione di carbonatazione.



Il gas decarbonizzato ottenuto presenta, quindi, una maggiore concentrazione di idrogeno che può essere ulteriormente bruciato nelle Hot Stoves senza emissioni di carbonio ed una simultanea concentrazione della CO₂ che può essere facilmente catturata a valle ovvero in situ (Sorption Enhanced Water Gas Shift, SE-WGS)

In particolare, sono state analizzate tre configurazioni differenti a crescente grado di decarbonizzazione:

- **Configurazione 1:** viene effettuata la cattura del carbonio dai soli gas provenienti dall'altoforno (BFG). Il sorbente esausto a base di CaO proveniente dal CaL viene riutilizzato come additivo all'altoforno, Figura 26;
- **Configurazione 2:** i gas provenienti dalla BOF (BOFG) vengono miscelati ai BFG e inviati al carbonatore. Il sorbente esausto ricco in CaO proveniente dal CaL viene riutilizzato sia nell'altoforno che nella BOF, Figura 27;
- **Configurazione 3:** viene aumentata la quantità di gas decarbonizzato inviato alla HS in modo da fornire l'intero fabbisogno di energia termica necessaria per scaldare l'aria in ingresso all'altoforno (i.e., la portata di gas naturale in ingresso al HS viene annullata). In questo modo vengono ridotte le emissioni provenienti anche da questo componente, Figura 28.

4.1.2.1 Analisi energetica

Per il calcolo dei bilanci di massa ed energia del sistema di sequestro della CO₂ sono state effettuate assunzioni analoghe alla configurazione di integrazione del CaL con il processo di produzione del cemento "Tail End", indicate in Tabella 7. Gli schemi dei modelli implementati in Aspen Plus v10.0 sono riportati in "Allegato 2: modelli Aspen Plus del processo di produzione dell'acciaio BF/BOF".

Tabella 19 – Assunzioni per la formulazione del ciclo Rankine

Parametro	Valore	U.M.	Ref.
Temperatura ingresso in turbina di alta pressione	538	°C	[41]
Temperatura ingresso in turbina di bassa pressione	538	°C	[41]
Pressione di ingresso in turbina di alta pressione	178	bar	[41]
Pressione di ingresso in turbina di bassa pressione	34	bar	[41]
Pressione di condensazione	0,07	bar	[7]
Differenza di temperatura al pinch point	20	°C	[7]
Caduta pressione nel surriscaldatore	0,03	%	[33]
Caduta pressione nel risurriscaldatore	0,03	%	[33]
Caduta pressione nell'economizzatore	0,16	%	[33]
Rendimento isoentropico delle turbine	0,87	-	[7]
Rendimento meccanico/elettrico turbine	0,97	-	[7]
Rendimento idraulico pompe	0,75	-	[7]
Rendimento elettrico/meccanico pompe	0,94	-	[7]

Per ciclo di produzione di potenza, invece, viste la maggiore quantità di calore disponibile e produzione di energia elettrica in turbina, sono state ipotizzati parametri di funzionamento simili a quelli di una centrale termoelettrica tradizionale, con due turbine di espansione e ri-surriscaldamento del vapore, Tabella 19.

In Figura 26, Figura 27 e Figura 28 sono riportati gli schemi di processo semplificati delle tre configurazioni proposte, indicando anche la posizione degli scambiatori di ricupero termico.

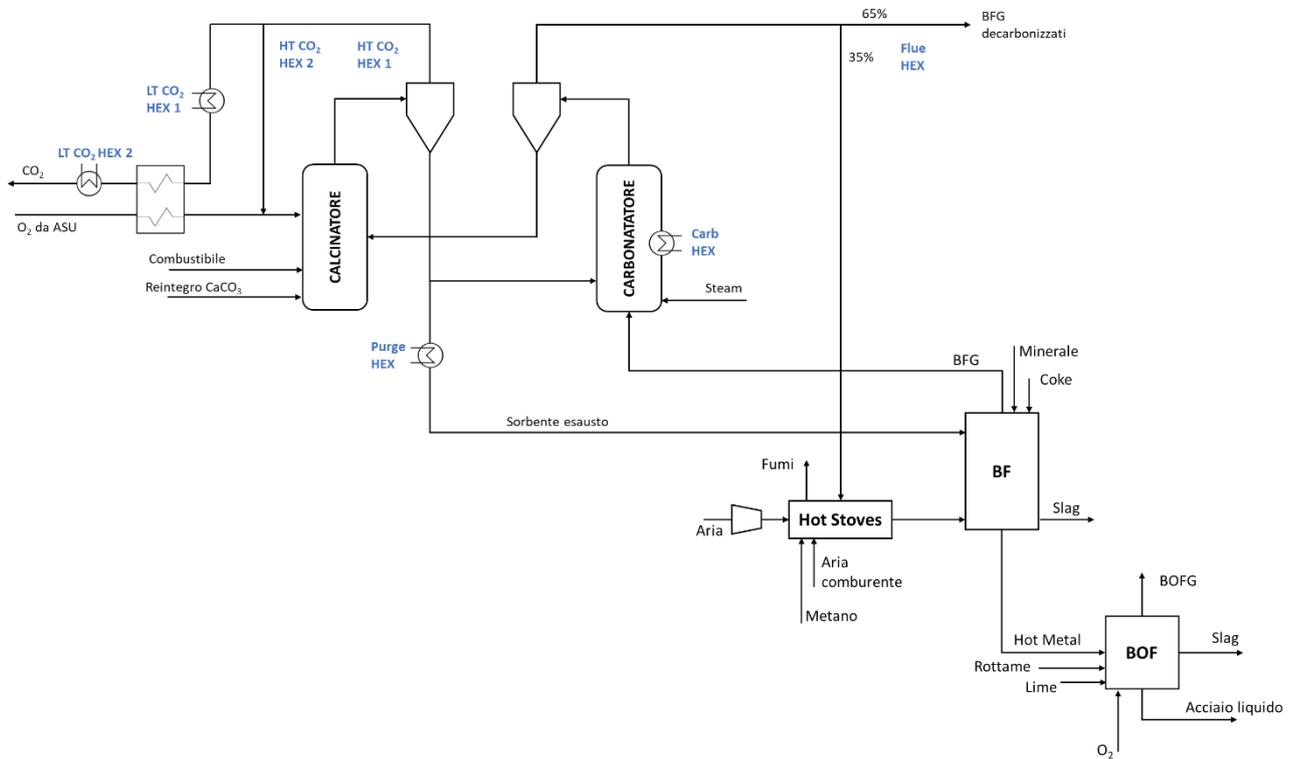


Figura 26 – Configurazione 1. cattura CO₂ da altoforno

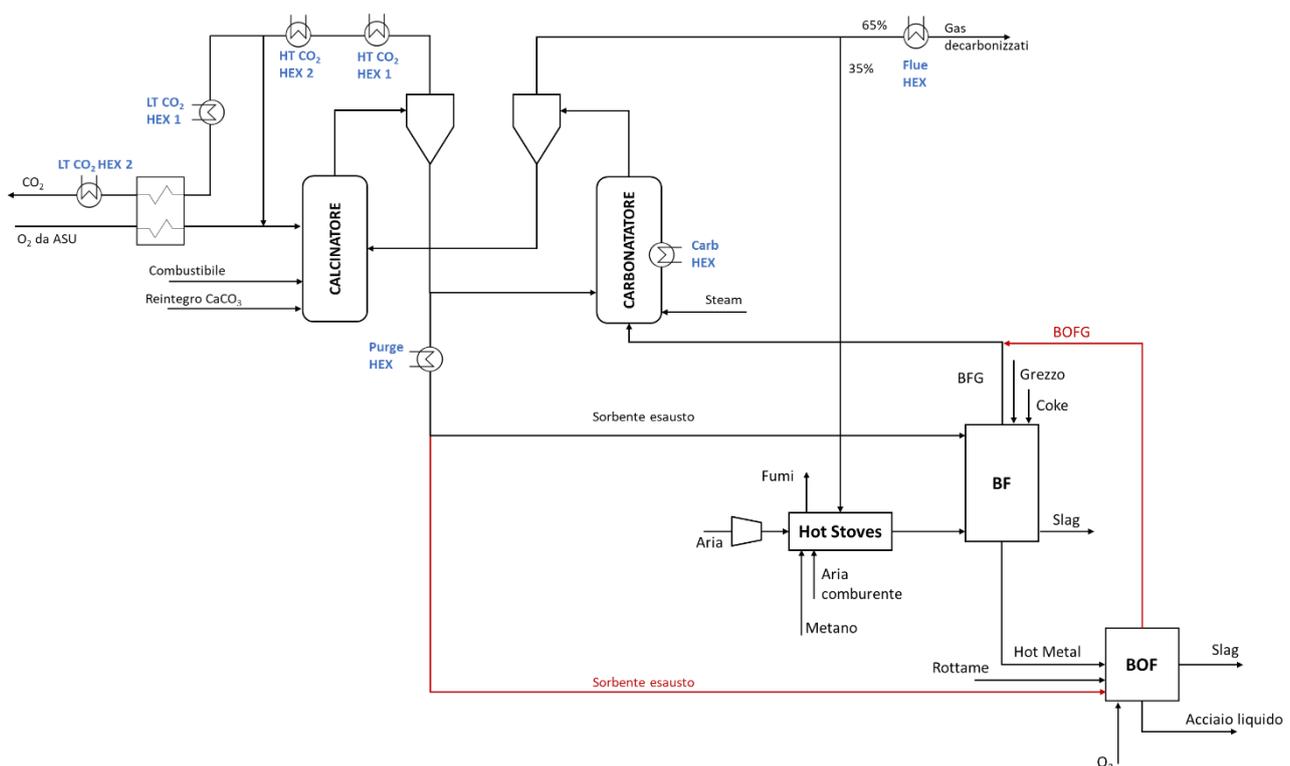


Figura 27 – Configurazione 2. cattura CO₂ da altoforno e convertitore ad ossigeno

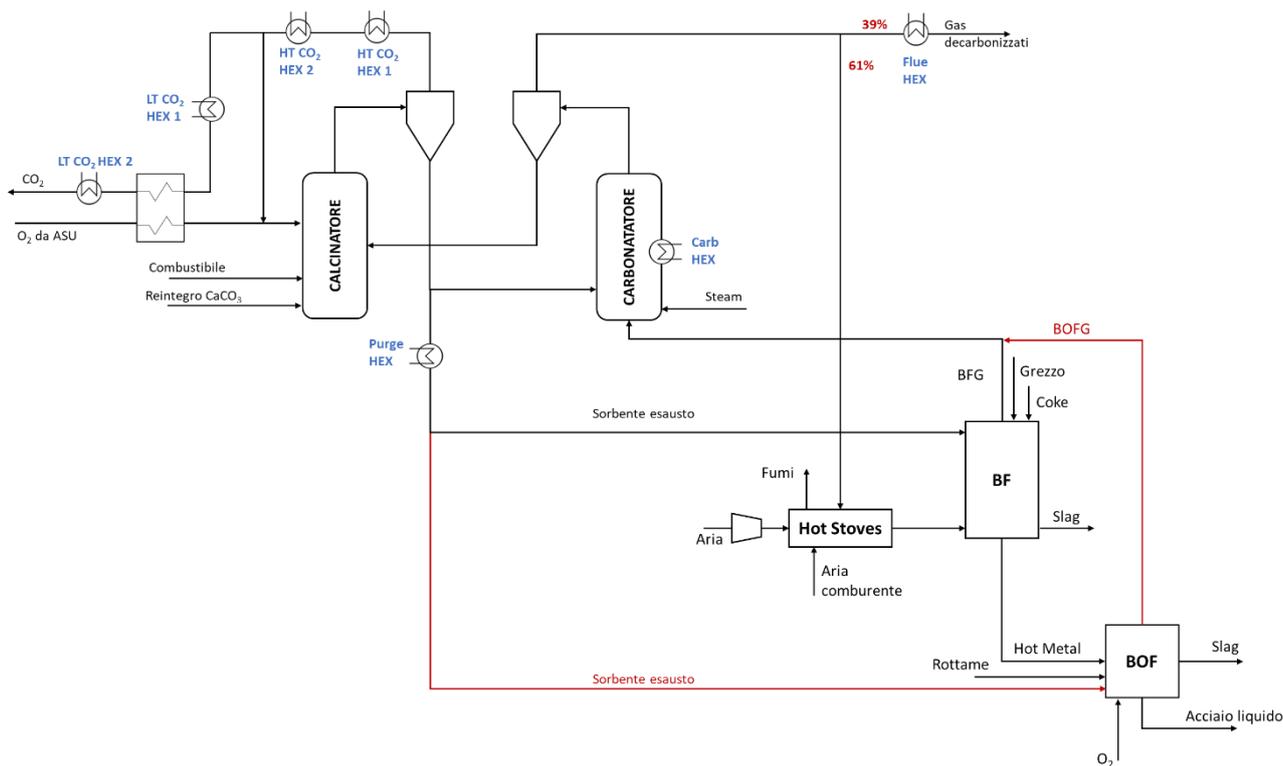


Figura 28 – Configurazione 3. cattura CO₂ da altoforno, convertitore e Hot Stoves

Gli scambiatori utilizzati per il recupero termico sono riportati di seguito:

- **Carb HEX:** che asporta al carbonatore il calore prodotto dalla reazione esotermica di cattura della CO₂ mantenendo la temperatura operativa a circa 650 °C;
- **Flue HEX:** che raffredda i gas decarbonizzati che vengono esportati uscenti dal carbonatore a 650 °C fino a 120°C.
- **Purge HEX:** dove avviene il raffreddamento del sorbente esausto uscente dal CaL alla temperatura di 920 °C fino alla temperatura di 120°C. Il materiale raffreddato viene quindi inviato all’altoforno o alla BOF e usato come additivo.
- **HT CO₂ HEX 1, HT CO₂ HEX 2, LT CO₂ HEX 1, LT CO₂ HEX 2:** che raffreddano il flusso gassoso ricco di CO₂ uscente dal calcinatore alla temperatura di 920°C fino alla temperatura di 80°C richiesta dal sistema di compressione e trattamento della CO₂.

La Figura 29 e la Tabella 20 riportano le caratteristiche di una possibile rete di scambiatori di calore per il recupero termico e la produzione di vapore per la configurazione 1. Per le configurazioni 2 e 3 sono state ipotizzate reti analoghe. Nella rete mostrata, in particolare, è presente un pinch point di configurazione allo scambiatore “Flue HEX” tra l’acqua in ingresso (flusso 1) ed i gas decarbonizzati in uscita (flusso 7).

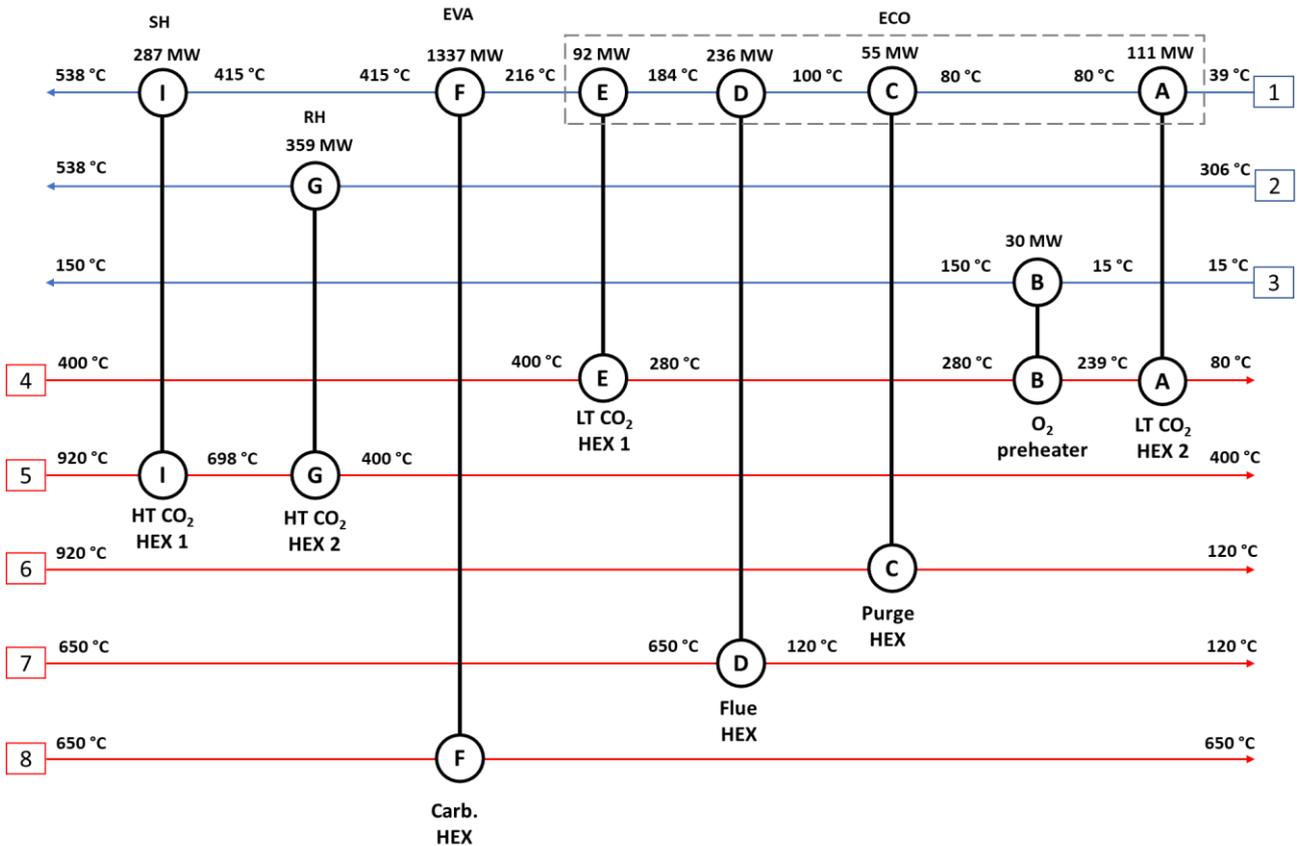


Figura 29 – Rete di scambiatori per il recupero termico cattura da altoforno

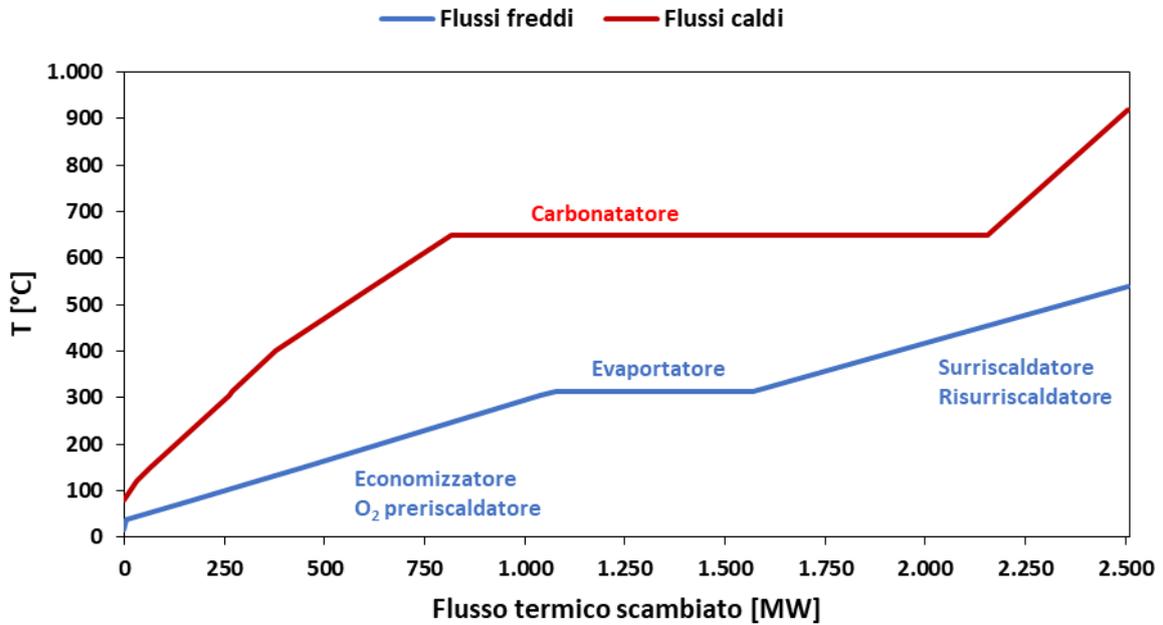


Figura 30 – Dettaglio curve composite fluidi caldi e freddi

Tabella 20 – Dettaglio flussi rete di scambiatori per il recupero termico cattura da altoforno

Flusso n°	Descrizione	Temperatura iniziale	Temperatura finale	Portata	Flusso termico ceduto/assorbito
1	Portata acqua circolante nel Rankine	39 °C	538 °C	2381 t/h	2118 MW
2	Portata acqua al risurriscaldatore	306 °C	538 °C	2381 t/h	359 MW
3	Flusso O ₂	15 °C	150 °C	868 th	30 MW
4	Flusso CO ₂ inviato alla PCU	400 °C	80 °C	2470 t/h	233 MW
5	Flusso CO ₂ uscente dal calcinatore	920 °C	400 °C	3580 t/h	646 MW
6	Sorbente spento uscente dal CaL	920 °C	120 °C	217 t/h	55 MW
7	Gas processo decarbonizzati	650 °C	120 °C	1279 t/h	236 MW
8	Carbonatore	650 °C	650 °C	-	1337 MW

4.1.2.2 Bilanci materia ed energia

In Tab. 21 - 24 si riportano i bilanci di materia e consumi di energia ottenuti dalle simulazioni di processo per le diverse configurazioni. Come si osserva da Figura 31, il ciclo Rankine produce energia elettrica in eccesso rispetto al fabbisogno dell'impianto e viene quindi esportata in rete. In configurazione 3 aumentata la quota del gas di processo decarbonizzato uscente dal carbonatore ed inviata alle Hot Stoves dal 35% al 61% in modo da azzerare il consumo di gas naturale per il riscaldamento dell'Hot Blast, riducendo anche il consumo totale di energia primaria del sistema, come indicato in Figura 31.

Il consumo di combustibile stimato del processo tradizionale risulta essere di circa 18 574 MJ_{LHV}/t_{steel}, coerente con il consumo stimato da Germeshuizen et al. [38] di circa 16 628 MJ_{LHV}/t_{steel} (non comprendente i consumi alle Hot Stoves).

Il consumo di energia primaria aumenta da circa 19 851 MJ_{LHV}/t_{steel} (processo non decarbonizzato) a circa 28663 MJ_{LHV}/t_{steel} (configurazione 1), 29 052 MJ_{LHV}/t_{steel} (configurazione 2) e 27 699 MJ_{LHV}/t_{steel} (configurazione 3). Le emissioni di CO₂ totali diminuiscono da circa 2 009 kg_{CO2}/t_{steel} a circa 262 kg_{CO2}/t_{steel} (configurazione 1) e 122 kg_{CO2}/t_{steel} (configurazione 2) e 46 kg_{CO2}/t_{steel} (configurazione 3). L'indice di SPECCA stimato risulta essere quindi di 5,0 MJ/kg_{CO2} per la configurazione 1, 4,9 MJ/kg_{CO2} per la configurazione 2 e 4,0 MJ/kg_{CO2} per la configurazione 3.

Tabella 24

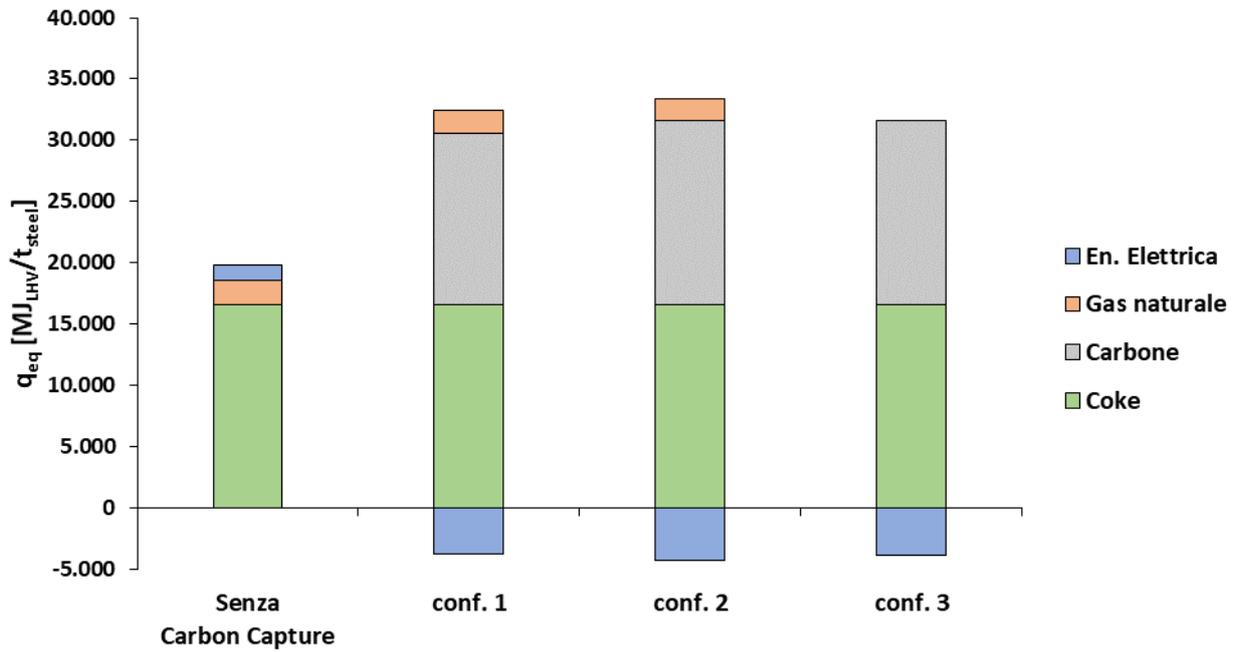


Figura 31 – Consumo specifico energia primaria (q_{eq})

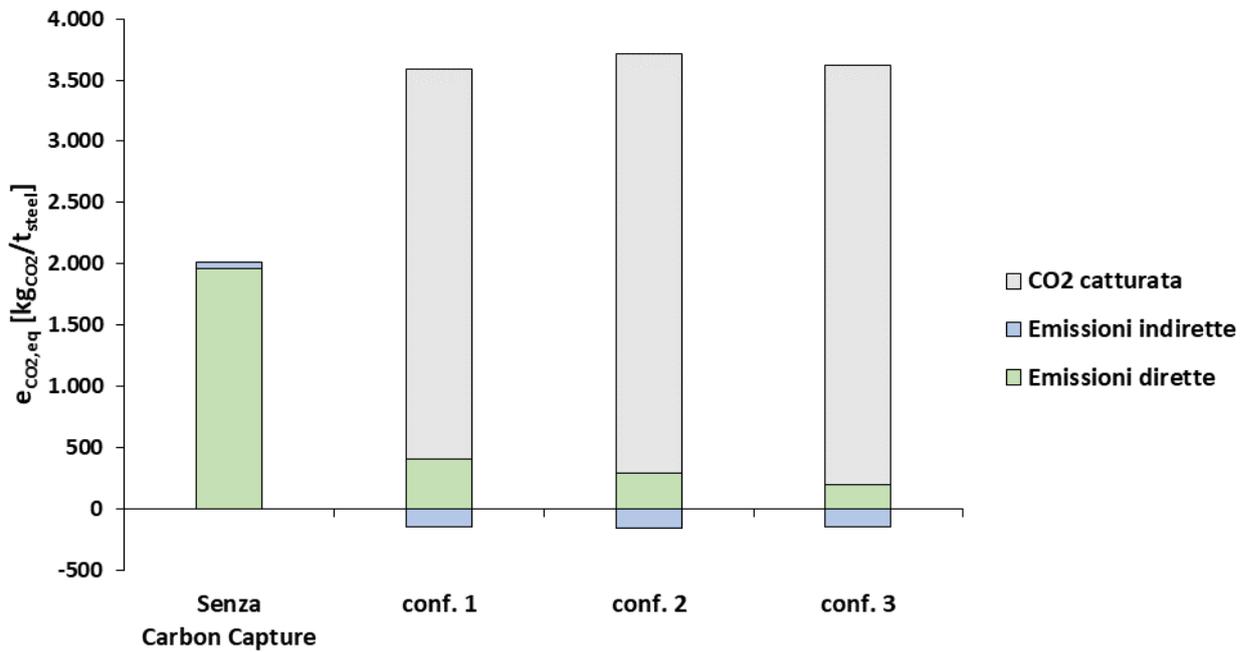


Figura 32 – Emissioni specifiche equivalenti di CO₂ ($e_{CO_2,eq}$)

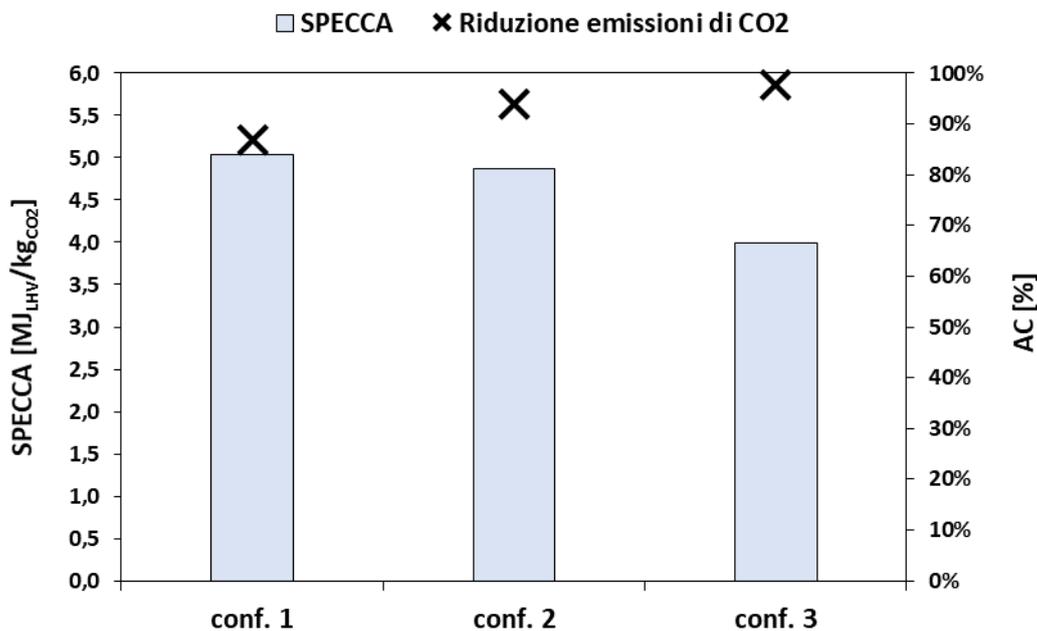


Figura 33 – SPECCA e CO₂ evitata

Tabella 21 – Bilancio di materia e consumo combustibili

Voce	Simbolo	Processo convenzionale	Conf. 1	Conf. 2	Conf. 3	U.M.
Produzione Acciaio media giornaliera		16.310	16.311	16.311	16.311	t/d
Consumo minerale		866,1	864,4	864,4	864,4	t/h
Altoforno						
Produzione Hot Metal media giornaliera		12.875	12.895	12.895	12.895	t/d
Lime consumato		218	-	-	-	t/h
Coke consumato		396,7	396,7	396,7	396,7	t/h
Potere calorifico inferiore coke		28,3	28,3	28,3	28,3	MJ/kg
Coke consumato		3.119	3.119	3.119	3.119	MW _{LHV}
Hot Stoves						
Consumo gas naturale		27,9	25,8	23,5	-	t/h
Potere calorifico inferiore gas naturale		50	50	50	-	MJ/kg
Consumo gas naturale		388	359	326	-	MW _{LHV}
BOF						
Consumo rottami		192	192	192	192	t/h
Consumo Lime		25,5	25,5	-	-	t/h
Calcium Looping						
Consumo carbone		-	354	380	380	t/h
Potere calorifico inferiore carbone		-	27	27	27	MJ/kg
Consumo carbone		-	2.654	2.849	2.849	MW _{LHV}
Vapore bassa pressione - spillato da Rankine		-	217	240	240	t/h
Processo totale						
Consumo combustibile totale		3.506	6.131	6.294	5.968	MW_{LHV}
Consumo combustibile totale	q_{comb}	18.574	32.479	33.340	31.612	MJ_{LHV}/t_{steel}
	Coke	16.520	16.519	16.519	16.519	MJ _{LHV} /t _{steel}
	Gas naturale	2.055	1.900	1.729	0	MJ _{LHV} /t _{steel}
	Carbone	-	14.059	15.092	15.093	MJ _{LHV} /t _{steel}

Tabella 22 – Consumi di energia elettrica

Voce	Simbolo	Processo convenzionale	Conf. 1	Conf. 2	Conf. 3	U.M.
Altoforno – Hot Stoves						
Consumo compressione HB		109	109	109	109	MW
BOF						
Consumo ossigeno		55	55	55	55	t/h
Consumo specifico ASU		226	226	226	226	kWh _{el} /t _{O2}
Consumo energia elettrica ASU		13	13	13	13	MW
Consumo compressione ossigeno		4	4	4	4	MW
Consumo energia elettrica per BOF		17	17	17	17	MW
Calcium Looping						
Consumo ossigeno		-	868	932	932	t/h
Consumo specifico ASU		-	226	226	226	kWh _{el} /t _{O2}
Consumo energia elettrica ASU		-	196	211	211	MW
Consumo compressione CO ₂		-	231	249	249	MW
Consumo energia elettrica sezione CaL		-	427	459	459	MW
Ciclo Rankine						
Produzione en. el. da turbina di alta pressione		-	-246	-267	-257	MW
Produzione en. el. da turbina di bassa pressione		-	-702	-761	-733	MW
Consumo pompe di circolazione		-	21	22	22	MW
Produzione energia elettrica netta		-	-927	-1006	-969	MW
Processo totale						
Consumo energia elettrica totale		125	-375	-421	-384	MW
Consumo specifico energia elettrica totale	en_{el}	664	-1.984	-2.230	-2.035	MJ_{el}/t_{steel}
Altoforno e Hot Stoves		575	575	575	575	MJ _{el} /t _{steel}
BOF		89	89	89	89	MJ _{el} /t _{steel}
Sezione CaL		0	2.264	2.433	2.433	MJ _{el} /t _{steel}
Rankine		0	-4.912	-5.327	-5.132	MJ _{el} /t _{steel}

Tabella 23 – Consumi totali energia primaria

Voce	Simbolo	Processo convenzionale	Conf. 1	Conf. 2	Conf. 3	U.M.
Consumo combustibile totale		3.506	6.131	6.294	5.968	MW _{LHV}
Consumo energia elettrica		125	-375	-421	-384	MW _{el}
Fattore conversione parco elettrico nazionale	$\eta_{rif,el}$	52,0%	52,0%	52,0%	52,0%	%
Consumo energia primaria da energia elettrica		241	-720	-810	-739	MW _{LHV}
Consumo totale energia primaria		3.747	5.411	5.484	5.229	MW _{LHV}
Consumo specifico totale energia primaria	q_{eq}	19.851	28.663	29.052	27.699	MJ_{LHV}/t_{steel}

Tabella 24 – Emissioni CO₂ e KPIs

Voce	Simbolo	Processo convenzionale	Conf. 1	Conf. 2	Conf. 3	U.M.
Emissioni dirette CO ₂		1.960	407	285	195	kg _{CO2} /t _{steel}
Fattore emissione parco elettrico nazionale	e _{rif,el}	263,4	263,4	263,4	263,4	kg _{CO2} /MWh _{el}
Emissioni indirette CO ₂		49	-145	-163	-149	kg _{CO2} /t _{steel}
Emissioni equivalenti CO₂	e_{CO2,eq}	2.009	262	122	46	kg_{CO2}/t_{steel}
Consumo specifico totale energia primaria	q _{eq}	19.851	28.663	29.052	27.699	MJ _{LHV} /t _{steel}
CO ₂ evitata		-	1.747	1.887	1.963	kg _{CO2} /t _{steel}
CO ₂ catturata	catt _{CO2}	-	3.186	3.427	3.428	kg _{CO2} /t _{steel}
Efficienza globale di cattura della CO₂	E_{CO2,tot}	-	92,4%	96,6%	98,7%	%
Riduzione emissioni di CO₂	AC	-	87,0%	93,9%	97,7%	%
Consumo di energia primaria per CO₂ evitata	SPECCA	-	5,0	4,9	4,0	MJ/kg_{CO2}

4.1.3 Analisi economica

La stima dei costi, relativi al sistema di cattura e ciclo Rankine è stata effettuata seguendo la procedura descritta al cap. 2. In Tabella 30 si riportano i risultati dell’analisi economica. In particolare, sono stati stimati costi della CO₂ evitata compresi tra un massimo di 23,5 €/t_{CO2} (corrispondente a configurazione 1) ed un minimo di 22,1 €/t_{CO2} (corrispondente a configurazione 2). I costi per la decarbonizzazione del processo produttivo risultano essere invece compresi tra circa 37,5 €/t_{steel} 41,8 €/t_{steel}. In Figura 34 si riporta un confronto tra i costi della CO₂ evitata, indicando i valori massimi e minimi ottenuti applicando rispettivamente le funzioni di costo proposte da Michalski et al. [19] e De Lena et al. [7].

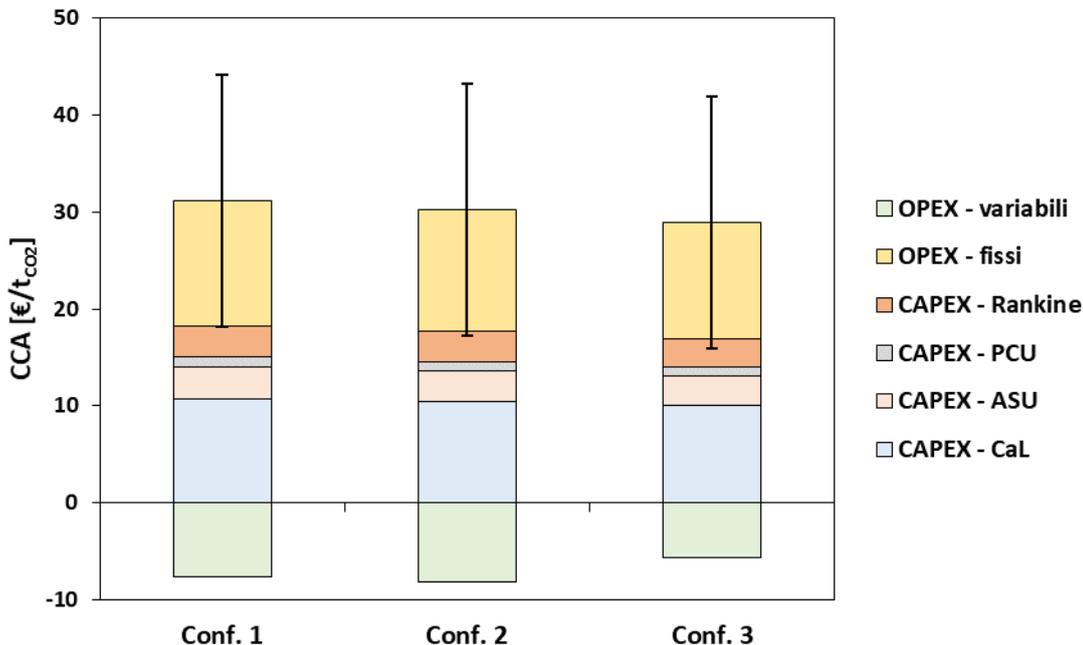


Figura 34 – Costo della CO₂ evitata (CCA)

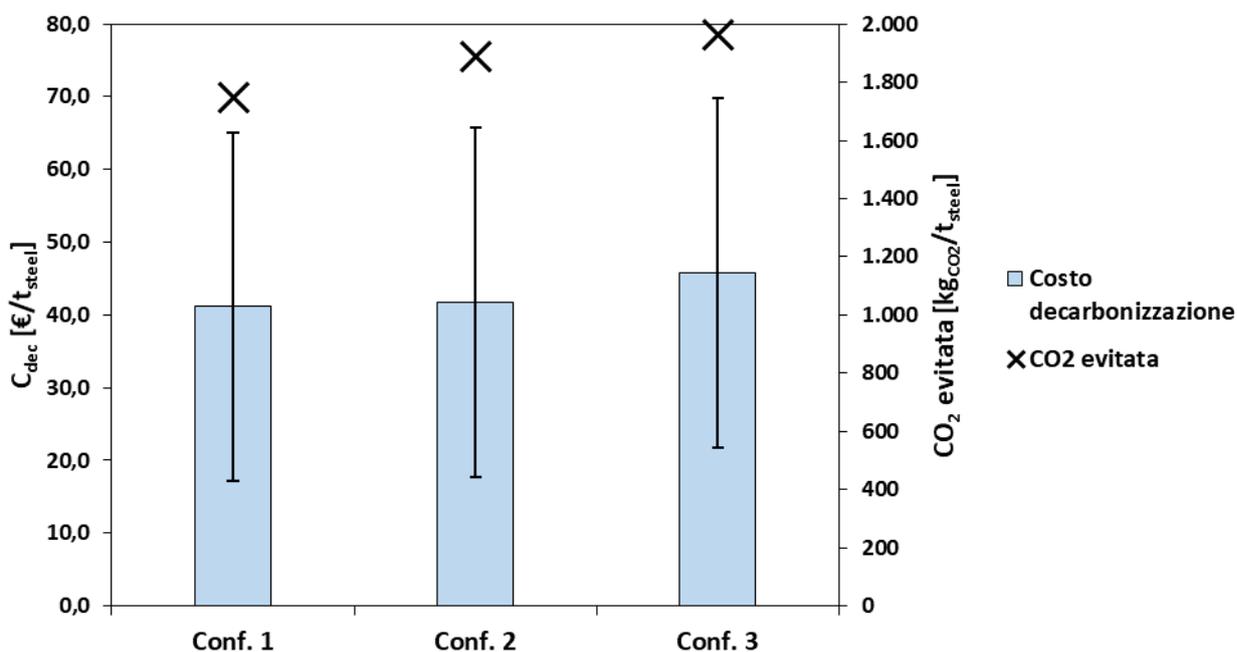


Figura 35 – Costo di decarbonizzazione (C_{dec})

Tabella 25 – Dettaglio dei componenti del Total Plant Cost

Voce	Conf. 4	Conf. 5	Conf. 6	U.M.
Carbonatatore	479,9	508,4	511,6	M€
Calcinatore	589,9	618,5	618,5	M€
ASU	338,9	353,7	353,7	M€
PCU	100,5	101,5	101,5	M€
Preparazione limestone	13,2	14,1	14,1	M€
Turbine	143,5	151,9	148,0	M€
Gen. El.	87,2	94,1	90,9	M€
Pompa	1,5	1,6	1,6	M€
Condensatore	30,5	32,1	31,3	M€
Economizzatori	21,3	21,9	18,6	M€
Evaporatore	18,5	19,7	19,1	M€
Surriscaldatore	8,8	9,2	9,5	M€
Risurriscaldatore	12,4	13,1	13,1	M€
TOTALE	1.846,2	1.939,8	1.931,5	M€

Tabella 26 – Dettaglio dei componenti dell'OPEX

Voce	Conf. 1	Conf. 2	Conf. 3	U.M.
OPEX variabili tot	-72,1	-83,1	-60,0	M€/anno
Consumo limestone	12,5	13,7	13,8	M€/anno
Consumo carbone	229,3	246,1	246,1	M€/anno
Consumo elettricità	-313,9	-343,0	-319,8	M€/anno
OPEX fissi tot	122,7	128,1	127,6	M€/anno
Assicurazioni e tasse	36,9	38,8	38,6	M€/anno
Costi manutenzione	46,2	48,5	48,3	M€/anno
Dipendenti	12,0	12,0	12,0	M€/anno
Manodopera per manutenzione	18,5	19,4	19,3	M€/anno
Amministrazione	9,1	9,4	9,4	M€/anno

Tabella 27 – Calcolo KPIs economici

Voce	Simbolo	Conf. 4	Conf. 5	Conf. 6	U.M.
Produzione acciaio		16.311	16.311	16.311	t/d
Emissioni equivalenti totali di CO ₂	e _{CO2,eq}	262	122	46	kg _{CO2} /t _{steel}
CO ₂ evitata		1.747	1.887	1.963	kg _{CO2} /t _{steel}
CO ₂ catturata	catt _{CO2}	3.186	3.427	3.428	kg _{CO2} /t _{steel}
CAPEX		1.846,2	1.939,8	1.931,5	M€
OPEX		50,6	45,0	67,7	M€/anno
Costo CO₂ evitata	CCA	23,5	22,1	23,3	€/t_{CO2}
CAPEX		18,2	17,7	17,0	€/t _{CO2}
OPEX		5,3	4,4	6,3	€/t _{CO2}
Costo CO₂ catturata	C_{CO2,capt}	12,9	12,2	13,3	€/t_{CO2}
Costo decarbonizzazione	C_{dec}	41,1	41,7	45,7	€/t_{steel}

4.2 Processo DRI/EAF

Il principale processo alternativo al ciclo integrale BF-BOF di cui sopra, è il processo di riduzione diretta che consiste nella rimozione dell'ossigeno da materiale ferrifero (rottami, minerali di ferro) direttamente nel loro stato solido. Il prodotto solido che si ottiene, DRI, è principalmente impiegato per la produzione di ferro tramite forno elettrico ad arco (*Electric Arc Furnace*, EAF). Il processo di riduzione diretta più diffuso, in particolare, è il processo MIDREX responsabile da solo della produzione di circa il 60,5 % del DRI prodotto su scala globale [42]. In questo processo l'ossigeno viene rimosso dal materiale ferroso (pellettizzati e/o minerali ferrosi) da un gas riducente ricco in idrogeno e monossido di carbonio generato dalla reazione di reforming del gas naturale o, in casi particolari, dalla gassificazione del carbone. Il materiale prodotto è composto per circa 88-94% di ferro metallico, 1-5 % carbonio e il restante ossigeno e scorie, e deve essere ulteriormente trattato per ottenere acciaio.

I componenti principali del processo MIDREX sono il reformer, dove avviene il reforming del gas naturale, e la Shaft Furnace. Quest'ultimo è diviso in due zone: nella parte alta avvengono le reazioni di riduzione dell'ossido di ferro a temperature di circa 900°C, mentre nella parte bassa avviene il raffreddamento del DRI fino alle temperature di trasporto o di stoccaggio con gas inerte [8][43][44].

Viste le temperature raggiunte, nella Shaft Furnace non avviene alcun processo di affinamento o fusione e gli elementi indesiderati, che nell'altoforno si concentrano nello Slag, sono ancora presenti nel DRI. Per tale motivo la carica dei minerali ferriferi con cui viene alimentato un processo DR deve essere di buona qualità con un contenuto di ferro non inferiore al 65% [45].

Il materiale prodotto dalla riduzione diretta presenta una struttura porosa, e, per tale motivo, risulta essere facilmente ri-ossidabile se posto in contatto con aria, rendendone difficile il trasporto e stoccaggio. In alcuni casi, quindi, il DRI viene compattato in Hot Briquetted Iron (HBI) tenuti a circa 700°C per un più facile trasporto [46].

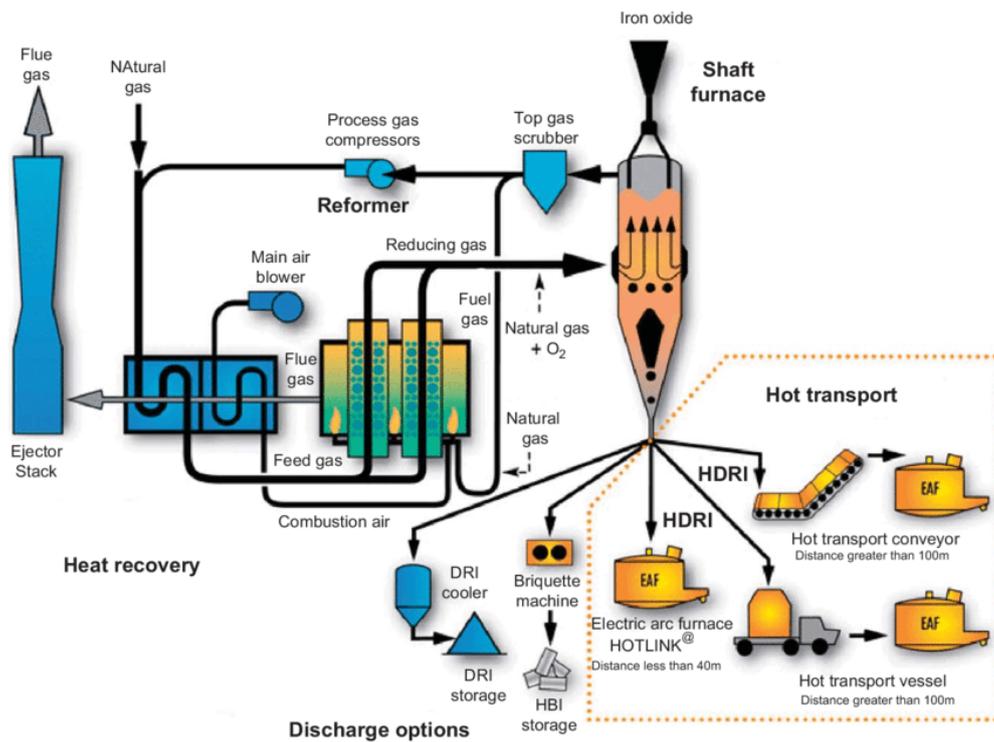


Figura 36 – Schema del processo MIDREX [45].

4.2.1 Sistema di riferimento del DRI

Il sistema modellato preso a riferimento per la configurazione non decarbonizzata sfrutta il processo MIDREX per la produzione di DRI a 750°C (HDRI) e un forno elettrico ad arco, per la successiva fusione e trattamento del materiale necessari per raggiungere gli standard di qualità richiesti, Figura 37. In Tabella 28 si riportano le assunzioni principali del processo di riferimento utilizzate durante le analisi. I punti di emissione di CO₂ sono due: uno dai fumi provenienti dal reformer e l'altro dai fumi provenienti dall'EAF. Questi ultimi gas presentano solitamente un elevato contenuto di CO e vengono, quindi, ulteriormente bruciati in torcia.

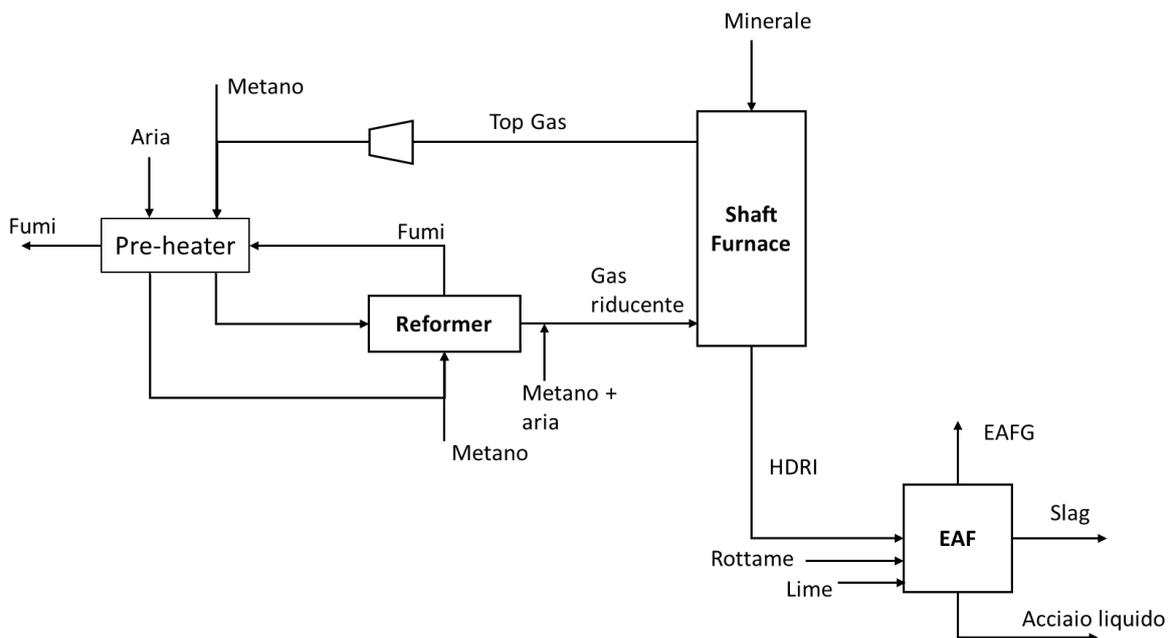


Figura 37 – Sistema di riferimento processo di riduzione diretta (MIDREX) e EAF

Tabella 28 – Assunzioni per la modellazione del sistema DRI/EAF

Parametro	Valore	U.M.	Ref.
Temperatura di ingresso solidi	60	°C	-
Temperatura ambiente	15	°C	-
Produzione HDRI	6.262	t/d	[38]
Produzione acciaio	8.517	t/d	[38]
Shaft furnace			
Minerale in ingresso	365	t/h	[38]
Contenuto Fe ₂ O ₃ minerale in ingresso	96%	wt. %	[38]
Contenuto di carbonio nel HDR in uscita	2,0%	wt. %	[43]
Grado di metallizzazione raggiunto	0,929%	%	[43]
Temperatura gas riducente in ingresso	957	°C	[43]
Temperatura uscita dei top gas	285	°C	[43]
Pressione uscita top Gas	1,6	bar	[43]
Quota dei top gas inviati al bruciatore del Reformer	32,3%	%	[43]
Reformer			
Temperatura Reformer	831	°C	[43]
Temperatura preriscaldamento gas in ingresso al reformer	580	°C	[38]
Temperatura combustione	1.200	°C	[43]
Temperatura fumi combustione dal pre-heater	265	°C	[43]
Contenuto di ossigeno nei fumi	5%	vol. %	
Pressione al reformer	5,0	bar	[45]
Electric Arc Furnace (EAF)			
Temperatura di funzionamento	1.600	°C	[47]
Consumo Lime	82,5	kg/t _{steel}	[47]
Consumo ossigeno	7,5	t/h	[47]

4.2.2 Processo per la produzione di pre-ridotto decarbonizzato

Nei paragrafi seguenti sono state studiate alcune soluzioni per l'integrazione del CaL con il processo di produzione dell'acciaio tramite riduzione diretta e forno elettrico ad arco.

In particolare, sono state analizzate due configurazioni differenti a crescente grado di decarbonizzazione:

- **Configurazione 4:** in cui viene effettuata la cattura della CO₂ dei fumi provenienti dal reformer, unico punto di emissione dell'intero processo MIDREX, Figura 38;
- **Configurazione 5:** in cui si effettua una decarbonizzazione spinta del processo catturando la CO₂ dai gas di scarico provenienti dall'EAF, Figura 27. In questa configurazione questi gas, invece che essere bruciati in torcia, vengono dapprima inviati al combustore del reformer, riducendone il fabbisogno di combustibile, Figura 39. Parte del sorbente esausto in uscita dal CaL ricco in CaO e ad elevata temperatura (920 °C) può essere inviato alla EAF come additivo e riducendone il consumo di energia.

4.2.2.1 Analisi energetica

Come per le configurazioni analizzate nei capitoli precedenti, anche i processi decarbonizzati di produzione dell'acciaio tramite DRI e EAF sono stati modellati tramite software Aspen Plus v10.0, considerando assunzioni analoghe a quelle effettuate per i processi di decarbonizzati di produzione dell'acciaio tramite BF e BOF, Tabella 7 e Tabella 19. Gli schemi dei modelli implementati sono riportati in "Allegato 3: modelli Aspen Plus del processo di produzione dell'acciaio DRI/EAF".

Per entrambe le configurazioni 4 e 5 il combustibile bruciato al Calcium Looping per la rigenerazione del sorbente è gas naturale, combustibile comunemente usato nei processi di riduzione diretta. Il consumo di energia all'EAF è stato determinato considerando consumo solo di energia elettrica e un'efficienza del forno del 55% [48].

In Figura 38 e Figura 39 sono riportati gli schemi di processo semplificati delle due configurazioni proposte, indicando anche la posizione degli scambiatori di ricupero termico.

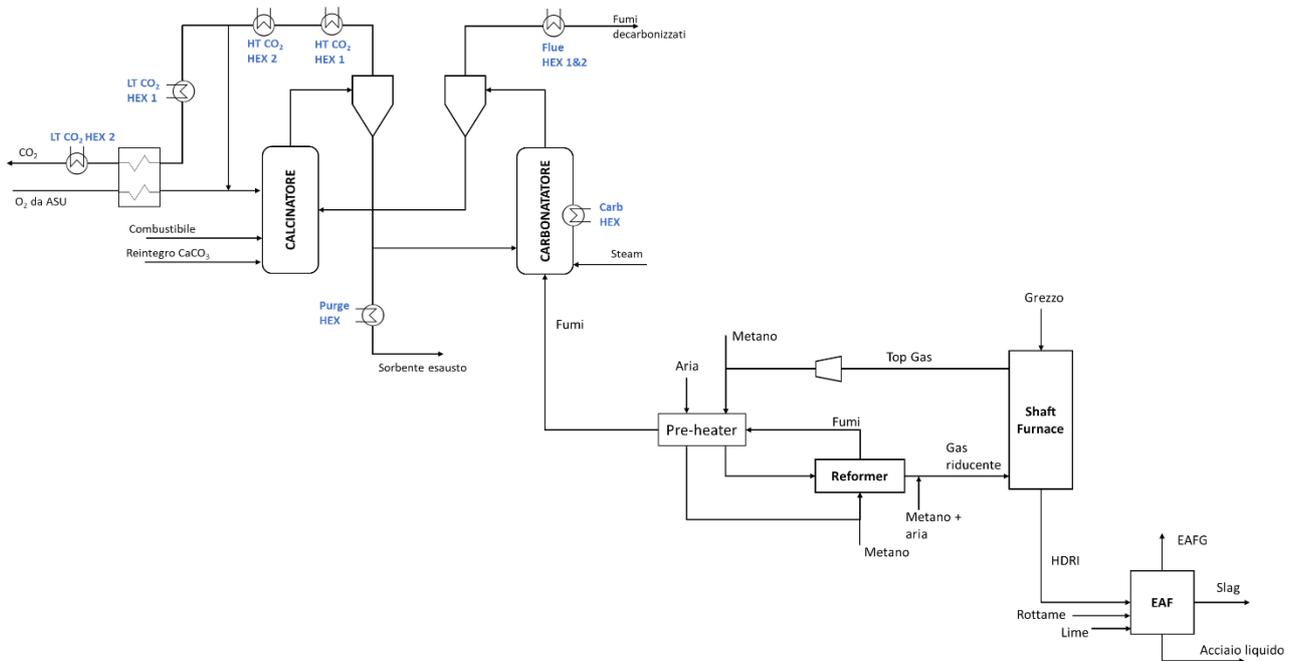


Figura 38 – Configurazione 4: cattura CO₂ da Shaft Furnace e Reformer

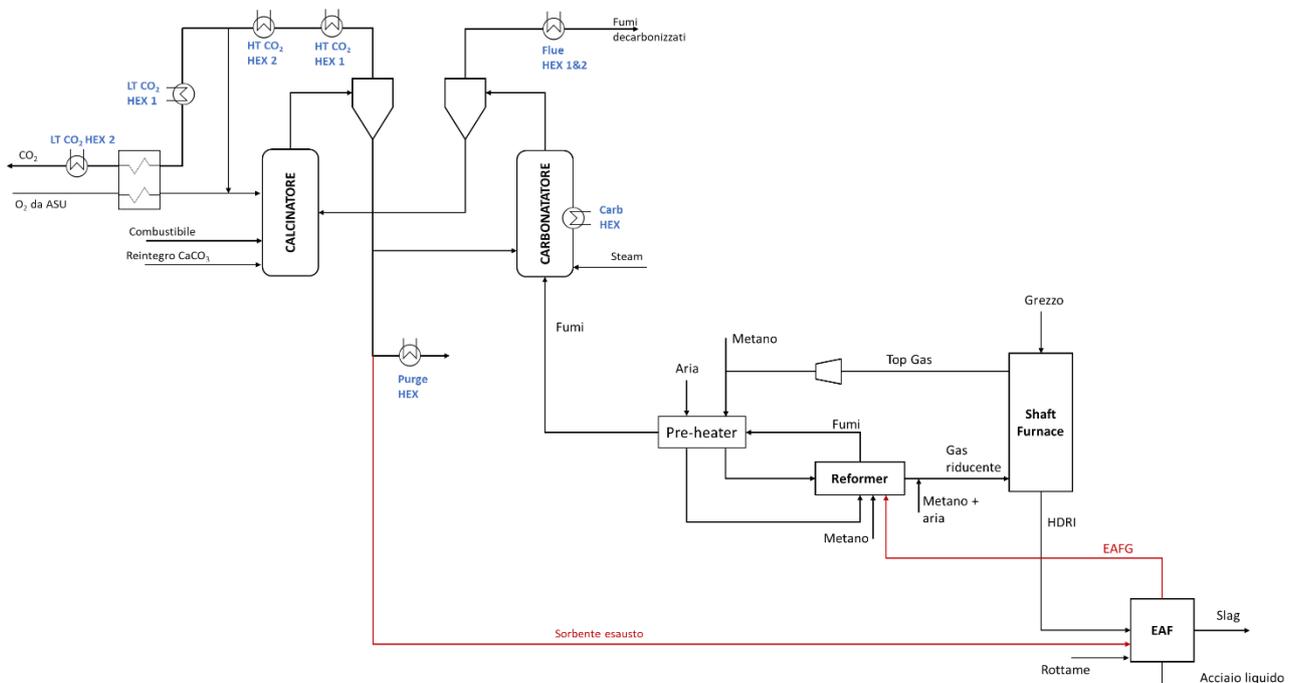


Figura 39 – configurazione 5: cattura CO₂ da Shaft furnace, Reformer e EAF

Gli scambiatori utilizzati per il recupero termico sono riportati di seguito:

- **Carb HEX:** che asporta al carbonatore il calore prodotto dalla reazione esotermica di cattura della CO₂ mantenendo la temperatura operativa del reattore a circa 650 °C;
- **Flue HEX:** che raffredda i gas decarbonizzati che vengono esportati uscenti dal carbonatore a 650 °C fino a 120°C.
- **Purge HEX:** dove avviene il raffreddamento del sorbente spento uscente dal CaL e non riutilizzato all’interno dell’EAF dalla temperatura di 920 °C fino alla temperatura di 120°C.
- **HT CO₂ HEX 1, HT CO₂ HEX 2, LT CO₂ HEX 1, LT CO₂ HEX 2:** che raffreddano il flusso gassoso ricco di CO₂ uscente dal calcinatore alla temperatura di 920°C fino alla temperatura di 80°C richiesta dal sistema di compressione e trattamento della CO₂.

In riferimento alla configurazione 4, Figura 40 e Tabella 29 riportano le caratteristiche di una possibile rete di scambiatori di calore per il recupero termico e la produzione di vapore. Per la configurazione 5 è stata ipotizzata una rete analoga. Nella rete mostrata, in particolare, è presente un pinch point di configurazione allo scambiatore “Flue HEX” tra i fumi decarbonizzati in uscita (flusso 7) e l’acqua in ingresso (flusso 1), e allo scambiatore “Purge HEX” tra il sorbente esausto in uscita (flusso 6) e l’acqua in ingresso (flusso 1).

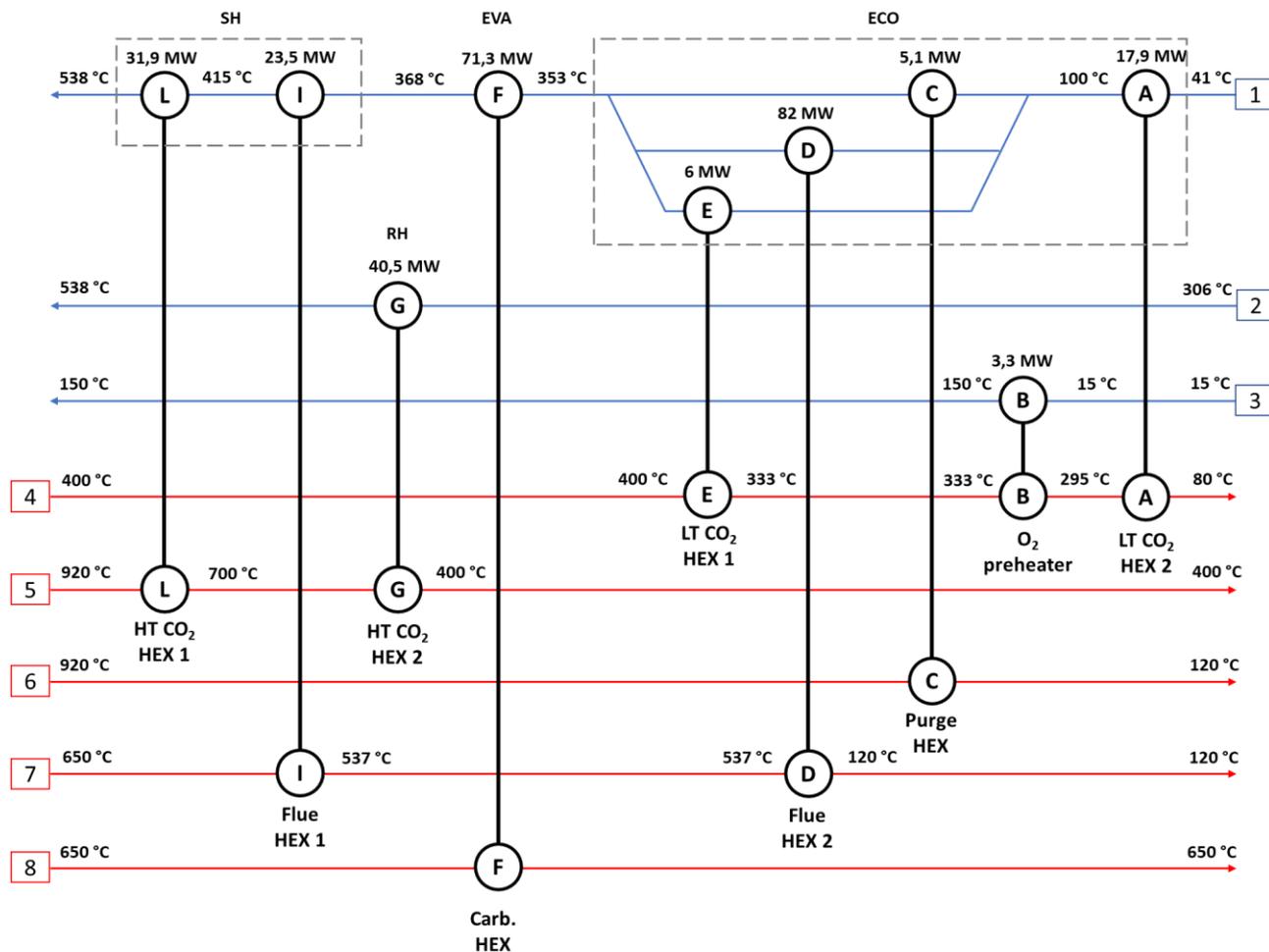


Figura 40 – Rete di scambiatori per il recupero termico cattura da riduzione diretta

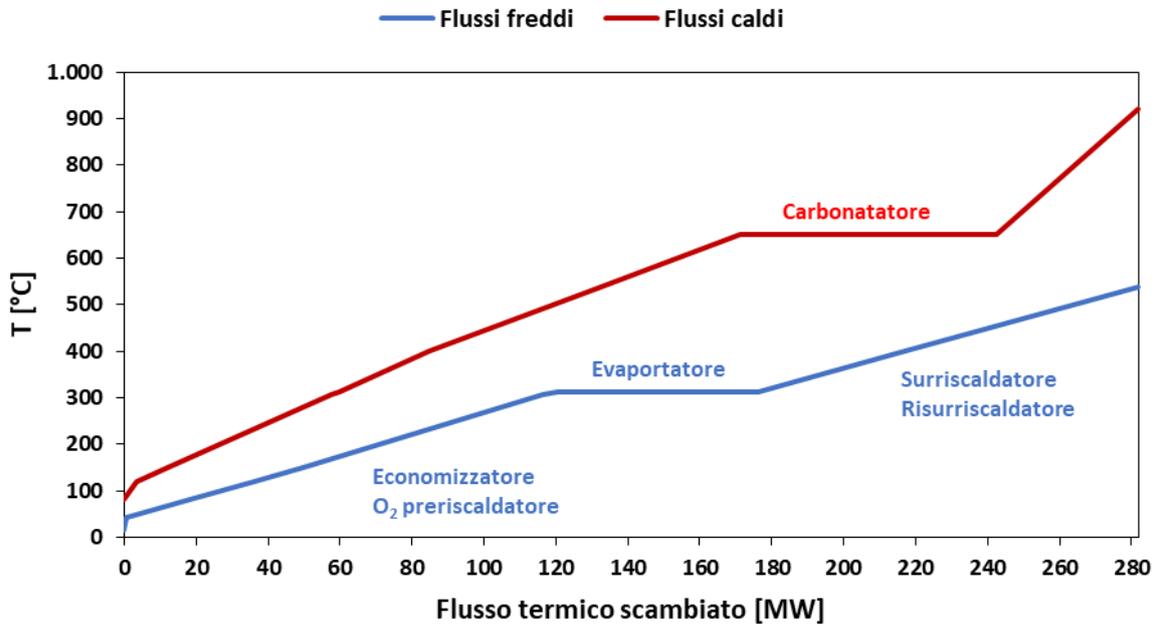


Figura 41 – Dettaglio curve composite fluidi caldi e freddi

Tabella 29 – Dettaglio flussi rete di scambiatori per il recupero termico cattura da riduzione diretta

Flusso n°	Descrizione	Temperatura iniziale	Temperatura finale	Portata	Flusso termico ceduto/assorbito
1	Portata acqua circolante nel Rankine	41 °C	538 °C	268 t/h	237,8 MW
2	Portata acqua al risurriscaldatore	306 °C	538 °C	268 t/h	40,5 MW
3	Flusso O ₂	15 °C	150 °C	95 t/h	3,3 MW
4	Flusso CO ₂ inviato alla PCU	400 °C	80 °C	261 t/h	27,2 MW
5	Flusso CO ₂ uscente dal calcinatore	920 °C	400 °C	365 t/h	72,4 MW
6	Sorbente spento uscente dal CaL	920 °C	120 °C	25 t/h	5,1 MW
7	Fumi decarbonizzati	650 °C	120 °C	583 t/h	105,5 MW
8	Carbonatore	650 °C	650 °C	-	71,3 MW

4.2.2.2 Bilanci di materia ed energia

In Tabella 30 - 33 si riportano i bilanci di materia e consumi di energia ottenuti dalle simulazioni di processo per le diverse configurazioni. Come si osserva da Figura 42, in questi casi, la produzione di energia elettrica dal ciclo Rankine riduce notevolmente il fabbisogno di energia elettrica dell'impianto, ma non è comunque sufficiente a soddisfarlo completamente.

Il consumo di combustibile stimato del processo di riferimento risulta essere di circa 7 782 MJ_{LHV}/t_{steel}, coerente con il consumo stimato da Germeshuizen et al. [38] di circa 6 500 MJ_{LHV}/t_{steel}.

Il consumo di energia primaria aumenta da circa 11 532 MJ_{LHV}/t_{steel} (processo non decarbonizzato) a circa 13155 MJ_{LHV}/t_{steel} (configurazione 4) e 13 003 MJ_{LHV}/t_{steel} (configurazione 5). Le emissioni di CO₂ totali diminuiscono da circa 563 kg_{CO2}/t_{steel} a circa 188 kg_{CO2}/t_{steel} (configurazione 4) e 127 kg_{CO2}/t_{steel} (configurazione 5). L'indice di SPECCA stimato risulta essere quindi di 4,3 MJ/kg_{CO2} per la configurazione 4 e 3,4 MJ/kg_{CO2} per la configurazione 5.

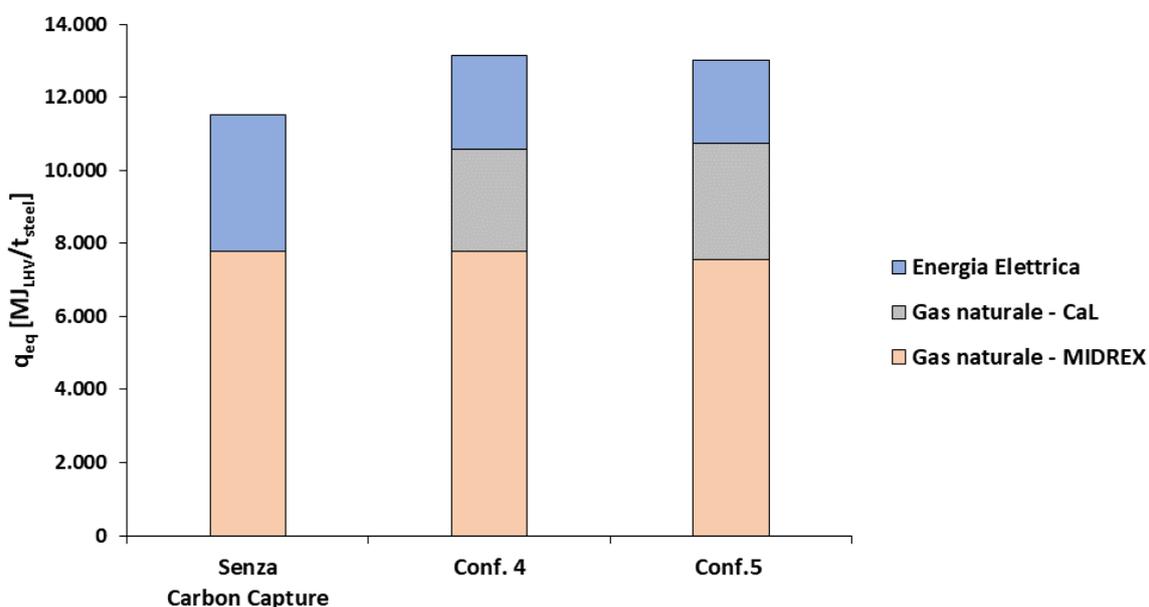


Figura 42 – Consumi di energia primaria (q_{eq})

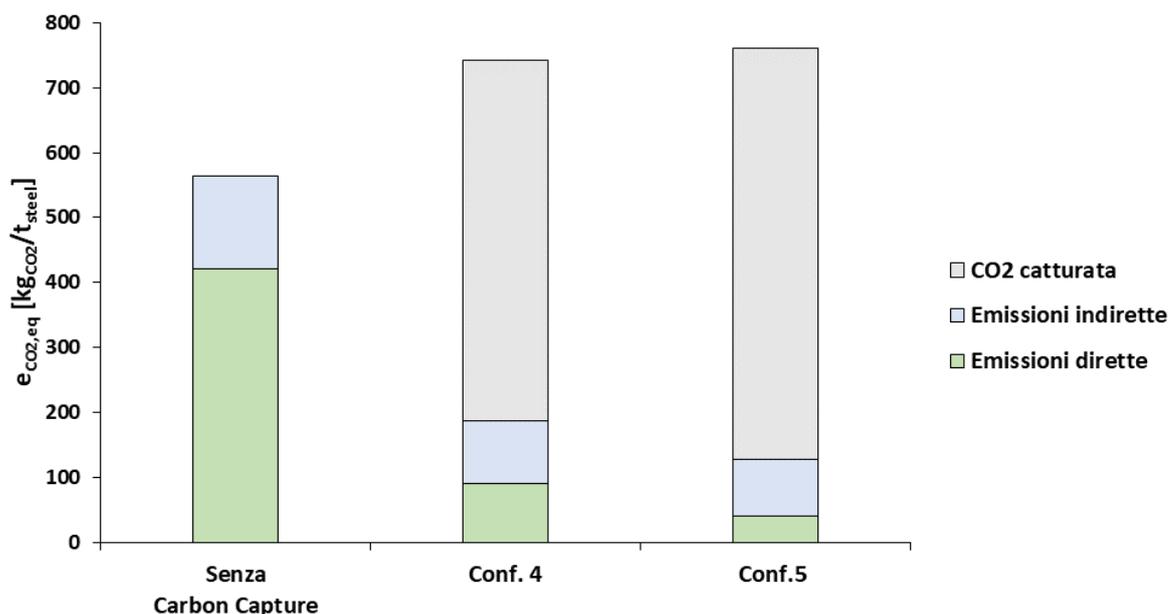


Figura 43 – Emissioni equivalenti di CO₂ (e_{CO2,eq})

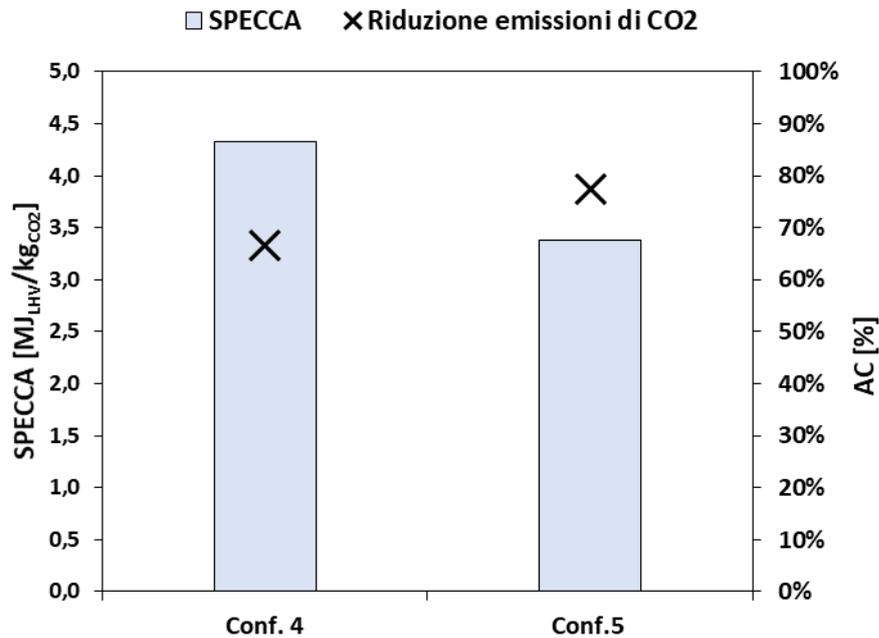


Figura 44 – SPECCA e CO₂ evitata

Tabella 30 – Bilancio di materia e consumo combustibili

Voce	Simbolo	Senza Carbon Capture	Configurazione 4	Configurazione 5	U.M.
Produzione Acciaio media giornaliera		8.517	8.517	8.517	t/d
Processo MIDREX					
Produzione HDRI Metal media giornaliera		6.262	6.262	6.262	t/d
Consumo gas naturale		55,2	55,2	53,6	t/h
Contenuto energetico CH ₄ (LHV)		50	50	50	MJ/kg
Consumo gas naturale		767	767	744	MW_{LHV}
CaL					
Consumo gas naturale - calcinatore		-	20	23	t/h
Contenuto energetico CH ₄ (LHV)		-	50	50	MJ/kg
Consumo gas naturale - calcinatore		-	276	314	MW_{LHV}
Consumo combustibile totale		767	1.043	1.058	MW_{LHV}
Consumo specifico combustibile	q_{comb}	7.782	10.581	10.728	MJ_{LHV}/t_{steel}
Processo		7.782	7.782	7.547	MJ _{LHV} /t _{steel}
CAL		-	2.798	3.181	MJ _{LHV} /t _{steel}

Tabella 31 – Consumi di energia elettrica

Voce	Simbolo	Senza Carbon Capture	Configurazione 4	Configurazione 5	U.M.
Processo MIDREX					
Consumo compressione Top Gas		21	21	21	MW
EAF					
Consumo di energia elettrica alla fornace		169	169	158	MW
Consumo O ₂ (95% O ₂)		8	8	8	t/h
Consumo specifico ASU		226	226	226	kWh _{el} /t _{O2}
Consumo Energia Elettrica ASU		2	2	2	MW
Consumo Energia elettrica sezione EAF		171	171	159	MW
CaL					
Consumo O ₂ (95% O ₂)		-	95	108	t/h
Consumo specifico ASU		-	226	226	kWh _{el} /t _{O2}
Consumo Energia Elettrica ASU		-	22	25	MW
Consumo compressione CO ₂		-	24	27	MW
Consumo energia elettrica sezione CaL		-	45	52	MW
Ciclo Rankine					
Produzione lorda turbina di alta pressione		-	-28	-30	MW
Produzione lorda turbina di bassa pressione		-	-80	-88	MW
Consumo pompaggi		-	2	3	MW
Produzione netta ciclo Rankine		-	-106	-116	MW
Consumo energia elettrica totale		192	132	117	MW
Consumo specifico energia elettrica totale	en_{el}	1.950	1.339	1.183	MJ_{el}/t_{steel}
MIDREX		213	213	213	MJ _{el} /t _{steel}
EAF		1.719	1.719	1.600	MJ _{el} /t _{steel}
CaL		-	460	525	MJ _{el} /t _{steel}
Ciclo Rankine		-	-1.072	-1.173	MJ _{el} /t _{steel}

Tabella 32 – Consumi totali di energia primaria

Voce	Simbolo	Senza Carbon Capture	Configurazione 4	Configurazione 5	U.M.
Consumo energia elettrica totale		192	132	117	MW
Fattore conversione parco elettrico nazionale		52,0%	52,0%	52,0%	%
Consumo energia primaria da energia elettrica	$\eta_{rif,el}$	370	254	224	MW_{LHV}
Consumo totale energia primaria		1.137	1.297	1.282	MW_{LHV}
Consumo specifico energia primaria	q_{eq}	11.532	13.155	13.003	MJ_{LHV}/t_{steel}
Consumo da energia elettrica		3.750	2.574	2.274	MJ _{LHV} /t _{steel}
Consumo gas naturale – MIDREX		7.782	7.782	7.547	MJ _{LHV} /t _{steel}
Consumo gas naturale – CaL		-	2.798	3.181	MJ _{LHV} /t _{steel}

Tabella 33 – Emissioni di CO₂ e KPIs

Voce	Simbolo	Senza Carbon Capture	Configurazione 4	Configurazione 5	U.M.
Emissioni dirette		420	90	41	kg _{CO2} /t _{steel}
Fattore emissione parco elettrico nazionale	$e_{rif,el}$	263,4	263,4	263,4	kg _{CO2} /MWh _e
Emissioni indirette CO ₂		143	98	87	kg _{CO2} /t _{steel}
Emissioni equivalenti totali CO₂	$e_{CO2,eq}$	563	188	127	kg_{CO2}/t_{steel}
Consumo energia primaria	q_{eq}	11.532	13.155	13.003	MJ _{LHV} /kg _{steel}
CO ₂ catturata	catt_{CO2}	-	553	634	kg _{CO2} /t _{steel}
Efficienza globale di cattura della CO₂	$E_{CO2,tot}$	-	74,6%	83,3%	%
Riduzione delle emissioni di CO₂	AC	-	66,6%	77,4%	%
Consumo di energia primaria per CO₂ evitata	SPECCA	-	4,3	3,4	MJ/kg_{CO2}

4.2.3 Analisi economica

La stima dei costi, relativi al sistema di cattura e del ciclo Rankine è stata effettuata seguendo la procedura descritta al cap. 2. In Tabella 36 si riportano i risultati dell'analisi economica. In particolare, per le due configurazioni 4 e 5 sono stati stimati rispettivamente costi della CO₂ evitata di circa 71,3 €/t_{CO2} e 63,0 €/t_{CO2}, a cui corrispondono costi per la decarbonizzazione di circa 24,4 €/t_{steel} e 41,8 €/t_{steel}. In Figura 34 si riporta un confronto tra i costi della CO₂ evitata, indicando i valori massimi e minimi ottenuti applicando rispettivamente le funzioni di costo proposte da Michalski et al. [19] e De Lena et al. [7].

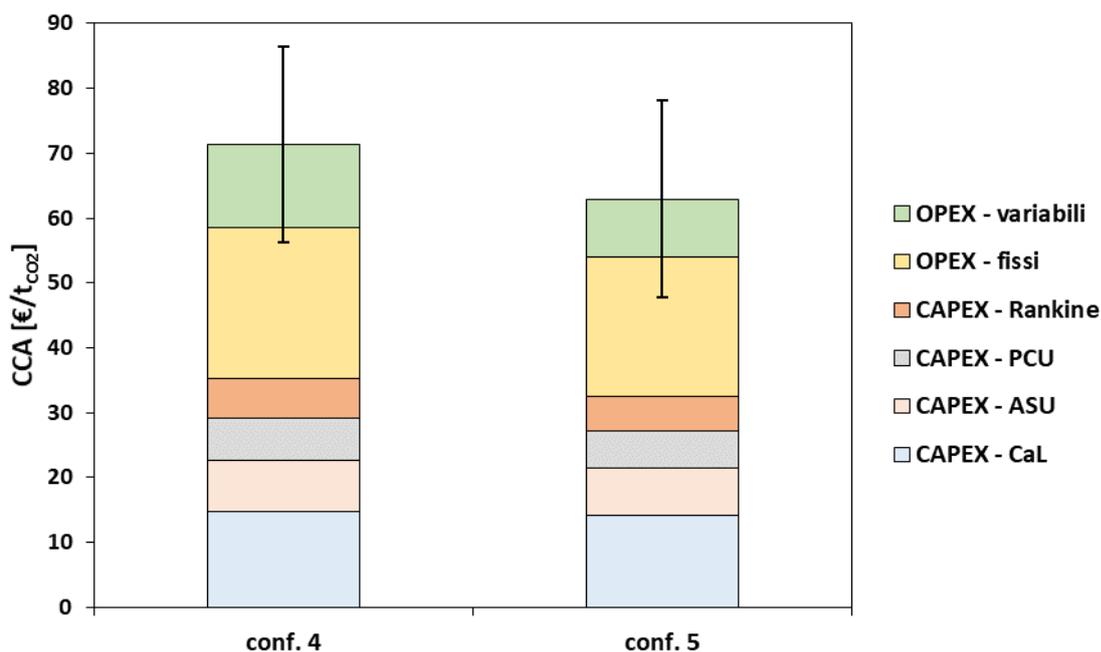


Figura 45 – Costo CO₂ evitata (CCA)

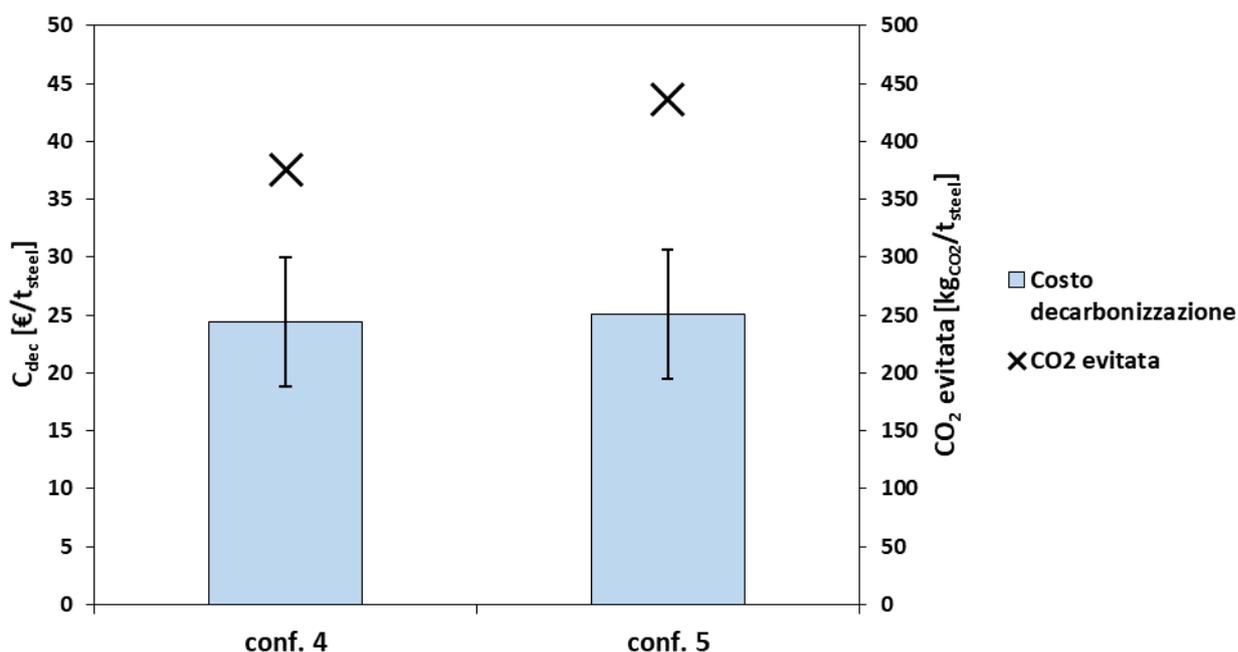


Figura 46 – Costo di decarbonizzazione (C_{dec})

Tabella 34 – Dettaglio dei componenti del Total Plant Cost

Voce	Configurazione 4	Configurazione 5	U.M.
Carbonatatore	74,3	85,8	M€
Calcinatore	91,0	99,1	M€
ASU	90,1	97,3	M€
PCU	73,0	74,3	M€
Preparazione limestone	3,1	1,6	M€
Turbine	31,3	32,2	M€
Gen. El.	11,1	11,5	M€
Pompa	0,3	0,3	M€
Condensatore	7,4	7,9	M€
Economizzatori	9,5	9,5	M€
Evaporatore	2,8	3,4	M€
Surriscaldatore	4,3	3,4	M€
Risurriscaldatore	2,9	3,1	M€
TOTALE	401,1	429,5	M€

Tabella 35 – Dettaglio dei componenti dell'OPEX

Voce	Configurazione 4	Configurazione 5	U.M.
OPEX variabili tot	13,5	11,2	M€/anno
Consumo limestone	1,4	1,9	M€/anno
Consumo carbone	50,0	56,8	M€/anno
Consumo elettricità	-37,8	-47,5	M€/anno
OPEX fissi tot	24,8	26,5	M€/anno
Assicurazioni e tasse	8,0	8,6	M€/anno
Costi manutenzione	10,0	10,7	M€/anno
Dipendenti	1,2	1,2	M€/anno
Manodopera per manutenzione	4,0	4,3	M€/anno
Amministrazione	1,6	1,6	M€/anno

Tabella 36 – Calcolo KPIs economici

Voce	Simbolo	Configurazione 4	Configurazione 5	U.M.
Produzione acciaio		8.517	8.517	t/d
Emissioni equivalenti totali di CO ₂	e _{CO2,eq}	188	127	kg _{CO2} /t _{steel}
CO ₂ evitata		375	436	kg _{CO2} /t _{steel}
CO ₂ catturata	catt _{CO2}	553	634	kg _{CO2} /t _{steel}
CAPEX		401,1	429,5	M€
OPEX		38,4	37,7	M€/anno
Costo CO₂ evitata	CCA	71,3	63,0	€/t_{CO2}
	CAPEX	35,3	32,5	€/t _{CO2}
	OPEX	36,0	30,4	€/t _{CO2}
Costo CO₂ catturata	C_{CO2,capt}	48,4	43,3	€/t_{CO2}
Costo decarbonizzazione	C_{dec}	24,4	25,1	€/t_{steel}

4.3 Integrazione del CaL con solare a concentrazione per la produzione di potenza

Come già anticipato al capitolo 1.2 il processo di Calcium Looping può essere utilizzato come impianto di stoccaggio termochimico di energia termica proveniente da un impianto solare a concentrazione. L'energia stoccata può essere poi convertita in elettricità in un impianto di potenza, che può essere, quindi, utilizzata nei processi di produzione dell'acciaio come, ad esempio, nel forno elettrico ad arco o negli ausiliari del ciclo integrale tradizionale BF/BOF.

In Figura 47 si riporta uno schema di processo del CaL integrato con CSP (Concentrate Solar Power). Nella configurazione mostrata, la radiazione solare proveniente dal campo eliostatico viene concentrata in un singolo punto del calcinatore per mezzo di un apposito riflettore, fornendo direttamente l'energia necessaria per far avvenire la reazione di calcinazione che decompone CaCO_3 in CaO e CO_2 . CaO e CO_2 vengono quindi raffreddati e stoccati. La CO_2 , in particolare, prima di essere stoccata viene compressa tramite compressore multistadio inter-refrigerato fino alla pressione di circa 74 bar.

Durante la fase di scarica, CO_2 e CaO si ricombinano al carbonatore per formare CaCO_3 . La CO_2 richiesta dalla reazione, inoltre, viene fatta espandere in turbina, recuperando l'energia meccanica utilizzata per la sua compressione. Per evitare un raffreddamento troppo spinto del gas e la liquefazione della CO_2 , questa espansione viene fatta avvenire in una turbina multistadio inter-riscaldata. L'energia termica prodotta al carbonatore viene utilizzata per la produzione di vapore e successivamente di energia elettrica in un ciclo Rankine.

Il calore e l'energia frigorifera ottenuti dalla compressione ed espansione della CO_2 possono essere al loro volta recuperati ed inviati ad una rete di teleriscaldamento per essere utilizzati nella climatizzazione ambientale [4].

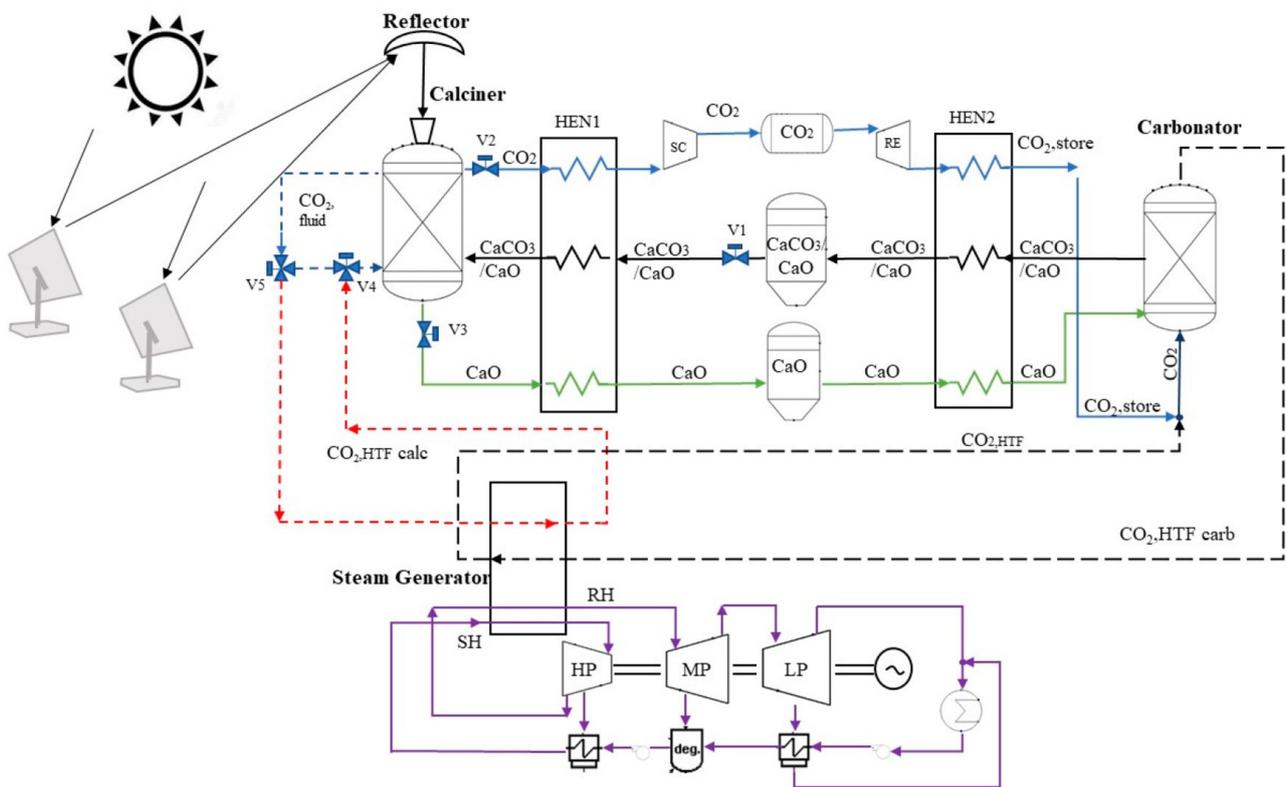


Figura 47 – Integrazione del CaL con CSP [4]

In Figura 48 si mostra il dettaglio del bilancio di materia del processo CaL in configurazione di sistema di stoccaggio termochimico di energia. Al carbonatore la CO_2 proveniente dallo stoccaggio pressurizzato ($\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{carb}}$) reagisce con CaO (\dot{n}_{CaOcarb}) a circa 850 °C e 2 bar. Un ulteriore flusso di CO_2 ($\dot{n}_{\text{CO}_2\text{HTFcarb}}$) svolge la

doppia funzione di fluido termovettore e agente fluidizzante per mantenere in condizioni di letto fluido il materiale solido (CaO e CaCO₃) presente all'interno del reattore.

Come anche nel processo CaL tradizionale utilizzato come sistema di Carbon Capture, anche in questo caso la conversione dell'ossido di calcio durante la reazione di carbonatazione non è completa, per cui in uscita dal reattore è ancora presente un flusso significativo di CaO ($\dot{n}_{CaCO_3,carb}$), mentre al calcinatore si può supporre una calcinazione completa della CaCO₃. I flussi di CaO e CO₂ ottenuti durante la calcinazione ed inviati allo stoccaggio sono indicati in figura con $\dot{n}_{CaO,calc}$ e $\dot{n}_{CO_2,calc}$.

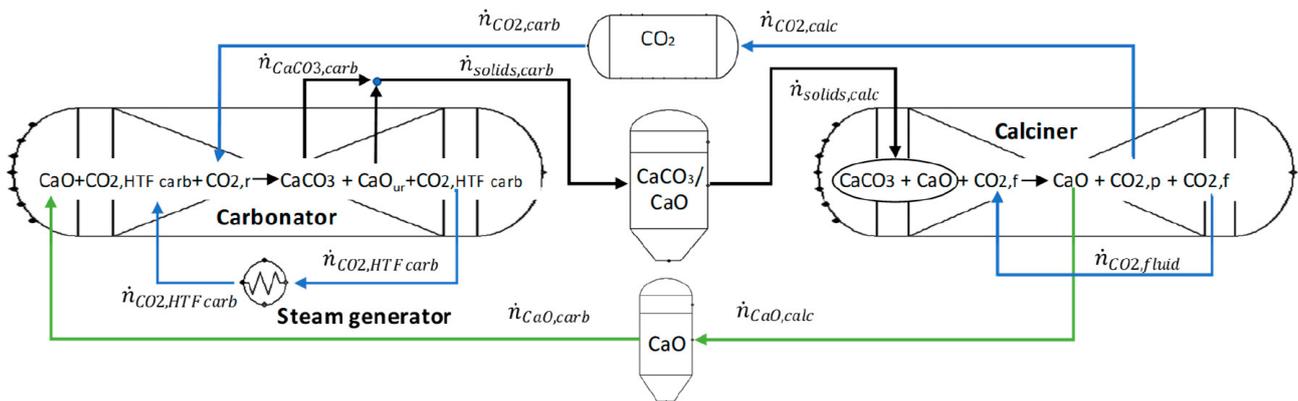


Figura 48 – Bilanci di materia del processo CaL [4]

Per garantire il corretto funzionamento del sistema, è necessario che il carbonatore sia in grado di produrre la quantità di energia termica ininterrottamente durante tutte le ore di funzionamento dell'impianto (es. 24 h/giorno), mentre il calcinatore è in grado di rigenerare il materiale per un periodo di tempo minore dipendente (approssimativamente 8 h/giorno) [4]. Per poter chiudere il bilancio complessivo di massa ed energia del sistema, la quantità di materiale rigenerato dal calcinatore, durante il suo ridotto periodo di funzionamento, deve essere abbastanza grande per poter rilasciare la quantità di energia richiesta durante la fase di carbonatazione. È necessario, quindi garantire un volume minimo dei tank di stoccaggio del materiale solido (CaO e CaCO₃) e della CO₂. Il bilancio di materia complessivo del sistema è rappresentato, quindi, da Eq. 19.

Eq. 19
$$\int_0^{8h} \dot{n}_{CaCO_3,carb}(t) dt = \int_0^{24h} \dot{n}_{CaO,calc}(t) dt$$

In Tabella 37 si riportano i principali parametri di funzionamento del sistema CaL utilizzati nella modellazione del processo.

Tabella 37 – Parametri di funzionamento del sistema di stoccaggio CaL [4]

Voce	Valore	U.M.
Energia solare fornita al calcinatore	2431,58	MW
Perdite di calore al calcinatore	3,85	%
Temperatura al calcinatore	900	°C
Pressione di funzionamento del calcinatore	1	bar
Conversione CaO media (X_{ave})	70	%
Temperatura al carbonatore	830	°C
Pressione di funzionamento al carbonatore	2	bar
Pressione di stoccaggio della CO ₂	75	bar
Ore di luce giornaliere	8	h
Rendimento isoentropico compressione ed espansione della CO ₂	83	%

4.3.1 Integrazione con ciclo Rankine per la produzione di potenza

In Figura 49 si riporta uno schema di dettaglio sull'integrazione del CaL con un ciclo Rankine per la produzione di energia elettrica. In particolare, è stato considerato un ciclo Rankine tradizionale con surriscaldamento di 320 MW di taglia ed efficienza nominale di 43,7 %. In Tabella 38 si riportano i principali parametri di funzionamento del ciclo Rankine utilizzati nella modellazione del processo.

Come indicato in Figura 49 lo scambio di calore e la produzione di vapore circolante all'interno del ciclo Rankine avviene all'interno di 4 componenti principali:

- Evaporatore (EVA) posto direttamente all'interno del carbonatore in tubi a parete in modo da assorbire il calore rilasciato dalla reazione esotermica;
- Surriscaldatore (SH) posto sulla CO₂ usata come fluido termovettore uscente dal reattore a 830 °C;
- Riscaldatore (RH) posto sulla CO₂ usata come fluido termovettore subito a valle del surriscaldatore;
- Economizzatore (ECO) posto sul ritorno della CO₂ usata come fluido termovettore al carbonatore.

È stata, infine, effettuata, un'ottimizzazione della rete degli scambiatori di calore tramite metodo della pinch analysis, riportata in dettaglio da Cannone et. al. in **"Solar-Powered Rankine Cycle Assisted by an Innovative Calcium Looping Process as an Energy Storage System"** (Industrial and Engineering Chemistry Research, 2020) [4].

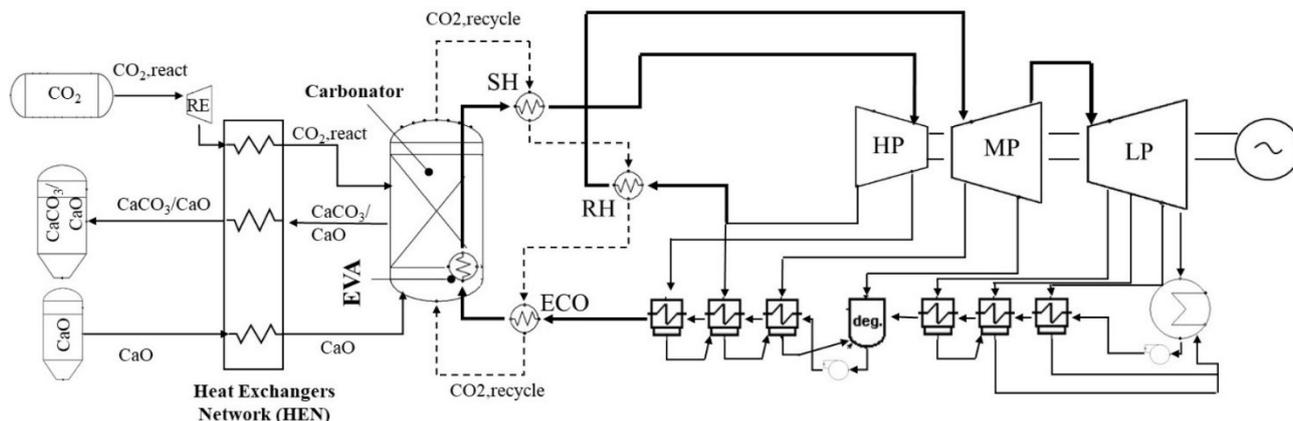


Figura 49 – Integrazione del sistema di stoccaggio termochimico di energia CaL con ciclo Rankine per la produzione di potenza [4].

Tabella 38 – Parametri principali del ciclo Rankine [4]

Voce	Valore	U.M.
Potenza nominale	320	MW
Temperatura in ingresso in turbina di alta pressione	538	°C
Pressione in ingresso in turbina di alta pressione	170	bar
Portata di vapore in ingresso in turbina di alta pressione	1023	t/h
Temperatura in ingresso in turbina di media pressione	538	°C
Pressione in ingresso in turbina di media pressione	37,7	bar
Temperatura in ingresso in turbina di bassa pressione	322	°C
Pressione in ingresso in turbina di bassa pressione	7,2	bar
Rendimento isoentropico in turbina	0,83	-
Rendimento idraulico pompa	0,83	-
Rendimento complessivo ciclo Rankine	0,437	-
Differenza temperatura al Pinch Point	20	°C

4.3.2 Analisi energetica

Il bilancio di massa ed energia del sistema complessivo è stato risolto tramite simulazione del processo con il software commerciale CHEMCAD, lo schema del modello implementato è riportato in “*Allegato 4: modello ChemCad del processo integrato CaL e CSP*”. Le assunzioni effettuate nella modellazione del processo sono state già riportate in In Tabella 37 si riportano i principali parametri di funzionamento del sistema CaL utilizzati nella modellazione del processo.

Tabella 37 In particolare, è stato considerato un valore della conversione media dal CaO al carbonatatore (X_{ave}) di 0,7, stimato sulla base di risultanze sperimentali [49], non è stato modellato in questo caso, invece, un reintegro continuo della $CaCO_3$. I principali risultati così ottenuti, sono riportati in Tabella 38.

Tabella 39 – Bilancio di energia del sistema di stoccaggio CaL integrato con CSP [4]

Voce	Simbolo	Voce	U.M.
Lato calcinatore			
Potenza termica fornita dall’impianto solare a concentrazione		2432	MW
Ore di funzionamento		8	h/giorno
Energia termica fornita dall’impianto solare a concentrazione	Q_{CSP}	19459	MWh/giorno
Consumo di energia elettrica per la compressione della CO_2	$L_{compressione,CO_2}$	1665	MWh/giorno
Energia termica recuperabile dalla compressione della CO_2	$Q_{heating}$	1856	MWh/giorno
Lato carbonatatore			
Ore di funzionamento		24	h/giorno
Energia elettrica da espansione della CO_2	$L_{espansione,CO_2}$	569	MWh/giorno
Energia frigorifera recuperabile dalla turbina della CO_2	$Q_{cooling}$	689	MWh/giorno
Energia termica fornita al ciclo Rankine	$Q_{carbonatatore}$	17877	MWh/giorno
Potenza elettrica prodotta dal ciclo Rankine		326	MW
Energia elettrica netta prodotta dal ciclo Rankine	$L_{Rankine}$	7818	MWh/giorno

Le performance energetiche del sistema complessivo possono essere infine valutate tramite il calcolo dei seguenti KPIs:

- Efficienza di stoccaggio dell’energia termica:

$$\text{Eq. 20} \quad \eta_{TSE} = \frac{Q_{carbonatatore}}{Q_{CSP}}$$

- Efficienza di stoccaggio di energia:

$$\text{Eq. 21} \quad \eta_{SE} = \frac{Q_{carbonatatore} + L_{espansione,CO_2}}{Q_{CSP} + L_{compressione,CO_2}}$$

- Efficienza di stoccaggio e recupero di energia:

$$\text{Eq. 22} \quad \eta_{RSE} = \frac{Q_{carbonatatore} + L_{espansione,CO_2} + Q_{cooling} + Q_{heating}}{Q_{CSP} + L_{compressione,CO_2}}$$

- Efficienza elettrica lorda:

$$\text{Eq. 23} \quad \eta_{IE} = \frac{L_{Rankine}}{Q_{CSP}}$$

- Efficienza elettrica netta:

$$\text{Eq. 24} \quad \eta_{NE} = \frac{L_{Rankine} + L_{espansione,CO_2}}{Q_{CSP} + L_{compressione,CO_2}}$$

- Efficienza globale:

Eq. 25
$$\eta_{GE} = \frac{L_{Rankine} + L_{espansione,CO_2} + Q_{cooling} + Q_{heating}}{Q_{CSP} + L_{compressione,CO_2}}$$

Tabella 40 – Principali KPIs energetici del sistema di stoccaggio CaL integrato con CSP, $X_{ave} = 0,7$ [4]

Voce	Simbolo	Voce	U.M.
Efficienza di stoccaggio dell’energia termica	η_{TSE}	91,3	%
Efficienza di stoccaggio di energia	η_{SE}	86,8	%
Efficienza di stoccaggio e recupero di energia	η_{RSE}	98,8	%
Efficienza del ciclo Rankine		43,7	%
Efficienza elettrica lorda	η_{IE}	40,1	%
Efficienza elettrica netta	η_{NE}	39,5	%
Efficienza globale	η_{GE}	51,5	%

Si riporta, infine, in Figura 50 - Figura 52, l’analisi parametrica effettuata variando il valore del parametro X_{ave} (grado di conversione della CaO al carbonatatore). Questo parametro risulta avere un’influenza importante sul funzionamento del sistema, in particolare: (i) sui volumi di stoccaggio, (ii) flussi di materia, (iii) fabbisogni di energia termica.

Dall’analisi effettuata, risulta un generale aumento delle prestazioni, sia in termini di volumi di stoccaggio che di efficienze raggiungibili, all’aumentare del parametro X_{ave} . Per questi sistemi è quindi importante utilizzare sorbenti con ottime capacità sorbenti ed effettuare frequentemente la sostituzione.

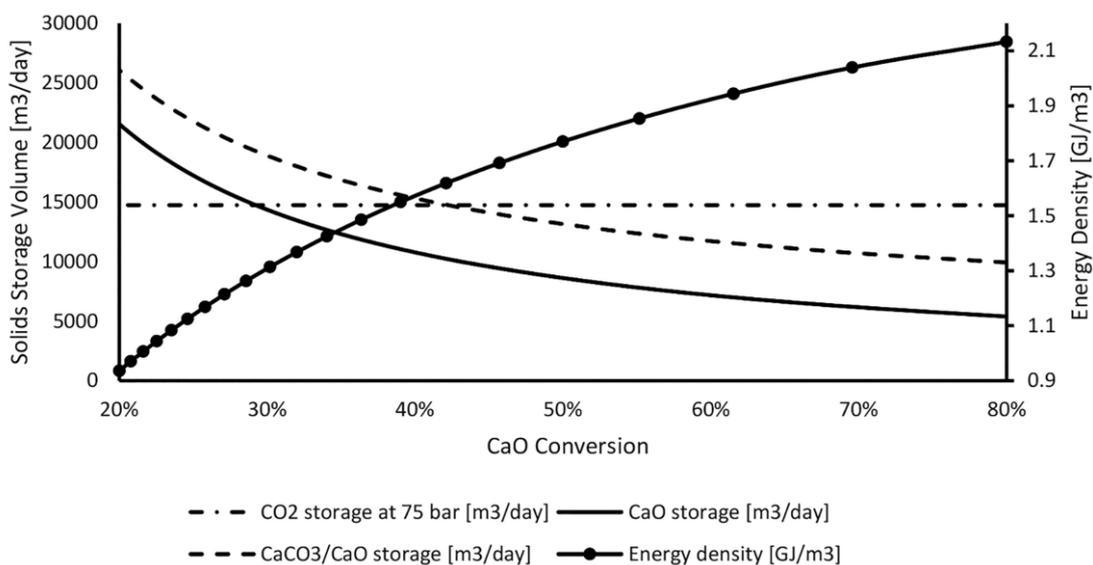


Figura 50 – Volumi di stoccaggio e densità energetica al variare di X_{ave} [4].

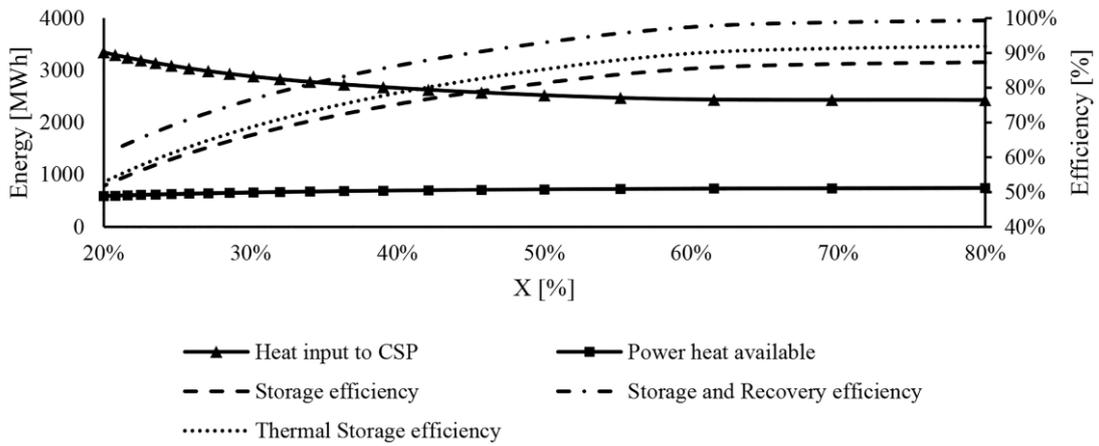


Figura 51 – Andamento dei fabbisogni di energia termica ed efficienze di stoccaggio al variare del parametro X_{ave} [4].

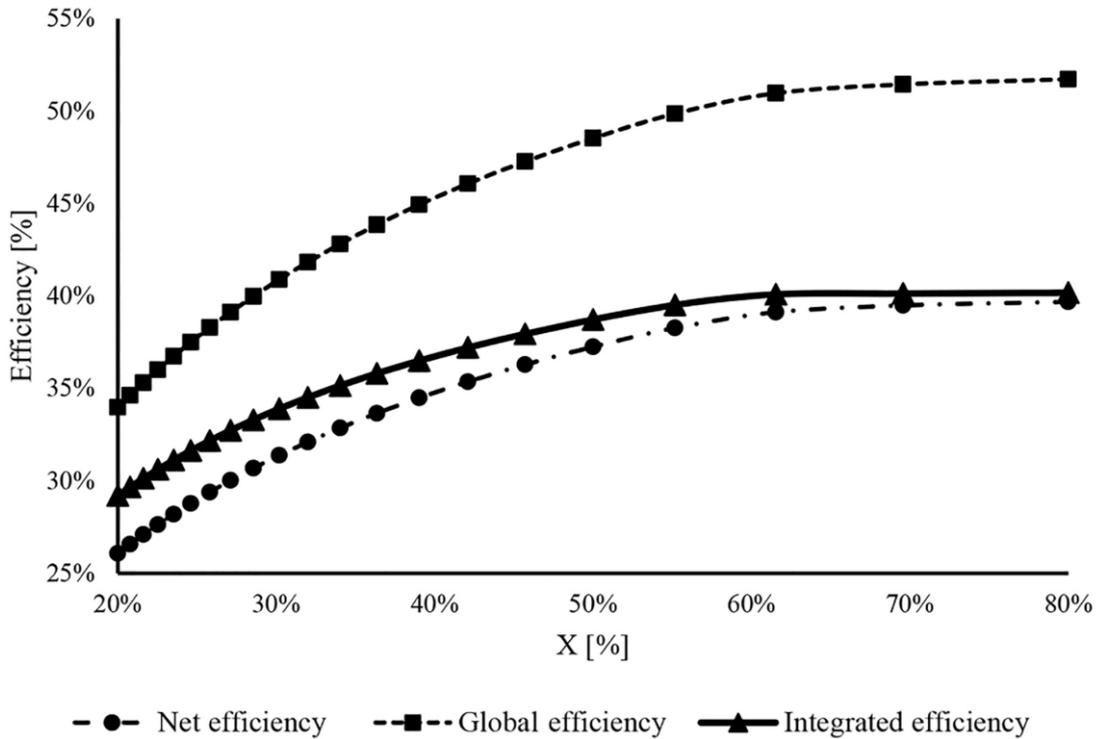


Figura 52 – Andamento delle efficienze elettriche e globale al variare di X_{ave} [4].

5 Conclusioni e attività future

I processi di produzione dell'acciaio e del cemento sono caratterizzati da elevati consumi di energia ed emissioni di CO₂. L'applicazione del CaL, utilizzata come tecnologia CCS, permette di ridurre notevolmente le emissioni di CO₂ a fronte di un incremento dei consumi di combustibile, che viene però compensato da una produzione aggiuntiva di energia elettrica.

Per la produzione di clinker, componente principale del cemento, in particolare, si può stimare una riduzione delle emissioni di CO₂ compresa tra il 93,3% e 97,1% rispetto ad un processo tradizionale senza cattura della CO₂, con un indice di SPECCA di 4,4 MJ/kg_{CO2} e 2,8 MJ/kg_{CO2}, a seconda della configurazione utilizzata ("Tail end" o "Integrata").

Riguardo alla produzione dell'acciaio a partire da minerali ferriferi, in base alle tecnologie attualmente disponibili sul mercato si possono individuare due processi produttivi principali, uno basato sull'altoforno e BOF (BF/BOF) e un secondo basato su riduzione diretta e forno elettrico ad arco (DRI/EAF). Quest'ultimo presenta il vantaggio di richiedere minori consumi di energia primaria ed emissioni di CO₂ rispetto al processo tradizionale basato su BF e BOF: 1 1532 MJ/t_{steel} e 563 kg_{CO2}/t_{steel} per il DRI/EAF contro 19 851 MJ/t_{steel} e 2 009 kg_{CO2}/t_{steel} del BF/BOF.

Secondo i risultati mostrati in questo rapporto, l'applicazione del CaL al processo BF e BOF permetterebbe, a seconda della specifica configurazione, una riduzione delle emissioni di CO₂ tra il 92,4% e 98,7% rispetto ad un processo tradizionale senza cattura della CO₂, con un indice di SPECCA tra 4,0 MJ/kg_{CO2} e 5,0 MJ/kg_{CO2}. Per il processo alternativo DRI e EAF sono stati stimati valori di riduzioni delle emissioni di CO₂ tra 74,6% e 83,3% con indici di SPECCA tra 3,4 MJ/kg_{CO2} e 4,3 MJ/kg_{CO2}.

Infine, i costi stimati alla CO₂ evitata variano in base al settore ed alla configurazione impiantistica:

- Per il settore del cemento i costi totali variano tra 69,2 €/t_{CO2} (configurazione "Tail end") e 54,3 €/t_{CO2} (configurazione "Integrata"), divisi in CAPEX, rispettivamente 43,6 €/t_{CO2} e 25,6 €/t_{CO2}, ed OPEX, rispettivamente 25,5 €/t_{CO2} e 29,1 €/t_{CO2}.
- In relazione al processo di produzione tradizionale BF/BOF dell'acciaio i costi totali variano tra un massimo di 23,5 €/t_{CO2} (configurazione 1) e un minimo di 22,1 €/t_{CO2} (configurazione 2), divisi in CAPEX, rispettivamente 18,2 €/t_{CO2} e 17,7 €/t_{CO2}, e OPEX, rispettivamente 5,3 €/t_{CO2} e 4,4 €/t_{CO2}.
- Per il processo di produzione dell'acciaio alternativo basato su riduzione diretta ed EAF, i costi totali variano tra un massimo di 71,3 €/t_{CO2} (configurazione 4) e 63,0 €/t_{CO2} (configurazione 5), divisi in CAPEX, rispettivamente 35,3 €/t_{CO2} e 32,5 €/t_{CO2}, e OPEX, rispettivamente 36,6 €/t_{CO2} e 30,4 €/t_{CO2}.

Il sistema ottenuto dall'integrazione del CaL utilizzato come sistema termochimico di stoccaggio di energia con CSP e un ciclo Rankine a vapore tradizionale, è adatto per effettuare la decarbonizzazione del processo di produzione dell'energia elettrica, che può essere a sua volta utilizzata nel processo di produzione dell'acciaio. Dalle analisi effettuate, risulta che l'efficienza del sistema complessivo CaL, CSP e ciclo Rankine, in particolare, può raggiungere valori di circa **51,5 %** (con valore di X_{ave} di 0,7).

Partendo dai risultati ottenuti, durante la prossima annualità si prevede di ampliare lo spettro di investigazione per la decarbonizzazione dei processi produttivi con le seguenti soluzioni impiantistiche:

- l'analisi della decarbonizzazione del processo di produzione di acciaio tramite forno elettrico ad arco a partire da rottami, processo che presenta riduzioni ridotte se confrontate alla produzione da altoforno e BOF, ma comunque significative, e di particolare interesse al settore italiano.
- analisi energetiche ed economiche dell'applicazione del CaL alimentati da energia termica prodotta da un impianto solare a concentrazione ai processi industriali in esame.
- analisi di ottimizzazione dei processi, massimizzando, ad esempio, la produzione di energia elettrica dal ciclo di recupero termico, individuandone i parametri ottimali di funzionamento.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] "Iron and Steel Technology Roadmap: Towards more sustainable steelmaking." IEA, Accessed: Apr. 16, 2021. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/iron-and-steel-technology-roadmap>.
- [2] I.- International Energy Agency and I. - International Energy Agency, "Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry." Accessed: Apr. 16, 2021. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry>.
- [3] "World Steel in Figures," *world steel association*, 2020. <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/World-Steel-in-Figures.html>.
- [4] S. F. Cannone, S. Stendardo, and A. Lanzini, "Solar-Powered Rankine Cycle Assisted by an Innovative Calcium Looping Process as an Energy Storage System," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 15, pp. 6977–6993, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05605.
- [5] T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, and K. Tejima, "A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 77, no. 1, pp. 62–68, 1999, doi: 10.1205/026387699525882.
- [6] J. Blamey, E. J. Anthony, J. Wang, and P. S. Fennell, "The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 2, pp. 260–279, 2010, doi: 10.1016/j.peccs.2009.10.001.
- [7] E. De Lena *et al.*, "Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO₂ emission cement plants," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 82, no. October 2018, pp. 244–260, 2019, doi: 10.1016/j.ijggc.2019.01.005.
- [8] S. Stendardo and I. Luisetto, "Potenziale di mitigazione delle emissioni di CO₂ attraverso la cattura, il riuso e la rimozione del carbonio dall'aria: applicazione di tecnologie a basse emissioni di CO₂ a industrie energivore," *Enea*, 2019.
- [9] M. C. Romano *et al.*, "Process simulation of Ca-looping processes: Review and guidelines," *Energy Procedia*, vol. 37, no. i, pp. 142–150, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.05.095.
- [10] C. C. Dean, J. Blamey, N. H. Florin, M. J. Al-Jeboori, and P. S. Fennell, "The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 6, pp. 836–855, 2011, doi: 10.1016/j.cherd.2010.10.013.
- [11] J. C. Abanades, E. J. Anthony, J. Wang, and J. E. Oakey, "Fluidized bed combustion systems integrating CO₂ capture with CaO," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 8, pp. 2861–2866, 2005, doi: 10.1021/es0496221.
- [12] X. Zhang and Y. Liu, "Performance assessment of CO₂ capture with calcination carbonation reaction process driven by coal and concentrated solar power," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 70, no. 1, pp. 13–24, 2014, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.04.072.
- [13] R. Zhai, C. Li, J. Qi, and Y. Yang, "Thermodynamic analysis of CO₂ capture by calcium looping process driven by coal and concentrated solar power," *Energy Convers. Manag.*, vol. 117, pp. 251–263, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.03.022.
- [14] I. Martínez *et al.*, "Review and research needs of Ca-Looping systems modelling for post-combustion CO₂ capture applications," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 50, pp. 271–304, 2016, doi: 10.1016/j.ijggc.2016.04.002.
- [15] L. M. Romeo, Y. Lara, P. Lisbona, and J. M. Escosa, "Optimizing make-up flow in a CO₂ capture system using CaO," *Chem. Eng. J.*, vol. 147, no. 2–3, pp. 252–258, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2008.07.010.
- [16] C. Hawthorne, M. Trossmann, P. Galindo Cifre, A. Schuster, and G. Scheffknecht, "Simulation of the

- carbonate looping power cycle,” *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 1387–1394, 2009, doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.182.
- [17] I. Martínez, R. Murillo, G. Grasa, and J. C. Abanades, “Integration of a Ca Looping System for CO₂ Capture in Existing Power Plants,” *AIChE J.*, vol. 59, no. 4, pp. 215–228, 2012, doi: 10.1002/aic.
- [18] C. Ortiz, J. M. Valverde, R. Chacartegui, L. A. Perez-Maqueda, and P. Giménez, “The Calcium-Looping (CaCO₃/CaO) process for thermochemical energy storage in Concentrating Solar Power plants,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 113, no. June, p. 109252, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109252.
- [19] S. Michalski, D. P. Hanak, and V. Manovic, “Techno-economic feasibility assessment of calcium looping combustion using commercial technology appraisal tools,” *J. Clean. Prod.*, vol. 219, pp. 540–551, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.02.049.
- [20] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo, and L. I. Díez, “Calcium looping as chemical energy storage in concentrated solar power plants: Carbonator modelling and configuration assessment,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 172, no. June 2019, 2020, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115186.
- [21] E. De Lena *et al.*, “Process integration study of tail-end Ca-Looping process for CO₂ capture in cement plants,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 67, no. October, pp. 71–92, 2017, doi: 10.1016/j.ijggc.2017.10.005.
- [22] U. Tesio, E. Guelpa, and V. Verda, “Integration of thermochemical energy storage in concentrated solar power. Part 1: Energy and economic analysis/optimization,” *Energy Convers. Manag.* X, vol. 6, no. March, p. 100039, 2020, doi: 10.1016/j.ecmx.2020.100039.
- [23] ARERA, “Relazione Annuale Stato dei Servizi 2019 Volume 1.” ARERA, 2020, [Online]. Available: <https://www.arera.it/it/index.htm>.
- [24] “Database - Eurostat.” <https://ec.europa.eu/eurostat/data/database> (accessed Apr. 14, 2021).
- [25] “Fattori di emissione per la produzione ed il consumo di energia elettrica in Italia — Italiano.” <http://www.sinanet.isprambiente.it/it/sia-ispra/serie-storiche-emissioni/fattori-di-emissione-per-la-produzione-ed-il-consumo-di-energia-elettrica-in-italia/view> (accessed Apr. 19, 2021).
- [26] M. Voldsund *et al.*, “Comparison of technologies for CO₂ capture from cement production—Part 1: Technical evaluation,” *Energies*, vol. 12, no. 3, 2019, doi: 10.3390/en12030559.
- [27] S. Stendardo, “Decarbonizzazione della produzione del cemento,” *SIMTE*. 2018.
- [28] S. O. Gardarsdottir *et al.*, “Comparison of technologies for CO₂ capture from cement production—Part 2: Cost analysis,” *Energies*, vol. 12, no. 3, 2019, doi: 10.3390/en12030542.
- [29] M. Spinelli *et al.*, “Integration of Ca-Looping Systems for CO₂ Capture in Cement Plants,” *Energy Procedia*, vol. 114, no. November 2016, pp. 6206–6214, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1758.
- [30] F. Schorcht, I. Kourti, B. M. Scalet, S. Roudier, and L. D. Sancho, “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide,” *European Commission Joint Research Centre*. p. 2013, 2013, doi: 10.2788/12850.
- [31] K. Atsonios, P. Grammelis, S. K. Antiohos, N. Nikolopoulos, and E. Kakaras, “Integration of calcium looping technology in existing cement plant for CO₂ capture: Process modeling and technical considerations,” *Fuel*, vol. 153, pp. 210–223, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.02.084.
- [32] M. Spinelli, I. Martínez, and M. C. Romano, “One-dimensional model of entrained-flow carbonator for CO₂ capture in cement kilns by Calcium looping process,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 191, pp. 100–114, 2018, doi: 10.1016/j.ces.2018.06.051.
- [33] A. Valero *et al.*, “On the thermoeconomic approach to the diagnosis of energy system malfunctions Part 1 : the TADEUS problem,” vol. 29, pp. 1875–1887, 2004, doi: 10.1016/j.energy.2004.04.053.

- [34] S. Posch and M. Haider, "Optimization of CO₂ compression and purification units (CO₂ CPU) for CCS power plants," *Fuel*, vol. 101, pp. 254–263, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.07.039.
- [35] B. Jin, H. Zhao, and C. Zheng, "Optimization and control for CO₂ compression and purification unit in oxy-combustion power plants," *Energy*, vol. 83, pp. 416–430, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.02.039.
- [36] A. Carpentar, "CO₂ abatement in the iron and steel industry," *IEA Clean Coal Cent.*, 2012, [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/enconman.
- [37] S. Stendardo, "Decarbonizzazione della produzione del ferro e dell'acciaio." SIMTE, 2018.
- [38] L. M. Germeshuizen and P. W. E. Blom, "A techno-economic evaluation of the use of hydrogen in a steel production process, utilizing nuclear process heat," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 25, pp. 10671–10682, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.076.
- [39] C. Yilmaz, J. Wendelstorf, and T. Turek, "Modeling and simulation of hydrogen injection into a blast furnace to reduce carbon dioxide emissions," *J. Clean. Prod.*, vol. 154, pp. 488–501, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.03.162.
- [40] G. Snigdha, B. N. Bharath, and N. N. Viswanathan, "BOF process dynamics," *Miner. Process. Extr. Metall. Trans. Inst. Min. Metall.*, vol. 128, no. 1–2, pp. 17–33, 2019, doi: 10.1080/25726641.2018.1544331.
- [41] C. Belli and P. Chizzolini, "CONVERSIONE DELL'ENERGIA." 2009.
- [42] "WORLD DIRECT REDUCTION STATISTICS 2019 CONTENTS," 2020.
- [43] R. Béchara, H. Hamadeh, O. Mirgaux, and F. Patisson, "Optimization of the iron ore direct reduction process through multiscale process modeling," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 7, pp. 1–18, 2018, doi: 10.3390/ma11071094.
- [44] H. Hamadeh, O. Mirgaux, and F. Patisson, "Detailed modeling of the direct reduction of iron ore in a shaft furnace," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 10, 2018, doi: 10.3390/ma11101865.
- [45] S. K. Dutta and R. Sah, "Direct Reduced Iron: Production," *Encycl. Iron, Steel, Their Alloy.*, no. June, pp. 1082–1108, 2016, doi: 10.1081/e-eisa-120050996.
- [46] M. Atsushi, H. Uemura, and T. Sakaguchi, "MIDREX Processes," *KOBELCO Technol. Rev.*, vol. 29, 2010.
- [47] R. Remus, M. Miguel A. Aguado, R. Serge, and S. Luis Delgado, "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production." European Commission Joint Research Centre, 2013, doi: 10.2791/97469.
- [48] S. K. Dutta and Y. B. Chokshi, *Basic Concepts of Iron and Steel Making*. 2020.
- [49] H. Chen, C. Zhao, Y. Yang, and P. Zhang, "CO₂ capture and attrition performance of CaO pellets with aluminat cement under pressurized carbonation," *Appl. Energy*, vol. 91, no. 1, pp. 334–340, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2011.09.032.

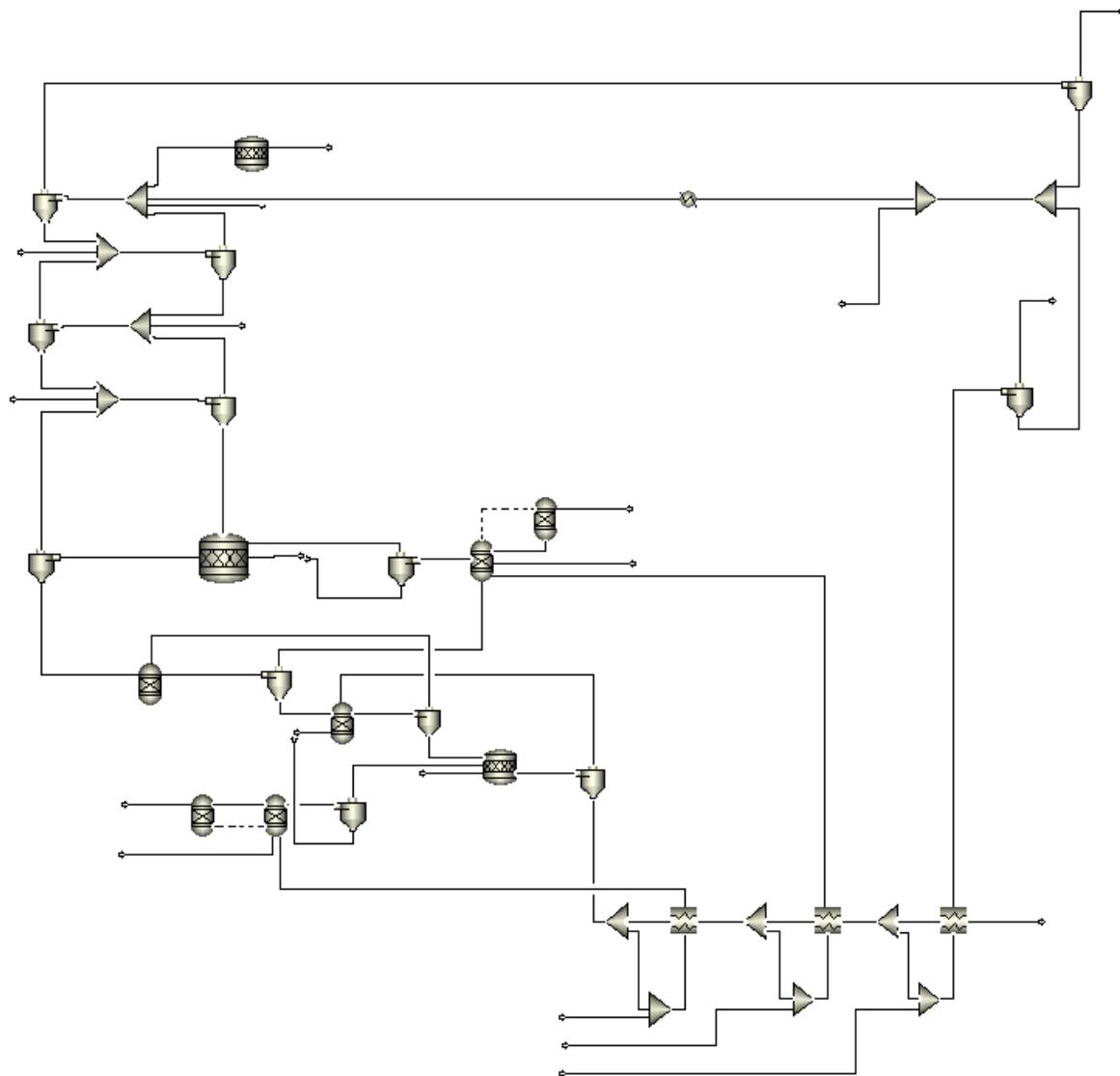
7 Abbreviazioni ed acronimi

AC	Avoided Carbon
ASU	Air Separation Unit
BF	Blast Furnace
BFG	Blast Furnace Gas
BOF	Basic Oxygen Furnace
BOFG	Basic Oxygen Furnace Gas
CaL	Calcium Looping
CC	Carbon Capture
CCA	Cost of CO ₂ avoided
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Use
CCUS	Carbon Capture Use and Storage
C_{co2,capt}	Cost of CO ₂ captured
C_{dec}	Specific decarbonization cost
CF_{process}	Process contingency factor
CF_{project}	Project contingency factor
CPU	Compression and Purification Unit
CSP	Concentrated Solar Power
DRI	Direct Reduced Iron
EAF	Electric Arc Furnace
EC	Equipment cost
HDRI	Hot Direct Reduced Iron
HBI	Hot Briquetted Iron
HS	Hot Stoves
HM	Hot Metal
IC	Installation cost

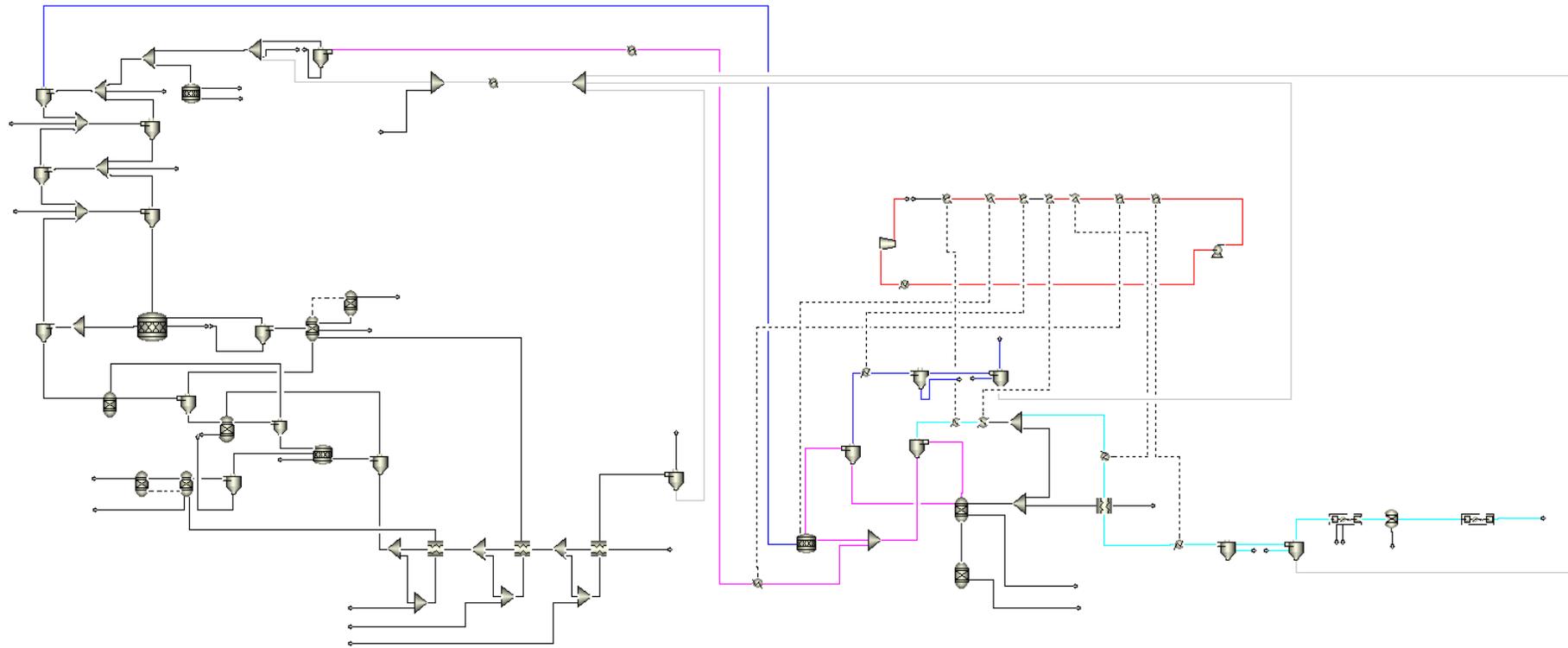
IL	Integration Level
INCF	Indirect cost factor
SPECCA	Specific Primary Energy Consumption for CO ₂ Avoided
TDC	Total direct cost
TPC	Total plant cost
e_{co2}	Specific direct CO ₂ emissions
e_{co2,eq}	Specific total equivalent CO ₂ emission
en_{el}	Specific electric energy consumption
q_{comb}	Specific fuel consumption
q_{eq}	Specific primary energy consumption

Allegato 1: modelli Aspen Plus del processo di produzione del cemento

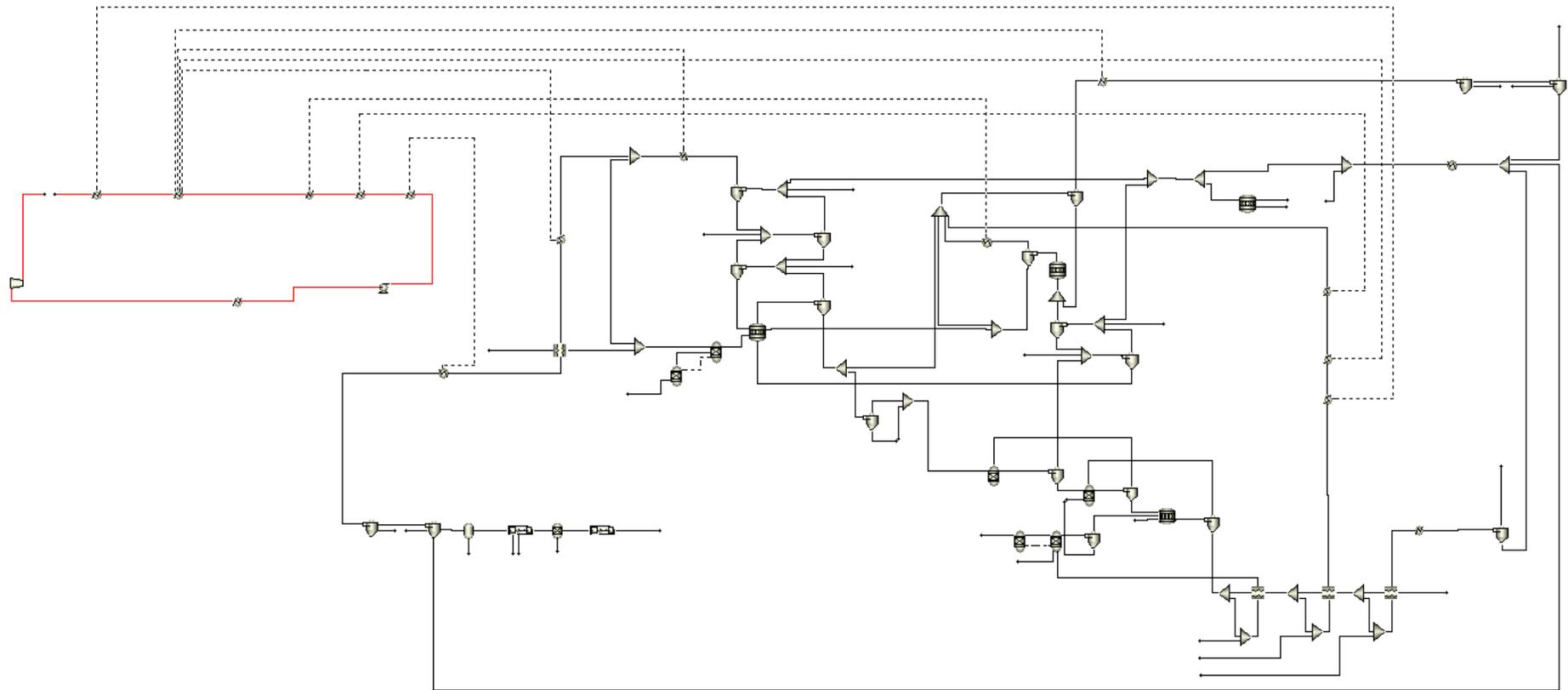
Schema del modello Aspen Plus del processo di produzione **non decarbonizzato** di clinker



Modello Aspen Plus dell'integrazione del CaL con il processo di produzione del clinker, configurazione "Tail End"

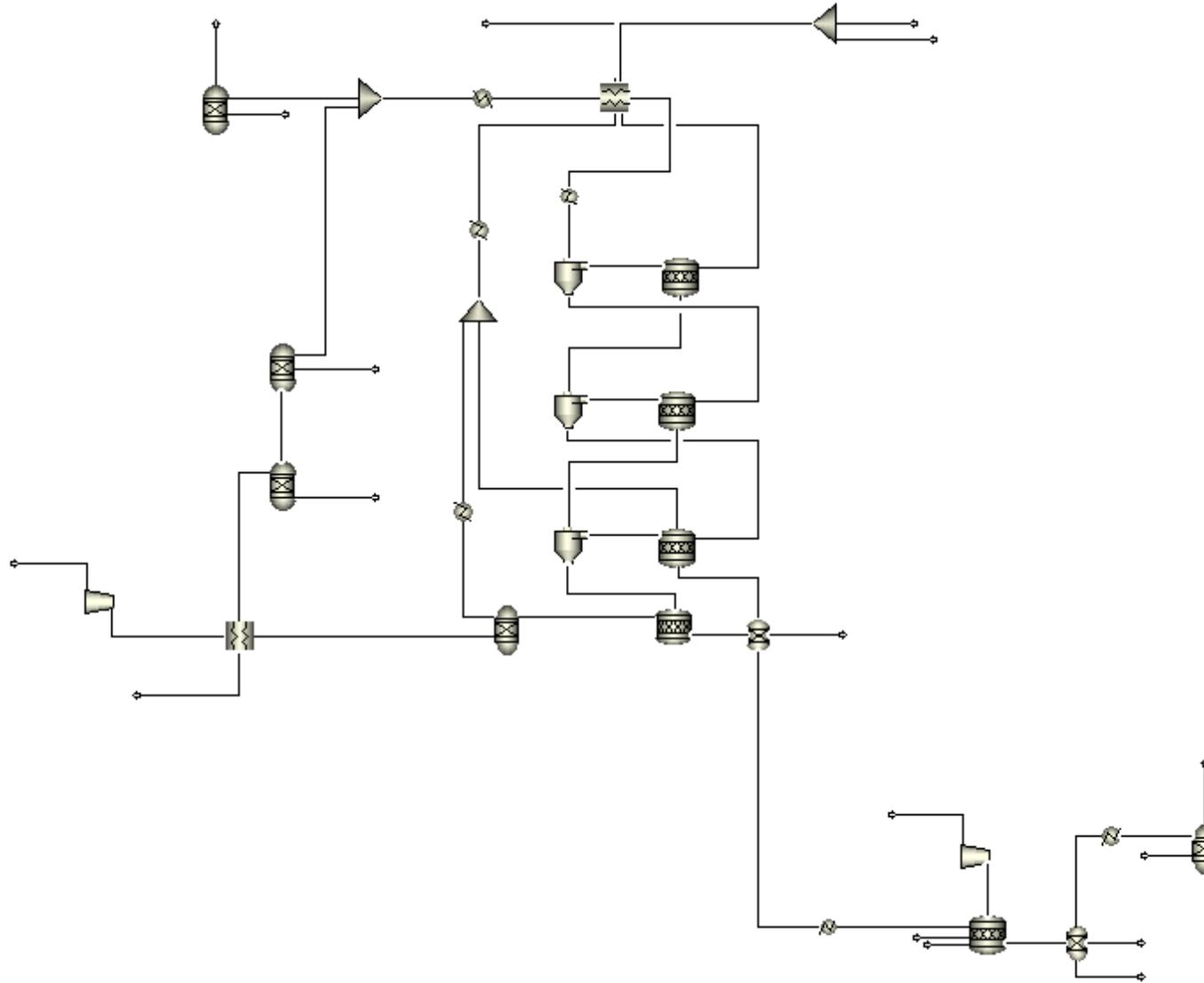


Modello Aspen Plus dell'integrazione del CaL con il processo di produzione del clinker, configurazione "Integrata"

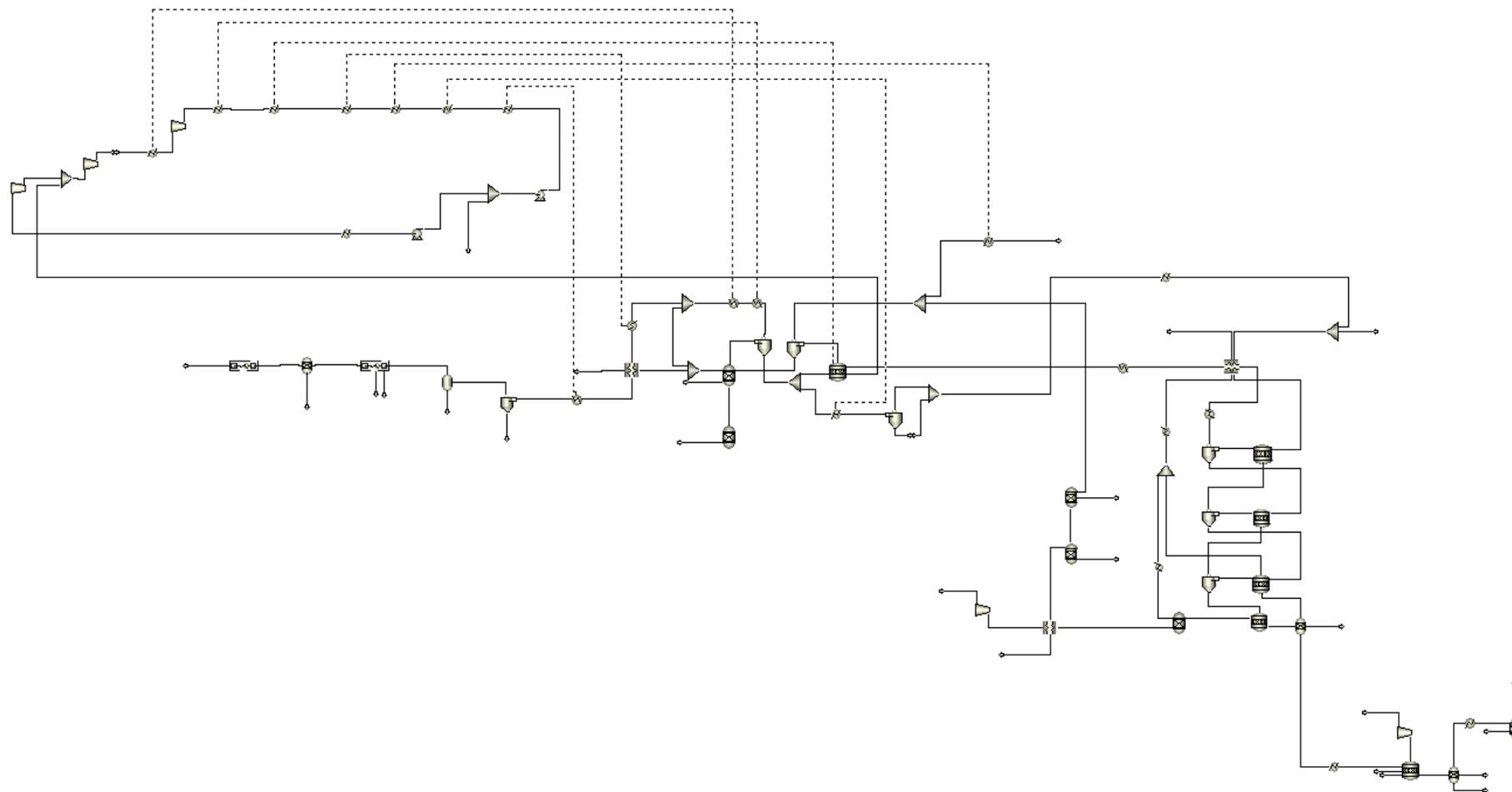


Allegato 2: modelli Aspen Plus del processo di produzione dell'acciaio BF/BOF

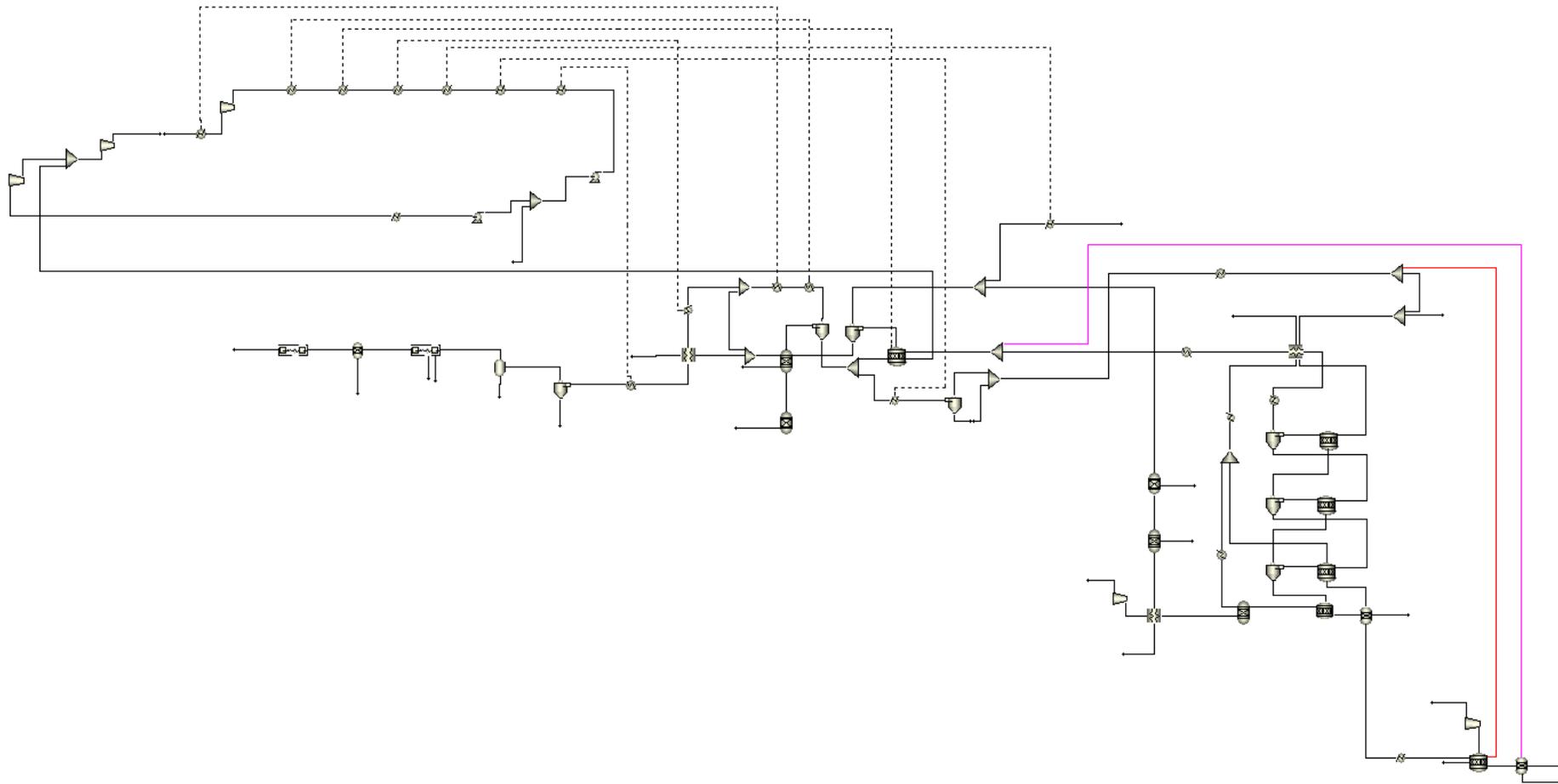
Modello Aspen Plus del processo di produzione tradizionale dell'acciaio BF/BOF



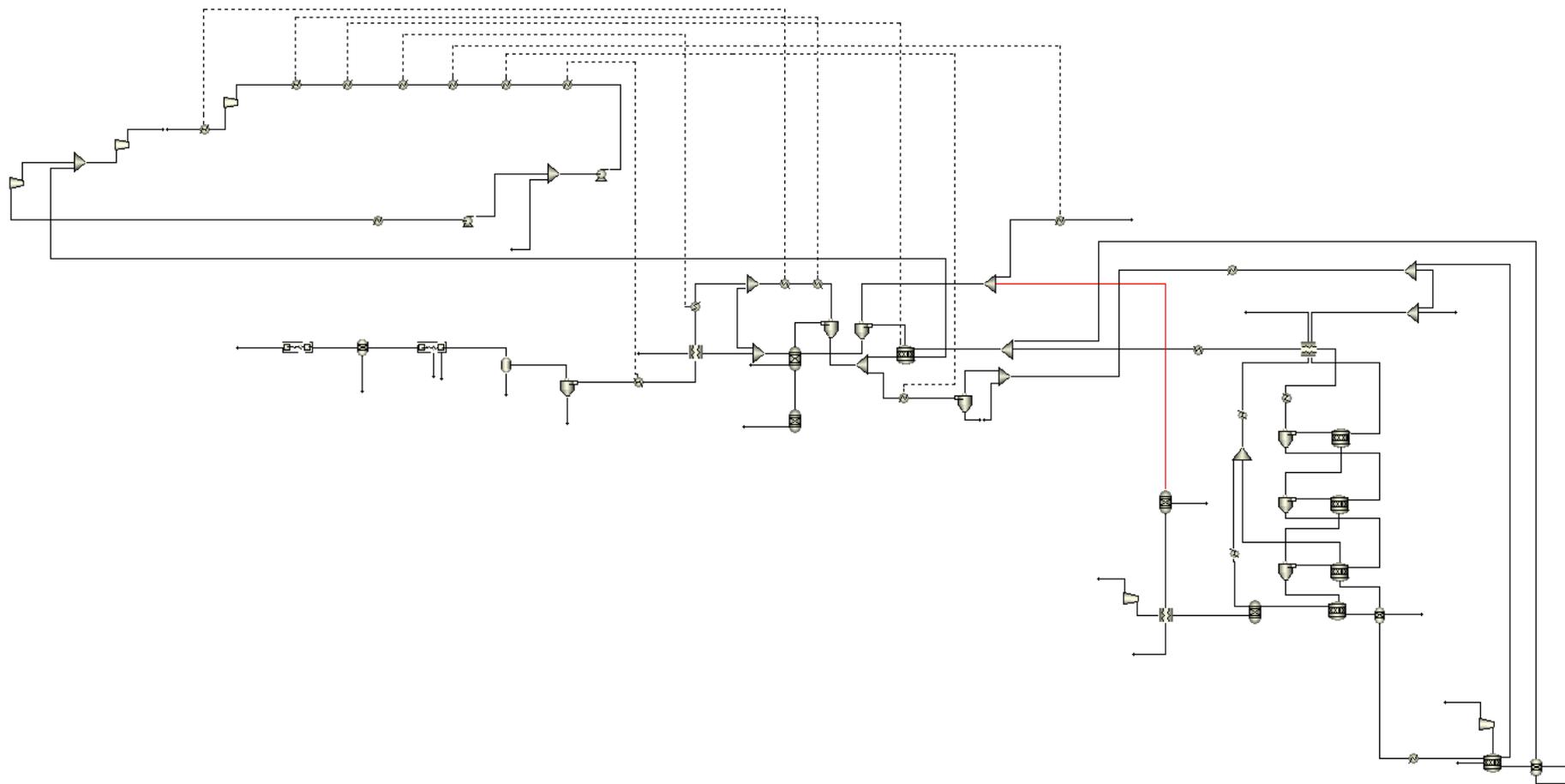
Modello Aspen Plus dell'integrazione del CaL con il processo di produzione tradizionale dell'acciaio BF/BOF, **Configurazione 1**



Modello Aspen Plus dell'integrazione del CaL con il processo di produzione tradizionale dell'acciaio BF/BOF, **Configurazione 2**

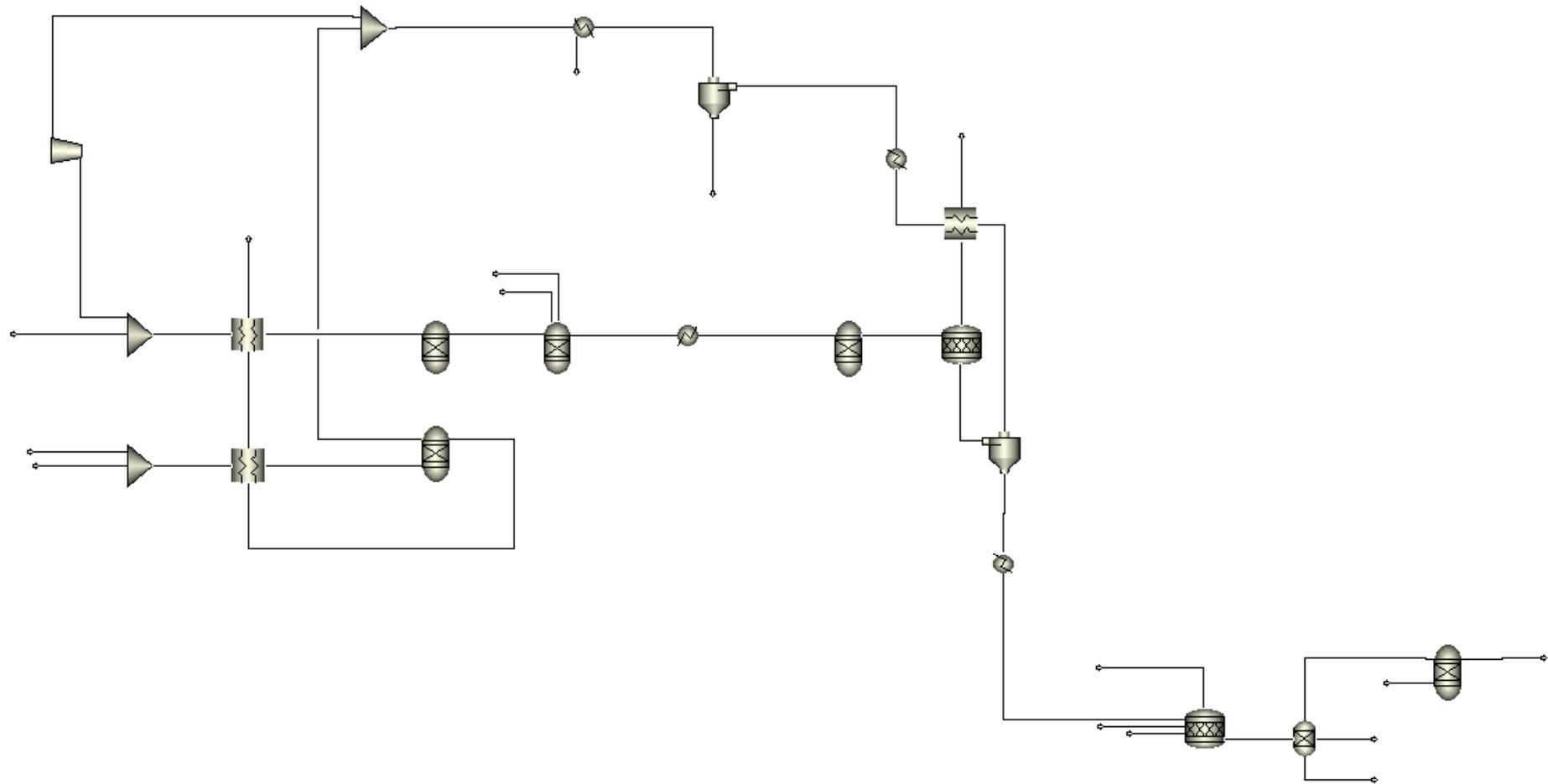


Modello Aspen Plus dell'integrazione del CaL con il processo di produzione tradizionale dell'acciaio BF/BOF, **Configurazione 3**

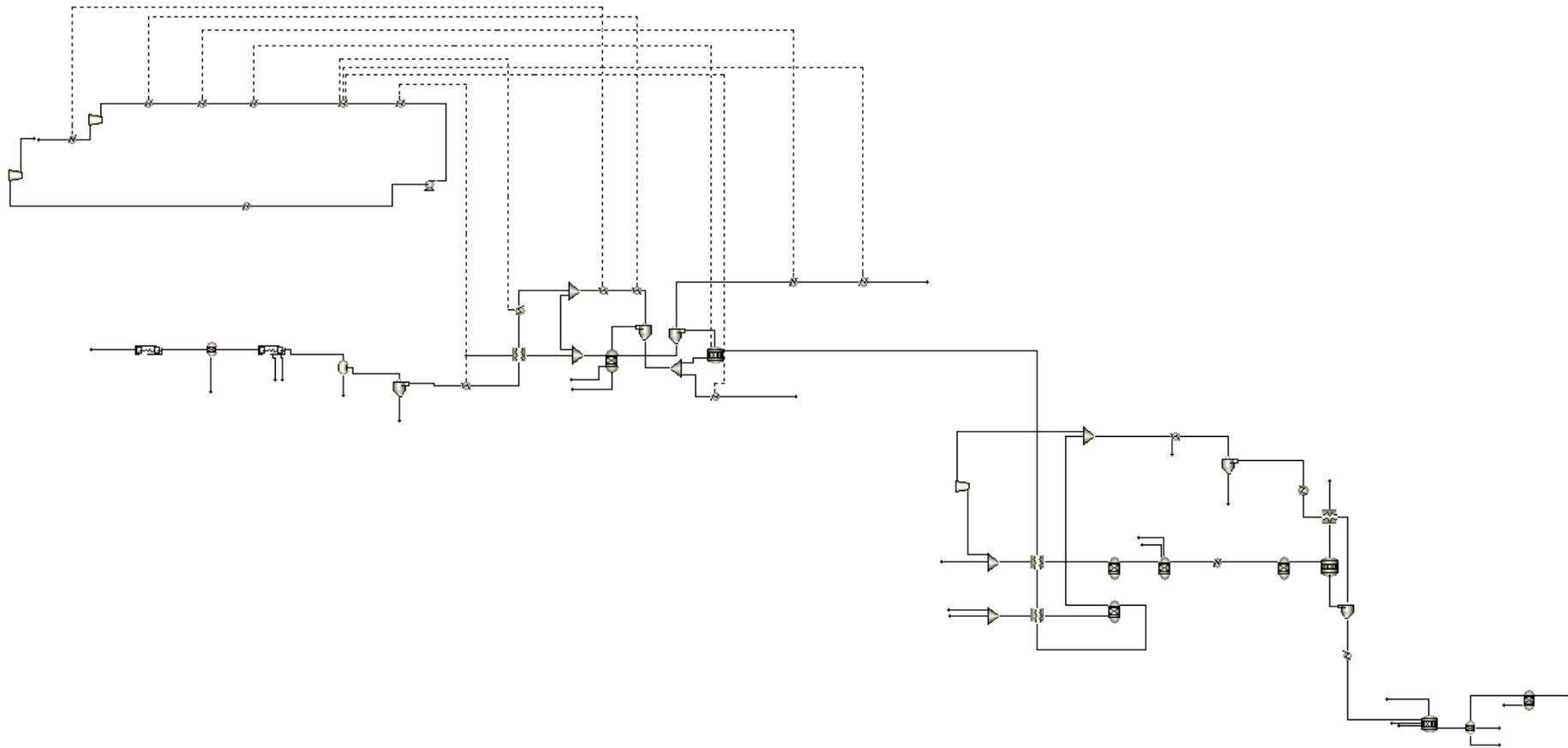


Allegato 3: modelli Aspen Plus del processo di produzione dell'acciaio DRI/EAF

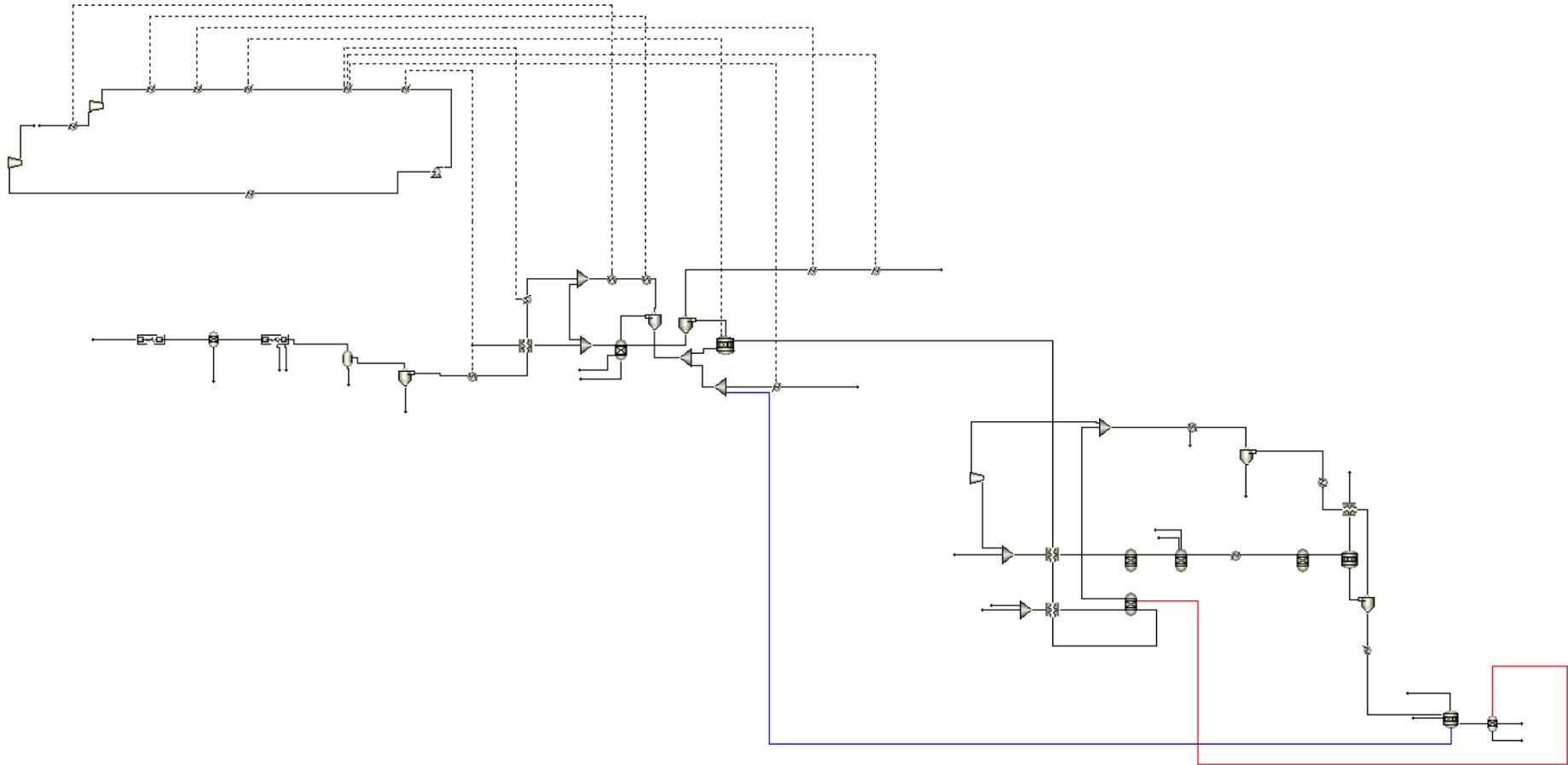
Modello Aspen Plus del processo di produzione non decarbonizzato dell'acciaio DRI/EAF



Modello Aspen Plus dell'integrazione del CaL con il processo di produzione dell'acciaio DRI/EAF, **Configurazione 4**



Modello Aspen Plus dell'integrazione del CaL con il processo di produzione dell'acciaio DRI/EAF, **Configurazione 5**



Allegato 4: modello ChemCad del processo integrato CaL e CSP

Modello CHEMCAD dell'integrazione tra sistema di stoccaggio di energia termochimico CaL con CSP e ciclo Rankine per la produzione di energia elettrica

