



Ricerca di Sistema elettrico

# Potenziale di mitigazione delle emissioni di CO<sub>2</sub> attraverso la cattura, il riuso e la rimozione del carbonio dall'aria: applicazione di tecnologie a basse emissioni di CO<sub>2</sub> a industrie energivore

Stefano Stendardo, Igor Luisetto

POTENZIALE DI MITIGAZIONE DELLE EMISSIONI DI CO<sub>2</sub> ATTRAVERSO LA CATTURA, IL RIUSO E LA RIMOZIONE DEL CARBONIO  
DALL'ARIA: APPLICAZIONE DI TECNOLOGIE A BASSE EMISSIONI DI CO<sub>2</sub> A INDUSTRIE ENERGIVORE

Stefano Stendardo, Igor Luisetto

Con il contributo di: A. Assettati, F. Bozza, G. Calchetti, S. Cassani, A. Di Nardo, A. Grasso, M.L. Grilli, G. Guidarelli, G. Guidi, N. Lisi, C. Mungiguerra, S. Scaccia, E. Serra, A.C. Violante, F. Zaza

Dicembre 2019

## Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I 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 3.8 - Confronto delle tecnologie proposte con lo stato dell'arte

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti

Responsabile del Work package: Miriam Benedetti

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 CATTURA DEL CARBONIO .....	5
2.1 POST-COMBUSTIONE .....	5
2.1.1 <i>Soluzione a base di ammine</i> .....	6
2.1.2 <i>Soluzione acquosa di ammoniaca</i> .....	6
2.1.3 <i>Membrane polimeriche</i> .....	6
2.2 OSSI-COMBUSTIONE .....	6
2.3 PRE-COMBUSTIONE .....	6
2.4 MATERIALI SOLIDI A BASE DI CALCIO: IL CALCIUM LOOPING (CAL) .....	7
2.4.1 <i>Descrizione del processo CaL</i> .....	7
2.5 BILANCIO DI ENERGIA DEL RIGENERATORE.....	7
2.5.1 <i>Processo di ossidazione</i> .....	8
2.5.2 <i>Calcinazione</i> .....	9
3 INDICI DI PRESTAZIONE PER LA CATTURA ED IL RIUSO DELLA CO <sub>2</sub> .....	10
3.1 EMISSIONI EQUIVALENTI DI CARBONIO EVITATO .....	10
3.2 SPECIFIC PRIMARY ENERGY CONSUMPTION FOR CARBON AVOIDING .....	11
3.3 CONFRONTO TRA TECNOLOGIE CCS E CCU PER IL POTENZIALE DI MITIGAZIONE.....	11
4 INDUSTRIA SIDERURGICA.....	14
4.1 CICLO INTEGRALE BF-BOF .....	15
4.1.1 <i>Unità di pretrattamento</i> .....	15
4.1.2 <i>Cokefazione</i> .....	15
4.1.3 <i>Altoforno</i> .....	15
4.1.4 <i>Forno basico ad ossigeno</i> .....	16
4.2 RIDUZIONE DIRETTA .....	16
4.3 DECARBONIZZAZIONE DI OFF-GAS PROVENIENTE DA PROCESSI PER LA PRODUZIONE DI PRE-RIDOTTO.....	17
5 CEMENTIFICI.....	19
5.1 DECARBONIZZAZIONE DI FUMI PROVENIENTI DAL FORNO PER IL CLINKER .....	20
6 CONCLUSIONI.....	20
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	21
8 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	22

## Sommario

Nella prima parte di questo lavoro si dimostra come, sotto opportune ipotesi, i processi di cattura, uso e stoccaggio del carbonio (*Carbon Capture, Use and Storage*, CCUS) associati ai processi DAC (Direct Air Capture) permettono di rendere chiuso il ciclo del carbonio. Le principali ipotesi che stanno alla base delle valutazioni qui presentate è che la dimensione del mercato energetico non cambi con la penetrazione delle rinnovabili trascurando ogni effetto di *rebound* dovuto alla maggiore efficienza del processo proposto. Sotto questa ipotesi, per potenziale teorico di mitigazione, qui si intende, le emissioni di CO<sub>2</sub> evitate grazie all'introduzione di tecnologie CCUS. In particolare si suppone che l'installazione di un'unità di potenza alimentata ad a energia rinnovabile equivalga alla dismissione di un'identica unità di potenza alimenta da energia fossile.

L'utilizzo di un'unità CCUS ha un impatto sulla spesa energetica relativa all'intero processo preso in considerazione: si aggiungono nuovi componenti e reattori che necessitano per il loro funzionamento di una maggiore richiesta energetica. Si propongono i processi CCUS e DAC basati su sorbenti a base di calcio (CaL, Calcium Looping) per la chiusura del ciclo del carbonio: nella seconda annualità verrà valutato la chiusura di un ciclo completo CCU/DAC. La seconda parte di questo lavoro è focalizzato sul bilancio di energia per il solo reattore di rigenerazione del sorbente a base di calcio. Vengono proposti per la rigenerazione del sorbente processi di ossidazione del metano, del ferro metallico e dalla wüstite (FeO).

## 1 Introduzione

L'accumulo di alcuni gas serra nell'atmosfera terrestre, l'anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) fino a 400 parti per milione ed il metano ( $\text{CH}_4$ ) fino a 1700 parti per miliardo [1], causa l'aumento di energia solare nelle masse terrestri (in particolare nella parte superficiale della litosfera), nell'idrosfera e nell'atmosfera modificando gli scambi di energia termica e gli equilibri nella biosfera e più in generale all'interno del sistema Terra. Per ripristinare il ciclo naturale del carbonio gli interventi più efficaci condivisi dalla comunità scientifica risultano essere una riduzione del carbonio di natura fossile, un riuso e un riciclo sempre più massivo del carbonio di natura biogenica seguito dalla rimozione del carbonio presente in atmosfera. Per continuare a mantenere gli attuali standard economici riducendo l'impatto ambientale della produzione di energia e dell'industria di processo bisogna ridurre il *fossil carbon footprint* e aumentare la quota del *biogenic carbon* e la rimozione del carbonio dall'aria.

L'obiettivo principale di questo progetto è l'aumento di efficienza di processi industriali attraverso il recupero degli eccessi di energia e materia (e.g. carbonio e scorie). Verranno presi in esame le principali industrie ad alto consumo di energia (acciaio, ferro e cemento) che fanno dell'Italia la seconda economia in Europa. Tali processi produttivi hanno già raggiunto livelli di efficienza, nell'uso delle risorse, molto elevati e si valuta che le ulteriori opzioni tecnologiche disponibili per un uso più efficiente dell'energia consentirebbero riduzione della  $\text{CO}_2$  non molto significativi. Di conseguenza, una riduzione sostanziale dell'anidride carbonica emessa dagli impianti industriali richiede l'implementazione di tecnologie per la cattura e uso della  $\text{CO}_2$  [2].

Le tecnologie di cattura, uso e stoccaggio del carbonio (*Carbon Capture, Use and Storage*, CCUS) permettono di rendere sostenibile l'utilizzo di combustibili convenzionali e ridurre il contributo all'emissione di gas serra (e.g.  $\text{CO}_2$ ). L'utilizzo di un'unità CCUS ha un impatto sulla spesa energetica relativa all'intero processo preso in considerazione: si aggiungono nuovi componenti e reattori che necessitano per il loro funzionamento di una maggiore richiesta energetica. Viene introdotta una maggiore complessità impiantistica che si traduce in maggiori costi di investimento e di manutenzione [3].

Questo approccio risulta necessario se si vuole far fronte nel medio periodo ai cambiamenti climatici: opinione pubblica e agende politiche spingono sempre di più ad intraprendere azioni di mitigazione dell'emissioni attraverso tecnologie CCUS. Il risultato complessivo risulta comunque positivo, registrando valori di cattura del carbonio dell'ordine dell'80-90% sul carbonio inizialmente immesso nel processo produttivo [4]. A questa alternativa si affianca un utilizzo sempre maggiore di combustibili non fossili che non vanno a contribuire al bilancio di emissioni di carbonio. Come si vedrà nella successiva sezione, un'unità CCUS prevede, nella sua maggiore semplificazione, un reattore di cattura della  $\text{CO}_2$  ed un reattore di rigenerazione del materiale sorbente. La rigenerazione del materiale, avviene attraverso la combustione di ulteriore combustibile (e.g. gas naturale) in ossigeno. In questo lavoro si propone l'utilizzo di ossido di ferro (wüstite,  $\text{FeO}$ ) che in contatto con  $\text{O}_2$  contenuto nell'aria è in grado di liberare calore a temperature congrue alla rigenerazione di materiale sorbente. Diversamente da quanto succede per la rigenerazione a gas naturale, non si hanno ulteriori emissioni di  $\text{CO}_2$  dovute alla combustione di metano e alla produzione di  $\text{O}_2$  a purezze superiore al 95% v/v). In questo lavoro si valuteranno i principali indici prestazionali SPECCA (*Specific Primary Energy Consumption for Carbon Avoided*) e AC (*Avoided Carbon*) limitati alla sola sezione di cattura della  $\text{CO}_2$  applicato a processi di produzione di acciaio e cemento.

## 2 Cattura del carbonio

In questa sezione si riporta una breve panoramica delle maggiori tecnologie per la cattura del carbonio concludendo con una descrizione del processo a base di calcio [5] [6] [7] (*Calcium Looping*, CaL) che verrà alimentato attraverso il calore rilasciato da wüstite.

### 2.1 Post-combustione

È un sistema di cattura dell'anidride carbonica che viene applicato a valle dei processi di combustione. È il sistema più semplice per rimuovere la  $\text{CO}_2$ : grazie alla possibilità di implementare la sezione di cattura in impianti già esistenti e in particolare all'uscita dei fumi, l'impianto non verrà modificato. La cattura avviene tramite un assorbimento chimico, in quanto la pressione parziale della  $\text{CO}_2$  nei gas combusti è limitata:

abbiamo una pressione totale pari a quella atmosferica e la concentrazione è inferiore al 15% in volume [8]. Il punto critico di questo sistema sono gli enormi volumi di gas combusti da trattare in relazione alla presenza relativa della  $CO_2$ . Una soluzione spesso adottata è quella del ricircolo dei gas combusti al fine di aumentare la concentrazione di anidride carbonica e di ridurre la portata dei fumi da trattare.

#### 2.1.1 Soluzione a base di ammine

È una tecnologia che ha raggiunto una maturità tale da essere considerata come riferimento per le tecniche di post-combustione. Utilizza prevalentemente una base: la MonoEtanolAmmina (MEA), che è un solvente in grado di reagire in soluzione acquosa con la  $CO_2$  formando carbammati a temperature tra i 40 e i 50 °C [9]. Il sorbente è rigenerato tramite calore che viene solitamente fornito tramite spillamenti in turbina di bassa pressione. Questo comporta una diminuzione del rendimento dell'impianto e della potenza prodotta. Inoltre in presenza di ossigeno il solvente è soggetto a una degradazione; il che comporta un continuo reintegro, spese energetiche per il pompaggio e, complessivamente, un aumento dei costi operativi. Maggiore attenzione, infine, va posta al rischio di reazione tra gli ossidi di azoto con le ammine che formano composti organici che hanno effetti cancerogeni come le nitrosamine.

#### 2.1.2 Soluzione acquosa di ammoniaca

La cattura della  $CO_2$  a base di ammoniaca, ha un grado di maturità inferiore rispetto alla tecnologia a base di ammine. La cattura del carbonio avviene a temperature tra 0 °C e 10 °C. A questi valori di temperatura avviene la precipitazione dell'ammonio bicarbonato ( $NH_4HCO_3$ ), un sale che precipitando come corpo di fondo rimuove la  $CO_2$  presente in soluzione acquosa. In questo caso la rigenerazione ha una richiesta di energia inferiore rispetto alle ammine, non ci sono interazioni del solvente con l'ossigeno. Infine non si formano composti cancerogeni. Particolare attenzione bisogna porre, invece ad eventuali fughe di ammoniaca in ambiente: questo impone la necessità di continui lavaggi dei gas in uscita sia dall'assorbitore che dal rigeneratore del solvente.

#### 2.1.3 Membrane polimeriche

Questa soluzione tecnologica, ancora poco matura se confrontata con le tecnologie a base di ammina, consente la separazione dell'anidride carbonica, con una certa selettività rispetto al flusso principale. Il meccanismo consiste in una sorta di setaccio in cui la  $CO_2$  viene separata dal resto dei componenti gassosi. La richiesta energetica per portare avanti il processo è da allocare nei compressori o degli aspiratori che devono sostenere il flusso di miscela da decarbonizzare. All'aumentare del gas da elaborare crescono le perdite di carico e quindi la richiesta di energia elettrica per movimentare la massa di gas.

### 2.2 Ossi-combustione

Il processo di *ossi-combustione* si basa sull'uso dell'ossigeno ad elevata purezza (>95% v/v) come comburente per processi combustivi. I fumi generati dalla combustione sono caratterizzati dalla presenza di vapore acqueo e anidride carbonica, con una concentrazione della  $CO_2$  che raggiunge più dell'80% in v/v. Il vapore acqueo viene facilmente rimosso tramite raffreddamento e compressione dei fumi. In questo processo è necessario l'utilizzo di un'unità ASU (*Air Separation Unit*) che fornisce l'ossigeno in percentuali di purezza che variano dal 95 al 99.9%. Si rende necessario comunque la rimozione di possibili gas incondensabili (e.g. l'azoto, argon), prima che la  $CO_2$  venga compressa. A differenza dei processi combustivi convenzionali le elevate temperature raggiunte, impongono l'uso di materiali avanzati. Per evitare l'aumento di costo si prevede un ricircolo dei fumi all'uscita di una sezione per il recupero del calore che modera la temperatura del processo. In questo modo i costi iniziali vengono ad esser mitigati a fronte di un aumento dei costi di gestione dovuto all'energia elettrica richiesta per la sezione di ricircolo dei fumi all'interno del combustore ad ossigeno.

### 2.3 Pre-combustione

Il sistema di cattura del carbonio in *precombustione* consiste nella decarbonizzazione di un gas combustibile con il fine di ottenere una miscela gassosa principalmente composta prevalentemente da  $H_2$  [10] [11] [12]. Generalmente, il processo in precombustione, prevede l'utilizzo di un reattore, noto come *shifter*, in cui viene iniettato vapor d'acqua che reagisce con  $CO$  per produrre idrogeno concentrando la corrente in  $CO_2$ . Il risultato finale è una miscela di idrogeno e  $CO_2$  che verranno inviati ad una sezione di cattura del carbonio. L'idrogeno potrà essere utilizzato come combustibile per generare energia e/o calore o come gas



riducente. La configurazione impiantistica in questo caso prevede una forte rimodulazione dell'impianto e in taluni casi è preferibile integrare il processo di precombustione in nuovi impianti invece che in impianti esistenti. Si registrano alte concentrazioni della  $CO_2$  prodotte dallo shifter (tipicamente siamo tra il 15 e il 60% in volume in assenza di acqua) e le alte pressioni di  $CO_2$  favoriscono il processo di cattura del carbonio.

## 2.4 Materiali solidi a base di calcio: Il Calcium looping (CaL)

Il Calcium Looping (CaL) rappresenta una tecnologia di cattura della  $CO_2$  che la comunità scientifica sta cercando di portare ad un maggiore grado di maturità tecnologica. L'ossido di calcio che è il materiale sorbente utilizzato in processi CaL, è un minerale industriale ampiamente utilizzato in processi produttivi come ad esempio i cementifici e le acciaierie. In tal modo, una volta esaurita la propria capacità sorbente, l'ossido di calcio può essere facilmente riutilizzabile all'interno dei processi produttivi. Tale riuso del materiale sorbente unito alla valorizzazione del carbonio catturato ad esempio come combustibile, rende il processo CaL estremamente vantaggioso e competitivo dal punto economico. Il basso impatto ambientale del materiale di partenza (i.e.  $CaCO_3$ ) rispetto ad esempio alle ammine rende il processo CaL sostenibile anche dal punto di vista ambientale. Come accennato precedentemente, anche il processo CaL è basato su due reattori: Il primo, chiamato *carbonatatore*, ha il compito di catturare l'anidride carbonica da una miscela di componenti gassosi. Il secondo, chiamato *rigeneratore* o *calcinatore*, rigenera il materiale sorbente rilasciando l'anidride carbonica catturata nel carbonatatore.

Ciò che seguirà nel prossimo paragrafo sarà una breve descrizione del processo CaL.

### 2.4.1 Descrizione del processo CaL

Il carbonatatore è un reattore a letto fluido contenente particelle di  $CaO$  che viene attraversato da una corrente gassosa ad alto contenuto di carbonio. La reazione di cattura della  $CO_2$  o carbonatazione è riportata in (1) e avviene ad una temperatura non inferiore a 550 – 600 °C rilasciando calore.



I prodotti all'uscita del reattore sono un gas povero di carbonio ed una corrente di solidi prevalentemente composta da  $CaCO_3$  e  $CaO$  non reagito.

Il carbonato di calcio viene quindi avviato al reattore di rigenerazioni al fine di calcinare il materiale secondo la reazione riportata in (2) a temperature non inferiori a 850 °C richiedendo calore per poter avanzare.



Il materiale così rigenerato viene avviato al reattore di carbonatazione per essere nuovamente usato chiudendo quindi il ciclo di cattura e rigenerazione del materiale. L'elevato contenuto entalpico sia della  $CO_2$  che dell'ossido di calcio rende necessario un recupero del calore all'uscita del reattore di calcinazione. In questo modo è possibile produrre vapore per la produzione di energia elettrica da utilizzare nel processo produttivo rendendo competitivo, rispetto a processi convenzionali come quelli a base di ammine, l'intero processo di cattura della  $CO_2$ .

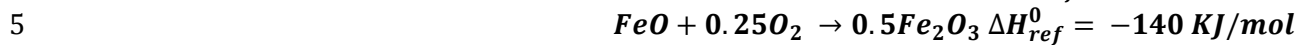
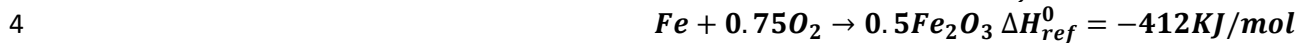
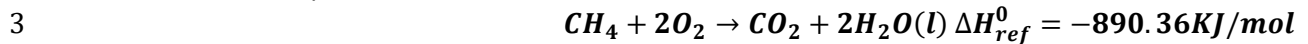
## 2.5 Bilancio di energia del rigeneratore

Il materiale a base di calcio che si prenderà in considerazione in questo rapporto è dolomite di origine naturale. La composizione di materiale viene riportata in forma carbonatata (all'uscita del processo di cattura della  $CO_2$ ) e calcinata (all'uscita del reattore di calcinazione).

**Tabella 1 Composizione del materiale sorbente in forma carbonatata e calcinata**

Dolomite carbonatata		Dolomite calcinata	
CaO [w%]	12.6	CaO [w%]	54.5
MgO [w%]	35.0	MgO [w%]	45.5
$CaCO_3$ [w%]	52.4	$CaCO_3$ [w%]	0.0
Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	1700.8	Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	1308.9

Le reazioni di ossidazioni prese in considerazione sono:



Nella sezione 4 verrà portato avanti un confronto tra i due suddetti modi di fornire l'energia termica al reattore di calcinazione. In Figura 1 viene riportato il confronto in termini di variazione dell'energia di Gibbs delle reazioni di ossidazione riportate in 3, 4, 5.

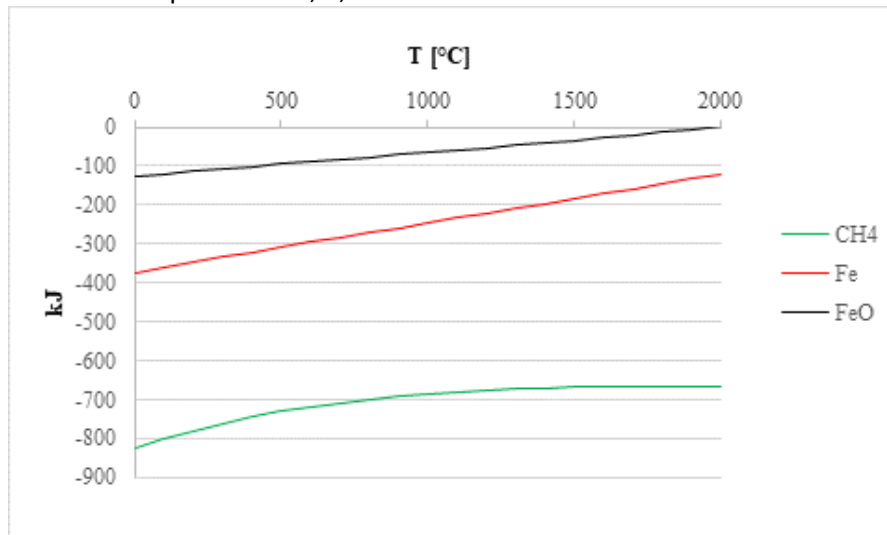


Figura 1 Variazione dell'energia di Gibbs al variare della temperatura. Le curve rappresentano

### 2.5.1 Processo di ossidazione

Per quanto riguarda il processo di ossidazione, si suppone che i reagenti ed i prodotti entrino ed escano continuamente dal reattore di rigenerazione. Quindi l'energia entrante con i reagenti è uguale all'energia uscente con i prodotti. In condizioni adiabatiche il bilancio dell'energia durante la sola combustione è riportata nella seguente 6:

6 
$$\sum_r \alpha_r^I \Delta H_{f,r}(T) = \sum_p \alpha_p^{II} \Delta H_{f,p}(T)$$

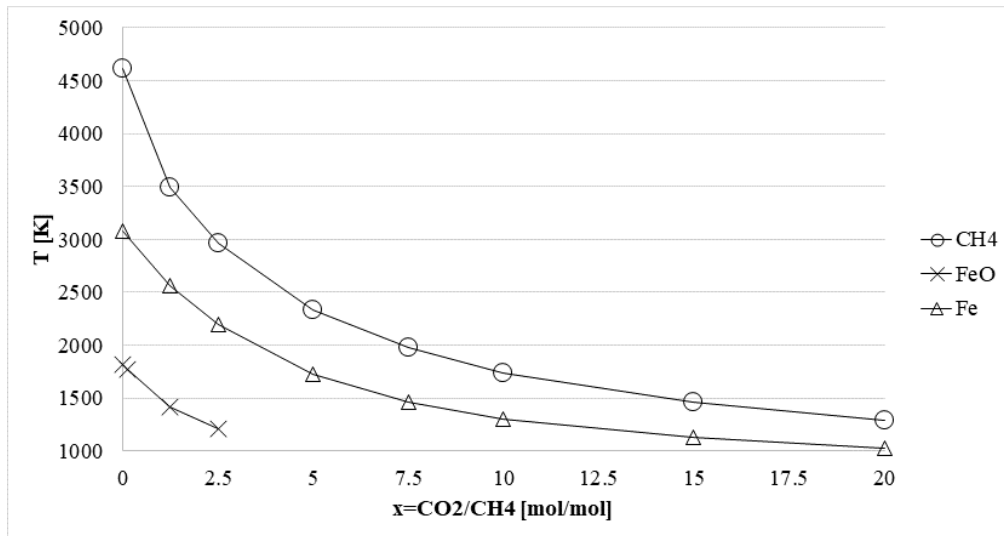
I parametri  $\alpha$  rappresentano le moli dei componenti p (prodotti) ed r (reagenti) dove in particolare, nel caso di ossidazione del metano,  $p = \{CH_4, O_2, H_2O\}$  ed  $r = \{CO_2, O_2, H_2O\}$  e rappresentano rispettivamente le specie chimiche all'ingresso e all'uscita del calcinatore. Lo stesso dicasi per gli apici I, II che si riferiscono rispettivamente alle diverse grandezze in ingresso e in uscita dal reattore di rigenerazione.

Nel caso di rigenerazione in ossi-combustione per poter moderare la temperatura adiabatica di fiamma viene iniettata una certa quantità di  $CO_2$  ad una temperatura di circa 400 °C. Ci si propone di mantenere in condizioni di ossi-combustione il valore di temperatura di 1773 K così da permettere di utilizzare gli stessi materiali resistenti alle temperature che sono tipiche di un processo combustivo stechiometrico con aria.

Nel caso di rigenerazione in ossi-combustione moderata in  $CO_2$ , si ha quindi:  $\alpha_{O_2}^I = 2.2$ ,  $\alpha_{CH_4}^I = 1.0$ ,  $\alpha_{CO_2}^I = x$ ,  $\alpha_{O_2}^{II} = 0.2$ ,  $\alpha_{CO_2}^{II} = 1+x$ . Il parametro x rappresenta il rapporto tra il numero di moli di  $CO_2$  usate per moderare la temperatura adiabatica di fiamma ed il numero di moli di  $CH_4$ .

Per quanto detto prima si ha che  $T_{CH_4}^I = T_{O_2}^I = 25^\circ C$ ;  $T_{CO_2}^I = 400^\circ C$  la temperatura di uscita dei prodotti è invece  $T_{O_2}^{II} = T_{H_2O}^{II} = T_{CO_2}^{II} = T = 1773 K$  che rappresenta la temperatura a cui si porta la fiamma nelle condizioni sopra formulate. Quindi, al variare del parametro x si potrà determinare, attraverso l'equazione (6), la quantità di  $CO_2$  necessaria per ottenere la temperatura adiabatica di fiamma imposta pari a 1773 K. La Figura 1 riporta il valore della temperatura adiabatica di fiamma, T calcolata secondo l'equazione 6 al variare del parametro x. Si vede che per valori di x inferiori a 2.5 e in un processo combustivo in cui il comburente è  $O_2$  puro, la temperatura adiabatica di fiamma assume valori superiori a 3000 K. Valori di x superiori a 15 garantiscono, invece, una temperatura T inferiore a 1500 K. La temperatura di 1773 K viene garantita con un rapporto  $x=9.59$ .



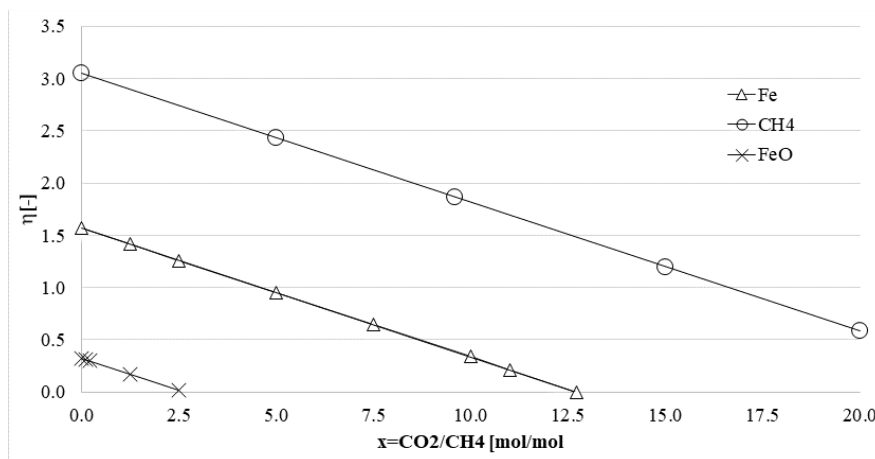


**Figura 2** Analisi parametrica sull'influenza del rapporto  $x = \text{CO}_2/\text{CH}_4$  sulla temperatura adiabatica di fiamma

### 2.5.2 Calcinazione

Analogamente a quanto fatto nella sezione precedente, fissata la quantità di  $\text{CO}_2$  da riciclare, si procede al calcolo della quantità di  $\text{CaCO}_3$  che viene calcinata nel reattore grazie al calore liberato dalla combustione di un'unità di agente riducente (i.e.  $\text{CH}_4$ , Fe, FeO).

La temperatura fissata per far procedere la reazione di calcinazione è di 920 °C. Questa ipotesi seppur conservativa (900 °C, è la temperatura richiesta per la calcinazione di  $\text{CaCO}_3$  in atmosfera di  $\text{CO}_2$  ad 1 bar) garantisce la completa decomposizione del  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CaO}$  anche a temperature inferiori a 920 °C. In particolare, il calore liberato dalla combustione di una mole di riducente deve essere sufficiente non solo per la calcinazione del carbonato di calcio ma anche per scaldare i solidi esausti dalla temperatura di uscita del carbonatatore. Nella scrittura del bilancio energetico relativo alla fase di calcinazione bisogna quindi prendere in considerazione anche il contributo dovuto al flusso entrante ed uscente di materiale solido. Quindi viene presa in considerazione l'integrazione del calcinatore con il carbonatatore, dove avviene la separazione della  $\text{CO}_2$ . Durante questo processo non tutto il  $\text{CaO}$  si converte in  $\text{CaCO}_3$  e non si arriva alla completa carbonatazione dell'ossido di calcio in  $\text{CaCO}_3$ . Questo fenomeno, dovuto alle resistenze alla diffusione della  $\text{CO}_2$  attraverso le particelle di sorbente che reagisce, causa il non completo utilizzo del sorbente durante la decarbonizzazione del gas. Le particelle di sorbente entranti nel carbonatatore sono composte anche da  $\text{MgO}$ . Alla temperatura di 650 °C tale componente reagisce così lentamente con la  $\text{CO}_2$  da poter esser considerato inerte. La composizione della dolomite tal quale prima di essere avviata alla prima calcinazione per la completa decomposizione dei carbonati di calcio e magnesio ha la composizione percentuale in peso riportata in Tabella 1. Ricordando la validità dell'ipotesi di pseudo omogeneità in tutto il volume del calcinatore durante il processo rigenerativo, il bilancio (6) continua ad essere valido anche in presenza del materiale esausto da rigenerare, con la differenza che i pedici p e r possono avere rispettivamente i seguenti valori: nel caso venga utilizzato come riducente il  $\text{CH}_4$   $p = \{\text{CaO}, \text{MgO}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2\}$  mentre  $r = \{\text{CaCO}_3, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{CH}_4, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ . I parametri per le specie in uscita dal calcinatore sono, quindi, di seguito riportati:  $\alpha_{\text{CaO}}^{\text{II}} = 3.10$ ,  $\alpha_{\text{MgO}}^{\text{II}} = 3.60$ ,  $\alpha_{\text{O}_2}^{\text{II}} = 0.2$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{II}} = x + 1 + \eta$ ,  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} = 2$ , mentre quelli per le specie in ingresso al calcinatore sono  $\alpha_{\text{CaCO}_3}^{\text{I}} = 2.17 = \eta$ ,  $\alpha_{\text{CaO}}^{\text{I}} = 0.93$ ,  $\alpha_{\text{MgO}}^{\text{I}} = 3.6$ ,  $\alpha_{\text{CH}_4}^{\text{I}} = 1.0$ ,  $\alpha_{\text{O}_2}^{\text{I}} = 2.2$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{I}} = x$ . Al variare del parametro x è possibile condurre un'analisi parametrica e calcolare il rapporto  $\eta$ , fissato il valore della temperatura T desiderata durante l'intero processo di calcinazione delle particelle ( $T = 920$  °C). I risultati di tale analisi sono riportati in Figura 3 e mostrano come all'aumentare del parametro x la quantità di  $\text{CaCO}_3$  per unità di mole di riducente ( $\eta$ ) decresce linearmente. Questo comportamento è dovuto alla maggiore presenza di  $\text{CO}_2$  che rende non del tutto disponibile il calore ceduto dal processo di ossidazione per la rigenerazione del sorbente. Fissato il valore  $x = 9.59$  (che mi consente una temperatura di 1773 K), utilizzando  $\text{CH}_4$  come riducente si ottiene  $\eta = 1.87$ .



**Figura 3** Calcolo della temperatura adiabatica di fiamma e della portata di CaCO<sub>3</sub> al variare della quantità di vapore iniettata. Le ultime due grandezze, rispettivamente c e x, sono date per unità di mole di CH<sub>4</sub>.

### 3 Indici di prestazione per la cattura ed il riuso della CO<sub>2</sub>

In questa sezione si analizzeranno i principali indici di prestazione (*Key Performance Indicators*, KPIs) per le tecnologie di cattura, stoccaggio e uso della CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture, Storage and Use*, CCUS). Le tecnologie di cattura e uso del carbonio (*Carbon Capture and Use*, CCU) differiscono da quelle di cattura e stoccaggio del carbonio (*Carbon Capture and Storage*, CCS) essenzialmente nelle diverse azioni adottate per il trattamento della CO<sub>2</sub>. Nei processi CCS l'anidride carbonica viene avviata in formazioni geologiche per un loro stoccaggio definitivo mentre le tecnologie CCU prevedono un utilizzo della CO<sub>2</sub> in processi industriali (riuso) o naturali (riciclo). Pertanto, le tecnologie CCU potrebbero potenzialmente portare alla riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> accompagnata da un uso efficiente delle risorse fossili. Il pieno sviluppo di tale tecnologia è principalmente legato alla nascita di un mercato di prodotti a base di carbonio. Autorevoli stime prevedono un utilizzo di 200 Mt/a di CO<sub>2</sub> per prodotti chimici per arrivare fino a 2 Gt/a per la produzione mondiale di combustibili [13]. Contribuendo al raggiungimento di obiettivi nazionali o globali per la riduzione delle emissioni di carbonio. Inoltre, il potenziale di riduzione delle emissioni di carbonio è strettamente legato all'efficienza energetica con la quale la CO<sub>2</sub> viene convertita: i processi CCU, infatti necessitano di una certa quantità di energia (e.g. elettricità, idrogeno). Inoltre, affinché l'intero processo sia pienamente sostenibile l'energia richiesta deve essere prodotta da fonti rinnovabili. Per tale motivo le tecnologie CCU sono utilizzate come processi che permettono lo stoccaggio anche stagionale degli eccessi di energia rinnovabile.

#### 3.1 Emissioni equivalenti di carbonio evitato

Le emissioni equivalenti di carbonio rappresentano le emissioni di carbonio prodotte in situ dall'impianto e le emissioni per la produzione di energia elettrica richiesta per alimentare gli ausiliari. In generale l'emissione equivalente di carbonio evitato  $e_{eq}$  riportata nell'equazione 7 è costituito da una componente diretta (e) dovuta all'emissione in situ di CO<sub>2</sub> e da una componente indiretta ( $e_{el}$ ) dovuta alla produzione di energia elettrica richiesta per movimentare gli ausiliari.

$$7 \quad e_{eq} = e + e_{el}$$

Le emissioni indirette sono calcolate attraverso la seguente formula:

$$8 \quad e_{el} = \varphi w_{el}$$

dove  $w_{el}$  è l'energia elettrica richiesta per gli ausiliari (e.g. pompe, compressori) ed  $\varphi$  è il fattore di emissioni di CO<sub>2</sub> per la produzione di energia elettrica utilizzata dagli ausiliari e dipende dal mix energetico utilizzato.

Un primo indice che viene calcolato è noto come *Avoided Carbon* (AC) riportato nell'equazione 9 e rappresenta il rapporto tra le emissioni equivalenti di carbonio evitate grazie all'introduzione di tecnologie per la cattura e le emissioni equivalenti di CO<sub>2</sub> dall'impianto di riferimento.

$$9 \quad AC = \frac{e_{eq,ref} - e_{eq}}{e_{eq,ref}}$$

In particolare  $e_{eq,ref}$  sono le emissioni equivalenti di  $CO_2$  dall'impianto di riferimento mentre  $e_{eq}$  rappresenta le emissioni equivalenti di  $CO_2$  prodotte dall'impianto con tecnologia CCUS.

### 3.2 Specific Primary Energy Consumption for Carbon Avoiding

Un indice di merito utilizzato per la stima delle prestazioni dei sistemi di cattura della  $CO_2$  è l'indice SPECCA SPECCA: *Specific Primary Energy Consumption for Carbon Avoided* [ $MJ_{th}/kg_{CO_2}$ ]. Tale indice rappresenta, l'energia primaria specifica che deve essere spesa per unità di  $CO_2$  evitata ed è riportata in 10.

$$10 \quad SPECCA = \frac{h_{eq} - h_{eq,ref}}{e_{eq,ref} - e_{eq}}$$

Il consumo equivalente di energia primaria  $h_{eq}$  è la somma del contributo diretto ( $h$ ) e indiretto ( $h_{el}$ )

$$11 \quad h_{eq} = h + h_{el}$$

Il consumo diretto è la quantità di energia fornita dal combustibile tal quale (raw off-gas) oppure decarbonizzato (decarbonised off-gas)

$$12 \quad h = m_{fuel} LHV_{fuel}$$

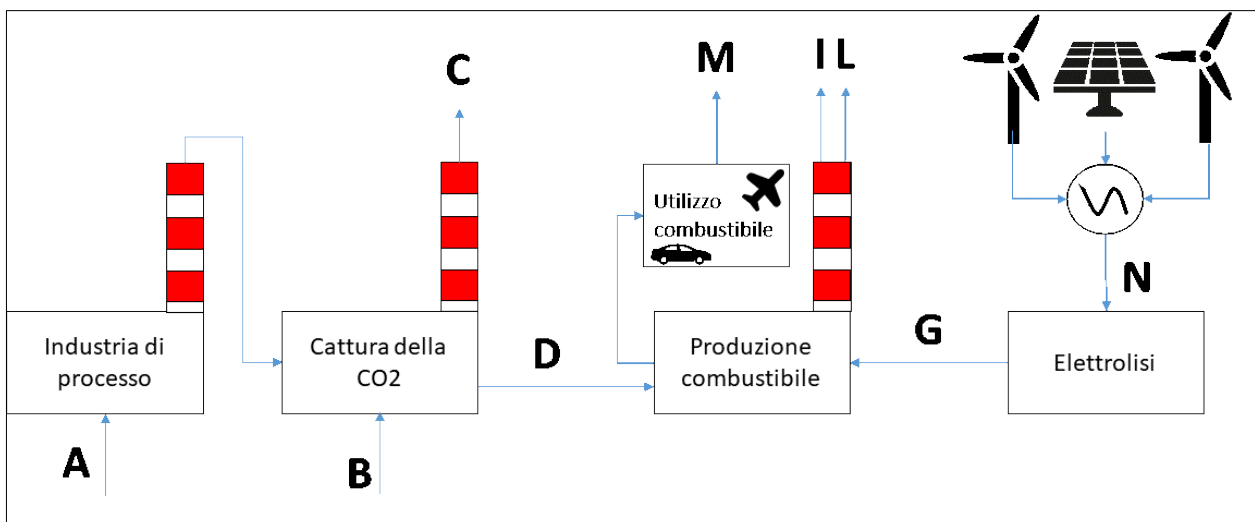
Il contributo indiretto  $h_{el}$  è l'energia termica utilizzata per la produzione dell'energia elettrica richiesta dagli ausiliari (e.g. compressori, pompe) ed è calcolata come:

$$13 \quad h_{el} = w_{el} / \vartheta_{el}$$

$\vartheta_{el}$  el è l'efficienza per la produzione di energia elettrica  $w_{el}$  e dipende dal mix energetico utilizzato nella produzione di energia elettrica.

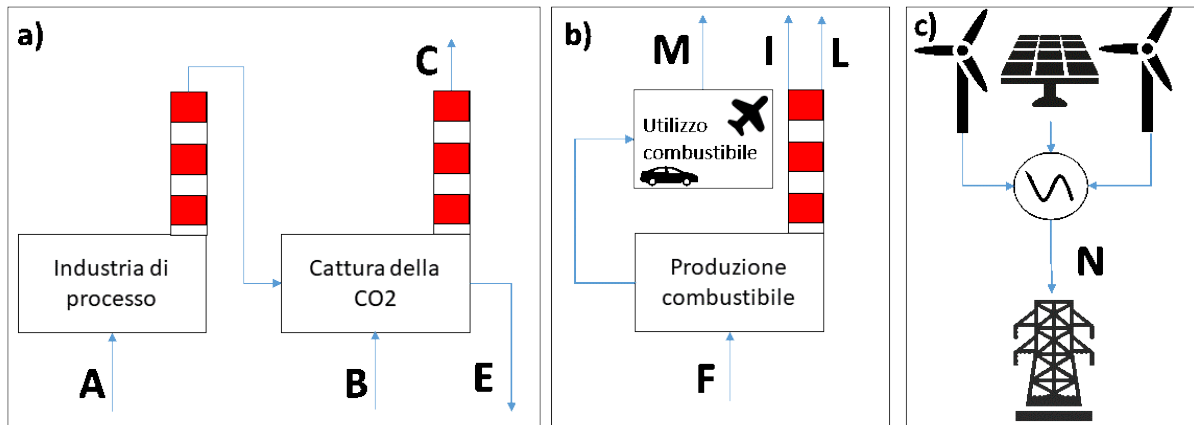
### 3.3 Confronto tra tecnologie CCS e CCU per il potenziale di mitigazione

In questa sezione viene presenta un confronto tra un processo CCU (Figura 4) per la produzione di combustibile ed un processo CCS (Figura 5). Come prima analisi esplorativa per la determinazione del potenziale teorico di mitigazione, viene condotto un bilancio del solo carbonio in ingresso e uscita dall'impianto. Entrambi i processi vengono infine confrontati con il processo di riferimento (Figura 6). Come caso studio verrà analizzato la produzione di un chilo di metanolo o n-decano. Il metanolo è un alcol utilizzato su larga scala sia per la produzione di diversi prodotti sia come combustibile per macchine a combustione interna o per celle a combustibile. L'alcane n-decano è un idrocarburo componente del kerosene che è un combustibile usato principalmente in campo aeronautico. Il significato delle le lettere riportate in Figura 4, Figura 5 e Figura 6 è riportato in Tabella 2.

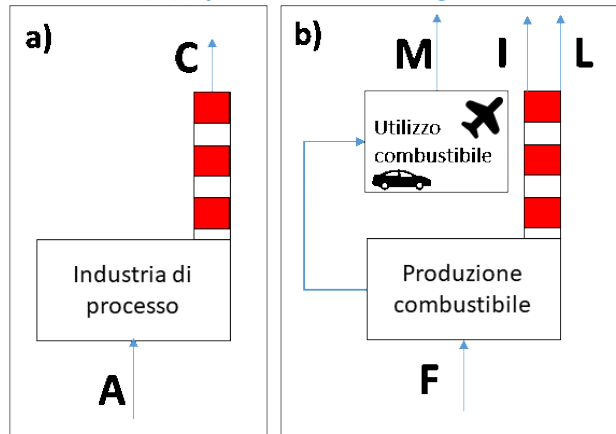


**Figura 4 Soluzione CCU per la produzione di 1 chilo di combustibile (metanolo o kerosene)**

Ad eccezione del parametro N, che rappresenta l'energia prodotta da rinnovabile per un chilo di prodotto, tutti gli altri parametri rappresentano quantità di  $CO_2$  prodotte o di carbonio fossile necessarie ai diversi processi esaminati in questa sezione.



**Figura 5 Soluzione CCS: (a) impianto industriale ; (b) impianto per la produzione di 1 chilo di combustibile (metanolo o kerosene); (c) produzione di energia rinnovabile immessa in rete**



**Figura 6 Riferimento: (a) impianto industriale; (b) impianto per la produzione di 1 chilo di combustibile (metanolo o kerosene)**

Il processo CCU come riportato in Figura 4 necessita di  $N$  kWh per la produzione di 1 chilogrammo di combustibile. Per valutarne il potenziale di mitigazione, tale soluzione, viene confrontata con due diverse alternative: la prima è la soluzione CCS come riportata in Figura 5 in cui l'energia  $N$  viene immessa direttamente in rete, la seconda è quella di riferimento riportata in Figura 6 in cui non si ha alcuna cattura della  $CO_2$  e l'energia  $N$ , come nel caso CCS, viene immessa direttamente in rete. I fattori di emissioni indirette e dirette (rispettivamente i parametri  $L$  ed  $I$ ) sono i valori medi di impianti convenzionali per la produzione di metanolo installati in Europa [14]. Si suppone che il sistema di cattura della  $CO_2$ , attraverso il processo CaL abbia un impatto sulla produzione di energia all'interno del processo industriale del 20% mentre l'efficienza di cattura sia del 90%. Si suppone inoltre che l'energia elettrica sia convertita dall'elettrolizzatore con un'efficienza del 75%.

Il totale della  $CO_2$  emessa nel caso CCU e Riferimento è data dalla formula

14

$$O_{CCU/Rif} = C + I + L + M$$

Mentre nel caso CCS il totale della  $CO_2$  emessa è dato dalla formula:

15

$$O_{CCS} = C + I + L + M - fe * N$$

Dove  $fe$  [kg/kWe] è il fattore di emissione di  $CO_2$  per la produzione di 1kWe attraverso la combustione di carbonio di origine fossile. Il valore di  $O$  riportato in Tabella 2 per le due soluzioni CCS si riferisce ad un caso ideale di  $fe=0$ .

Per quanto riportato in equazione 9 le emissioni di  $CO_2$  evitate adottando la soluzione CCS o CCU sono

16

$$e_{eq,CCS/CCU} = O_{Rif} - O_{CCS/CCU}$$

Come riportato in Figura 7 esiste un valore del fattore di emissione  $fe^*$  al di sotto del quale le tecnologie CCU hanno un maggiore potenziale di mitigazione se confrontate con le tecnologie CCS. È facile dimostrare che tale valore può essere calcolato attraverso la seguente formula:

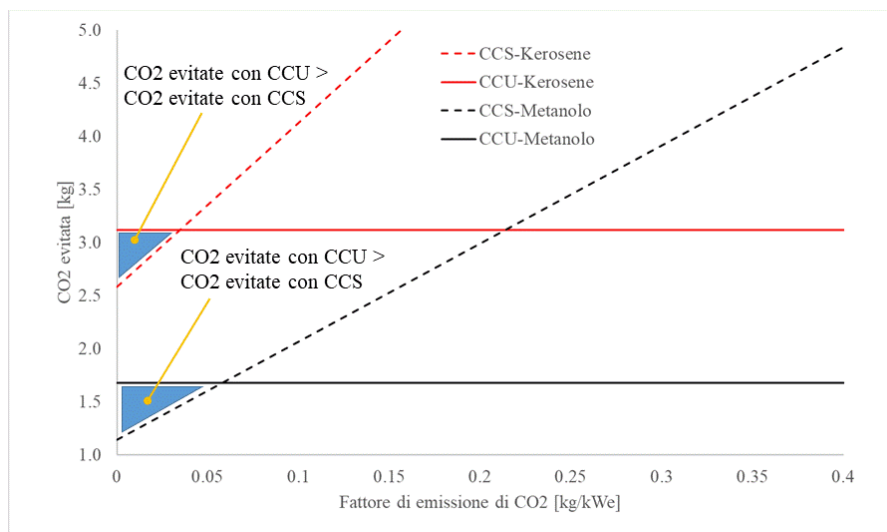
17

$$fe^* \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kWe}} \right] = \frac{0_{\text{CCS}} - 0_{\text{CCU}}}{N}$$

**Tabella 2 Bilancio di materia nel sistema CCU (Figura 4), CCS (Figura 5) e di riferimento (Figura 6) per la produzione di un chilo di metanolo o kerosene**

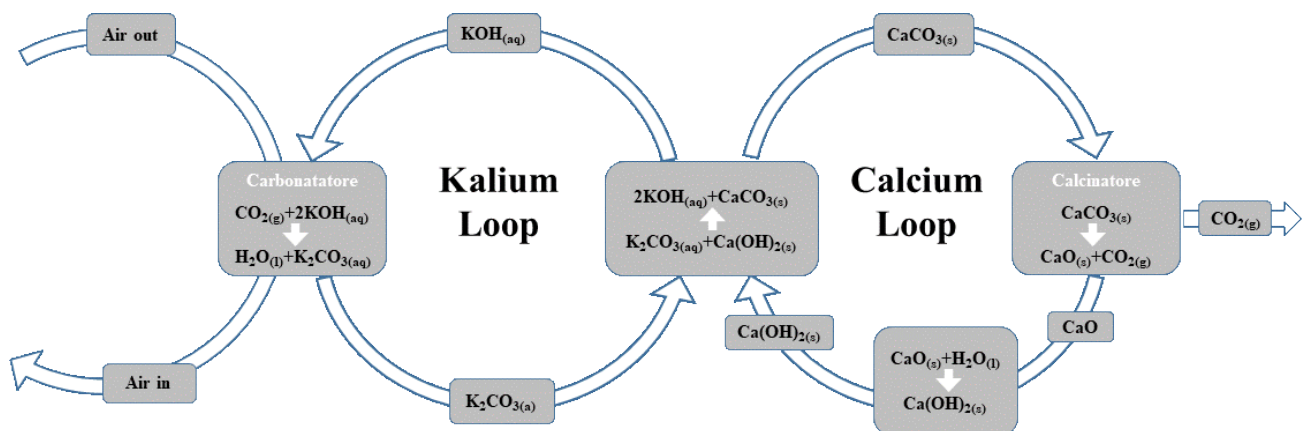
Parametri		Metanolo			Kerosene		
Nome	Descrizione	Rif	CCU	CCS	Rif	CCU	CCS
<b>A</b>	Carbonio per processi industriali [kg]	0.37	0.37	0.37	0.80	0.80	0.80
<b>B</b>	Carbonio per la cattura della CO <sub>2</sub> [kg]	-	0.07	0.07	-	0.16	0.16
<b>C</b>	Emissioni CO <sub>2</sub> da processi industriali [kg]	1.36	0.16	0.16	2.93	0.35	0.35
<b>D</b>	CO <sub>2</sub> da riusare [kg]	-	1.47	-	-	3.17	-
<b>E</b>	CO <sub>2</sub> da stoccare [kg]	-	-	1.47	-	-	3.17
<b>F</b>	Carbonio per produzione del combustibile [kg]	0.57	-	0.57	1.03	-	1.03
<b>G</b>	Idrogeno per produzione del combustibile [kg]	-	0.19	-	-	0.29	-
<b>I</b>	Emissioni dirette di CO <sub>2</sub> per produzione del combustibile [kg]	0.7	0.14	0.7	0.7	0.14	0.7
<b>L</b>	Emissioni indirette di CO <sub>2</sub> per produzione del combustibile [kg]	0.07	0.09	0.07	0.07	0.09	0.07
<b>M</b>	Emissioni per utilizzo del combustibile [kg]	1.37	1.37	1.37	3.08	3.08	3.08
<b>N</b>	Energia elettrica prodotta da rinnovabile [kWe]	-	9.86	9.86	-	15.45	15.45
<b>O</b>	Totale CO <sub>2</sub> emessa [kg]	3.50	1.77	2.31	6.78	3.66	4.20

Per potenziale teorico di mitigazione si intende la quantità di emissioni di CO<sub>2</sub> equivalenti che si evitano grazie all'installazione di un'unità CCU o CCS. L'ipotesi che stanno sotto le valutazioni che verranno fatte in seguito è che la dimensione del mercato energetico non cambi con la penetrazione delle rinnovabili e che l'installazione di un'unità di potenza alimentata ad a energia rinnovabile equivalga alla dismissione di un'identica unità di potenza alimenta da energia fossile. Sotto queste ipotesi, le tecnologie CCU dimostrano il loro potenziale di mitigazione al di sotto di un certo valore di  $fe^*$  e che questo valore diminuisce all'aumentare del potere calorifico del combustibile prodotto. In fatti nel caso di produzione di metanolo (potere calorifico inferiore=19.7 MJ/kg) tale valore è 0.055 kg/kWe mentre nel caso di produzione di kerosene (potere calorifico inferiore dell'n-decano assunto come molecola modello, pari a 44.24 MJ/kg) è 0.035 kg/kWe. L'ipotesi principale di questa analisi è che l'installazione di un'unità di potenza alimentata ad a energia rinnovabile equivalga alla dismissione di un'identica unità di potenza alimenta da energia fossile.



**Figura 7 Confronto delle emissioni evitate dalla soluzione CCS e CCU applicate alla produzione di metanolo e kerosene**

Al fine di ottenere un ciclo chiuso del carbonio attraverso l'impianto CCU presentato in Figura 4 si rende quindi necessario: (i) evitare l'uso di ulteriore carbonio di origine fossile e (ii) rimozione del carbonio dall'aria. Quest'ultimo processo può avvenire attraverso l'uso di biomassa di basso rango (tipicamente rifiuti di origine biogenica) e la rimozione diretta della  $\text{CO}_2$  dall'aria (*Direct Air Capture*, DAC). In Figura 8 viene riportato uno schema di possibile integrazione di un ciclo del calcio (CaL) ad un ciclo del potassio (KaL) per la rimozione della  $\text{CO}_2$  attraverso speciale contattori.



**Figura 8 Integrazione del ciclo CaL ad un ciclo del potassio (KaL) per la rimozione diretta di carbonio dall'aria**

La cattura della  $\text{CO}_2$  attraverso sorbenti in soluzione acquosa offre il vantaggio che il carbonatore (contattore) può essere costruito secondo una tecnologia basata sulle torri di raffreddamento. Gli svantaggi dei sistemi acquosi comprendono il costo e complessità del sistema di rigenerazione e perdita di acqua in ambienti asciutti. Nelle restanti sezioni si riportano i valori dell'indice SPECCA limitato alla sola sezione di rigenerazione di un'unità Cal applicata a processi per la produzione dell'acciaio e del cemento.

## 4 Industria siderurgica

L'acciaio viene prodotto attraverso diverse fasi di lavorazione che vengono effettuati in varie configurazioni che dipendono dal mix di materie prime disponibili e dall'approvvigionamento di energia termica ed elettrica. Generalmente, esistono due principali linee per la produzione dell'acciaio: (i) cicli integrali di produzione basati su altiforni tradizionali e forni ad ossigeno (BF-BOF); (ii) processi ad arco elettrico per il recupero di materiale ferroso (EAF). Nel primo processo, il minerale ferifero viene ridotto in un altoforno



ed il metallo caldo risultante è quindi avviato in una fornace ad ossigeno (BOF) detta anche convertitore ad ossigeno. In questo processo, il ferro liquido viene convertito e trattato con  $O_2$  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 di materiale ferriferi (e.g. pre-ridotti, rottami) che avviene all'interno di un forno elettrico ad arco (EAF). In questi processi si usa il calore liberato da un arco elettrico generato per ionizzazione del gas tra due elettrodi a differente potenziale che sono presenti all'interno del forno.

#### 4.1 Ciclo integrale BF-BOF

A servizio del ciclo integrato BF-BOF spesso vi è un impianto per la produzione del coke e del materiale sinterizzato per l'alimentazione dell'altoforno. Nel processo convenzionale, una miscela solida di materiale sinterizzato, agglomerato e/o pellets di minerale ferrifero, calcare e coke alimenta un altoforno per la produzione di metallo liquido. La produzione di acciaio si completa attraverso la conversione della ghisa liquida in acciaio che viene avviato attraverso un carro siluro in forni alimentati ad ossigeno (BOF). La ghisa, ferro con un'alta percentuale di carbonio, va ad alimentare la fornace ad ossigeno che rimuove la presenza di carbonio e restituisce il ferro nella purezza richiesta. Di seguito viene riportata una breve descrizione delle principali unità del ciclo integrale: (i) Unità di pretrattamento della miscela; (ii) Forno di cokefazione del carbone; (iii) Altoforno; (iv) Forno basico ad ossigeno (BOF-LD); (v) Impianto di potenza

##### 4.1.1 Unità di pretrattamento

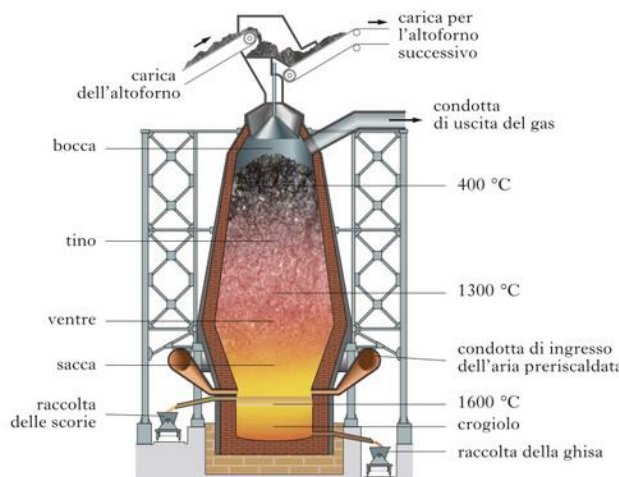
La miscela di minerali ferrosi viene sottoposta a diversi processi prima di essere caricata nell'altoforno, al fine di migliorarne le prestazioni. *Il processo di arricchimento* ha come obiettivo la concentrazione del ferro nel caso di materiali poveri di ferro. In questa fase il materiale viene frantumato per avere la granulometria richiesta nel ciclo produttivo, si procede tramite separazione per gravità e/o magnetica. La concentrazione di ferro ottenuta è ovviamente molto più alta. *Il processo di pellettizzazione* prevede la produzione di pellets della dimensione di 9-16mm. In questo caso il minerale ferrifero si trova già in forma di fini (<0.1mm) o proveniente dopo un processo di arricchimento. La pellettizzazione si basa sempre su un trattamento termico, simile a quello della sinterizzazione. *Il processo di sinterizzazione* prevede l'agglomerazione di minerali di pezzatura superiore ai pellets (>25mm). La miscela composta di materiale ferrifero viene arricchita di additivi e correttivi (pietra calcarea, pietra dolomitica); vengono aggiunte scorie di coke (coke Breeze), particelle di coke di piccole dimensioni che si ottengono dal coke prodotto nel forno di cokefazione.

##### 4.1.2 Cokefazione

La cokefazione o pirolisi del carbone è un processo termochimico in cui il carbone in atmosfera priva di ossigeno riscaldato rilascia la sua parte volatile. Rimane la parte solida che prende il nome di coke, la parte volatile invece va a formare gas di forno di coke (Coke Oven Gas). Il calore fornito proveniente da fumi di combustione, a temperature comprese tra 1150°C e 1350°C, riscalda, attraverso pareti realizzate in refrattario, il carbone indirettamente a 1000-1100 °C per 14-24 ore. Alla fine della griglia il carbone è completamente carbonizzato e viene raffreddato per essere poi inviato all'altoforno. Il trattamento ovviamente esclude l'utilizzo dell'aria che per la presenza dell'ossigeno porterebbe un'ignizione spontanea, a causa delle alte temperature a cui si trova il coke.

##### 4.1.3 Altoforno

L'altoforno viene caricato con strati alterni di coke, miscele ferrose pretrattate (pellets, sinterizzati, minerali ferriferi) e calcare. Le principali sezioni di un altoforno sono (Figura 9): (i) la bocca attraverso la quale viene caricato l'altoforno; (ii) il tino dove le temperature variano tra i 500 e i 1000 °C; (iii) il ventre dove la temperatura arriva a 1400°C circa; (iv) sacca attraverso cui viene iniettata l'aria calda e infine (v) il crogiolo in cui viene raccolto il metallo liquido a circa 1500-1600°C. L'aria iniettata non solo porta alla combustione parziale del coke, che libera il calore necessario al riscaldamento della carica, ma genera allo stesso tempo un flusso di gas riducente che risale controcorrente. Ricco infatti di CO, il gas risale gli strati di carica riducendo gli ossidi di ferro che trova lungo il percorso di risalita in ferro metallico.



**Figura 9 Schema semplificato di un altoforno di un ciclo integrale**

Il coke sostiene il peso del materiale caricato fino alla parte bassa dell'altoforno, costituendo un letto poroso attraverso cui cola il metallo fuso. Quest'ultimo, carburato per il passaggio in soluzione di parte del coke, insieme ad altre scorie si accumula nel crogiolo.

#### 4.1.4 Forno basico ad ossigeno

La ghisa viene avviata al forno basico ad ossigeno detto anche convertitore LD (dal processo di Linz-Donawitz) per essere sottoposta ad un processo di rimozione di tutti gli elementi indesiderati e di diminuire la percentuale di C presente, producendo, in questo modo l'acciaio. Il processo consiste nell'insufflaggio di ossigeno con elevata purezza; esso va a ossidare le varie impurezze presenti (e.g. Mn, Si) che saranno separate in forma di scorie o gas di scarico. Il tenore di carbonio, ad esempio, verrà abbassato dalla formazione di  $CO$  e  $CO_2$ , gli ossidi solidi che si formeranno verranno, invece, separati sotto forma di scorie. Questo processo necessita di un adeguato controllo della temperatura che avviene tramite l'immissione di rottami, minerale e additivi che fondendo mantengono sotto controllo la temperatura operativa del BOF. Sempre a questo scopo può essere iniettato insieme all'ossigeno un flusso di gas inerte, come azoto o argon che inserito dal fondo mescola il metallo fuso e le scorie. Quest'ultima azione di miscelamento aumenta la produttività e l'efficienza metallurgica del forno abbassando le perdite di ferro e il tenore di fosforo nell'acciaio prodotto.

#### 4.2 Riduzione diretta

Il principio comune a tutti i processi di riduzione diretta (Direct Reducing Processes, DRP), è la rimozione di ossigeno da materiale ferriero (rottami, minerali di ferro) direttamente nel loro stato solido. Il prodotto solido che si ottiene (Direct Reduced Iron, DRI o preridotto) è principalmente impiegato per la produzione di acciaio con forno elettrico ad arco. Nel ciclo produttivo del DRI non viene richiesta alcuna fase di agglomerazione né di produzione del coke: generalmente vengono caricate pellets. In tal modo le emissioni di  $CO_2$  sono ridotte se confrontate con quelle di un ciclo integrato BF/BOF. Il materiale di alimentazione di un forno a riduzione diretta è una miscela di pellettizzati e/o di minerali ferrosi. Mentre il minerale scende, l'ossigeno viene rimosso dal gas riducente che fluisce controcorrente, arricchito di idrogeno e monossido di carbonio. In questi processi, il gas riducente è generato dalla reazione di reforming del  $CH_4$ . La composizione di questo gas dipende se il processo è condotto in presenza di  $H_2O$  (*Steam Methane Reforming*, SMR) oppure in presenza di  $CO_2$  (*Dry Methane Reforming*, DMR). Il gas così prodotto viene inviato alla fornace per la riduzione dove avviene il processo per la produzione di DRI a circa 900 °C. In alcuni casi quando, invece, il processo è alimentato da carbone, il gas per la riduzione diretta viene fornito dalla gassificazione del carbone che avviene in un reattore dedicato alla conversione del carbone in syngas. Il componente riducente maggiormente presente nel gas così prodotto è il  $CO$  oltre che l' $H_2$ . Il processo per la produzione di DRI è la soluzione tecnica maggiormente utilizzata come alternativa al ciclo integrale BF/BOF. Il materiale prodotto attraverso il processo di riduzione diretta (detto "spugna di ferro" a causa dell'elevata porosità che lo caratterizza) è composto per circa 88-94% di ferro metallico, 1-5 % carbonio e il restante ossigeno e ganga. Durante il processo per la produzione di DRI, non è necessario alcun processo di

affinamento o fusione e gli elementi indesiderati presenti nella fase ganga si concentrano con la riduzione del minerale ferroso. 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% [2]. Il DRI può essere in seguito compattato in *hot briquetted iron* (HBI) per un più facile trasporto dello stesso.

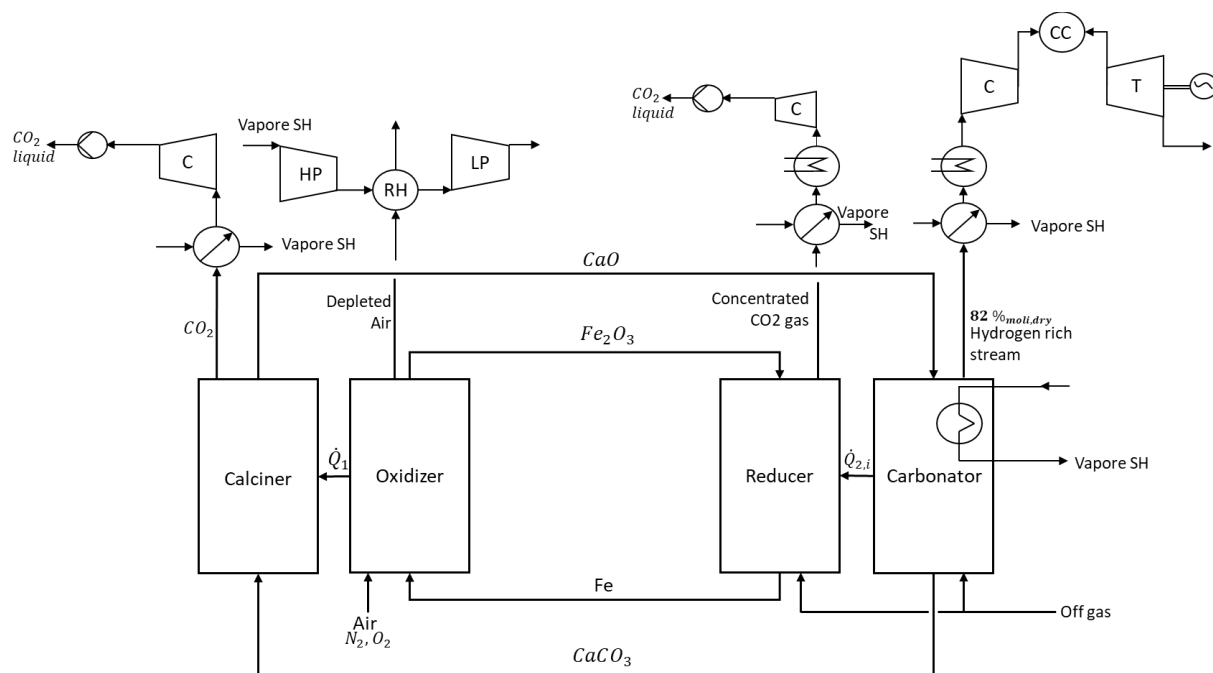
#### 4.3 Decarbonizzazione di off-gas proveniente da processi per la produzione di pre-ridotto

L'obiettivo di questa sezione è lo studio di un processo di decarbonizzazione di un impianto di 2 000 000 di tonnellate anno di preridotto. Il raw off gas proveniente dal forno subisce il trattamento di decarbonizzazione grazie al processo di cattura da parte del CaO. Le condizioni operative e la composizione di questo gas è riportato nella seguente Tabella 3. Tali valori sono mediati da valori presi in [2].

**Tabella 3 Condizioni operative e composizione del gas tal quale in uscita da una fornace per la produzione di pre-ridotto**

Condizioni operative	
Temperatura [°C]	350
Pressione [bar]	2
Portata [Nm <sup>3</sup> /h]	523710
Composizione [%v/v]	
CO <sub>2</sub>	15
CO	17
H <sub>2</sub>	35
CH <sub>4</sub>	3
N <sub>2</sub>	3
H <sub>2</sub> O	27

In questa sezione vengono riportati i risultati del bilancio di energia di un'unità CaL alimentato attraverso il calore rilasciato dall'ossidazione di CH<sub>4</sub>, Fe, FeO (wüstite). Come riportato nella sezione 2.4, la rigenerazione in CH<sub>4</sub> avviene attraverso un processo ossicombustivo in cui una corrente ad alto contenuto di O<sub>2</sub> viene utilizzato come comburente. Nel caso in cui viene utilizzato il ferro metallico o la wüstite la corrente concentrata di O<sub>2</sub> non è richiesta ed il calore può essere rilasciato da un processo di ossidazione del minerale ferrifero in aria. Uno schema del ciclo CaL integrato ad un ciclo di ossidazione e riduzione di minerali ferriferi (*Chemical Looping Combustion*, CLC) viene riportato nella segue Figura 10. Nel processo CLC, un metallo, in questo caso il ferro, si ossida catturando l'ossigeno presente nell'aria rilasciando una certa quantità di calore. Successivamente nel reattore di rigenerazione del ferro (riduttore) le reazioni di riduzione producono anidride carbonica e acqua riducendo il contenuto del ferro nel minerale in ingresso. Questo consente di non predisporre la presenza di un'unità di separazione criogenica dell'ossigeno (ASU), con un evidente risparmio in termini di potenza elettrica assorbita. In questa configurazione, quindi, la *riduzione* dell'ematite avviene in un reattore separato dal processo di carbonatazione. Questa scelta ci permette di avere una separazione del ferro dal carbonato in maniera molto più semplice. I due solidi verranno inviati nei cicloni e separati dalla corrente di gas presente nel letto fluido. I due reattori, il *riduttore* e il *carbonatore*, saranno alimentati dalla stessa corrente di off-gas. Il livello di decarbonizzazione è di circa 80%



**Figura 10 Schema semplificato di un impianto di preridotto integrato ad un processo ibrido Cal/CLC**

La portata di off-gas verrà divisa tra i due reattori: circa il 33% della portata andrà a ridurre l'ematite, il rimanente 67% verrà decarbonizzato per poi essere avviato all'isola di potenza. La temperatura di funzionamento di quest'ultimo è di 600 °C, mentre viene introdotta l'ematite a una temperatura di circa 1000 °C. Nei fumi del riduttore saranno presenti in buona parte anidride carbonica e acqua. Il bilancio di energia ed il valore dell'indice SPECCA sono riportati in Tabella 4

**Tabella 4 Confronto delle prestazioni dell'unità Cal alimentata con diversi riducenti. Il bilancio è stato condotto per unità di tempo [s]**

	reference	CH <sub>4</sub>	Fe	FeO
CO <sub>2</sub> emessa [kg]	100.0	19.5	19.5	19.5
CaCO <sub>3</sub> (*) [kg]	-	180	180	180
1/η [-]	-	0.46	0.88	2.28
CH <sub>4</sub> [kg]	-	13.3	-	-
Fe [kg]	-	-	89.1	-
FeO [kg]	-	-	-	295.0
O <sub>2</sub> [kg]	-	58.4	39.4	33.8
CO <sub>2</sub> (**) [kg]	-	349.8	324.8	19.8
CO <sub>2</sub> (***) [kg]	-	115.7	79.2	79.2
Compressione CO <sub>2</sub> [MJ]	-	38.3	26.2	26.2
SPECCA [MJ/kgCO <sub>2</sub> ]	-	5.37	4.41	3.41

(\*) A questa quantità di CaCO<sub>3</sub> presente nel sorbente da calcinare è da aggiungere 43.2 kg di CaO e 120.4 kg di MgO

(\*\*) da ricircolare all'interno del calcinatore per moderare la temperatura a 920 °C

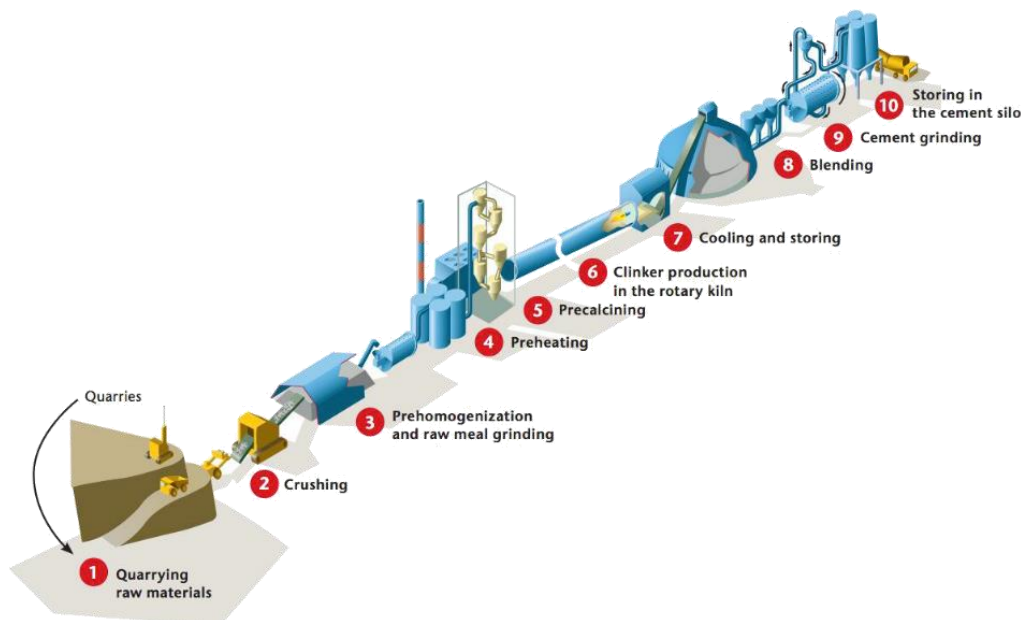
(\*\*\*) da inviare alla sezione di compressione

Fattore emissione di CO<sub>2</sub> [t/MWh]: 0.483

Energia per la produzione di O<sub>2</sub> al 95% [MJ/kgO<sub>2</sub>]: 0.8136

## 5 Cementifici

Il cementificio convenzionale, che è stato preso come impianto di riferimento, è dimensionato per la produzione convenzionale di 1 Mt<sub>cemento</sub>/anno, cioè circa 3000 t<sub>cemento</sub> al giorno; inoltre utilizza un processo a secco per la produzione del clinker. Il rapporto clinker/cemento che è stato utilizzato è 0.77 [9]. I processi fondamentali di cui è composto il processo produttivo sono i seguenti:



**Figura 11 Schematizzazione di un cementificio convenzionale**

- 1) **Estrazione di materie prime:** materiali calcarei presenti in natura che contengono il carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), vengono estratti dalle cave; queste spesso sono situate vicino al cementificio. A questi materiali calcarei possono essere aggiunte piccole quantità di materiali correttivi come minerale ferroso, la bauxite, lo scisto, l'argilla o la sabbia, per fornire ulteriore ossido di ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e silice ( $\text{SiO}_2$ ) al fine di ottenere la composizione chimica richiesta dal processo.
- 2) **Frantumazione:** la materia prima estratta viene trasportata al frantoio, dove viene frantumata in pezzetti dal diametro di circa 10 cm.
- 3) **Omogeneizzazione e macinazione:** successivamente avviene la omogeneizzazione del prodotto, in cui diverse materie prime vengono miscelate per mantenere la composizione chimica richiesta. I pezzi già frantumati vengono quindi macinati insieme per produrre una miscela granulare nota come "raw meal". Per garantire un'elevata qualità del cemento, la composizione chimica delle materie prime e del raw meal viene monitorata e controllata con molta attenzione.
- 4) **Preriscaldamento:** il preriscaldamento avviene in una serie di cicloni verticali attraverso i quali passa il raw meal, entrando in contatto con i gas di scarico caldi del forno che si muovono nella direzione opposta. A seconda del contenuto di umidità del raw meal, il preriscaldatore può avere fino a sei stadi di cicloni. In questo modo il raw meal viene riscaldato prima che entri nel forno, in modo tale che le reazioni chimiche avvengono più velocemente ed in modo più efficace.
- 5) **Pre-calcinazione:** la calcinazione del  $\text{CaCO}_3$  avviene in parte prima nel "pre-calcinatore", che si trova a valle del preriscaldatore, e successivamente viene completata nel forno. In questa fase la decomposizione chimica del calcare emette tipicamente il 60-65% delle emissioni totali, inoltre necessita di energia termica soddisfatta con la combustione di un carburante.
- 6) **Produzione di clinker nel forno rotante:** il raw meal pre-calcinato entra quindi nel forno. Il combustibile viene introdotto direttamente nel forno per raggiungere la temperatura di 1500 °C. Mentre il forno ruota, circa 3-5 volte al minuto, il materiale scivola e cade attraverso zone progressivamente più calde

fino alla fiamma. Il calore intenso provoca reazioni chimiche e fisiche fondendo il raw meal fino a formare il clinker.

- 7) **Raffreddamento e conservazione:** dal forno, il clinker caldo viene fatto cadere su una griglia dove viene raffreddato dall'aria, che viene poi mandata nel forno, riducendo così al minimo la perdita di energia del sistema. Successivamente il clinker viene stoccato in un deposito prima di essere venduto o utilizzato per la produzione del cemento.
- 8) **Miscelazione:** per produrre il cemento, il clinker viene quindi mescolato con altri componenti minerali.
- 9) **Macinazione del cemento:** la miscela di clinker raffreddato viene macinato fino a formare una polvere, può avvenire insieme al gesso o altri minerali per produrre varie tipologie di cemento Portland.
- 10) **Conservazione nel silo:** il prodotto finale viene stoccato in silos di cemento e poi avviato a pedizione.

### 5.1 Decarbonizzazione di fumi provenienti dal forno per il clinker

La tecnologia di *calcium looping* (CaL), come accennato nei capitoli precedenti, può essere integrata nei cementifici convenzionali come un processo di post-combustione per la cattura della CO<sub>2</sub> dai fumi di combustione utilizzando un sorbente solido come l'ossido di calcio (CaO). Le condizioni operative e la composizione di del gas di combustione da decarbonizzare è riportato in Tabella 5. Anche in questo caso l'energia per la rigenerazione viene fornito attraverso l'ossidazione dei tre riducenti presi in esame: CH<sub>4</sub>, Fe, FeO. Il bilancio di energia ed il valore dell'indice SPECCA sono riportati in Tabella 5.

**Tabella 5 Confronto delle prestazione dell'unità CaL alimentata con diversi riducenti per la decarbonizzazione di un cementificio da 1 Mt<sub>cemento</sub>/anno.**

	reference	CH <sub>4</sub>	Fe	FeO
CO <sub>2</sub> emessa [kg]	1010.0	202.0	202.0	202.0
CaCO <sub>3</sub> (*) [kg]	-	1836	1836	1836
1/η [-]	-	0.46	0.88	2.28
CH <sub>4</sub> [kg]	-	135.3	-	-
Fe [kg]	-	-	909.0	-
FeO [kg]	-	-	-	3009.9
O <sub>2</sub> [kg]	-	595.5	401.7	344.9
CO <sub>2</sub> (**) [kg]	-	3569.0	3314.0	202.3
CO <sub>2</sub> (***) [kg]	-	1180.2	808.0	808.0
Compressione CO <sub>2</sub> [MJ]	-	390.4	267.2	267.2
SPECCA [MJ/kgCO <sub>2</sub> ]	-	4.79	3.80	2.90

(\*) A questa quantità di CaCO<sub>3</sub> presente nel sorbente da calcinare è da aggiungere 43.2 kg di CaO e 120.4 kg di MgO

(\*\*) da ricircolare all'interno del calcinatore per moderare la temperatura a 920 °C

(\*\*\*) da inviare alla sezione di compressione

Fattore emissione di CO<sub>2</sub> [t/MWh]: 0.483

Energia per la produzione di O<sub>2</sub> al 95% [MJ/kgO<sub>2</sub>]: 0.8136

Energia per la produzione di 1 tonnellata di clinker: 3609 MJ

Il bilancio di energia è stato condotto per unità di clinker prodotto

## 6 Conclusioni

In questo lavoro è stato valutato, sotto opportune ipotesi il potenziale di mitigazione delle tecnologie di cattura, riuso del carbonio. È stato preso come caso studio la produzione di metanolo e di una molecola modello (n-decano) del kerosene attraverso idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub>. Si è dimostrato che all'aumentare del potere calorifico del combustibile prodotto il potenziale di mitigazione, valutato come emissioni di carbonio evitate, cresce ma questo avviene a più bassi fattori di emissioni di CO<sub>2</sub> dalla rete



elettrica. Le tecnologie CCU vengono quindi proposte non solo come soluzioni per la mitigazione delle emissioni ma anche come possibili alternative per lo stoccaggio stagionale degli eccessi di energia. In particolare, le tecnologie CCU se opportunamente integrate a processi di rimozione del carbonio dall'atmosfera (*Direct Air Capture*) possono offrire valide soluzioni alla chiusura efficiente del carbonio. Nel caso di produzione di metanolo la tecnologia CCU ha un potenziale di mitigazione superiore alla tecnologia CCU se il fattore di emissione della CO<sub>2</sub> è circa 0.055 kg/kWhe. Questo valore si abbassa a circa 0.035 kg/kWhe nel caso di produzione di decano che ha un potere calorifico inferiore 2.2 volte superiore a quello del metanolo. Nella seconda annualità verrà valutato la chiusura di un ciclo completo CCU/DAC. La seconda parte del lavoro ha avuto come obiettivo lo studio della decarbonizzazione di industrie energivore (acciaio, cemento) attraverso l'uso di un processo a base di calcio (Calcium Looping). In particolare è stato calcolato l'indice SPECCA limitatamente al solo reattore reattore di rigenerazione alimentato da un processo di ossidazione del metano, ferro metallico e wüstite (FeO). L'uso dell'ossido di ferro ha un impatto positivo sulla spesa energetica riducendo l'indice SPECCA di circa 36.5% nel caso di decarbonizzazione produzione di ferro preridotto e 39.5% se utilizzato nella decarbonizzazione del clinker.

## 7 Riferimenti bibliografici

- [1] AA.VV., «Climate Change2013: The Physical Science Basis. Working Group I: Contribution to the fifth Assessment Report Intergovernmental Panel on Climate Change,» Cambridge University Press., Cambridge, 2013.
- [2] A. M. Carpenter, «CO2 abatement in the iron and steel industry,» London, UK, 2012.
- [3] S. Tonomura, N. Kikuchi, N. Ishiwata e S. Tomisaki, «Concept and Current State of CO2 Ultimate Reduction in the Steelmaking Process (COURSE50) Aimed at Sustainability in the Japanese Steel Industry,» *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, pp. 191-199, 2016.
- [4] S. Stendardo, «Decarbonizzazione della produzione del ferro e dell'acciaio,» *SiMTE*, Gennaio 2018.
- [5] S. Stendardo and P. Foscolo, "Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent," *Chemical Engineering Science*, vol. 64, no. 10, pp. 2343-2353, 2009.
- [6] V. Manovic and E. Anthony, "Thermal Activation of CaO-Based Sorbent and Self-Reactivation during CO2 Capture Looping Cycles," *Environmental science & technology*, vol. 42, no. 11, pp. 4170-4174, 2008.
- [7] R. Pacciani, C. Muller, J. Davidson, D. J. e A. Hayhurst, «Synthetic Ca-based solid sorbents suitable for capturing CO<sub>2</sub> in a fluidized bed,» *The canadina Journal of Chemical Engineering*, vol. 86, pp. 356-366, 2008.
- [8] Intergovernmental Panel on Climate Change, Carbon dioxide capture and storage, IPCC.
- [9] International Energy Agency - IEA, «Cement Technology Roadmap 2009,» 2009.
- [10] N. Rodríguez, M. Alonso and J. Abanades, "Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO2 with CaO," *Environmental and Energy Engineering*, vol. 57, no. 5, pp. 1356-1366, 2011.
- [11] C. Salvador, D. Lu, E. Anthony e J. Abanades, «Enhancement of CaO for CO2 capture in an FBC environment,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 96, n. 1/3, pp. 187-195, 2003.
- [12] S. Stendardo, L. Di Felice, K. Gallucci e P. Foscolo, «CO2 capture with calcined dolomite: The effect of sorbent particle size,» *Biomass conversion and biorefinery*, vol. 1, n. 3, pp. 149-161, 2011.
- [13] E. Quadrelli, G. Centi, J. Duplan e S. Perathoner, «Carbon dioxide recycling: emerging large-scale technologies with industrial potential,» *ChemSusChem*, vol. 4, pp. 1194-1215, 2011.
- [14] M. Pérez-Fortes, J. Schöneberger, A. Boulamanti e E. Tzimas, «Methanol synthesis using captured CO2 as raw material: Techno-economic and environmental assessment,» *Applied Energy*, vol. 161, pp. 718-

732, 2016.

[15] World Steel Association, «WORLD STEEL IN FIGURES,» 2018.

[16] Brown, Lemay, Bursten e Murphy, CHEMISTRY: THE CENTRAL SCIENCE, 2009.

[17] D. Stolten e B. Emonts, Hydrogen Science and Engineering, Wiley-VCH, 2016.

[18] J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan e L. F. Diego, «Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies,» pp. 215-282, 2012.

## 8 Abbreviazioni ed acronimi

AC	Avoided Carbon
ASU	Air Separation Unit
BF	Blast Furnace
BOF	Basic Oxygen Furnace
CaL	calcium Looping
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Use
CCUS	Carbon Capture Use and Storage
fe	fattore di emissione di CO <sub>2</sub> dalla rete elettrica
LD	Linz-Donawitz
SPECCA	Specific Primary Energy Consumption for Carbon Avoiding