

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



Applicazione di processi per la cattura di CO₂ da acciaierie a ciclo integrale

Relatore: Prof. Matteo Carmelo ROMANO

Co-relatore: Ing. Matteo GAZZANI

Tesi di Laurea di:

Giovanni ARCARA Matr. 735616

Anno Accademico 2009 - 2010

Indice Generale

Introduzione.....	XI
1. L'industria siderurgica	1
1.1 Dati globali sull'industria siderurgica e sulle relative emissioni di anidride carbonica	1
1.2 Analisi dei processi di produzione dell'acciaio	4
1.2.1 Processo integrato	4
1.2.2 Processo con forno ad arco elettrico	11
2. Utilizzo del gas d'acciaieria in cicli combinati	15
2.1 Possibili utilizzi del gas d'acciaieria.....	15
2.2 Utilizzo del gas d'acciaieria in turbogas e cicli combinati	18
2.3 Casi di riferimento	21
2.3.1 Software GS	22
2.3.2 Ciclo combinato ISE dell'acciaieria ILVA a Taranto	23
2.3.3 Ciclo combinato EBTF	42
3. Cattura della CO ₂ dal ciclo combinato di un'acciaieria integrata	51
3.1. Cattura pre-combustione con sistema SEWGS	51
3.1.1 Sistema innovativo di cattura SEWGS	52
3.1.2 Soluzioni impiantistiche per cattura con SEWGS in un ciclo combinato d'acciaieria	55
3.2. Cattura post-combustione con MEA.....	71
3.2.1 Caso MEA con alimentazione a gas d'acciaieria	74
3.2.2 Casi MEA con aggiunta di gas naturale.....	76
3.3. Analisi e commento dei risultati	78
4. Modellizzazione dell'acciaieria integrata	85
4.1 Modellizzazione dell'impianto di cokefazione del carbone.....	85
4.1.1 Modellizzazione del forno di cokefazione del carbone	86
4.1.2 Modellizzazione della camera di combustione della cokeria.....	88
4.2 Calibrazione e validazione del modello del forno di cokefazione del carbone.....	90

4.2.1	Analisi dei dati disponibili e supposizioni sui dati mancati	90
4.2.2	Confronto del modello con l'impianto reale	96
4.3	Modellizzazione dell'altoforno.....	98
4.3.1	Suddivisione del modello dell'altoforno in zone.....	99
4.3.2	Definizione del modello dell'altoforno	103
4.3.3	Modellizzazione delle <i>hot stoves</i>	108
4.4	Calibrazione e validazione del modello dell'altoforno	109
4.4.1	Analisi dei dati disponibili e supposizioni sui dati mancati	109
4.4.2	Confronto del modello con l'impianto reale	115
4.5	Modellizzazione del convertitore ad ossigeno.....	118
4.6	Modellizzazione di un acciaieria integrata con altoforno	121
5.	Configurazione alternativa dell'altoforno con ricircolo dei gas di testa (<i>Top Gas Recycling</i>).....	127
5.1	Analisi teorica dei vantaggi legati alla soluzione con ricircolo dei gas nell'altoforno: riduzione del consumo di coke per riduzione diretta e per combustione.	128
5.2	Scelte impiantistiche per la soluzione innovativa con ricircolo dei gas nell'altoforno.....	132
5.3	Modellizzazione dell'impianto con ricircolo dei gas nell'altoforno e sistemi di cattura della CO ₂	134
5.4	Risultati del modello con ricircolo dei gas nell'altoforno e sistemi di cattura della CO ₂	140
	Conclusioni.....	149
	Abbreviazioni e acronimi	150
	Glossario.....	151
	Bibliografia.....	152

Indice delle Figure

Figura 1: Emissioni dirette di anidride carbonica relative agli impianti industriali suddivise per settore [2]	2
Figura 2: Andamento nel tempo della produzione mondiale di acciaio [5]	3
Figura 3: Schema dell'impianto di sinterizzazione di un'acciaieria integrata	6
Figura 4: Schema della cokeria di un'acciaieria integrata	8
Figura 5: Schema dell'altoforno di un'acciaieria integrata	10
Figura 6: Schema del convertitore ad ossigeno di un'acciaieria integrata	11
Figura 7: Schema di un'acciaieria con forno ad arco elettrico	12
Figura 8: Schema di un ciclo a vapore con risurriscaldamento che utilizza il gas d'acciaieria	16
Figura 9: Schema di un ciclo combinato che utilizza il gas d'acciaieria	17
Figura 10: Trend di crescita della TIT nei turbogas progettati per l'utilizzo di gas d'acciaieria [8]	19
Figura 11: Schema del ciclo combinato con relativo sistema di alimentazione per funzionamento a gas naturale (a), e a gas d'acciaieria (b)	21
Figura 12: Influenza dei parametri di calibrazione sulla grandezza Ω [21]	31
Figura 13: Diagramma di Balje	33
Figura 14: Regolazione delle IGV per mantenere lo stesso β	35
Figura 15: Regolazione delle IGV con aumento di β	37
Figura 16: Modello del ciclo combinato ISE di Taranto	39
Figura 17: Modello del ciclo combinato EBTF con alimentazione mista a gas d'acciaieria e gas naturale	45
Figura 18: Modello del ciclo combinato EBTF con alimentazione a gas d'acciaieria	48
Figura 19: Schematizzazione del processo di WGS in un tradizionale reattore di shift (a) e in un reattore SEWGS (b)	52
Figura 20: Variazione della pressione nel reattore SEWGS in funzione della successione delle fasi operative del sistema	54
Figura 21: Modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 1° soluzione impiantistica	60
Figura 22: Modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 2° soluzione impiantistica	65
Figura 23: Modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 3° soluzione impiantistica	70
Figura 24: Schema del processo di cattura della CO_2 con assorbimento chimico (MEA)	72
Figura 25: Modello del ciclo combinato con alimentazione a gas d'acciaieria e sistema di cattura post-combustione MEA	76

Figura 26: Modello del ciclo combinato con alimentazione mista e sistema di cattura post-combustione MEA	78
Figura 27: Modello dell'impianto di cokefazione	85
Figura 28: Modello del forno di cokefazione del carbone	88
Figura 29: Modello della camera di combustione di una cokeria	90
Figura 30: Profilo termico (a) e stato del materiale (b) all'interno di un altoforno	98
Figura 31: Curve di equilibrio degli ossidi di ferro e curva di Boudouard in funzione della temperatura e della concentrazione di CO	100
Figura 32: Composizione dei gas in funzione della distanza dall'ugello	103
Figura 33: Modello dell'altoforno	108
Figura 34: Modello delle <i>hot stoves</i>	109
Figura 35: Modello del convertitore ad ossigeno	118
Figura 36: Schema del modello dell'acciaieria integrata	121
Figura 37: Flussi di massa nell'acciaieria integrata (risultati del modello)	122
Figura 38: Emissioni di CO ₂ dell'acciaieria integrata suddivise per fonte (risultati del modello)	124
Figura 39: Schema di un altoforno con ricircolo dei gas uscenti in testa	127
Figura 40: Distribuzione del peso tra riduzione indiretta, ad opera di CO e H ₂ , e riduzione diretta, ad opera di C, in funzione della PCI	130
Figura 41: Schema dell'impianto MEFOS di Lulea	132
Figura 42: Schema di un altoforno con suddivisione in zone	133
Figura 43: Schema del modello dell'altoforno con ricircolo dei gas	135
Figura 44: Modello dell'altoforno ULCOS	136
Figura 45: Modello del preriscaldatore dei gas riciclati con combustione in ossigeno	138
Figura 46: Modello della camera di combustione della cokeria con combustione in ossigeno	139
Figura 47: Risultati del modello con ricircolo dei gas nell'altoforno	141
Figura 48: Risultati del modello dell'acciaieria integrata con sistema TGR e cattura della CO ₂	143

Indice delle Tabelle

Tabella 1.1: Percentuale delle emissioni di anidride carbonica dovute all'industria siderurgica rispetto alle emissioni totali nei paesi in sviluppo [3] ...	2
Tabella 2.1: Modifiche richieste per i diversi componenti del turbogas al variare del potere calorifico [8]	18
Tabella 2.2: Dati relativi al ciclo combinato ISE di Taranto ([16],[17] e[18]) ..	24
Tabella 2.3: Composizione e potere calorifico dei gas d'acciaieria [16]	26
Tabella 2.4: Composizione e potere calorifico del gas naturale preso a riferimento [19].....	27
Tabella 2.5: Consumi di gas d'acciaieria e gas naturale nel ciclo combinato ISE di Taranto	28
Tabella 2.6: Composizione e potere calorifico della miscela di gas d'acciaieria alimentata al ciclo combinato ISE di Taranto (i valori sono stati ricavati)	28
Tabella 2.7: Parametri di funzionamento del turbogas GE-9171E in condizioni ISO [20].....	30
Tabella 2.8: Definizione degli intervalli di variazione dei parametri di calibrazione.....	31
Tabella 2.9: Risultati della calibrazione del modello GS del turbogas GE-9171E	32
Tabella 2.10: Rapporto di compressione in funzione della temperatura dell'aria per il turbogas GE-9171E [23]	36
Tabella 2.11: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato ISE di Taranto	37
Tabella 2.12: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato ISE di Taranto (risultati ottenuti da modello)	39
Tabella 2.13: Confronto tra dati reali e risultati del modello per il ciclo combinato ISE di Taranto	41
Tabella 2.14: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato EBTF con alimentazione mista a gas d'acciaieria e gas naturale.	43
Tabella 2.15: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato EBTF con alimentazione mista a gas d'acciaieria e gas naturale (risultati ottenuti da modello)	45
Tabella 2.16: Confronto tra il ciclo combinato ISE di Taranto e il ciclo combinato EBTF con stessa alimentazione (risultati dei modelli GS)	47
Tabella 2.17: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato EBTF con alimentazione a gas d'acciaieria (risultati ottenuti da modello)	49
Tabella 3.1: Parametri utilizzati per la modellizzazione del sistema di cattura SEWGS (forniti da ECN)	54

Tabella 3.2: Composizione e potere calorifico del gas proveniente dal sistema di cattura SEWGS e alimentato al combustore del ciclo combinato	57
Tabella 3.3: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 1°soluzione impiantistica	58
Tabella 3.4: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 1°soluzione impiantistica (risultati ottenuti da modello)	60
Tabella 3.5: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 2°soluzione impiantistica	63
Tabella 3.6: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 2°soluzione impiantistica (risultati ottenuti da modello)	66
Tabella 3.7: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 3°soluzione impiantistica	68
Tabella 3.8: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 3°soluzione impiantistica (risultati ottenuti da modello)	70
Tabella 3.9: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato con alimentazione con gas d'acciaieria e sistema di cattura post-combustione MEA.	75
Tabella 3.10: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato con alimentazione mista e sistema di cattura post-combustione MEA.	77
Tabella 3.11: Confronto delle soluzioni con sistema di cattura SEWGS e della soluzione MEA senza aggiunta di gas naturale, con il caso EBTF alimentato a gas d'acciaieria	79
Tabella 3.12: Confronto delle soluzioni con sistema di cattura MEA che presentano aggiunta di gas naturale, con il caso EBTF ad alimentazione mista	82
Tabella 3.13: Confronto delle soluzioni con sistema di cattura MEA, epurate dall'effetto dell'aggiunta di gas naturale, con il caso EBTF alimentato a gas d'acciaieria.....	83
Tabella 4.1: Temperatura e composizione dei flussi in ingresso e in uscita dal forno di cokefazione del carbone [7]	86
Tabella 4.2: Specie chimiche considerate da modello per i flussi in ingresso e in uscita dalla cokeria.....	87
Tabella 4.3: Dati relativi alla combustione di miscele di gas d'acciaieria nella camera di combustione di una cokeria [34].....	89
Tabella 4.4: Dati relativi all'impianto di cokefazione dell'acciaieria Erderim [35]	91
Tabella 4.5: Composizione e potere calorifico del gas di cokeria [35].....	92
Tabella 4.6: Dati e ipotesi relative alla composizione dei flussi in uscita dal forno della cokeria.	93
Tabella 4.7: Ultimate analysis del carbone ricavata a partire dalla composizione dei flussi in uscita.....	93

Tabella 4.8: Composizione equivalente del carbone	94
Tabella 4.9: Condizioni imposte da modello per determinare la composizione del flusso in uscita.....	94
Tabella 4.10: Bilancio energetico dell'impianto di cokefazione dell'acciaieria Erderim [35]	95
Tabella 4.11: Confronto tra dati forniti e risultati ottenuti da modello per tutti i flussi relativi alla cokeria	96
Tabella 4.12: Risultati ottenuti da modello relativamente alla camera di combustione della cokeria	97
Tabella 4.13: Confronto tra bilancio energetico fornito e quello risultante da modello relativamente alla cokeria	97
Tabella 4.14: Modellizzazione dell'altoforno	104
Tabella 4.15: Definizione dei parametri da impostare nel modello	108
Tabella 4.16: Dati relativi all'altoforno dell'acciaieria Erderim [39].....	110
Tabella 4.17: Composizione e potere calorifico del gas d'altoforno [39].....	111
Tabella 4.18: Composizione della ghisa [39].....	111
Tabella 4.19: Ultimate analysis del carbone Douglas Premium [19]	112
Tabella 4.20: Composizione generica dei minerali ferrosi [41]	112
Tabella 4.21: Composizione considerata per la miscela di minerali ferrosi alimentata all'altoforno	113
Tabella 4.22: Bilancio energetico dell'altoforno dell'acciaieria Erderim [39]	114
Tabella 4.23: Confronto tra dati forniti e risultati ottenuti da modello per tutti i flussi relativi all'altoforno	115
Tabella 4.24: Composizione e potere calorifico del gas d'acciaieria a confronto tra dati forniti e risultati ottenuti da modello	116
Tabella 4.25: Confronto tra bilancio energetico fornito e quello risultante da modello relativamente all'altoforno.....	117
Tabella 4.26: Specie chimiche considerate da modello per i flussi in ingresso e in uscita dal convertitore ad ossigeno	119
Tabella 4.27: Confronto tra dati forniti da [7] e valori imposti o calcolati da modello, per tutti i flussi relativi al convertitore ad ossigeno	119
Tabella 4.28: Composizione e potere calorifico del gas uscente dal convertitore ad ossigeno	120
Tabella 4.29: Composizione e potere calorifico dei gas d'acciaieria e della loro miscela (risultati del modello)	123
Tabella 4.30: Distribuzione delle emissioni tra i diversi impianti integrati nell'acciaieria. Confronto tra i risultati del modello e valori relativi a una comune acciaieria integrata	124
Tabella 5.1: Voci di consumo del carbonio contenuto nel coke e nel carbone alimentati nell'altoforno.....	129
Tabella 5.2: Dati di input per il calcolo del modello dell'altoforno con elevata PCI (230 kg/THM) [50]	131

Tabella 5.3: Definizione dei parametri del modello dell'altoforno con ricircolo dei gas.....	136
Tabella 5.4: Definizione dei parametri del modello dei preriscaldatori dei gas ricircolati con combustione in ossigeno	137
Tabella 5.5: Definizione dei parametri del modello della camera di combustione della cokeria con combustione in ossigeno	139
Tabella 5.6: Frazione di ogni specie separata dal flusso principale nel VPSA	140
Tabella 5.7: Voci di consumo del carbonio contenuto nel coke e nel carbone alimentati nell'altoforno. Risultati del modello dell'altoforno tradizionale e del modello TGR.	142
Tabella 5.8: Bilancio di massa. Consumi nell'acciaieria, gas esportato all'impianto di potenza, emissioni e cattura a confronto per i modelli tradizionali e i modelli con sistema TGR.	145
Tabella 5.9: Bilancio di energia. Consumi di energia primaria, consumi e produzione di energia elettrica, a confronto per i modelli tradizionali e i modelli TGR.....	147
Tabella 5.10: Valutazione del consumo aggiuntivo di energia primaria e del risparmio di emissioni, a parità di energia elettrica prodotta, tra il caso tradizionale e i casi TGR.	148

Sommario

Il presente lavoro si occupa di studiare soluzioni per la cattura e il sequestro della CO₂ nelle acciaierie a ciclo integrato. L'acciaieria integrata produce un rilevante flusso di gas di processo con basso potere calorifico e elevato contenuto di carbonio: questi gas sono in parte utilizzati per soddisfare le richieste termiche nell'acciaieria, mentre la quantità in eccesso viene inviata a un impianto di potenza per la produzione di energia elettrica (o cogenerazione). Sono presenti diversi punti di emissione in un'acciaieria integrata, ma la fonte principale delle emissioni di CO₂ è l'impianto di potenza: la prima parte del lavoro si occupa quindi dell'applicazione di sistemi di cattura alla centrale di potenza, che generalmente è un ciclo combinato. Il lavoro si concentra sull'applicazione della tecnologia SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) per la cattura pre-combustione della CO₂, con la simulazione delle prestazioni del sistema attraverso un modello, e il confronto con i tradizionali sistemi di cattura.

Nella seconda parte del lavoro, sulla base di un modello sviluppato per il calcolo dei bilanci di massa ed energia di un'acciaieria a ciclo integrato, viene analizzata la soluzione di un altoforno con ricircolo dei gas di testa (Top Gas Recycling). I gas uscenti dalla testa sono riciclati nell'altoforno dopo un trattamento per la cattura della CO₂, che è semplificato dalla combustione in ossigeno nell'altoforno. Questa soluzione riduce marcatamente il consumo di coke e le emissioni di CO₂; dall'altro lato riduce il flusso di gas di recupero dall'acciaieria e la produzione di energia elettrica nell'impianto di potenza. Sulla base del modello sviluppato è stata quindi svolta una analisi del consumo di energia primaria e delle emissioni di CO₂ confrontati con l'acciaieria integrata tradizionale.

Parole chiave: cattura dell'anidride carbonica, acciaieria integrata, Sorption Enhanced Water Gas Shift (SEWGS), Top Gas Recycling (TGR)

Abstract

The present work analyzes solutions for carbon capture and sequestration in integrated steel plants. The integrated steel plant produces a huge flow of gasses with low calorific value and high carbon content: these gasses are partly used in the plant to produce thermal energy, while the excess is sent to a power plant for electricity production or cogeneration. There are several emission points in integrated steel plants, but the most important source of CO₂ emissions is the power plant. The first part of the work deals with the application of capture systems to the power plant, which is normally a combined cycle plant. The work focuses on the application of Sorption Enhanced Water Gas Shift (SEWGS) technology for pre-combustion capture: a modeling simulation of system performances and a comparison with that of traditional capture systems are carried out.

The second part of the work analyzes the Top Gas Recycling solution applied to the blast furnace of the steel plant. The gas exiting from the top is recirculated in the blast furnace after CO₂ capture, which is simplified by oxygen combustion in the blast furnace. This solution reduces markedly coke consumption and CO₂ emissions; on the other hand it reduces the flow of recovery gasses from steel plant and the production of electricity in the power plant. An analysis of primary energy consumption and CO₂ emissions through modeling simulation, and a comparison with the traditional steel plant are carried out.

Keywords: carbon dioxide capture, integrated steel plant, Sorption Enhanced Water Gas Shift (SEWGS), Top Gas Recycling (TGR)

Introduzione

Questo lavoro di tesi si colloca nell'ambito degli studi di sistemi di cattura e sequestro dell'anidride carbonica dagli impianti industriali che utilizzano combustibili fossili, focalizzandosi in particolare sul settore siderurgico. Negli ultimi anni è sorto un crescente interesse verso questo tipo di sistemi che permetterebbero di continuare a utilizzare combustibili fossili senza alterare l'equilibrio della CO₂ presente in atmosfera, che influisce sull'effetto serra. Gli elevati consumi legati a questi sistemi, che vanno a penalizzare il bilancio energetico ed economico degli impianti, hanno finora limitato la loro applicazione. Sono in atto grandi sforzi per studiare soluzioni e sistemi di cattura più efficienti, e si è instaurata in questo ambito una forte collaborazione tra le industrie e i centri di ricerca scientifica. Il presente lavoro rientra nella prima parte all'interno del progetto CAESAR, nel quale partecipa il Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. Il progetto si occupa dell'applicazione della tecnologia SEWGS come sistema di cattura pre-combustione nella produzione di energia elettrica. Nella tesi è stata analizzata l'applicazione del sistema SEWGS al caso di cicli combinati alimentati con i gas di recupero prodotti dalle acciaierie a processo integrato, realizzando un modello di simulazione. Attraverso il modello si sono analizzate le prestazioni e le emissioni del sistema confrontandole con quelle di sistemi tradizionali di cattura.

La seconda parte della tesi si occupa della modellizzazione di un'acciaieria di tipo integrato con altoforno, con lo scopo di ottenere consumi, emissioni e caratteristiche (portata e composizione) del gas di recupero esportato all'impianto di potenza. Il modello è stato poi adattato per simulare il funzionamento di un sistema di cattura innovativo che interessa direttamente l'acciaieria. Si tratta di un sistema che cattura la CO₂ direttamente dai gas in uscita dall'altoforno, i quali vengono poi riciclati nell'altoforno stesso come agente riducente. Questa soluzione consente un sensibile risparmio del consumo di coke per le reazioni di riduzione che avvengono nell'altoforno, e una significativa riduzione delle emissioni di CO₂. Il modello ha permesso di valutare questi aspetti, e in aggiunta di stimare la riduzione della portata di gas recupero e la conseguente perdita di potenza elettrica legata all'adozione di questa soluzione. Attraverso il modello dell'acciaieria integrata è quindi possibile valutare globalmente l'impatto della soluzione con ricircolo dei gas di testa nell'altoforno, in termini di consumo di energia primaria, produzione elettrica e emissioni, rispetto agli impianti tradizionali.

1. L'industria siderurgica

In questo primo capitolo ci occuperemo brevemente di introdurre il settore dell'industria siderurgica che si occupa della produzione di acciaio. Forniremo dati per comprendere l'importanza di questo settore industriale, e la rilevanza delle relative emissioni di anidride carbonica a livello mondiale. Descriveremo sommariamente i principali processi produttivi oggi sfruttati per produrre l'acciaio, in particolare il processo tradizionale con altoforno.

1.1 Dati globali sull'industria siderurgica e sulle relative emissioni di anidride carbonica

Il processo di produzione dell'acciaio richiede un'elevata quantità di energia. L'industria siderurgica è quindi fortemente energivora, e presenta elevati consumi di combustibili fossili e elettricità, con conseguente emissione di quantità rilevanti di anidride carbonica. Inoltre il settore siderurgico ha una grande importanza in quanto l'acciaio è un materiale molto richiesto: nel 2005 si è registrata una produzione di 1129 Mt di acciaio [1]. Questo fa sì che l'industria siderurgica sia una delle principali responsabili delle emissioni di anidride carbonica.

Per evidenziare quanto detto è interessante dare un occhio all'analisi delle emissioni di anidride carbonica degli impianti industriali svolta dall'IPCC [2], vedi Figura 1. L'analisi si riferisce al 2004 e riguarda solo le emissioni dirette delle applicazioni industriali stazionarie con emissioni superiori a 0,1 Mt di CO₂ per anno, ma è comunque indicativa. L'industria siderurgica è responsabile di un'emissione diretta di 646 Mt di CO₂ all'anno, che corrisponde quasi al 5% delle emissioni mondiali a livello industriale, senza contare però le emissioni indirette.

Process	Number of sources	Emissions (MtCO ₂ , yr ⁻¹)
Fossil fuels		
Power	4,942	10,539
Cement production	1,175	932
Refineries	638	798
Iron and steel industry	269	646
Petrochemical industry	470	379
Oil and gas processing	Not available	50
Other sources	90	33
Biomass		
Bioethanol and bioenergy	303	91
Total	7,887	13,466

Figura 1: Emissioni dirette di anidride carbonica relative agli impianti industriali suddivise per settore [2]

In realtà bisogna tener conto anche delle emissioni indirette legate alla produzione di energia elettrica, consumata in grandi quantità dalle acciaierie, e quindi si raggiungono valori di emissioni pari a 1500-1600 Mt di CO₂ all'anno [1]. In ambito industriale il settore siderurgico risulta dunque il principale responsabile di emissioni di anidride carbonica in atmosfera dopo quello della produzione di potenza. Considerando poi che circa il 50% delle emissioni di CO₂ di origine antropica provengono dall'industria il dato è ancor più significativo [3]. Le emissioni dell'industria siderurgica costituiscono il 6-7% di tutte le emissioni di natura antropogenica [4]. Per avvalorare quanto detto riportiamo in Tabella 1.1 la percentuale delle emissioni di anidride carbonica dovute all'industria siderurgica rispetto a quelle totali per alcuni paesi in via di sviluppo [3]. Per i paesi in via di sviluppo l'industria siderurgica ha una rilevanza maggiore rispetto ai paesi già sviluppati, e questo si traduce in una maggiore incidenza della produzione dell'acciaio sulle emissioni globali di CO₂.

Tabella 1.1: Percentuale delle emissioni di anidride carbonica dovute all'industria siderurgica rispetto alle emissioni totali nei paesi in sviluppo [3]

Paese	% emissioni CO₂ industria siderurgica
Brasile	13%
Cina	9%
India	8%
Messico	6%
Sud Africa	12%

L'industria siderurgica ha avuto un grande sviluppo nell'ultimo decennio, soprattutto in Asia per la spinta di paesi in rapida crescita come Cina, India e Sud Corea, ma anche in Brasile, Sud Africa e Messico ad esempio. Nel grafico in Figura 2 riportiamo l'andamento della produzione di acciaio dal 1998 al 2008 (dati raccolti da [5]).

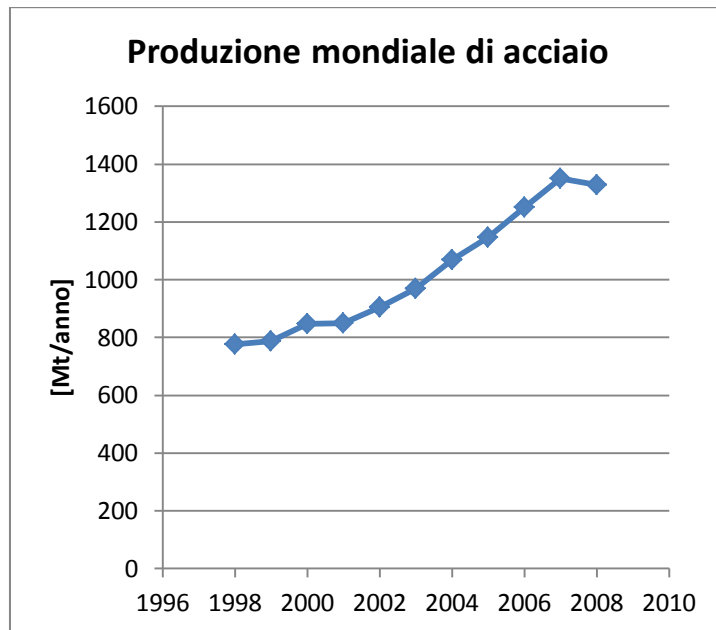


Figura 2: Andamento nel tempo della produzione mondiale di acciaio [5]

Si è passati da una produzione mondiale di 777 Mt di acciaio nel 1998 a 1329 Mt nel 2008. La produzione di acciaio è quasi raddoppiata in un decennio, anche se per effetto della crisi economica internazionale c'è stato un leggero calo negli ultimi due anni. Lo sviluppo dei paesi asiatici è stato fondamentale per questa crescita, e non è un caso che ad oggi più del 50% della produzione mondiale di acciaio è localizzata in Asia (58% nel 2008, mentre nel 1998 era il 38%). Notevole è stato e continua ad essere lo sviluppo della Cina che è diventata la maggiore produttrice di acciaio a livello mondiale (38% nel 2008, mentre nel 1998 era il 15%); la produzione cinese è salita da 115 Mt a 500 Mt di acciaio all'anno, ovvero è più che quadruplicata, e continua a crescere. Nei paesi già sviluppati invece la produzione di acciaio sembra essersi ormai stabilizzata; non si sono registrate grandi variazioni di produzione nell'ultimo decennio negli Stati Uniti e nei principali paesi dell'Unione Europea, se non un brusco calo nell'ultimo periodo dovuto alla crisi economica. L'Italia, che è il secondo produttore di acciaio in Europa dopo la Germania, ha tenuto lo stesso andamento: la produzione italiana è leggermente cresciuta da 26 Mt nel 1998 a 30 Mt nel 2008, per poi crollare a 20 Mt nel 2009 per effetto della crisi che ha coinvolto tutti i settori industriali (tutti dati sulla produzione di acciaio raccolti da [5]). Nonostante la crisi si può comunque dire che a livello mondiale il settore siderurgico risulta in forte crescita grazie al contributo dei paesi in via di sviluppo, ed è destinato a crescere anche nei prossimi anni. L'emissione specifica di anidride carbonica rispetto alla quantità di acciaio prodotta varia da paese a paese in funzione di diversi fattori, tra cui i processi utilizzati, il grado di efficienza energetica del processo, le emissioni legate alla

produzione dell'energia elettrica consumata, la miscela di combustibili utilizzata e il suo contenuto di carbonio. L'emissione specifica può assumere valori compresi tra 1,25 e 3,8 t di CO₂ per t di acciaio; i valori più elevati si registrano nei paesi in via di sviluppo, ad esempio Cina e India, dove si usano processi meno efficienti [1]. Spingendo in direzione dell'efficienza e del risparmio energetico si possono ottenere importanti risultati, con riduzione delle emissioni specifiche fino al 40% per alcuni paesi (vedi [3]), ma le emissioni di CO₂ del settore siderurgico sono comunque destinate ad aumentare vista la continua crescita del mercato globale. Occorre quindi pensare a soluzioni con cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica (Carbon Capture and Sequestration) se si vogliono abbattere le emissioni: queste soluzioni penalizzano l'efficienza, ma consentono di ridurre drasticamente il livello delle emissioni. Negli anni l'efficienza energetica dei processi, che comporta spesso anche un risparmio economico, si è andata sempre più affinando, ma occorre affiancare a questo aspetto il sequestro della CO₂, e procedere nelle due direzioni.

1.2 Analisi dei processi di produzione dell'acciaio

Esistono diversi modi per produrre acciaio. Le tipologie d'impianto più usate sono l'altoforno (Blast Furnace) e il forno ad arco elettrico (Electric Arc Furnace). Il 60% della produzione mondiale sfrutta il sistema tradizionale con altoforno alimentato a coke, il 35% utilizza invece il forno ad arco elettrico che tratta rottami ferrosi. Il restante 5% della produzione si basa su processi alternativi; la quasi totalità di questi usa la riduzione diretta (Direct Reduction) del minerale ferroso che viene poi fuso nei forni ad arco elettrico [1]. L'Italia è un paese anomalo da questo punto di vista perché produce oltre il 60% dell'acciaio nei forni ad arco elettrico, di cui la maggior parte è situata in Lombardia, e la quota restante in altoforni; ad oggi in Italia non sono presenti impianti che sfruttano processi alternativi [6]. L'analisi di questo lavoro si concentrerà principalmente sul processo di produzione dell'acciaio con altoforno.

1.2.1 Processo integrato

L'impianto tradizionale con altoforno è la tecnologia più diffusa e utilizzata. Viene detto più propriamente impianto integrato perché prevede, a monte e a valle della produzione della ghisa in altoforno, una serie di processi strettamente interconnessi tra di loro. I processi sono svolti in unità distinte, che però sono collegate all'interno dell'impianto e scambiano flussi di materia e di energia tra di loro. L'unità principale è proprio l'altoforno, nel quale avvengono le reazioni di riduzione dei minerali ferrosi e si forma la ghisa. All'altoforno è affiancato un convertitore a ossigeno (Basic Oxygen Furnace) dove si produce

l'acciaio a partire dalla ghisa. Nell'impianto sono presenti anche il forno di cokefazione, dove viene prodotto il coke alimentato all'altoforno, e un'unità di pretrattamento della miscela di minerali ferrosi caricata nell'altoforno. Infine vi è un impianto di potenza che brucia i gas residui provenienti dai diversi processi per produrre energia elettrica e vapore necessari ai processi stessi. Ricapitolando un impianto di produzione dell'acciaio con altoforno prevede:

- unità di pretrattamento della miscela
- forno di cokefazione del carbone
- altoforno
- convertitore ad ossigeno
- impianto di potenza

Di seguito analizzeremo brevemente le diverse unità, evidenziando i punti dell'impianto dove si hanno emissioni di anidride carbonica. L'impianto di potenza che utilizza i gas residui prodotti dall'acciaieria verrà trattato più in dettaglio nel capitolo successivo.

1.2.1.1 Unità di pretrattamento della miscela

La miscela di minerali ferrosi prima di essere caricata nell'altoforno, oltre ad essere macinata per avere dimensioni opportune, viene sempre trattata per migliorarne le caratteristiche di permeabilità e riducibilità, così da ottimizzare le prestazioni e il funzionamento dell'altoforno. Il pretrattamento generalmente consiste in un processo di sinterizzazione che avviene all'interno dell'impianto. In alternativa si effettua la pellettizzazione del minerale direttamente sul luogo di estrazione.

La miscela alimentata all'impianto di sinterizzazione oltre al minerale ferroso contiene anche additivi e materiali ferrosi riciclati; insieme alla miscela vengono caricate delle scorie di coke (*Coke Breeze*), particelle di coke di piccole dimensioni che si ottengono dal trattamento del coke prodotto nel forno di cokefazione. Prima di essere alimentata la carica viene miscelata, omogeneizzata e inumidita.

A questo punto la carica viene alimentata su una griglia mobile ricoperta di un sottile strato di materiale già sinterizzato così da evitare che la miscela cada attraverso le fessure della grata. Nella parte iniziale una serie di bruciatori riscalda la miscela e dà inizio alla combustione del coke. L'aria per il processo di combustione viene alimentata da sotto la grata, su tutta la lunghezza del letto, attraverso delle camere di distribuzione (*Wind Boxes*). I gas esausti prodotti dalla combustione vengono raccolti e trattati prima di essere scaricati in ambiente: tipicamente il flusso specifico dei gas di scarto ha un valore compreso tra i 1500 e i 2500 Nm³ per t di sinter. Grazie alla combustione del coke nello strato di miscela si ottengono condizioni tali da far avvenire il processo di sinterizzazione. Prima di raggiungere la fine della grata il coke è completamente

bruciato e l'aria alimentata dal fondo della grata comincia a raffreddare la carica sinterizzata, che poi viene raccolta e trattata per essere inviata all'altoforno. In Figura 3 è riportato lo schema semplificato di un impianto di sinterizzazione.

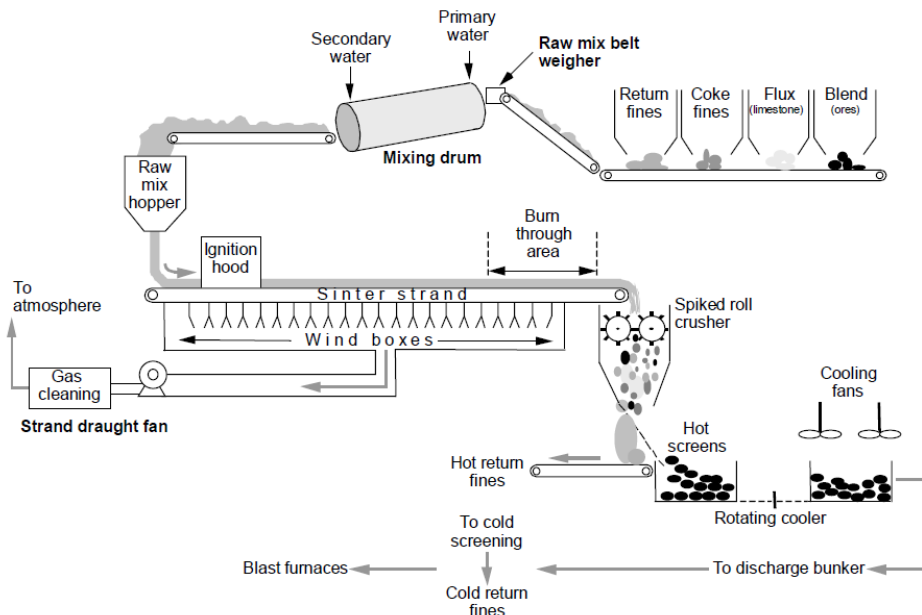


Figura 3: Schema dell'impianto di sinterizzazione di un'acciaieria integrata

I gas esausti dell'impianto di sinterizzazione sono il prodotto della combustione del coke contenuto nella carica e del gas alimentato ai bruciatori, che può essere gas naturale, gas prodotto nel forno di cokefazione (Coke Oven Gas), gas prodotto nell'altoforno (Blast Furnace Gas) o una miscela di questi. Questi gas contengono una serie di impurità (particolato, metalli pesanti, NO_x, SO_x, ecc...), le quali vengono opportunamente abbattute nell'impianto di trattamento prima dell'immissione in atmosfera. Essi hanno anche un contenuto di anidride carbonica, quindi l'unità di sinterizzazione costituisce una fonte di emissione di CO₂.

In alternativa al trattamento di sinterizzazione esiste il processo di pellettizzazione. La pellettizzazione si basa sempre su un trattamento termico del minerale ferroso, analogamente alla sinterizzazione. Questo processo viene effettuato direttamente sul luogo di estrazione, prima del trasporto, e non fa parte dei processi di un'acciaieria integrata ad altoforno.

1.2.1.2 Forno di cokefazione del carbone

Il processo di cokefazione consiste sostanzialmente nella pirolisi del carbone. Il carbone viene caricato in un forno e riscaldato ad alte temperature in ambiente privo di ossigeno. Il carbone modifica le sue caratteristiche formando il coke, e

libera una certa quantità di volatili raccolta nel gas del forno di coke (Coke Oven Gas).

Il carbone viene prelevato, vagliato, miscelato e dosato (in presenza di diversi tipi di carbone), e quindi inviato al forno per essere caricato. Il forno è costituito da diverse camere in serie: i forni di coke sono intervallati tra loro da camere di combustione, dette "piedritti", che trasmettono calore ai forni attraverso le pareti realizzate in materiale refrattario. Le camere di combustione contengono una serie di bruciatori disposti lungo tutto lo sviluppo verticale per avere un riscaldamento omogeneo; una volta caricato il carbone nei forni vengono accesi i bruciatori, e la temperatura di queste camere si porta a 1150-1350°C. Le pareti si scaldano e trasmettono calore alle camere adiacenti dove avviene la cokefazione del carbone. Nei forni il carbone viene scaldato fino a 1000-1100°C; scaldandosi libera l'umidità in esso contenuta, e subisce le reazioni di pirolisi rilasciando il COG, che viene raccolto in testa alle camere e inviato all'impianto di trattamento. Il processo può durare 14-24 ore; durante tutto questo periodo i forni restano completamente chiusi e sono mantenuti leggermente in pressione per evitare l'ingresso d'aria. Al termine del trattamento il coke viene sfornato, raffreddato e trattato prima di essere inviato all'altoforno.

I gas combustibili scaricati dalla camera di combustione, prima di raggiungere il camino, attraversano dei canali con pareti in materiale refrattario ad elevata capacità termica. Periodicamente il percorso dell'aria di alimento e dei gas combustibili viene invertito; l'aria passando tra le pareti preriscaldate dal flusso di gas combustibili si scalda, mentre i gas combustibili vanno a riscaldare le pareti dove successivamente passerà l'aria. Si ottiene così il preriscaldamento dell'aria alimentata ai bruciatori. In Figura 4 è riportato lo schema semplificato di una batteria di forni di cokefazione.

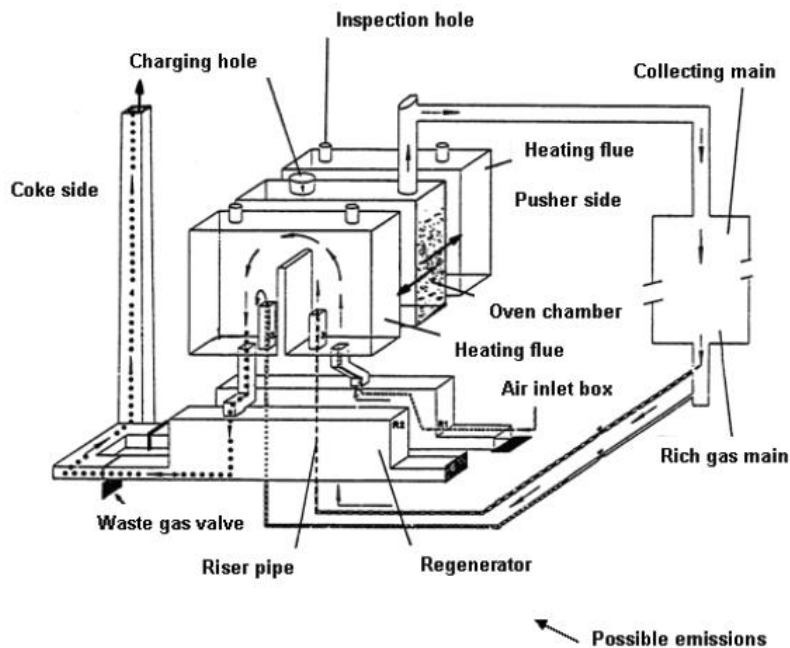


Figura 4: Schema della cokeria di un'acciaeria integrata

Il forno di cokefazione richiede una combustione per il riscaldamento del carbone, e quindi genera dei gas combustibili con relative emissioni di CO_2 . Il processo di produzione del coke genera anche il gas di cokeria, che viene utilizzato insieme al gas d'altoforno come combustibile nelle varie utenze dell'impianto, tra cui proprio i bruciatori del forno di coke. Il COG prima di essere distribuito alle utenze subisce un trattamento per abbattere il particolato e il contenuto di tar, idrocarburi, ammoniaca, acido solfidrico (H_2S) e composti solforati.

1.2.1.3 Altoforno

L'altoforno è un forno di grandissime dimensioni, che a differenza dei forni di cokefazione viene alimentato in continuo e si ferma solo per manutenzione. La carica è costituita principalmente dalla miscela pretrattata nell'unità di sinterizzazione e dal coke, e viene immessa nell'altoforno dall'alto, tramite un complesso sistema di alimentazione che mantiene il sistema in pressione e impedisce fuoriuscite di gas. All'interno del forno viene alimentato un flusso d'aria per avere una combustione parziale del coke, così da liberare il calore necessario al riscaldamento della carica, e allo stesso tempo generare un flusso di gas riducente che risale in controcorrente. Il gas proveniente dalla zona di combustione è infatti ricco di CO , e riduce gli ossidi di ferro della carica formando CO_2 . Il coke quindi non ha solo il ruolo di combustibile, ma svolge molteplici funzioni:

- sviluppa il gas riducente necessario alla trasformazione degli ossidi di ferro in ferro metallico;
- fornisce il calore necessario alla fusione del ferro e delle scorie;
- sostiene il peso del materiale caricato fino alla parte bassa dell'altoforno, e costituisce un letto poroso attraverso cui cola il metallo fuso
- fornisce il carbonio necessario per la carburazione della ghisa e per la riduzione di alcuni elementi di lega.

Una parte del coke può essere sostituita con combustibili alternativi (carbone, oli, gas, ecc...) iniettati insieme all'aria all'interno del forno. Bisogna però garantire una certa quantità di coke affinché l'altoforno abbia un funzionamento stabile, proprio per la funzione strutturale che svolge (vedi terzo punto dell'elenco riportato sopra).

Il processo che avviene nell'altoforno può essere riassunto come segue. La carica alimentata in alto scende lentamente all'interno del forno e si riscalda; i minerali ferrosi si riducono progressivamente andando a ossidare il coke o la CO contenuta nel gas riducente che risale in controcorrente. In corrispondenza della zona di combustione il metallo raggiunge temperature tali da liquefarsi. Il ferro fuso si raccoglie in fondo al forno insieme alle scorie, da cui viene poi separato sfruttando la differente densità. In testa all'altoforno si ha invece il flusso di gas in uscita; esso contiene ancora della CO e una modesta frazione d'idrogeno, e quindi viene trattato e poi usato per soddisfare le richieste delle diverse utenze dell'impianto, analogamente al gas di cokeria. In Figura 5 è riportato lo schema semplificato di un altoforno.

scarico. In particolare il metallo proveniente dall'altoforno ha un contenuto di carbonio troppo elevato, infatti si parla di ghisa; nel convertitore il carbonio viene separato dal metallo attraverso l'ossidazione del carbonio a CO o CO₂. Dopo lo scarico del convertitore l'acciaio subisce alcuni trattamenti metallurgici, e viene quindi inviato alla colata. In Figura 6 è riportato lo schema semplificato di un convertitore ad ossigeno.

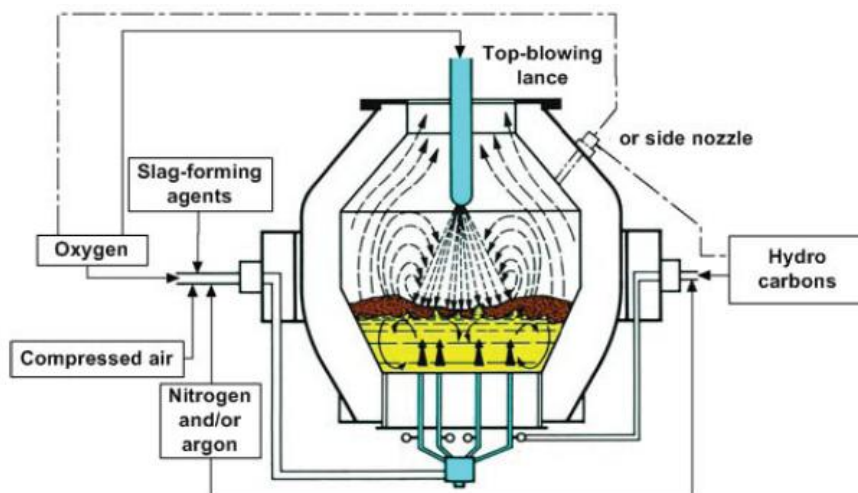


Figura 6: Schema del convertitore ad ossigeno di un'acciaieria integrata

Il convertitore non richiede apporto di calore in quanto il metallo si trova già allo stato fuso; anzi le reazioni di ossidazione liberano calore, e quindi spesso si ricorre all'immissione di rottami solidi, che vengono fusi e aumentano la quantità di metallo ottenuto. Questa soluzione permette di controllare l'innalzamento della temperatura in fase di ossidazione; sempre a questo scopo insieme all'ossigeno viene iniettato un flusso di gas inerte, come azoto o argon. Vista l'assenza di combustioni non ci sono gas combustili rilasciati in atmosfera. I gas di scarico prodotti dall'ossidazione hanno un certo contenuto energetico, e possono essere utilizzati per le richieste delle diverse utenze dell'impianto, così come il COG e il BFG. Il tipo di convertitore ad ossigeno più diffuso è quello Linz-Donawitz (L.D.), e per questo il gas proveniente da questo componente viene spesso indicato come L.D. gas o LDG.

1.2.2 Processo con forno ad arco elettrico

Si tratta di un processo che sfrutta una scarica elettrica ad altissima energia per fondere il metallo. Nei forni ad arco elettrico si introducono direttamente materiali ferrosi, come rottami o scarti di lavorazioni. Il consumo di energia specifico per t di acciaio per un forno ad arco elettrico è circa il 30-40% rispetto ad un altoforno, quindi molto più basso [1]; d'altra parte però i costi relativi

all'energia elettrica e soprattutto alla materia prima (rottami) sono decisamente più elevati. Il processo con forno ad arco elettrico ha invece il grande vantaggio di essere flessibile: il forno può essere tenuto fermo e riavviato senza problemi, e garantisce quindi la massima flessibilità produttiva.

Dal punto di vista impiantistico e processistico un'acciaiera con forno ad arco elettrico è molto più semplice di un'acciaiera integrata con altoforno. La produzione dell'acciaio si concentra in pratica nel forno ad arco elettrico: infatti la carica in ingresso non necessita di pretrattamento, e in uscita si ottiene già acciaio fuso, che viene inviato alla colata dopo alcuni trattamenti di affinazione. In Figura 7 è riportato lo schema semplificato di un'acciaiera con forno ad arco elettrico.

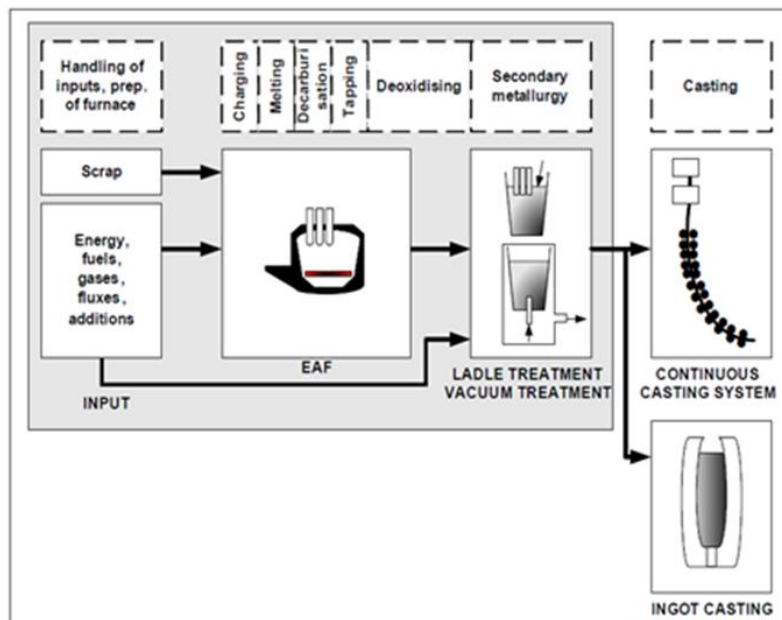


Figura 7: Schema di un'acciaiera con forno ad arco elettrico

Il forno è un grande tino dove vengono caricati i rottami; una volta chiuso il coperchio del forno si introducono gli elettrodi attraverso dei fori. Quando vengono alimentati gli elettrodi si forma una scarica ad altissima temperatura che porta a fusione i rottami. Sulle pareti del forno sono presenti dei bruciatori, generalmente a gas, che scaldano la carica più esterna in modo da avere un riscaldamento più omogeneo all'interno del forno. Sui rottami in fusione viene iniettato ossigeno puro attraverso una lancia, in modo da ossidare le impurità e realizzare la decarburazione: il carbonio è ossidato a CO o CO₂, e si libera calore che viene sfruttato per fondere i rottami. I gas combusti e i gas ricchi di CO e CO₂ generati dall'ossidazione del bagno vengono estratti dal forno attraverso un'apertura. Generalmente questi gas ancora molto caldi sono usati per preriscaldare i rottami prima del caricamento del forno.

Il forno ad arco elettrico sfrutta prevalentemente energia elettrica che non dà localmente emissioni in atmosfera. Le uniche emissioni sono quelle relative alla combustione nei bruciatori e all'ossidazione del carbonio contenuto nei rottami. Si tratta di emissioni modeste se paragonate a quelle di un'acciaieria integrata con altoforno, ma non trascurabili. Un sistema di cattura della CO₂ è relativamente semplice da introdurre in questo caso perché c'è un'unica fonte di emissioni; è però una soluzione poco interessante perché gran parte delle emissioni associate alla produzione dell'acciaio in un forno ad arco elettrico, sono a carico degli impianti di potenza che producono l'energia elettrica consumata dal forno.

2. Utilizzo del gas d'acciaieria in cicli combinati

2.1 Possibili utilizzi del gas d'acciaieria

Nel primo capitolo, descrivendo il tradizionale processo di produzione dell'acciaio con altoforno sul quale si concentrerà la nostra analisi, abbiamo evidenziato la produzione di gas residui da parte del forno di cokefazione, dell'altoforno e del convertitore ad ossigeno. Questi gas, dopo essere stati opportunamente trattati, vengono riutilizzati direttamente sull'impianto per far fronte alle richieste termiche ad alta temperatura di alcuni processi, come il riscaldamento delle camere del forno di cokefazione o delle *hot stoves* dell'altoforno. La presenza dei gas di recupero risparmia l'impiego di notevoli quantità di combustibili tradizionali, che comunque possono essere utilizzati in misura modesta per arricchire la miscela di gas d'acciaieria. La quantità di gas di recupero prodotta dall'acciaieria risulta in eccesso rispetto alle richieste termiche. Questa quantità in eccesso, che è all'incirca il 50% di quella prodotta [7], viene inviata a un impianto di potenza.

L'impianto di potenza di un'acciaieria integrata è generalmente un impianto di tipo cogenerativo, che produce energia elettrica e vapore destinati sempre ai processi dell'acciaieria. Le utenze che richiedono energia elettrica sono innumerevoli in un'acciaieria di tipo integrato: alcuni esempi sono gli impianti di macinazione delle materie prime, l'impianto di produzione dell'ossigeno (utilizzato nell'altoforno e nel convertitore ad ossigeno), i ventilatori impiegati per muovere i flussi d'aria e di gas nei forni, le pompe relative ai processi di trattamento che utilizzano acqua. In alcuni processi che producono gas caldi in pressione, è possibile utilizzare delle turbine per la generazione di energia elettrica: questa soluzione viene spesso adottata per i gas scaricati in testa all'altoforno, o per i gas prodotti nei forni di cokefazione. Si tratta di soluzioni che consentono di migliorare l'efficienza dell'acciaieria, ma producono una piccola quota dell'energia elettrica richiesta. L'impianto di potenza è in grado di far fronte a gran parte della domanda di energia elettrica, anche se spesso l'acciaieria deve comunque importare energia elettrica dalla rete: il bilancio elettrico in realtà dipende molto dal grado d'integrazione dell'acciaieria, e dall'eventuale utilizzo di combustibili tradizionali insieme ai gas di recupero dell'acciaieria.

Anche la domanda di vapore è molto elevata all'interno di un'acciaiera. Il vapore è utilizzato per far fronte alle richieste di calore a bassa temperatura, ma è richiesto anche da diversi processi: alcuni esempi sono il processo di rigenerazione delle ammine per il trattamento del gas di cokeria, i processi di trattamento sottovuoto, il processo di pulizia dell'acciaio negli impianti di galvanizzazione e ricottura. I processi che fanno parte dell'acciaiera integrata offrono in molti casi la possibilità di recuperare calore producendo vapore, ma non sempre questa produzione è sufficiente a coprire tutte le richieste: l'impianto di potenza ha generalmente lo scopo di fornire la quantità di vapore mancante, e mantenere la pressione nella linea di alimentazione del vapore che attraversa l'acciaiera.

Per l'impianto di potenza si possono pensare diverse soluzioni. Inizialmente la soluzione più utilizzata è stata quella del ciclo a vapore: i gas residui vengono bruciati in caldaia per la produzione di vapore che espande in una turbina a vapore generando energia elettrica. Eventuale vapore richiesto dai processi viene spillato dalla turbina. Lo schema di un impianto di potenza con tradizionale ciclo a vapore con risurriscaldamento è illustrato in Figura 8.

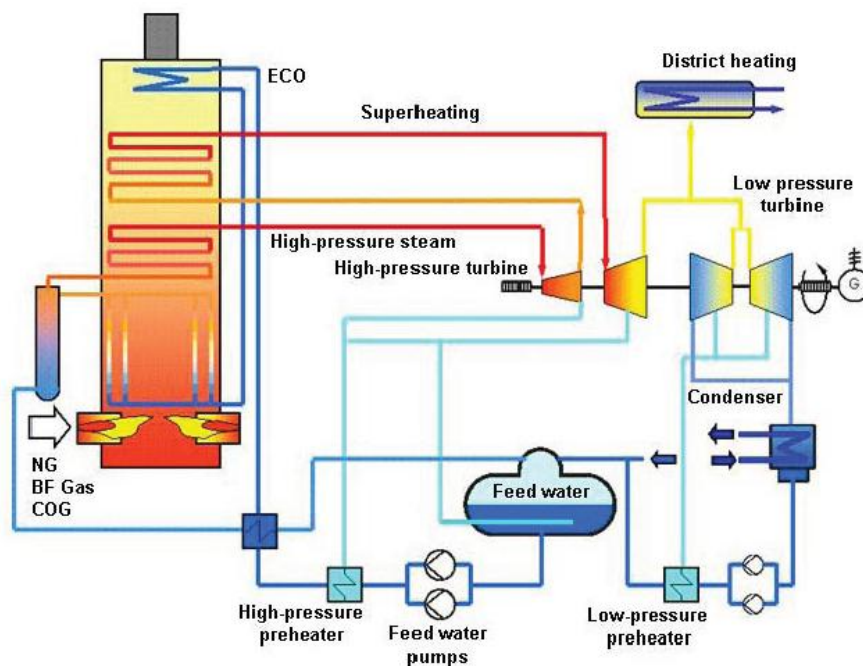


Figura 8: Schema di un ciclo a vapore con risurriscaldamento che utilizza il gas d'acciaiera

Come si nota sempre in Figura 8, molto spesso la centrale di potenza utilizza anche altri combustibili oltre ai gas d'acciaiera. Nei decenni passati si utilizzava spesso olio combustibile nel caso di caldaie a vapore, mentre oggi si ricorre quasi esclusivamente al gas naturale. Recentemente invece si è sempre più

della tesi ci concentreremo sullo studio di soluzioni di cattura dell'anidride carbonica relative all'impianto di potenza dell'acciaieria.

2.2 Utilizzo del gas d'acciaieria in turbogas e cicli combinati

La miscela di gas alimentata alla turbina d'acciaieria ha un potere calorifico molto più basso del gas naturale. Per utilizzare tale miscela in un turbogas si è costretti ad effettuare delle modifiche ai turbogas commercialmente diffusi, i quali sono progettati per alimentazione a gas naturale. Se il potere calorifico della miscela non scende al di sotto di 2000 kcal/Nm³ queste modifiche sono limitate e riguardano il combustore e il sistema di alimentazione del combustibile, mentre non interessano compressore e turbina. Per evitare l'insorgere della condizione di stallo nel compressore è infatti sufficiente modificare la caratteristica del compressore azionando il sistema VIGV (Variable Inlet Guide Vanes), di cui sono normalmente dotati anche i turbogas tradizionali a gas naturale per la regolazione di potenza.

Se il potere calorifico del gas non è troppo basso si può quindi impiegare la stessa macchina alimentata a gas naturale, con alcune modifiche del combustore e la regolazione delle IGV. La miscela di gas prodotti dall'acciaieria ha però un potere calorifico intorno a 1000 kcal/Nm³ (può scendere anche fino a 800 kcal/Nm³ se il gas d'acciaieria è composto solamente dal gas d'altoforno), sensibilmente inferiore a 2000 kcal/Nm³, e perciò richiederebbe modifiche molto più sostanziali del turbogas per il suo utilizzo diretto.

La Tabella 2.1 riporta le modifiche da effettuare ai componenti del turbogas al variare del potere calorifico [8].

Tabella 2.1: Modifiche richieste per i diversi componenti del turbogas al variare del potere calorifico [8]

Heating Value	High 10,000 to 5,000 kcal/m ³ N	Standard (Natural Gas) 8,500 kcal/m ³ N	Medium 2,000 to 7,000 kcal/m ³ N	Low 600 to 2,000 kcal/m ³ N
Air Compressor	Standard	Standard	Standard	Modification
Combustor	Standard (Minor mod.)	Standard	Standard (Minor mod.)	Modification
Turbine	Standard	Standard	Standard	Standard
Fuel system	Standard (Minor mod.)	Standard	Standard (Minor mod.)	Modification

Una soluzione per evitare di riprogettare profondamente il turbogas è quella di aggiungere del gas naturale ai gas d'acciaieria per incrementare il potere calorifico della miscela. Questa soluzione è stata largamente utilizzata all'inizio; il fatto di non dover riprogettare i componenti era un vantaggio, visti tempi e costi di sviluppo necessari. D'altra parte però il vincolo di dover utilizzare del gas naturale rappresenta un grande svantaggio. Le principali aziende che realizzano turbogas hanno quindi cominciato a sviluppare dei nuovi combustori

da utilizzare nel caso di gas a basso potere calorifico al posto di quelli tradizionali (si vedano le fonti [8], [9], [10] e [11], relative a Mitsubishi, General Electric, Siemens e Alstom). Con un combustore appositamente progettato si può bruciare un gas con un potere calorifico inferiore a 2000 kcal/Nm^3 senza modificare il compressore tradizionale. Ad esempio la GE introducendo dei combustori appositamente progettati è in grado di bruciare miscele con potere calorifico fino a 1500 kcal/Nm^3 , sempre con regolazione del compressore tramite il sistema VIGV. Per utilizzare direttamente un gas con un potere calorifico dell'ordine del gas d'acciaieria, occorre però intervenire con sostanziali modifiche anche sul compressore del turbogas: alcune soluzioni che si possono adottare sono ad esempio la riduzione dell'altezza delle pale (*tip cut*) per ridurre la portata aspirata [8], oppure l'aggiunta di uno o due stadi per consentire l'aumento del rapporto di compressione. Recentemente tutti i principali costruttori si sono spinti all'utilizzo diretto di gas a bassissimo potere calorifico, come il gas d'acciaieria, realizzando delle macchine in grado di funzionare con miscele sotto 1000 kcal/Nm^3 (si vedano sempre [8], [9], [10] e [11]). Si tratta di una tecnologia sviluppata recentemente, ma già utilizzata in alcuni impianti siderurgici, e scelta per nuovi progetti in fase di realizzazione (si vedano le fonti [11], [12] e [12]). In particolare il modello M701S(F) della Mitsubishi è il primo tra quelli costruiti per gas a basso potere calorifico ad avere una temperatura di ingresso in turbina (Turbine Inlet Temperature, TIT) che supera i 1300°C . In Figura 10 è rappresentato il trend della TIT per i turbogas della Mitsubishi progettati per l'utilizzo con gas d'acciaieria.

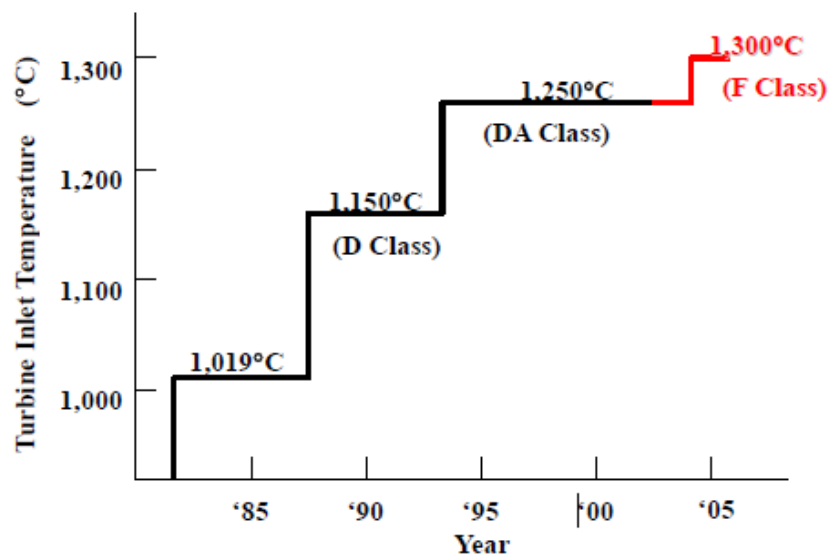


Figura 10: Trend di crescita della TIT nei turbogas progettati per l'utilizzo di gas d'acciaieria [8]

Il modello M701S(F) della Mitsubishi rappresenta un importante traguardo tecnologico, e dimostra che i turbogas progettati per gas a bassissimo potere calorifico stanno seguendo un percorso di sviluppo. Le prestazioni sono attualmente inferiori rispetto a quelle raggiungibili dai turbogas tradizionali alimentati a gas naturale, ma sono stati fatti importanti progressi raggiungendo un livello tecnologico corrispondente ai turbogas di classe F. Il turbogas M701S(F) è stato recentemente impiegato in un ciclo combinato, realizzato in Cina ed entrato in funzione nel 2007, che utilizza solamente gas d'acciaieria [12]. Si tratta di un impianto all'avanguardia non solo per quanto riguarda il turbogas, ma anche per quanto riguarda il ciclo a vapore di recupero che presenta tre livelli di pressione. Il ciclo combinato a gas d'acciaieria ha registrato operativamente un rendimento del 51,2%, che è il più alto mai raggiunto da un impianto di questo tipo. Considerando che i primi impianti a ciclo combinato con gas d'acciaieria, risalenti agli anni 90', hanno rendimenti del 45-46%, si tratta di un notevole passo avanti.

Il rendimento di un ciclo combinato con gas d'acciaieria non è un valore che può essere direttamente confrontato con quello di un ciclo combinato a gas naturale. L'utilizzo del gas d'acciaieria infatti deve prevedere un compressore che porti il gas dalla pressione quasi atmosferica a una pressione sufficiente per l'alimentazione al combustore del turbogas: indicativamente il 50% in più della pressione massima del ciclo a gas. Questo componente non è necessario nel caso di alimentazione a gas naturale perché la rete di distribuzione del gas naturale si trova già a una pressione ben superiore al limite richiesto; il consumo del compressore è quindi una voce penalizzante nel caso del gas d'acciaieria rispetto al gas naturale. Il compressore del gas d'acciaieria è generalmente calettato su un albero collegato all'albero del turbogas tramite un riduttore di giri; si tratta di un compressore multistadio interrefrigerato. In Figura 11 è rappresentato il turbogas con il suo sistema di alimentazione per funzionamento a gas naturale (a), e a gas d'acciaieria (b).

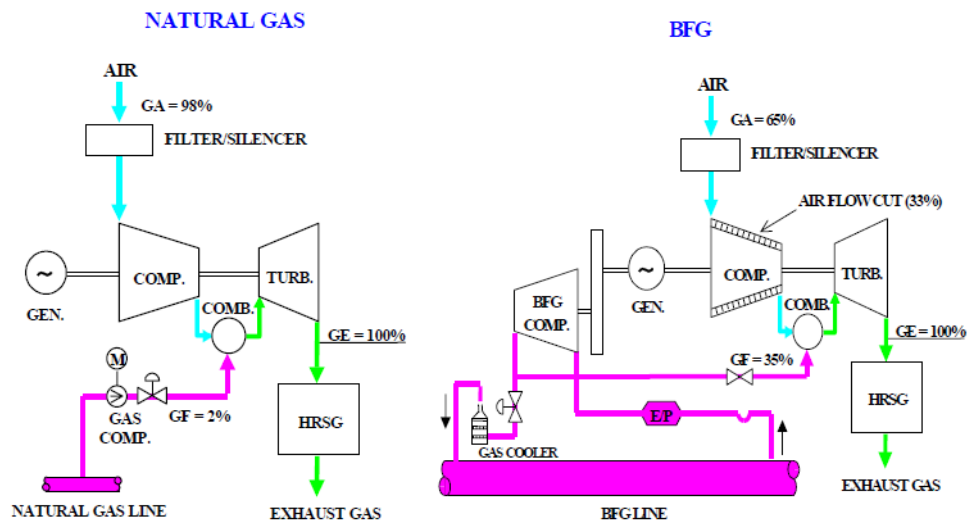


Figura 11: Schema del ciclo combinato con relativo sistema di alimentazione per funzionamento a gas naturale (a), e a gas d'acciaieria (b)

Sempre dalla Figura 11 notiamo come nel caso di alimentazione a gas d'acciaieria, a parità di portata di gas combustibili che espandono in turbina, la portata d'aria aspirata dal compressore è inferiore. La riduzione della portata trattata dal compressore rappresenta un vantaggio che solo parzialmente compensa l'effetto negativo del consumo del compressore del gas d'acciaieria.

2.3 Casi di riferimento

Nel prossimo capitolo passeremo allo studio e al confronto di diverse soluzioni di cattura per il ciclo combinato con gas d'acciaieria. Preliminarmente occorre però definire dei riferimenti: la taglia dell'impianto siderurgico, e le migliori tecnologie disponibili per i diversi componenti del ciclo combinato. L'acciaieria ILVA (gruppo RIVA) a Taranto è stata presa come riferimento per fissare la taglia d'impianto, mentre per quanto riguarda le migliori tecnologie disponibili ci si è basati sulle indicazioni fornite dall'European Benchmark Task Force (EBTF): per questo motivo il ciclo combinato di riferimento prende il nome di ciclo EBTF. Relativamente al caso EBTF si è scelto di effettuare due modellizzazioni: un caso con alimentazione di una miscela di gas d'acciaieria e gas naturale analoga a quella di Taranto, e un caso con alimentazione solamente a gas d'acciaieria. Entrambi i modelli verranno utilizzati in fase di confronto tra le diverse soluzioni di cattura, a seconda del tipo di miscela alimentata nell'impianto preso in considerazione. Tutti i casi presi in esame saranno modellizzati con il *software* GS sviluppato dal Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. Prima di procedere alla modellizzazione è opportuno quindi spiegare brevemente cos'è il *software* GS e come funziona.

2.3.1 Software GS

GS (che sta per *Gas-Steam cycles*) è un software di simulazione per sistemi di conversione dell'energia, sviluppato dal gruppo di ricerca GECOS (Group of Energy CONversion Systems) del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano [14]. Originariamente era stato concepito per calcolare cicli a gas-vapore per la produzione di energia, ma è stato progressivamente esteso e sviluppato per simulare sistemi più complessi che possono comprendere reattori chimici, unità di trattamento dei gas, torri di saturazione, celle a combustibile, cicli a vapore con differenti livelli di evaporazione, e con possibilità di estrazione di acqua o vapore in diversi punti del ciclo. Il codice GS è uno strumento di calcolo molto potente e flessibile che può essere utilizzato per prevedere con una certa accuratezza le prestazioni di un'ampia varietà di sistemi per la produzione di energia elettrica o cogenerazione attraverso un ciclo termodinamico.

Il sistema da simulare viene definito in maniera modulare specificando il tipo, le caratteristiche e le interconnessioni dei singoli suoi componenti. Sono disponibili diversi tipi di componenti: pompa, compressore, combustore, *mixer*, *splitter*, scambiatore di calore, turbina a gas, caldaia a recupero (HRSG), turbina a vapore, saturatore, unità di separazione dell'aria, reattore chimico, compressore interrefrigerato, cella a combustibile. Ogni componente è calcolato per mezzo di un dettagliato modello che richiede pochi parametri in ingresso. Diversi componenti consentono la variazione della composizione chimica del flusso in ingresso fino a che non si raggiunge un completo o parziale equilibrio chimico. Il componente turbina a gas valuta l'espansione raffreddata che ha luogo in un moderno turbogas, basandosi su ipotesi semplificative relativamente alla geometria e alle condizioni cinematiche del flusso, oppure basandosi su un modello monodimensionale. Il flusso di raffreddamento delle pale può essere costituito da aria, da vapore surriscaldato o da un qualsiasi fluido che si comporta come un gas ideale; la sua portata è calcolata in accordo con un modello piuttosto dettagliato che tiene conto della geometria, del meccanismo di trasferimento del calore (convezione, *film*, *impingement*), delle perdite di carico, del livello della tecnologia, ecc. Componenti come la caldaia a recupero (HRSG) o l'impianto di separazione dell'aria sono l'insieme di diversi componenti semplici, che sono raggruppati per simulare i sistemi.

In aggiunta alla flessibilità legata alla varietà di componenti elementari e alla loro interconnessione modulare, da cui la possibilità di modellizzare una grande varietà di impianti, la forza del codice di calcolo sta nella sua capacità di prevedere ragionevolmente le prestazioni dei componenti chiave dell'impianto, e di conseguenza le prestazioni dell'impianto nel suo complesso, partendo da pochi dati in ingresso. Più nello specifico:

- L'efficienza delle turbomacchine è valutata attraverso correlazioni che tengono conto dell'effetto di scala (le prestazioni variano con le dimensioni della macchina) e dei principali parametri operativi (portata volumetrica, salto entalpico, velocità di rotazione, ecc.). Queste correlazioni sono state calibrate sulla base di una grande varietà di macchine attualmente in commercio.
 - In maniera del tutto analoga alla turbomacchine, sono state calibrate delle correlazioni per stimare l'efficienza di pompe e generatori elettrici.
 - Il modello dell'espansione raffreddata della turbina a gas consente di utilizzare altri fluidi di raffreddamento oltre all'aria (in particolare vapore), così come di variare le condizioni operative (pressione, temperatura) o la temperatura massima accettabile dalle pale.
 - La complessa sequenza di banchi di scambio nell'HRSG (economizzatori, evaporatori, surriscaldatori, risurriscaldatori) è automaticamente ottimizzata per massimizzare la produzione di potenza. I tubi possono essere disposti in parallelo per raggiungere il miglior accordo tra il profilo di temperatura dei gas caldi e il profilo dell'acqua e del vapore del ciclo.
 - Indipendentemente dal tipo di componente, le proprietà termodinamiche di tutti i flussi di materia sono calcolati nello stesso modo: polinomi NASA per tutti le sostanze con comportamento ideale (miscele di gas ideali, e miscele ideali di specie condensate), equazioni di stato IAPWS97 per l'acqua e il vapore. In aggiunta nuove specie ideali possono essere aggiunte dall'utente.
- Una volta che il sistema da calcolare è stato definito, e la coerenza delle caratteristiche dei componenti e delle loro interconnessioni è stata verificata, il codice risolve in sequenza i bilanci di massa, di energia e delle specie atomiche di tutti i componenti fino a che raggiunge la convergenza delle condizioni termodinamiche e delle caratteristiche dei componenti, che vengono calcolate ad ogni iterazione. Dopo aver raggiunto la convergenza, il software può effettuare una completa analisi entropica (o analisi di secondo principio) valutando la distruzione di exergia in ogni componente, e i flussi di exergia in ingresso/uscita per l'intero sistema.

Negli ultimi 20 anni il codice è stato utilizzato dal gruppo di ricerca GECOS del Politecnico su un'ampia varietà di sistemi di conversione dell'energia: cicli combinati; cicli combinati integrati con gassificazione di carbone, residui di raffinazione del petrolio, biomassa; impianti di incenerimento, impianti alimentati con combustibili fossili con cattura della CO₂ e anche centrali nucleari. Questo ha permesso di accumulare un'ampia esperienza con il codice, di implementare continue estensioni e miglioramenti, e di verificare l'affidabilità dei suoi risultati per un grande numero di applicazioni.

2.3.2 Ciclo combinato ISE dell'acciaieria ILVA a Taranto

L'acciaieria ILVA a Taranto rappresenta il più grande stabilimento siderurgico d'Italia e d'Europa, e uno dei più grandi a livello mondiale; è un'acciaieria

tradizionale ad altoforno, con un livello di integrazione molto elevato visto che comprende molti processi di lavorazione dell'acciaio. Lo stabilimento dispone di 5 altiforni, per una capacità produttiva totale di 10 milioni di tonnellate di ghisa all'anno, a cui corrisponde una capacità produttiva di acciaio semilavorato superiore a 10 Mt/anno [15]. Se si considera che la produzione italiana di acciaio semilavorato nel 2008 è stata di 30 Mt il dato assume grande rilevanza. Il complesso industriale ha attraversato un grave periodo di crisi nel 2009, durante il quale erano in funzione solamente 2 dei 5 altiforni e la capacità produttiva era inferiore al 50% di quella totale; questa crisi comunque non ha interessato solamente lo stabilimento di Taranto, ma tutta l'industria siderurgica italiana ed europea. Negli ultimi mesi del 2010 si è registrata una ripresa; ora sono in funzione 3 dei 5 altoforni e la capacità produttiva si attesta intorno al 70% del totale. In Italia esiste solo un'altra acciaieria ad altoforno, ed è l'acciaieria Lucchini a Piombino; questa dispone di un unico altoforno della capacità di 2,5 Mt di ghisa all'anno, e ha un livello di integrazione minore. Lo stabilimento ha accusato la recente crisi in maniera più pesante di quello di Taranto, e ha dovuto interrompere la produzione per alcuni mesi. Possiamo quindi concludere che la taglia dell'acciaieria di Taranto non è sovradimensionata; anzi l'acciaieria ad altoforno per competere con quella ad arco elettrico deve spingersi su grandi taglie e livelli di integrazione elevati del processo di produzione dell'acciaio.

Oltre a prendere come riferimento la produttività dell'impianto di Taranto, si è scelto di riprodurre il funzionamento del ciclo combinato annesso. Anche se le tecnologie utilizzate dal ciclo combinato di Taranto non sono le migliori disponibili e non saranno prese come riferimento, è utile considerare questo caso per un confronto con il caso EBTF che sarà analizzato in seguito.

2.3.2.1 Analisi dei dati disponibili e supposizioni sui dati mancanti

Il ciclo combinato di Taranto è di proprietà di ISE, società controllata EDISON, che ha diffuso alcuni dati tecnici e operativi relativi al primo periodo di funzionamento dell'impianto, entrato in funzione nel 1996. Nella Tabella 2.2 sono riportati tutti i dati disponibili sul ciclo combinato ISE di Taranto (tratti da [16], [16] e [18]).

Tabella 2.2: Dati relativi al ciclo combinato ISE di Taranto ([16],[17] e[18])

Impianto Taranto
<ul style="list-style-type: none">• 3 cicli combinati identici• alimentazione del turbogas con miscela di gas d'acciaieria e gas naturale• post-combustione• assetto cogenerativo (produzione di energia elettrica e vapore)

<ul style="list-style-type: none"> • potenza elettrica totale di 505 MW (operativamente si è registrata di 532 MW) • portata massima di vapore per cogenerazione pari a 140 t/h 	
Ciclo combinato	
Portata di vapore (per ogni unità)	46,7 t/h
Rendimento in assetto solo elettrico	45 %
Rendimento in assetto cogenerativo	42 %
Compressore del gas d'acciaieria	
<ul style="list-style-type: none"> • calettato sullo stesso albero del turbogas • pluristadio (3 stadi) • tipo centrifugo • 2 interrefrigerazioni con acqua di mare in circuito chiuso • comprime da pressione quasi atmosferica fino a 20-22 bar • consumo di 25-29 MW 	
Turbogas	
Costruttore/Modello	GE/9171E
Potere calorifico combustibile (miscela gas acciaieria-GN)	1475-1975 kcal/Nm ³ 6174-8282 kJ/Nm ³ <ul style="list-style-type: none"> • condizioni di normale operatività: 1800 kcal/Nm³ • condizioni di elevata disponibilità di gas d'acciaieria: 1475 kcal/Nm³ • condizioni di bassa disponibilità di gas d'acciaieria: 1975 kcal/Nm³
Limite autorizzativo emissioni NOx	<ul style="list-style-type: none"> • 80 mg/Nm³ (15% O₂, dry) • garantito se il potere calorifico della miscela non supera 2000 kcal/Nm³
HRSC (ciclo a vapore di recupero)	
Post-combustione	fino a 50 MW (operativamente inferiore a 35 MW)
Estrazione di vapore	<ul style="list-style-type: none"> • 140 t/h a 20 bar e 350°C • estrazione allo scarico della turbina di alta pressione prima del risurriscaldamento

Livelli di pressione	<ul style="list-style-type: none"> • 1° livello: produce vapore surriscaldato a 540°C, alla pressione di 95-100 bar • 2° livello: risurriscalda vapore fino a 540°C, alla pressione di 25 bar
Potenza nominale TV	86 MW
Temperatura dei gas al camino	120-140°C
Dati operativi, 1999	
Produzione elettrica	4191 GWh
Produzione vapore	81 kt
Consumo di gas naturale	4462 GWh
Consumo di gas d'acciaieria	5206 GWh
Rendimento	43,9 %
Fattore di utilizzo	7620 h

Inoltre si hanno a disposizione composizione, potere calorifico e peso molecolare dei gas provenienti dal processo siderurgico, che sono il gas d'altoforno (BFG), il gas di cokeria (COG) e il gas del convertitore ad ossigeno (LDG). Bisogna specificare che i valori riportati in Tabella 2.3 sono stati mediati perché le caratteristiche dei gas possono cambiare in maniera sensibile.

Tabella 2.3: Composizione e potere calorifico dei gas d'acciaieria [16]

	BFG	COG	LDG
Composizione vol. %			
H ₂	2,420	60,29	0,960
CO	22,72	5,040	69,15
CH ₄	0,000	25,31	0,000
CO ₂	21,18	1,290	14,57
N ₂	53,50	4,460	14,89
O ₂	0,000	0,290	0,340
CnHm	0,180	3,320	0,090
Peso molecolare	30,78	9,724	30,18
Potere calorifico inferiore			
MJ/kg	2,378	43,473	6,313
MJ/Nm ³	3,265	18,860	8,500
kcal/Nm ³	780	4505	2031

Non è nota invece la composizione della miscela dei gas di processo inviata al ciclo combinato, ma può essere ricavata dai dati a disposizione facendo delle ragionevoli supposizioni. I dati operativi del ciclo combinato (vedi Tabella 2.2) riportano il consumo di gas naturale e quello di gas d'acciaieria espresso in termini di potenza, e la somma dei due dà il consumo globale. Supponendo dei valori ragionevoli per il potere calorifico del gas naturale e della miscela alimentata al combustore, il potere calorifico del gas proveniente dall'acciaieria resta univocamente determinato. Per quanto riguarda il gas naturale si è utilizzata la composizione di riferimento stabilita dall'EBTF (European Benchmarking Task Force) [19]. Composizione e potere calorifico del gas naturale sono riportati in Tabella 2.4.

Tabella 2.4: Composizione e potere calorifico del gas naturale preso a riferimento [19]

Gas naturale	
Composizione vol. %	
CH ₄	89,0
C ₂ H ₆	7,00
C ₃ H ₈	1,10
CO ₂	2,00
N ₂	0,89
Peso molecolare	18,00
Potere calorifico inferiore	
MJ/kg	46,322
MJ/Nm ³	37,200
kcal/Nm ³	8887

Al potere calorifico della miscela di gas naturale e gas d'acciaieria è stato fissato il valore in condizioni di funzionamento normali, ovvero 7536 kJ/Nm³ (1800 kcal/Nm³); si è supposto in pratica che mediamente, sull'arco dell'intero anno, le condizioni di funzionamento siano normali. Fatte queste assunzioni, il potere calorifico del gas d'acciaieria è univocamente determinato e pari a 4555 kJ/Nm³. Siccome il gas d'acciaieria è composto da tre diversi gas di processo, il BFG, il COG e il LDG, non è possibile determinare univocamente la sua composizione partendo dal potere calorifico. Bisogna supporre in prima approssimazione che il flusso di gas proveniente dal convertitore ad ossigeno (LDG) è trascurabile rispetto agli altri due flussi. Trascurando la presenza di LDG, la miscela risulta composta da due soli gas, il BFG e il COG: noti i poteri calorifici dei due, e noto il potere calorifico della miscela finale è possibile risalire al peso relativo dei due gas nella miscela, e quindi alla composizione stessa della miscela dei gas

d'acciaieria. Nella Tabella 2.5 sono ricapitolati i dati salienti disponibili o ricavati attraverso supposizioni: i dati ricavati sono contrassegnati dall'asterisco.

Tabella 2.5: Consumi di gas d'acciaieria e gas naturale nel ciclo combinato ISE di Taranto

	Consumo annuale GWh/y	Potere calorifico kJ/Nm ³
Gas di cokeria (COG)	1783*	18860
Gas d'altoforno (BFG)	3423*	3265
Gas d'acciaieria 66% BFG, 34% COG**	5206	4555*
GN turbogas	4272*	37200*
Miscela gas turbogas 55% gas d'acciaieria, 45% GN**	9478*	7535*
GN post-combustione	191*	37200*

* i dati sono stati ricavati; ** la composizione non è una composizione volumetrica, ma si riferisce al contenuto energetico in termini di GWh sui GWh totali

Ultima caratteristica interessante da riportare è la composizione del flusso di gas d'acciaieria, che può essere ricavata in base alla composizioni note di BFG e COG, e al peso relativo delle due all'interno della miscela. In questo caso bisogna far riferimento al peso volumetrico di BFG e COG, che può essere facilmente ricavato dal peso energetico noto il potere calorifico: in termini volumetrici il BFG costituisce il 92% della miscela, il COG l'8%. Nella Tabella 2.6 sono riportate le caratteristiche della miscela di gas di recupero provenienti dall'acciaieria.

Tabella 2.6: Composizione e potere calorifico della miscela di gas d'acciaieria alimentata al ciclo combinato ISE di Taranto (i valori sono stati ricavati)

Gas d'acciaieria	
Composizione vol. %	
H ₂	7,22
CO	21,3
CO ₂	19,6
CH ₄	2,10
CnHm	0,28
N ₂	49,5
O ₂	0,02

Peso molecolare	29,00
Potere calorifico inferiore	
MJ/kg	3,521
MJ/Nm ³	4,555
kcal/Nm ³	1088

2.3.2.2 Calibrazione del modello della turbina a gas GE-9171E per il software GS

Il primo passo per la simulazione dell'impianto di Taranto è quello di modellizzare il turbogas attraverso una serie di parametri che il software GS utilizza nel codice di calcolo del componente turbina a gas. Alcuni parametri non vengono forniti dal costruttore, ma vanno ricavati sfruttando i dati a disposizione; i parametri da determinare sono:

- Efficienza del compressore, $\eta_{c\infty}$: è il rendimento di riferimento del compressore, e si riferisce a uno stadio che opera a numero di giri specifico ωs ottimale, e a una dimensione tale da non risentire degli effetti dimensionali ($SP \geq 1$).
- Efficienza della turbina, $\eta_{t\infty}$: è il rendimento di riferimento della turbina, definito analogamente al compressore.
- Coefficiente K della correlazione di Louis, che viene utilizzata dal codice di calcolo del programma, e lega il numero di Stanton (St) al numero di Reynolds (Re) e al numero di Prandtl (Pr): $St = K Re^{-0.37} Pr^{-2/3}$. Si tratta di un parametro dal valore non esattamente certo, e per questo viene utilizzato in fase di calibrazione.
- Parametro r_{fc} , che misura l'efficacia del film cooling delle pale raffreddate.
- Temperatura di ingresso in turbina, TIT.
- Temperatura massima sostenibile dalle pale, T,max.

I dati disponibili relativamente al turbogas GE-9171E sono invece quelli pubblicati dal costruttore sul catalogo. La Tabella 2.7 riporta i dati forniti da catalogo che si riferiscono al funzionamento del turbogas in condizioni ISO [20].

Tabella 2.7: Parametri di funzionamento del turbogas GE-9171E in condizioni ISO [20]

Turbogas modello GE-9171E	
β	12,3
TOT	538 °C
η	33,8 %
P	123,4 MW
G,aria	404 kg/s

Il rapporto di compressione β è stato imposto come parametro noto, e la portata d'aria G è stata fissata come *input*. Gli altri tre dati, TOT, rendimento e potenza, sono stati utilizzati per effettuare la calibrazione del modello e determinare i parametri incogniti. Facendo variare uno per volta i parametri incogniti in un intervallo ragionevole di valori, si va a valutare l'accordo tra le grandezze note e quelle calcolate; alla fine si sceglie il set di valori dei parametri incogniti che dà il migliore accordo. Per valutare l'accordo si ricorre alla somma dei quadrati delle differenze tra valore calcolato e valore noto da catalogo per TOT, rendimento e potenza. Siccome le tre grandezze non sono omogenee occorre fare riferimento alle differenze relative, e occorre introdurre un opportuno coefficiente per pesare il termine relativo alla TOT, che è una temperatura e quindi una grandezza intensiva, mentre le altre sono estensive. Per effettuare la calibrazione del modello è stata quindi definita una grandezza Ω (per ulteriori chiarimenti si veda [21]):

$$\Omega = \sum_{\text{model}}^{1 \text{ to } 4} \left[\left(\frac{W_{\text{calc}} - W_{\text{rep}}}{W_{\text{rep}}} \cdot 100 \right)^2 + \left(\frac{\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{rep}}}{\eta_{\text{rep}}} \cdot 100 \right)^2 + 0.0306 \cdot (TOT_{\text{calc}} - TOT_{\text{rep}})^2 \right]$$

L'obiettivo della calibrazione è quello di trovare i valori dei parametri incogniti che minimizzano Ω . Per non allungare eccessivamente i tempi della fase di calibrazione del modello del turbogas si è scelto di non considerare il parametro r_{fc} tra i parametri incogniti da determinare. Infatti da uno studio effettuato è emerso che il parametro r_{fc} è quello con minore influenza su Ω ; la Figura 12 riporta un grafico a conferma di quanto detto [21].

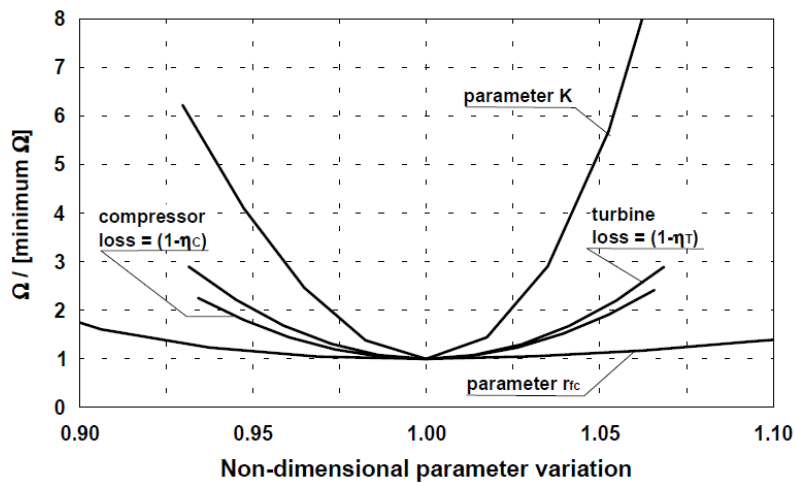


Figura 12: Influenza dei parametri di calibrazione sulla grandezza Ω [21]

Al parametro r_{fc} è stato quindi assegnato il valore ragionevole di 0,32 [21]. Restano quindi cinque parametri incogniti da determinare; gli intervalli di valori entro cui sono state fatte variare le grandezze sono riportati in Tabella 2.8.

Tabella 2.8: Definizione degli intervalli di variazione dei parametri di calibrazione

	min	max	passo
$\eta_{c\infty}$	0,91	0,93	0,005
$\eta_{t\infty}$	0,91	0,93	0,005
K	0,25	0,30	0,005
TIT [°C]	1110	1130	2
T,max [°C]	765	865	10

Bisogna spendere alcune parole riguardo alla scelta della TIT e della temperatura massima ammissibile dalle pale come grandezze incognite. La TIT generalmente viene fissata nel modello come parametro noto, sulla base delle indicazioni fornite dal costruttore; la fonte [22] riporta una TIT di 1124°C per il modello GE-9171E, valore che terremo come indicativo. Si è preferito comunque tenere la TIT come parametro incognito da determinare in fase di calibrazione, facendo variare il suo valore in un intorno di 1120°C. Per quanto riguarda invece la massima temperatura ammissibile dalle pale, in studi precedentemente effettuati questa grandezza non era stata considerata in fase di calibrazione ma assunta nota. Non avendo però alcuna indicazione a riguardo e trattandosi di una macchina piuttosto vecchia (se l'impianto è entrato in funzione nel 1996 risale agli inizi degli anni '90) si è preferito considerarla una variabile incognita. Si è scelto di considerare passi di 10°C per sondare

l'intervallo di valori scelto, in modo da non rendere i conti troppo onerosi. Abbiamo comunque rilevato nella nostra analisi che la temperatura non ha grande influenza se viene centrata ragionevolmente, infatti i valori di Ω nell'intorno di 800°C, ovvero $\Omega(795^\circ\text{C})$, $\Omega(805^\circ\text{C})$ e $\Omega(815^\circ\text{C})$, sono molto simili. Allontanandosi da questi valori però l'errore cresce piuttosto sensibilmente, quindi è stata una scelta opportuna valutare anche la massima temperatura ammissibile dai materiali. La calibrazione del modello GS per il turbogas GE-9171E ha portato ai risultati riportati in Tabella 2.9.

Tabella 2.9: Risultati della calibrazione del modello GS del turbogas GE-9171E

Risultati calibrazione: $\Omega_{\min}=0,492$		
	Dati	Calibrazione
Wel [MW]	123,4	123,0
η	33,8	33,9
TOT [°C]	811	813
Parametri di calibrazione		
$\eta_{c\infty}$	0,915	
$\eta_{t\infty}$	0,915	
K	0,285	
TIT [°C]	1120	
T,max [°C]	805	

I valori trovati sono tutti valori ragionevoli, e stanno all'interno degli intervalli rispettivamente scelti. La TIT inoltre assume un valore molto simile a quello riportato da [22]. La calibrazione è riuscita con buoni risultati. Bisogna infine tenere presente che il turbogas è stato modellizzato per il funzionamento a gas naturale in condizioni ISO (15°C, pressione atmosferica); sarà quindi opportuno valutare eventuali modifiche dei parametri nel caso di funzionamento con miscela di gas naturale e gas d'acciaieria. Si rimandano queste considerazioni al prossimo paragrafo.

2.3.2.3 Modellizzazione del ciclo combinato di Taranto

Dopo aver modellizzato il turbogas, passiamo ora alla modellizzazione del ciclo combinato nel suo complesso. Sono da definire i parametri relativi al compressore del gas d'acciaieria, al ciclo a vapore di recupero (HRSC) e agli ausiliari.

Il compressore del gas d'acciaieria è stato modellizzato con tre stadi centrifughi intervallati da due interrefrigerazioni, così come indicato nei dati

precedentemente riportati. Sempre seguendo le informazioni disponibili, il compressore è stato collegato all'albero del turbogas; il riduttore di giri, che realizza il collegamento tra i due alberi che ruotano a velocità diverse, è stato modellizzato con un rendimento di trasmissione di 0,98. Il parametro che modella la compressione del gas è il rendimento politropico; il suo valore è stato posto pari a 0,75 tenendo conto del fatto che la compressione è realizzata su tre stadi centrifughi. I compressori centrifughi infatti hanno rendimenti che normalmente non vanno oltre 0,85, e inoltre, trattandosi di più stadi calettati sullo stesso albero, soltanto uno potrà avere l' ω_s ottimale, mentre gli altri avranno un rendimento decisamente più scadente. In Figura 13 è riportato il diagramma di Balje che rappresenta al variare del numero di giri specifico ω_s il tipo di compressore da utilizzare, e il rendimento che si può ottenere con diametro specifico D_s ottimizzato e non.

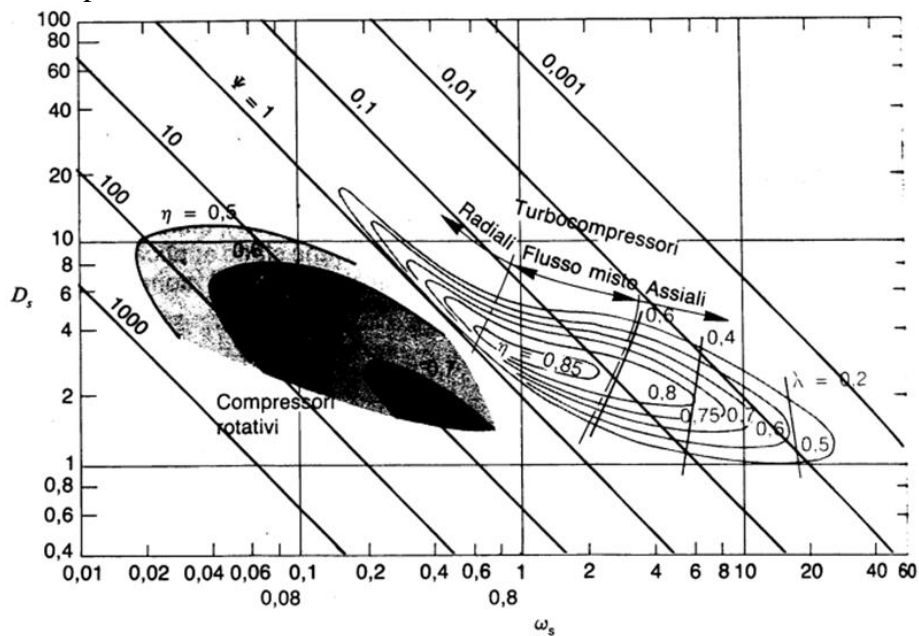


Figura 13: Diagramma di Balje

Dal diagramma notiamo che nel campo dei compressori centrifughi le curve isorendimento sono molto ravvicinate: questo significa che al variare del numero di giri specifici il rendimento cambia rapidamente.

Il numero di giri specifici è così definito:

$$\omega_s = \omega \frac{\sqrt{V}}{\Delta h^{\frac{3}{4}}}$$

Considerando un salto entalpico (Δh) all'incirca costante per i tre stadi, la variazione di portata volumetrica (V) tra il primo e l'ultimo stadio porta il numero di giri specifici più che a dimezzarsi. Una variazione così grande non consente di avere una buona ottimizzazione di tutti gli stadi. Ipotizzare un

rendimento medio pari a 0,75 sembra quindi ragionevole, e i risultati lo confermeranno.

Il ciclo a vapore di recupero è stato modellizzato seguendo le indicazioni precedentemente riportate sui livelli di pressione e sulle relative condizioni del vapore prodotto. La pressione di condensazione in assenza di un dato esatto è stata ipotizzata pari a 0,045 bar. L'unico aspetto critico è quello di definire le prestazioni della turbina a vapore, in particolare il rendimento di espansione. Si è scelto di utilizzare un rendimento di espansione pari a 0,80 (stesso valore per espansione di alta e di bassa pressione): è un valore conservativo rispetto al limite tecnologico raggiungibile. La scelta è giustificata se si tiene conto che l'impianto è ben lontano dall'avanguardia tecnologica, come dimostrano il ciclo a vapore a due soli livelli di pressione, e il turbogas con una TIT di appena 1120°C. Queste considerazioni si rispecchiano anche nel rendimento complessivo del ciclo combinato che è modesto rispetto a quello degli impianti moderni all'avanguardia. Il rendimento in funzionamento solo elettrico è del 45%. Per rendere questo valore confrontabile con quello di un ciclo combinato a gas naturale bisogna epurare da una parte l'effetto penalizzante della presenza del compressore interrefrigerato, dall'altra l'effetto favorevole della riduzione del consumo del compressore del turbogas (perché aspira meno aria a parità di flusso in turbina). Anche epurato da questi effetti il rendimento non supera il 50%, mentre i cicli combinati a gas naturale moderni vanno oltre il 55%. Vedremo in seguito che emergerà un netto divario tra le prestazioni del ciclo combinato di Taranto e quelle del modello EBTF preso come riferimento tecnologico.

Per quanto riguarda gli ausiliari l'impianto è sostanzialmente analogo a un ciclo combinato tradizionale. L'unica voce aggiuntiva è il consumo della pompa per la circolazione dell'acqua di mare nel circuito di interrefrigerazione del compressore del gas di acciaieria; per la pompa si è supposto un rendimento idraulico pari a 0,85.

Dopo aver completato il modello del ciclo combinato resta da valutare come viene effettuata la regolazione del turbogas alimentato con una miscela a basso potere calorifico, e se occorrono delle modifiche al modello del turbogas precedentemente definito. Sicuramente la regolazione interviene chiudendo parzialmente le IGV (Inlet Guide Vanes); questo intervento si rende necessario perché l'accoppiamento compressore-turbina viene alterato rispetto al caso di utilizzo a gas naturale. La portata di gas alimentata al combustore aumenta sensibilmente, e aumenta la portata in ingresso alla turbina; si ha quindi un aumento del rapporto di compressione β che può portare allo stallo del compressore. Per tornare al rapporto di compressione β del caso di alimentazione a gas naturale senza modificare il turbogas si può agire in due modi: riducendo la TIT, ma questa soluzione non è mai adottata perché l'abbassamento della TIT comporta un notevole scadimento del rendimento, oppure chiudendo le IGV per ridurre la portata d'aria aspirata dal compressore.

In Figura 14 è rappresentato il meccanismo di regolazione con chiusura delle IGV sulla mappa del compressore.

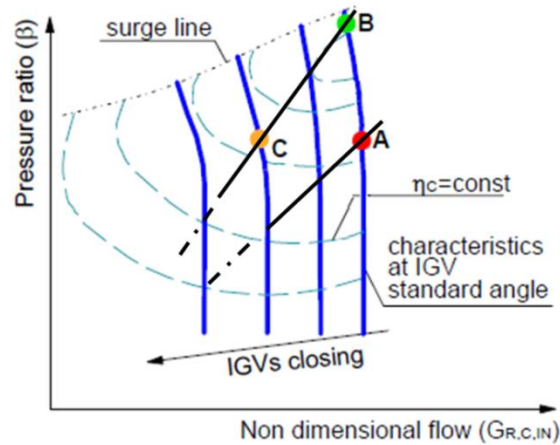


Figura 14: Regolazione delle IGV per mantenere lo stesso β

Le rette colorate di blu rappresentano le curve di funzionamento del compressore, mentre le rette colorate di nero rappresentano la caratteristica della turbina riportata sulla mappa del compressore. Il punto di incontro tra le caratteristiche di turbina e compressore costituisce il punto di funzionamento. Il punto A rappresenta il punto di funzionamento in caso di alimentazione a gas naturale. Passando all'alimentazione con gas d'acciaieria aumenta la portata di gas in turbina e cambia la caratteristica della stessa (la retta assume una pendenza maggiore): il punto di funzionamento si porta in B, ovvero in condizioni di stallo o quasi. Per riportare il compressore allo stesso rapporto di compressore (punto C) è sufficiente chiudere parzialmente le IGV, cambiando la curva caratteristica del compressore.

Inizialmente quindi abbiamo supposto che la regolazione intervenisse chiudendo le IGV per avere lo stesso rapporto di compressione del caso a gas naturale in condizioni ISO. In questo caso la portata d'aria aspirata non è più nota, quindi come *input* per il calcolo del software GS è stata imposta la portata di gas allo scarico del turbogas che sarà sempre la stessa del caso a gas naturale. Passando alla simulazione del ciclo combinato con GS si sono ottenuti dei risultati non perfettamente in accordo con i dati a disposizione: in particolare è risultata una potenza elettrica prodotta più bassa rispetto al valore effettivo, e una temperatura dei gas al camino troppo bassa. Entrambi i risultati portano a pensare che il turbogas viene regolato in maniera da avere un carico più elevato rispetto al funzionamento a gas naturale. Avere un carico più elevato significa infatti avere un rapporto di compressione maggiore che riduce la temperatura di scarico dei gas (TOT) e quindi aumenta la temperatura dei gas al camino, e significa avere una portata d'aria aspirata maggiore che aumenta la potenza prodotta dal turbogas. Ipotizziamo di attuare una regolazione parziale delle IGV

accettando un rapporto di compressione più elevato. Occorre trovare una legge che lega il rapporto di compressione alla portata volumetrica. La Tabella 2.10 riporta il valore del rapporto di compressione β al variare della temperatura: sono dati sperimentali relativi a un turbogas GE-9171E [23].

Tabella 2.10: Rapporto di compressione in funzione della temperatura dell'aria per il turbogas GE-9171E [23]

T [°C]	β
-10	13,7
0	13,2
10	12,7
17	12,4
20	12,2
40	11,1

Questa tabella permette di legare la variazione del rapporto di compressione alla variazione di portata aspirata: la variazione di temperatura dell'aria infatti corrisponde a una certa variazione di densità, stimabile con la legge dei gas perfetti, che si traduce in una variazione di portata aspirata. Per la portata allo scarico in prima approssimazione si può considerare una variazione analoga alla portata aspirata. Ipotizzando un valore di 13,7 come rapporto di compressione nel nostro modello siamo quindi in grado di fissare la portata allo scarico, che corrisponde a quella nominale moltiplicata per un fattore 1,10. Ripetendo i conti con questi nuovi valori si ottengono ottimi risultati, che verranno illustrati nel prossimo paragrafo.

In base a queste considerazioni si può affermare che il turbogas viene regolato con la chiusura parziale delle IGV in modo da ridurre il carico sul compressore e evitare lo stallo; si mantiene però un rapporto di compressione più alto rispetto al caso a gas naturale a parità di condizioni ambientali (condizioni ISO). In Figura 15 è rappresentato il meccanismo di regolazione con chiusura delle IGV sulla mappa del compressore, in modo da mantenere un rapporto di compressione più elevato nel punto di funzionamento C (alimentazione con gas d'acciaieria) rispetto al punto A (alimentazione a gas naturale).

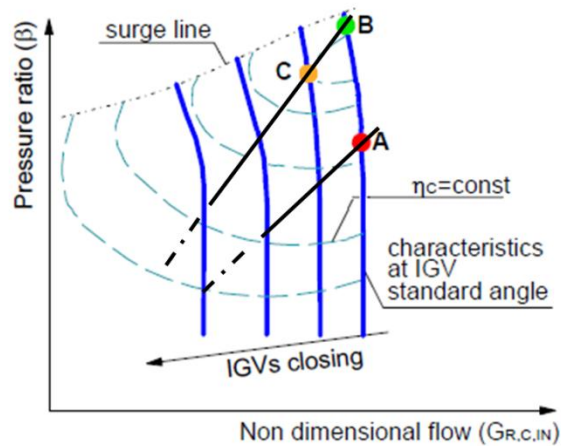


Figura 15: Regolazione delle IGV con aumento di β

Riassumiamo in Tabella 2.11 tutti i dati assunti come *input* per il calcolo del ciclo combinato di Taranto con il codice GS.

Tabella 2.11: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato ISE di Taranto

Impianto Taranto	
<ul style="list-style-type: none"> • 3 cicli combinati identici • alimentazione del turbogas con miscela di gas d'acciaieria e gas naturale • post-combustione • assetto cogenerativo (produzione di energia elettrica e vapore) • portata di vapore totale di 140 t/h 	
Ciclo combinato (singola unità)	
Compressore del gas d'acciaieria	
<ul style="list-style-type: none"> • calettato sullo stesso albero del turbogas • pluristadio (3 stadi) • tipo centrifugo (rendimento politropico 0,75) • interrefrigerato con acqua in circuito chiuso • comprime da pressione atmosferica fino a 20 bar 	
Turbogas	
β	18,1
$\eta_{c,\infty}$	0,915
$\eta_{t,\infty}$	0,915
K	0,285
r,fc	0,32

TIT	1120°C
T,max	805°C
Potere calorifico combustibile (miscela gas d'acciaieria-GN)	1800 kcal/Nm ³
HRSC (ciclo a vapore di recupero)	
Post-combustione	30 MW
Livelli di pressione	<ul style="list-style-type: none"> • 1°livello: produce vapore surriscaldato a 540°C, alla pressione di 95-100 bar; $\Delta T_{pp}=15^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{sc}=5^{\circ}\text{C}$ • 2°livello: risurriscalda vapore fino a 540°C, alla pressione di 25 bar; $\Delta T_{pp}=15^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{sc}=5^{\circ}\text{C}$
Estrazione di vapore	<ul style="list-style-type: none"> • 46,7 t/h (per ciascuna unità) • estrazione allo scarico della turbina di alta pressione prima del risurriscaldamento
Pressione di condensazione	0,045 bar
Rendimento TV	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimento di espansione della turbina costante e pari a 0,80

Per concludere si riporta in Figura 16 lo schema semplificato del modello del ciclo combinato di Taranto, e di seguito, nella Tabella 2.12, si riportano le condizioni termodinamiche dei flussi di maggiore interesse, calcolate da GS.

		8	9	10	11	12	13	14
		f	g	g	f	g	s	s
G	kg/s	63,54	389,42	444,40	0,65	445,04	54,46	54,19
T	°C	171,0	1158,4	539,2	160,0	595,6	535,0	369,0
p	bar	20,00	13,33	1,01	70,00	1,00	93,00	25,00
h	kJ/kg	-3409	-326	-893	-4228	-898	3470	3171
x o MM		27,97	29,32	29,26	17,99	29,23	1,00	1,00
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,78	0,80	0,00	0,80	0,00	0,00
	CH ₄	10,33	0,00	0,00	89,01	0,00	0,00	0,00
	CO	19,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	17,91	8,51	7,45	2,00	7,69	0,00	0,00
	CnHm	1,02	0,00	0,00	8,10	0,00	0,00	0,00
	H ₂	6,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	0,00	6,03	5,41	0,00	5,87	100,00	100,00
	N ₂	44,92	73,39	73,88	0,89	73,70	0,00	0,00
	O ₂	0,02	11,28	12,46	0,00	11,94	0,00	0,00

		15	16	17	18
		s	s/w	w	g
G	kg/s	50,33	50,33	2,44	445,04
T	°C	536,0	31,0	311,0	126,4
p	bar	20,50	0,045	100,00	1,01
h	kJ/kg	3546	2454	-14562	-1416
x o MM		1,00	93,44	0,00	29,23
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,00	0,00	0,80
	CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	0,00	0,00	0,00	7,69
	CnHm	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	100,00	93,44	0,00	5,87
	N ₂	0,00	0,00	0,00	73,70
	O ₂	0,00	0,00	0,00	11,94

2.3.2.4 Confronto del modello con l'impianto reale

In questo paragrafo si effettua un breve confronto tra i risultati ottenuti e i dati reali a disposizione. La Tabella 2.13 riprende la Tabella 2.2, riportata in precedenza per riassumere i dati disponibili relativamente al ciclo combinato di Taranto, e affianca ai valori reali quelli calcolati dal software GS per i parametri

più significativi. I valori contrassegnati dall'asterisco nella colonna GS sono stati impostati come *input* per il calcolo; gli altri sono valori ottenuti come *output* dal calcolo del software.

Tabella 2.13: Confronto tra dati reali e risultati del modello per il ciclo combinato ISE di Taranto

	Dati	Modello GS
Impianto		
Potenza elettrica totale	532 MW	531 MW
Portata di vapore massima	140 t/h	140 t/h*
Ciclo combinato (singola unità)		
Potenza elettrica	177,3 MW	176,9 MW
Portata di vapore	46,7 t/h	46,7 t/h*
Rendimento (solo elettrico)	45 %	46,1 %
Rendimento (massima cogenerazione)	42 %	42,9 %
Compressore del gas d'acciaieria		
Pressione scarico	20-22 bar	20 bar*
Consumo	25-29 MW	27,2 MW
Turbogas		
Potere calorifico combustibile (miscela gas d'acciaieria-GN)	1475-1975 kcal/Nm ³ (normalmente 1800 kcal/Nm ³)	1800 kcal/Nm ³ *
HRSC (ciclo a vapore)		
Post-combustione	fino a 50 MW (operativamente < 35 MW)	30 MW*
Livelli di pressione	1°livello: vapore a 540°C e 95-100 bar* 2°livello: vapore a 540°C e 25 bar*	
Temperatura gas al camino	120-140°C	123°C (35 MW PC) 136°C (senza PC)

* i dati sono stati assegnati come input per effettuare il calcolo del modello con GS

Dalla Tabella 2.13 emerge un chiaro accordo tra i dati forniti e i valori ottenuti da modello. L'unico parametro che si discosta dai dati è il rendimento dell'impianto; il rendimento risulta sovrastimato di circa l'1 %, sia in assetto solo elettrico che in assetto cogenerativo. Si tratta comunque di uno scarto

piuttosto contenuto. Inoltre tenendo conto che i valori forniti non sono valori operativi ma di progetto, potrebbe essere che il rendimento sia risultato superiore in fase operativa rispetto al valore di progetto, come rilevato per quanto riguarda la potenza elettrica prodotta. Nel prossimo paragrafo effettueremo un breve confronto dei risultati del ciclo combinato di Taranto con quelli del caso EBTF.

2.3.3 Ciclo combinato EBTF

In questo paragrafo ci occupiamo di modellizzare un ciclo combinato per utilizzo di gas d'acciaieria che rappresenti un riferimento dal punto di vista tecnologico. Il ciclo combinato di Taranto certamente non può rappresentare questo riferimento viste le sue prestazioni modeste. Nella costruzione del modello bisogna optare per le migliori soluzioni tecnologiche disponibili. Si è scelto di seguire le indicazioni fornite dall'European Benchmark Task Force [19], e per questo motivo il modello prende il nome di ciclo combinato EBTF. Abbiamo distinto due casi: un caso con alimentazione di una miscela di gas d'acciaieria e gas naturale analoga a quella di Taranto, e un caso con alimentazione solamente a gas d'acciaieria.

2.3.3.1 - Ciclo combinato EBTF alimentato con miscela di gas d'acciaieria e gas naturale

Si dispone già del modello di un ciclo combinato EBTF realizzato in GS, ma con alimentazione a gas naturale: prenderemo questo come punto di partenza e apporteremo le modifiche necessarie per l'impiego di gas d'acciaieria. Queste modifiche riguardano in primo luogo l'aggiunta dell'alimentazione di gas d'acciaieria, oltre alla tradizionale a gas naturale, che comprende sostanzialmente un compressore interrefrigerato calettato sullo stesso albero del turbogas. Per la modellizzazione del turbogas sono state fatte le stesse assunzioni dell'EBTF, che prendono a riferimento le prestazioni dei turbogas di classe F [19]. Visto che turbogas alimentati solamente a gas d'acciaieria possono raggiungere le prestazioni corrispondenti alla classe F (si veda paragrafo 2.2, Figura 10), a maggior ragione tali prestazioni sono ottenibili con l'aggiunta di gas naturale. L'ultima modifica è quella relativa al prelievo di vapore dalla turbina dell'HRSC per i processi dell'acciaieria.

La taglia di potenza dell'impianto è stata scelta in base all'acciaieria di Taranto. In particolare si è imposta la stessa portata di gas di recupero, proveniente dall'acciaieria e diretta all'impianto di potenza, del caso di Taranto; è stata imposta anche la stessa portata di vapore, estratta dal ciclo combinato e diretta ai processi dell'acciaieria. Si è mantenuta l'alimentazione di gas naturale, che viene miscelato al gas d'acciaieria nella stessa misura del caso di Taranto. Si è scelto di suddividere il flusso della miscela di gas su due cicli combinati identici

per ottenere una taglia di potenza simile al ciclo combinato EBTF tradizionale. In Tabella 2.14 sono riportate tutte le principali scelte tecnologiche relative ai diversi componenti del ciclo combinato EBTF con alimentazione mista a gas d'acciaieria e gas naturale.

Tabella 2.14: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato EBTF con alimentazione mista a gas d'acciaieria e gas naturale.

Impianto EBTF	
<ul style="list-style-type: none"> • 2 cicli combinati identici • alimentazione del turbogas con miscela di gas d'acciaieria e gas naturale (stessa portata e composizione del caso di Taranto) • senza post-combustione • assetto cogenerativo (produzione di energia elettrica e vapore)* • portata di vapore totale di 140 t/h (stessa portata del caso di Taranto)* 	
Ciclo combinato (singola unità)	
Compressore del gas d'acciaieria	
<ul style="list-style-type: none"> • calettato sullo stesso albero del turbogas • pluristadio (n° di stadi calcolato dal modello) • tipo assiale (rendimento politropico 0,90) • 3 interrefrigerazioni con acqua in circuito chiuso • comprime da pressione atmosferica fino a 28 bar 	
Turbogas	
β	18,1
$\eta_{,c\infty}$	0,925
$\eta_{,t\infty}$	0,9215
K	0,27
r,fc	0,32
TIT	1360°C
T,max	865°C
Potere calorifico combustibile (miscela gas d'acciaieria-GN)	1800 kcal/Nm ³ (stesso del caso di Taranto)
HRSC (ciclo a vapore di recupero)	
Post-combustione	Non presente
Livelli di pressione	<ul style="list-style-type: none"> • 1° livello: produce vapore surriscaldato a 565°C, alla pressione di 130 bar; $\Delta T_{pp}=10^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{sc}=5^{\circ}\text{C}$

	<ul style="list-style-type: none"> • 2° livello: risurriscalda vapore fino a 565°C, alla pressione di 28 bar; $\Delta T_{pp}=10^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{sc}=5^{\circ}\text{C}$ • 3° livello: produce vapore surriscaldato a 299°C, alla pressione di 4 bar; $\Delta T_{pp}=10^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{sc}=5^{\circ}\text{C}$
Estrazione di vapore*	<ul style="list-style-type: none"> • 70 t/h (per ciascuna unità) • estrazione allo scarico della turbina di AP prima del risurriscaldamento
Pressione di condensazione	0,045 bar
Rendimento TV	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimento di espansione della turbina di AP: 0,92 • Rendimento di espansione della turbina di MP: 0,94 • Rendimento di espansione della turbina di BP: 0,88

* Sottolineiamo che il ciclo EBTF è stato modellizzato in assetto cogenerativo con prelievo di vapore solo in merito al confronto col ciclo combinato di Taranto. In tutti gli altri casi invece si fa riferimento a un modello del ciclo EBTF in assetto solo elettrico, senza cogenerazione di vapore.

Notiamo sostanziali differenze rispetto al ciclo combinato di Taranto. Il compressore del gas d'acciaieria è sempre un compressore pluristadio interrefrigerato, ma di tipo assiale così da avere un rendimento più elevato (0,90 contro 0,75 del tipo centrifugo) e minori consumi; si noti inoltre che la pressione di scarico è più elevata rispetto a Taranto perché aumenta la pressione massima del turbogas (la pressione del gas deve essere circa una volta e mezzo relativamente alla pressione dell'aria alimentata al combustore). Il turbogas ha prestazioni decisamente più spinte rispetto alla macchina GE impiegata a Taranto: il rapporto di compressione e la TIT sono decisamente più elevati (il β è 18,1 contro 12,3 del modello GE, la TIT 1360°C contro 1120°C), la temperatura massima a cui possono resistere le pale è superiore (865°C contro 805°C), e i rendimenti di turbina e compressore sono leggermente migliori. Il ciclo a vapore di recupero impiega tre livelli invece di due; la temperatura e la pressione massima del vapore sono più elevate rispetto all'HRSC di Taranto, e i rendimenti dell'espansione in turbina sono decisamente migliori. Infine evidenziamo che nel caso EBTF manca la post-combustione.

In Figura 17 si riporta lo schema semplificato del modello del ciclo combinato EBTF con alimentazione mista a gas d'acciaieria e gas naturale (sostanzialmente analogo a quello di Taranto), e di seguito, nella Tabella 2.15, si riportano le condizioni termodinamiche dei flussi di maggiore interesse, calcolate da GS.

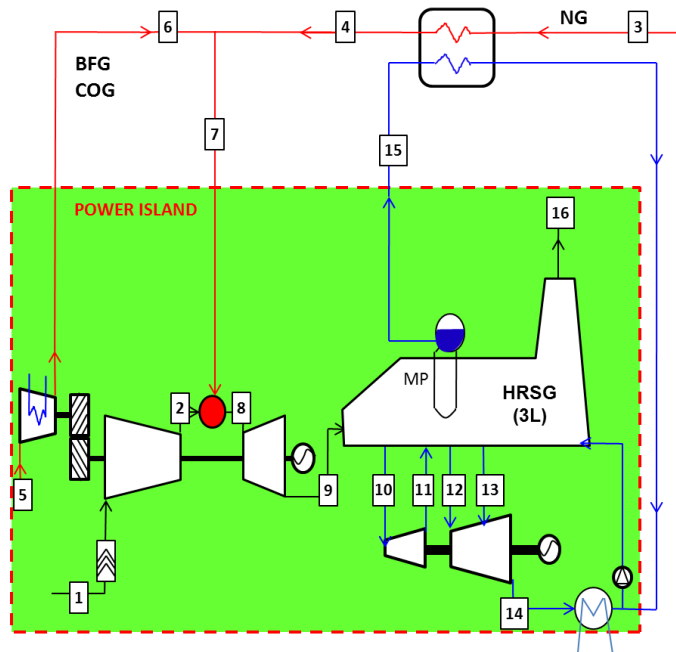


Figura 17: Modello del ciclo combinato EBTF con alimentazione mista a gas d'acciaieria e gas naturale

Tabella 2.15: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato EBTF con alimentazione mista a gas d'acciaieria e gas naturale (risultati ottenuti da modello)

		1	2	3	4	5	6	7
		a	a	f	f	f	f	f
G	kg/s	429,99	366,39	5,85	5,85	90,00	90,00	95,85
T	°C	15,0	417,9	10,0	160,0	15,0	114,7	120,4
p	bar	1,01	18,16	70,00	70,00	1,01	27,00	27,00
h	kJ/kg	-101	317	-4566	-4228	-3527	-3420	-3469
x o MM		28,85	28,85	17,99	17,99	29,02	29,02	27,97
composizione molare [%]	Ar	0,92	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CH ₄	0,00	0,00	89,01	89,01	2,10	2,10	10,35
	CO	0,00	0,00	0,00	0,00	21,29	21,29	19,27
	CO ₂	0,03	0,03	2,00	2,00	19,57	19,57	17,90
	C _n H _m	0,00	0,00	8,10	8,10	0,28	0,28	1,02
	H ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	7,22	7,22	6,53
	H ₂ O	1,03	1,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	N ₂	77,28	77,28	0,89	0,89	49,53	49,53	44,91
O ₂	20,73	20,73	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	

		8	9	10	11	12	13	14
		g	g	s	s	s	s	s/w
G	kg/s	416,34	525,84	61,68	61,68	73,62	7,37	80,56
T	°C	1451,1	612,9	559,5	337,7	561,0	296,7	32,2
p	bar	17,61	1,01	120,90	28,00	22,96	3,52	0,05
h	kJ/kg	-557	-1177	3503	3093	3599	3062	2401
x o MM		29,51	29,37	1,00	1,00	1,00	1,00	0,93
composizione molare [%]	Ar	0,73	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	12,08	9,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CnHm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	8,15	6,64	100,00	100,00	100,00	100,00	93,44
	N ₂	71,76	72,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	O ₂	7,29	10,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

		15	16
		w	g
G	kg/s	9,00	525,84
T	°C	230,0	80,0
p	bar	28,00	1,01
h	kJ/kg	-14980	-1767
x o MM		0,00	29,37
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,77
	CH ₄	0,00	0,00
	CO	0,00	0,00
	CO ₂	0,00	9,53
	CnHm	0,00	0,00
	H ₂	0,00	0,00
	H ₂ O	0,00	6,64
	N ₂	0,00	72,93
	O ₂	0,00	10,14

In Tabella 2.16 sono infine riportati alcuni dei dati più significativi, ottenuti dal calcolo del modello effettuato con GS, e relativi al ciclo combinato EBTF. Si riportano accanto i risultati ottenuti per il ciclo combinato ILSE di Taranto così da poter effettuare un confronto diretto e immediato tra i due casi.

Tabella 2.16: Confronto tra il ciclo combinato ISE di Taranto e il ciclo combinato EBTF con stessa alimentazione (risultati dei modelli GS)

	Taranto	EBTF
Impianto		
Numero cicli combinati	3	2
Potenza elettrica totale	531 MW	600 MW
Portata di vapore totale	140 t/h	140 t/h
Ciclo combinato (singola unità)		
Potenza elettrica	176,9 MW	299,9 MW
Portata di vapore	46,7 t/h	70 t/h
Rendimento (solo elettrico)	46,1 %	55,2 %
Rendimento (max cogenerazione)	42,9 %	52,1 %
Turbogas		
Potenza mecc. turbogas	140,8 MW	241,3 MW
Potenza mecc. compressore gas d'acciaieria	27,2 MW	34,0 MW
Potenza mecc. albero	113,6 MW	207,3 MW
Perdite org./el.	2,2 MW	3,9 MW
Potenza elettrica turbogas	111,4	203,4
HRSC (ciclo a vapore)		
Potenza TV	68,7 MW	96,5 MW

Dai risultati ottenuti emerge il netto divario tecnologico tra i due casi, che si evidenzia soprattutto nel rendimento. La scelta di considerare un modello di riferimento dal punto di vista tecnologico diverso dall'impianto di Taranto è stata sicuramente opportuna.

2.3.3.2 - Ciclo combinato EBTF alimentato solo con gas d'acciaieria

Passiamo ora alla modellizzazione del caso relativo all'alimentazione di gas d'acciaieria senza aggiunta di gas naturale. Le assunzioni relative al sistema di alimentazione del gas d'acciaieria sono identiche al caso precedente. Per la modellizzazione del turbogas si è sempre fatto riferimento alle assunzioni EBTF, che prendono a riferimento le prestazioni dei turbogas di classe F [19]. Come ricordato, anche i turbogas progettati per utilizzo con gas d'acciaieria hanno raggiunto infatti un livello tecnologico corrispondente alla classe F (si

veda paragrafo 2.2, Figura 10). Non si ha la certezza di una perfetta corrispondenza delle prestazioni, soprattutto in termini di TIT raggiunta, tra le turbine classe F progettate a gas naturale e progettate a gas d'acciaieria, ma sono sicuramente confrontabili. La scelta fatta sembra quindi ragionevole. L'estrazione di vapore dalla turbina dell'HRSC non è stata considerata per analogia con i casi di cattura SEWGS che analizzeremo nel prossimo capitolo. La taglia di potenza dell'impianto è stata scelta sempre in base all'acciaieria di Taranto. Si è imposta la stessa portata di gas di recupero proveniente dall'acciaieria, che viene alimentata su un unico ciclo combinato per ottenere una taglia di potenza simile al ciclo combinato EBTF tradizionale. Le scelte tecnologiche relative ai diversi componenti del ciclo combinato sono le stesse riportate in Tabella 2.14.

In Figura 18 si riporta lo schema semplificato del modello del ciclo combinato EBTF con alimentazione a gas d'acciaieria, e di seguito, nella Tabella 2.17, si riportano le condizioni termodinamiche dei flussi di maggiore interesse, calcolate da GS.

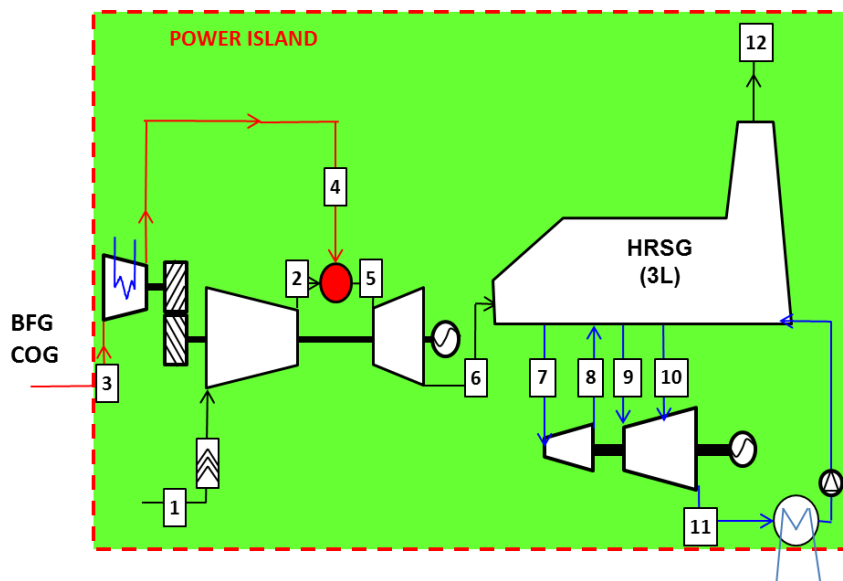


Figura 18: Modello del ciclo combinato EBTF con alimentazione a gas d'acciaieria

Tabella 2.17: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato EBTF con alimentazione a gas d'acciaieria (risultati ottenuti da modello)

		1	2	3	4	5	6	7
		a	a	f	f	g	g	s
G	kg/s	354,76	290,85	90,00	90,00	424,92	534,76	66,57
T	°C	15,0	418,3	15,0	113,9	1449,6	628,6	559,5
p	bar	1,01	18,16	1,01	27,00	17,61	1,01	120,90
h	kJ/kg	-101	317	-3527	-3420	-1269	-1725	3503
x o MM		28,85	28,85	29,02	29,02	30,77	30,35	1,00
composizione molare [%]	Ar	0,92	0,92	0,00	0,00	0,57	0,64	0,00
	CH ₄	0,00	0,00	2,10	2,10	0,00	0,00	0,00
	CO	0,00	0,00	21,29	21,29	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	0,03	0,03	19,57	19,57	19,57	15,34	0,00
	CnHm	0,00	0,00	0,28	0,28	0,00	0,00	0,00
	H ₂	0,00	0,00	7,22	7,22	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	1,03	1,03	0,00	0,00	6,04	4,96	100,00
	N ₂	77,28	77,28	49,53	49,53	69,75	71,38	0,00
O ₂	20,73	20,73	0,02	0,02	4,07	7,67	0,00	

		8	9	10	11	12
		s	s	s	s/w	g
G	kg/s	66,57	77,60	77,60	85,85	534,76
T	°C	337,7	561,0	291,3	32,2	81,8
p	bar	28,00	22,96	3,52	0,05	1,01
h	kJ/kg	3093	3599	3051	2401	-2327
x o MM		1,00	1,00	1,00	0,93	30,35
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,64
	CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	15,34
	CnHm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	100,00	100,00	100,00	93,44	4,96
	N ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	71,38
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	7,67	

Da modello risulta che il rendimento del ciclo EBTF alimentato con gas d'acciaieria ha un rendimento del 52,3%. Ricordando il caso del ciclo combinato a gas d'acciaieria recentemente realizzato in Cina [23], che raggiunge un

rendimento del 51,2%, possiamo considerare ragionevole l'ipotesi di considerare lo stesso livello tecnologico per i cicli combinati, e in particolare per i turbogas, alimentati a gas d'acciaieria e a gas naturale.

3. Cattura della CO₂ dal ciclo combinato di un'acciaieria integrata

In questo capitolo la nostra analisi si concentra sulla cattura della CO₂ dal ciclo combinato annesso all'acciaieria. Il funzionamento del ciclo di potenza e del relativo sistema di cattura viene simulato attraverso il software GS, descritto nel capitolo precedente. Sono state analizzate e confrontate diverse soluzioni; in particolare lo studio si concentra sulla soluzione di cattura pre-combustione con SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift): si tratta di un sistema di cattura innovativo, che promette di ridurre costi e inefficienze propri dei sistemi di cattura tradizionali. Si è quindi valutata la penalizzazione di rendimento rispetto a un impianto senza cattura, e si è effettuato un confronto con una soluzione tradizionale di cattura post-combustione della CO₂ con sorbente MEA. Si è scelto di adottare questo sistema di cattura come confronto perché è una soluzione tecnologicamente pronta, ed è la soluzione di riferimento per cattura post-combustione da fumi con bassa concentrazione di CO₂ per la presenza dell'azoto contenuto nell'aria utilizzata come comburente [24]. L'adozione di un sistema di cattura di questo tipo è favorita dalla maggiore concentrazione di CO₂ nei fumi dei cicli combinati alimentati a gas d'acciaieria (circa il 15%) rispetto ai cicli combinati alimentati a gas naturale (circa il 4%), che permette un dimensionamento più favorevole delle colonne di assorbimento. Altri sistemi di cattura invece non sono adattati per un'applicazione di questo tipo: è il caso dei sistemi di cattura pre-combustione che utilizzano sorbente MDEA o Selexol [25]. Entrambi i sistemi infatti richiederebbero un raffreddamento del flusso di gas alimentato prima del processo di purificazione, con conseguente perdita di exergia. Il sistema Selexol richiederebbe anche una compressione maggiore del gas.

Nel capitolo precedente sono state illustrate le peculiarità dei cicli combinati connessi all'acciaieria, e sono state fissate la taglia e le tecnologie di riferimento per il ciclo combinato. Sottolineiamo che tutti i casi analizzati in seguito hanno la stessa taglia dell'acciaieria ILVA a Taranto. In particolare sarà considerata sempre la stessa portata di gas d'acciaieria diretta all'impianto di potenza, la quale dipende appunto dalla taglia, ovvero dalla produttività di acciaio. Inoltre tutti i casi saranno studiati utilizzando la migliore tecnologia disponibile e confrontati con il ciclo di riferimento EBTF.

3.1. Cattura pre-combustione con sistema SEWGS

La nostra analisi si concentra ora sulla soluzione di cattura pre-combustione con SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift), un sistema di cattura innovativo che promette di ridurre costi e inefficienze propri dei sistemi di cattura tradizionali. Lo studio e l'applicazione di tale sistema è attualmente al centro del progetto CEASAR (CARbon-free Electricity by SEWGS: Advanced materials, Reactor and process design) che vede la partecipazione del Politecnico di Milano. Un sistema di cattura SEWGS è già stato modellizzato in GS, ed è stato utilizzato nella simulazione di un impianto di gassificazione; lo stesso modello verrà applicato alla cattura della CO₂ dal flusso di gas d'acciaieria. In primo luogo si descrive brevemente il funzionamento del sistema di cattura SEWGS; poi si discutono diverse soluzioni impiantistiche per applicare questo sistema di cattura a un ciclo combinato che utilizza gas d'acciaieria.

3.1.1 Sistema innovativo di cattura SEWGS

Non è nostro interesse descrivere nel dettaglio il sistema di cattura SEWGS, anche perché è già stato modellizzato, ma è opportuno chiarire il suo funzionamento e evidenziare i principali parametri che lo caratterizzano.

Il sistema di cattura SEWGS è preceduto da un tradizionale reattore di WGS (Water Gas Shift) che converte parte della CO contenuta nel *syngas* alimentato in CO₂. Si tratta di un reattore HTS (High Temperature Shift) da cui il gas esce intorno ai 400°C, temperatura operativa del SEWGS. A questo punto il gas entra nel reattore SEWGS che contiene un sorbente della CO₂ e un catalizzatore per le reazioni di WGS. L'assorbimento della CO₂ ad opera del sorbente, riducendo la concentrazione dei prodotti delle reazioni di *shift*, permette di spingere ulteriormente la reazione verso i prodotti, più di quanto riesca a fare un tradizionale reattore di WGS. In Figura 19 è schematizzato il funzionamento di un tradizionale reattore di WGS e quello di un reattore SEWGS.

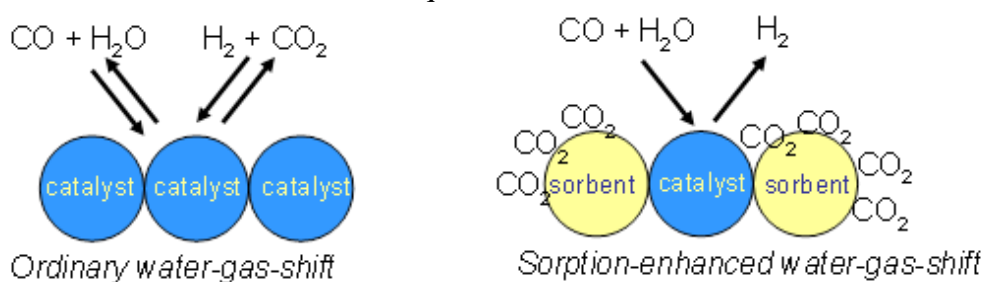


Figura 19: Schematizzazione del processo di WGS in un tradizionale reattore di shift (a) e in un reattore SEWGS (b)

Il processo SEWGS presenta i seguenti vantaggi:

- Consente di semplificare notevolmente il sistema di cattura riducendo il numero di passi del processo. Un convenzionale sistema di cattura pre-combustione della CO₂ comprende infatti diversi reattori di WGS,

necessari per raggiungere una buona conversione, e un unità di assorbimento della CO₂ a parte. Il sistema SEWGS consente di eliminare uno o più reattori di *shift*, perché si ottiene una conversione completa della CO, e inoltre l'unità di assorbimento della CO₂ è integrata nello stesso reattore.

- Elevato recupero di idrogeno e CO₂ grazie alla completa conversione della CO che non è ottenibile con un tradizionale reattore di WGS.
- Migliore integrazione dal punto di vista termico. In un tradizionale sistema di cattura infatti l'assorbimento della CO₂ è effettuato a temperatura ambiente, e occorre raffreddare i gas e poi riscaldare nuovamente il flusso ricco di idrogeno che esce dal sistema di cattura, prima di alimentarlo al combustore. Con il sistema SEWGS la separazione della CO₂ avviene a temperatura elevata, quindi si eliminano le perdite collegate al raffreddamento e al successivo riscaldamento, che non sono più necessari.
- Minore utilizzo di vapore rispetto a un sistema con tradizionali reattori di WGS. Nei reattori tradizionali infatti è richiesto un largo impiego di vapore per spingere la reazione verso i prodotti, mentre nel reattore SEWGS l'effetto è ottenuto con l'assorbimento della CO₂.
- Minore utilizzo di catalizzatore e miglior recupero del calore prodotto grazie alle elevate temperature a cui viene condotta la reazione di *shift*.

Il sistema SEWGS è composto da diversi letti per ottimizzare il ciclo di assorbimento e rigenerazione. Dopo un certo tempo infatti il sorbente contenuto nel letto si satura, ed è necessaria una fase di rigenerazione. Il ciclo di assorbimento e rigenerazione è composto da diverse fasi che si susseguono in sequenza, ma temporalmente sfalsate tra un letto e l'altro per garantire la continuità di funzionamento. Queste fasi sono riassunte sulla scala temporale in Figura 20.

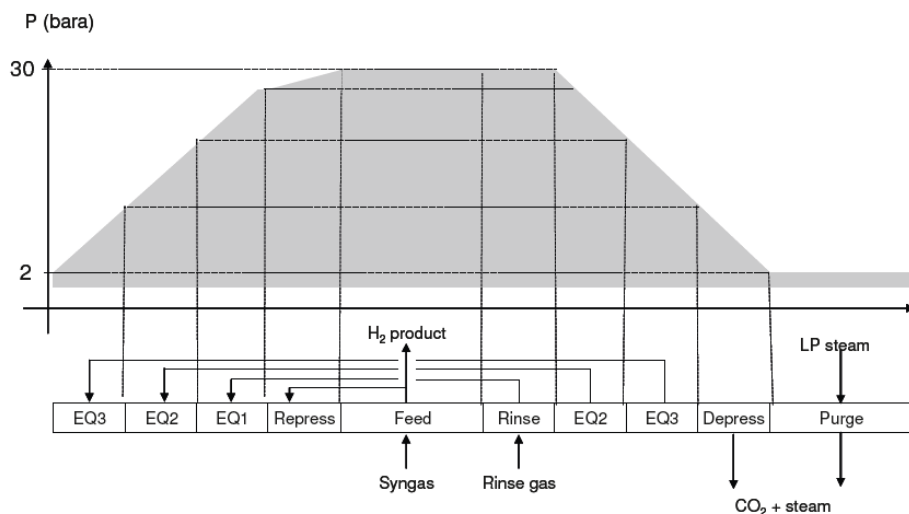


Figura 20: Variazione della pressione nel reattore SEWGS in funzione della successione delle fasi operative del sistema

Durante la fase di alimentazione il letto è in pressione (30 bar circa solitamente), e assorbe la CO_2 separandola dall'idrogeno. Prima della fase di rigenerazione viene effettuata l'operazione di *rinse* ("lavaggio") con vapore per recuperare l'idrogeno ancora presente nel reattore. Segue quindi una fase di depressurizzazione del reattore fino a circa pressione atmosferica, che precede l'operazione di *purge* ("spurgo") della CO_2 effettuata sempre con un flusso di vapore.

I parametri necessari per modellizzare il sistema SEWGS sono la conversione di CO, l'efficienza di cattura e le portate di vapore per le operazioni di *rinse* e *purge*. In Tabella 3.1 sono riportati i valori adottati per questi parametri; i valori sono per ora indicativi in attesa dei risultati ottenuti dall'Energy research Centre of the Netherlands (ECN), che partecipa al progetto CAESAR, relativamente all'applicazione del sistema SEWGS con gas d'acciaieria.

Tabella 3.1: Parametri utilizzati per la modellizzazione del sistema di cattura SEWGS (forniti da ECN)

Conversione CO	99% circa
Efficienza di cattura	99% circa
Vapore di <i>rinse</i> / $(\text{CO}+\text{CO}_2)_{\text{input}}$	0,65 (base molare)
Vapore di <i>purge</i> / $(\text{CO}+\text{CO}_2)_{\text{input}}$	0,65 (base molare)
Purezza CO_2	99% circa

Per maggiori approfondimenti relativamente al sistema di cattura SEWGS e alla sua modellizzazione si possono consultare le fonti [26] e [27].

3.1.2 Soluzioni impiantistiche per cattura con SEWGS in un ciclo combinato d'acciaieria

In questo paragrafo discuteremo diverse soluzioni impiantistiche per applicare il sistema di cattura SEWGS al ciclo combinato d'acciaieria, cercando di individuare la soluzione migliore. Il primo aspetto da valutare è se effettuare una compressione interrefrigerata o meno. Da una parte c'è l'esigenza di contenere la temperatura del flusso gassoso per ridurre l'assorbimento di potenza, dall'altra di elevarla per raggiungere la temperatura di funzionamento del sistema SEWGS. Altro aspetto importante riguarda la derivazione dei flussi di vapore richiesti dalla reazione di Water Gas Shift (WGS), e dalle operazioni di *rinse* e *purge*. Questi e altri aspetti saranno discussi caso per caso nei paragrafi successivi, mentre di seguito sono riportate alcune osservazioni valide per tutti i casi analizzati.

Per i casi di cattura pre-combustione con sistema SEWGS si alimenta solamente il gas d'acciaieria senza miscelare del gas naturale. Il sistema SEWGS infatti non è in grado di far reagire il metano e catturare le sue molecole di carbonio, e la sua aggiunta costituirebbe solo un problema. Il metano in realtà è già presente nel flusso di gas d'acciaieria, ma in misura modesta (2,38%). Per poter alimentare del gas naturale occorrerebbe aggiungere un reattore di *reforming*, componente complesso e costoso, che andrebbe ulteriormente ad appesantire e complicare il sistema di cattura. L'aggiunta di gas naturale non è strettamente necessaria: il combustibile uscente dal sistema di cattura ha un potere calorifico di circa 1000 kcal/Nm³, simile a quello della miscela di gas d'acciaieria, quindi può essere bruciato utilizzando un turbogas progettato per combustibili a basso potere calorifico. Certamente la mancata aggiunta di una significativa portata di gas naturale costituisce una sostanziale differenza, in termini di prestazioni, potenza e vapore prodotti, emissioni. Per questo motivo i risultati ottenuti saranno confrontati con il caso EBTF alimentato solo a gas d'acciaieria. La taglia di potenza è stata definita sempre sulla base dell'acciaieria di Taranto, fissando la stessa portata di gas d'acciaieria diretta all'impianto. In questo caso è assente l'alimentazione del gas naturale, e quindi il flusso di gas d'acciaieria viene alimentato su un unico ciclo combinato per ottenere una taglia di potenza simile al ciclo combinato EBTF tradizionale.

1° Soluzione impiantistica: compressore del gas d'acciaieria non interrefrigerato

La prima soluzione impiantistica adottata prevede un compressore del gas d'acciaieria non interrefrigerato (si faccia riferimento a Figura 21). Si tratta sempre di un compressore multistadio assiale con rendimento politropico pari a 0,90. L'assenza di interrefrigerazione fa alzare notevolmente l'assorbimento del compressore, ma si ottiene una temperatura molto elevata allo scarico del

compressore, intorno a 500°C: non è quindi necessario nessun ulteriore riscaldamento, anzi è possibile recuperare calore per produrre vapore di alta pressione, raffreddando fino a 350°C, temperatura d'ingresso al reattore di WGS che precede il sistema di cattura SEWGS. Visto il livello termico si tratta di un reattore di WGS di alta temperatura, denominato anche HTS (High Temperature Shift). Il vapore necessario alle reazioni di WGS viene spillato dallo scarico della turbina di alta pressione, e miscelato direttamente al flusso di gas prima del reattore (i due flussi sono alla stessa pressione, 28 bar). Le reazioni di WGS sono esotermiche e rendono disponibile altro calore che viene utilizzato per scaldare il flusso di vapore di *rinse* fino a 400°C. Il vapore di *rinse* viene infatti estratto allo scarico della turbina di alta pressione, insieme al vapore per la WGS, ma necessita di un riscaldamento perché si trova a una temperatura inferiore ai 400°C richiesti. Il calore disponibile è addirittura in esubero, e viene usato per produrre altro vapore di alta pressione, raffreddando il flusso di gas fino a circa 400°C, temperatura di ingresso al sistema di cattura SEWGS. Il vapore richiesto dall'operazione di *purge* viene estratto dalla turbina di bassa appena sopra la pressione atmosferica; la temperatura del flusso uscente dalla turbina è bassa (inferiore a 200°C), quindi la soluzione ottimale per riscaldare il vapore fino a 400°C è quella di adottare uno scambiatore dedicato nella caldaia a recupero (Heat Recovery Steam Generator, HRSG).

Dal sistema di cattura SEWGS escono due flussi, all'incirca sempre intorno ai 400°C: uno è il flusso di combustibile, e l'altro il flusso di CO₂, che contiene anche una notevole quantità di vapore, derivante dalle operazioni di *rinse* e *purge*. Il combustibile viene raffreddato fino a 350°C, temperatura compatibile con il sistema di sicurezza e controllo di un combustore senza eccessive sofisticazioni [28], e si recupera calore per produrre vapore di alta pressione. Il flusso di CO₂ e vapore viene espanso in turbina subatmosferica fino a 0,50 bar. La scelta di operare un'espansione subatmosferica è giustificata dalla presenza di un'elevata quantità di vapore, e la pressione di scarico è stata ottimizzata per massimizzare l'efficienza. Allo scarico della turbina il flusso ha una temperatura all'incirca di 350°C, quindi del calore può essere ancora sfruttato per produrre vapore di media e bassa pressione. Il calore residuo a bassa temperatura viene disperso in ambiente, raffreddando e facendo condensare gran parte del vapore; l'acqua di condensa viene recuperata, mentre il flusso di CO₂ è inviato a un compressore interrefrigerato. Il modello del compressore interrefrigerato è stato realizzato con ASPEN, seguendo le indicazioni fornite dall'EBTF [19]: la pressione di fine compressione è stata imposta pari a 110 bar, e si è assunta una temperatura di scarico inferiore ai 30°C. Nel nostro modello riporteremo soltanto il consumo del compressore calcolato con ASPEN.

A parte le modifiche relative al sistema di alimentazione del gas d'acciaieria con la cattura della CO₂, il ciclo combinato resta simile al caso EBTF. Cambia il combustibile alimentato al turbogas, che non è più una miscela di gas naturale e gas d'acciaieria, ma è il risultato della cattura della CO₂ dal gas d'acciaieria. Il

combustibile è composto prevalentemente da idrogeno, azoto e vapore residuo dalle reazioni di shift, e presenta un potere calorifico simile a quello della miscela di gas d'acciaieria, pari a circa 1000 kcal/Nm³. In Tabella 3.2 sono riportate le caratteristiche del combustibile alimentato al turbogas nel caso di cattura pre-combustione con SEWGS. I dati derivano dal calcolo effettuato da GS sulla base del modello che stiamo descrivendo, e sono sostanzialmente analoghi per tutti i casi di cattura con sistema SEWGS che descriveremo in seguito.

Tabella 3.2: Composizione e potere calorifico del gas proveniente dal sistema di cattura SEWGS e alimentato al combustore del ciclo combinato

	Gas d'acciaieria
Composizione vol. %	
H ₂	28,3
CO	0,11
CO ₂	0,54
CH ₄	2,39
H ₂ O	19,3
N ₂	49,4
Peso molecolare	18,53
Potere calorifico inferiore	
MJ/kg	4,741
MJ/Nm ³	3,920
kcal/Nm ³	937

Per utilizzare tale combustibile occorre un turbogas progettato per combustibili a basso potere calorifico. Come visto nel capitolo precedente, questi turbogas hanno uno sviluppo tecnologico analogo ai turbogas tradizionali. Abbiamo scelto quindi di adottare per i parametri di modellizzazione del turbogas gli stessi valori del caso EBTF. Rispetto al caso EBTF cambiano invece i flussi derivati dall'HRSC. Dalla turbina vengono estratti i flussi di vapore richiesti dal processo di cattura della CO₂, in particolare dalle reazioni di WGS, e dalle operazioni di *rinse* e *purge*. Il vapore per la WGS e per il *rinse* viene estratto allo scarico della turbina di alta pressione, mentre quello per il *purge* è spillato alla pressione atmosferica dalla turbina di bassa. Il vapore richiesto complessivamente dalla cattura della CO₂ è tale che non resta vapore sufficiente per i processi dell'acciaieria. L'eventuale richiesta di vapore dei processi dell'acciaieria andrà soddisfatta in altro modo, ad esempio con caldaie

alimentate a gas naturale: questo è un aspetto molto importante da tenere in considerazione. Un'ultima differenza da rilevare è la presenza nella caldaia a recupero di un surriscaldatore a pressione atmosferica, dedicato al surriscaldamento del vapore di *purge*.

Riassumiamo in Tabella 3.3 tutti i dati assunti come *input* per il calcolo, tramite il codice GS, del ciclo combinato con la prima soluzione impiantistica studiata per il sistema di cattura SEWGS.

Tabella 3.3: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 1° soluzione impiantistica

Impianto con sistema di cattura pre-combustione SEWGS (1° soluzione)	
<ul style="list-style-type: none"> • 1 ciclo combinato • sistema di cattura pre-combustione SEWGS • alimentazione con solo gas d'acciaieria (stessa portata e composizione del caso di Taranto) • assetto solo elettrico (no cogenerazione di vapore per i processi dell'acciaieria) 	
Sistema di cattura pre-combustione SEWGS	
Compressore gas d'acciaieria	<ul style="list-style-type: none"> • pluristadio • tipo assiale (rendimento politropico 0,90) • non interrefrigerato • comprime da pressione atmosferica fino a 28 bar
Recupero di calore	<ul style="list-style-type: none"> • Produzione di vapore di alta pressione • Temperatura del flusso di gas in uscita dallo scambiatore e in ingresso all'HTS imposta a 350°C
Reattore HTS	Rapporto H ₂ O/CO imposto a 1,90
Riscaldamento del vapore di <i>rinse</i>	Temperatura del vapore di <i>rinse</i> imposta a 400°C
Recupero di calore	<ul style="list-style-type: none"> • Produzione di vapore di alta pressione • Temperatura del flusso di gas in uscita dallo scambiatore e in ingresso al SEWGS imposta a 400°C
Sistema di cattura SEWGS	(come da modello del sistema SEWGS; vedi Tabella 3.1)

Recupero di calore	<ul style="list-style-type: none"> • Produzione di vapore di alta pressione dal flusso di combustibile • Temperatura del flusso di combustibile in uscita dallo scambiatore e in ingresso al combustore del turbogas imposta a 350°C
Espansione in turbina	Espansione sub-atmosferica con pressione di scarico imposta a 0,50 bar
Recupero di calore	<ul style="list-style-type: none"> • Produzione di vapore di media e bassa pressione dal flusso di CO₂ e vapore • Massimizzazione del recupero termico ($\Delta T_{min}=10^{\circ}C$)
Compressore della CO ₂	Consumo specifico imposto a 396,35 kW/kg,CO ₂ (valore calcolato con ASPEN)
Ciclo combinato	
Turbogas (stesse caratteristiche del caso EBTF; si veda Tabella 2.14)	
HRSC (stesse caratteristiche del caso EBTF ad eccezione degli aspetti riportati)	
Livelli di pressione	<ul style="list-style-type: none"> • 3 livelli di pressione analoghi al caso EBTF • livello dedicato al surriscaldamento fino a 400°C del vapore di <i>purge</i> estratto dalla turbina a 1,25 bar
Estrazione di vapore	<ul style="list-style-type: none"> • estrazione del vapore per le reazioni di shift e del vapore di <i>rinse</i> allo scarico della turbina di alta pressione prima del risurriscaldamento • estrazione del vapore di <i>purge</i> dalla turbina di bassa alla pressione di 1,25 bar

In Figura 21 si riporta lo schema semplificato del modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS, relativo alla prima soluzione impiantistica studiata, ovvero con compressore del gas d'acciaieria non interrefrigerato e senza saturatore. Di seguito, nella Tabella 3.4, si riportano le condizioni termodinamiche dei flussi di maggiore interesse, calcolate da GS.

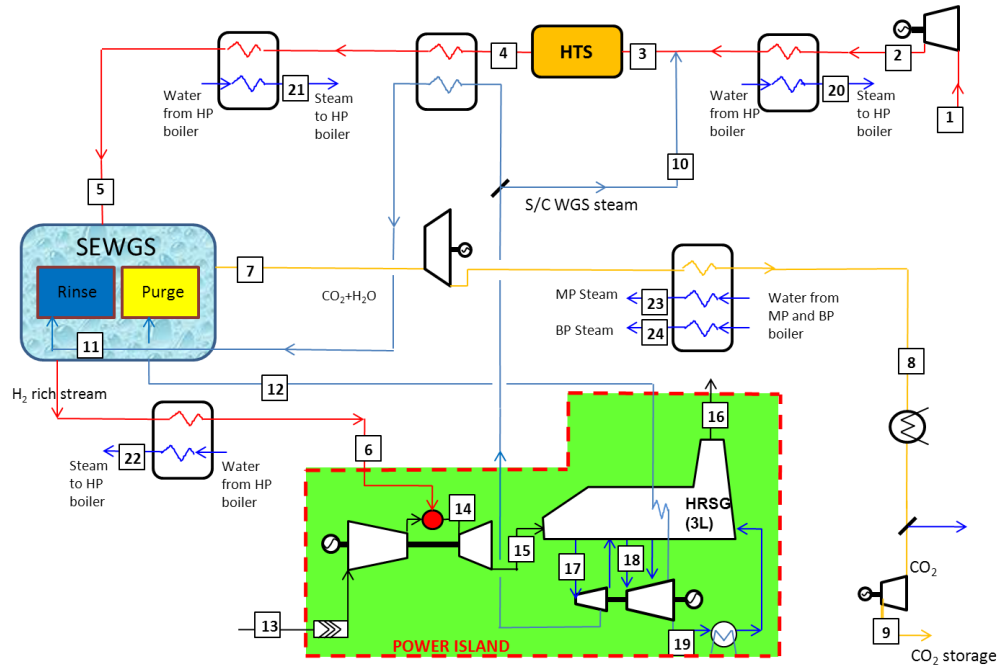


Figura 21: Modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 1° soluzione impiantistica

Tabella 3.4: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 1° soluzione impiantistica (risultati ottenuti da modello)

		1	2	3	4	5	6	7	8
		f	f	f	f	f	f	g	g
G	kg/s	180,00	180,00	225,26	225,26	225,26	114,75	168,99	168,99
T	°C	30,0	498,8	350,0	474,4	400,0	350,0	426,5	110,9
p	bar	1,01	28,00	28,00	27,44	27,44	27,17	1,05	0,50
h	kJ/kg	-3525	-2986	-5114	-5114	-5219	-2190	-9932	-10364
x o MM		28,98	28,98	25,99	26,00	26,00	18,53	29,26	29,26
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CH ₄	2,38	2,38	1,69	1,69	1,69	2,39	0,00	0,00
	CO	21,29	21,29	15,16	3,81	3,81	0,10	0,00	0,00
	CO ₂	19,57	19,57	13,93	25,28	25,28	0,55	43,23	43,23
	H ₂	7,22	7,22	5,14	16,46	16,46	28,30	0,17	0,17
	H ₂ O	0,00	0,00	28,80	17,48	17,48	19,25	56,31	56,31
	N ₂	49,53	49,53	35,26	35,27	35,27	49,41	0,29	0,29
	O ₂	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Cattura della CO₂ dal ciclo combinato di un'acciaieria integrata

		9	10	11	12	13	14	15	16
		g	s	s	s	a	g	g	g
G	kg/s	116,15	45,26	29,24	29,24	373,77	370,26	488,51	488,51
T	°C	25,0	337,7	400,0	400,0	15,0	1461,7	600,6	83,1
p	bar	110,00	28,01	28,01	1,25	1,01	17,61	1,01	1,01
h	kJ/kg	-8901	-12877	-12734	-12692	-101	-462	-1145	-1759
x o MM		40,85	1,00	1,00	1,00	28,85	26,13	26,74	26,74
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,58	0,65	0,65
	CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	98,94	0,00	0,00	0,00	0,03	1,35	1,05	1,05
	H ₂	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	0,00	100,00	100,00	100,00	1,03	23,51	18,47	18,47
	N ₂	0,67	0,00	0,00	0,00	77,28	69,90	71,55	71,55
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	20,73	4,67	8,27	8,27	

		17	18	19	20	21	22	23	24
		s	s	s/w	s	s	s	s	s
G	kg/s	94,20	33,02	14,80	23,34	16,32	13,01	13,32	6,35
T	°C	559,5	561,0	32,2	330,9	330,9	330,9	230,1	143,7
p	bar	120,90	22,96	0,048	130,00	130,00	130,00	28,00	4,00
h	kJ/kg	3503	3599	2445	-13303	-13303	-13303	-13303	-15835
x o MM		1,00	1,00	0,95	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	100,00	100,00	95,24	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	N ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

Per i dati salienti relativi alle prestazioni e alle emissioni dell'impianto, ottenuti dal calcolo del modello effettuato con GS, si rimanda al prossimo paragrafo sull'analisi e il commento dei risultati.

2° Soluzione impiantistica: compressore del gas d'acciaieria interrefrigerato, con saturatore

La seconda soluzione impiantistica adottata prevede un compressore del gas d'acciaieria interrefrigerato, sempre di tipo multistadio assiale, e un saturatore. L'interrefrigerazione riduce sensibilmente l'assorbimento del compressore, e si accoppia bene con un saturatore perché consente di riscaldare l'acqua usata per il processo di saturazione. All'uscita del compressore il flusso di gas viene raffreddato riscaldando un altro flusso d'acqua destinato sempre al saturatore (si veda lo schema riportato in Figura 22). La saturazione del flusso di gas consente un notevole risparmio di vapore per le reazioni di WGS, in quanto parte del vapore si trova già nel flusso e non deve essere spillato dalla turbina. A questi vantaggi si contrappongono però una serie di svantaggi. La temperatura allo scarico del compressore è limitata dalla temperatura di evaporazione dell'acqua per la saturazione, che attraversa il circuito di raffreddamento del compressore o lo scambiatore posto dopo lo scarico del compressore. L'acqua per il processo di saturazione si trova alla stessa pressione del flusso gassoso (28 bar), a cui corrisponde una temperatura di evaporazione pari a 230°C. La temperatura dell'acqua non deve superare questo valore, quindi anche la temperatura del gas all'uscita del saturatore risulterà sicuramente più bassa perché il gas, che si scalda e satura a contatto con l'acqua, non raggiunge la stessa temperatura dell'acqua alimentata.

Considerando una compressione con una sola interrefrigerazione che intervalla due tratti di compressione del medesimo β , si ottiene una temperatura allo scarico del compressore di 220°C, inferiore al limite ma non di molto. Aggiungendo altre interrefrigerazioni si potrebbe ridurre ulteriormente il consumo del compressore, ma si abbasserebbe la temperatura dell'acqua di saturazione da cui dipende l'efficacia del processo di saturazione. Si avrebbe una temperatura più bassa in uscita dal saturatore, e una frazione di vapore nei gas minore: questo porterebbe ad avere una richiesta di vapore per le reazioni di shift ancora importante, richiesta a cui la turbina non può fare fronte perché non c'è produzione aggiuntiva di vapore attraverso il recupero di calore ad alta temperatura come nel caso precedente. Si è optato quindi per la soluzione con una sola interrefrigerazione che intervalla due tratti di compressione del medesimo β . Tra la temperatura dei gas allo scarico del compressore (220°C) e la temperatura dell'acqua per la saturazione è stata imposta una differenza di 10°C, dunque quest'ultima risulta pari a 210°C. Ci aspettiamo che la temperatura del gas uscente dal saturatore sia sensibilmente inferiore a quella dell'acqua alimentata perché l'evaporazione di una notevole quantità di acqua assorbe molta energia: dalla simulazione risulterà infatti una temperatura del flusso di gas in uscita di poco superiore a 150°C. Una temperatura del gas così bassa rende necessario riscaldare il flusso prima di poterlo inviare a un reattore di WGS. I reattori di WGS di media temperatura, denominati anche MTS

(Medium Temperature Shift), presentano infatti una temperatura minima di funzionamento pari a 220°C [29]. L'unica soluzione è quella di adottare uno scambiatore gas-gas, che preriscaldi il gas d'acciaieria raffreddando in controcorrente il flusso di combustibile uscente dal sistema di cattura. Sarebbe più efficiente utilizzare il calore del flusso di CO₂ e acqua allo scarico della turbina subatmosferica, in quanto questo flusso si trova a una temperatura più bassa e lo scambio tra le due correnti darebbe meno irreversibilità, ma si pone il grosso problema di realizzare uno scambiatore tra due flussi che si trovano a una pressione molto diversa (28 bar contro 0,5 bar). Utilizzando il flusso di combustibile, che si trova all'incirca alla stessa pressione, si risolve questo problema, ma resta comunque la forte penalizzazione di dover impiegare uno scambiatore gas-gas, che ha dimensioni e costi molto elevati.

Il gas d'acciaieria entra nel reattore di WGS a 220°C, e il calore liberato dalle reazioni di *shift* viene sfruttato a media temperatura per riscaldare il gas fino a quasi 400°C, temperatura d'ingresso nel sistema di cattura SEWGS. Non ci sono quindi scambiatori di recupero termico per produrre vapore di alta pressione. Dal punto di vista impiantistico l'assenza degli scambiatori di recupero è un vantaggio, ma sicuramente la presenza del saturatore e dello scambiatore gas-gas hanno un impatto maggiore, sfavorendo questa soluzione. Bisogna tenere inoltre in conto che i reattori MTS hanno un intervallo di temperature di funzionamento che va da 220°C a 350°C [29], ed è quindi necessario introdurre anche un reattore HTS per raggiungere circa 400°C. Altra differenza impiantistica riguarda la caldaia a recupero, dove bisogna introdurre uno scambiatore dedicato al surriscaldamento del vapore di *rinse* oltre a quello di *purge*, perché non c'è calore disponibile oltre i 400°C. Il trattamento del flusso di CO₂ e vapore proveniente dal sistema di cattura SEWGS è praticamente lo stesso del caso precedente. L'unica eccezione è che, nel recupero termico dopo l'espansione subatmosferica, la produzione di vapore di bassa pressione è sostituita dalla produzione di acqua per il saturatore. Riassumiamo in Tabella 3.5 tutti i dati assunti come *input* per il calcolo, tramite il codice GS, del ciclo combinato con la seconda soluzione impiantistica studiata per il sistema di cattura SEWGS.

Tabella 3.5: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 2° soluzione impiantistica

Impianto con sistema di cattura pre-combustione SEWGS (2° soluzione)
<ul style="list-style-type: none">• 1 ciclo combinato• sistema di cattura pre-combustione SEWGS• alimentazione con solo gas d'acciaieria (stessa portata e composizione del caso di Taranto)

<ul style="list-style-type: none"> • assetto solo elettrico (no cogenerazione di vapore per i processi dell'acciaieria) 	
Sistema di cattura pre-combustione SEWGS	
Compressore gas d'acciaieria	<ul style="list-style-type: none"> • pluristadio • tipo assiale (rendimento politropico 0,90) • 1 interrefrigerazione a 5,35 bar • comprime da pressione atmosferica fino a 28 bar
Saturatore	Differenza di temperatura tra l'acqua di saturazione e il flusso di gas uscente dal compressore imposta a 10°C
Riscaldamento	<ul style="list-style-type: none"> • Riscaldamento del flusso di gas ad opera del flusso di combustibile uscente dal SEWGS • Temperatura del flusso di gas in uscita dallo scambiatore e in ingresso all'MTS imposta a 220°C
Reattore MTS	Rapporto H ₂ O/CO imposto a 1,90
Sistema di cattura SEWGS	(come da modello del sistema SEWGS; vedi Tabella 3.1)
Espansione in turbina	Espansione sub-atmosferica con pressione di scarico imposta a 0,50 bar
Recupero di calore	<ul style="list-style-type: none"> • Produzione di vapore di media e acqua per il processo di saturazione • Massimizzazione del recupero termico ($\Delta T_{min}=10^{\circ}C$)
Compressore della CO ₂	Consumo specifico imposto a 396,35 kW/kg,CO ₂ (valore calcolato con ASPEN)
Ciclo combinato	
Turbogas (stesse caratteristiche del caso EBTF; si veda Tabella 2.14)	
HRSC (stesse caratteristiche del caso EBTF ad eccezione degli aspetti riportati)	
Livelli di pressione	<ul style="list-style-type: none"> • 3 livelli di pressione analoghi al caso EBTF • livello dedicato al surriscaldamento fino a 400°C del vapore di <i>rinse</i> estratto dalla turbina allo scarico della turbina di alta pressione

	<ul style="list-style-type: none"> • livello dedicato al surriscaldamento fino a 400°C del vapore di <i>purge</i> estratto dalla turbina a 1,25 bar
Estrazione di vapore	<ul style="list-style-type: none"> • estrazione del vapore per le reazioni di <i>shift</i> e del vapore di <i>rinse</i> allo scarico della turbina di alta pressione prima del risurriscaldamento • estrazione del vapore di <i>purge</i> dalla turbina di bassa alla pressione di 1,25 bar

In Figura 22 si riporta lo schema semplificato del modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS, relativo alla seconda soluzione impiantistica studiata, ovvero con compressore del gas d'acciaieria interrefrigerato e con saturatore. Di seguito, nella Tabella 3.6, si riportano le condizioni termodinamiche dei flussi di maggiore interesse, calcolate da GS.

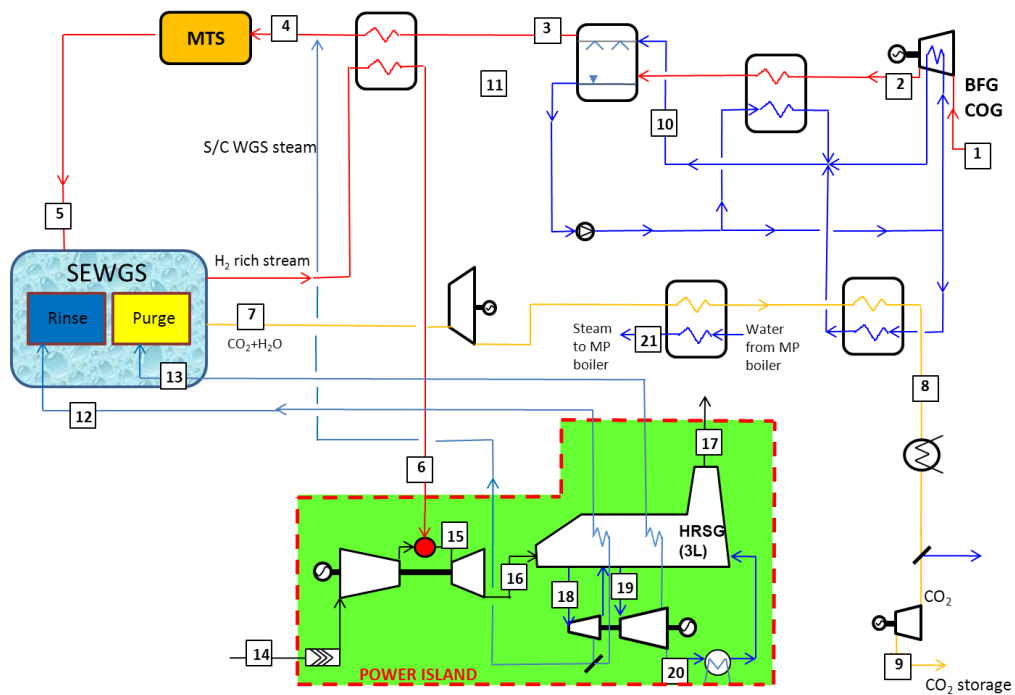


Figura 22: Modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 2° soluzione impiantistica

Tabella 3.6: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 2° soluzione impiantistica (risultati ottenuti da modello)

		1	2	3	4	5	6	7
		f	f	f	f	f	f	g
G	kg/s	180,00	180,00	205,88	225,26	225,26	114,75	168,99
T	°C	30,0	220,6	153,8	220,0	373,4	321,5	388,5
p	bar	1,01	28,30	28,02	28,02	27,46	27,18	1,05
h	kJ/kg	-3525	-3315	-4621	-5284	-5284	-2240	-9988
x o MM		28,98	28,98	26,922	25,99	26,00	18,53	29,26
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CH ₄	2,38	2,38	1,93	1,69	1,69	2,39	0,00
	CO	21,29	21,29	17,29	15,16	1,96	0,07	0,00
	CO ₂	19,57	19,57	15,89	13,93	27,13	0,58	43,23
	H ₂	7,22	7,22	5,86	5,14	18,31	28,33	0,17
	H ₂ O	0,00	0,00	18,78	28,80	15,64	19,22	56,31
	N ₂	49,53	49,53	40,22	35,26	35,27	49,41	0,29
	O ₂	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00

		8	9	10	11	12	13	14
		g	g	w	s	s	s	a
G	kg/s	168,99	116,15	141,63	19,38	29,24	29,24	368,31
T	°C	91,9	25,0	210,6	338,1	400,0	400,0	15,0
p	bar	0,50	110,00	28,30	28,10	28,00	1,25	1,01
h	kJ/kg	-10387	-8901	-15070	-12876	-12734	-12692	-101
x o MM		29,26	40,85	0,00	1,00	1,00	1,00	28,85
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92
	CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	43,23	98,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
	H ₂	0,17	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	56,31	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00	1,03
	N ₂	0,29	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	77,28
	O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	20,73

		15	16	17	18	19	20	21
		g	g	g	s	s	s	s
G	kg/s	365,24	483,06	483,06	62,71	30,41	10,21	8,92
T	°C	1462,5	600,7	95,0	559,5	561,0	32,2	230,3
p	bar	17,61	1,01	1,01	120,90	22,96	0,05	28,10
h	kJ/kg	-489	-1164	-1766	3503	3599	2469	-13168
x o MM		26,10	26,72	26,72	1,00	1,00	0,96	1,00
composizione molare [%]	Ar	0,57	0,65	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00
	CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	1,36	1,06	1,06	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	23,79	18,65	18,65	100,00	100,00	96,23	100,00
	N ₂	69,81	71,49	71,49	0,00	0,00	0,00	0,00
	O ₂	4,47	8,14	8,14	0,00	0,00	0,00	0,00

Per i dati salienti relativi alle prestazioni e alle emissioni dell'impianto, ottenuti dal calcolo del modello effettuato con GS, si rimanda al prossimo paragrafo sull'analisi e il commento dei risultati.

3° Soluzione impiantistica: compressore del gas d'acciaieria interrefrigerato, senza saturatore

La terza e ultima soluzione impiantistica adottata prevede un compressore del gas d'acciaieria interrefrigerato, sempre di tipo multistadio assiale, senza saturatore (si faccia riferimento a Figura 23). Si tratta di una soluzione intermedia tra le due precedenti, che cerca di riassumere i pregi delle due minimizzando i difetti. La prima parte della compressione è interrefrigerata in modo da ridurre il consumo di potenza; la seconda parte non è interrefrigerata in modo da avere una temperatura di scarico sufficientemente elevata da non dover ricorrere a uno scambiatore gas-gas, né a un reattore MTS. Il gas d'acciaieria esce dal compressore, e entra direttamente in un reattore HTS che lo porta a una temperatura superiore ai 400°C. C'è quindi la possibilità di recuperare del calore riscaldando il flusso di vapore per il processo di *rinse* fino a 400°C, evitando così di aggiungere uno scambiatore nella caldaia a recupero. Sono assenti gli scambiatori per il recupero di calore dal gas d'acciaieria con produzione di vapore di alta pressione, visti nel primo caso; non ci sono nemmeno il saturatore e lo scambiatore gas-gas, visti nel secondo caso. Questa soluzione risulta quindi la migliore dal punto di vista impiantistico. Il trattamento del flusso di CO₂ e vapore proveniente del sistema di cattura SEWGS è lo stesso del primo caso, così come quello del combustibile, che viene

raffreddato fino a 350°C producendo vapore di alta pressione, prima di essere inviato al combustore del turbogas.

Riassumiamo in Tabella 3.7 tutti i dati assunti come *input* per il calcolo, tramite il codice GS, del ciclo combinato con la terza soluzione impiantistica studiata per il sistema di cattura SEWGS.

Tabella 3.7: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 3° soluzione impiantistica

Impianto sistema di cattura pre-combustione SEWGS (3° soluzione)	
<ul style="list-style-type: none"> • 1 ciclo combinato • sistema di cattura pre-combustione SEWGS • alimentazione con solo gas d'acciaieria (stessa portata e composizione del caso di Taranto) • assetto solo elettrico (no cogenerazione di vapore per i processi dell'acciaieria) 	
Sistema di cattura pre-combustione SEWGS	
Compressore gas d'acciaieria	<ul style="list-style-type: none"> • pluristadio • tipo assiale (rendimento politropico 0,90) • 2 interrefrigerazioni a 1,50 bar e 3,00 bar* • comprime da pressione atmosferica fino a 28 bar
Reattore HTS	Rapporto H ₂ O/CO imposto a 1,90
Riscaldamento del vapore di <i>rinse</i>	Temperatura del vapore di <i>rinse</i> imposta a 400°C
Sistema di cattura SEWGS	(come da modello del sistema SEWGS; vedi Tabella 3.1)
Recupero di calore	<ul style="list-style-type: none"> • Produzione di vapore di alta pressione dal flusso di combustibile • Temperatura del flusso di combustibile in uscita dallo scambiatore e in ingresso al combustore del turbogas imposta a 350°C
Espansione in turbina	Espansione sub-atmosferica con pressione di scarico imposta a 0,50 bar
Recupero di calore	<ul style="list-style-type: none"> • produzione di vapore di media e bassa pressione dal flusso di CO₂ e vapore • Massimizzazione del recupero termico ($\Delta T_{min}=10^{\circ}C$)
Compressore della CO ₂	Consumo specifico imposto a 396,35 kW/kg,CO ₂ (valore calcolato con ASPEN)

Ciclo combinato	
Turbogas (stesse caratteristiche del caso EBTF; si veda Tabella 2.14)	
HRSC (stesse caratteristiche del caso EBTF ad eccezione degli aspetti riportati)	
Livelli di pressione	<ul style="list-style-type: none"> • 3 livelli di pressione analoghi al caso EBTF • livello dedicato al surriscaldamento fino a 400°C del vapore di <i>purge</i> estratto dalla turbina a 1,25 bar
Estrazione di vapore	<ul style="list-style-type: none"> • estrazione del vapore per le reazioni di shift e del vapore di <i>rinse</i> allo scarico della turbina di alta pressione prima del risurriscaldamento • estrazione del vapore di <i>purge</i> dalla turbina di bassa alla pressione di 1,25 bar

* La scelta delle pressioni di interrefrigerazione è stata ottimizzata, tenendo presente il vincolo della temperatura in ingresso al SEWGS che deve essere intorno ai 400°C.

In Figura 23 si riporta lo schema semplificato del modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS, relativo alla terza soluzione impiantistica studiata, ovvero con compressore del gas d'acciaieria interrefrigerato e senza saturatore. Di seguito, nella Tabella 3.8, si riportano le condizioni termodinamiche dei flussi di maggiore interesse, calcolate da GS.

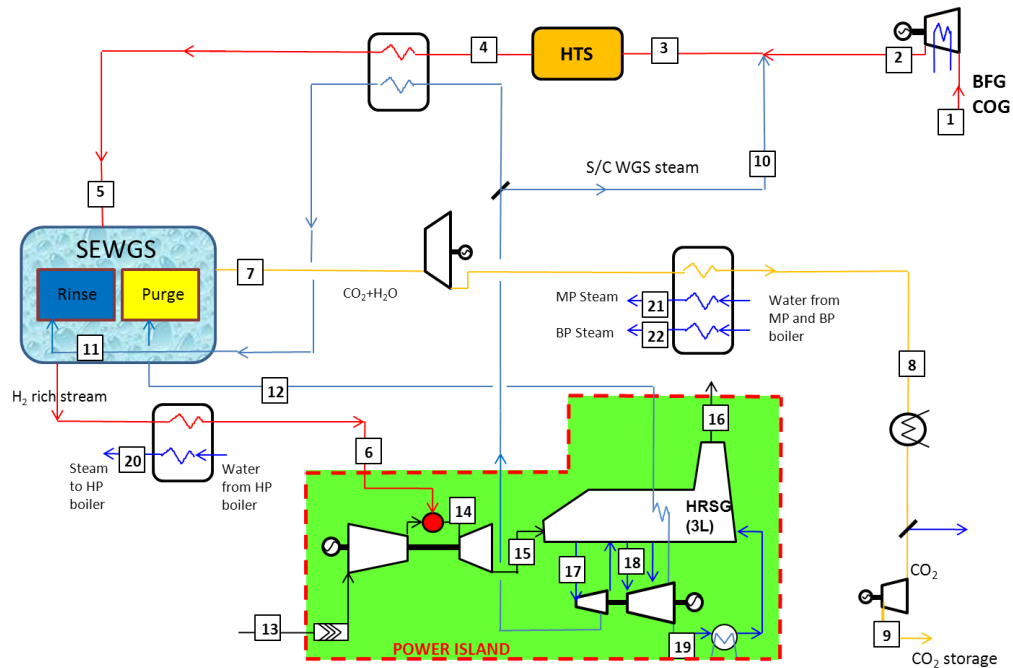


Figura 23: Modello del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 3° soluzione impiantistica

Tabella 3.8: Proprietà termodinamiche e composizione dei principali flussi del ciclo combinato con sistema di cattura SEWGS - 3° soluzione impiantistica (risultati ottenuti da modello)

		1	2	3	4	5	6	7	8
		f	f	f	f	f	f	g	g
G	kg/s	180,00	180,00	225,26	225,26	225,26	114,75	168,99	168,99
T	°C	30,0	305,3	306,2	440,3	426,7	350,0	436,7	108,7
p	bar	1,01	28,00	28,00	27,44	27,44	27,17	1,05	0,50
h	kJ/kg	-3525	-3218	-5172	-5172	-5191	-2190	-9918	-10366
x o MM		28,98	28,98	25,99	26,00	26,00	18,53	29,26	29,26
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CH ₄	2,38	2,38	1,69	1,69	1,69	2,39	0,00	0,00
	CO	21,29	21,29	15,16	3,16	3,16	0,11	0,00	0,00
	CO ₂	19,57	19,57	13,93	25,93	25,93	0,54	43,23	43,23
	H ₂	7,22	7,22	5,14	17,11	17,11	28,29	0,17	0,17
	H ₂ O	0,00	0,00	28,80	16,84	16,84	19,27	56,31	56,31
	N ₂	49,53	49,53	35,26	35,27	35,27	49,41	0,29	0,29
	O ₂	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

		9	10	11	12	13	14	15	16
		g	s	s	s	a	g	g	g
G	kg/s	116,15	45,26	29,24	29,24	373,80	370,29	488,55	488,55
T	°C	25,0	337,7	400,0	400,0	15,0	1461,7	600,6	92,5
p	bar	110,00	28,01	28,01	1,25	1,01	17,61	1,01	1,01
h	kJ/kg	-8901	-12877	-12734	-12692	-101	-462	-1145	-1749
x o MM		40,85	1,00	1,00	1,00	28,85	26,13	26,74	26,74
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,58	0,65	0,65
	CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	98,94	0,00	0,00	0,00	0,03	1,35	1,05	1,05
	H ₂	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	0,00	100,00	100,00	100,00	1,03	23,51	18,47	18,47
	N ₂	0,67	0,00	0,00	0,00	77,28	69,90	71,56	71,56
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	20,73	4,67	8,27	8,27	

		17	18	19	20	21	22
		s	s	s/w	s	s	s
G	kg/s	76,65	19,95	4,03	14,76	14,50	6,14
T	°C	559,5	561,0	34,8	330,9	230,1	143,7
p	bar	120,90	22,96	0,048	130,00	28,00	4,00
h	kJ/kg	3503	3599	2565	-13303	-13168	-13232
x o MM		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
composizione molare [%]	Ar	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H ₂ O	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	N ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

Per i dati salienti relativi alle prestazioni e alle emissioni dell'impianto, ottenuti dal calcolo del modello effettuato con GS, si rimanda al prossimo paragrafo sull'analisi e il commento dei risultati.

3.2. Cattura post-combustione con MEA

Lo studio di un caso di cattura post-combustione con sorbente MEA serve per valutare se e di quanto risulta più efficiente il sistema SEWGS rispetto a un

l'efficienza di cattura, la portata di vapore per la rigenerazione della MEA, il consumo del compressore della CO₂ e il consumo degli ausiliari del sistema. Questi parametri vengono determinati sfruttando un modello molto più complesso e dettagliato di sistema di cattura MEA, realizzato sempre dal gruppo GECOS con il software ASPEN. Per maggiori informazioni relativamente a questo modello si veda [19]. Dando come *input* la composizione dei gas combustibili in ingresso al sistema di cattura, il programma è in grado di risolvere il modello, e fornire i valori dei parametri sopra indicati. Imponendo i valori calcolati da ASPEN è possibile effettuare il calcolo del modello del ciclo combinato con GS.

Relativamente al sistema di cattura MEA è stata presa in considerazione sia un'alimentazione unica a gas d'acciaieria, sia un'alimentazione mista con aggiunta di gas naturale, in quanto il sistema si adatta a entrambe le soluzioni. Con alimentazione a gas d'acciaieria è risultato che il vapore prodotto dall'HRSG non permette la rigenerazione del quantitativo di MEA richiesto per elevate efficienze di cattura della CO₂ dai fumi, nemmeno adottando una configurazione a contropressione del ciclo a vapore, con estrazione di tutto il vapore dalla turbina per la rigenerazione della MEA. Il gas d'acciaieria produce infatti un quantitativo di CO₂, in rapporto all'*input* termico, molto elevato. Anche nel caso di alimentazione di una miscela di gas d'acciaieria e gas naturale analoga al caso del ciclo combinato di Taranto, la produzione di vapore dell'HRSG non garantisce elevate efficienze di cattura. A questo punto si presentano diverse soluzioni:

- mantenere la stessa alimentazione e lo stesso assetto impiantistico, riducendo l'efficienza del sistema di cattura MEA;
- cambiare l'assetto dell'impianto aggiungendo una post-combustione, o una caldaia ausiliaria, per incrementare la produzione di vapore e quindi l'efficienza del sistema di cattura, a pari *input* di combustibile e di CO₂ prodotta;
- aumentare l'*input* di gas naturale, per incrementare la produzione di vapore in rapporto alla CO₂ prodotta, e quindi migliorare l'efficienza del sistema di cattura.

La prima soluzione mantiene l'assetto del ciclo combinato tradizionale, senza aggiunta di post-combustione o caldaia ausiliaria, e consente di avere buone prestazioni e una discreta produzione di energia elettrica, sacrificando però l'efficienza del sistema di cattura. La seconda soluzione consente di ottenere una buona efficienza di cattura, ma riduce in maniera sensibile le prestazioni e la produzione di energia elettrica dell'impianto. La terza soluzione consente di mantenere buone prestazioni e, allo stesso tempo, di ottenere una buona efficienza di cattura, pagata però con un notevole incremento della taglia dell'impianto e della quantità di gas naturale da utilizzare, aspetti che pesano sul bilancio economico.

Supponendo di utilizzare il gas d'acciaieria senza aggiunta di gas naturale, si possono applicare le prime due soluzioni. Tratteremo un caso in cui si mantiene lo stesso assetto per vedere l'efficienza di cattura che si può raggiungere. Considerando invece l'aggiunta di gas naturale, analizzeremo due casi: un caso con alimentazione della stessa miscela del ciclo combinato di Taranto, e un caso con aggiunta ulteriore di gas naturale fino a raggiungere un'efficienza di cattura del 90% circa. Di seguito si analizzano i diversi casi.

3.2.1 Caso MEA con alimentazione a gas d'acciaieria

Per sfruttare al massimo il calore disponibile, si realizza un ciclo a contropressione dove tutto il vapore viene estratto dalla turbina e inviato al rigeneratore della MEA. Il livello di evaporazione di bassa pressione non viene eliminato: il vapore prodotto da questo livello si aggiunge al flusso scaricato dalla turbina (si trovano entrambi a 4 bar), e inoltre si preleva sempre del liquido saturo dall'evaporatore di bassa per raffreddare il vapore di stripping fino a 154°C. Proprio perché bisogna attemperare il vapore uscente dalla turbina prima di inviarlo allo stripping, per il livello di bassa pressione non è necessario il surriscaldamento del vapore. Le considerazioni appena fatte sono valide per tutte le soluzioni che analizzeremo.

Come già evidenziato, il vapore prodotto dal ciclo a vapore non permette di rigenerare il quantitativo di MEA richiesto per elevate efficienze di cattura della CO₂ dai fumi. Si prospettano due soluzioni:

- trattare l'intera portata di fumi utilizzando un quantitativo di MEA inferiore rispetto ai casi tradizionali con elevata efficienza di cattura
- realizzare un sistema di by-pass dei fumi che consente di alimentare all'impianto di cattura solo una parte dei fumi, in modo da ottenere un sistema con efficienza di cattura analoga ai casi tradizionali

La soluzione con by-pass ha il vantaggio di ridurre le dimensioni dell'impianto di cattura e i consumi del ventilatore che muove i fumi. La prima soluzione invece ha evidenziato un'efficienza di cattura migliore nel complesso (si veda [31]). La differenza emersa nei risultati è comunque modesta: nel primo caso si ha un'efficienza di cattura leggermente superiore, mentre nel secondo i consumi elettrici sono leggermente inferiori. Tra i due casi si è scelto di considerare quello con trattamento di tutti i fumi, con un'efficienza di cattura superiore.

Si è fissata sempre una portata di gas d'acciaieria diretta all'impianto di potenza analoga al caso di Taranto. Il flusso di gas d'acciaieria viene alimentato su un unico ciclo combinato per ottenere una taglia di potenza simile al ciclo combinato EBTF tradizionale. Come nei casi con sistema di cattura SEWGS, non è possibile spillare dalla turbina del vapore per i processi dell'acciaieria, il quale andrà prodotto separatamente in apposite caldaie se richiesto.

Riassumiamo in Tabella 3.9 tutti i dati assunti come *input* per il calcolo, tramite il codice GS, del ciclo combinato con alimentazione a gas d'acciaieria e sistema di cattura post-combustione MEA.

Tabella 3.9: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato con alimentazione con gas d'acciaieria e sistema di cattura post-combustione MEA.

Impianto con alimentazione a gas d'acciaieria e sistema di cattura post-combustione MEA	
<ul style="list-style-type: none"> • 1 ciclo combinato • sistema di cattura post-combustione MEA • alimentazione con solo gas d'acciaieria (stessa portata e composizione del caso di Taranto) • assetto solo elettrico (no cogenerazione di vapore per i processi dell'acciaieria) 	
Ciclo combinato	
Turbogas (stesse caratteristiche del caso EBTF; si veda Tabella 2.14)	
HRSC (stesse caratteristiche del caso EBTF ad eccezione degli aspetti riportati)	
Estrazione di vapore	Estrazione di tutto il vapore dalla turbina a 4 bar per l'operazione di strippaggio (ciclo a contropressione)
Livello di bassa pressione (4 bar)	<ul style="list-style-type: none"> • Non c'è surriscaldamento del vapore • Il vapore prodotto viene inviato allo strippaggio • Si utilizza un flusso di liquido saturo prelevato dall'evaporatore per ridurre la temperatura del vapore di strippaggio fino a 154°C
Sistema di cattura post-combustione MEA	
<ul style="list-style-type: none"> • trattamento dell'intera portata di fumi • efficienza di cattura, consumi per la compressione della CO₂ e per i sistemi ausiliari determinati con il modello ASPEN 	

In Figura 25 si riporta lo schema semplificato del modello del ciclo combinato con alimentazione a gas d'acciaieria e sistema di cattura MEA.

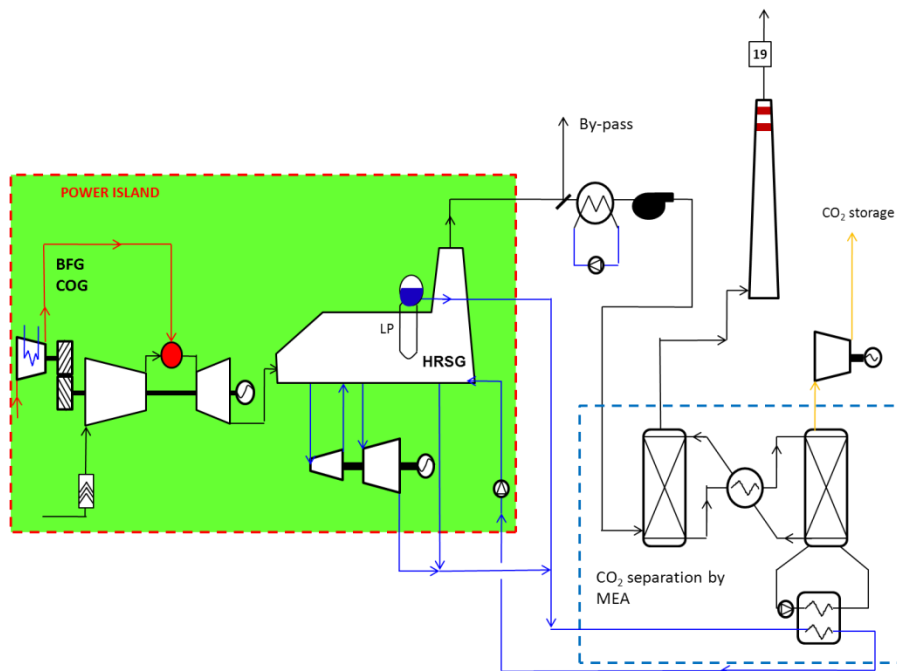


Figura 25: Modello del ciclo combinato con alimentazione a gas d'acciaieria e sistema di cattura post-combustione MEA

Per i dati salienti relativi alle prestazioni e alle emissioni dell'impianto, ottenuti dal calcolo del modello effettuato con GS, si rimanda al prossimo paragrafo sull'analisi e il commento dei risultati.

3.2.2 Casi MEA con aggiunta di gas naturale

Si considerano due casi con aggiunta di gas naturale: un caso con alimentazione della stessa miscela del ciclo combinato di Taranto, e un caso con aggiunta ulteriore di gas naturale fino a raggiungere un'efficienza di cattura del 90% circa. Nel primo caso infatti il vapore prodotto dal ciclo a vapore non permette di rigenerare il quantitativo di MEA richiesto per un'efficienza di cattura del 90%. Valgono le stesse considerazioni fatte nel caso di alimentazione con gas d'acciaieria, e si privilegia quindi la soluzione di trattare tutta la portata di fumi rispetto alla soluzione con by-pass. Il ciclo a vapore è sempre un ciclo a contropressione, con estrazione di tutto il vapore dalla turbina per il processo di rigenerazione delle MEA.

La taglia dell'impianto è stata definita sempre sulla base dell'acciaieria di Taranto, fissando la stessa portata di gas d'acciaieria diretta al ciclo combinato. L'aggiunta di gas naturale varia nei due casi considerati. Vista la significativa aggiunta di gas naturale, in entrambi i casi analizzati si è scelto di suddividere il flusso della miscela di gas su due cicli combinati identici per ottenere una taglia

di potenza simile al ciclo combinato EBTF tradizionale. Come nei casi con sistema di cattura SEWGS, non è possibile spillare dalla turbina del vapore per i processi dell'acciaieria, il quale andrà prodotto separatamente in apposite caldaie se richiesto.

Riassumiamo in Tabella 3.10 tutti i dati assunti come *input* per il calcolo, tramite il codice GS, dei due casi con alimentazione mista a gas d'acciaieria e a gas naturale, e con sistema di cattura post-combustione MEA.

Tabella 3.10: Dati di input per il calcolo del modello del ciclo combinato con alimentazione mista e sistema di cattura post-combustione MEA.

Impianto con alimentazione mista e sistema di cattura post-combustione MEA
<ul style="list-style-type: none"> • 2 cicli combinati • sistema di cattura post-combustione MEA • alimentazione mista a gas d'acciaieria e a gas naturale • assetto solo elettrico (no cogenerazione di vapore per i processi dell'acciaieria)
Ciclo combinato
Turbogas (stesse caratteristiche del caso EBTF; si veda Tabella 2.14)
HRSC (stesse caratteristiche del caso MEA con alimentazione a gas d'acciaieria; si veda Tabella 3.9)
Sistema di cattura post-combustione MEA
<ul style="list-style-type: none"> • trattamento dell'intera portata di fumi • efficienza di cattura, consumi per la compressione della CO₂ e per i sistemi ausiliari determinati con il modello ASPEN

In Figura 26 si riporta lo schema semplificato del modello del ciclo combinato con alimentazione mista a gas d'acciaieria e gas naturale, e con sistema di cattura MEA.

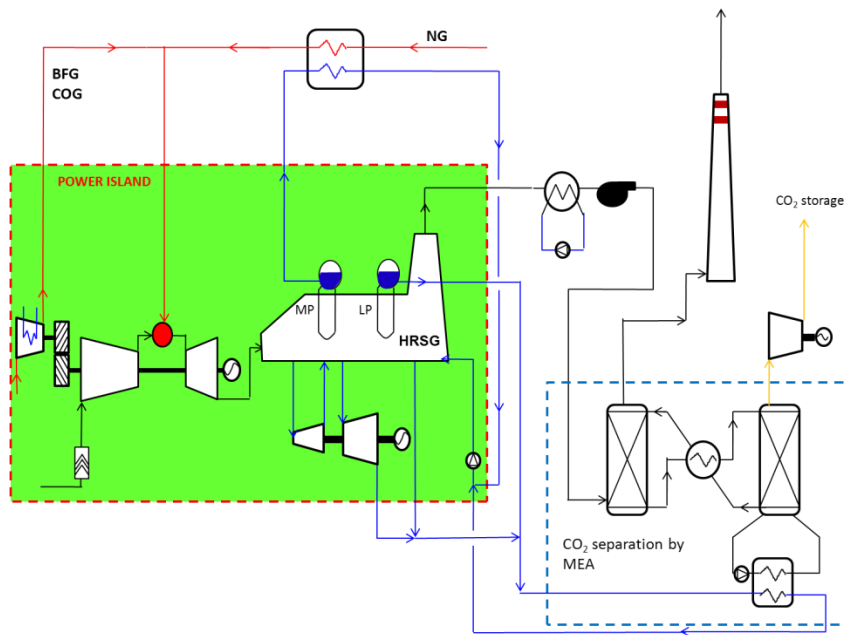


Figura 26: Modello del ciclo combinato con alimentazione mista e sistema di cattura post-combustione MEA

Per i dati salienti relativi alle prestazioni e alle emissioni dell'impianto, ottenuti dal calcolo del modello effettuato con GS, si rimanda al prossimo paragrafo sull'analisi e il commento dei risultati.

3.3. Analisi e commento dei risultati

In questo paragrafo ci occuperemo di confrontare i risultati ottenuti per le diverse soluzioni di cattura, e di trarre indicazioni relativamente all'utilizzo del sistema di cattura SEWGS. Tutti i casi studiati fanno riferimento alla stessa taglia dell'acciaieria, quella di Taranto, ma non allo stesso flusso di alimentazione. I casi con cattura pre-combustione SEWGS sono alimentati soltanto con gas d'acciaieria, perché il sistema non consente di realizzare la cattura da gas naturale che contiene metano (se non aggiungendo un reattore di *reforming*). Il sistema di cattura post-combustione MEA permette invece l'aggiunta di gas naturale, anzi è favorito da tale aggiunta perché si riescono a ottenere efficienze di cattura più elevate. Abbiamo considerato tre casi relativi al sistema MEA: uno con alimentazione a gas d'acciaieria, uno con alimentazione mista analoga al caso di Taranto, e uno con aggiunta di gas naturale fino a ottenere un'efficienza di cattura del 90% circa. Il caso MEA con alimentazione a gas d'acciaieria può essere confrontato, insieme con i casi SEWGS, con il ciclo combinato EBTF alimentato solamente con gas d'acciaieria. Il caso MEA con alimentazione mista analoga al caso di Taranto può essere confrontato con il

corrispondente modello EBTF. L'ultimo caso invece non può essere confrontato direttamente per via della maggiore aggiunta di gas naturale. Per effettuare il confronto i risultati verranno epurati dall'effetto dell'aggiunta di gas naturale, considerando solo il contributo del gas d'acciaieria.

Riportiamo e commentiamo i risultati del calcolo effettuato con GS per i diversi casi analizzati. In Tabella 3.11 sono riportati i dati salienti relativi ai casi con alimentazione a gas d'acciaieria, ovvero tutti i casi con cattura SEWGS e il primo caso MEA. I dati sono confrontati con il caso EBTF alimentato a gas d'acciaieria.

Tabella 3.11: Confronto delle soluzioni con sistema di cattura SEWGS e della soluzione MEA senza aggiunta di gas naturale, con il caso EBTF alimentato a gas d'acciaieria

		EBTF noGN	SEWGS 1° sol.	SEWGS 2°sol.	SEWGS 3°sol.	MEA noGN
Produzione potenza						
Turbogas	MWe	265,47	269,55	266,79	269,17	265,47
Ciclo a vapore	MWe	123,32	71,91	54,64	50,67	66,57
Espansore CO ₂ /H ₂ O	MWe	-	19,29	18,23	19,58	-
Consumi						
Compressore syngas	MWe	66,46	98,64	76,65	77,26	66,46
Pompe HRSC	MWe	1,52	2,01	1,42	1,67	1,51
Aus. condensatore	MWe	1,88	0,28	0,24	0,24	0,19
Compressore CO ₂	MWe	-	46,70	46,70	46,70	19,49
Aus. MEA+Ventilatore	MWe	-	-	-	-	8,53
Potenza netta	MWe	318,93	213,13	214,65	213,53	235,86
Syngas alimentato (impianto)	MWt	609,84	609,84	609,84	609,84	609,84
Efficienza	%	52,30	34,95	35,20	35,01	38,68
Penalizzazione	%	-	-17,35	-17,10	-17,29	-13,62
Syngas alimentato (turbogas)	MWt	609,84	551,87	551,88	551,81	609,84
Cold gas efficiency	%	-	90,5	90,5	90,5	-
Potere calorifico	MJ/kg	3,521	4,740	4,740	4,740	3,521
	MJ/Nm ³	4,555	3,919	3,919	3,919	4,555
	kcal/Nm ³	1088	936	936	936	1088

		EBTF noGN	SEWGS 1° sol.	SEWGS 2° sol.	SEWGS 3° sol.	MEA noGN
Emissioni						
Emissioni CO ₂	kg/s	118,77	8,40	8,40	8,40	57,02
Emissioni specifiche	kg/MWhe	1340,7	141,81	140,86	141,57	870,31
Efficienza di cattura	%	-	93,03	93,03	93,03	51,99
SPECCA	MJt/kg	-	2,85	2,79	2,83	5,15

Innanzitutto notiamo che tutte le soluzioni con sistema di cattura SEWGS hanno un rendimento molto simile. La prima soluzione, senza interrefrigerazione, presenta un consumo del compressore decisamente più elevato rispetto alle altre, ma d'altra parte ha una maggiore potenza prodotta dalla turbina a vapore grazie alla produzione di vapore di alta pressione attraverso il recupero di calore ad elevata temperatura. La seconda soluzione, con interrefrigerazione e saturatore, ha un rendimento leggermente superiore alle altre. Ricordiamo però che la soluzione con saturatore è quella più complessa e costosa dal punto di vista impiantistico. La terza soluzione, con interrefrigerazione nel primo tratto di compressione, è invece la più semplice dal punto di vista impiantistico, e probabilmente preferibile visto che i rendimenti differiscono di poco.

Notiamo che il sistema di cattura ha un'efficienza di cattura del 93%. Il valore non deve sorprendere perché il sistema di cattura SEWGS ha un'efficienza di cattura del 99%, ma relativamente alla quantità di CO e CO₂ presenti nel flusso gassoso. Il sistema SEWGS non è in grado di convertire e catturare il carbonio presenti negli idrocarburi; per questo motivo il metano presente nel syngas d'acciaieria non viene convertito, e in fase di combustione forma CO₂ che viene emessa in atmosfera. Il contenuto di metano, modesto ma non trascurabile, fa scendere l'efficienza di cattura del sistema.

Passando invece al confronto tra il caso EBTF e i casi con cattura SEWGS si evidenzia una forte riduzione della potenza elettrica prodotta dall'impianto: si passa all'incirca da 320 MW a 215 MW, con una riduzione di potenza superiore al 30%. Emerge anche una significativa differenza di rendimento, dell'ordine di 17 punti percentuali. Si tratta di una penalizzazione molto elevata, superiore a quella registrata per tradizionali sistemi di cattura pre-combustione della CO₂ utilizzati in cicli combinati con gassificazione del carbone o *reforming* del metano. C'è però una sostanziale differenza tra questi casi e il caso del gas d'acciaieria, ed è la composizione del combustibile: il gas d'acciaieria infatti contiene già in partenza una quantità rilevante di CO₂. Il sistema di cattura del gas d'acciaieria oltre alla cattura della CO₂ prodotta da CO con un effetto utile per il ciclo combinato, è gravato della cattura di una quota di CO₂ il cui potenziale è già stato sfruttato. In particolare il gas d'altoforno ha un elevato contenuto di CO₂, prodotta dalle reazioni di riduzione degli ossidi di ferro. Il sistema di cattura quindi non abbatte solo le emissioni legate all'impianto di

potenza, ma anche quelle relative all'altoforno. La pesante penalizzazione è dovuta al duplice compito del sistema di cattura.

Il caso MEA alimentato con gas d'acciaieria senza aggiunta di gas naturale, presenta una potenza prodotta e un rendimento superiori ai casi SEWGS. L'efficienza di cattura è però sensibilmente inferiore, pari al 52% contro il 93% del sistema SEWGS. Per confrontare i diversi casi di cattura si è utilizzato l'indice SPECCA (Specific Primary Energy Consumption for CO₂ Avoided): si tratta di un indice che rapporta la penalizzazione in termini di energia primaria, dovuta all'introduzione dal sistema di cattura, alla quantità di CO₂ catturata. Valuta quindi la bontà del sistema di cattura indipendentemente dalla quantità di CO₂ catturata. L'indice è così definito:

$$SPECCA = \frac{HR_{ref} - HR_{capt}}{E_{capt} - E_{ref}} \frac{MJ_t}{kg_{CO_2}}$$

Il pedice "ref" indica l'impianto di riferimento, mentre "capt" indica l'impianto con sistema di cattura. HR sta per *Heat Ratio*, che è il rapporto tra l'energia primaria introdotta come combustibile (MJt) e l'energia elettrica prodotta (MJe), ovvero l'inverso del rendimento dell'impianto. E invece indica le emissioni di anidride carbonica (kg,CO₂), specifiche all'energia elettrica prodotta (MJe). Dai risultati in Tabella 3.11 notiamo come il sistema MEA, in rapporto alla quantità di CO₂ catturata, introduce una penalizzazione nettamente superiore al sistema SEWGS: l'energia primaria spesa per catturare un kg di CO₂ è oltre l'80% in più dei casi SEWGS.

Prendiamo ora in considerazione i casi MEA con alimentazione mista a gas d'acciaieria e gas naturale. In Tabella 3.12 sono riportati i risultati a confronto con il caso EBTF alimentato con miscela mista analoga al caso del ciclo combinato di Taranto.

Tabella 3.12: Confronto delle soluzioni con sistema di cattura MEA che presentano aggiunta di gas naturale, con il caso EBTF ad alimentazione mista

		EBTF miscela Taranto	MEA miscela Taranto	MEA GN++
Produzione potenza				
Turbogas	MWe	237,67	237,67	325,39
Ciclo a vapore	MWe	115,97	62,39	87,91
Consumi				
Compressore syngas	MWe	33,55	33,55	32,69
Pompe HRSC	MWe	1,47	1,47	2,04
Aus. smaltimento calore	MWe	1,51	0,23	0,27
Compressore CO ₂	MWe	-	17,48	24,50
Aus. MEA + Ventilatore	MWe	-	7,68	11,83
Potenza netta	MWe	317,11	239,47	341,97
Potenza netta totale (x2)	MWe	634,22	478,94	683,94
Combustibile alimentato				
Syngas	MWt	304,92	304,92	304,92
NG	MWt	271,90	271,90	501,97
Efficienza	%	54,98	41,52	42,38
Penalizzazione	%	-	-13,46	-
Emissioni				
Emissioni CO ₂	kg/s	74,87	19,40	10,38
Emissioni specifiche	kg/MWhe	850,900	291,64	109,27
Efficienza cattura	%	-	74,09	88,21
SPECCA	MJt/kg	-	3,80	-

Sottolineiamo che in questo caso l'impianto è composto da due cicli combinati, come si nota dalla portata di gas d'acciaieria dimezzata rispetto ai casi precedenti. Confrontiamo innanzitutto il caso MEA e il caso EBTF alimentati con miscela analoga al ciclo combinato di Taranto. L'introduzione del sistema di cattura comporta una riduzione della potenza prodotta di circa il 25%, e una penalizzazione di 13-14 punti percentuali in termini di rendimento. L'efficienza di cattura migliora rispetto al caso con alimentazione solo a gas d'acciaieria, e raggiunge il 74%. L'indice SPECCA ha un valore sensibilmente inferiore, pari a 3,80 MJt/kg. Questo miglioramento è legato all'aggiunta di una consistente portata di gas naturale, che ha caratteristiche decisamente migliori del gas d'acciaieria. Nonostante ciò, confrontando il valore con lo SPECCA ottenuto nei

casi SEWGS, l'energia primaria spesa per catturare un kg di CO₂ è oltre il 30% in più. Infine notiamo che per raggiungere un'efficienza di cattura prossima al 90%, senza aggiungere post-firing o caldaie ausiliarie, occorre una quantità di gas naturale praticamente doppia rispetto al caso di Taranto (caso GN++). L'alimentazione diventa sbilanciata a favore del gas naturale, e l'impianto si trasforma sempre più in un ciclo combinato a gas naturale. Per effettuare un'analisi corretta bisognerebbe epurare dai risultati l'effetto dell'aggiunta di gas naturale, e confrontarsi direttamente con alimentazione a gas d'acciaieria. Per pesare il contributo del gas naturale si ricorre al ciclo combinato con sistema di cattura MEA alimentato a gas naturale, che abbiamo utilizzato come punto di partenza nella costruzione del modello. In questo caso il gas naturale viene utilizzato per la produzione di energia elettrica con un'efficienza del 51,2%, e contribuisce all'emissione di 5,5 g di CO₂ per MJt alimentato. Utilizzando questi valori si può pesare ed eliminare il contributo del gas naturale in termini di energia elettrica ed emissioni, lasciando solamente il contributo relativo al gas d'acciaieria. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.13, confrontandoli con il caso EBTF alimentato a gas d'acciaieria.

Tabella 3.13: Confronto delle soluzioni con sistema di cattura MEA, epurate dall'effetto dell'aggiunta di gas naturale, con il caso EBTF alimentato a gas d'acciaieria

		EBTF noGN	MEA Taranto epurato	MEA GN++ epurato
Potenza netta	MWe	318,93	200,62	170,12
Combustibile alimentato				
Syngas	MWt	609,84	609,84	609,84
Efficienza	%	52,30	32,90	27,90
Penalizzazione	%	-	-19,40	-24,40
Emissioni				
Emissioni CO ₂	kg/s	118,77	35,82	15,26
Emissioni specifiche	kg/MWhe	1340,65	642,81	322,98
Efficienza cattura	%	-	69,84	87,15
SPECCA	MJt/kg	-	5,82	5,92

Notiamo come, epurando dall'effetto dell'aggiunta di gas naturale, si ottengono valori simili al primo caso MEA alimentato a gas d'acciaieria. I risultati sono confrontabili con quelli in Tabella 3.11.

4. Modellizzazione dell'acciaiera integrata

In questo capitolo ci occuperemo della costruzione di un modello relativo all'acciaiera integrata con altoforno. In particolare ci concentreremo sui tre processi principali che interessano questo tipo di acciaiera: la produzione di coke nei forni di cokefazione, la produzione di ghisa fusa nell'altoforno, e la produzione di acciaio nel convertitore ad ossigeno. Valideremo il nostro modello attraverso il confronto con i dati a disposizione, sia generici che specifici di alcuni impianti. Il modello è utile per determinare i flussi dei gas di recupero all'interno dell'acciaiera e verso l'impianto di potenza, e per determinare le emissioni di anidride carbonica legate alla cokeria e alle *hot stoves* dell'altoforno.

4.1 Modellizzazione dell'impianto di cokefazione del carbone

Nei forni di cokefazione si realizza la pirolisi del carbone ad alta temperatura (1000-1100°C). Come prodotti in uscita si ottengono il coke, e il gas contenente le frazioni più volatili liberatesi durante il processo. Raffreddando il gas le frazioni più pesanti si separano, e vanno a formare *tar* e *light oil*; il gas residuo è il cosiddetto gas di cokeria (o *coke oven gas*). Per scaldare il carbone caricato nei forni è necessario fornire energia attraverso un processo di combustione che avviene in camere adiacenti ai forni. Le pareti di queste camere si portano a una temperatura di 1150-1350°C e trasmettono calore ai forni. Il combustibile alimentato ai bruciatori è lo stesso gas di cokeria, eventualmente miscelato con il gas d'altoforno. Il nostro modello è stato suddiviso in due blocchi distinti, il forno di cokefazione e la camera di combustione, che scambiano calore tra di loro. In Figura 27 è raffigurato lo schema semplificato del modello con i diversi flussi di *input* e *output*.

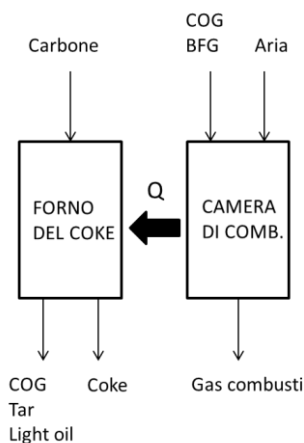


Figura 27: Modello dell'impianto di cokefazione

4.1.1 Modellizzazione del forno di cokefazione del carbone

Nel blocco del forno di cokefazione avvengono contemporaneamente due processi: il riscaldamento del carbone, e la sua conversione chimica ad ottenere i prodotti. Sottolineiamo che la conversione chimica del carbone nei prodotti è un processo lievemente esotermico, ma la richiesta di calore per riscaldamento della carica è nettamente superiore. I due processi sono stati modellizzati in GS con un unico componente, di tipo *chemical converter* : questo componente, fissate temperatura e composizione del flusso in ingresso e in uscita (la composizione in uscita può anche non essere fissata, ma bisogna imporre un opportuno numero di vincoli), calcola il calore globalmente necessario al processo. Per costruire il modello del forno è quindi sufficiente determinare le temperature e le composizioni dei diversi flussi. Nella Tabella 4.1 si prendono in esame tutti i flussi in ingresso e in uscita, uno per uno [7].

Tabella 4.1: Temperatura e composizione dei flussi in ingresso e in uscita dal forno di cokefazione del carbone [7]

	T	Composizione
Input		
Carbone	25°C (amb.)	La composizione chimica di un carbone è molto complessa. Generalmente si fa riferimento all'analisi immediata o approssimata (<i>proximate analysis</i>) e all'analisi elementare (<i>ultimate analysis</i>): da quest'ultima e dal potere calorifico, è possibile risalire a una composizione equivalente del carbone.
Output		
Coke	1000- 1200°C	Il coke è composto prevalentemente dal carbonio fisso contenuto nel carbone. Altri componenti sono le ceneri del carbone stesso, e buona parte dello zolfo.
COG	700- 800°C	Il gas di cokeria è composto in prevalenza da idrogeno e metano, ma anche da CO, CO ₂ , N ₂ , O ₂ , NH ₃ , H ₂ S e idrocarburi leggeri (C _n H _m). Per semplicità il contenuto di NH ₃ è stato considerato trascurabile.
<i>Tar & light oil</i>	700- 800°C	I principali composti di questi prodotti sono benzene, toluene e xylene. Si è scelto per semplicità di schematizzare questi flussi con un unico componente, il benzene (C ₆ H ₆).

Notiamo innanzitutto che la temperatura in uscita del gas liberato dal processo di pirolisi del carbone è intorno a 700-800°C, sensibilmente inferiore alla

temperatura di scarico del coke. Bisogna tenere presente che i gas vengono rilasciati poco per volta durante la fase di riscaldamento della carica; la fase di rilascio più consistente avviene proprio quando la carica si trova a 700-800°C [32]. I gas formati dalla pirolisi vengono via via raccolti dalla testa al forno, e non si scaldano insieme al coke. Il flusso di gas uscente contiene anche *tar* e *light oil*, che vengono successivamente separati in fase di raffreddamento.

Focalizziamo ora l'attenzione sulla composizione chimica dei flussi di *input* e *output*. In Tabella 4.1 abbiamo individuato le principali specie chimiche che compongono i diversi flussi in uscita, cercando di limitarne il numero per semplificare il sistema. Una volta stabilito il numero di specie in uscita, il numero di specie in ingresso al sistema deve essere lo stesso: la composizione equivalente del carbone avrà lo stesso numero di specie contenute nei flussi in uscita. In Tabella 4.2 ricapitoliamo le specie chimiche prese in considerazione per i flussi in *input* e *output*.

Tabella 4.2: Specie chimiche considerate da modello per i flussi in ingresso e in uscita dalla cokeria

	Specie chimiche
Input	CO, C _n H _m , H ₂ , H ₂ O, H ₂ S, N ₂ , O ₂ , S, C, Ash (carbone equivalente)
Output	C, Ash, S (coke); H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ S, C _n H _m (gas di cokeria); C ₆ H ₆ (tar, light oil)

Notiamo che la composizione di *Tar* e *Light oil* è stata schematizzata con un unico componente, il benzene. Si tratta di una semplificazione adottata per contenere il numero di specie da considerare, ma come vedremo dai risultati si ottiene una buona approssimazione.

In Figura 28 è riportato lo schema semplificato del modello del forno di cokefazione realizzato in GS.

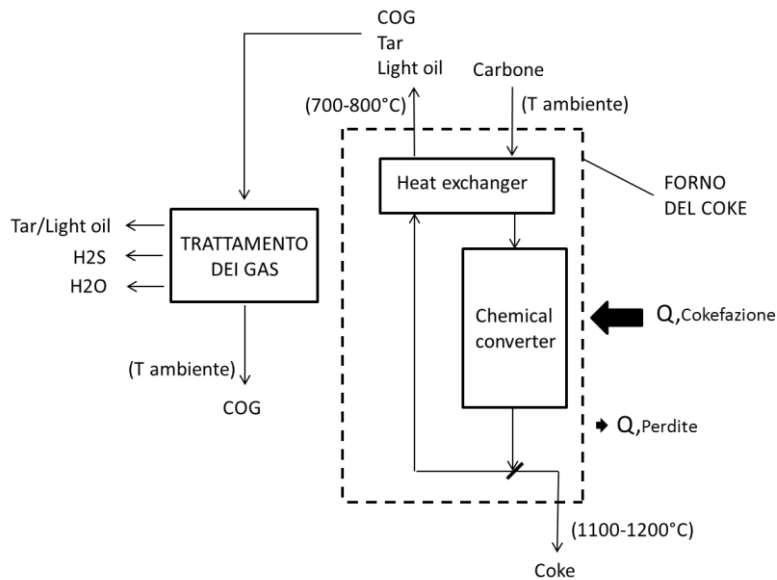


Figura 28: Modello del forno di cokefazione del carbone

Come si vede dallo schema il componente *chemical converter* ammette un unico flusso in ingresso e in uscita. Separare i flussi in uscita non è problematico perché sono composti da specie chimiche diverse tra loro. L'unico problema è che questi flussi non si trovano alla stessa temperatura. Nel modello si può imporre una temperatura del flusso uscente pari alla temperatura del coke (1000-1200°C); si raffredda poi la corrente gassosa fino a 700-800°C preriscaldando il carbone in ingresso al *chemical converter*. Il gas di cokeria uscente viene inviato al sistema di trattamento, dove viene raffreddato e si separano *tar/light oil*, H₂S e H₂O. Per quanto riguarda le perdite termiche relative al forno è possibile esprimerle come perdita percentuale sul calore scambiato dal *chemical converter*. In presenza di dati precisi relativamente alle superfici disperdenti e alla loro temperatura, è possibile stimare le perdite di calore e variare il parametro di perdita per ottenere il valore stimato. Possiamo concludere che il modello del forno di cokefazione è relativamente semplice. Imposte le temperature e le composizioni, come visto sopra, il modello è in grado di calcolare la richiesta di calore del processo di cokefazione del carbone.

4.1.2 Modellizzazione della camera di combustione della cokeria

Passiamo ora alla modellizzazione del blocco relativo alla combustione che fornisce il calore necessario al processo di cokefazione. In fase di combustione si brucia lo stesso gas di cokeria, dopo l'operazione di trattamento, oppure una miscela dei gas d'acciaieria. La temperatura della fiamma è di circa 2000°C [33], e i gas combusti si raffreddano scambiando calore attraverso le pareti delle camere che si trovano a una temperatura tra 1150-1350°C [7]. I gas combusti

escono quindi dalla camera di combustione a una temperatura superiore a 1200°C, e mettono a disposizione una grande quantità di calore che può essere recuperato. In primo luogo il calore dei gas combusti è utilizzato per preriscaldare l'aria e il combustibile alimentati alla camera di combustione. Bisogna infatti sottolineare che i gas bruciati hanno un potere calorifico basso, e per raggiungere una temperatura di fiamma dell'ordine di 2000°C necessitano di un significativo preriscaldamento della miscela. Il preriscaldamento è tanto più significativo quanto più il gas di cokeria viene diluito con gas d'altoforno, che ha un potere calorifico più basso del gas di cokeria. Per maggiore chiarezza in Tabella 4.3 si riportano alcuni dati relativi alla combustione di due diverse miscele gassose nella camera di combustione di una cokeria [33]: una miscela è ricca di gas di cokeria (Miscela A), l'altra di gas d'altoforno (Miscela B).

Tabella 4.3: Dati relativi alla combustione di miscele di gas d'acciaieria nella camera di combustione di una cokeria [33]

		Miscela A	Miscela B
Potere calorifico	MJ/Nm ³	15,58	3,85
Temp. adiabatica di fiamma	°C	2020	2074
% vol. O ₂ nei gas combusti	% vol.	9%	3%
Temp. di prerisc. del combustibile	°C	100	1000
Temp. di prerisc. dell'aria	°C	1000	1000

Dai dati riportati risulta evidente che il calore richiesto dal preriscaldamento della miscela è veramente significativo. Se l'impiego di gas d'altoforno è significativo, la richiesta è tale da non lasciare praticamente calore in eccesso recuperabile in modo utile. Se il combustore è alimentato solamente con gas di cokeria è invece possibile pensare di recuperare parte del calore, ad esempio con la produzione di vapore.

In assenza di dati relativi al sistema di combustione si possono imporre una temperatura di fiamma dell'ordine di 2000°C, un contenuto di ossigeno del 3-4% nei gas combusti, e una temperatura di uscita dei gas dalla camera di combustione di 100-150°C superiore alla temperatura del coke nel forno. I valori specifici possono essere determinati in fase di calcolo variando opportunamente la temperatura di preriscaldamento di aria e combustibile, il rapporto aria/combustibile, e la portata di combustibile.

In Figura 29 è riportato lo schema semplificato del modello della camera di combustione realizzato in GS. Il modello accanto al preriscaldamento dell'aria e del combustibile prevede anche la possibilità di un recupero termico utile con produzione di vapore, che in qualche caso è realizzabile.

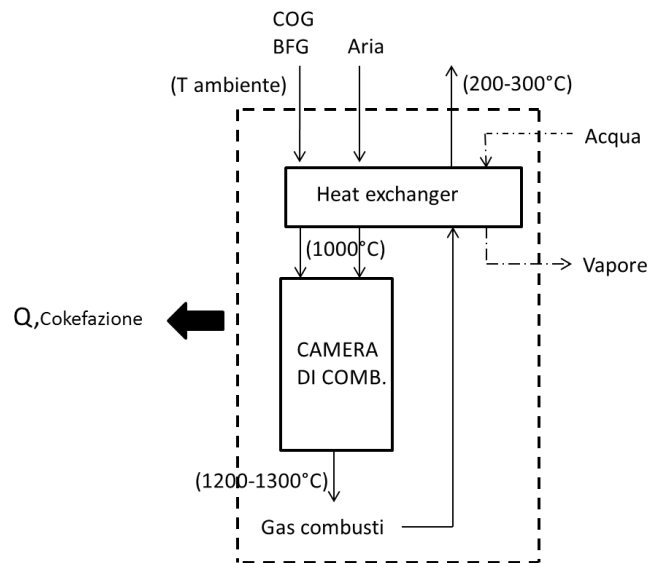


Figura 29: Modello della camera di combustione di una cokeria

Ricordiamo che lo scambio di calore tra i gas combusti e la miscela alimentata al combustore in realtà non è uno scambio diretto. I gas combusti scaricati e l'aria alimentata attraversano dei canali con pareti in materiale refrattario con un'elevata capacità termica. Periodicamente il percorso dell'aria di alimento e dei gas combusti viene invertito; l'aria passando tra le pareti preriscaldiate dal flusso di gas combusti si riscalda, mentre i gas combusti vanno a riscaldare le pareti dove successivamente passerà l'aria. Pur trattandosi di uno scambio indiretto di calore, dal punto di vista della quantità di calore scambiata è del tutto analogo a uno scambio diretto.

4.2 Calibrazione e validazione del modello del forno di cokefazione del carbone

In questo paragrafo ci occupiamo di applicare il nostro modello della cokeria a un impianto di cui conosciamo alcuni dati in *input* e il bilancio di energia [34]. L'impianto in questione fa parte di un'acciaieria di proprietà di Erderim, società turca produttrice di acciaio. Valuteremo i risultati ottenuti con il modello per provare la sua validità.

4.2.1 Analisi dei dati disponibili e supposizioni sui dati mancanti

In Tabella 4.4 sono riassunti i dati che abbiamo a disposizione relativamente a questo impianto [34].

Tabella 4.4: Dati relativi all'impianto di cokefazione dell'acciaieria Erderim [34]

Impianto cokefazione Erderim	
Forno	
Carbone	<ul style="list-style-type: none"> • caricato a temperatura ambiente (20°C) • potere calorifico pari a 7680 kcal/kg • 1256,8 kg/TP (Tonnellata di Prodotto) • contenuto del 10% di ceneri
Coke	<ul style="list-style-type: none"> • riscaldato fino a 1100°C • calore specifico pari a 0,359 kcal/kg°C (1100°C) • potere calorifico pari a 6995 kcal/kg • 1000 kg/TP
<i>Coke Oven Gas</i>	<ul style="list-style-type: none"> • temperatura in uscita di 700°C • calore specifico pari a 0,965 kcal/kg°C (700°C) • potere calorifico pari a 4384 kcal/Nm³ • 393,8 Nm³/TP • composizione post-trattamento nota (vedi Tabella 4.5)
<i>Tar</i>	<ul style="list-style-type: none"> • esce insieme al flusso di gas a 700°C • potere calorifico pari a 9000 kcal/kg • 38,9 kg/TP
<i>Light oil</i>	<ul style="list-style-type: none"> • esce insieme al flusso di gas a 700°C • potere calorifico pari a 10032 kcal/kg • 8,9 kg/TP
Camera combustione	
Combustibile	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Coke oven gas</i> a 60°C in ingresso • calore specifico pari a 0,712 kcal/kg°C (60°C) • 12,9 Nm³ COG/TP
Comburente	<ul style="list-style-type: none"> • aria a temperatura ambiente in ingresso • 107,7 kg/TP
Gas combusti	<ul style="list-style-type: none"> • temperatura allo scarico pari a 250°C • calore specifico pari a 0.259 kcal/kg°C (250°C)

In Tabella 4.5 riportiamo la composizione volumetrica del gas di cokeria dopo il trattamento [34].

Tabella 4.5: Composizione e potere calorifico del gas di cokeria [34]

COG	
Composizione vol. %	
CO	8,0
CH ₄	22,2
C ₂ H ₆	1,0
C ₄ H ₈	2,0
H ₂	59,0
O ₂	0,5
N ₂	4,3
CO ₂	3,0
Peso molecolare	11,09
Potere calorifico inferiore	
MJ/kg	37,09
MJ/Nm ³	18,35
kcal/Nm ³	4384

Nel modello implementato per il forno del coke è necessario imporre le temperature e le composizioni dei flussi in ingresso e in uscita. Per quanto riguarda le temperature abbiamo a disposizione tutti i dati di interesse. Relativamente alle composizioni invece disponiamo solo della composizione del COG. Non vengono forniti dati relativamente alla composizione del carbone in ingresso, quindi siamo costretti a ricavarla a partire dai flussi in uscita, facendo alcune ipotesi. Per semplicità supporremo che il *tar* e il *light oil* siano composti solamente da benzene (C₆H₆), come previsto dal modello. Per quanto riguarda il coke è composto per il 10% da ceneri, mentre non si conosce il contenuto di zolfo. Generalmente il contenuto di zolfo nel coke non supera lo 0,7% [35], per cui consideriamo un contenuto dello 0,6%. Restano da definire le quantità di H₂S e H₂O in uscita con il COG. La presenza di H₂S nel COG risulta sempre tra 4-12 g/Nm³ [7]: per semplicità consideriamo un contenuto di 8 g/Nm³. La quantità di H₂O è stata ipotizzata pari alla differenza tra la quantità di carbone in *input*, e le quantità di coke, COG e *tar/light oil* in uscita. Resta da definire la quota di H₂O proveniente dall'umidità del carbone, e la quota formata invece durante il processo di pirolisi per reazione tra idrogeno e ossigeno: in prima approssimazione quest'ultima quantità può essere ritenuta trascurabile perché l'ossigeno presente nel carbone va a legarsi prevalentemente con il carbonio, formando CO e CO₂. Tutto il contenuto di H₂O verrà considerato proveniente dall'umidità del carbone. A questo punto è possibile risalire alla composizione

del carbone in ingresso. In Tabella 4.6 sono riassunte tutte le informazioni e le ipotesi relative alla composizione dei flussi in uscita.

Tabella 4.6: Dati e ipotesi relative alla composizione dei flussi in uscita dal forno della cokeria.

Coke	<ul style="list-style-type: none"> • contenuto di ceneri noto pari a 10% • contenuto di zolfo imposto pari a 0,6%
Coke Oven Gas	<ul style="list-style-type: none"> • composizione post-trattamento nota (senza H₂S e H₂O) • contenuto di H₂S imposto pari a 8 g/Nm³ • contenuto di H₂O ricavato per differenza di massa tra input e output • tutto il quantitativo di H₂O imposto come contenuto di umidità del carbone
Tar & Light oil	<ul style="list-style-type: none"> • imposta composizione contenente come unica specie C₆H₆

In Tabella 4.7 si riporta l'*ultimate analysis* del carbone alimentato, ricavata attraverso le ipotesi fatte sulla composizione dei flussi in uscita sopra elencate, e imponendo come condizione che il quantitativo di H₂O presente nel COG sia il contenuto di umidità del carbone.

Tabella 4.7: Ultimate analysis del carbone ricavata a partire dalla composizione dei flussi in uscita

<i>Ultimate analysis</i> (peso %)	
C	82,3
S	0,72
N	1,69
H	3,54
O	3,36
Ash	8,00
H ₂ O (umidità)	0,38
Potere calorifico (kcal/kg)	7680

Dall'*ultimate analysis*, noto il potere calorifico, possiamo risalire alla composizione equivalente del carbone che riportiamo in Tabella 4.8.

Tabella 4.8: Composizione equivalente del carbone

Composizione equivalente del carbone (vol. %)	
CO	2,50
C ₂ H ₂	0,40
C ₂ H ₄	11,3
C ₂ H ₆	0,07
C ₃ H ₈	0,91
H ₂	0,22
H ₂ O	0,85
H ₂ S	0,11
N ₂	0,96
O ₂	0,00
S	0,24
H ₂ O (L)	0,34
C (S)	80,3
Ash	1,83
Potere calorifico (kcal/kg)	7680

Fisseremo la composizione equivalente del carbone come *input* al modello. La composizione dei flussi in uscita verrà calcolata dal modello utilizzando i rapporti tra le diverse specie chimiche indicati in Tabella 4.9, che sono stati determinati sulla base dei dati e delle ipotesi riportati in Tabella 4.6. I rapporti sono espressi in termini volumetrici.

Tabella 4.9: Condizioni imposte da modello per determinare la composizione del flusso in uscita

Rapporti fissati da modello (vol./vol.)	
H ₂ /CH ₄	2,65
CO/CO ₂	2,70
N ₂ /O ₂	8,00
S/H ₂ S	2,38
CH ₄ /C ₆ H ₆	6,50
CH ₄ /C ₄ H ₈	11,0
C ₄ H ₈ /C ₂ H ₆	2,00

Per quanto riguarda il modello della camera di combustione, disponiamo dei dati relativi alla portata di combustibile e comburente alimentati, con le relative temperature in ingresso al sistema di preriscaldamento. L'unica incognita resta la temperatura a cui vengono preriscaldati il combustibile e l'aria prima dell'ingresso in camera. Il combustibile alimentato è il gas di cokeria, che ha un buon potere calorifico. Riferendoci ai dati in Tabella 4.3, supporremo un preriscaldamento del COG a 100°C, e una temperatura di preriscaldamento dell'aria pari a 700°C per ottenere una temperatura di fiamma superiore a 2000°C.

Oltre ai dati che abbiamo discusso, disponiamo del bilancio energetico dell'impianto [34]. In Tabella 4.10 sono riportate le voci prese in considerazione dal bilancio, suddivise in *input* e in *output*.

Tabella 4.10: Bilancio energetico dell'impianto di cokefazione dell'acciaieria Erderim [34]

Bilancio energetico	kcal/TP	%
Input		
Combustione COG	560654	86,36
Calore sensibile combustibile	1814	0,28
Energia di reazione*	86779	13,36
Output		
Calore sensibile coke	386944	59,60
Calore sensibile COG	127643	19,66
Calore sensibile gas combusti	67924	10,46
Perdite di calore	1369	0,22
Altro	65367	10,06

* La voce non è stata valutata in maniera corretta

Sottolineiamo innanzitutto che la voce "Altro", oltre a tener conto di eventuali voci non considerate nel bilancio, contiene la quantità di calore utile recuperata dai gas combusti. Il combustibile infatti è COG, non miscelato con gas d'altoforno: questo consente di avere una minore richiesta di calore per il preriscaldamento, e una maggiore disponibilità di calore recuperabile in modo utile. Nel nostro modello prevedremo un recupero di calore accanto al preriscaldamento di combustibile e comburente, impostando una temperatura di scarico dei gas combusti pari a 250°C, come indicato nei dati. La voce "Perdite di calore" contiene le perdite di calore attraverso le pareti del forno; queste perdite sono state stimate in modo preciso, basandosi sulle superfici disperdenti e sulla loro temperatura. Varieremo quindi il parametro di perdita del forno nel nostro modello per ottenere le stesse perdite.

Riprenderemo in seguito il bilancio per riportare i risultati del nostro modello di calcolo, e confrontarli con i dati. Non potremo confrontare la voce “Energia di reazione” perché è stata valutata in maniera errata. Il calore liberato dalle reazioni di formazione del coke va valutato come differenza di entalpia tra reagente (carbone) e prodotti (coke, COG, *tar/light oil*) a temperatura ambiente. Nel bilancio fornito il calore di reazione viene invece stimato in maniera semplicistica come il calore di formazione del CO e della CO₂ contenuti nel COG, ipotizzando che la composizione in ingresso e in uscita sia la stessa ad eccezione del carbonio e dell’ossigeno che vanno a formare CO e CO₂: l’ipotesi non può essere considerata valida. Allo stesso modo non potremo confrontare la voce “Altro” perché è stata ricavata per differenza su un bilancio errato.

4.2.2 Confronto del modello con l’impianto reale

In questo paragrafo si effettua un breve confronto tra i risultati ottenuti e i dati reali a disposizione. In Tabella 4.11 si confrontano i diversi flussi in termini di quantità, potere calorifico e calore specifico.

Tabella 4.11: Confronto tra dati forniti e risultati ottenuti da modello per tutti i flussi relativi alla cokeria

	Quantità [kg/TP]		Potere calorifico [kcal/kg]		Calore specifico [kcal/kg°C]	
	Dati	Modello	Dati	Modello	Dati	Modello
Forno						
Carbone	1257	1242	7680	7680	-	-
Coke	1000	1000	6995	7020	0,359	0,360
COG	194,5	193,7	8841	8793	-	0,827
Tar	38,9	46,6	9000	9869	-	0,482
Light oil	8,90		10032		-	
Camera combustione						
COG	63,7	63,4	8841	8793	0,712	0,694
Aria	1077	1000	-	-	-	-
Gas combusti	1140	1063	-	-	0,259	0,265

Notiamo che la semplificazione di trattare *tar* e *light oil* come un unico flusso composto da benzene ha portato buoni risultati sia in termini di quantità prodotta, sia in termini di potere calorifico.

Purtroppo non abbiamo dati precisi relativamente alla combustione del COG per poter effettuare un confronto. Comunque possiamo trarre delle indicazioni utili dai risultati ottenuti dal nostro modello, riportati in Tabella 4.12.

Tabella 4.12: Risultati ottenuti da modello relativamente alla camera di combustione della cokeria

Temp. di fiamma	°C	2089
Contenuto di O ₂ nei gas combusti	% vol.	5,8
Temp. dei gas combusti all'uscita dalla camera di combustione	°C	1181

Notiamo che i dati sono molto simili a quelli riportati in Tabella 4.3 e relativi alla miscela ricca di COG. La temperatura di preriscaldamento è stata fissata a 700°C, ancora più bassa in questo caso perché il potere calorifico è superiore (non c'è alcun miscelamento con gas d'altoforno). Per quanto riguarda la temperatura di uscita dei gas combusti dalla camera otteniamo un valore di quasi 1200°C, ovvero all'incirca 100°C in più rispetto alla temperatura raggiunta dal coke, che si trova dall'altra parte della parete: è un risultato ragionevole.

In Tabella 4.13 riportiamo infine il bilancio energetico dell'impianto ottenuto con il modello, confrontandolo con quello fornito.

Tabella 4.13: Confronto tra bilancio energetico fornito e quello risultante da modello relativamente alla cokeria

Bilancio energetico cokeria	kcal/TP		%	
	Dati	Modello	Dati	Modello
Input				
Combustione COG	560654	557019	86,36	77,16
Calore sensibile combustibile	1814	1760	0,28	0,24
Energia di reazione	*86779	163136	*13,37	22,60
Output				
Calore sensibile coke	386944	386967	59,6	53,60
Calore sensibile COG		108892		15,08
Calore sensibile Tar/Light oil	127643	15274	19,66	2,12
Calore sensibile H ₂ O/H ₂ S		2121		0,29
Calore sensibile gas combusti	67924	70515	10,46	9,77
Perdite di calore	1369	1412	0,22	0,20
Recupero di calore & Altro	65367	136735	10,07	18,94

* La voce non è stata valutata in maniera corretta

4.3 Modellizzazione dell'altoforno

La modellizzazione dell'altoforno è sicuramente la parte più complessa da affrontare. L'altoforno è un complesso reattore termochimico, all'interno del quale viene realizzata la riduzione degli ossidi di ferro e la fusione del metallo. Cercheremo di realizzare un modello che sia il più semplice possibile, in funzione di alcuni parametri chiave, che potranno essere stimati in maniera precisa con un modello termo-chimico-fluidodinamico più dettagliato. In Figura 30 riportiamo due immagini dell'altoforno, una relativa al profilo termico del reattore (a) e l'altra relativa allo stato del materiale nelle diverse zone (b).

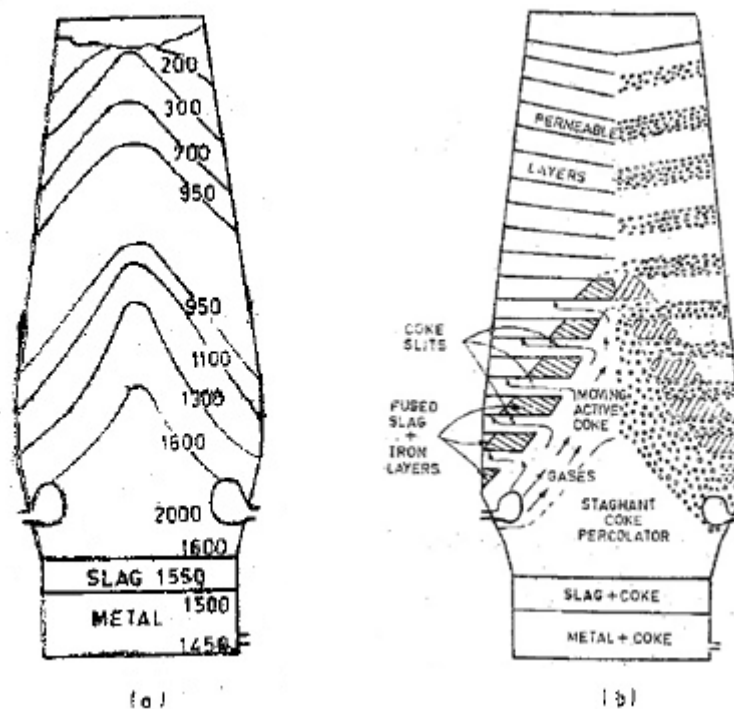


Figura 30: Profilo termico (a) e stato del materiale (b) all'interno di un altoforno

All'interno dell'altoforno si realizza un flusso controcorrente tra i solidi che vengono caricati in testa e scendono verso il basso, e i gas che vengono alimentati in zona di combustione, o si formano per combustione o riduzione diretta, e risalgono verso l'alto. Nonostante la consistente portata volumetrica di gas generata, grazie alle grandi dimensioni del forno, i gas risalgono con una velocità tale da consentire un tempo di contatto sufficiente tra fase solida e fase gassosa, affinché possano avvenire le reazioni di riduzione e possa esserci lo scambio termico che riscalda la carica. Il corretto funzionamento dell'altoforno è strettamente legato alle caratteristiche e alle dimensioni dei solidi alimentati, che vanno ad influire sulla permeabilità della carica rispetto ai gas e sul contatto gas-solidi. In particolare il coke svolge un ruolo fondamentale per il

funzionamento del reattore: mentre il resto della carica fonde a partire da 1350°C, il coke si mantiene in fase solida e al di sotto della zona delle tubiere forma un letto attraverso cui cola il materiale fuso, che si accumula sul fondo (vedi Figura 30). Il coke sostiene il peso della carica sovrastante e permette alla carica di mantenere una discreta permeabilità ai gas nella zona sopra le tubiere dove comincia a formarsi del materiale fuso. Il coke contenuto nel letto che si forma sotto le tubiere e sopra il bagno fuso, lentamente si consuma perché il carbonio tende a passare in soluzione con il metallo fuso formando la ghisa, ma viene rimpiazzato da altro coke che discende con la carica. Ricordiamo che nell'altoforno tradizionale il coke ha anche il compito di formare il gas riducente ricco di CO, e di fornire calore per sostenere termicamente il reattore.

4.3.1 Suddivisione del modello dell'altoforno in zone

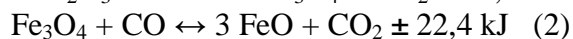
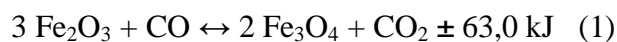
Schematizzeremo il nostro modello con due flussi, uno solido e uno gassoso, in controcorrente che attraversano diverse zone, distinte in base alle reazioni da cui sono interessate. Il primo passo è quello di individuare le principali reazioni chimiche che avvengono nell'altoforno, e distinguere le diverse zone dove queste avvengono. La fonte [36] distingue 6 diverse zone, riportando quello che avviene all'interno di ogni zona: possiamo prendere questa suddivisione come punto di partenza.

4.3.1.1 - 1ª zona: dalla bocca a 400°C

In questa zona si ha essenzialmente l'essiccamento e il preriscaldamento fino a 400°C del materiale caricato. I gas alla bocca hanno generalmente una temperatura compresa tra i 150°C e i 300°C. In questa zona non avvengono reazioni chimiche, ma c'è soltanto scambio termico tra il flusso gassoso e quello solido.

4.3.1.2 - 2ª zona: temperatura da 400°C a circa 800°C

In tale zona predominano le reazioni di riduzione indiretta degli ossidi di ferro ad opera del CO contenuto nel flusso gassoso, secondo le seguenti reazioni chimiche:



Le reazioni rappresentano la progressiva riduzione degli ossidi di ferro da Fe₂O₃ a Fe₃O₄, a FeO e infine a Fe. Notiamo che le reazioni di riduzione indiretta ad opera del CO sono tutte reazioni esotermiche. La prima reazione di riduzione

può essere considerata tutta spostata verso destra già alle basse temperature della parte superiore dell'altoforno. Infatti nel grafico in Figura 31 che riporta le curve di equilibrio degli ossidi di ferro in funzione della temperatura e della concentrazione di CO, la curva di equilibrio $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ non compare oltre i 400°C , neanche per bassissime concentrazioni di CO: è chiaro che la reazione è decisamente spostata verso destra. Affinché avvengano le reazioni di riduzione a Fe occorre che le condizioni che si realizzano in questa zona del forno stiano a destra della curva di equilibrio FeO-Fe. Per questo motivo è necessario avere un forte eccesso di CO: in fase di combustione bisogna bruciare più carbonio per produrre una quantità di CO superiore a quella strettamente necessaria per la reazione di riduzione; questo CO anche se non prende parte alla reazione impedisce che la CO_2 formata vada a riossidare il ferro, spostando appunto l'equilibrio della reazione verso destra.

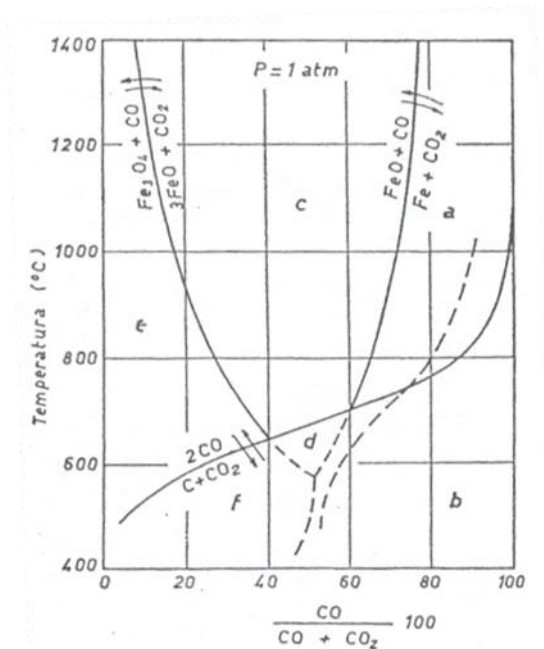
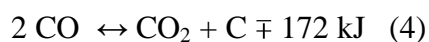


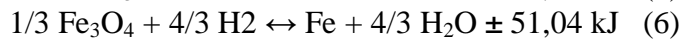
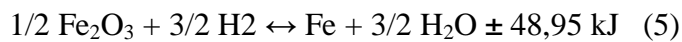
Figura 31: Curve di equilibrio degli ossidi di ferro e curva di Boudouard in funzione della temperatura e della concentrazione di CO

Notiamo che la zona a destra della curva di equilibrio FeO-Fe, che rappresenta le condizioni che si vogliono realizzare, tra i 400°C e gli 800°C ricade quasi completamente nella zona b, che rappresenta la zona di riduzione indiretta. La zona b infatti si trova a destra della curva di Boudouard, ovvero la curva di equilibrio CO- CO_2 . La reazione che coinvolge CO e CO_2 è la seguente:



Nella zona b la reazione è spostata verso destra, quindi la CO₂ che si forma per effetto della riduzione degli ossidi di ferro ad opera del CO non reagisce con il carbonio. Anzi in questa zona, avviene in piccola misura la reazione inversa, ovvero la dissociazione del CO con la deposizione di carbonio piroforico, che viene catalizzata dal minerale di ferro e favorisce la successiva riduzione del minerale.

Le reazioni di riduzione indiretta coinvolgono anche l'idrogeno presente nel flusso gassoso insieme al CO, ma in misura minore. La riduzione indiretta degli ossidi di ferro ad opera di H₂ avviene secondo le seguenti reazioni chimiche [37]:



4.3.1.3 - 3ª zona: temperatura da 800°C a circa 1350°C

In questa zona si riscontra la maggiore intensità della riduzione diretta degli ossidi di ferro, reazione accompagnata da un grande assorbimento di calore. Alle reazioni di riduzione degli ossidi di ferro ad opera del CO, che sono esotermiche, si accompagna infatti la reazione inversa alla (4):



La CO₂ formata dalla riduzione del CO va a reagire con il carbonio contenuto nel coke per dare nuovamente CO. Questa reazione è fortemente endotermica, e rende il processo di riduzione diretta leggermente endotermico. Si parla di riduzione diretta proprio perché il processo di riduzione va a consumare direttamente il carbonio, e non il CO formatosi indirettamente dal carbonio. Richiamando il grafico in Figura 31 notiamo che la riduzione diretta si verifica nella zona a. In questa zona infatti la curva di Boudouard si trova a sinistra, quindi la reazione (4) procede verso sinistra, ovvero verso il consumo di carbonio ad opera della CO₂ formata per dare nuovamente CO.

Sempre in questa zona con temperature tra 800°C e 1350°C, ha luogo la dissociazione del calcare secondo la reazione:

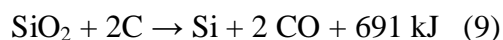


Anche questa reazione comporta un notevole assorbimento di calore. Il calcare viene alimentato nell'altoforno per generare la calce (CaO). La calce svolge un ruolo fondamentale nella formazione delle scorie, che vanno a inglobare tutte le impurità contenute nella carica. La calce è contenuta in piccola parte nei minerali ferrosi, ma è necessario aggiungerne una discreta quantità in funzione del grado di purezza della carica. Per non gravare sul bilancio termico

dell'altoforno, visto che la reazione di dissociazione del calcare è fortemente endotermica, buona parte della calce viene prodotta all'esterno dell'altoforno, durante i processi di pretrattamento della carica (ad esempio la sinterizzazione) o in forni appositi. Generalmente parte della calce viene comunque alimentata sotto forma di calcare perché le reazioni endotermiche che avvengono in questa zona consentono di moderare la temperatura dei gas alla bocca, e di controllare l'estensione della zona di riduzione diretta.

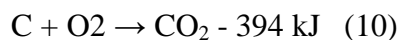
4.3.1.4 - 4ª zona: temperatura da 1350°C a circa 1600°C

In questa zona avviene la riduzione di altri minerali contenuti nella carica. Oltre agli ossidi di ferro nella carica sono presenti anche ossidi di silicio e manganese. Il silicio e il manganese si riducono per riduzione diretta in questa zona, e vanno in soluzione con la ghisa fusa: sempre in questa zona infatti avviene la fusione del ferro, col quale finisce in soluzione una discreta quantità di carbonio, portando alla formazione della ghisa. Il silicio e il manganese non passano integralmente nella ghisa, perché la riduzione di questi metalli non è mai completa: la parte restante è inglobata nella scorie. Riportiamo la reazione di riduzione diretta del silicio, che rappresenta una voce non trascurabile nel bilancio energetico dell'altoforno:



4.3.1.5 - 5ª zona: temperatura da 1800°C a circa 2000°C

In questa zona si raggiungono le massime temperature, di circa 1800-2000°C. Temperature superiori ai 2000°C si riscontrano in prossimità degli ugelli delle tubiere, dove per azione dell'ossigeno contenuto nel vento caldo (*hot blast*, ovvero aria preriscaldata a elevata temperatura nelle *hot stoves*) si può avere la combustione completa del carbonio a CO₂ secondo la reazione esotermica:



La CO₂ formata si trova però subito dopo a contatto con il carbonio incandescente presente nel coke e si riduce a CO secondo la reazione endotermica già vista (7), la quale contribuisce a ridurre sensibilmente la temperatura. A una distanza di circa un metro dall'orifizio dell'ugello il contenuto di CO₂ nell'atmosfera è nullo. L'atmosfera è costituita esclusivamente da CO, oltre all'azoto e a una piccola quota di idrogeno in funzione dell'umidità dell'aria e del contenuto di idrogeno nei combustibili iniettati in zona di combustione (generalmente carbone polverizzato). In Figura 32 è riportata la composizione del gas in funzione della distanza dalle tubiere.

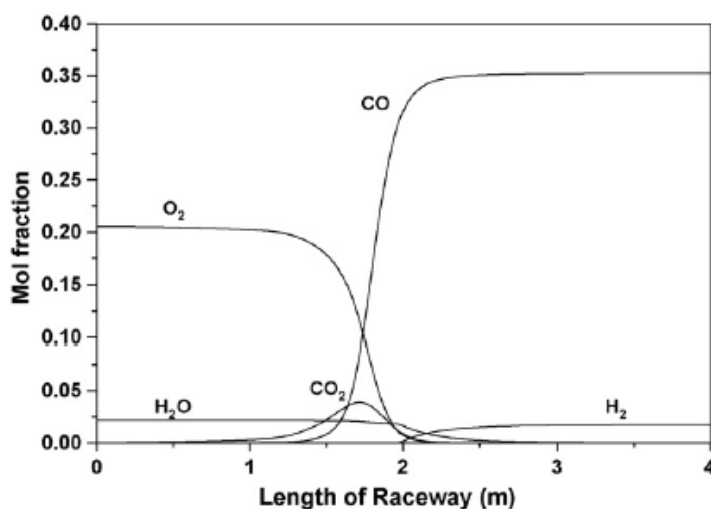


Figura 32: Composizione dei gas in funzione della distanza dall'ugello

4.3.1.6 - 6ª zona: temperatura di circa 1600°C

Il materiale completamente fuso si raccoglie in fondo all'altoforno, nel crogiolo, dove si ha la separazione delle scorie (loppa) dalla ghisa e lo svolgimento delle ultime reazioni. Poiché tali reazioni sono endotermiche, e data la notevole dispersione di calore attraverso le pareti e il fondo del crogiolo, la temperatura è nettamente più bassa rispetto alla zona delle tubiere.

4.3.2 Definizione del modello dell'altoforno

Dopo aver suddiviso l'altoforno in diverse zone, individuando per ciascuna le principali reazioni che avvengono all'interno, occorre adesso definire il modello, e in particolare le interazioni tra il flusso gassoso e il flusso solido che procedono in controcorrente. I due flussi scambiano tra loro calore e materia attraverso le reazioni chimiche. Lo scambio di calore può essere schematizzato con componenti di tipo scambiatore di calore, mantenendo i flussi separati. Per quanto riguarda le reazioni di riduzione dei minerali, che coinvolgono entrambe le fasi, solida e gassosa, è necessario mettere in contatto i due flussi. La soluzione più semplice è quella di miscelare i solidi reagenti con i gas, far avvenire la reazione, e quindi separare i prodotti solidi da quelli gassosi per rimescolarli con il flusso in fase solida. Ogni zona sarà contraddistinta nel modello da uno scambiatore di calore gas-solidi e/o da un reattore chimico. In Tabella 4.14 si riporta, zona per zona, come è stato impostato il modello, evidenziando le variabili da impostare per il calcolo.

Tabella 4.14: Modellizzazione dell'altoforno

Modello dell'altoforno	
1° zona: dalla bocca a 400°C	
Flussi	<ul style="list-style-type: none"> • Solidi e gas in controcorrente
Scambio termico	<ul style="list-style-type: none"> • Scambiatore di calore gas-solidi • I solidi entrano a temperatura ambiente ed escono a 400°C • L'umidità contenuta nella carica solida evapora nello scambiatore; all'uscita viene separata e miscelata col flusso di gas • La temperatura dei gas viene calcolata dal modello
Reazioni chimiche	<ul style="list-style-type: none"> • Nessuna reazione
2° zona: da 400°C a 800°C	
Flussi	<ul style="list-style-type: none"> • Solidi e gas in controcorrente
Scambio termico	<ul style="list-style-type: none"> • Scambiatore di calore gas-solidi • I solidi entrano a 400°C ed escono a 800°C • La temperatura dei gas viene calcolata dal modello
Reazioni chimiche	<ul style="list-style-type: none"> • Riduzione indiretta degli ossidi di ferro • La quantità di ossigeno degli ossidi di ferro che viene ridotta in questa zona dipende dal peso relativo tra riduzione diretta e indiretta, che è una variabile del modello • Fe_2O_3 viene ridotto tutto a FeO • Parte FeO viene ridotto e Fe • Si impone la condizione di equilibrio tra le diverse specie in fase gassosa all'uscita del reattore
3° zona: da 800°C a 1350°C	
Flussi	<ul style="list-style-type: none"> • Solidi e gas in controcorrente
Scambio termico	<ul style="list-style-type: none"> • Scambiatore di calore gas-solidi • I solidi entrano a 800°C ed escono a 1350°C • La temperatura dei gas viene calcolata dal modello
Reazioni chimiche	<ul style="list-style-type: none"> • Riduzione diretta degli ossidi di ferro e calcinazione del calcare • FeO viene ridotto tutto a Fe • CaCO_3 si trasforma tutto in CaO

	<ul style="list-style-type: none"> • Si impone la condizione di equilibrio tra le diverse specie in fase gassosa all'uscita del reattore
4° zona: da 1350°C a 1600°C	
Flussi	<ul style="list-style-type: none"> • Solidi/liquidi e gas in controcorrente
Scambio termico	<ul style="list-style-type: none"> • Scambiatore di calore gas-solidi/liquidi • I solidi entrano a 1350°C ed escono a 1600°C • Fe e Si fondono e passano in fase liquida • La temperatura dei gas viene calcolata dal modello • Perdite di calore verso l'ambiente, che sono una variabile del sistema
Reazioni chimiche	<ul style="list-style-type: none"> • Riduzione diretta degli ossidi di silicio • SiO₂ viene ridotto a Si • La quantità di SiO₂ che viene ridotta dipende dal quantitativo di silicio contenuto nella ghisa, che è una variabile del modello • Si impone la condizione di equilibrio tra le diverse specie in fase gassosa all'uscita del reattore
5° zona: zona delle tubiere	
Flussi	<ul style="list-style-type: none"> • Solo flusso gassoso
Scambio termico	<ul style="list-style-type: none"> • Assenza scambio di calore con altri flussi • Perdite di calore verso l'ambiente, che sono una variabile del sistema
Reazioni chimiche	<ul style="list-style-type: none"> • Reazioni di combustione • La quantità di carbonio che non brucia in combustione ma resta contenuta nella ghisa, è una variabile del modello • All'uscita del reattore chimico non c'è presenza di CO₂, ma solamente CO • Si impone la condizione di equilibrio tra le diverse specie all'uscita del reattore
6° zona: zona del crogiolo	
Flussi	<ul style="list-style-type: none"> • Solo flusso solidi/liquidi
Scambio termico	<ul style="list-style-type: none"> • Assenza scambio di calore con altri flussi • Perdite di calore verso l'ambiente, che sono una variabile del sistema
Reazioni chimiche	<ul style="list-style-type: none"> • Assenza di reazioni

Per fare maggiore chiarezza andiamo ora ad analizzare gli aspetti più importanti relativi alla modellizzazione appena descritta.

Nella 5° zona, quella delle tubiere dove avviene la combustione, è stata trascurata la presenza del materiale fuso, come se il materiale attraversasse la zona delle tubiere senza interagire con i gas. Dal punto di vista del bilancio l'ipotesi fatta può essere ritenuta valida perché il materiale fuso entra in questa zona intorno a 1600°C, ed esce all'incirca alla stessa temperatura. A conferma di quanto detto si veda il profilo termico del reattore nella Figura 30 (a) precedentemente riportata. Abbiamo quindi schematizzato la 5° zona semplicemente come un combustore dove si generano i gas caldi, che poi risalgono in controcorrente e interagiscono con la carica. In realtà in questa zona avvengono ancora delle reazioni di riduzione diretta nel materiale fuso, ma per semplicità nel nostro modello consideriamo tutte le reazioni di riduzione diretta localizzate nella 3° e nella 4° zona, quindi non occorre tenerne conto. Dal punto di vista del bilancio energetico complessivo non cambia niente, si otterrà però una temperatura dei gas all'uscita della zona di combustione più alta di quella reale, perché le reazioni di riduzione diretta sono endotermiche. Bisogna invece considerare le dispersioni termiche verso l'ambiente, attraverso un parametro di perdita di calore nel componente combustore.

Nella 6° zona, quella del crogiolo, si raccolgono e si separano per differenza di densità le scorie e la ghisa. Non c'è ovviamente presenza di gas, quindi non ci sono interazioni da schematizzare. In questa zona avvengono le ultime reazioni nel materiale fuso, e si ha una notevole dispersione di calore verso l'ambiente, elementi che contribuiscono a raffreddare il materiale in uscita. Sempre da Figura 30 (a) notiamo infatti che le scorie escono intorno a 1550°C, e la ghisa a temperatura più bassa, circa 1450°C. Il modello tiene conto di questi fenomeni sempre attraverso un parametro di perdita di calore, che può essere impostato per ottenere la temperatura del materiale all'uscita dell'altoforno.

Nella 4° zona avviene la parziale riduzione degli ossidi di silicio e manganese. Nel nostro modello consideriamo solamente la riduzione del silicio che ha il peso più rilevante. Non si tiene conto della presenza di manganese, o altri elementi come ad esempio il fosforo perché trascurabile dal punto di vista del bilancio energetico. Sempre in questa zona si ha la fusione della carica solida, ad eccezione del coke. Nel modello è prevista la fusione del ferro e del silicio, non quella delle ceneri per assenza di informazioni precise riguardo alle proprietà termodinamiche delle stesse. Per questo nel parametro di perdita del modello occorre inglobare il calore di fusione delle ceneri oltre alle perdite termiche verso l'ambiente.

Nella 3° zona il modello prevede solo reazioni di riduzione diretta degli ossidi di ferro. In realtà questa zona vede la prevalenza delle reazioni di riduzione diretta, ma non esclude la riduzione indiretta. Se fosse tutta riduzione diretta infatti il contenuto di CO₂ nei gas resterebbe nullo, come all'uscita dalla zona di

combustione: in realtà non è così; nella Figura 31 precedentemente riportata si evidenzia un contenuto non trascurabile di CO_2 all'uscita della zona di riduzione diretta. Ricordiamo che il processo di riduzione parte sempre da una riduzione indiretta ad opera del CO che forma CO_2 ; la CO_2 è spinta poi dall'equilibrio della reazione (4) a legarsi con il carbonio per formare ancora CO: il fatto che l'equilibrio spinga verso la formazione di CO non implica che la reazione sia del tutto spostata verso destra, e inoltre entra in gioco la velocità della reazione, che è influenzata da altri fattori come la temperatura e le concentrazioni locali dei reagenti. Non sorprende quindi la presenza di CO_2 all'uscita della 3° zona. Alla luce di quanto detto sarebbe più giusto tenere conto di una quota di riduzione indiretta anche nella 3° zona; non essendo però in grado di stabilire l'entità di questa quota abbiamo deciso di separare riduzione diretta e indiretta in due zone nettamente distinte. Considerare tutte le reazioni di riduzione indiretta nella 2° zona, anche se in parte avvengono nella 3°, non ha alcuna influenza ai fini del bilancio complessivo. L'unico aspetto da tenere in conto è che i gas all'uscita della 3° zona avranno in realtà un certo contenuto di CO_2 e una temperatura leggermente più alta, visto che le reazioni di riduzione indiretta sono esotermiche.

Variabile fondamentale da stabilire nel modello è il peso reciproco tra riduzione diretta e indiretta. In tutti gli altoforni tradizionali risulta che all'incirca un terzo dell'ossigeno viene ridotto tramite riduzione diretta, e due terzi tramite riduzione indiretta [37]: noi prenderemo questi valori di riferimento. Altro parametro molto importante è la temperatura di uscita dei gas dalla 2° zona. Da modello infatti abbiamo imposto l'equilibrio chimico in fase gassosa all'uscita della 2° zona. Successivamente non avvengono più reazioni e la composizione risulta congelata. La temperatura a cui viene valutato l'equilibrio chimico ha ovviamente una grande influenza sulla composizione stessa. In modo particolare influisce molto sulle quantità di metano e di vapore che si formano, e sul rapporto CO/CO_2 . Imporreremo nel modello una ricerca obiettivo, variando la temperatura di uscita dalla zona di reazione in modo da ottenere un rapporto volumetrico CO/CO_2 tra 1,05 e 1,10, valori tipici per gli altoforni tradizionali. Ipotizzare l'equilibrio chimico a una certa temperatura è sicuramente una forzatura del modello, perché la composizione in realtà è il risultato di un complesso fenomeno termo-chimico-fluidodinamico. L'ipotesi ha comunque condotto a buoni risultati, sia per l'altoforno tradizionale, che per l'altoforno alternativo studiato nel prossimo capitolo.

Sottolineiamo che il modello non può prescindere da una valutazione a priori dei seguenti parametri: il peso reciproco tra riduzione diretta e indiretta, e il rapporto CO/CO_2 nel gas d'altoforno. Nel caso di altoforni tradizionali è possibile sfruttare i dati ricavati dall'esperienza, ma per poter applicare il modello a casi nuovi, senza dati sperimentali, occorre invece realizzare un modello termo-chimico-fluidodinamico in grado di stimare questi parametri.

In Tabella 4.15 riassumiamo tutti i parametri che occorre definire da modello, e come vengono impostati o valutati con una ricerca obiettivo.

Tabella 4.15: Definizione dei parametri da impostare nel modello

Parametri	Definizione valore del parametro
Perdite di calore zona del crogiolo	Ricerca obiettivo per ottenere una temperatura di uscita delle scorie intorno a 1550°C e del metallo fuso intorno a 1450°C
Perdite di calore zona di fusione	Imposte pari al calore di fusione delle ceneri contenute nella carica
Perdite di calore zona di combustione	Imposte pari alle perdite stimate con dati o modello
Riduzione diretta/indiretta	1/3 riduzione diretta 2/3 riduzione indiretta
Temperatura uscita dei gas da zona reazione	Ricerca obiettivo per ottenere rapporto volumetrico CO/CO ₂ tra 1,05 e 1,10

In Figura 33 si riporta lo schema semplificato del modello dell'altoforno realizzato in GS.

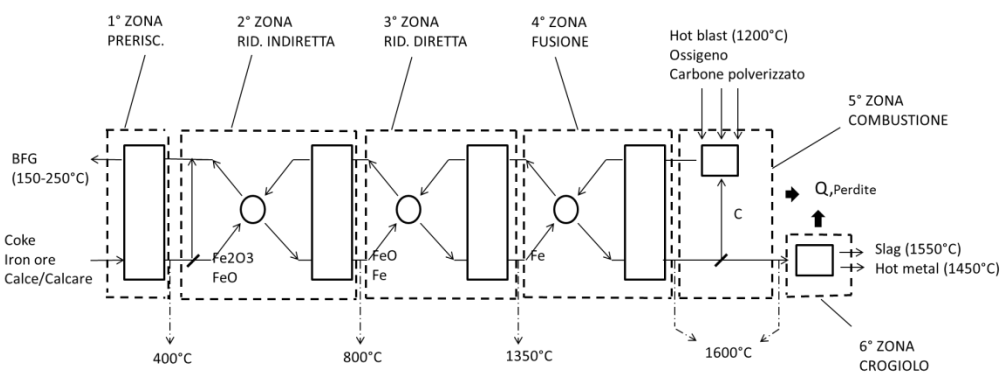


Figura 33: Modello dell'altoforno

4.3.3 Modellizzazione delle hot stoves

Passiamo ora alla modellizzazione del blocco relativo alle *hot stoves*, i forni dove viene preriscaldata l'aria di combustione inviata alle tubiere dell'altoforno. Si tratta di due camere con pareti in materiale refrattario con elevata capacità termica. Alternativamente in una camera viene bruciato del combustibile e i gas combusti vanno a riscaldare le pareti, mentre nell'altra camera, preriscaldata in precedenza, viene convogliato il flusso d'aria. In fase di combustione si brucia lo stesso gas d'altoforno dopo l'operazione di trattamento, arricchito con il gas

di cokeria. La temperatura di fiamma nelle *hot stoves* è sensibilmente inferiore a 2000°C: per raggiungere queste temperature infatti sarebbe necessario un preriscaldamento di combustibile e comburente fino a 1000°C, come avviene nei forni della cokeria dove si ha elevata disponibilità di calore nei gas combusti. In questo caso invece il calore residuo dei gas combusti all'uscita delle *hot stoves* è modesto, e viene generalmente sfruttato per essiccare e preriscaldare il carbone immesso nell'altoforno sotto forma di polverino. In assenza di dati relativi al funzionamento delle *hot stoves* si possono considerare un contenuto di ossigeno del 3-4% nei gas combusti e una temperatura di uscita dei gas combusti di 250-350°C.

Pur trattandosi di uno scambio indiretto di calore, si è scelto di utilizzare uno scambiatore diretto per modellizzare le *hot stoves*, visto che dal punto di vista della quantità di calore scambiata non c'è differenza. In Figura 34 è riportato lo schema semplificato del modello delle *hot stoves* realizzato in GS.

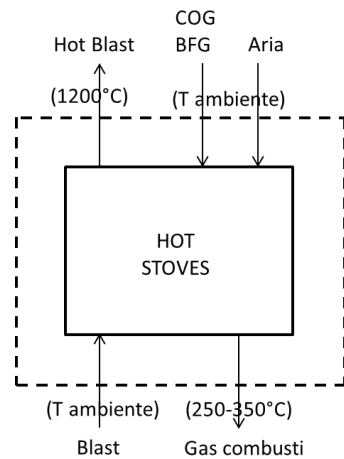


Figura 34: Modello delle *hot stoves*

4.4 Calibrazione e validazione del modello dell'altoforno

In questo paragrafo ci occupiamo di applicare il nostro modello dell'altoforno allo stesso impianto di proprietà di Erderim analizzato nel caso della cokeria. Anche in questo caso conosciamo alcuni dati in *input* e il bilancio di energia, e andremo a valutare i risultati ottenuti con il modello per provare la sua validità [38].

4.4.1 Analisi dei dati disponibili e supposizioni sui dati mancanti

In Tabella 4.16 sono riassunti i dati che abbiamo a disposizione relativamente a questo impianto [38].

Tabella 4.16: Dati relativi all'altoforno dell'acciaieria Erderim [38]

Impianto Erderim	
Altoforno	
Coke	<ul style="list-style-type: none"> • caricamento a temperatura ambiente (25°C) • privo di umidità • potere calorifico pari a 6825 kcal/kg • 411 kg/THM (Tonnellata di <i>Hot Metal</i>)
Carbone Polverizzato	<ul style="list-style-type: none"> • alimentato a 60°C • privo di umidità • calore specifico pari a 0,3 kcal/kg°C (60°C) • potere calorifico pari a 6799 kcal/kg • 101,3 kg/THM
Gas naturale	<ul style="list-style-type: none"> • alimentazione a temperatura ambiente (25°C) • potere calorifico pari a 8250 kcal/Sm³ • 0,218 Sm³/THM
BFG	<ul style="list-style-type: none"> • temperatura all'uscita dalla testa di 179°C • calore specifico pari a 0,257 kcal/kg°C (179°C) • potere calorifico pari a 878 kcal/Nm³ • 1639,9 Nm³/THM • composizione post-trattamento nota (vedi Tabella 4.17)
<i>Hot metal</i>	<ul style="list-style-type: none"> • temperatura allo scarico di 1461°C • calore specifico pari a 0,2053 kcal/kg°C (1461°C) • 1000 kg/THM • composizione nota (vedi Tabella 4.18)
<i>Slag</i>	<ul style="list-style-type: none"> • temperatura allo scarico di 1561°C • calore specifico pari a 0,2755 kcal/kg°C (1561°C) • 227 kg/THM
Hot stoves	
Combustibile	<ul style="list-style-type: none"> • 31,5 Nm³ COG/THM • 515 Nm³ BFG/THM
<i>Hot Blast</i>	<ul style="list-style-type: none"> • temperatura in ingresso all'altoforno pari a 1121°C • calore specifico pari a 0,3413 kcal/kg°C (1121°C) • 1126 m³/THM • contenuto di umidità pari a 22,12g/Nm³ (1,89% vol.)

In Tabella 4.17 riportiamo la composizione volumetrica del gas d'altoforno dopo il trattamento.

Tabella 4.17: Composizione e potere calorifico del gas d'altoforno [38]

	BFG
Composizione vol. %	
N ₂	49,8
H ₂	3,8
CO	23,8
CO ₂	21,8
CH ₄	0,8
Peso molecolare	30,40
Potere calorifico inferiore	
MJ/kg	2,710
MJ/Nm ³	3,675
kcal/Nm ³	878

In Tabella 4.18 riportiamo la composizione massica della ghisa fusa (*Hot Metal*).

Tabella 4.18: Composizione della ghisa [38]

	HM
Composizione massica %	
Fe	94,2
C	4,30
Si	0,93
Mn	0,50
P	0,10

Il modello, come descritto nel paragrafo precedente, non tiene conto dell'eventuale presenza di manganese e fosforo: trascureremo questi componenti considerando un contenuto di ferro più elevato.

Sulla composizione di tutti gli altri flussi occorre fare delle ipotesi. Visto che l'impianto in esame è lo stesso, abbiamo considerato la stessa composizione del coke vista nel caso della cokeria: il coke è composto essenzialmente da carbonio, con un contenuto noto di ceneri pari al 10%, e un contenuto di zolfo supposto pari a 0,6%. Per quanto riguarda l'iniezione di carbone polverizzato si

è scelto un carbone di composizione nota, che avesse un potere calorifico simile a quello indicato nei dati. Abbiamo optato per il carbone Douglas Premium [19]. In Tabella 4.19 è riportata l'*ultimate analysis* del carbone, privo di umidità perché il carbone viene essiccato prima dell'utilizzo.

Tabella 4.19: Ultimate analysis del carbone Douglas Premium [19]

<i>Ultimate analysis</i> (peso %)	
C	72,3
S	0,57
N	1,70
H	4,11
O	5,93
Ash	15,4
H ₂ O (umidità)	0,00
Potere calorifico (kcal/kg)	6801

Dall'*ultimate analysis*, noto il potere calorifico, è possibile risalire alla composizione equivalente del carbone che utilizza GS. Per la composizione del gas naturale si è scelta la stessa utilizzata nel caso dei cicli combinati con miscela mista (vedi Tabella 2.4). Il potere calorifico è pari a 8423 kcal/Sm³, simile a quello indicato nei dati. Sottolineiamo che la quantità di gas naturale alimentata nella zona delle tubiere è modesta, e viene utilizzata per preriscaldare il flusso di ossigeno che va ad arricchire l'*hot blast*, come illustrato dalla [39]. Infatti l'aria riscaldata nelle *hot stoves* e alimentata all'altoforno, è quasi sempre arricchita di ossigeno in una certa misura [7], in modo da controllare la temperatura e la portata di gas nell'altoforno. Nei dati a disposizione non è indicato il grado di arricchimento dell'aria di combustione, comunque conosciamo esattamente tutti i flussi alimentati in zona di combustione, e possiamo ricavare la quantità di ossigeno mancante per ottenere una conversione di tutto il carbonio a CO all'uscita della zona di combustione. Supporremo una purezza del flusso di ossigeno pari al 99%.

Resta infine da stabilire la composizione della carica alimentata all'altoforno. In Tabella 4.20 è riportata la composizione scelta per i minerali ferrosi (*iron ore*) utilizzati nell'acciaieria ad altoforno [40].

Tabella 4.20: Composizione generica dei minerali ferrosi [40]

Composizione <i>iron ore</i> (peso %)	
Fe ₂ O ₃	94,0
Impurità (<i>gangue</i>) 2/3 SiO ₂ ; 1/3 Al ₂ O ₃	6,00

Sottolineiamo che la composizione scelta per le impurità è la stessa usata per le ceneri di coke e carbone. In questo modo si può considerare il contenuto di SiO_2 e Al_2O_3 in un'unica specie chimica già prevista nel modello. I minerali ferrosi non vengono alimentati direttamente all'altoforno, ma vengono pretrattati nell'impianto di sinterizzazione. Durante il processo di sinterizzazione si raggiungono temperature elevate e si ha una parziale riduzione degli ossidi di ferro. Parte del contenuto di Fe_2O_3 si trasforma in FeO : il rapporto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ nel materiale sinterizzato è leggermente superiore a 2 [41]. Considerando che solo una parte della carica alimentata all'altoforno subisce il trattamento di sinterizzazione, mediamente circa 1000 kg/THM (ovvero il 60-70% in peso) [7], possiamo considerare un rapporto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ nella carica pari a 4. In Tabella 4.21 è riportata la composizione ricavata per la miscela di minerali ferrosi alimentata all'altoforno.

Tabella 4.21: Composizione considerata per la miscela di minerali ferrosi alimentata all'altoforno

Composizione <i>iron ore-sinter</i> (peso %)	
Fe_2O_3	75,10
FeO	18,77
Impurità (<i>gangue</i>) 2/3 SiO_2 ; 1/3 Al_2O_3	6,13

La quantità di minerali ferrosi alimentata può essere valutata in base alla quantità di ferro che si deve ottenere nella ghisa, e risulta pari a 1414 kg/THM. La carica alimentata deve contenere anche una quantità di calce tale da ottenere un rapporto CaO/SiO_2 nelle scorie circa pari a 1 [7]. La quantità di calce viene calcolata in base alla quantità di ceneri/impurità che si accumulano nelle scorie, e sono composte per 2/3 da SiO_2 . La calce alimentata all'altoforno prevalentemente è già contenuta insieme ai minerali ferrosi nella carica pretrattata proveniente dall'impianto di sinterizzazione. Per questo l'aggiunta di calcare alla carica pretrattata risulta modesta: è mediamente di 25 kg/THM, anche se può variare tra 0 e 80 kg/THM a seconda dei casi [7]. Ipotizziamo un'aggiunta di calcare pari al valore medio di 25 kg/THM; tutta la restante quantità di calce richiesta è alimentata direttamente come CaO , e risulta uguale a 90 kg/THM. Il nostro modello, trattando anche la riduzione degli ossidi di silicio, deve necessariamente prevedere in ingresso anche un flusso di SiO_2 che non sia inglobato nelle impurità e considerato come cenere. Perciò viene alimentata una quantità di SiO_2 tale da generare il quantitativo di Si contenuto nella ghisa: si tratta di una quantità modesta pari a 19,9 kg/THM. Ultimo contenuto da considerare per la carica è l'umidità: abbiamo supposto in ingresso

con la carica 50 kg di umidità/THM. Infine il modello impone che nelle scorie (*slag*) confluiscono la calce, le ceneri/impurità e lo zolfo. Tenendo presente che le ceneri/impurità sono composte per 2/3 da SiO₂ e per 1/3 da Al₂O₃, abbiamo imposto il rapporto CaO/SiO₂ uguale a 1, mentre SiO₂/Al₂O₃ risulta direttamente determinato e pari a 2. Il contenuto di zolfo dipende dal contenuto di zolfo del coke e del carbone iniettato.

Oltre ai dati che abbiamo discusso, disponiamo del bilancio energetico dell'altoforno [38]. In Tabella 4.22 sono riportate le voci prese in considerazione dal bilancio, suddivise in *input* e in *output*.

Tabella 4.22: Bilancio energetico dell'altoforno dell'acciaieria Erderim [38]

Bilancio energetico	kcal/THM	%
Input		
Combustione coke	2804912	70,84
Combustione carbone iniettato	688739	17,40
Combustione gas naturale	1064	0,03
Calore sensibile carbone iniettato	1799	0,05
Calore sensibile <i>hot blast</i>	421186	10,64
Calore sensibile umidità aria	9400	0,24
Energia di produzione delle scorie	31780	0,80
Output		
Calore riduzione del ferro + altro	1454874	36,74
Calore riduzione del silicio	62775	1,59
Calore riduzione del manganese	8260	0,21
Calore riduzione del fosforo	5966	0,15
Calore sensibile ghisa	294811	7,45
Calore sensibile scorie	96077	2,43
Calore sensibile BFG	88055	2,22
Energia per essiccare aria comb.*	79279	2,00
Energia chimica ghisa**	348300	8,80
Energia chimica BFG	1439832	36,37
Energia chimica polveri al camino**	80649	2,04

* Non è del tutto chiaro a cosa si riferisca questa voce e non sembra corretto inserirla nel bilancio. ** Si riferiscono al contenuto di carbonio

Facciamo alcune brevi considerazioni sulle voci del bilancio. Il nostro modello non tiene conto della riduzione di manganese e fosforo, che comunque rappresentano dei termini trascurabili nel bilancio energetico. L'energia liberata dalla formazione delle scorie, pur non essendo evidenziata esplicitamente nel

modello, risulta comunque assorbita e inglobata nelle perdite termiche relative alla zona del crogiolo. Notiamo inoltre che il contenuto di carbonio nelle ceneri non è affatto trascurabile (10 kg/THM), e la voce relativa al suo calore latente è piuttosto significativa. Nel modello è previsto che parte del carbonio contenuto nel coke esce insieme ai fumi, quindi ne terremo conto in maniera esatta.

4.4.2 Confronto del modello con l'impianto reale

In questo paragrafo si effettua un breve confronto tra i risultati ottenuti e i dati reali a disposizione. In Tabella 4.23 si confrontano i diversi flussi in termini di quantità, potere calorifico e calore specifico.

Tabella 4.23: Confronto tra dati forniti e risultati ottenuti da modello per tutti i flussi relativi all'altoforno

	Quantità [kg/THM]		Potere calorifico [kcal/kg]		Calore specifico [kcal/kg°C]	
	Dati	Modello	Dati	Modello	Dati	Modello
Altoforno						
Coke	411	411	6825	7020	-	-
Carbone polverizzato	101,3	101,3	6799	6801	0,300	0,284
Gas naturale	0,2	0,2	10838	11065	-	-
Ossigeno	-	54,9	-	-	-	-
BFG	2225	2189	647	597	0,257	0,245
<i>Hot Metal</i>	1000	1000	-	-	0,205	0,206
<i>Slag</i>	227	239	-	-	0,276	0,254
Hot stoves						
COG	17,4	17,4	-	8841	-	-
BFG	699	699	647	647	-	-
<i>Hot Blast</i>	1328	1328	-	-	0,341	0,341

Notiamo una differenza di potere calorifico non proprio trascurabile tra dati e modello nel caso del coke. Per il modello abbiamo considerato lo stesso coke ottenuto dall'impianto di cokefazione. Il problema è che c'è disaccordo tra i dati relativi alla cokeria, che riportano un potere calorifico del coke pari a 6995 kcal/kg, e quelli relativi all'altoforno forniti dagli stessi autori, che riportano invece un valore di 6825 kcal/kg. La differenza non può essere spiegata con un contenuto di umidità perché si specifica che il coke in ingresso all'altoforno è privo di umidità. Abbiamo preferito mantenere la composizione ottenuta nel caso dell'impianto di cokeria, col relativo potere calorifico. Anche il potere calorifico del gas naturale considerato nel modello si discosta da quello dei dati, ma si tratta di un termine assolutamente trascurabile ai fini del bilancio.

Ricordiamo che tutte le composizioni e le temperature relative ai flussi in ingresso e in uscita sono state fissate in *input* al modello secondo ipotesi e dati analizzati nel paragrafo precedente, ad eccezione del gas d'altoforno. Il profilo di temperatura e la composizione dei gas vengono calcolati dal modello risolvendo i bilanci di massa e di energia componente per componente, secondo i vincoli imposti. I risultati dipendono dai flussi imposti in ingresso all'altoforno e dalle variabili in Tabella 4.15, in modo particolare dal peso reciproco tra riduzione diretta e indiretta, e dalla temperatura dei gas all'uscita della zona di reazione. Quest'ultima è stata fissata in modo da avere lo stesso rapporto CO/CO₂ riportato dai dati, ovvero 1,09. La temperatura dei gas alla bocca calcolata dal modello (240°C) si distacca in maniera non del tutto trascurabile da quella fornita nei dati (179°C). Considerando però che il calore sensibile legato ai gas uscenti ha un peso modesto nel bilancio energetico dell'altoforno (2-3%, vedi Tabella 4.25), il risultato si può considerare accettabile. Inoltre si tenga presente che tale temperatura è sensibilmente influenzata dai flussi imposti in ingresso, e soprattutto dal quantitativo di umidità presente nella carica. Se al posto di 50 kg/THM supponiamo ad esempio un contenuto di umidità pari a 100 kg/THM si ottiene infatti una temperatura di 184°C: è possibile quindi che è stato sottostimato il contenuto di umidità, che è un dato molto variabile a seconda della composizione della carica, delle condizioni delle materie prime e dei trattamenti svolti nell'impianto. Altro aspetto che influisce sulla temperatura in uscita è la composizione dei gas, e in particolare il potere calorifico. La composizione è stata definita calcolando l'equilibrio in fase gassosa a 578°C (temperatura di uscita dei gas dalla zona di reazione) per ottenere un certo rapporto CO/CO₂, e non è esattamente la stessa dei dati; il potere calorifico del gas d'altoforno è stato leggermente sottostimato: visto che da modello sono solo temperatura e composizione del gas a cambiare, è evidente che se il gas ha un potere calorifico più basso, risulterà una temperatura leggermente più alta per compensare il bilancio energetico. In Tabella 4.24 confrontiamo la composizione dei gas in uscita calcolata dal modello con la composizione fornita nei dati.

Tabella 4.24: Composizione e potere calorifico del gas d'acciaieria a confronto tra dati forniti e risultati ottenuti da modello

	Dati	Modello
Composizione vol. %		
N ₂	49,8	50,2
H ₂	3,8	2,8
CO	23,8	24,0
CO ₂	21,8	22,1
CH ₄	0,8	0,3
Ar	-	0,6

Peso molecolare	30,40	30,85
Potere calorifico inferiore		
MJ/kg	2,710	2,497
MJ/Nm ³	3,675	3,437
kcal/Nm ³	878	821

Notiamo comunque che l'accordo coi dati è abbastanza buono in termini di composizione. La differenza sostanziale sta nel contenuto di metano e di idrogeno, che è sensibilmente minore, e questo si riflette sul potere calorifico. In Tabella 4.25 riportiamo infine il bilancio energetico dell'impianto ottenuto con il modello, confrontandolo con quello fornito.

Tabella 4.25: Confronto tra bilancio energetico fornito e quello risultante da modello relativamente all'altoforno

Bilancio energetico altoforno	[kcal/THM]		[%]	
	Dati	Modello	Dati	Modello
Input				
Combustione coke	2804912	2886042	70,84	73,16
Combustione carbone iniettato	688739	667210	17,40	16,91
Combustione gas naturale	1064	1006	0,03	0,03
Calore sensibile carbone iniettato	1799	2221	0,05	0,06
Calore sensibile aria combustione	421186	379197	10,64	9,61
Calore sensibile umidità aria	9400	9018	0,24	0,23
Energia di produzione delle scorie	31780	-	0,80	-
Output				
Calore riduzione del ferro	1454874	1552492	36,74	39,36
Calore riduzione del silicio	62775	72039	1,59	1,83
Calore riduzione del manganese	8260	-	0,21	0,21
Calore riduzione del fosforo	5966	-	0,15	0,15
Calore sensibile ghisa	294811	295698	7,45	7,50
Calore sensibile scorie	96077	93473	2,43	2,37
Calore sensibile BFG	88055	118501	2,22	3,00
Energia per essiccare aria comb.*	79279	-	2,00	-
Energia chimica ghisa**	348300	336558	8,80	8,53
Energia chimica BFG	1439832	1300022	36,37	32,96
Energia chimica polveri al camino**	80649	78269	2,04	1,98
Calore latente umidità carica	-	29174	-	0,74
Perdite termiche	-	44885	-	1,14

* Non è del tutto chiaro a cosa si riferisca questa voce e non sembra corretto inserirla nel bilancio. ** Si riferiscono al contenuto di carbonio

4.5 Modellizzazione del convertitore ad ossigeno

Passiamo ora alla modellizzazione del forno dove si produce l'acciaio a partire dalla ghisa fusa. All'interno del forno viene iniettato un flusso di ossigeno ad elevata purezza che va ad ossidare le impurità contenute nella ghisa, ovvero carbonio, silicio, manganese e fosforo. Le reazioni di ossidazione liberano una notevole quantità di calore e le temperature crescono sensibilmente. La disponibilità di calore è sfruttata aggiungendo nella ghisa fusa rottami (*scrap*) e/o minerali ferrosi: il calore del bagno permette di fondere questi materiali, e di ottenere una produttività di acciaio maggiore a pari quantità di ghisa. Nel forno viene caricata anche una certa quantità di calce e/o calcare, sempre con lo scopo di inglobare le impurità (soprattutto ossidi di silicio) nelle scorie. Per controllare la temperatura, che viene mantenuta intorno a 1600-1700°C [7], si ricorre all'iniezione di gas inerti, argon e/o azoto, e spesso anche di idrocarburi, i quali a contatto con il bagno ad elevata temperatura si dissociano assorbendo una notevole quantità di calore. In uscita dal forno si hanno tre flussi: il gas ricco di CO prodotto dall'ossidazione del carbonio (detto Linz-Donawitz Gas, LDG, dal nome del convertitore), le scorie e l'acciaio fuso.

Il convertitore ad ossigeno è stato modellizzato con un componente di tipo reattore chimico (*chemical converter*) dove avvengono le reazioni di ossidazione del carbonio e del silicio presenti nella ghisa: come per il modello dell'altoforno trascuriamo per semplicità la presenza di altre specie chimiche. In Figura 35 è riportato lo schema del modello del convertitore ad ossigeno.

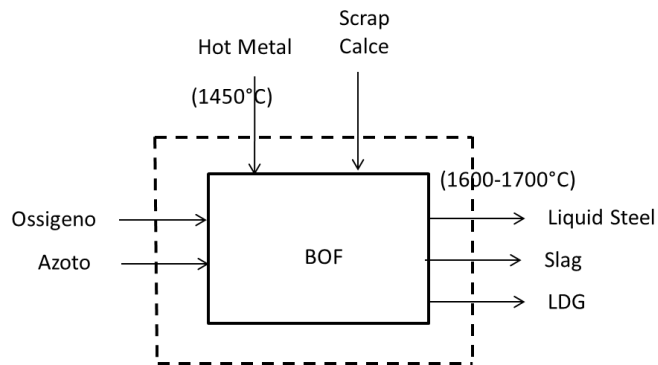


Figura 35: Modello del convertitore ad ossigeno

In Tabella 4.26 ricapitoliamo le specie chimiche prese in considerazione per i flussi in *input* e *output*.

Tabella 4.26: Specie chimiche considerate da modello per i flussi in ingresso e in uscita dal convertitore ad ossigeno

	Specie chimiche
Input	Fe(L), C, Si (ghisa); Fe(S), Ash (rottami); CaO (calce); H ₂ O (umidità); O ₂ (ossigeno); N ₂ (azoto)
Output	CO, CO ₂ , H ₂ , N ₂ , O ₂ (LDG); Fe (acciaio); CaO, SiO ₂ , Ash (scorie)

Si sceglie di fissare la composizione in ingresso al componente *chemical converter*. La composizione in uscita risulta determinata una volta fissato il rapporto CO/CO₂. Notiamo che nei rottami è considerata la presenza di ceneri, che rappresentano le impurità presenti nel materiale.

Non disponiamo di dati relativi al convertitore ad ossigeno di un preciso impianto. In base ai dati indicativi forniti da [7] siamo comunque in grado di fare una valutazione del modello. In Tabella 4.27 sono riportati i diversi flussi in *input* e *output* con i rispettivi quantitativi: una colonna riporta l'intervallo di valori fornito da [7], mentre l'altra riporta i valori puntuali scelti in *input* per valutare il modello oppure risultanti dal calcolo.

Tabella 4.27: Confronto tra dati forniti da [7] e valori imposti o calcolati da modello, per tutti i flussi relativi al convertitore ad ossigeno

		[7]	Modello
Input			
<i>Hot metal</i>	kg/t,LS	788-931	789
<i>Scrap</i>	kg/t,LS	101-340	260
<i>Iron ore</i>	kg/t,LS	0,02-19,4	-
Calce	kg/t,LS	30-67	60
Calcare	kg/t,LS	0-28,4	-
Ossigeno	Nm ³ /t,LS	49,5-70	50,7*
Argon	Nm ³ /t,LS	0,55-1,1	-
Azoto	Nm ³ /t,LS	2,3-18,2	2,8*
Output			
<i>Liquid steel</i>	kg/t,LS	1000	1000
<i>Slag</i>	kg/t,LS	85-165	89,7*
LDG	MJ/t,LS	350-700	631*

* Valori calcolati dal modello

Notiamo che tra le aggiunte caricate nel forno sono state considerati solo i rottami e la calce: l'aggiunta di minerali ferrosi e di calcare è stata trascurata perché generalmente di piccola entità, come rilevano anche i dati forniti da [7]. Allo stesso modo relativamente all'iniezione di gas inerti nel bagno è stato considerato solamente il flusso di azoto, trascurando l'argon che è utilizzato in misura minore. Infine è stata trascurata anche l'eventuale iniezione di idrocarburi. Un aspetto che non abbiamo ancora rilevato è la presenza di una certa quantità di umidità in ingresso insieme alle aggiunte. L'umidità contribuisce a ridurre la temperatura del bagno perché alle elevate temperature l'H₂O si dissocia formando idrogeno con un sensibile assorbimento di calore. In Tabella 4.28 si riporta la composizione del gas scaricato dal convertitore ad ossigeno indicata da [7]: si tratta di una composizione media perché la composizione è piuttosto variabile, come per tutti i gas di recupero dell'acciaieria.

Tabella 4.28: Composizione e potere calorifico del gas uscente dal convertitore ad ossigeno

	LDG
Composizione vol. %	
H ₂	3,3
CO	72,5
CO ₂	16,2
N ₂	8,0
Peso molecolare	29,75
Potere calorifico inferiore	
MJ/kg	7,165
MJ/Nm ³	9,511
kcal/Nm ³	2272

Notiamo nella composizione la presenza non trascurabile di idrogeno, la cui provenienza abbiamo già discusso [42]. Abbiamo preso questa composizione come riferimento per il nostro modello. I flussi di ossigeno, di azoto e di umidità sono stati determinati per ottenere la stessa composizione. Come riportato in Tabella 4.27, le quantità di ossigeno e azoto calcolate ricadono nell'intervallo di valori fornito dal BREF [7]. Anche la quantità risultante di slag ricade nell'intervallo di valori previsto, e il rapporto CaO/SiO₂ risulta circa pari a 3, come richiesto per le scorie del convertitore ad ossigeno [43]. Infine la temperatura del bagno ottenuta da modello, pari a 1641°C, risulta attendibile visto che compresa tra 1600 e 1700°C. Possiamo concludere che il modello del convertitore ad ossigeno è valido.

4.6 Modellizzazione di un'acciaieria integrata con altoforno

Per concludere la modellizzazione dell'acciaieria integrata con altoforno occorre collegare i modelli creati e validati per la cokeria, l'altoforno e il convertitore ad ossigeno. Basta collegare il flusso di coke uscente dalla cokeria a quello entrante nell'altoforno, e collegare il flusso di ghisa fusa uscente dall'altoforno a quello entrante nel convertitore ad ossigeno. I flussi di gas residui dei 3 impianti, ovvero COG, BFG e LDG, possono essere utilizzati in maniera opportuna. L'alimentazione della camera di combustione della cokeria e delle *hot stoves* dell'altoforno è costituita da un'opportuna miscela di questi gas. La quantità di gas in eccesso può essere alimentata a un ciclo combinato, dopo aver tenuto conto di tutte le richieste di combustibile nell'acciaieria, come ad esempio quella dell'impianto di sinterizzazione. Sottolineiamo che la miscela di gas può essere arricchita con gas naturale. In Figura 36 è riportato lo schema del modello dell'acciaieria integrata.

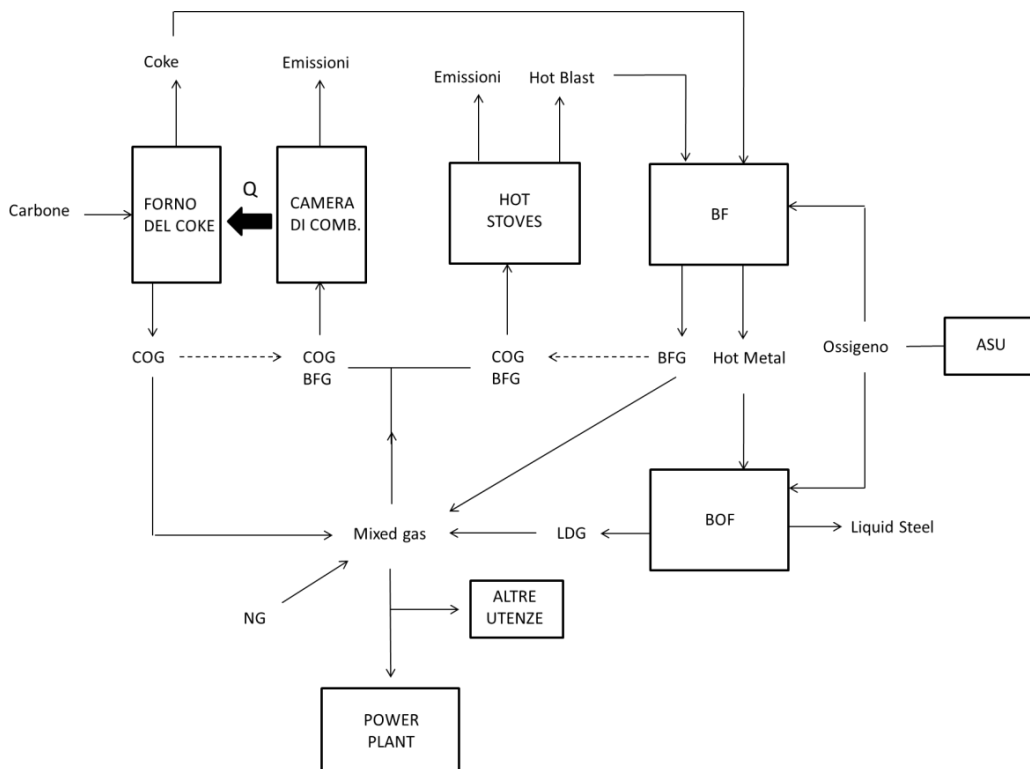


Figura 36: Schema del modello dell'acciaieria integrata

Il modello dell'acciaieria integrata è utile per avere un bilancio complessivo dell'acciaieria, e per evidenziare i principali flussi di *input* e di *output*, e le principali emissioni. Come esempio applichiamo il modello integrato

utilizzando dati e supposizioni precedentemente discussi per i singoli impianti che compongono l'acciaiera. Il risultato è riportato in Figura 37. I flussi riportati sono riferiti alla tonnellata di acciaio fuso ottenuta dal convertitore ad ossigeno.

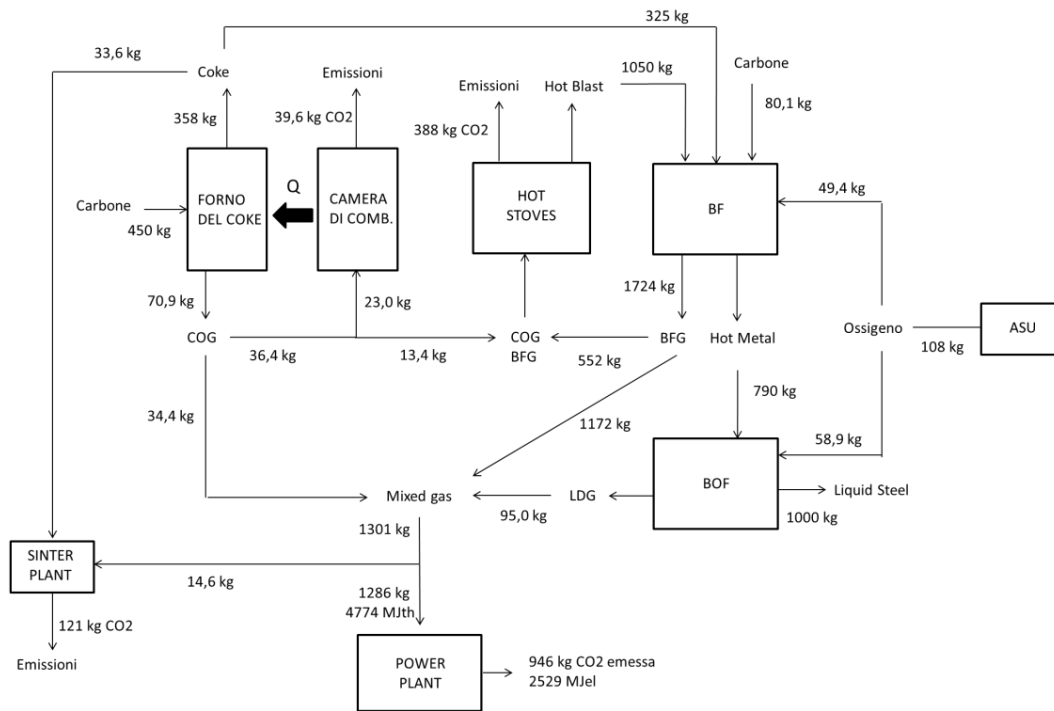


Figura 37: Flussi di massa nell'acciaiera integrata (risultati del modello)

Notiamo che è stato aggiunto il consumo di coke e gas d'acciaiera relativo all'impianto di sinterizzazione, presente nel nostro caso perché abbiamo considerato all'incirca 1000 kg di *sinter* per tonnellata di ghisa prodotta dall'altoforno. Per valutare questi consumi abbiamo considerato i valori tipici indicati da [7]: 1277 MJ di coke (circa 42,5 kg), e 67 MJ di gas d'acciaiera (circa 18,5 kg) per tonnellata di *sinter*. Abbiamo aggiunto all'acciaiera il modello del ciclo combinato alimentato dal gas in eccesso. Si tratta di un ciclo combinato alimentato solo con gas d'acciaiera, analogo a quello visto nel paragrafo 2.3.3, con un rendimento pari a 52,6 %. Si tenga presente che lo schema di un'acciaiera integrata è generalmente molto più complesso, e comprende una serie di impianti a monte e a valle di quelli considerati, che possono variare da un impianto all'altro a seconda dei trattamenti effettuati sulle materie prime e sul prodotto. Questi impianti hanno delle richieste termiche che possono essere soddisfatte utilizzando il gas d'acciaiera e/o altri combustibili. La quantità di gas esportata all'impianto di potenza nel nostro caso risulta

sovrastimata rispetto a un generico impianto con integrazione dei processi a monte e a valle della produzione di acciaio fuso.

In Tabella 4.29 riportiamo composizione e potere calorifico dei diversi gas ottenuti da processo, e della loro miscela.

Tabella 4.29: Composizione e potere calorifico dei gas d'acciaieria e della loro miscela (risultati del modello)

	BFG	BFG BREF	COG	COG BREF	LDG	LDG BREF	Mixed Gas
Composizione vol. %							
H ₂	2,80	1-5	58,9	39-65	3,30	2-10	6,90
CO	24,0	20-28	8,00	4-7	72,4	55-80	26,5
CH ₄	0,28	-	22,2	20-42	0,00	-	1,61
CO ₂	22,1	17-25	2,96	1-3	16,2	10-18	20,4
N ₂	50,2	50-55	4,30	-	8,00	8-26	43,9
O ₂	0,00	-	0,54	-	0,00	-	0,05
Ar	0,60	-	0,00	-	0,00	-	0,51
CnHm	0,00	-	3,03	2-8,5	0,00	-	0,21
Peso molecolare	30,85	-	11,11	-	29,75	-	29,39
Potere calorifico							
MJ/kg	2,498	-	36,80	-	7,166	-	3711
MJ/Nm ³	3,438	2,7-4	18,24	17,4- 20	9,511	7,1- 10,1	4866
kcal/Nm ³	821	-	4358	-	2272		1162
Quantità prodotta	Nm ³ /THM		Nm ³ /Tcoal		Nm ³ /TLS		
	1585	1200- 2000	317	325ca	71,6	50-100	

Nel grafico in Figura 38 riassumiamo le emissioni dell'acciaieria suddivise per fonte. Le emissioni totali sono pari 1495 kg di CO₂ per tonnellata di acciaio fuso, in accordo con i valori tipici delle acciaierie moderne che si attestano intorno a 1500 kg per tonnellata di acciaio grezzo [44].

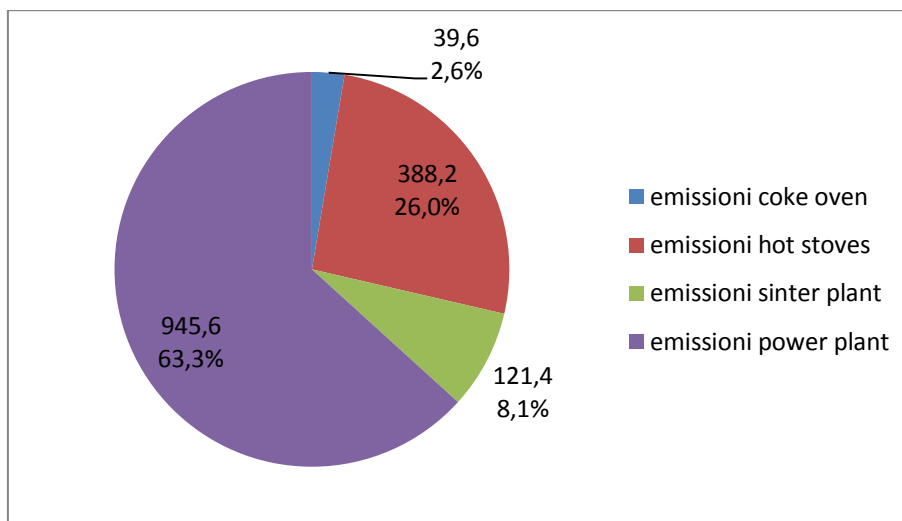


Figura 38: Emissioni di CO₂ dell'acciaieria integrata suddivise per fonte (risultati del modello)

Confrontiamo i risultati ottenuti da modello con quelli relativi a una comune acciaieria integrata proposti in Tabella 4.30 [45].

Tabella 4.30: Distribuzione delle emissioni tra i diversi impianti integrati nell'acciaieria. Confronto tra i risultati del modello e valori relativi a una comune acciaieria integrata

% sulle emissioni totali per punto di emissione	% sulle emissioni totali per punto di emissione	
	Modello	[45]
Hot stoves	26%	29%
Power plant	63%	39%
Coke Oven	2,6%	9%
Sinter plant	8,1%	11%
Altre utenze	-	12%

Notiamo subito che nel caso modellizzato le emissioni della cokeria sono piuttosto basse. Bisogna però tenere presente che la distribuzione delle emissioni tra le diverse fonti dipende dalla miscela di gas utilizzata nel relativo impianto. Nel nostro caso infatti, all'interno della camera di combustione della cokeria si brucia soltanto COG, che è un gas con minore tenore di carbonio per MJ di energia chimica rispetto al BFG. Nei casi più tradizionali invece il COG viene miscelato con il BFG, e si ottengono quindi emissioni sensibilmente più elevate. Le emissioni relative all'impianto di sinterizzazione e alle *hot stoves* si accordano invece molto bene col riferimento riportato in Tabella 4.30. Per quanto riguarda le emissioni relative all'impianto di potenza da modello risulta

un valore molto più elevato. Come abbiamo già spiegato in precedenza, negli impianti integrati tradizionali una quota non trascurabile del gas d'acciaieria viene destinato ad altre utenze, riducendo il flusso di gas destinato all'impianto di potenza. Il modello è comunque predisposto per tenere conto di eventuali altre richieste e può essere modificato in modo molto semplice. Possiamo affermare in conclusione che la modellizzazione dell'acciaieria integrata è stata effettuata con ottimi risultati.

5. Configurazione alternativa dell'altoforno con ricircolo dei gas di testa (*Top Gas Recycling*)

In questo capitolo tratteremo brevemente una soluzione impiantistica alternativa dell'altoforno che è in fase di studio, e promette di ridurre i consumi e le emissioni globali dell'acciaieria. L'idea è di ricircolare nell'altoforno i gas uscenti in testa (*Top gas Recycling*); infatti questi gas contengono ancora CO e idrogeno, ovvero sono un potenziale agente riducente, che può in parte sostituirsi al coke. Prima di ricircolare i gas si effettua la cattura della CO₂, che ormai non può più ossidarsi. Inoltre al posto del flusso di aria preriscaldata nell'altoforno si immette direttamente ossigeno puro. In questo modo si elimina il contenuto di azoto con doppio beneficio: non bisogna riscaldare inutilmente l'azoto, che si comporta da inerte, e si facilita molto la successiva cattura della CO₂ dal flusso di gas. La produzione di ossigeno è realizzata nell'unità di separazione dell'aria: si tratta di una penalizzazione per il consumo di energia elettrica, ma non comporta la costruzione di un nuovo impianto in quanto l'ASU è già presente in un'acciaieria tradizionale per soddisfare la richiesta di ossigeno del convertitore ad ossigeno e dello stesso altoforno (per l'arricchimento dell'*hot blast*). In Figura 39 è riportato lo schema semplificato di un altoforno con ricircolo dei gas di testa.

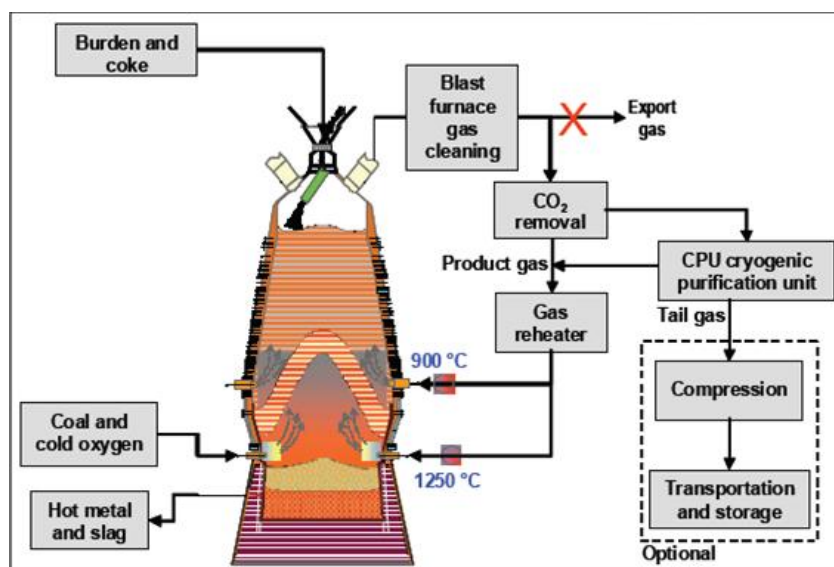


Figura 39: Schema di un altoforno con ricircolo dei gas uscenti in testa

Questa soluzione sfrutta meglio i gas come agenti riducenti, e permette quindi di ridurre la quantità di coke da immettere nell'altoforno. Infatti la frazione di ossidi ridotta per riduzione indiretta ad opera del CO contenuto nei gas aumenta a scapito della riduzione diretta che consuma il coke. Si può ridurre il consumo di combustibile del 25%, e le emissioni di anidride carbonica in maniera ancor più significativa grazie al sistema di cattura. I benefici sono in parte ridotti dalla perdita di potenziale energetico del gas d'altoforno, che risulta impoverito in termini di portata e di potere calorifico; bisognerà sopperire al mancato apporto energetico con l'utilizzo di combustibili esterni. Globalmente comunque si riesce ad avere un risparmio di combustibile del 10-20%. Recentemente è stato realizzato e testato un impianto di prova all'istituto di ricerca MEFOS a Lulea in Svezia, nell'ambito del progetto ULCOS (*Ultra-Low Carbon dioxide Steelmaking*); i risultati hanno confermato le prospettive sopra riportate, e sono in progetto grossi investimenti su questa tecnologia. In questo capitolo simuleremo il funzionamento di un altoforno con ricircolo dei gas, utilizzando il modello dell'altoforno tradizionale con opportune modifiche.

5.1 Analisi teorica dei vantaggi legati alla soluzione con ricircolo dei gas nell'altoforno: riduzione del consumo di coke per riduzione diretta e per combustione.

Prima di procedere alla modellizzazione di un altoforno con ricircolo dei gas uscenti dalla testa, cerchiamo di capire dove risiede il vantaggio di adottare una soluzione di questo tipo. Il grosso vantaggio sta nel drastico incremento del peso della riduzione indiretta ad opera del CO, rispetto alla riduzione diretta ad opera del carbonio contenuto nel coke: si ottiene così una riduzione del consumo di coke. Il ricircolo dei gas nell'altoforno, con cattura della CO₂ e combustione in ossigeno, consente infatti di avere un gas composto solamente da agenti riducenti, CO e H₂, favorendo notevolmente le reazioni di riduzione indiretta a scapito di quella diretta. Invece di consumare il carbonio contenuto nel coke si consumano CO e H₂ contenuti nei gas riciccolati, andando a sfruttare il potenziale riducente ancora presente nei gas in uscita. Per dare un peso a quanto stiamo dicendo, in Tabella 5.1 riportiamo le voci di consumo del carbonio contenuto nel coke in un altoforno. I valori riportati sono relativi alla modellizzazione dell'altoforno turco di Erderim, vista nel paragrafo precedente. Ricordiamo che il consumo totale di coke per questo impianto è pari a 411 kg/THM, e corrisponde a un consumo di 370 kg di carbonio/THM (la differenza è costituita principalmente dalle ceneri). In Tabella 5.1 consideriamo anche il contenuto di carbonio nell'immissione di carbone in zona di combustione, del quale discuteremo più avanti. Il consumo di carbone è di 101 kg/THM, e corrisponde a un consumo di circa 70 kg di carbonio/THM.

Tabella 5.1: Voci di consumo del carbonio contenuto nel coke e nel carbone alimentati nell'altoforno

Input totale di carbonio nel coke	370	kg/THM
• C disperso nelle polveri uscenti coi gas	10	kg/THM
• C consumato per riduzione diretta	120	kg/THM
• C consumato in fase di combustione	197	kg/THM
• C contenuto nella ghisa	43	kg/THM
Input totale di carbonio nel carbone	73	kg/THM
• C consumato in fase di combustione	73	kg/THM

Come possiamo notare la voce di consumo dovuta alla riduzione diretta rappresenta una quota molto consistente. Il valore è riferito a un impianto tradizionale, per cui abbiamo supposto circa 1/3 di riduzione diretta sulla riduzione complessiva degli ossidi. Secondo studi fatti l'altoforno con il ricircolo dei gas consente di ridurre il peso della riduzione diretta sotto il 10% [46]: il conseguente risparmio di carbonio si avvicina a 100 kg/THM, e si traduce in un risparmio di coke leggermente superiore considerando il contenuto di ceneri. Sottolineiamo che la riduzione del consumo di coke per riduzione diretta non va ad alterare il funzionamento dell'altoforno. Il coke infatti svolge un ruolo fondamentale per il funzionamento del reattore a partire dalla zona di fusione, quando il resto della carica comincia a fondere (si veda Paragrafo 4.3). Siccome le reazioni di riduzione diretta avvengono in gran parte prima della fusione del materiale (tra 800°C e 1350°C), il coke consumato dalla riduzione diretta non raggiunge la zona di fusione e quindi non svolge alcun ruolo strutturale.

Poniamo ora la nostra attenzione sul consumo di coke in fase di combustione. Sempre da Tabella 5.1 notiamo infatti che il consumo di coke in fase di combustione è una voce altrettanto rilevante. L'immissione dei gas di ricircolo nella zona delle tubiere non dà alcun contributo in fase di combustione, e non permette di ridurre il consumo di coke. Come visto nell'altoforno tradizionale, è soltanto il carbonio che svolge un ruolo attivo in combustione ossidandosi a CO: il gas all'uscita della zona di combustione infatti è ancora composto da CO e H₂. Il gas immesso dalle tubiere si comporta da inerte e può essere utilizzato come moderatore di temperatura. Parte dei gas riciclati invece può essere immessa direttamente sopra la zona delle tubiere, dove svolge il ruolo attivo di agente riducente. Nella soluzione con ricircolo dei gas si ha comunque un risparmio di coke in zona di combustione grazie all'utilizzo di ossigeno al posto di aria: la richiesta di calore in fase di combustione si riduce sensibilmente vista la totale assenza di azoto inerte. L'immissione dei gas di ricircolo dalle tubiere

non ha infatti la stessa rilevanza del flusso d'azoto in un altoforno tradizionale. Bisogna però porre attenzione quando si riduce il quantitativo di coke alimentato in vista di un minore consumo in zona di combustione, perché risulta un minore contenuto di coke nelle zone di fusione e combustione, dove il coke svolge un ruolo rilevante per il funzionamento dell'altoforno. La possibilità di ridurre il quantitativo di coke in zona di combustione comunque esiste ed è già da tempo sfruttata negli altoforni tradizionali. Per ridurre l'utilizzo di coke in zona di combustione si ricorre infatti all'immissione di carbonio sotto forma di carbone polverizzato (*Pulverized Coal Injection*). Come si vede in Tabella 5.1 la PCI è applicata anche nel caso analizzato. Questa pratica non comporta un risparmio in termini di energia liberata in fase di combustione, perché si consuma carbone al posto di coke. In realtà il vero beneficio risiede in un altro aspetto: il contenuto di idrogeno del carbone risulta favorire la riduzione indiretta rispetto a quella diretta come si può notare dalla Figura 40 [47], e quindi si ha un risparmio del coke consumato per riduzione diretta. Mediamente negli altoforni tradizionali si effettua una PCI (*Pulverized Coal Injection*) intorno a 160 kg/THM, con la quale si ottiene appunto un peso della riduzione diretta pari a circa 1/3.

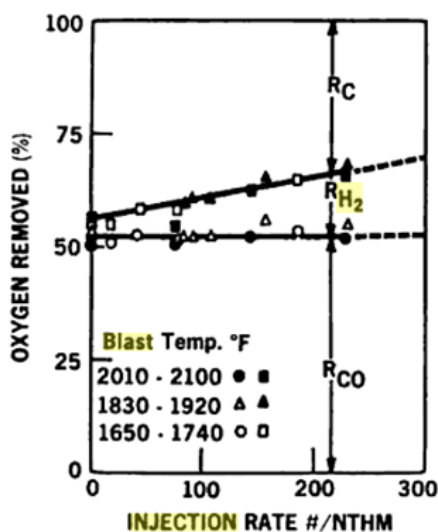


Figura 40: Distribuzione del peso tra riduzione indiretta, ad opera di CO e H₂, e riduzione diretta, ad opera di C, in funzione della PCI

Al vantaggio della leggera diminuzione della riduzione diretta si contrappone l'abbassamento della temperatura in zona di combustione. Infatti il carbone, immesso a basse temperature, va a sostituire del coke che invece arriva in zona di combustione con temperature molto elevate; inoltre l'idrogeno e l'azoto contenuti nel carbone non partecipano alla combustione e svolgono il ruolo di inerti. Negli altoforni tradizionali all'aumentare della PCI si arricchisce il flusso

caldo di aria con dell'ossigeno in modo da assicurare la completa combustione del carbone e mantenere elevata la temperatura in zona di combustione, che è un parametro molto importante per il funzionamento dell'altoforno [48]. Ogni kg di carbone permette di risparmiare 0,95-0,85 kg di coke, con valore decrescente all'aumentare della quantità totale di carbone immessa. C'è un risparmio in termini di energia primaria visto che il coke è prodotto a sua volta da carbone, ma non è grande considerando anche la richiesta di energia per la produzione di ossigeno. Sicuramente invece la PCI rappresenta un vantaggio in termini economici: la cokeria ha dimensioni e costi più contenuti visto il minor consumo di coke, e si riduce la richiesta di carbone da coke, che è pregiato e ha un valore di mercato elevato. La PCI presenta comunque un limite dovuto al fatto che il coke non svolge solo il ruolo di fornire calore attraverso la combustione, ma svolge anche un importante ruolo strutturale. Negli impianti moderni si raggiungono valori di PCI pari a 200 kg/THM e oltre, fino a 260 kg/THM [7]. Tornando al caso dell'altoforno con ricircolo dei gas, possiamo concludere che l'utilizzo di ossigeno ad elevata purezza consente di risparmiare energia in fase di combustione: il risparmio può essere visto in termini di coke, o in termini di carbone se si considera come riferimento una PCI che porta al valore minimo di coke per garantire la stabilità dell'altoforno.

Alla luce delle considerazioni fatte, risulta importante realizzare il bilancio di un altoforno con elevata PCI in vista di un confronto con la soluzione TGR. Utilizzeremo lo stesso modello del caso tradizionale, cambiando solamente alcune caratteristiche dei flussi di *input*, in primo luogo le quantità di coke e carbone immesse. In Tabella 5.2 riassumiamo i dati che sono stati presi come *input* per il modello dell'altoforno con elevata PCI, basandosi sui valori riportati dalla fonte [49]

Tabella 5.2: Dati di input per il calcolo del modello dell'altoforno con elevata PCI (230 kg/THM) [49]

Altoforno con elevata PCI	
Coke	<ul style="list-style-type: none"> • 300 kg/THM • contenuto di ceneri pari a 10,8%
PCI	<ul style="list-style-type: none"> • 230 kg/THM
<i>Hot Blast</i>	<ul style="list-style-type: none"> • temperatura in ingresso all'altoforno pari a 1240°C • arricchimento di ossigeno del 3,4% • contenuto di umidità pari a 30 g/Nm³
<i>Hot Metal</i>	<ul style="list-style-type: none"> • contenuto di carbonio pari a 50 kg/THM • contenuto di silicio pari a 3 kg/THM
<i>Blast Furnace Gas</i>	<ul style="list-style-type: none"> • contenuto di carbonio nelle polveri pari a 8 kg/THM

Tutti i dati che non sono riportati in Tabella 5.2 sono stati assunti in modo analogo al caso tradizionale. Restano da definire i parametri fondamentali del modello, ovvero il peso reciproco tra riduzione diretta e indiretta, e il rapporto CO/CO₂ nel gas in uscita. In assenza di indicazioni a riguardo, si è scelto di mantenere lo stesso rapporto CO/CO₂ del caso tradizionale anche per PCI elevata. Relativamente al peso reciproco tra riduzione diretta e indiretta abbiamo visto che la riduzione diretta diminuisce leggermente per la maggiore presenza di idrogeno: riferendoci alla Figura 40 supporremo una percentuale di riduzione diretta pari al 30%. I risultati ottenuti sono ragionevoli, ad eccezione della temperatura di uscita dei gas dall'altoforno che risulta pari a 320°C. Non disponiamo di dati relativi all'effettivo valore di tale temperatura, ma rispetto al funzionamento tradizionale di un altoforno è sicuramente elevata. Riteniamo comunque validi i risultati ottenuti, considerando che dal punto di vista del bilancio energetico dell'altoforno il calore sensibile uscente con il gas è una voce minore (2-3% circa, vedi Tabella 4.25), e quindi l'errore commesso ha un peso ridotto. I risultati ottenuti dalla modellizzazione saranno illustrati nel paragrafo 5.4.

5.2 Scelte impiantistiche per la soluzione innovativa con ricircolo dei gas nell'altoforno

Per la configurazione dell'impianto con ricircolo dei gas e cattura della CO₂ faremo riferimento proprio al caso dell'impianto di prova realizzato a Lulea (Svezia), all'istituto di ricerca MEFOS. In Figura 41 riportiamo lo schema dell'altoforno di Lulea [50].

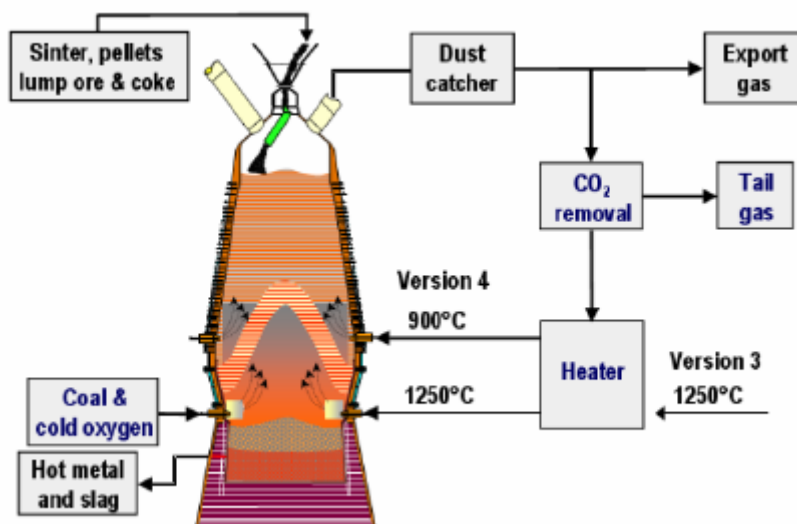


Figura 41: Schema dell'impianto MEFOS di Lulea

I gas di testa vengono depolverizzati e poi quasi completamente ricircolati all'altoforno. Prima dell'immissione nell'altoforno i gas attraversano un sistema di cattura tipo VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption), e successivamente un sistema di preriscaldamento, in modo analogo a quanto avviene nelle *hot stoves* per l'altoforno tradizionale. Il sistema più efficiente (versione 4 in Figura 41) prevede l'immissione dei gas in due punti distinti: nella zona delle tubiere (*tuyeres*) e nella parte inferiore del tino (*lower stack*), dove si hanno all'incirca 1000°C, e gas e solidi hanno una differenza di temperatura molto piccola. Si veda Figura 42 per individuare la zona delle tubiere e la parte inferiore del tino.

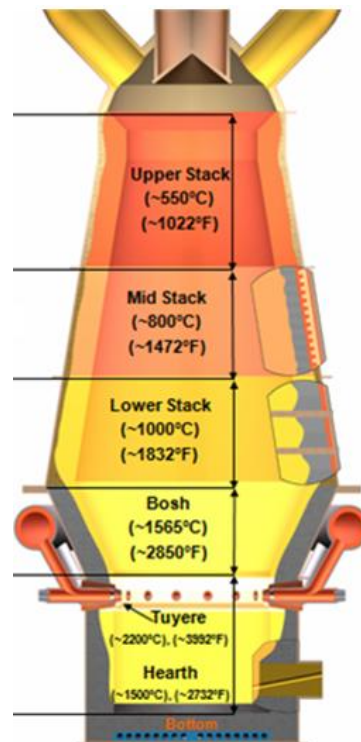


Figura 42: Schema di un altoforno con suddivisione in zone

L'immissione nella zona delle tubiere avviene all'incirca a 1200°C. In fase di combustione il gas svolge il ruolo di inerte perché non si ossida a CO₂, analogamente a quanto visto nell'altoforno tradizionale. In questo tipo di soluzione non si alimenta aria, ma ossigeno ad elevata purezza, e l'immissione di inerte consente di controllare le temperature, senza necessità di ricircolare CO₂ come nei sistemi ossicombustione tradizionali. Il gas risale poi l'altoforno e uscendo dalla zona di combustione comincia a svolgere il ruolo di agente riducente. Un altro flusso di gas, ricircolato e preriscaldato a circa 900°C, viene immesso nella parte inferiore del tino. Proprio in questa zona avvengono in

prevalenza le reazioni di riduzione indiretta ad opera del gas riducente: è logico pensare di immettere parte dei gas direttamente qui. Sottolineiamo che nell'altoforno tradizionale non c'è alcuna immissione di gas nella parte inferiore del tino, ma c'è formazione di gas per effetto della riduzione diretta del carbonio. In una certa misura quindi il flusso gassoso nell'altoforno con ricircolo dei gas ricalca quello tradizionale.

Il sistema VPSA è affiancato da un impianto criogenico per la purificazione e la cattura della CO₂ (*Cryogenic Purification Unit*). La CPU si accoppia bene con il VPSA, in quanto il flusso uscente da quest'ultimo ha un'elevata concentrazione di CO₂ (quasi il 90%). L'unità criogenica è in grado di separare un flusso di CO₂ ad elevata purezza (>96%), che viene compresso e inviato allo stoccaggio; il flusso di incondensabili contiene energia chimica per la presenza non trascurabile di CO e H₂, oltre una quantità limitata di CO₂, e viene quindi inviato ai bruciatori del preriscaldatore dei gas riciccolati. L'impianto di cattura è quindi analogo a quello riportato precedentemente in Figura 39. Nei preriscaldatori dell'impianto di Lulea, oltre al flusso separato dal sistema di cattura della CO₂, vengono alimentati anche il flusso di gas non riciccolato dalla testa dell'altoforno e un flusso di gas di cokeria. Nel nostro modello manterremo dei flussi di alimentazione analoghi. La miscela di gas alimentata ai forni di preriscaldamento ha un contenuto di carbonio non trascurabile che può essere fonte di emissioni di CO₂. Per ridurre al minimo l'impatto del sistema dal punto di vista delle emissioni si è scelto di effettuare una combustione in ossigeno, così da ottenere dei gas combusti composti quasi esclusivamente da H₂O e CO₂, e facilmente trattabili per la separazione della CO₂. Allo stesso modo si è scelto di effettuare una combustione in ossigeno anche nel caso della cokeria, così da ottenere emissioni praticamente nulle per l'acciaieria integrata nel suo complesso.

5.3 Modellizzazione dell'impianto con ricircolo dei gas nell'altoforno e sistemi di cattura della CO₂

Ad eccezione dell'immissione di gas riciccolati nella parte inferiore del tino il modello resta sostanzialmente lo stesso del caso tradizionale. Il funzionamento dell'altoforno è infatti analogo a un altoforno tradizionale, ed è sempre possibile distinguere due flussi controcorrente, uno solido e uno gassoso, e diverse zone di temperatura in cui avvengono le varie reazioni. Le uniche modifiche da apportare al modello riguardano il peso reciproco tra riduzione diretta e indiretta, peso che sarà più spostato verso quest'ultima, e i limiti di temperatura che definiscono le diverse zone. Riguardo alle zone di temperatura non abbiamo trovato studi con indicazioni precise; possiamo fare comunque delle considerazioni. In primo luogo, dato l'elevato contenuto di CO nei gas, la zona di riduzione diretta risulta più limitata. Se riprendiamo il grafico in Figura 31,

che riporta le curve di equilibrio degli ossidi di ferro e della fase gassosa CO-CO₂ in funzione della temperatura e della concentrazione di CO, notiamo che per elevate concentrazioni di CO il passaggio dalla zona di riduzione diretta a quella indiretta non avviene intorno a 800°C, ma a una temperatura più elevata, verso i 1000°C. Vista l'assenza di azoto, si ha un'elevata concentrazione volumetrica delle specie riducenti (CO e H₂) nel flusso gassoso, e quindi una maggiore velocità delle reazioni: le reazioni di riduzione si svolgono rapidamente ad elevata temperatura, fino al raggiungimento di una concentrazione CO/CO₂ tale da rallentare il processo. In base a queste considerazioni possiamo concludere che i gas escono dalla zona di reazione a una temperatura elevata. Da modello la temperatura di uscita dei gas dalla zona di reazione è calcolata per ottenere il rapporto CO/CO₂ nei gas in uscita, e effettivamente otterremo una temperatura più elevata rispetto al caso tradizionale. In Figura 43 riportiamo lo schema semplificato dell'altoforno con ricircolo dei gas.

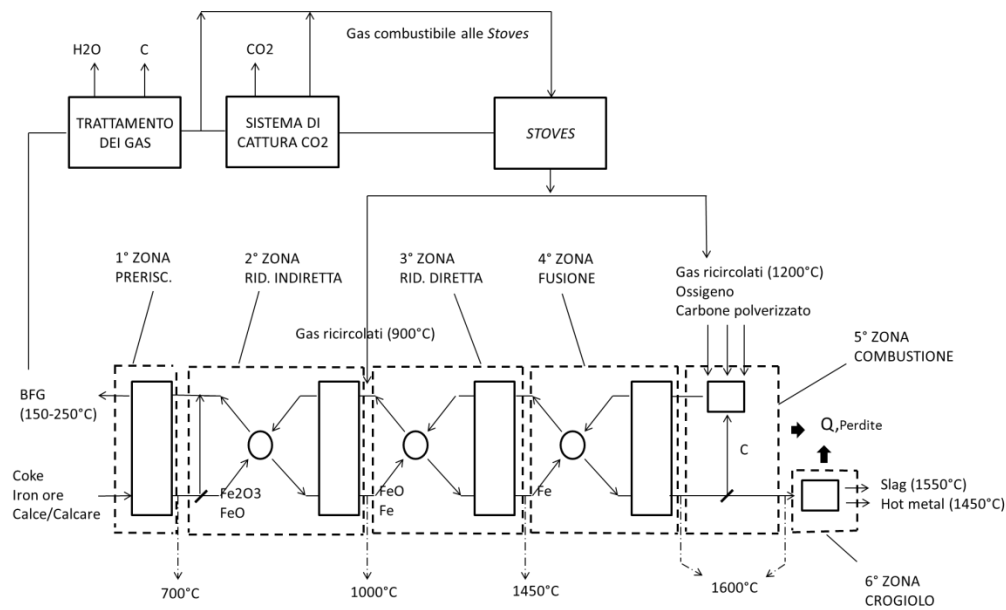


Figura 43: Schema del modello dell'altoforno con ricircolo dei gas

Ricordiamo comunque che la scelta delle temperature ai confini delle diverse zone non influisce sul bilancio globale, ma solo sul profilo di temperatura gas-solidi. Analogamente a quanto visto nel caso tradizionale, i parametri fondamentali da impostare nel modello sono sempre il peso reciproco tra riduzione diretta e indiretta, e la temperatura di uscita dei gas dalla zona di riduzione indiretta, che influisce sul calcolo dell'equilibrio in fase gassosa e quindi sulla composizione. A questi parametri si aggiunge la frazione di

ricircolo dei gas, e la ripartizione del ricircolo tra zona delle tubiere e zona inferiore del tino. Non disponiamo di dati sperimentali relativi all'impianto di prova di Lulea, quindi occorre riferirsi a un modello per valutare i parametri. Per questo motivo si fa riferimento al modello dell'altoforno studiato nell'ambito del progetto ULCOS, sulla base del quale è stato realizzato proprio l'impianto di Lulea [46]. In Figura 44 riportiamo lo schema e i risultati della modellizzazione dell'altoforno ULCOS.

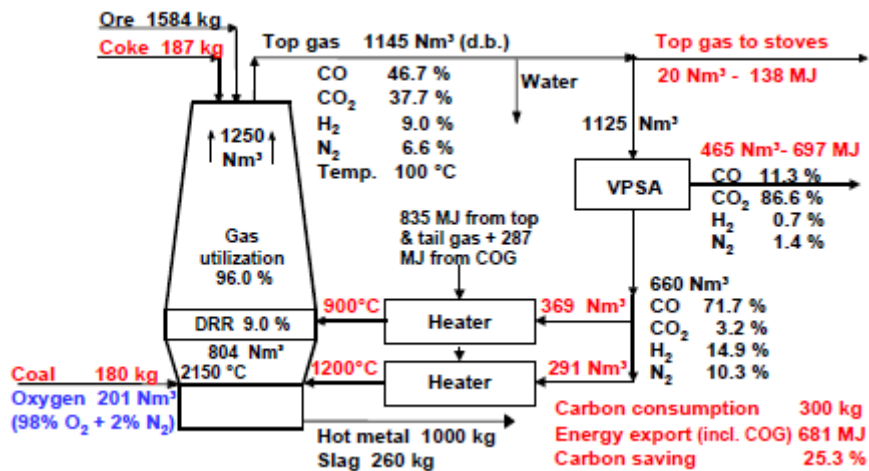


Figura 44: Modello dell'altoforno ULCOS

Dal modello si possono ricavare tutti i parametri che occorre definire da modello. In Tabella 5.3 riassumiamo tutti i parametri, e come vengono impostati o valutati con una ricerca obiettivo.

Tabella 5.3: Definizione dei parametri del modello dell'altoforno con ricircolo dei gas

Parametri	Definizione valore del parametro
Perdite di calore	Definizione analoga al caso tradizionale (vedi Tabella 4.15)
Riduzione diretta/indiretta	9% riduzione diretta 91% riduzione indiretta
Temperatura di uscita dei gas dalla zona di reazione	Ricerca obiettivo per ottenere rapporto volumetrico CO/CO ₂ di 1,24, pari al risultato del modello ULCOS
Ricircolo dei gas nella zona delle tubiere e nella parte inferiore del tino	Portata e temperatura imposte, pari ai risultati del modello ULCOS

Evidenziamo che effettuando il calcolo del modello è risultata una maggiore temperatura dei solidi rispetto ai gas tra la 2° e la 3° zona. Se però consideriamo la 2° e la 3° zona come un unico blocco, non si hanno problemi perché ai confini delle zone i gas sono più caldi dei solidi. In corrispondenza della 2° e della 3° zona le temperature di gas e solidi sono molto vicine nella realtà. L'ipotesi semplificativa, fatta nel modello, di considerare nella 3° zona tutte le reazioni di riduzione diretta e nella 2° tutte le reazioni di riduzione indiretta può portare a una sovrapposizione dei profili termici di gas e solidi. Fatte queste considerazioni possiamo ritenere il modello valido nel suo complesso. Come già sottolineato per il modello tradizionale non si ritiene strettamente valido il profilo termico di gas e solidi nelle diverse zone risultante da modello.

Il modello delle *stoves* che preriscaldano i gas riciccolati differisce da quello delle *hot stoves* del caso tradizionale perché si è scelto di effettuare la combustione con ossigeno, così da facilitare il processo di cattura a valle. La temperatura di fiamma nelle *hot stoves* ha un valore sensibilmente inferiore a 2000°C, a causa del basso potere calorifico della miscela di gas e del modesto preriscaldamento dei reagenti. La combustione in ossigeno consente di avere temperature decisamente più elevate anche senza preriscaldamento dei reagenti, anzi impone il ricircolo dei gas combusti per limitare le temperature. Per modellizzare la combustione in ossigeno si è scelto di fissare un contenuto di ossigeno nei gas combusti pari al 2%, e un ricircolo dei gas combusti secchi (dopo la separazione dell'acqua) per ottenere una temperatura di fiamma pari a 2000°C. Il processo di combustione richiede sicuramente tutto il flusso di gas non ricircolato dalla testa dell'altoforno e il flusso di incondensabili prodotto dalla CPU; in aggiunta si prevede una portata di gas di cokeria (COG) tale da ottenere una temperatura dei gas combusti allo scarico pari a 440°C, imposto lo scambio termico per il preriscaldamento dei due flussi di gas riciccolati nell'altoforno. La temperatura di uscita è fissata a 440°C per mantenere lo stesso valore ottenuto dal calcolo effettuato sull'acciaieria tradizionale a partire dai dati in Tabella 4.16: in via cautelativa si è scelto di mantenere questo valore, seppur elevato, in quanto ottenuto basandosi su un impianto reale. Anche in questo caso non ci occupiamo di modellizzare l'eventuale recupero termico del calore residuo dei gas scaricati. In Tabella 5.4 sono riassunti parametri variabili e parametri obiettivo del modello della combustione in ossigeno nei preriscaldatori dell'altoforno.

Tabella 5.4: Definizione dei parametri del modello dei preriscaldatori dei gas riciccolati con combustione in ossigeno

Variabili	Obiettivi
Ricircolo dei gas combusti	Temperatura di fiamma pari a 2000°C
Portata di ossigeno	Contenuto di ossigeno nei gas combusti del 2%
Portata di COG	Temp. dei gas combusti all'uscita delle <i>stoves</i> pari a 440°C

In Figura 45 è riportato lo schema semplificato del modello del preriscaldatore dei gas riciclati con combustione in ossigeno, realizzato in GS.

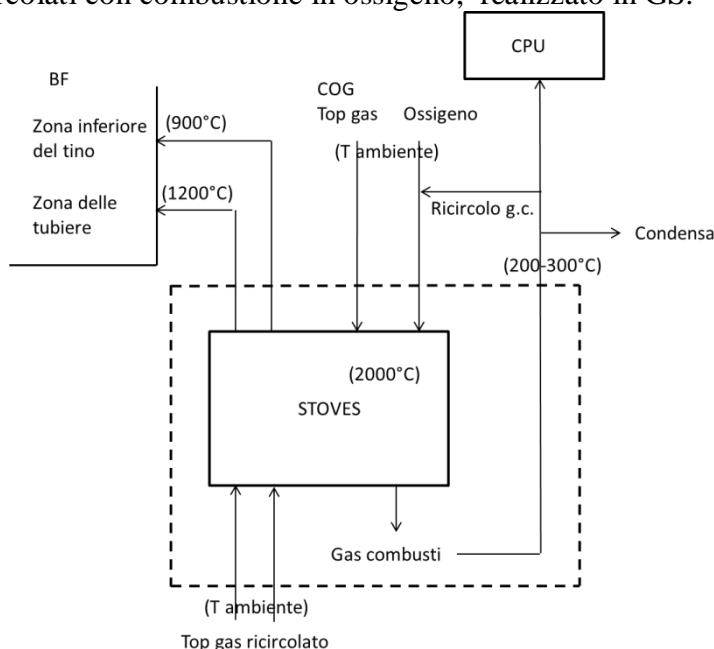


Figura 45: Modello del preriscaldatore dei gas riciclati con combustione in ossigeno

La modellizzazione della cokeria e del convertitore ad ossigeno è assolutamente analoga ad eccezione della camera di combustione della cokeria. Anche in questo caso infatti si è scelto di effettuare una combustione in ossigeno, così da abbattere completamente le emissioni dell'acciaieria. La combustione in ossigeno richiede sempre il ricircolo dei gas combusti per ottenere una temperatura di fiamma intorno a 2000°C. Analogamente al caso tradizionale i gas combusti scambiano calore con le pareti del forno da 2000°C fino a circa 1200°C. Nel caso di combustione in ossigeno però, a pari portata di combustibile, la portata di gas combusti è minore e così anche il calore scambiato. Per ottenere la stessa portata di gas occorre aumentare il ricircolo dei gas combusti aggiungendo il preriscaldamento della miscela di ossigeno e gas combusti alimentata al combustore. Imporremo sempre un contenuto di ossigeno nei gas combusti pari al 2%, e un ricircolo dei gas combusti secchi (dopo la separazione dell'acqua) per ottenere una temperatura di fiamma pari al valore ottenuto in fase di validazione del modello tradizionale della camera di combustione della cokeria, ovvero 2089°C. Sempre riferendoci ai risultati del caso con combustione ad aria consideriamo un preriscaldamento del combustibile a 100°C, e calcoliamo la temperatura di preriscaldamento della miscela di ossigeno e gas combusti in modo da ottenere la stessa temperatura di uscita dei gas combusti dalla camera, pari a 1181°C. In Tabella 5.5 sono

riassunti parametri variabili e parametri obiettivo del modello della combustione in ossigeno nella cokeria.

Tabella 5.5: Definizione dei parametri del modello della camera di combustione della cokeria con combustione in ossigeno

Variabili	Obiettivi
Ricircolo dei gas combusti	Temperatura di fiamma pari a 2089°C (stesso valore del caso tradizionale; vedi Tabella 4.13)
Portata di ossigeno	Contenuto di ossigeno nei gas combusti del 2%
Temp. prerisc. ossigeno e gas combusti	Temp. dei gas combusti all'uscita della camera di combustione pari a 1181°C (stesso valore del caso tradizionale; vedi Tabella 4.13)

In Figura 46 è riportato lo schema semplificato del modello della camera di combustione della cokeria realizzato in GS. Il modello, accanto al preriscaldamento del combustibile e dell'ossigeno miscelato con i gas combusti riciccolati, prevede anche la possibilità di un recupero termico utile con produzione di vapore come nel caso tradizionale.

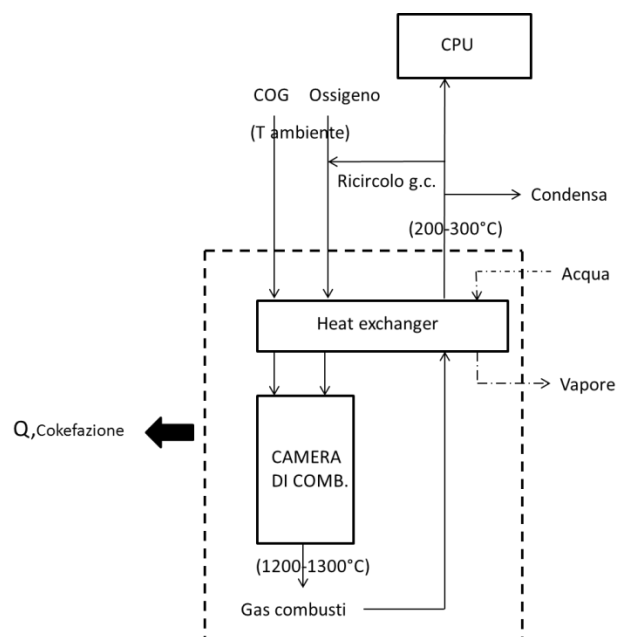


Figura 46: Modello della camera di combustione della cokeria con combustione in ossigeno

Bisogna infine occuparsi della modellizzazione dei componenti impiantistici aggiuntivi, VPSA e CPU. Per quanto riguarda il sistema VPSA è stato schematizzato semplicemente come un componente che separa una certa frazione delle specie contenute nel gas. Occorre soltanto specificare specie per specie qual è la frazione della quantità in ingresso che viene trattenuta. In mancanza di un modello relativo al VPSA ipotizziamo gli stessi valori che si possono ricavare dai dati del modello ULCOS riportati precedentemente in Figura 44. In Tabella 5.6 riportiamo i valori della frazione separata rispetto alla quantità in ingresso per ogni specie presente nel flusso gassoso ricircolato.

Tabella 5.6: Frazione di ogni specie separata dal flusso principale nel VPSA

Frazione separata [%]	
CO ₂	95,0
CO	10,0
H ₂	3,21
N ₂ +Ar	8,77

Notiamo che abbiamo specificato la presenza di argon insieme all'azoto. Il modello specifica infatti una purezza del 98% per l'ossigeno alimentato: il restante 2% sarà composto prevalentemente da argon, e in misura minore da azoto. Supporremo un contenuto di argon pari a 1,5%, e quindi un contenuto di azoto pari a 0,5%.

Anche l'unità criogenica per la separazione della CO₂ (CPU) è stata modellizzata in modo schematico con un componente che separa un flusso ricco di CO₂ destinato allo stoccaggio, e un flusso ricco degli altri componenti inviato alle *stoves*. Per la CPU disponiamo di un modello realizzato in ASPEN dal gruppo di ricerca GECOS del Politecnico di Milano, e lo utilizzeremo per stimare la composizione dei flussi in uscita e il consumo del compressore della CO₂, in funzione della composizione del flusso in ingresso che cambia a seconda dei casi. Si hanno infatti tre diversi flussi con composizione differente: uno è il flusso proveniente dal VPSA, mentre gli altri due sono i flussi di gas combustibili provenienti rispettivamente dalla cokeria e dalle *stoves*. Avremo quindi tre modelli leggermente differenti, ognuno con i relativi flussi e consumi.

5.4 Risultati del modello con ricircolo dei gas nell'altoforno e sistemi di cattura della CO₂

Applicando il modello analizzato nel paragrafo precedente è possibile confrontare i risultati con quelli ottenuti dal modello ULCOS, e valutare l'impatto della soluzione con ricircolo dei gas nell'altoforno e sistemi di cattura

dell'anidride carbonica, in termini di emissioni e consumi di energia primaria ed elettrica.

Facciamo innanzitutto alcune precisazioni sui risultati. Per il convertitore ad ossigeno i flussi in *input* e in *output* sono identici al caso dell'acciaieria tradizionale. Lo stesso si può dire per la cokeria dal punto di vista della composizione e delle portate specifiche alla quantità di coke prodotta; le portate assolute invece si riducono proporzionalmente alla riduzione della richiesta di coke dell'altoforno. Nell'altoforno cambiano le portate in ingresso di coke, carbone e ossigeno; per la composizione di coke e carbone è stata considerata la stessa del caso tradizionale, mentre abbiamo già discusso della composizione del flusso d'ossigeno (98% O₂, 1,5% Ar, 0,5% N₂). Relativamente ai flussi di minerali ferrosi e di calce/calcare in ingresso all'altoforno si sono ritenute valide le stesse ipotesi del caso tradizionale. Tra i risultati tralascieremo quindi di riportare in dettaglio dati e composizioni di tutti i flussi in ingresso e in uscita dagli impianti dell'acciaieria, visto che non aggiungono nulla a quanto già analizzato. Ci concentreremo invece sull'analisi dei flussi di gas nell'altoforno, che cambiano in maniera radicale rispetto a un altoforno tradizionale.

In Figura 47 riportiamo i risultati del modello dell'altoforno con ricircolo dei gas, ricalcando lo schema e i dati in Figura 44 relativi al modello ULCOS, in modo da poter effettuare un confronto diretto.

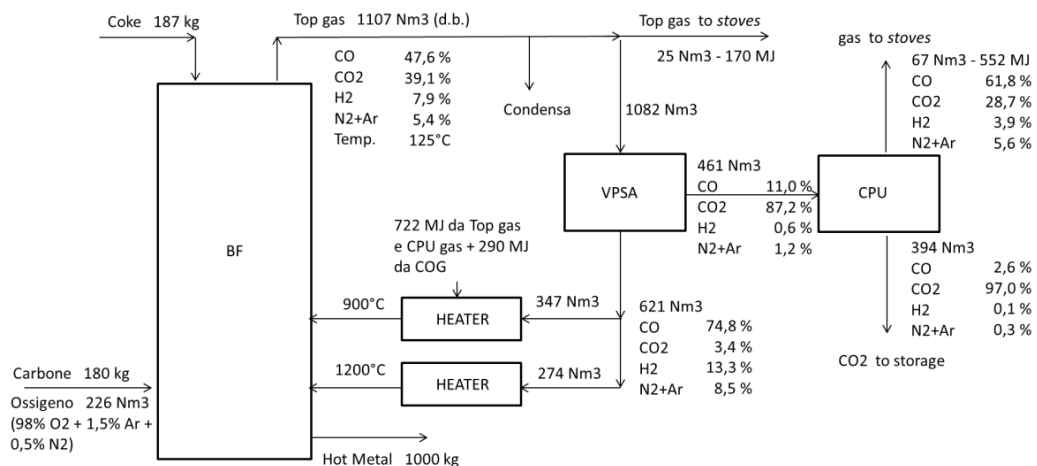


Figura 47: Risultati del modello con ricircolo dei gas nell'altoforno

L'accordo con il modello ULCOS è molto buono. Come si può notare confrontando i valori in Figura 44 e in Figura 47, la riduzione del consumo di coke è molto significativa rispetto all'altoforno tradizionale in entrambi i casi analizzati, con bassa e con elevata PCI. Il consumo di coke scende a 187 kg per tonnellata di ghisa prodotta. La riduzione del consumo si ha in parte nel consumo per riduzione diretta, e in parte nel consumo per combustione. Andiamo ad analizzare nel dettaglio il consumo di carbonio nell'altoforno per

effettuare un confronto con i casi relativi all’altoforno tradizionale. Riprendendo lo schema di Tabella 5.1, riportiamo le diverse voci di consumo di carbonio risultanti da modello per i caso dell’altoforno tradizionale con bassa e elevata PCI, e per il caso con ricircolo dei gas nell’altoforno. I risultati sono in Tabella 5.7.

Tabella 5.7: Voci di consumo del carbonio contenuto nel coke e nel carbone alimentati nell’altoforno. Risultati del modello dell’altoforno tradizionale e del modello TGR.

	Low-PCI	High-PCI	TGR	
Input di coke	411	300	187	kg/THM
Input di carbonio nel coke	370	270	168	kg/THM
• C disperso nei gas uscenti	10	8	*4	kg/THM
• C consumato per riduzione diretta	120	105	33	kg/THM
• C consumato in fase di combustione	197	102	88	kg/THM
• C contenuto nella ghisa	43	55	*43	kg/THM
Input di carbone	101	230	180	kg/THM
Input di carbonio nel carbone	73	166	130	kg/THM
• C consumato in fase di combustione	73	166	130	kg/THM
Consumo totale di C in fase di combustione	270	268	218	kg/THM
Input totale di carbonio	443	436	298	kg/THM

* I valori sono stati ipotizzati

Sottolineiamo innanzitutto che aumentando la PCI nel caso tradizionale non c’è un evidente vantaggio in termini di risparmio del carbonio complessivamente immesso nell’altoforno. Un leggero vantaggio si ottiene nel consumo di coke per riduzione diretta che diminuisce, mentre il consumo di carbonio in fase di combustione è praticamente lo stesso. Notiamo invece che nel caso con ricircolo dei gas di testa l’*input* complessivo di carbonio si riduce a circa 300 kg/THM, con un risparmio del 30% circa sugli impianti tradizionali. C’è un significativo risparmio di coke, che si distribuisce tra riduzione diretta e combustione. Come avevamo discusso nel paragrafo 5.1, la riduzione del consumo di coke in fase di combustione è l’aspetto più critico, in quanto può portare a un funzionamento instabile dell’altoforno. Notiamo che il contenuto di coke che raggiunge la zona di combustione, somma della quantità consumata in fase di combustione e di quella rimanente nella ghisa, si riduce ancora rispetto al caso con elevata PCI, di circa 29 kg/THM (sono 26 kg di carbonio). Bisogna considerare che il caso tradizionale analizzato presenta una PCI molto elevata, ma in alcuni impianti moderni si raggiungono valori di PCI anche superiori, fino a 260 kg/THM. Se ipotizziamo una PCI di 260 kg/THM, e un rapporto tra carbone aggiunto e coke

Configurazione alternativa dell'altoforno con ricircolo dei gas ti testa (TGR)

risparmiato di 1/0,86 (valore che risulta dal confronto tra i casi analizzati con bassa e con elevata PCI), si ottiene che il consumo di coke in fase di combustione si ridurrebbe ulteriormente di circa 25 kg/THM rispetto al caso con PCI di 230 kg/THM. La quantità di coke in zona di combustione risultante da modello è quindi molto prossima al valore limite che si riesce a raggiungere negli impianti tradizionali più all'avanguardia con elevata PCI, ma si può considerare accettabile. Se il funzionamento dovesse risultare instabile con una quantità così ridotta di coke, è sempre possibile aumentare il consumo di coke e ridurre quello di carbone con un risparmio di carbonio simile nel complesso. Non disponiamo di risultati operativi precisi riguardo all'impianto di Lulea, ma viene riportata una riduzione del consumo di carbonio pari al 25%, secondo le attese, e si riporta un tasso di PCI sperimentato pari a 170 kg/THM, leggermente più basso del valore imposto da modello di 180 kg/THM, ma molto vicino [51]. Anche se quello di Lulea è solamente un impianto di prova realizzato su piccola scala (1/7 rispetto a un impianto tradizionale [50]), i risultati ottenuti confermano le prospettive avanzate in fase di modellizzazione: si può quindi ritenere valido il modello ULCOS su cui si basa il nostro modello. In Figura 48 riportiamo lo schema dell'acciaiera integrata nel suo complesso, evidenziando i flussi in ingresso/uscita e le emissioni.

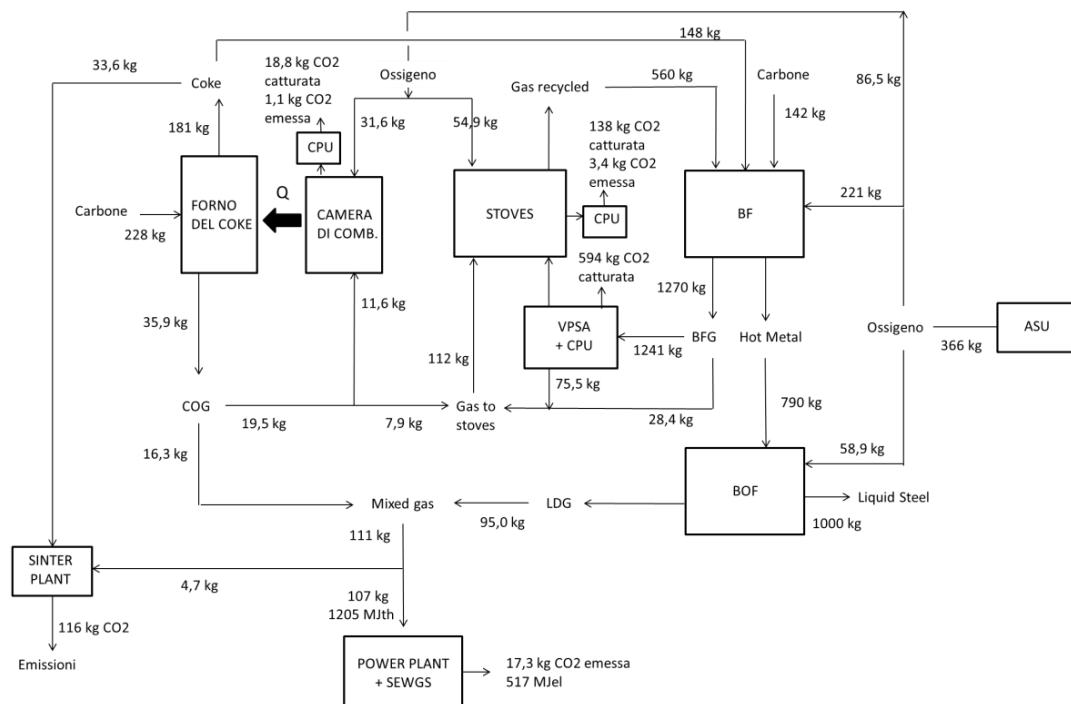


Figura 48: Risultati del modello dell'acciaiera integrata con sistema TGR e cattura della CO₂

Notiamo che al modello dell'acciaieria integrata è stato aggiunto un ciclo combinato per la produzione di energia elettrica dal gas in eccesso: l'impianto di potenza presenta un sistema di cattura SEWGS analogo alla seconda soluzione impiantistica studiata nel paragrafo 3.1.2. Il rendimento dell'impianto è pari a 42,6%, più elevato del valore ottenuto nel caso di utilizzo della miscela di gas d'acciaieria tradizionale: in questo caso infatti la miscela contiene solamente COG e LDG, gas che hanno un minor tenore di carbonio specifico al potere calorifico rispetto al BFG. Altro aspetto da evidenziare è la mancanza di un sistema di cattura per l'impianto di sinterizzazione che rappresenta quindi la fonte di emissione principale. Un sistema di cattura con ossicombustione per l'impianto di sinterizzazione risulterebbe infatti molto complesso considerando il funzionamento del processo (si veda il sottoparagrafo 1.2.1.1): oltre alla combustione in ossigeno si dovrebbe realizzare un raffreddamento della carica sinterizzata non più ad aria ma con un consistente flusso di gas combusti trattati, raffreddati e riciclati. In alternativa si può pensare a un sistema di cattura post-combustione MEA, ma risulterebbe un ulteriore e significativo aggravio impiantistico, con l'aggiunta di una richiesta di calore non trascurabile. Confrontando i risultati con quelli evidenziati in

Figura 37 per il caso tradizionale, possiamo riassumere le voci più significative in Tabella 5.8. Accanto ai casi tradizionali con bassa e elevata PCI, si riportano tre casi TGR (*Top Gas Recycling*) che differiscono tra loro per i sistemi di cattura della CO₂. Si considera innanzitutto un caso TGR base, in cui si effettua la cattura della CO₂ dopo la separazione dal flusso di gas riciclati nell'altoforno, secondo il principio di funzionamento proprio del sistema TGR. La cattura è prevista solamente dal flusso proveniente dal VPSA, e non da altri punti di emissione dell'impianto. Al caso base si è scelto di affiancare un caso con aggiunta del sistema di cattura SEWGS al ciclo combinato, che costituisce la principale fonte di emissione del caso TGR base, e un ulteriore caso con cattura completa dalle fonti di emissione, in cui si prevede l'aggiunta dei sistemi di cattura con ossicombustione per la cokeria e le *stoves*. In tutti i casi si è scelto di non applicare sistemi di cattura all'impianto di sinterizzazione. Infine nel confronto è stato inserito anche un caso tradizionale con sistema di cattura SEWGS nel ciclo combinato, così come previsto dalle soluzioni studiate nel Capitolo 3.

Tabella 5.8: Bilancio di massa. Consumi nell'acciaieria, gas esportato all'impianto di potenza, emissioni e cattura a confronto per i modelli tradizionali e i modelli con sistema TGR.

	Low-PCI	High-PCI	High-PCI+SEWGS	TGR base	TGR+SEWGS	TGR++
Consumi [kg/TLS]						
Consumo carbone CO	450	340	340	228	228	228
Consumo carbone BF	80,1	182	182	142	142	142
Consumo ossigeno ASU	110	111	111	281	281	368
Export Gas [kg/TLS]						
Export gas	1286	1202	1202	106	106	107
CO₂ emessa [kg/TLS]						
CO ₂ emessa hot stoves	388	388	388	143	143	3,4
CO ₂ emessa sinter plant	121	122	122	117	117	117
CO ₂ emessa coke oven	39,6	29,9	29,9	20,0	20,0	1,1
CO ₂ emessa acciaieria	549	539	539	280	280	122
CO ₂ emessa PP	946	892	36,1	145	17,2	16,2
CO₂ emessa totale	1495	1431	575	425	297	138
CO₂ catturata [kg/TLS]						
CO ₂ catturata VPSA	-	-	-	594	117	594
CO ₂ catturata stoves	-	-	-	-	-	138
CO ₂ catturata co	-	-	-	-	-	19
CO ₂ catturata acciaieria	-	-	-	594	117	750
CO ₂ catturata PP	-	-	855	-	169	127
CO₂ catturata totale	-	-	855	594	287	877
CO₂ evitata (riferita al caso tradizionale con PCI elevata) %						
CO ₂ evitata acciaieria	-	-	0	48	48	77
CO ₂ evitata PP	-	-	96	84	98	98
CO₂ evitata totale	-	-	60	70	79	90

Evidenziamo la grande riduzione delle emissioni complessive con TGR, che si intensifica con l'aggiunta di sistemi di cattura al caso base. Si ha anche un notevole risparmio del consumo di carbone nella cokeria perché si riduce la produzione di coke. Il consumo di carbone nell'altoforno aumenta rispetto al caso tradizionale con bassa PCI, e si riduce rispetto al caso tradizionale con elevata PCI, ma questo aspetto non è legato all'adozione del sistema TGR. La quantità di carbone immessa comporta un risparmio proporzionale di coke

indipendentemente dal sistema adottato. Le due voci di consumo vanno quindi viste insieme, anche se si tengono separate perché il carbone utilizzato in cokeria ha un valore generalmente diverso da quello utilizzato nell'altoforno, sia in termini economici che energetici. La soluzione con TGR comporta anche una notevole riduzione del flusso di gas prodotto dall'acciaieria: si riduce il COG proporzionalmente alla riduzione della produzione di coke, e soprattutto si annulla l'apporto del BFG che viene quasi completamente ricircolato nell'altoforno o utilizzato nelle *stoves*. Questo rappresenta un grande svantaggio perché la richiesta di energia termica ed elettrica prima corrisposta dal gas d'acciaieria dovrà essere soddisfatta in altro modo. L'assenza di BFG nel gas d'acciaieria costituisce invece un lieve vantaggio perché si riducono le emissioni specifiche alla potenza termica fornita: questo si riflette sulle emissioni dell'impianto di sinterizzazione (in piccola misura perché l'utilizzo di gas è modesto rispetto a quello di coke), e sulle emissioni della centrale di potenza (anche se qui gran parte della riduzione delle emissioni corrisponde alla riduzione della potenza elettrica prodotta). Per dare un peso agli aspetti considerati occorre un bilancio energetico.

Tutte le voci in Tabella 5.8, ad eccezione delle emissioni di CO₂, hanno un valore in termini energetici. Il consumo di carbone rappresenta un consumo di energia primaria, che può essere pesato tramite il potere calorifico. Il consumo di ossigeno e la CO₂ catturata si traducono in un consumo di energia elettrica. Per stimare il consumo di energia elettrica per la produzione di ossigeno nell'ASU (*Air Separation Unit*) si adoperava un valore tipico di 200 kWh per tonnellata di ossigeno puro. Il consumo legato alla compressione della CO₂ invece è calcolato direttamente dal modello ASPEN preesistente della CPU: si hanno valori compresi tra 400 e 450 kJ per kg di CO₂ pura. Infine il gas d'acciaieria in eccesso rappresenta una fonte di energia primaria che può essere sfruttata per produrre energia elettrica in un ciclo combinato. Possiamo quindi passare a un confronto da un punto di vista energetico della soluzione TGR con e senza cattura della CO₂ rispetto al caso tradizionale. Le voci di confronto sono riportate in Tabella 5.9.

Tabella 5.9: Bilancio di energia. Consumi di energia primaria, consumi e produzione di energia elettrica, a confronto per i modelli tradizionali e i modelli TGR.

	Low-PCI	High-PCI	High-PCI+SEWGS	TGR base	TGR+SEWGS	TGR++
Risparmio EP (riferita al caso tradizionale con PCI elevata) [MJt/TLS]						
Consumo carbone CO	14482	10938	10938	7329	7329	7329
Consumo carbone BF	2283	5183	5183	4056	4056	4056
Consumo carbone totale	16765	16120	16120	11385	11385	11385
Risparmio EP	-	-	-	4736	4736	4736
Perdita EE (riferita al caso tradizionale con PCI elevata) [MJe/TLS]						
Consumo ASU	79,4	80,0	80,0	202	202	265
Consumo cattura CO ₂	-	-	-*	262	262*	328
Produzione EE nel CC (Consumo EP nel CC)	2529 (4774)	2354 (4450)	1482 (4450)	661 (1196)	513 (1196)	524 (1128)
Perdita EE	-	-	872	2078	2226	2343

* Il consumo per la compressione CO₂ catturata dal sistema SEWGS è già conteggiato nella voce EE prodotta dalla power plant

Notiamo che il risparmio di energia primaria ottenuto con la riduzione di consumo del coke è pagato con la riduzione della potenza prodotta dal ciclo combinato annesso all'acciaieria, a causa della riduzione della quantità di gas prodotta e esportata dall'acciaieria. Per poter valutare se la TGR conviene anche da un punto di vista energetico, oltre che sicuramente dal punto di vista delle emissioni di CO₂, si dovrebbe pesare in qualche modo l'energia primaria contenuta nel carbone in termini elettrici. Si potrebbe pensare di bruciare il carbone risparmiato con la soluzione TGR in una centrale di potenza per sopperire alla mancata produzione di energia elettrica dal gas d'acciaieria, e ai maggiori consumi legati all'ASU e ai sistemi di cattura. La centrale ovviamente deve disporre di un sistema di cattura della CO₂ per mantenere il vantaggio in termini di riduzioni delle emissioni di CO₂. Possiamo considerare ad esempio una centrale a polverino di carbone con ossicombustione, e prendere come valori di riferimento un rendimento del 35% e delle emissioni specifiche pari a 40 g,CO₂/kWh. Possiamo quindi quantificare il consumo di energia primaria richiesto per avere la stessa produzione elettrica del caso tradizionale, e le emissioni totali del sistema, conteggiando anche quelle relative alla centrale che produce l'energia elettrica richiesta. In

Tabella 5.10 sono riportati i risultati del calcolo.

Tabella 5.10: Valutazione del consumo aggiuntivo di energia primaria e del risparmio di emissioni, a parità di energia elettrica prodotta, tra il caso tradizionale e i casi TGR.

	TGR base	TGR+ SEWGS	TGR++	
Consumo extra di EP a pari EE prodotta (riferito al caso High PCI)				
Risparmio EP acciaieria	4736	4736	4736	MJt/TLS
EP per produrre EE mancante	5937	6361	6694	MJt/TLS
Consumo extra EP	1201	1625	1958	MJt/TLS
Risparmio di emissioni di CO₂ a pari EE prodotta (riferito a High PCI)				
CO ₂ evitata acciaieria + PP	1007	1134	1293	kg/TLS
CO ₂ emessa da centrale a PC	23,1	24,7	26,0	kg/TLS
CO₂ evitata dal sistema	984	1107	1265	kg/TLS
SPECCA	1,22	1,47	1,55	MJ,EP/ kgCO₂

Dai risultati ottenuti possiamo concludere che l’altoforno con ricircolo dei gas di testa è una soluzione molto promettente per la riduzione delle emissioni di CO₂. Risulta infatti una riduzione delle emissioni di CO₂ molto significativa con un consumo aggiuntivo di energia primaria contenuto se rapportato alla quantità di CO₂ evitata: l’indice SPECCA (Specific Primary Energy Consumption for CO₂ Avoided) assume valori molto bassi, compresi tra 1,2 e 1,5 MJ/kgCO₂ evitata. L’introduzione della centrale ossicombustione a polverino di carbone, rispetto a una centrale tradizionale con rendimento del 44% e emissioni specifiche pari a 800 g/kWh, comporta uno SPECCA di 2,8 MJ/kgCO₂, ma il notevole risparmio di emissioni di CO₂ dall’acciaieria, ottenuto grazie alla soluzione Top Gas Recycling, consente di ridurre drasticamente il valore.

Conclusioni

L'applicazione del sistema di cattura SEWGS a un ciclo combinato alimentato con gas d'acciaieria ha evidenziato migliori prestazioni rispetto a sistemi di cattura tradizionali post-combustione con sorbente MEA. Si è evidenziato un risparmio in termini di energia consumata dal sistema di cattura, specifica alla quantità di CO₂ catturata, di oltre l'80%. La penalizzazione dell'introduzione di un sistema di cattura è in ogni caso rilevante perché il gas d'acciaieria contiene una consistente quantità di CO₂ già convertita: oltre alla cattura della CO₂ prodotta da CO con un effetto utile per il ciclo combinato, il sistema è gravato della cattura di una quota di CO₂ il cui potenziale è già stato sfruttato nell'acciaieria. Il sistema di cattura quindi non abbatta solo le emissioni legate all'impianto di potenza, ma anche quelle relative all'acciaieria, e in particolare all'altoforno. Con l'applicazione del sistema SEWGS si ottiene un'efficienza di cattura del 93%, con una riduzione del rendimento del ciclo combinato pari a 17 punti %. Nel caso MEA con efficienza di cattura spinta circa al 90% grazie all'aggiunta di gas naturale, la penalizzazione di rendimento è stata valutata pari a 24-25 punti %.

L'applicazione di un altoforno con cattura della CO₂ e ricircolo dei gas si è confermata una soluzione molto promettente per ridurre le emissioni complessive di CO₂ dell'acciaieria. Oltre alla riduzione delle emissioni di CO₂ questa soluzione ha il grande vantaggio di ridurre sensibilmente il consumo di coke nell'altoforno, che costituisce un notevole risparmio in termini energetici ed economici. A questo vantaggio si contrappone la riduzione della portata di gas d'acciaieria, che si traduce in una riduzione della potenza elettrica prodotta nell'impianto di potenza annesso all'acciaieria. Considerando entrambi questi fattori e il contributo di una centrale elettrica a carbone con cattura della CO₂ per compensare le differenze di energia elettrica prodotta, si ottengono una riduzione delle emissioni del 70% e un consumo addizionale di energia primaria pari al 7-8%, che portano a valori dell'indice SPECCA molto bassi, tra 1,2 e 1,5 MJ/kgCO₂ evitata.

Abbreviazioni e acronimi

ASU	Air Separation Unit
BF	Blast Furnace
BFG	Blast Furnace Gas
CAESAR	CARbon-free Electricity by SEWGS: Advanced materials, Reactor-, and process design
COG	Coke Oven Gas
CPU	Cryogenic Purification Unit
EBTF	European Benchmarking Task Force
HM	Hot Metal
HRSC	Heat Recovery Steam Cycle
HRSG	Heat Recovery Steam Generator
HTS	High Temperature Shift
LDG	Linz-Donawitz Gas
LS	Liquid Steel
MEA	Monoetanolamine
MTS	Middle Temperature Shift
SEWGS	Sorption Enhanced Water Gas Shift
SPECCA	Specific Primary Energy Consumption for CO ₂ Avoided
TGR	Top Gas Recycling
VIGV	Variable Inlet Guide Vanes
VPSA	Vacuum pressure swing adsorption
WGS	Water Gas Shift
ULCOS	Ultra-Low Carbon dioxide Steelmaking

Glossario

Coke Oven	Forno della cokeria, dove viene prodotto il coke
Hot blast	Flusso di aria calda alimentato nell'altoforno
Hot metal	Ghisa fusa, uscente dall'altoforno
Hot stoves	Forni dove viene preriscaldata l'aria immessa nell'altoforno
Iron ore	Minerali ferrosi, caricati nell'altoforno
Liquid steel	Acciaio fuso, uscente dal convertitore ad ossigeno
Mixed gas	Miscela di gas d'acciaieria
Purge	Operazione di spurgo, effettuata nel reattore SEWGS
Rinse	Operazione di lavaggio, effettuata nel reattore SEWGS
Scrap	Ferraglia, caricata nel convertitore ad ossigeno
Slag	Scorie, prodotte nell'altoforno e nel convertitore ad ossigeno
Sinter	Materiale sinterizzato, prodotto dall'impianto di sinterizzazione

Bibliografia

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Mitigation of Climate Change, 2007: Industry.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Special Report: Carbon Dioxide Capture and Storage.
- [3] Lynn Price, Dian Phylipsen, Ernst Worrell: Energy Use and Carbon Dioxide Emissions in the Steel Sector in Key Developing Countries. April 2001.
- [4] Y. Kim, E. Worrell: International comparison of CO₂ emission trends in the iron and steel industry. Energy Policy 30 (2002) 827–838
- [5] www.worldsteel.com
- [6] E. Gibellieri: La Siderurgia Italiana. Coordinamento Nazionale Siderurgia FIOM. Roma, 12 Febbraio 2003.
- [7] The European Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Bureau: Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel. July 2009.
- [8] T. Komori, N. Yamagami, H. Hara: Design for Blast Furnace Gas Firing Gas Turbine. (Mitsubishi Heavy Industries) 2003
- [9] R. D. Brdar, R. M. Jones: GE IGCC Technology and Experience with Advanced Gas Turbines. GE Power Systems, GER-4207, (10/00)
- [10] F. Hannemann, B. Koestlin, G. Zimmermann, H. Morehead: Pushing Forward IGCC Technology at Siemens. Gasification Technologies Conference, San Francisco, California, October 12-15, 2003
- [11] <http://www.alstom.com/power/industry/steel/gasturbines/>
- [12] H. Otsuka, H. Tanabe, S. Harada, S. Tanaka, J. Obata, Che Xuewen: Anshan Iron & Steel Group Corporation, China, Construction and Operation Experience of 300 MW Blast Furnace Gas Firing Combined Cycle Power Plant. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Technical Review Vol. 44 No. 4 (Dec. 2007)
- [13] PEi, Power Engineering International, Ottobre 2010: Special Project Report: Brazil steel making complex raises the bar for CCPPs utilizing waste gases
- [14] <http://www.gecos.polimi.it/>
- [15] <http://www.ilvataranto.com/>
- [16] B. Galabert, G. Thoraval., G.L.Guizzi, E. Macchi, E. Malusardi, M. Pucci: Combined Cycle Plant Firing Recovery Gases from Iron and Steelworks. Power-Gen 1997, Madrid
- [17] E. Malusardi: Taranto CCGT Power Plant First Experiences in Operation. Giornata di studio a Firenze presso Nuovo Pignone

- [18] E. Malusardi: Efficient use of gases deriving from industrial use of coal: connection between a combined cycle plant with an iron and steel work. Convegno OME ad Ankara, 2000
- [19] European Benchmarking Task Force, D 4.9: European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies.
- [20] Gas Turbine World 2009. GTW Handbook.
- [21] P. Chiesa, E. Macchi: A Thermodynamic Analysis of Different Options to Break 60% Electric Efficiency in Combined Cycle Power Plants. Proceedings of ASME TURBO EXPO 2002. June 3-6, 2002, Amsterdam, The Netherlands. GT-2002-30663
- [22] S. Sanaye, M. Tahani, 2009: Analysis of gas turbine operating parameters with inlet fogging and wet compression processes. Applied Thermal Engineering 30 (2010) 234–244
- [23] Chen Xiao-li, Wu Shao-hua, Li Zhen-zhong, Pang Ke-liang, Wang Yang, Chen Lei, He Xiang, Wang Jing: Research on Off-design Characteristics of Integrated Gasification Combined Cycle System. May 15, 2009
- [24] G. Lozza, P. Chiesa: Cattura e sequestro della CO₂ nelle centrali a combustibile fossile.
- [25] G. Manzolini, E. Macchi, M. Binotti, M. Gazzani: Integration of SEWGS for carbon capture in natural gas combined cycle. Part B: REFERENCE CASE COMPARISON, International Journal of Greenhouse Gas Control (2010)
- [26] M. Binotti, M. Gazzani: Electricity Production from Fossil Fuels with Carbon Capture by Sorption Enhanced Water Gas Shift. 2009
- [27] G. Manzolini, E. Macchi, M. Binotti, M. Gazzani: Integration of SEWGS for carbon capture in natural gas combined cycle. Part A: Thermodynamic performances. International Journal of Greenhouse Gas Control (2010).
- [28] IEA Greenhouse Gas R&D Programme: CO₂ capture via partial oxidation of natural gas. Report Number PH3/21, 2000
- [29] <http://www.haldortopsoe.com/>
- [30] A. L. Kohl, R. B. Nielsen: Gas Purification. Fifth Edition. Gulf Publishing Company, 1997
- [31] M. Gazzani, E. Macchi, G. Manzolini: Preliminary analysis of SEWGS integration in blast furnace applications. 7th European Framework programme: CAESAR project. 2011-02-28
- [32] Zhancheng Guo, Huiqing Tang: Numerical Simulation for a Process Analysis of a Coke Oven. CHINA PARTICUOLOGY Vol. 3, No. 6, 2005.
- [33] G. C. Laurier, P. J. Readyhough, G. R. Sullivan: Heat transfer in a coke oven. FUEL, 1986, Vol 65, September.
- [34] M. Emre Ertem, Abdulkadir Ozdabak: Energy balance application for Erdemir Coke Plant with thermal camera measurements. APPLIED THERMAL ENGINEERING 25, 2005.

- [35] Pal J., Goswami M. C., Singh Manjeet, Singh K. K.: Desulphurisation of high sulphur coal to improve industrial utilisation. IRONMAKING & STEELMAKING, Volume 30, Number 6, December 2003.
- [36] W. Nicodemi: Siderurgia. AIM, 1995.
- [37] R.E. Napolitano: The recovery of iron from ore. Mat E 443, Course Notes, Chapter 2
- [38] M. Emre Ertem, Sabit Gurgen: Energy balance analysis for Erdemir blast furnace number one. APPLIED THERMAL ENGINEERING 26, 2006.
- [39] M.F. Riley: Hot oxygen injection into the blast furnace. AISI/DOE Technology Roadmap Program, Final Report, October 21, 2002.
- [40] R.J. Fruehan, O. Fortini, H.W. Paxton, R. Brindle: Theoretical Minimum Energies To Produce Steel for Selected Conditions. May, 2002.
- [41] Iron Sinter. IUCLID 5 COMPOSITION AND ANALYSIS GUIDANCE DOCUMENT [EINECS NUMBER 265- 997- 9, CAS NUMBER 65996- 66- 9].
- [42] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/564627/steel/81378/Removing-hydrogen-and-nitrogen>: Encyclopedia Britannica.
- [43] <http://www.steel.org/AM/Template.cfm?Section=Articles3&CONTENTID=12306&TEMPLATE=/cm/contentdisplay.cfm>
- [44] IEA (International Energy Agency): Tracking Industrial Energy Efficiency and CO₂ Emissions. IEA PUBLICATIONS, June 2007.
- [45] Koen Meijer: ULCOS - The European initiative to reduce CO₂ emissions from steelmaking. 3rd International Meeting on Ironmaking. Sao Luis - Brasil, 22-26 September 2008.
- [46] Gérard Danloy, Jan van der Stel, Peter Schmöle: Heat and mass balances in the ULCOS Blast Furnace. Proceedings of the 4th Ulcos seminar, 1-2 October 2008.
- [47] J. H. Strassburger, D. C. Brown, T. E. Dancy, R. L. Stephenson: Blast furnace-theory and practice. Volume 2. GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS. 1969
- [48] Kuniyoshi Ishii: Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation. ELSEVIER SCIENCE Ltd. 2000
- [49] Akira Maki, Atsushi Sakai, Noriyoshi Takagaki, Kimitoshi Mori, Tatsuro Ariyama, Michitaka Sato, Ryota Murai: High Rate Coal Injection of 218 kg/t at Fukuyama No. 4 Blast Furnace. ISIJ International, Vol. 36 (1996), No. 6, pp. 650-657
- [50] Guangqing Zuo, Alexandra Hirsch: The Trial of the Top Gas Recycling Blast Furnace at LKAB's EBF. Proceedings of the 4th Ulcos seminar, 1-2 October 2008.
- [51] <http://www.energimyndigheten.se/Global/Forskning/Industri/MEFOS/ULCOS%20New%20Blast%20Furnace%20Process.pdf>: ULCOS New Blast Furnace Process. 2007