

# POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Ingegneria Meccanica ed Aerospaziale

## **Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica**

Anno accademico 2020/2021



Tesi di Laurea Magistrale

*"Siderurgia con emissioni nette di anidride carbonica ridotte o prossime a zero"*

**Relatori:**

Paolo Matteis

Giorgio Scavino

**Candidato:**

Simone Porta

S265975



*Alla mia famiglia e a mio fratello Tommy, piccolo grande eroe.*

*“One thing is to do research, the other thing is to have the courage to actually implement it.”*

Susanne Rostmark, LKAB.

# Indice generale

Indice delle figure .....	2
Indice delle tabelle.....	4
Introduzione .....	5
Capitolo 1: emissioni di CO <sub>2</sub> nel processo siderurgico e possibilità di mitigazione.....	6
Capitolo 2: utilizzo di idrogeno come agente riducente.....	17
2.1 Produzione dell'idrogeno .....	17
2.2 Iniezione di idrogeno nell'altoforno.....	21
2.3 Caratteristiche dell'idrogeno.....	24
2.4 Processo di riduzione diretta.....	27
2.5 Esempi di impianti e tecnologie alternative.....	32
2.6 Valutazioni economiche .....	38
Capitolo 3: cattura e stoccaggio della CO <sub>2</sub> .....	42
3.1 Emissioni di CO <sub>2</sub> nelle acciaierie e integrazione del sistema di cattura .....	42
3.2 Tecnologia WGS e ossicombustione.....	47
3.3 Assorbimento chimico e fisico.....	51
3.4 Metodi di cattura alternativi all'assorbimento .....	56
3.5 Nuovi metodi di cattura con possibilità di sviluppo .....	61
3.6 Trasporto, stoccaggio e utilizzo della CO <sub>2</sub> .....	67
3.7 Valutazioni economiche .....	69
Capitolo 4: sfruttamento dello charcoal nei processi di produzione dell'acciaio .....	74
4.1 Gestione forestale.....	74
4.2 Processi di trasformazione della biomassa .....	79
4.3 Sostituzione del coke in altoforni a charcoal .....	84
4.4 Altre applicazioni dello charcoal negli impianti siderurgici.....	91
4.5 Trucioli di legna.....	93
4.6 Valutazioni economiche .....	98
Capitolo 5: Riduzione e recupero del monossido di carbonio (processo ACRES).....	101
Conclusioni .....	107
Abbreviazioni e acronimi.....	113
Bibliografia.....	115

# Indice delle figure

Figura 1: scenari futuri per le emissioni di CO <sub>2</sub> .....	7
Figura 2: emissioni tipiche del processo siderurgico .....	8
Figura 3: consumo energetico finale totale dell'industria mondiale del settore siderurgico .....	9
Figura 4: schema fondamentale del progetto ULCOS.....	10
Figura 5: schema funzionamento del TGR-BF .....	11
Figura 6: emissioni di CO <sub>2</sub> con differenti soluzioni impiantistiche .....	12
Figura 7: percorso di produzione dell'acciaio tramite idrogeno .....	13
Figura 8: esempio di impianto CCS in Giappone, Kimitsui .....	15
Figura 9: uso della biomassa per la produzione di acciaio .....	16
Figura 10: percorso produttivo dell'idrogeno .....	18
Figura 11: processi di produzione diretta dell'idrogeno a partire da biomassa.....	20
Figura 12: massa di coke necessaria al variare della velocità di iniezione di H <sub>2</sub> e della temperatura di iniezione .....	22
Figura 13: emissioni di CO <sub>2</sub> e utilizzo di idrogeno in base alla velocità di iniezione di H <sub>2</sub> .....	23
Figura 14: campioni di ferro metallico ottenuti con diverse temperature di riduzione .....	25
Figura 15: confronto tra CO, H <sub>2</sub> -CO e H <sub>2</sub> puro in termini cinetici .....	26
Figura 16: processo MIDREX.....	28
Figura 17: schema di un impianto MIDREX con rimozione della CO <sub>2</sub> .....	29
Figura 18: schema processo Hyl Energiron .....	30
Figura 19: processo di riduzione diretta con idrogeno .....	32
Figura 20: impianto Midrex ad Amburgo .....	33
Figura 21: processo MIDREX H <sub>2</sub> .....	34
Figura 22: impianto pilota di Lulea .....	35
Figura 23: confronto tra altoforno convenzionale SSAB e processo HYBRIT .....	36
Figura 24: costi di produzione del processo H <sub>2</sub> -DR in funzione del costo dell'elettricità (0 % di rottame) .....	39
Figura 25: costi di produzione del processo H <sub>2</sub> -DR in funzione del costo dell'elettricità (50 % di rottame) .....	40
Figura 26: confronto tra i costi relativi a un impianto H <sub>2</sub> -DR rispetto all'altoforno convenzionale .....	41
Figura 27: principali fonti di emissione di CO <sub>2</sub> nelle acciaierie.....	43
Figura 28: impianto pilota del progetto STEPWISE.....	48
Figura 29: confronto tra processo SEWGS e processo tradizionale.....	49
Figura 30: schema semplificato dell'ossicombustione .....	50
Figura 31: processo di cattura tramite MDEA .....	52
Figura 32: schema di acciaieria con impianto di cattura con ammoniaca .....	53
Figura 33: schema del sistema di cattura con ammoniaca .....	54
Figura 34: schema del processo di adsorbimento e desorbimento.....	56
Figura 35: unità di cattura con membrane.....	59
Figura 36: schema di cattura criogenica a letti impaccati.....	60

Figura 37: effetto di differenti temperature sulla velocità di cattura e sui valori di pH in esperimenti di mineralizzazione di CaO e MgO, con concentrazioni solido-liquido rispettivamente di 0.05 mol/L e 0.025 mol/L e pressione parziale della CO <sub>2</sub> pari a 0.01 Mpa. ....	63
Figura 38: unità di cattura della CO <sub>2</sub> con CaL .....	64
Figura 39: schema riassuntivo del processo Ca-Cu.....	66
Figura 40: possibili strategie di CCS e CCU .....	69
Figura 41: schema generale per la valutazione delle emissioni di CO <sub>2</sub> e per le stime economiche del processo di cattura .....	71
Figura 42: emissioni associate al processo complessivo, dalle foreste all'altoforno.....	75
Figura 43: sfruttamento incontrollato foreste .....	77
Figura 44: a) charcoal b) trucioli di legna.....	79
Figura 45: variazione della resistenza meccanica dello charcoal con temperatura di pirolisi e tempo di residenza nel reattore.....	82
Figura 46: schema del processo di pirolisi.....	83
Figura 47: impianto a charcoal presso Timoteo, in Brasile .....	86
Figura 48: a) produttività media in funzione del volume di lavoro; b) altezza e diametro medi in funzione del volume di lavoro. ....	87
Figura 49: schema altoforno a charcoal.....	89
Figura 50: confronto tra perdite exergetiche in un altoforno a charcoal e in un altoforno a coke .....	90
Figura 51: possibili applicazioni dello charcoal in un impianto siderurgico tradizionale.....	91
Figura 52: processo complessivo con trucioli di legna e relative emissioni .....	94
Figura 53: a) schema del processo di pirolisi autogena e b) impianto pilota CSIRO.....	96
Figura 54: confronto tra pellet densificati e trucioli tradizionali al variare della temperatura di pirolisi a) contenuto volatile; b) densità apparente .....	97
Figura 55: ripartizione dei costi di produzione dello charcoal .....	98
Figura 56: schema processo ACRES .....	102
Figura 57: struttura SOEC.....	103
Figura 58: grado di metallizzazione (a) e di riduzione (b) nell'altoforno in funzione dell'efficienza di elettrolisi e del rapporto di miscelazione dei gas di elettrolisi.....	104
Figura 59: due sistemi di rigenerazione della CO .....	105
Figura 60: elettrolizzatore PEM .....	108
Figura 61: confronto tra costi di strategie differenti in base al prezzo dell'elettricità .....	112

# Indice delle tabelle

Tabella 1: confronto tra le entalpie molari delle principali reazioni di riduzione con H <sub>2</sub> o CO .....	26
Tabella 2: proprietà delle principali sorgenti di CO <sub>2</sub> nelle acciaierie .....	44
Tabella 3: indicatori di performance di impianti di cattura con MDEA .....	52
Tabella 4: confronto tra cattura con MEA ed ammoniaca .....	55
Tabella 5: indicatori di performance di impianti di cattura con CaL.....	65
Tabella 6: parametri di progetto per tubazioni della CO <sub>2</sub> .....	67
Tabella 7: confronto tra tecniche di cattura.....	73
Tabella 8: composizione chimica percentuale di diverse specie legnose .....	76
Tabella 9: proprietà di combustibili solidi .....	81
Tabella 10: confronto tra charcoal e coke.....	84
Tabella 11: confronto tra altoforno a coke e altoforno a charcoal .....	87
Tabella 12: costi relativi a diversi derivati della biomassa .....	99
Tabella 13: tipi di cattura più diffusi per le principali fonti di emissione in un impianto siderurgico, con relative richieste di spazio, energia elettrica, vapore e acqua di refrigerazione.....	110

# Introduzione

A partire dalla rivoluzione industriale l'emissione di gas serra nell'atmosfera ha iniziato una progressiva crescita, contribuendo al riscaldamento globale che, se non verrà contrastato nei prossimi anni, condurrà a seri problemi per il nostro pianeta. Tre quarti delle emissioni mondiali sono rappresentate dall'anidride carbonica. All'interno del settore industriale, la produzione di acciaio rappresenta una fetta importante e il settore siderurgico è responsabile di quasi un decimo delle emissioni di CO<sub>2</sub> totali. Per contenere l'aumento della temperatura globale media al di sotto di 2 °C entro il 2050, serve almeno un dimezzamento delle emissioni di anidride carbonica. Al giorno d'oggi la richiesta di acciaio è in continua ascesa: secondo le previsioni di Arcelor Mittal, prima compagnia produttrice di acciaio al mondo, la domanda passerà da 1.7 miliardi di tonnellate nel 2018 a 2.6 miliardi di tonnellate nel 2050; di conseguenza è fondamentale il passaggio verso processi produttivi alternativi.

L'obiettivo di questa tesi è proporre alcuni metodi per tentare di diminuire il più possibile le emissioni di CO<sub>2</sub> nel settore siderurgico ed entro tempi non troppo lunghi arrivare alla loro eliminazione. L'attenzione è concentrata sull'eliminazione totale delle emissioni; i metodi di riduzione e diminuzione, invece, sono molto numerosi e in parte già utilizzati nelle acciaierie, ma in molti casi non garantiscono risultati sufficienti.

La tesi è articolata in 6 capitoli: nel primo è presente una sintetica descrizione del processo di produzione del ferro e dell'acciaio, con particolare attenzione alle emissioni di CO<sub>2</sub>; vengono poi richiamate in breve le principali strategie che possono condurre all'eliminazione di tali emissioni dal processo siderurgico. I capitoli successivi sono dedicati a un'analisi più approfondita di queste strategie: l'utilizzo di idrogeno, la tecnica CCS (cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub>) e l'impiego di charcoal, ottenuto da biomassa legnosa. Questi 3 capitoli sono organizzati in modo da fornire informazioni sul funzionamento generale dell'altoforno, con le modifiche o aggiunte necessarie per l'implementazione dei vari processi alternativi; sono poi inseriti esempi di impianti in fase più o meno avanzata di sviluppo; viene proposta una descrizione degli aspetti non solo tecnologici, ma anche economici per valutare possibili scenari futuri. Nel capitolo 5 vi sono alcuni richiami ad un possibile quarto metodo, il sistema ACRES, in cui la CO<sub>2</sub> non viene emessa in atmosfera, ma trasformata in CO e ricircolata nell'altoforno. Nel capitolo conclusivo sono riesaminate, con un breve confronto finale, le tecnologie principali, nel tentativo di riassumere le possibilità future di realizzazione e potenziamento a livello commerciale.

# Capitolo 1: emissioni di CO<sub>2</sub> nel processo siderurgico e possibilità di mitigazione

La richiesta e la produzione globale di acciaio sono in continuo aumento. Il consumo di energia e le emissioni di gas serra sono destinati a raddoppiare entro il 2050, con rischio di gravi danni per il nostro pianeta; l'evoluzione di processi siderurgici alternativi risulta quindi fondamentale, per ridurre il più possibile il rilascio di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera.

L'importanza di tale cambiamento è stata riconosciuta anche dalla Commissione Europea, come testimonia la dichiarazione “la Commissione sosterrà le tecnologie di punta per la produzione pulita dell'acciaio, al fine di arrivare nel 2030 a una produzione di acciaio a zero emissioni di carbonio e valuterà quale parte dei finanziamenti oggetto di liquidazione nell'ambito della Comunità europea del carbone e dell'acciaio possa essere utilizzata” (estratto da “Comunicazione della commissione al Parlamento europeo al consiglio, al comitato economico e sociale europeo e al comitato delle regioni”, Bruxelles, 2019).

Il gruppo intergovernativo di esperti sui cambiamenti climatici (IPCC) nell'ottobre 2018 ha rilasciato un rapporto sulle conseguenze della crescita delle temperature e delle emissioni di gas serra, dimostrando incrementi sempre maggiori. Senza azioni concrete, l'aumento della temperatura media globale potrebbe raggiungere i 2° C subito dopo il 2060 e continuare a salire in seguito; ciò condurrebbe alla perdita irreversibile della calotta glaciale della Groenlandia, innescata a circa 1.5-2 °C di riscaldamento globale, con inevitabile innalzamento del livello del mare. L'accordo di Parigi, stipulato durante la conferenza sul clima nel dicembre 2015, con 190 partecipanti tra i quali i Paesi membri dell'UE, pone 1.5-2 °C come soglia massima da non superare fino al 2100 e promuove una maggior cooperazione tra le Nazioni, per favorire azioni politiche sostenibili dal punto di vista ambientale. Con la vittoria di Biden nelle elezioni, anche gli Stati Uniti si impegnano a rientrare in tale accordo, dopo l'uscita ufficiale durante la gestione Trump.

Se questi obiettivi verranno raggiunti, sarà possibile avvicinarsi a un dimezzamento delle emissioni totali di CO<sub>2</sub> entro il 2050, come è mostrato in **figura 1**.

La produzione complessiva di acciaio nel 2019 è stata di 1867.5 milioni di tonnellate (la Cina è al primo posto con 996.3, l'Italia all'undicesimo con 23.2). I Paesi con più esportazioni sono Cina, Giappone e Corea del Sud; le maggiori importazioni avvengono in Unione Europea (in particolare in Germania e Italia), Stati Uniti e Thailandia. La maggior azienda produttrice di acciaio è Arcelor Mittal, in Lussemburgo (*World Steel Association*). Il settore siderurgico è responsabile di circa il 7% delle emissioni totali di CO<sub>2</sub>, con emissioni specifiche di 1.8 t CO<sub>2</sub>/t acciaio prodotto (come è evidenziato in **figura 2**) e una richiesta media di energia di 18.68 GJ/t acciaio. Nel 2019 le emissioni di CO<sub>2</sub> in questo settore hanno superato i 3 miliardi di tonnellate, con un consumo di energia superiore a 31 EJ (exajoule, cioè 10<sup>18</sup> joule).

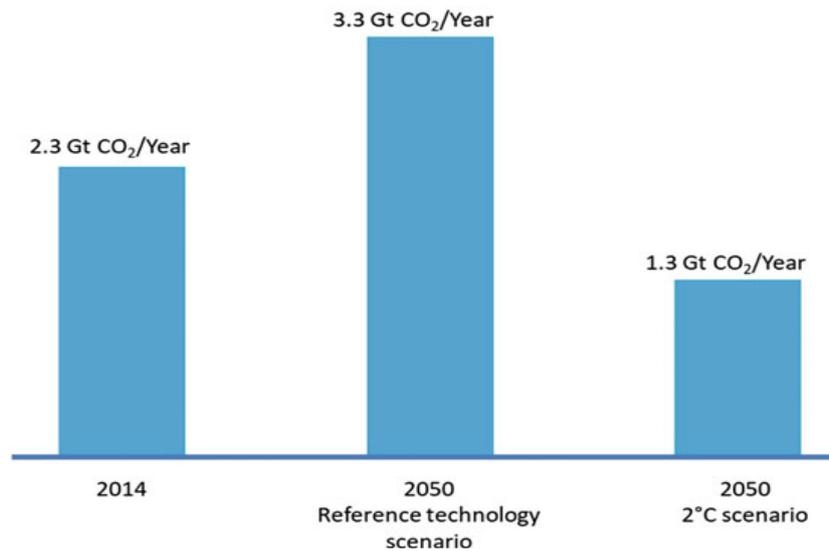
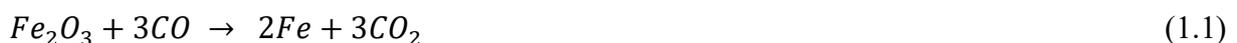


Figura 1: scenari futuri per le emissioni di CO<sub>2</sub>

Le vie principali per produrre acciaio sono due: processo primario tramite altoforno-convertitore e processo secondario con produzione da rottame, tramite fusione in forno elettrico ad alta potenza (EAF: electric arc furnace). Nel processo di riduzione attraverso l'altoforno il ruolo più importante è assunto dal coke, ottenuto da carbon fossile, con un processo di raffinazione eseguito nelle cokerie (con 1000 kg di carbon fossile si ottengono circa 700 kg di coke). La carica inserita nell'altoforno è costituita da coke, materiale calcareo e minerali di ferro macinati. I minerali raggiungono le dimensioni corrette grazie a trasformazioni in un apposito impianto di agglomerazione, dove avviene il processo di sinterizzazione. Il coke ha molteplici funzioni: sviluppa gas riducente per la riduzione degli ossidi di ferro secondo la reazione chimica (1.1); fornisce il carbonio per l'acciaio prodotto e il calore per il processo di fusione; sostiene il peso del materiale caricato nella parte superiore dell'altoforno; fa da filtro per particelle e polvere. L'altoforno è caratterizzato da un funzionamento continuo, con la discesa lenta della carica durante l'alimentazione; per raggiungere alte temperature serve insufflare aria calda dal basso (1000-1200 °C). La fusione si completa nella parte più bassa dell'impianto, dove la temperatura raggiunge i 2000 gradi. Si formano ghisa e scorie, che defluiscono in crogioli distinti. La ghisa prodotta è allo stato liquido, con un tenore di carbonio intorno al 4-5 % e raggiunge poi il convertitore per la trasformazione ad acciaio finale: sono necessarie la decarburazione (diminuzione della % di C) e l'eliminazione delle impurezze della ghisa, principalmente zolfo e fosforo. Molti forni di affinazione si basano sul processo di conversione con ossigeno (basic oxygen furnace, BOF), nel quale si introduce ossigeno attraverso una lancia, per favorire l'ossidazione di alcuni elementi chimici come il carbonio e il silicio; in questa fase si possono inserire quantità variabili di rottame.



Il processo secondario prevede l'utilizzo di solo rottame, porta a emissioni e dispendio di energia minori (4–6 GJ / t di ferro prodotto utilizzando il 100% di rottame rispetto a 13–14 GJ/t

del processo primario), in quanto si sfrutta materiale riciclato e non serve produrre coke, ma la disponibilità di rottame risulta insufficiente per colmare l'ampia richiesta di acciaio attuale. L'acciaio da forno elettrico può trovare impiego solo in alcune applicazioni, siccome rispetto all'acciaio da convertitore contiene percentuali maggiori di zolfo e altri elementi residui come rame e nichel.

Esiste poi la produzione di ferro con riduzione diretta, con l'impiego di gas naturale e il successivo utilizzo di EAF. Con la riduzione diretta si ottengono spugna di ferro, chiamata DRI (Direct Reduced Iron) oppure HBI (Hot Briquetted Iron), a seconda delle dimensioni.

In alcuni Paesi, come Cina e Corea del Sud, piccole quantità di ghisa vengono prodotte utilizzando la tecnologia di "smelting reduction" (es. processi Corex o Finex), combinazione di riduzione diretta e fusione. Le tecniche associate possono essere forno rotante, letto fluido o reattore "smelter-converter".

Attualmente la strada principale prevede la produzione con altoforno e convertitore (circa 72%); la produzione con EAF (rottame o riduzione diretta) rappresenta circa il 27.6 %, mentre una piccola percentuale è legata ai forni Martin-Siemens, tecnica ormai poco usata.

Il costo di produzione, il consumo di energia e le emissioni di CO<sub>2</sub> coinvolte nella produzione del ferro nell'altoforno rappresentano rispettivamente circa il 75%, 70% e 90% dell'intero processo siderurgico.

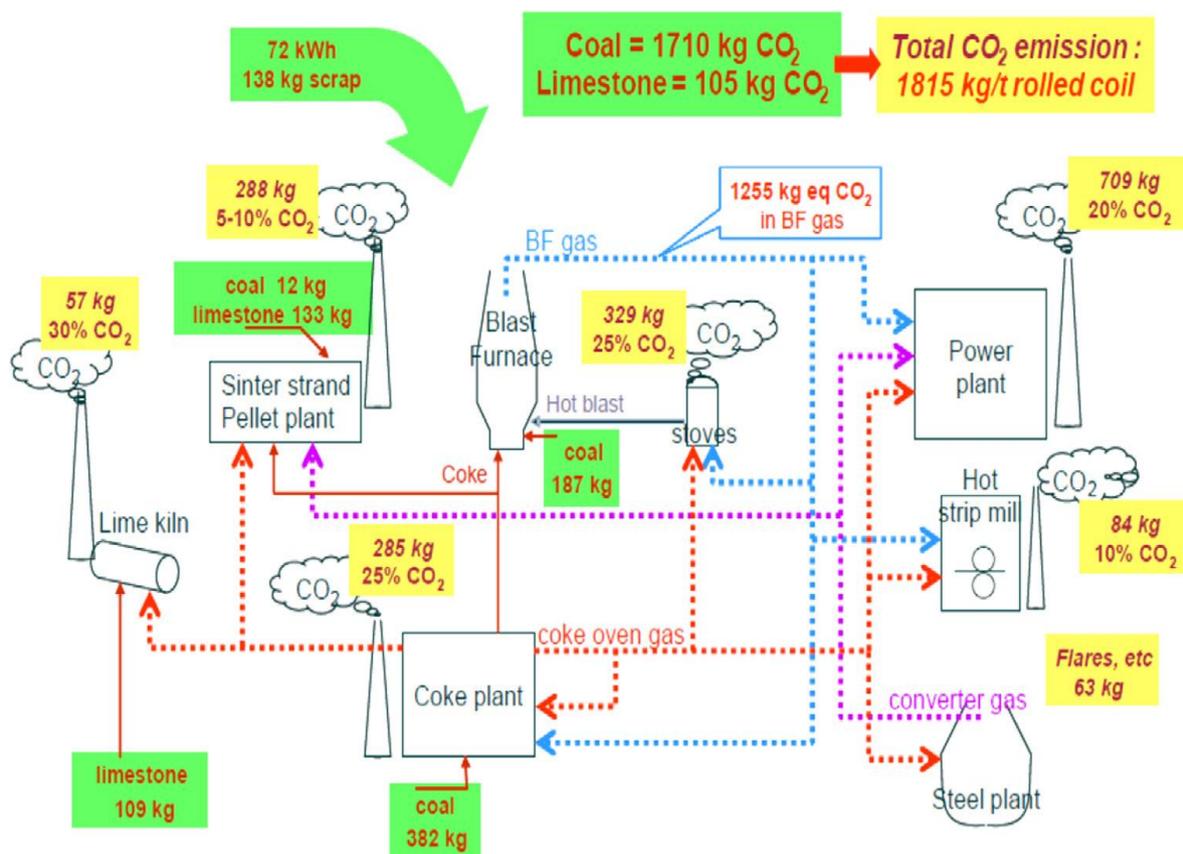
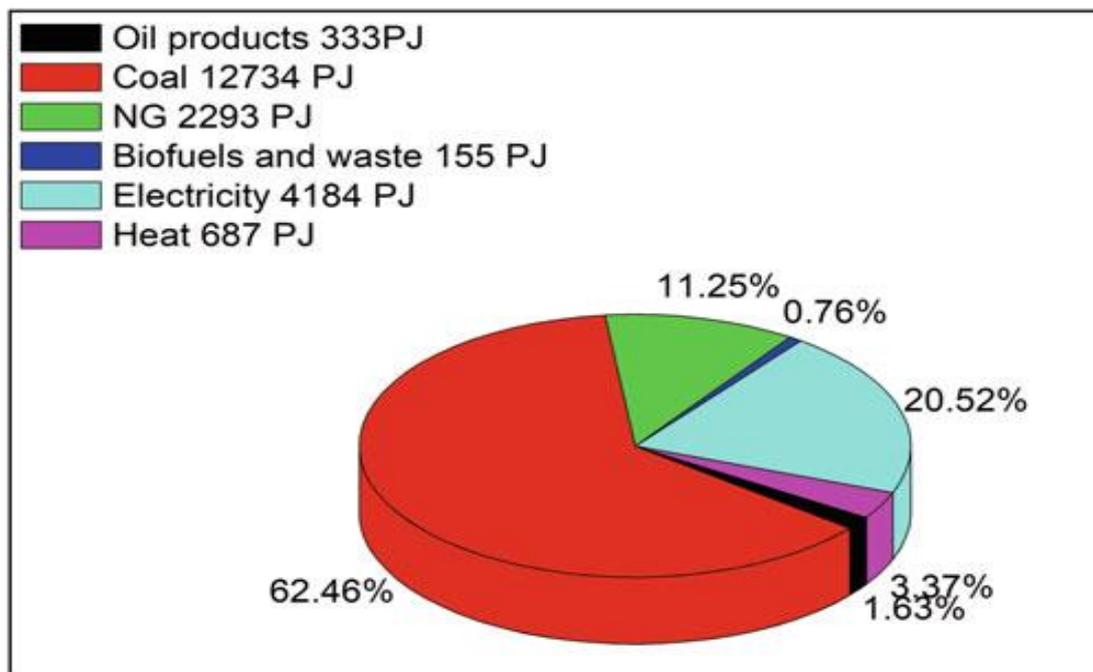


Figura 2: emissioni tipiche del processo siderurgico

La **figura 3** mostra le quote dei diversi combustibili utilizzati nell'industria siderurgica mondiale: come si può notare il carbone è la principale risorsa per la produzione di energia, rappresentando oltre il 60% del consumo finale di energia; il 21% proviene dall'elettricità, l'11% proviene dal gas naturale e circa l'8% proviene da altre fonti di energia (petrolio, biocarburanti, rifiuti e calore).

Rispetto all'energia totale in ingresso, ben il 48% viene sprecata: è importante quindi cercare di migliorare l'efficienza degli impianti, con il recupero dell'energia, la limitazione delle perdite di calore, la sostituzione di unità vecchie ed energeticamente inefficienti, l'utilizzo di combustibili alternativi. Il consumo di energia è legato direttamente alle emissioni di CO<sub>2</sub>; l'incremento dell'efficienza energetica è quindi cruciale per il settore siderurgico, ma non sempre facile da realizzare, perché in alcuni casi i costi di implementazione di nuove tecnologie per il risparmio energetico sono superiori al valore dell'energia risparmiata. Esistono differenze importanti a seconda dei vari Paesi, gli sforzi più grandi verso l'innovazione avvengono dove i costi dell'energia sono maggiori ed è più ampia la possibilità di risparmio. Il potenziale di risparmio varia da 1.4 a 8.7 GJ / t tra i diversi Paesi. La Cina ha fatto grandi sforzi e ha ridotto il suo consumo energetico specifico del 15% dal 2006 al 2017.



*Figura 3: consumo energetico finale totale dell'industria mondiale del settore siderurgico*

A partire dagli anni 2000 sono nate alcune ricerche e iniziative in tutto il mondo raggruppate nei "programmi di innovazione CO<sub>2</sub>" (ULCOS a livello europeo, AISI negli Stati Uniti, POSCO in Corea del Sud, COURSE50 in Giappone, ecc.) per la produzione di ferro e acciaio sostenibili. L'obiettivo comune è sviluppare tecnologie innovative per ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub>, ad esempio tramite utilizzo di altoforno con riciclaggio dei gas che escono dalla parte superiore (TGR-BF), in combinazione con la cattura della CO<sub>2</sub> (CCS); riduzione diretta (DR) con forno ad arco elettrico (EAF); uso limitato di combustibili fossili e spinta verso biomassa e idrogeno per il processo di riduzione, con un tentativo di transizione verso le energie rinnovabili. Tra tutti questi programmi di ricerca, Ultra-low CO<sub>2</sub> Steelmaking (ULCOS) è quello più ampio e

con maggior finanziamento economico; ne fanno parte 48 aziende di 15 Paesi europei, con il supporto della Commissione Europea (*Quader et al.*). Nel 2010 si è conclusa la fase iniziale di ricerca, si è stabilito l'obiettivo di 50% per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> entro il 2050. Sono state identificate 3 vie principali per raggiungere il risultato finale: decarbonizzazione con sostituzione del carbonio con idrogeno; introduzione della tecnica CCS; uso di biomasse sostenibili. In **figura 4** è rappresentato uno schema riassuntivo del progetto: all'interno di rettangoli tratteggiati sono presenti tecnologie attualmente presenti, all'interno dei rettangoli con puntini sui lati ci sono invece le tecnologie alternative su cui puntare nei prossimi anni. All'interno del triangolo, in particolare, si propone il passaggio da altoforno convenzionale all'utilizzo di plasma e dalla riduzione diretta con gas naturale all'utilizzo di puro idrogeno. Mantenendo lo sfruttamento dei combustibili fossili è essenziale la tecnica CCS, mentre per svoltare verso la decarbonizzazione servono nuovi agenti riducenti, che devono essere prodotti in modo sostenibile (es. l'idrogeno si può produrre con elettrolisi dell'acqua o a partire da biomassa; lo charcoal ottenuto da biomassa deve ottenere associato a una gestione sostenibile delle foreste).

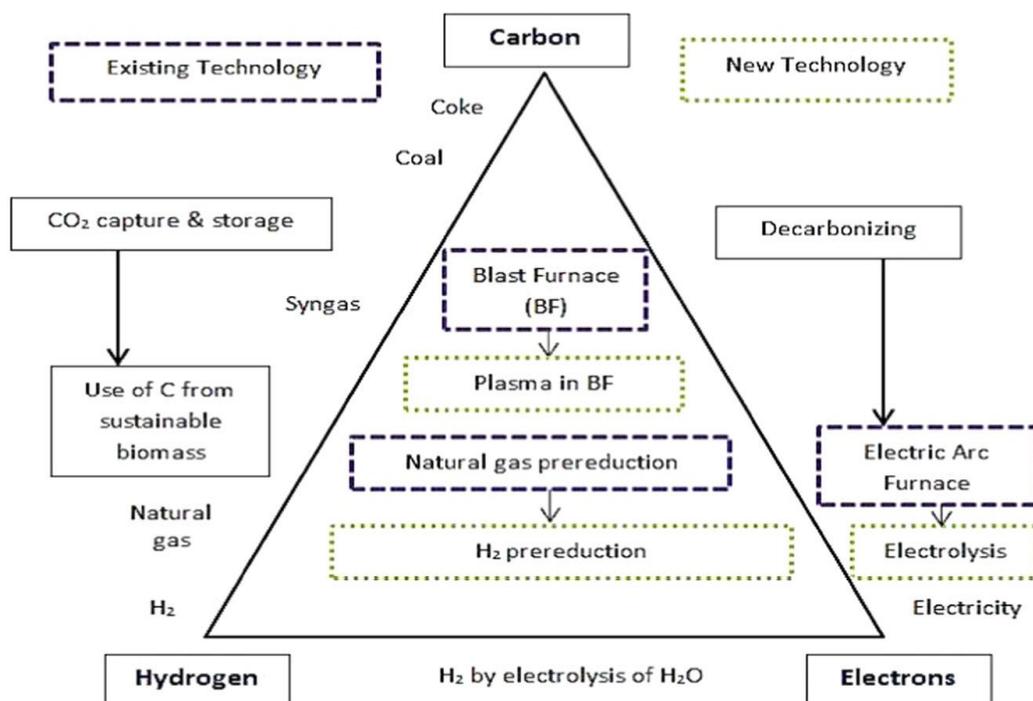


Figura 4: schema fondamentale del progetto ULCOS

Per incentivare le misure di mitigazione a breve termine e stimolare gli investimenti finalizzati all'ulteriore sviluppo di tecnologie e processi emergenti servono alcuni prerequisiti, come il sostegno governativo, la disponibilità di risorse e materie prime, costi non eccessivi per l'importazione da altri Paesi, prezzi per le emissioni di CO<sub>2</sub> a un livello significativamente più alto di quello attuale.

Uno dei primi progetti sviluppati da ULCOS, come citato in precedenza, è il TGR-BF. L'impianto prevede il ricircolo dei gas uscenti dall'altoforno (top gas recycling), con prevalenza di H<sub>2</sub> e CO, e il loro utilizzo come agente riducente; si nota un aumento della produttività

conseguente al decremento del consumo di coke (25%). Si prevede inoltre la combinazione con un impianto di cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub> (CCS), che porta a una riduzione maggiore di emissioni. La tecnica di cattura proposta nello schema in **figura 5** è la VPSA (vacuum pressure swing absorption), una delle più utilizzate, con esempio di applicazione nell'impianto di Lulea, in Svezia. Nella parte inferiore dell'altoforno viene insufflato ossigeno al posto dell'aria, per favorire la rimozione di azoto dai gas emessi. La CO<sub>2</sub> catturata può essere stoccata tramite tecniche criogeniche.

In alternativa allo schema proposto, solo parte dei gas in uscita dall'altoforno può essere ricircolata, mentre la restante può essere utilizzata per una centrale elettrica in un ciclo combinato. In questo caso, tramite un gassificatore, a partire dal carbone viene prodotto un "gas di sintesi" (syngas) che può fornire il calore necessario per il riscaldamento dei gas riciclati e per l'insufflaggio di ossigeno. Un'altra variante prevede il mescolamento tra i gas uscenti e i COG (coke oven gas), cioè i gas ottenuti nel processo di produzione del coke, con aumento di produttività e risparmio di energia. In generale, il processo TGR-BF ha un'efficienza molto elevata se si utilizza la tecnica PCI (pulverized coal injection), iniettando carbon fossile polverizzato al posto del coke. La quantità massima di carbone polverizzato impiegabile nell'altoforno è di circa 0.3 t / t di metallo prodotto. Per un'iniezione di 200 kg / t metallo prodotto, il coke può essere ridotto di oltre 300 kg / t metallo prodotto, con un risparmio energetico netto quantificato in 3.76 GJ / t di carbone iniettato (*Napp et. al.*).

Come visibile dalla **figura 6**, la massima riduzione di emissioni si può ottenere nel caso in cui nel TGR-BF venga utilizzato charcoal. Le possibilità di combinare più tecnologie (es. charcoal, CCS...) sono molteplici, ma l'obiettivo di questa tesi, in particolare nei prossimi capitoli, è descrivere le singole strategie in modo indipendente.

Il TGR-BF non verrà ulteriormente analizzato nei capitoli successivi, in quanto non conduce all'eliminazione totale delle emissioni.

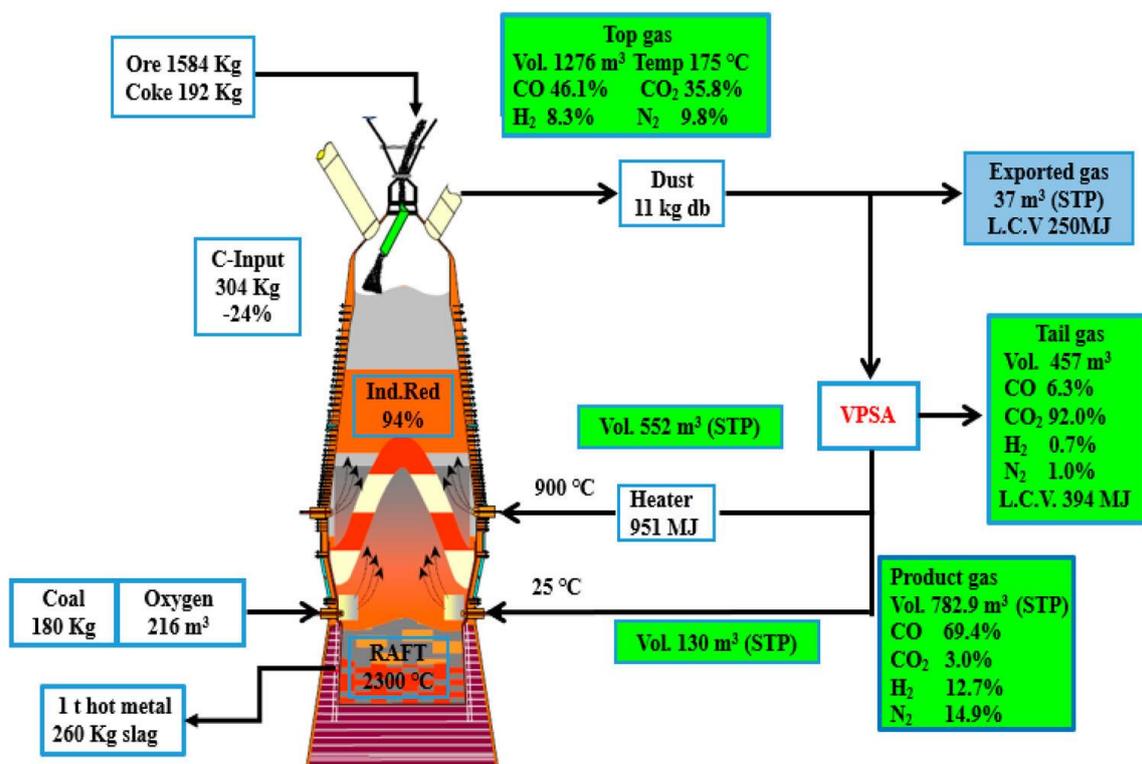


Figura 5: schema funzionamento del TGR-BF

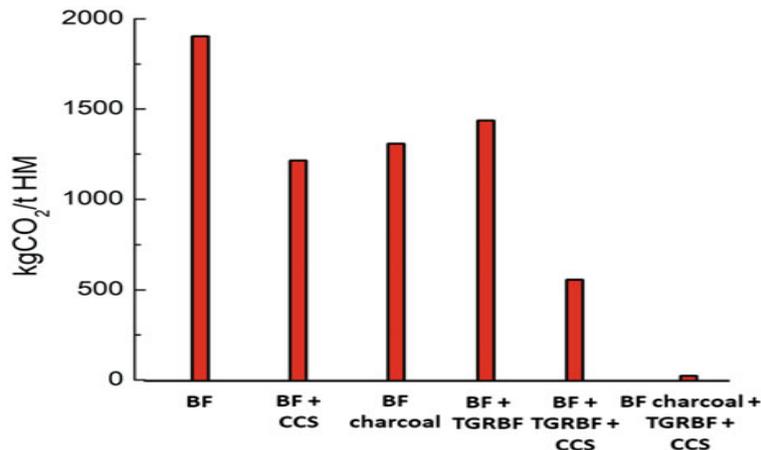


Figura 6: emissioni di CO<sub>2</sub> con differenti soluzioni impiantistiche

Per soddisfare i target di emissione imposti per i prossimi decenni serve dunque una svolta nel processo siderurgico, con investimenti sempre maggiori in nuove tecnologie e strategie di mitigazione, potenziando quelle in fase di industrializzazione e accelerando lo sviluppo di quelle ancora in fase di ricerca. Gli obiettivi a breve termine per la riduzione delle emissioni possono essere raggiunti attraverso misure già disponibili, tramite l'aumento dell'efficienza energetica, l'ottimizzazione dei processi di produzione e il cambiamento nell'uso di miscele di combustibili e materie prime. Per realizzare gli obiettivi a medio-lungo termine sono necessarie modifiche più radicali. Riprendendo i principali obiettivi del progetto ULCOS, si descrivono in seguito le principali strategie di eliminazione delle emissioni di CO<sub>2</sub>.

Una prima strategia possibile è l'utilizzo di idrogeno come agente riducente. In questo modo, come mostrato nella reazione chimica (1.2), al posto della CO<sub>2</sub> si ottiene come prodotto di reazione H<sub>2</sub>O, che viene successivamente separata per condensazione. Poiché l'idrogeno non è una risorsa naturale come il carbone, deve essere prima prodotto. Le principali tecnologie per produrre idrogeno si basano sullo "steam reforming" (reforming con vapore) del gas naturale o del petrolio, che rappresentano circa il 95% dell'attuale produzione globale di H<sub>2</sub> (70 Mt/anno). In questo caso le emissioni di CO<sub>2</sub> eliminate dal processo di riduzione nell'altoforno vengono "spostate" in precedenza, verso il processo di produzione. Di conseguenza è necessario analizzare nuovi metodi di produzione dell'idrogeno, con l'elettrolisi dell'acqua o lo sfruttamento di altre risorse rinnovabili, come biomassa ed energia eolica o solare. L'impatto dell'idrogeno sulle emissioni di CO<sub>2</sub> per il processo siderurgico dipende molto dalla "purezza" dell'idrogeno, dal trattamento della CO<sub>2</sub> che l'accompagna (CCS) e dall'impronta ecologica legata alla rete elettrica.



Le tecniche siderurgiche più diffuse legate all'idrogeno sono l'iniezione nell'altoforno e la riduzione diretta.

Nel primo caso si sfruttano i vantaggi dell'idrogeno rispetto al monossido di carbonio in termini cinetici e termodinamici. Si effettua un'iniezione di gas, in genere una miscela di H<sub>2</sub> e CO, nella parte inferiore dell'altoforno, attraverso una serie di tubiere ("tuyeres") dove generalmente avviene l'immissione di aria calda. La riduzione nell'utilizzo di coke dipende dalla temperatura di iniezione: ad esempio 44 kg H<sub>2</sub>/ t metallo ottenuto possono sostituire 324 kg coke/ t metallo

ottenuto, con una temperatura di 1200 °C. Per evitare il rilascio di 1 ton di CO<sub>2</sub> servono circa 95 kg di idrogeno iniettato. In base alla richiesta specifica di idrogeno per tonnellata di CO<sub>2</sub> si può determinare la quantità ottimale di puro idrogeno iniettabile, che ammonta a 27.5 kg/t metallo prodotto. Questo metodo non può però soddisfare la richiesta di emissioni nulle, in quanto l'idrogeno iniettato può sostituire il coke solo in parte.

La riduzione diretta attualmente è realizzata con i processi Midrex (60%), HyL (20%) o altri sistemi simili (20%). Sia il processo Midrex sia l'HyL si basano sulla riduzione del minerale di ferro in forni a tino (shaft furnaces), tramite l'utilizzo di gas naturale come agente riducente. Un'evoluzione di questi processi può condurre alla scelta dell'idrogeno al posto del gas naturale, per eliminare e non solo ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub>.

In **figura 7** è schematizzato il processo siderurgico generale con l'utilizzo di idrogeno. Questa tecnologia non è ancora diffusa su vasta scala a livello industriale, ma esistono dei programmi concreti in continuo sviluppo. Nel settembre 2019 la Arcelor Mittal ha annunciato di aver commissionato alla Midrex Technologies il progetto di un impianto dimostrativo presso il sito di Amburgo per la produzione di acciaio con idrogeno. Il progetto è chiamato Midrex H<sub>2</sub>, simile al Midrex standard, ma con lo sfruttamento dell'idrogeno, prodotto esternamente. Un altro importante progetto è l'HYBRIT (Hydrogen Breakthrough Ironmaking Technology), avviato in Svezia nel 2016 con il sostegno di tre società: LKAB (società mineraria, si occupa di estrazione e pellettizzazione del minerale di ferro), SSAB (società produttrice di acciaio) e Vattenfall (azienda elettrica). L'HYBRIT proseguirà con prove pilota di riduzione, produzione e stoccaggio di idrogeno fino al 2025, scelto come anno di inizio produzione dell'impianto; si procederà con trasformazioni su scala industriale nel periodo 2025-2040, con l'obiettivo finale di emissioni azzerate nel 2045.

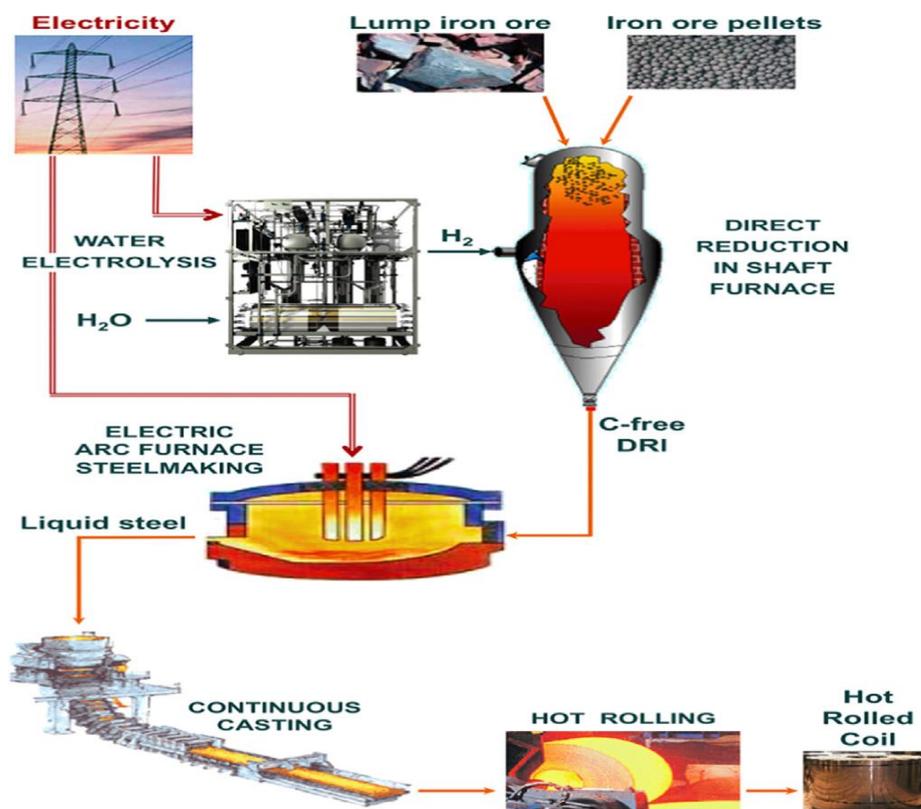


Figura 7: percorso di produzione dell'acciaio tramite idrogeno

Il concetto fondamentale è la riduzione di minerali di ferro, introdotti sotto forma di pellet, tramite l'uso di idrogeno, a sua volta prodotto in modo sostenibile con l'elettrolisi dell'acqua. Si ottiene ferro allo stato solido, in una forma spugnosa ("sponge iron"), con la fusione successiva in un forno elettrico. I prodotti di reazione sono idrogeno e acqua; parte dell'idrogeno viene subito ricircolato nel reattore, mentre l'acqua viene inviata all'impianto di idrolisi.

La tecnica CCS prevede la cattura della CO<sub>2</sub>, seguita da compressione e raffreddamento; la CO<sub>2</sub>, invece di essere rilasciata nell'atmosfera, viene stoccata nel sottosuolo dopo un eventuale trasporto in condotti appositi. Nel caso di trasferimento su lunghe distanze è importante garantire la stabilità del fluido. Lo stoccaggio può avvenire in fosse oceaniche, giacimenti di acque saline profonde, pozzi esauriti di petrolio, gas, carbone; è possibile anche la trasformazione in carbonati (stoccaggio mineralogico). La CO<sub>2</sub> può anche essere riutilizzata (CCU, carbon capture and utilization), come avviene ad esempio nel processo Enhanced Oil & Gas Recovery (EOR e EGR), diffuso soprattutto negli USA: la CO<sub>2</sub> viene iniettata in pozzi attivi di petrolio o gas naturale per aumentarne la produttività. Emirates Steel negli Emirati Arabi Uniti ha sviluppato un progetto di EOR, completato nel 2016, che garantisce l'immagazzinamento di 800.000 tonnellate di CO<sub>2</sub>.

L'idea di catturare la CO<sub>2</sub> si sviluppò fin dagli anni '30 del Novecento per purificare il gas naturale, l'idrogeno e altri flussi di gas su scala industriale. Nel 1972 furono eseguite le prime operazioni su scala commerciale per iniettare la CO<sub>2</sub> catturata in un deposito sotterraneo. Negli ultimi decenni, l'interesse per le applicazioni di questa procedura si è esteso alla produzione di energia, al cemento e alle industrie chimiche e metallurgiche. Di recente sono state studiate e sviluppate tecniche per catturare la CO<sub>2</sub> emessa nelle acciaierie: assorbimento chimico (es. con ammine, tra cui MEA), assorbimento fisico (PSA, VPSA, VSA), adsorbimento, separazione con distillazione criogenica, membrane. Gli impianti siderurgici sono adatti per molte tecniche CCS perché le emissioni sono generate da singoli punti fissi, facilmente accessibili, mentre nelle centrali elettriche la cattura è più complicata. In **figura 8** si osserva lo schema di un impianto CCS per catturare la CO<sub>2</sub> in uscita dall'altoforno. Il Giappone sta sviluppando metodi di adsorbimento chimico e fisico per rimuovere la CO<sub>2</sub>, come così come nuovi adsorbenti chimici per rilasciare CO<sub>2</sub> a temperature più basse, con riduzione del consumo di energia di separazione della CO<sub>2</sub> da 4 a 2 GJ/CO<sub>2</sub>. Un altoforno sperimentale da 10 m<sup>3</sup> è in costruzione a Kimitsui, con dispositivo di assorbimento chimico da 30 t CO<sub>2</sub>/giorno.

IEA Energy Outlook nel 2019 ha presentato uno scenario in cui la cattura, l'utilizzo e lo stoccaggio di CO<sub>2</sub> (CCUS) potrebbero fornire il 9% della riduzione cumulativa delle emissioni da qui al 2050. La cattura annuale può raggiungere circa 2.8 Gt CO<sub>2</sub>. La tecnica CCS, soprattutto tramite sviluppo di nuove tecnologie di cattura e la combinazione con le diverse utilizzazioni della CO<sub>2</sub>, può risultare molto efficace, ma allo stesso tempo non blocca il consumo dei combustibili fossili; non è quindi una strategia ottimale per un'applicazione a lungo termine. Una possibilità più sostenibile all'interno della CCS è la mineralizzazione, con reazioni tra CO<sub>2</sub> ed opportuni minerali (silicati e ossidi di Mg o Ca, ecc.) e formazione di carbonati stabili. Quando la mineralizzazione viene eseguita in situ, la CO<sub>2</sub> deve essere separata dai gas e trasportata verso le miniere dove avviene il processo.

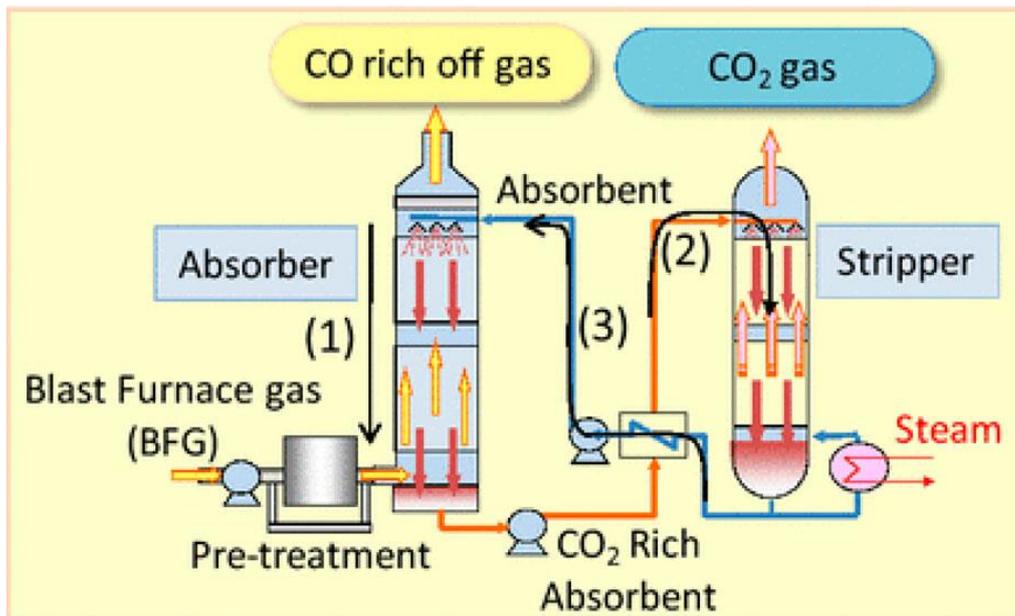


Figura 8: esempio di impianto CCS in Giappone, Kimitsui

La terza strategia che verrà trattata nel dettaglio prevede l'impiego di charcoal all'interno dell'altoforno; l'analisi delle caratteristiche fisico-chimiche dello charcoal, ottenuto a partire dalla biomassa oppure sottoforma di trucioli di legna, è essenziale per capire il rapporto di sostituzione con il coke. Il problema alla base dell'utilizzo dei combustibili fossili è la reimmissione nell'atmosfera di carbonio fossilizzato milioni di anni fa; sfruttando la biomassa, al contrario, si percorre una strada a impatto quasi nullo, in quanto si rimette in circolo carbonio presente nell'atmosfera fino a pochi anni fa, catturato poi dalle piante nel processo di fotosintesi. In **figura 9** si può visualizzare il circolo chiuso descritto in precedenza.

Nel complesso sono comunque richieste risorse importanti per la piantagione di nuovi alberi e per la gestione del loro ciclo vita, oltre che per la trasformazione da biomassa a charcoal.

Per garantire la sostenibilità del processo è necessario gestire in modo corretto le foreste, per evitare la degradazione del suolo e il consumo eccessivo di biomassa, spesso causato dal prelievo intensivo di legna non accompagnato da una contemporanea ricrescita di alberi all'interno della foresta; servono continue ricerche e investimenti per determinare il metodo migliore per preparare il terreno sfruttabile, tra cui l'uso di particolari fertilizzanti e la distanza tra gli alberi per avere la massima produttività con il minor costo possibile, il periodo ottimale di crescita, le tecniche più sicure ed efficienti di raccolta e di trasporto. La necessità di mantenere una variabilità e una biodiversità all'interno delle foreste, l'estensione di piantagioni necessaria in base agli obiettivi di produzione finale, la competizione con il settore agricolo per l'acquisizione di terreni sono temi non secondari da prendere in considerazione.

Lo charcoal è un ottimo materiale per la sua purezza chimica e per l'elevato potere calorifico rispetto al carbone, ma ha meno resistenza meccanica del coke; negli altoforni di medie e grandi dimensioni serve quindi mantenere una certa percentuale di coke come agente riducente, per garantire il corretto funzionamento.

Le maggiori opportunità di sfruttamento della biomassa si trovano in Paesi con un'alta percentuale di foreste, o Paesi con un alto potenziale per le piantagioni di legna (ad esempio, Finlandia, Svezia, Australia, Brasile). In Brasile, il maggior produttore al mondo di charcoal, esistono due altoforni di dimensione ridotta, presso Timoteo, dove è possibile arrivare alla totale

sostituzione del coke; la biomassa è ottenuta grazie ad ampie foreste di eucalipto, particolarmente adatto per la produzione di charcoal.

Altre possibili applicazioni della biomassa sono correlate al processo di produzione del coke dal carbone, al processo di sinterizzazione, alla produzione dell'idrogeno. La reattività del coke e del combustibile di sinterizzazione aumentano con l'impiego della biomassa, principalmente perché la struttura porosa del combustibile da biomassa fornisce un'ampia superficie specifica per la reazione di combustione o gassificazione e i metalli alcalini nella biomassa, K e Na, agiscono come catalizzatori.

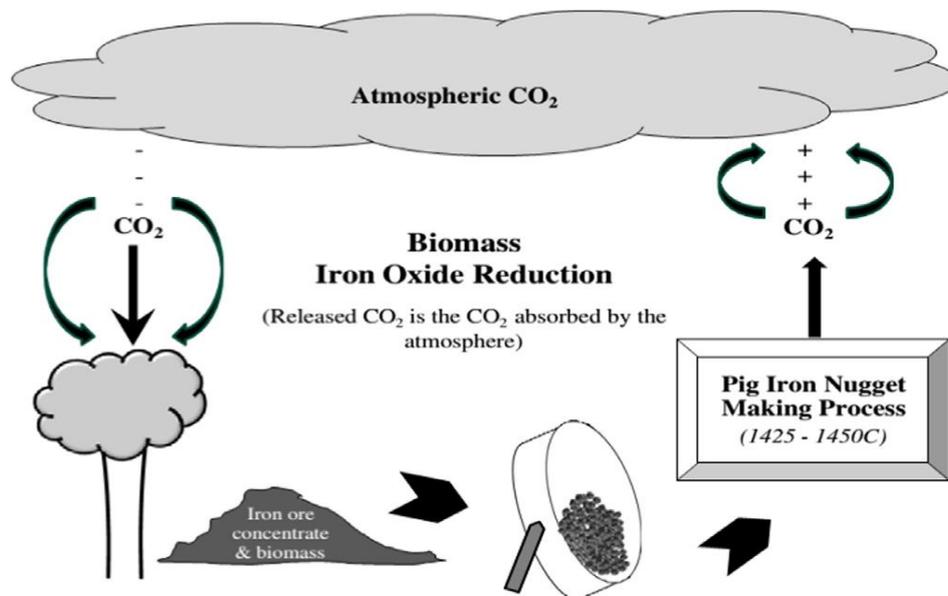


Figura 9: uso della biomassa per la produzione di acciaio

Nel capitolo 5 verrà presentata in breve una quarta tecnologia, sulla quale è più complesso effettuare previsioni e valutazioni economiche, ma che può condurre ad emissioni prossime a zero in un processo siderurgico. A partire dal 2011, un gruppo di ricerca giapponese ha intrapreso una serie di studi per lo sviluppo di un particolare sistema, chiamato ACRES (active carbon-recycling energy system), basato sulla separazione e sul recupero della CO<sub>2</sub>, trasformata poi in CO in un processo endotermico di rigenerazione. L'applicazione in un'acciaieria prevede la cattura della CO<sub>2</sub> tramite una delle tecniche citate in precedenza durante la descrizione del CCS e la conversione in CO, da ricircolare nell'altoforno. L'energia necessaria per la trasformazione può essere fornita da un reattore refrigerato a gas ad alta temperatura (HTGR), che può raggiungere temperature di 950 °C senza emettere CO<sub>2</sub>. L'aspetto cruciale, sul quale si stanno concentrando ulteriori ricerche, è l'ottimizzazione della reazione di riduzione della CO<sub>2</sub> in CO, che può avvenire in un unico passaggio con l'elettrolisi dell'anidride carbonica in celle elettrolitiche ad ossidi solidi (SOEC), oppure tramite una reazione tra CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, quest'ultimo prodotto con elettrolisi dell'acqua. Lo sviluppo delle celle elettrolitiche è essenziale: l'impiego di celle supportate da metalli (es. Nichel o acciai inossidabili) può garantire proprietà migliori, come la resistenza prolungata a cicli termici e a variazioni rapide di voltaggio, oltre a ridurre i rischi di delaminazione all'interfaccia elettroliti-elettrodi a causa dell'eccessiva pressione dell'ossigeno tra i vari strati, specialmente con alte densità.

# Capitolo 2: utilizzo di idrogeno come agente riducente

All'interno del processo siderurgico, l'utilizzo di idrogeno come agente riducente conduce alla formazione di H<sub>2</sub>O al posto della CO<sub>2</sub>; le emissioni complessive di CO<sub>2</sub> possono quindi avvicinarsi a zero, a patto che la produzione dell'idrogeno avvenga in modo sostenibile. Il passaggio dal coke all'idrogeno puro sta avvenendo in modo graduale; al giorno d'oggi ci si trova in uno stadio intermedio, dove il metano è ancora dominante nei processi di riduzione diretta.

## 2.1 Produzione dell'idrogeno

Attualmente circa il 95% dell'idrogeno viene prodotto con metodi basati su combustibili fossili, a partire da carbone, petrolio o gas naturale; la produzione di idrogeno con energia idroelettrica o biomassa rappresentano rispettivamente il 4% e l'1% del totale (*Hosseini e Wahid*).

Gli Stati Uniti sono i leader mondiali nello sviluppo della produzione di idrogeno, con circa 9 milioni di tonnellate di H<sub>2</sub> annue; anche la Germania è uno dei Paesi più attivi, con nuovi programmi di sviluppo e una vasta diffusione di celle a combustibile. La **figura 10** riassume il percorso di produzione, stoccaggio e utilizzo dell'idrogeno: è essenziale puntare sulla crescita di risorse come biomassa ed energia eolica, solare, idrica, nucleare e geotermica.

Nonostante il passaggio verso risorse rinnovabili sia un obiettivo realizzabile, si prevede che nel breve e medio termine i combustibili fossili rimarranno la sorgente dominante. Circa la metà dell'idrogeno prodotto viene ottenuto con i processi di gassificazione e reforming del gas naturale; un'altra quota importante proviene da petrolio o carbone. In tutto il mondo sono presenti circa 185.7 Tm<sup>3</sup> di riserve di gas naturale, che all'attuale velocità di consumo saranno consumate in 60 anni; per quanto riguarda il carbone si ipotizzano circa 130 anni prima dell'esaurimento. Oltre al problema delle emissioni bisogna considerare anche rischi ecologici ed alterazioni del suolo in seguito alle operazioni di estrazione. Per ogni tonnellata di idrogeno generato da carbone e idrocarburi, vengono rilasciate rispettivamente 5 e 2.5 tonnellate di CO<sub>2</sub>.

La reazione tra gas naturale e vapore in un convertitore catalitico ha come prodotti idrogeno ed anidride carbonica, perciò è necessario aggiungere un sistema CCS, con conseguente aumento dei costi, di circa il 25-30 %. Siccome il gas naturale contiene piccole quantità di zolfo si effettua una desolfurazione preliminare mediante l'assorbimento dello zolfo con ossido di zinco. Il calore richiesto per la reazione di steam reforming è ottenuto in parte con la combustione del gas naturale e in parte dai gas di scarico nel processo di purificazione dell'idrogeno. La pressione e la temperatura richieste sono rispettivamente 13-20 bar e 800-1000 °C. Si ottiene una miscela di gas, dalla quale va isolato l'idrogeno: si procede estraendo CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> non convertito ed altre eventuali impurità tramite assorbimento chimico. Dopo un'ulteriore depurazione con la tecnica di adsorbimento di pressione (PSA) si raccoglie l'idrogeno ottenuto.

Uno dei possibili processi per la produzione sostenibile dell'idrogeno è l'elettrolisi dell'acqua, con esempio di applicazione nel progetto HYBRIT.

All'interno dell'elettrolizzatore avviene la scomposizione dell'acqua in idrogeno e ossigeno, inviando una certa quantità di elettricità, da ottenere a partire da risorse rinnovabili. La reazione alla base del processo è la (2.1), con entalpia molare di 285.9 kJ / mol; F è la costante di Faraday, che misura 1 mole di elettricità.

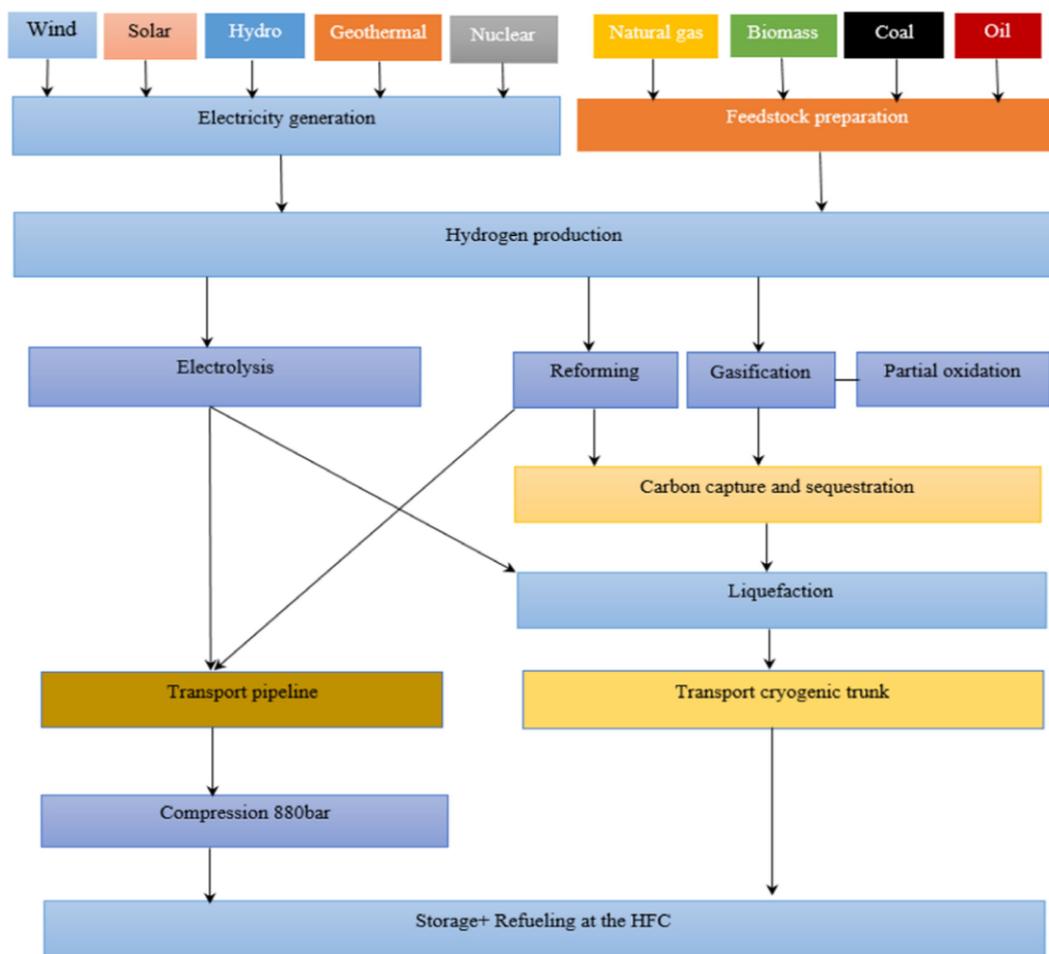
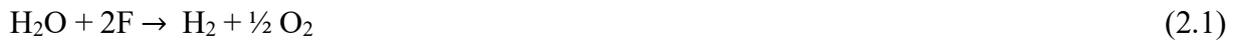


Figura 10: percorso produttivo dell'idrogeno

La cella elettrolitica è costituita da un dispositivo contenente un elettrolita allo stato fuso o in soluzione, in cui sono immersi due elettrodi collegati a un generatore di corrente continua. Il campo elettrico generato dagli elettrodi crea la migrazione degli ioni negativi e positivi presenti nell'elettrolita rispettivamente verso l'anodo e verso il catodo, favorendo la scomposizione dell'acqua.

L'efficienza tipica dell'elettrolisi è in media intorno al 67%, in base al potere calorifico inferiore dell'idrogeno prodotto; il limite termodinamico raggiungibile è di circa 90 %.

Gli elettrolizzatori alcalini rappresentano le unità di produzione più diffuse su scala industriale; gli elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM) e le celle di elettrolisi a ossidi solidi (SOEC) sono invece in fase di sviluppo. Queste tecnologie alternative offrono la prospettiva di un'efficienza leggermente superiore e una maggiore flessibilità operativa, che può essere

vantaggiosa per l'integrazione di forme di energia rinnovabili; l'obiettivo è risolvere i problemi legati ai carichi parziali, alla bassa densità di corrente ed al funzionamento a bassa pressione degli elettrolizzatori alcalini. Tuttavia, attualmente i PEM hanno un costo doppio, la loro efficienza e durata sono ancora inferiori rispetto a quelle degli elettrolizzatori alcalini; la tecnica SOEC invece è ancora in fase di ricerca iniziale, con alcune celle pilota distribuite su una scala di centinaia di kilowatt (kW).

Nel breve termine conviene potenziare gli elettrolizzatori alcalini. Questi ultimi sono presenti attualmente a livello industriale con capacità di oltre 100 MW, molto diffusi in Norvegia ed Egitto. L'efficienza di un sistema ad elettrolisi alcalina (AES) varia tra 55 e 75 %, anche a seconda dei materiali impiegati, solitamente nichel per gli elettrodi, platino o ossido di manganese per catodo e anodo, ceramica per il separatore microporoso. In un tipico AES commerciale, il consumo di elettricità medio è pari a 4.49 kWh / m<sup>3</sup> (*Hosseini e Wahid*). Le celle alcaline usano un elettrolita costituito da idrossido di potassio ed operano a temperature tra 60 e 120°C. Grazie ad alcuni investimenti tedeschi, si stanno sviluppando nuovi AES ad alta pressione, elevata efficienza e basso costo.

In generale, impiegando elettrolizzatori per la produzione di idrogeno si hanno molti vantaggi tra cui alta densità di energia (0.6-1.2 kWh / kg), capacità di implementare sistemi all'interno di una vasta gamma di intervalli, da qualche kW fino a molti MW, sistema di carica indipendente, capacità di scarico e di accumulo, possibilità di una costruzione modulare associata all'eventualità di poter essere riconfigurata.

Un problema importante è rappresentato dal costo di alcuni materiali impiegati, ad esempio il platino che riveste gli elettrodi; sono in corso numerose ricerche all'interno della nanotecnologia per cercare nuovi materiali adatti, come il fosfato di cobalto. Per il resto, le valutazioni economiche sono fortemente dipendenti dal costo dell'energia elettrica.

Un'altra possibilità è la produzione da biomassa, per ora poco diffusa a causa dei costi per la raccolta, il trasporto e le trasformazioni richieste, più alti rispetto a quelli necessari per lo steam reforming del gas naturale (ad esempio il prezzo per la gassificazione della biomassa è tre volte superiore).

I principali metodi di produzione dell'idrogeno da biomassa sono quello diretto, tramite processo termochimico o biologico, o quello indiretto, con generazione di elettricità attraverso la biomassa. Nel primo caso l'H<sub>2</sub> ottenuto può essere stoccato per poi essere inviato in quantità variabile verso un impianto di riduzione diretta, nel secondo caso l'elettricità procurata è usata nel processo di elettrolisi dell'acqua, come spiegato in precedenza.

La **figura 11** mostra un riassunto delle principali tecniche dirette di produzione dell'idrogeno a partire da biomassa.

La produzione biologica, che comprende sistema a reattore ibrido, fermentazione, fotofermentazione, biofotolisi di acqua tramite alghe verdi o scure, cianobatteri o altri batteri anaerobi, è caratterizzata da un'intensità energetica inferiore e da quantità di idrogeno ottenibili limitate.

I processi termochimici si dividono in gassificazione (a vapore oppure gassificazione dell'acqua supercritica, cioè SCWG), steam reforming e pirolisi; per costi ed efficienza hanno una convenienza maggiore rispetto ai processi biologici e in particolare il SCWG si distingue per numerosi vantaggi. In quest'ultimo processo, infatti, si può trattare direttamente la biomassa, senza operazioni preliminari di essiccazione; le temperature raggiunte sono superiori a 374 ° C e le pressioni superiori a 22 MPa (punto critico dell'acqua), quindi il gas e l'acqua allo stato liquido hanno proprietà identiche. In tali condizioni, chiamate supercritiche, l'acqua è miscibile con sostanze organiche come la biomassa, che può essere decomposta in pochi minuti. Poiché l'idrogeno viene prodotto ad alte pressioni è necessaria solo una piccola quantità di energia per

pressurizzarlo nei serbatoi; la formazione di catrame e altri prodotti ricchi di carbonio diminuisce drasticamente.

Le principali possibili reazioni del processo SCWG sono la (2.2), la (2.3) e la (2.4).



Poiché la reazione di metanazione non è desiderabile, si può eliminare utilizzando acqua allo stato liquido e additivi come il nichel. Il CO prodotto con lo steam reforming diventa CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> tramite la reazione (2.3); è necessario quindi isolare l'idrogeno dall'anidride carbonica e dal monossido di carbonio che non ha partecipato alla reazione: nel SCWG è presente quindi una tecnica di cattura PSA.

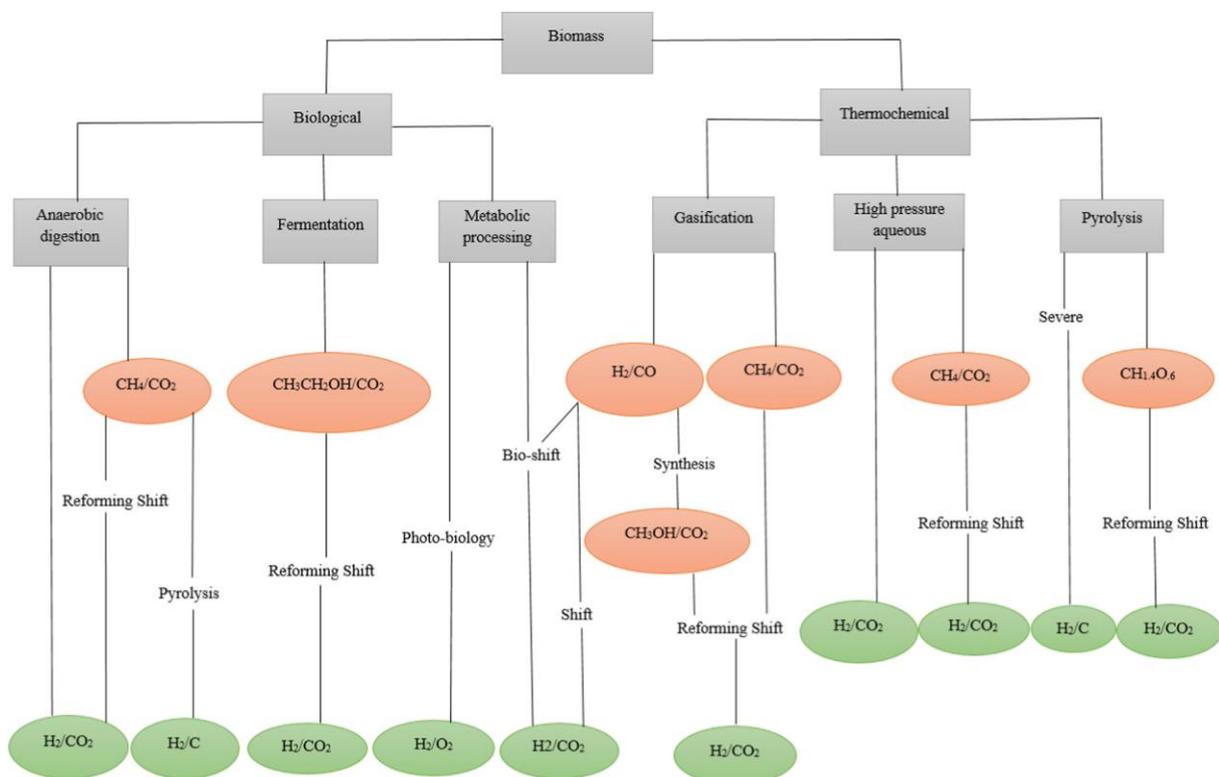
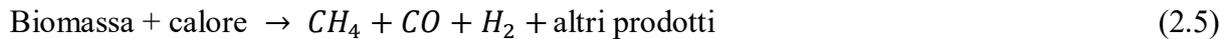


Figura 11: processi di produzione diretta dell'idrogeno a partire da biomassa

La pirolisi può essere un processo lento o veloce: nel primo caso si ottiene charcoal; nel secondo, come si nota dalla reazione (2.5), una miscela di gas da cui si può isolare l'idrogeno. Per aumentare la quantità di H<sub>2</sub> prodotto si effettuano spesso anche le reazioni (2.2) e (2.3). Sono richieste alte temperature, alte velocità di riscaldamento e tempi molto rapidi; sali inorganici come cloruri, cromati e carbonati dimostrano un impatto benefico sulla velocità di

reazione. I reattori a letto fluidizzato sono i più adatti a causa della rapidità con cui assorbono calore.



La produzione a partire da energia eolica è legata attualmente ad alti costi, attribuiti soprattutto alle apparecchiature da installare e alla perdita di energia per inefficienze nei processi di conversione energetica.

Nei sistemi che sfruttano energia solare il calore dei pannelli fotovoltaici è utile per la scomposizione delle molecole di acqua in idrogeno e ossigeno, applicate successivamente per produrre elettricità. La bassa efficienza e i costi alti sono di nuovo le barriere più importanti da superare; sono in fase di studio alcune tecniche per orientare le celle fotovoltaiche per aumentare la cattura dei raggi solari durante giornate nuvolose, che potrebbero portare a un incremento fino al 40 %. Inoltre, siccome le alte temperature delle celle diminuiscono l'efficienza degli impianti solari, parte del calore potrebbe essere trasferito all'elettrolisi, dove un aumento di temperatura porta a maggiore efficienza del sistema. Lo sviluppo di nuove tecnologie e la diminuzione dei prezzi dell'elettricità potrebbero portare a maggior competitività dell'energia eolica e solare.

Anche lo sfruttamento di energia geotermica rappresenta un'opportunità importante, per il suo costo relativamente basso e la grande disponibilità in alcuni Paesi; il calore ottenuto può essere impiegato in turbine per generare l'elettricità da inviare poi agli elettrolizzatori. La produzione di idrogeno dall'energia geotermica è diffusa nell'isola di Hachijo in Giappone e in Islanda.

Tra i vari processi analizzati, l'elettrolisi dell'acqua con elettricità ottenuta da energia idroelettrica mostra la più alta efficienza energetica.

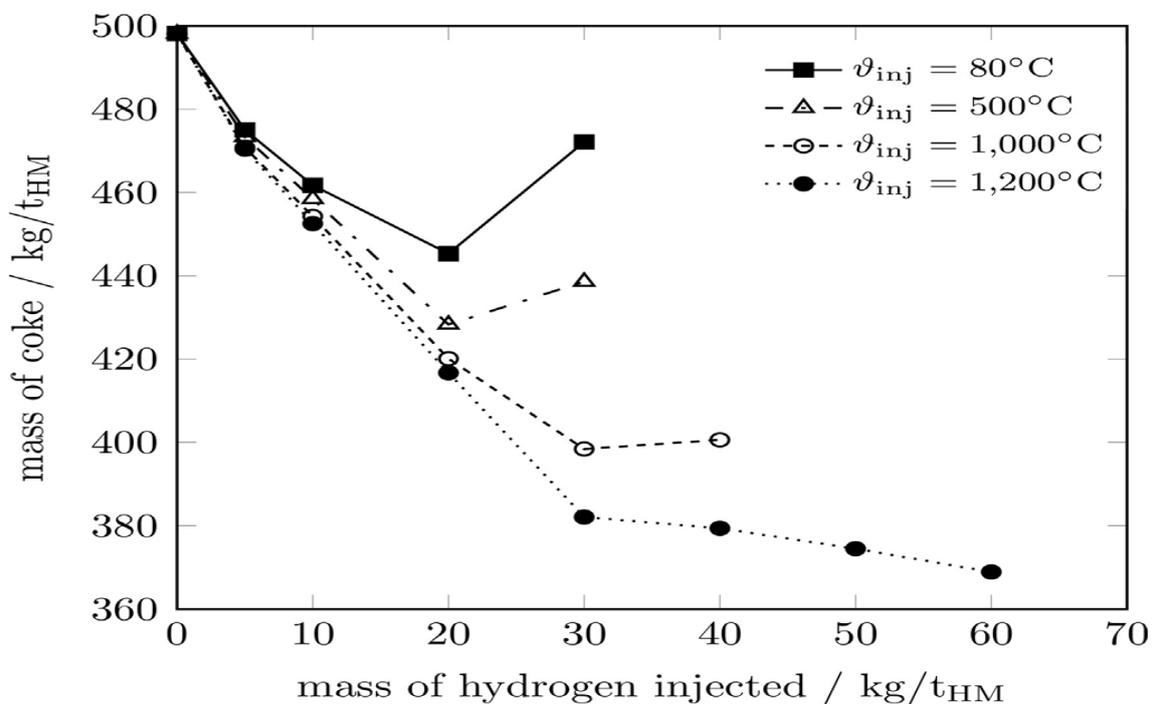
La disponibilità e la variabilità delle risorse sono le caratteristiche più promettenti dell'idrogeno a base di biomassa, ma è necessario sviluppare processi di produzione che siano competitivi con quelli a partire da combustibili fossili, sperando in cambiamenti favorevoli dei prezzi entro pochi anni.

## 2.2 Iniezione di idrogeno nell'altoforno

Nel corso di questo capitolo verrà descritta nel dettaglio la riduzione diretta con idrogeno nella zona del tino (shaft furnace), mentre l'iniezione di idrogeno nelle tubiere dell'altoforno (blast furnace) verrà presentata in modo sintetico, in quanto non permette il raggiungimento di zero emissioni di CO<sub>2</sub>, principalmente perché non è possibile sostituire totalmente il coke con l'idrogeno senza il cambiamento del processo produttivo. Oltre all'impossibilità di svolgere alcune funzioni fondamentali del coke illustrate nel capitolo introduttivo esiste un altro problema: il peso specifico dell'idrogeno è basso e la densità è solo 1/20 rispetto a quella del monossido di carbonio, di conseguenza dopo l'ingresso nell'altoforno la molecola di idrogeno sfugge rapidamente verso l'alto. L'operazione di riduzione dei pellet di minerali di ferro risulta quindi molto difficoltosa, perché l'idrogeno non rimane a sufficienza nella zona ad alta temperatura nella parte inferiore dell'altoforno, a differenza di ciò che avviene con CO o con una miscela di CO e H<sub>2</sub>. Bisogna considerare infine che l'idrogeno è una sostanza estremamente infiammabile ed esplosiva, quindi può compromettere l'efficienza e la produttività a lungo termine dell'altoforno.

Il principale vantaggio dell'iniezione di idrogeno attraverso le tubiere dell'altoforno è la riduzione del consumo di coke, con aumento di produttività, oltre a una riduzione nelle emissioni di CO<sub>2</sub>.

La quantità di coke risparmiato è quasi la stessa per tutte le temperature di iniezione, indicata in **figura 12** con  $\theta_{inj}$ , quando la massa di idrogeno iniettata è di 5 kg / t acciaio prodotto; aumentando la massa iniettata emergono invece differenze importanti e la riduzione di coke è maggiore se il valore di  $\theta_{inj}$  aumenta. Il risparmio di coke è minore per portate superiori a 30 kg / t acciaio prodotto, come evidenziato dalla pendenza della curva in **figura 12**, che diminuisce notevolmente per  $\theta_{inj}$  pari a 1200 °C e addirittura risale per temperature minori. Questo avviene perché velocità di iniezione più elevate richiedono quantità aggiuntive di ossigeno importanti e una riduzione della quantità di aria calda insufflata, per mantenere una corretta temperatura adiabatica di fiamma (AFT). Per esempio, per 30 kg H<sub>2</sub>/t acciaio servono 278.7 kg O<sub>2</sub>/t acciaio rispetto a 257.5 kg / t acciaio quando la velocità di iniezione è di 20 kg / t acciaio (*Yilmaz et al.*). L'ossigeno può essere comunque facilmente fornito da altri processi come l'elettrolisi dell'acqua, se si pensa che la produzione di 10 kg di idrogeno genera circa 80 kg di ossigeno.



**Figura 12:** massa di coke necessaria al variare della velocità di iniezione di H<sub>2</sub> e della temperatura di iniezione

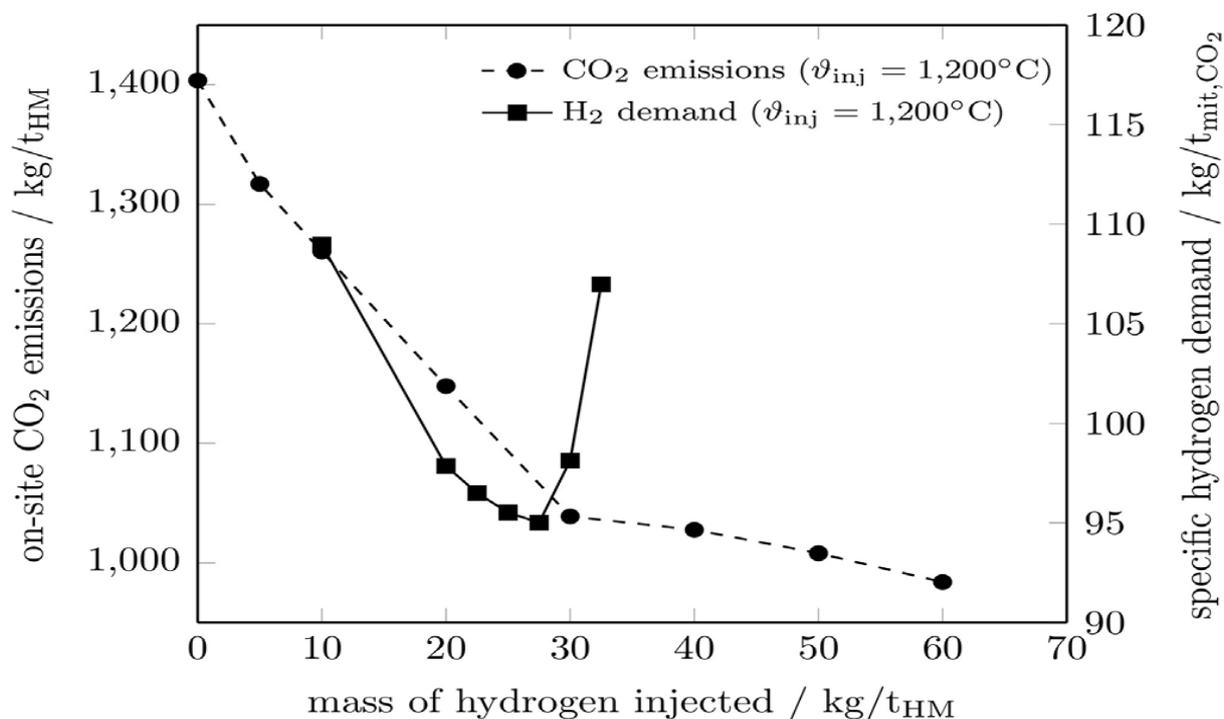
La riduzione dell'AFT avviene a causa della capacità termica specifica molto elevata dell'idrogeno, 14.3 kJ / (kg\*K). Siccome può essere inserita una quantità minore di aria calda dalle tubiere, diminuisce anche il rifornimento di calore, che deve quindi essere generato dal coke per elevate quantità di massa di H<sub>2</sub> iniettate. La temperatura di fiamma è un valore che si può selezionare in fase di progettazione dei reattori, quindi è conveniente mantenerla più bassa, perché minori AFT richiedono meno ossigeno per mantenere la stabilità termica e portano a un leggero decremento nelle emissioni di CO<sub>2</sub>.

Dalla **figura 12** si capisce che la temperatura di iniezione migliore è 1200 °C. Si analizzano allora altri parametri in base a questa temperatura, evidenziati in **figura 13**. L'utilizzo

dell'idrogeno varia tra il 30.1% e il 43.9%, con il valore più alto che si verifica a una velocità di iniezione di 27.5 kg / t acciaio. Questo valore è quindi quello ottimale, anche perché conduce alla minor domanda specifica di idrogeno per tonnellata mitigata di CO<sub>2</sub> mitigata (95 kg H<sub>2</sub> / t CO<sub>2</sub>; per ottenere tale quantità di idrogeno servono 332.2 MW con il processo di elettrolisi).

Aumentando anche di poco il valore ottimale trovato, la richiesta di idrogeno sale molto, come si nota dalla veloce risalita della curva in **figura 13**; inoltre aumentare la quantità di idrogeno oltre 30 kg/ t acciaio non porta a riduzioni significative di emissioni di CO<sub>2</sub>, confermando ciò che è stato descritto in precedenza a proposito del consumo di coke.

La riduzione del coke deteriora la permeabilità della carica inserita nell'altoforno, ma nello stesso tempo riduce la caduta di pressione. I motivi sono la diminuzione della densità del gas riducente con l'aumento di idrogeno, la maggiore velocità di diffusione di H<sub>2</sub> rispetto a quella di CO e il restringimento della zona coesiva. In particolare, per quanto riguarda la struttura delle varie zone dell'altoforno, le regioni inferiori sotto la zona coesiva mostrano piccole variazioni; la zona coesiva, dove le temperature sono comprese tra 1200 e 1400 °C, tende invece a diventare più sottile e a spostarsi verso il basso (*Ueki et al.*). Come conseguenza il gradiente di temperatura cresce all'aumentare della velocità di iniezione dell'idrogeno e la temperatura dei gas ottenuti si abbassa.



**Figura 13:** emissioni di CO<sub>2</sub> e utilizzo di idrogeno in base alla velocità di iniezione di H<sub>2</sub>

La reazione di combustione è favorita quando aumenta la velocità di iniezione dell'idrogeno, ma solo fino a un certo valore, perciò la scelta della portata ottimale di H<sub>2</sub> è importante anche per la combustibilità della miscela. Il miglioramento crescente fino al valore ottimale è legato alla rapida combustione dell'idrogeno, che favorisce il rilascio di materia volatile e la formazione di una matrice porosa all'interno delle particelle di carbonio.

Un esempio di progetto per l'iniezione di idrogeno nell'altoforno è il COURSE50 (CO<sub>2</sub> Ultimate Reduction in Steelmaking), sviluppato in Giappone, che mira a sfruttare gas ricchi di idrogeno, come quelli provenienti dal processo di produzione del coke (COG). Questi gas possono subire il processo di reforming (RCOG), per aumentare ulteriormente la concentrazione di idrogeno; nuove tecnologie di reforming sono in fase di sviluppo, con la ricerca di catalizzatori per migliorare la reazione. Il COURSE50 è legato anche a metodi innovativi di produzione del coke per aumentarne la reattività e la resistenza meccanica e all'applicazione di una tecnica CCS per catturare l'anidride carbonica in uscita dall'altoforno, utilizzando il calore disperso per favorire l'assorbimento.

Sono in fase di studio anche la possibilità di regolare la posizione all'interno dell'altoforno per l'iniezione di idrogeno e il preriscaldamento prima dell'iniezione, per garantire le massime prestazioni nella reazione di riduzione e la stabilità della temperatura.

L'obiettivo di questo progetto è implementare le varie innovazioni entro il 2030.

## 2.3 Caratteristiche dell'idrogeno

Il processo di riduzione degli ossidi di ferro coinvolge la conversione dell'ematite  $Fe_2O_3$  in magnetite  $Fe_3O_4$ , quindi in wüstite FeO e infine in ferro Fe. Le possibili reazioni sono elencate in seguito.



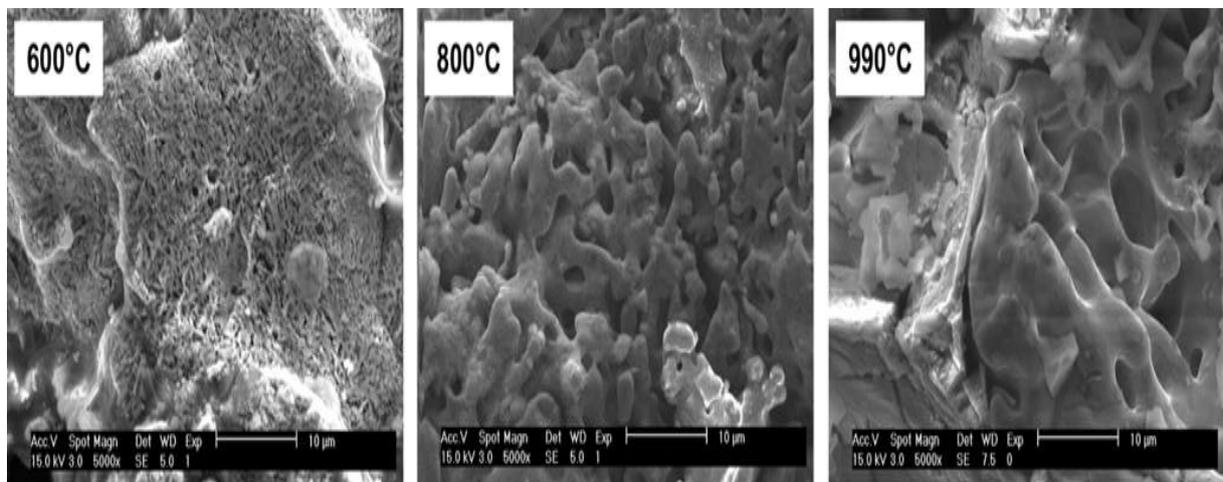
In particolare, avvengono prima la reazione (2.6), poi la (2.7), infine la (2.10). Al di sotto di una certa temperatura FeO è instabile e il ferro metallico può essere ottenuto direttamente da magnetite o ematite, secondo le reazioni (2.8) e (2.9). L'ematite viene convertita molto rapidamente in magnetite, così come la magnetite in wüstite, mentre l'ultima reazione è quella controllante, essendo molto più lenta. La wüstite FeO si forma solo al di sopra di 570 °C.

La temperatura del gas di riduzione ha una notevole influenza sulla velocità delle reazioni. L'andamento è complesso ed è risultato di più evoluzioni cinetiche. La conversione normalmente accelera quando la temperatura aumenta, ma non in modo regolare. Alla fine della reazione si osserva un rallentamento a certe temperature, cioè 700 e 950 °C. A 700 °C il reattore non è sufficientemente riscaldato e la frazione di ferro media ottenibile è del 74%, con forti gradienti radiali. A 900 °C la reazione è molto più veloce, con il 100% di ferro ottenuto all'interno di una distanza radiale ridotta. Da 900 °C in su il profilo diventa piatto, con differenze minime. Il rallentamento a 950 °C è stato attribuito alla trasformazione di fase  $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$ , che avviene a 912 °C; la diffusione attraverso il ferro allo stato solido è più lenta.

La temperatura ottimale per la riduzione dal punto di vista del tempo impiegato risulta essere 800 °C, anche se aumentando le temperature oltre 900 °C la porosità viene ridotta. Al di sopra degli 800 °C un aumento ulteriore crea un'accelerazione della prima parte della riduzione, ma un rallentamento della sua fase conclusiva; nel complesso il tempo totale aumenta. Questo effetto è sempre più evidente con l'aumento della temperatura.

Il tempo necessario per l'intero processo è dato dalla somma di alcuni tempi caratteristici, corrispondenti alle reazioni chimiche, alla diffusione dei gas H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O attraverso i pori, alla

diffusione dell'ossigeno attraverso lo strato di ferro solido formato e al trasferimento di massa delle specie gassose attraverso lo strato limite che circonda i pellet. Come si vede dalla **figura 14**, maggiore è la temperatura del letto riducente, maggiore è la densità del ferro formato. Con alte temperature di riduzione (990 °C) si formano meno pori e la superficie è più liscia rispetto al ferro ottenuto a 600 °C. Questa densificazione è legata alla tendenza del ferro formato a sinterizzare. La sinterizzazione è un fenomeno di trasferimento di massa fortemente dipendente dalla temperatura e dal tempo, che porta alla diminuzione della superficie specifica del materiale, con conseguenti diminuzione del volume dei pori, variazione della loro geometria e crescita dei grani. Ad alte temperature i pori si assottigliano e alla fine scompaiono, rendendo più difficile la diffusione della fase gassosa. Pertanto, l'unico processo che avviene è la lenta diffusione dell'ossigeno all'interno di questo denso strato di ferro, per raggiungere la wüstite rimasta intrappolata, completando così la reazione.



*Figura 14: campioni di ferro metallico ottenuti con diverse temperature di riduzione*

La struttura iniziale dei pellet, a livello di ematite e magnetite, consiste in un agglomerato di grani densi e sferici. Ponendoci in una scala spaziale corrispondente alla dimensione dei grani, si notano importanti trasformazioni. I grani di ferro ottenuti differiscono chiaramente dai grani di ematite iniziale; partendo da temperature più alte si ottengono grani più grandi e levigati. Inizialmente compaiono alcuni pori sulla superficie dei grani, poi con la formazione di wüstite i grani tendono a rompersi in strutture di minor dimensione e porose, chiamate cristalliti. Alla fine, con la formazione di ferro metallico i grani aumentano la porosità a causa della differenza di volume molare tra wüstite e ferro. La fase ferrosa cresce internamente mentre i nuclei di cristallite si restringono; se la temperatura supera i 900 °C, si diffonde sui nuclei di cristallite e tende a unirsi ad essi.

Anche la dimensione dei pellet ha una forte influenza sul tasso di riduzione: minore è il diametro del pellet iniziale, più veloce è la riduzione.

I processi di riduzione con CO e H<sub>2</sub> come agenti riducenti hanno una differenza sostanziale, in quanto rispettivamente rilasciano e assorbono calore. Per un confronto più dettagliato si può osservare la **tabella 1**. L'entalpia molare rappresenta l'energia che viene emessa o assorbita quando le sostanze chimiche si trasformano nel corso di una reazione; se è negativa la reazione è esotermica, cioè rilascia calore, se è positiva la reazione è endotermica, cioè assorbe calore.

Reazione chimica	Entalpia molare (J/mol) a 800°C
$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$	-6.020
$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$	-40.040
$Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3FeO + H_2O$	46.640
$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$	18.000
$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$	16.410
$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$	-17.610

Tabella 1: confronto tra le entalpie molari delle principali reazioni di riduzione con H<sub>2</sub> o CO

Sostituendo CO con H<sub>2</sub> si ottengono una reazione di trasformazione dell'ematite in magnetite meno esotermica e una riduzione della magnetite in wüstite più endotermica; la reazione che porta alla formazione di ferro, infine, è endotermica con H<sub>2</sub> ed esotermica con CO. Globalmente, il processo totale è endotermico con H<sub>2</sub> ed esotermico con CO (*Patisson e Mirgaux*).

Negli ultimi anni l'obiettivo di passare da CO a H<sub>2</sub> puro come agente riducente ha condotto all'utilizzo di miscele CO-H<sub>2</sub> con percentuali di idrogeno sempre più alte, che favoriscono un maggior grado di riduzione e il completamento delle reazioni in tempi minori. Come si osserva dalla **figura 15**, per raggiungere il 60 % della riduzione completa passando da CO a una miscela Midrex (in questo caso con 56 % di H<sub>2</sub> e 34 % di CO) si riducono i tempi del 50 %, mentre da CO a H<sub>2</sub> puro si riducono del 75 %.

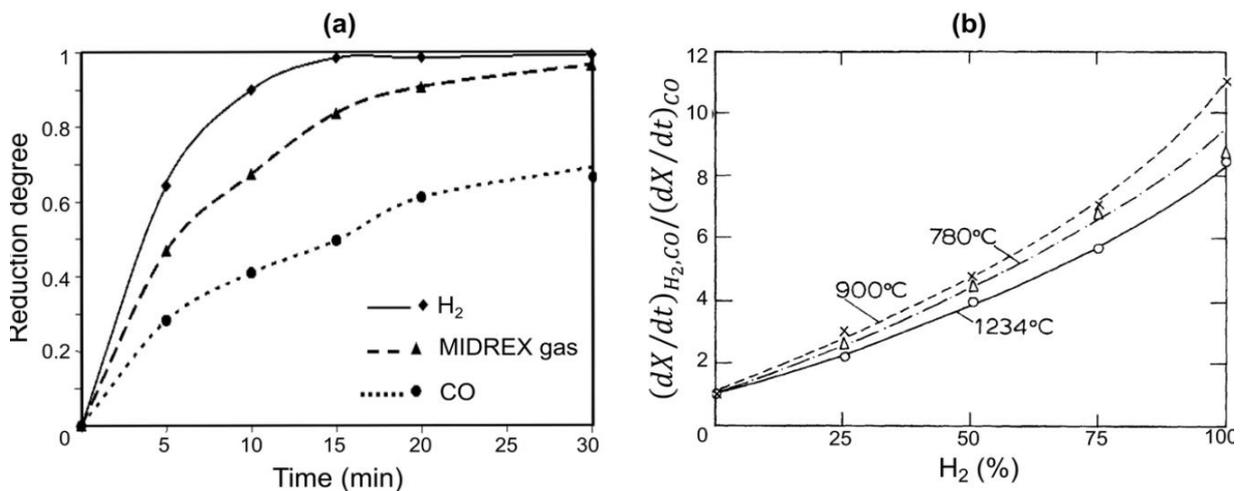


Figura 15: confronto tra CO, H<sub>2</sub>-CO e H<sub>2</sub> puro in termini cinetici. (a) grado di riduzione in funzione del tempo; (b) tasso di riduzione relativo in funzione della percentuale di idrogeno utilizzata, con 3 diverse temperature impiegate.

Si è osservato però che in una miscela mista con l'impiego di gas naturale maggiore è il contenuto di H<sub>2</sub>, minore è il grado di metallizzazione del DRI; ciò a prima vista sembra in contraddizione con gli aspetti cinetici. In realtà, allontanandoci dalla zona di riduzione la temperatura scende, ma con un contenuto di CO maggiore l'ambiente viene mantenuto a un livello più alto, come risultato del calore rilasciato dalle reazioni esotermiche; la riduzione della wüstite nella zona periferica è così completata più rapidamente. Nella zona centrale, la bassa temperatura dovuta all'effetto di raffreddamento del gas naturale ostacola la riduzione di H<sub>2</sub> e la trasformazione della wüstite è possibile solo mediante CO. Globalmente quindi il fattore cinetico porterebbe a scegliere percentuali elevate di H<sub>2</sub>, ma quello termodinamico stabilisce valori massimi da non superare. Le miscele utilizzate, compresa quella del processo Midrex con gas naturale, non presentano perciò un livello di idrogeno altissimo.

La riduzione con idrogeno puro nel forno a tino risolve questo problema e risulta nel complesso più efficace della riduzione con una miscela di CO e H<sub>2</sub>; le temperature sono uniformi, con assenza di una zona centrale più fredda, e si può raggiungere un maggior grado di metallizzazione, che teoricamente può arrivare al 100 %. La dimensione della molecola di idrogeno è molto più piccola di quella della molecola di monossido di carbonio, quindi riesce a penetrare molto più in profondità nella struttura cristallina dell'ossido di ferro. La velocità di riduzione è fino a dieci volte maggiore rispetto a quella con CO. Queste caratteristiche cinetiche favorevoli aprono la strada verso la realizzazione di reattori di dimensione minore, che vanno però opportunamente progettati per garantire sicurezza a lungo termine, considerando le caratteristiche dell'idrogeno illustrate in precedenza e le alte temperature e pressioni presenti.

## 2.4 Processo di riduzione diretta

Il processo di riduzione diretta porta alla formazione di ferro spugnoso (DRI, Direct Reduced Iron), materiale allo stato solido, con alta porosità e purezza, elevata reattività nei confronti dell'ossigeno, grado di metallizzazione (rapporto tra le moli di ferro puro ottenute e le moli di ferro totali in entrata nel reattore) compreso tra 85 e 95%. Il ferro ridotto viene quindi convertito in acciaio nell'EAF; se il DRI viene inviato direttamente all'EAF, parte del calore rilasciato con la riduzione può essere recuperato abbassando il consumo di energia nell'EAF. Il prodotto ottenuto è caratterizzato da assenza di carbonio, fondamentale per la maggior parte degli acciai, ma si può aggiungere successivamente come elemento in lega. Il processo di riduzione avviene a temperatura compresa tipicamente tra gli 800 °C ed i 1050 °C. La temperatura rimane più bassa di quella di liquefazione del prodotto, quindi non è possibile separare scorie e metallo fuso. Le tecnologie DRI si stanno espandendo in tutto il mondo grazie alla piccola scala degli impianti, con bassi requisiti di investimento di capitale. I vantaggi ambientali della DR sono legati all'assenza dei due impianti più inquinanti che caratterizzano gli stabilimenti con altoforno, cioè la cokeria e l'impianto di agglomerazione; serve però fare attenzione a proteggere il ferro spugnoso, perché è facilmente infiammabile e suscettibile ad ossidazione.

Negli ultimi anni il principale agente riducente utilizzato per la riduzione diretta è stato il gas naturale (75% sul totale di riduzione dirette). Il consumo di energia è dell'ordine di 10.4 GJ / t DRI che equivale a 300 m<sup>3</sup> di gas naturale per tonnellata di ferro prodotto. Le emissioni di CO<sub>2</sub> sono quantificate nell'intervallo 0.77-0.92 t di CO<sub>2</sub> per tonnellata di acciaio (*Cavaliere*). In funzione dei reattori riducenti impiegati, i sistemi principali sono il forno a tino, il forno rotativo, il forno a suola rotante e il reattore a letto fluido.

I principali fornitori a livello mondiale di impianti a riduzione diretta sono Midrex Technologies, società giapponese, ed Energiron, collaborazione tra le aziende italiane Danieli e Tenova.

Il processo Midrex, raffigurato in **figura 16**, utilizza come gas riducente una miscela di CO e H<sub>2</sub>, prodotti facendo reagire gas naturale con l'anidride carbonica proveniente dal gas di recupero prelevato nella parte alta del forno, secondo la reazione (2.11).



Il gas riducente viene preriscaldato grazie al recupero parziale del calore ed iniettato ad una temperatura compresa tra 750 e 900°C, mentre il gas esausto viene prelevato ad una temperatura compresa tra 280 e 400 °C. Nel reattore vengono inseriti minerali di ferro sotto forma di pellet, grumi o una miscela di pellet e minerali. La carica attraversa il forno a tino dall'alto verso il basso, scendendo per gravità; nella parte alta avvengono le reazioni di riduzione, mentre in basso si opera un raffreddamento del minerale ridotto, che viene scaricato a bassa temperatura; la pressione viene mantenuta a valori di circa 1.5 bar. Il DRI può anche essere scaricato caldo per essere poi compresso in bricchette di ferro (HBI, Hot Briquetted Iron) per lo stoccaggio e il trasporto o per raggiungere direttamente l'EAF per le trasformazioni successive.

L'efficienza complessiva del reattore è influenzata dall'interazione tra la miscela di gas e pellet solidi in termini di calore e trasferimento di massa. Una quantità elevata di gas deve essere insufflata nel forno per soddisfare il bilancio termico, portando ad alto consumo di energia e ad alti valori del potenziale di riduzione, definito come  $\frac{CO+H_2}{H_2O+CO_2}$ . Per risolvere questo problema viene inserito dell'ossigeno nel reattore, insieme al gas naturale, per aumentare la temperatura nella parte superiore. In questo modo la condizione cinetica per la reazione di riduzione è soddisfatta, il potenziale di riduzione diminuisce e il consumo di energia è ridotto.

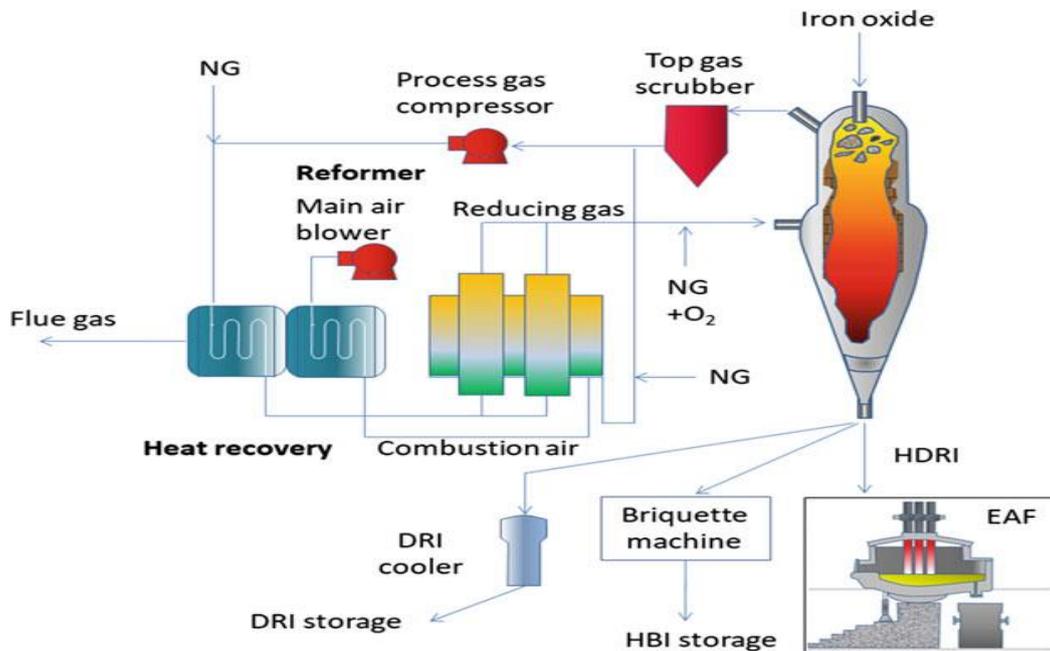


Figura 16: processo MIDREX

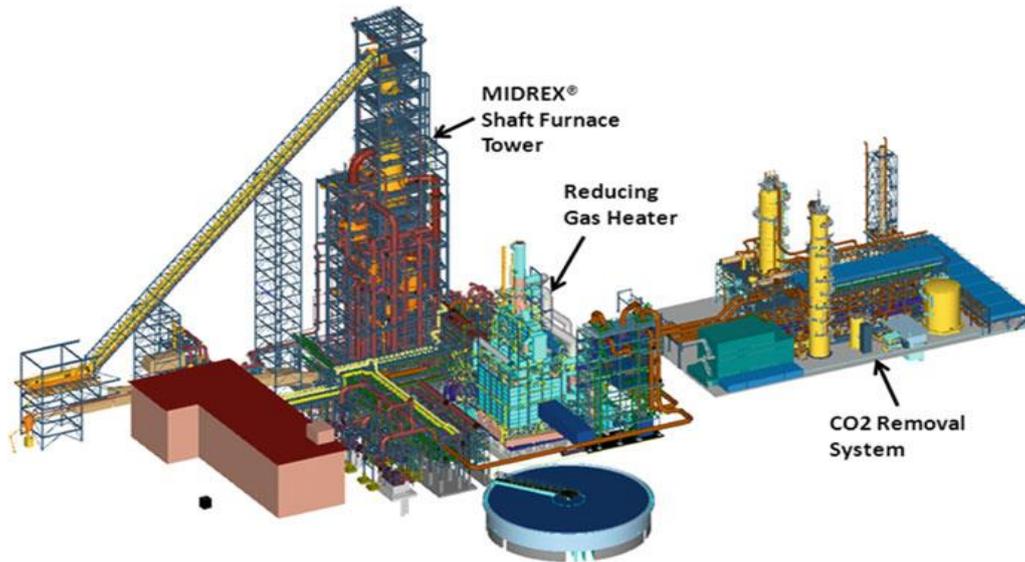


Figura 17: schema di un impianto MIDREX con rimozione della CO<sub>2</sub>

Un'ulteriore evoluzione del sistema comprende un impianto a base di ammine per la rimozione della CO<sub>2</sub> dai gas di scarico, con importante riduzione delle emissioni e decremento del consumo di gas naturale. La **figura 17** evidenzia l'aggiunta dell'unità CCS.

Nel processo HyL (Hojalata y Lamina, Monterrey, Messico) la riduzione è svolta mediante gas ottenuto da reforming di metano con vapore, secondo la reazione (2.12).



Il gas impiegato ha approssimativamente la seguente composizione: H<sub>2</sub> = 74%; CO = 13%; CO<sub>2</sub> = 8%; CH<sub>4</sub> = 5%. La riduzione viene condotta fra 870 °C e 1040 °C.

Un'evoluzione del processo base Hyl ha condotto all'Hyl Energiron, riportato in **figura 18**, che comprende un reattore a letto mobile, con possibilità di rimozione dell'ossigeno dai minerali di ferro in pellet o in grumi. Poiché il reattore è progettato per funzionare con gas riducenti ad alto contenuto di H<sub>2</sub> e i gas in ingresso contengono quantità considerevoli di CO, è prevista un'ulteriore unità, installata prima del sistema di rimozione della CO<sub>2</sub>, per convertire CO in H<sub>2</sub> mediante la reazione (2.13). La temperatura e la pressione del gas vengono quindi regolate prima dell'iniezione nel reattore.



I consumi di energia e le emissioni di CO<sub>2</sub> sono paragonabili a quelli del processo Midrex. Il consumo di gas è dell'ordine di 10.05 GJ / t DRI, mentre il consumo energetico è dell'ordine di 80 kWh / t DRI.

L'Hyl Energiron e il Midrex presentano alcune differenze: l'Hyl Energiron avviene con una pressione di 6-8 bar, può sfruttare minerali con alto contenuto di zolfo, adotta H<sub>2</sub>O come catalizzatore, mentre il processo Midrex avviene a pressione ambiente, ha requisiti rigorosi sul

contenuto di zolfo nelle materie prime in ingresso e utilizza il nichel come catalizzatore; inoltre il rapporto  $H_2 / CO$  nel gas riducente del processo HyL è superiore a quello del Midrex, di conseguenza la temperatura di esercizio è più alta perché la riduzione di  $H_2$  è un processo endotermico. A differenza del Midrex, infine, il processo Energiron include una cattura della  $CO_2$  dai gas di combustione prima che vengano reiniettati insieme a  $CH_4$  e consente di effettuare il reforming del gas naturale internamente all'impianto. In generale, però, l'uso di Midrex o Energiron crea vantaggi simili rispetto ad un altoforno tradizionale: il consumo di gas riducenti diminuisce, perciò aumenta la produttività. La quantità di gas riducente teorica necessaria per la produzione di DRI diminuisce con l'aumento del rapporto  $\frac{H_2}{CO}$ , perciò il decremento di gas riducente necessario è maggiore nel processo HyL Energiron. Il consumo di gas riducente si può ridurre anche aumentando la temperatura del processo di riduzione; tale effetto ha maggior efficacia se il rapporto  $\frac{H_2}{CO}$  è elevato, in quanto l'influenza della temperatura cresce in modo proporzionale alla presenza di idrogeno.

Il processo Energiron è stato impiegato, con la variante ZR (zero reformer), nell'impianto commissionato da Nucor Steel, in Louisiana, avviato nel 2013, con produttività di 2.5 milioni di tonnellate annue (300 t/h): si tratta del primo impianto di riduzione diretta realizzato negli USA, con riduzione delle emissioni di  $CO_2$  che può raggiungere il 90%. La versione ZR prevede la generazione dei gas riducenti nel reattore primario, senza la presenza di un reformer per il gas naturale; quest'ultimo viene aggiunto alla miscela di gas riciclata raggiungendo temperature superiori a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , viene mescolato con ossigeno e infine inserito nel reattore.

Cambiando le dimensioni del reattore è possibile modificare la taglia dell'impianto, a partire da quelli più piccoli, con capacità di 200.000 tonnellate annue. Il reattore di Nucor Steel, lungo 58 metri e con diametro esterno di 12 metri, è il più grande impianto di riduzione diretta a livello mondiale.

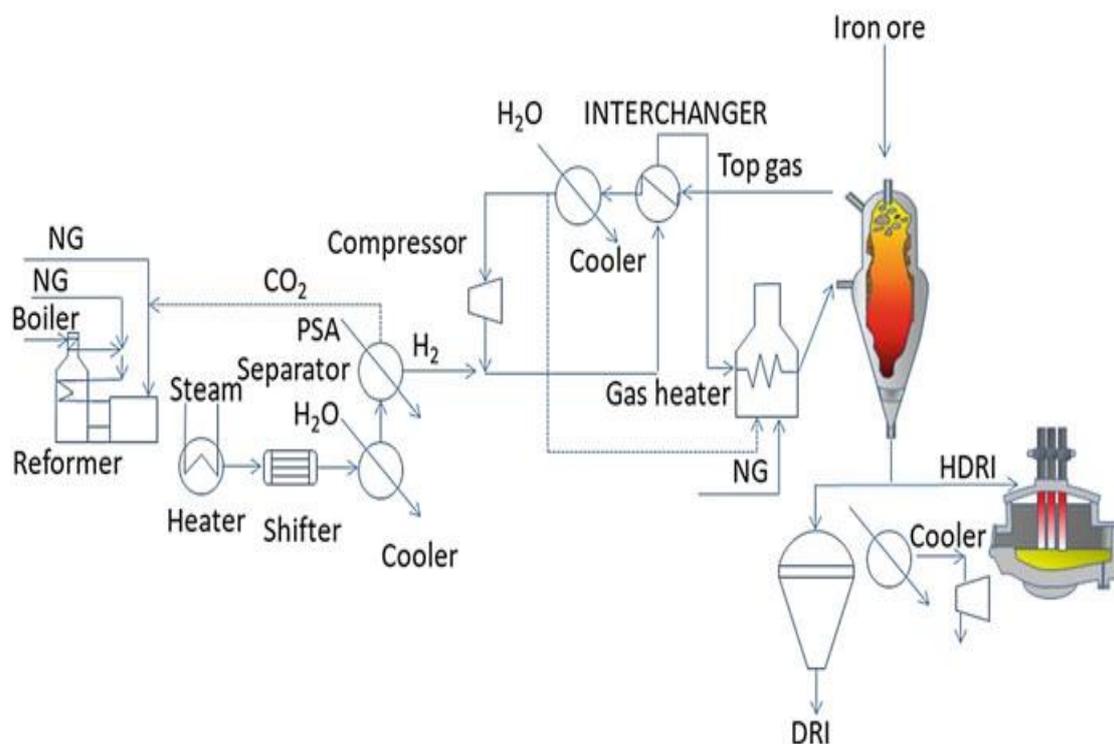


Figura 18: schema processo Hyl Energiron

Sia il processo Midrex che quello Hyl Energiron, dunque, si basano sull'impiego di gas naturale, ma hanno entrambi il grosso vantaggio della flessibilità in quanto possono essere utilizzati anche con gas riducente di altre fonti, come COG ottenuto dal processo di formazione del coke, gas di sintesi prodotto da una fonte fossile o soprattutto idrogeno puro (H<sub>2</sub>).

Il processo di riduzione diretta con idrogeno puro è schematizzato in **figura 19**, con esempio di applicazione nel processo HYBRIT. Come si può notare gli elementi in input al sistema complessivo sono l'elettricità, proveniente da fonti rinnovabili e utile nell'elettrolisi e nell'EAF; i pellet di minerale di ferro, inseriti nel forno a tino; carbonio, calce e rottame, inseriti nell'EAF. Nel condensatore, che serve a separare l'acqua da inviare nell'elettrolizzatore, oltre all'idrogeno e all'acqua provenienti dal processo di riduzione arriva anche l'idrogeno da siti di stoccaggio e quello prodotto con l'elettrolisi. Gli output del sistema sono ossigeno, scorie e soprattutto acciaio liquido. Dal punto di vista tecnologico, il passaggio da gas naturale a idrogeno non crea grandi cambiamenti nel forno a tino, mentre sono richieste maggiori modifiche per l'EAF, soprattutto per il metodo di addizione del carbonio. Per ottimizzare il sistema, servono ulteriori ricerche nei prossimi anni, principalmente per ridurre al massimo le emissioni di CO<sub>2</sub> nell'EAF e per capire come utilizzare i grandi volumi di ossigeno prodotti con l'elettrolisi. Per ogni tonnellata di acciaio vengono prodotti oltre 400 kg di ossigeno, solo in piccola parte impiegabile in altri punti del processo, ad esempio per la pellettizzazione o nell'EAF. Nel forno ad arco elettrico tradizionalmente il carbonio viene aggiunto attraverso un flusso di gas naturale; quando si utilizza l'idrogeno puro come agente riducente, invece, è necessaria un'altra fonte, che può essere carbone polverizzato o, per scegliere un metodo più sostenibile, biometano o un altro prodotto derivante da biomassa. Nell'EAF, infine, non è possibile eliminare l'introduzione di calce (calce viva o ossido di calcio), necessaria per garantire la purezza dell'acciaio prodotto, eliminando zolfo e fosforo, proteggendo il metallo fuso da elementi atmosferici come idrogeno e azoto e formando scoria schiumosa. Quest'ultima protegge gli elettrodi di grafite dall'usura, copre gli archi e consente una maggiore produttività, poiché riduce le perdite di radiazione e aumenta il trasferimento di calore tra l'elettrodo e il metallo fuso.

Anche se si considerano le emissioni provenienti dai processi collegati all'EAF, la quantità totale di CO<sub>2</sub> è comunque molto inferiore rispetto a quelle dell'altoforno tradizionale.

Con un funzionamento continuo con 100% di DRI o HBI, la produzione di una tonnellata di acciaio richiede 1504 kg di pellet di minerale di ferro e 51 kg di idrogeno; se nell'EAF vengono inserite quote uguali di HBI/DRI e rottami, per una tonnellata di acciaio servono invece 738 kg di pellet, 536 kg di rottame e 25 kg di idrogeno. Per produrre 1 Mt di acciaio in un anno, è richiesta una capacità dell'impianto di idrogeno fino a 70.000 m<sup>3</sup>/h (*Ranzani da Costa et al.*). Il consumo di energia totale è legato per due terzi all'elettrolizzatore; la parte restante è associata soprattutto al forno ad arco elettrico e al riscaldamento dei minerali, mentre il forno a tino richiede solo una piccola quota, perché nel condensatore si recupera molto calore.

La sostituzione di un altoforno convenzionale con un processo di riduzione diretta con idrogeno creerebbe un aumento sostanziale della domanda di energia elettrica. Per esempio, considerando Svezia e Germania, le quali, come verrà spiegato in seguito, sono protagoniste dei progetti più interessanti con l'idrogeno, la produzione di acciaio annuale tedesca (29.5 Mt) e svedese (3.1 Mt) richiederebbero rispettivamente circa 103 TWh e 15 TWh di elettricità. Nello stesso tempo, l'uso di combustibili fossili sarebbe ridotto di 392 PJ / anno in Germania e 41.2 PJ / anno in Svezia. Questi valori considerano solo la produzione di ferro e acciaio, senza l'ulteriore domanda di energia per la pellettizzazione e per i processi metallurgici secondari, come colata e laminazione.

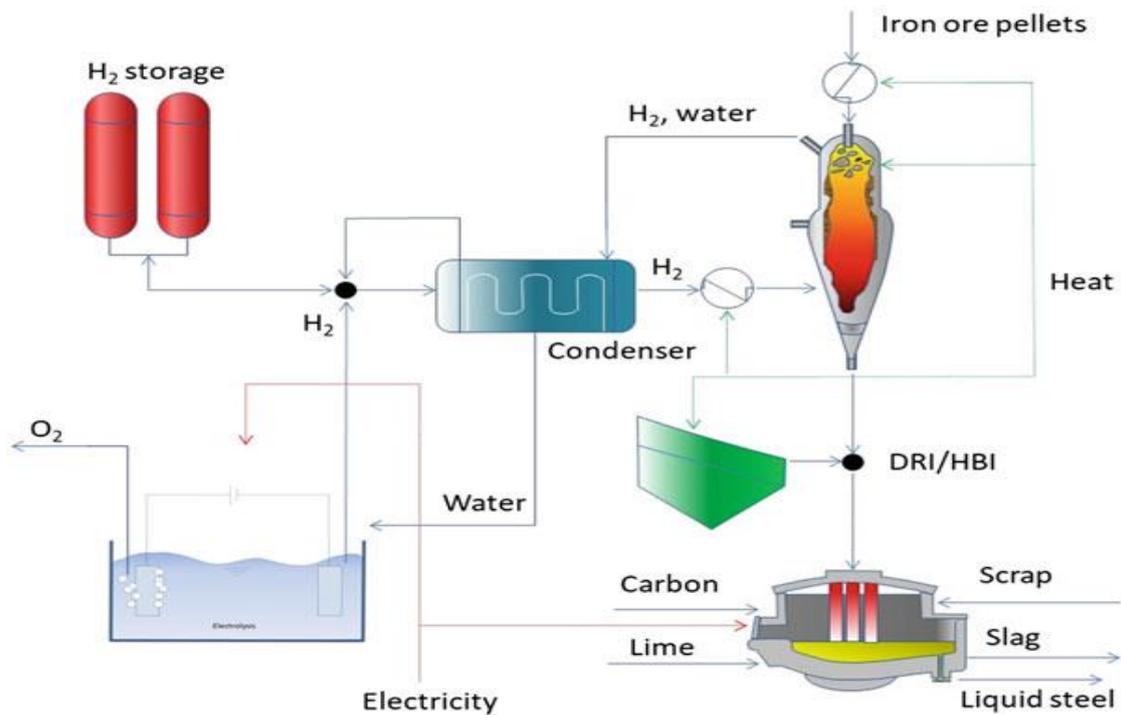


Figura 19: processo di riduzione diretta con idrogeno

## 2.5 Esempi di impianti e tecnologie alternative

Come anticipato nel primo capitolo della tesi, i principali progetti sulla riduzione diretta di idrogeno sono il Midrex H<sub>2</sub>, ad Amburgo in Germania, e l'HYBRIT, a Lulea in Svezia.

Il Midrex H<sub>2</sub> è un progetto commissionato nel 2019 da Arcelor Mittal, che produce annualmente 8 milioni di tonnellate di acciaio in Germania, con più di 8000 dipendenti. L'obiettivo dell'impianto di Amburgo è di arrivare all'impiego di puro idrogeno come agente riducente, cercando in pochi anni di ottenere la produzione su larga scala. Nella prima fase verranno prodotte circa 100000 t di DRI all'anno con idrogeno proveniente inizialmente dal gas naturale di un altro impianto già esistente, sfruttando la tecnica di separazione di H<sub>2</sub> con oscillazione di pressione, o PSA (pressure swing absorption). Nello stabilimento di Amburgo, infatti, è già presente un impianto (in **figura 20**) che sfrutta il processo Midrex a gas naturale, uno dei più efficienti del gruppo Arcelor Mittal, con percentuale di idrogeno al 60%. Lo step successivo sarà passare a fonti energetiche rinnovabili, con tempi di realizzazione dipendenti da disponibilità e costi, ma con l'opportunità concreta individuata nei parchi eolici al largo della costa settentrionale della Germania. I costi totali previsti ammontano a circa 65 milioni di euro.



Figura 20: impianto Midrex ad Amburgo

Il processo Midrex H<sub>2</sub>, sintetizzato in **figura 21**, parte dai concetti fondamentali del Midrex con gas naturale, ma prevede l'eliminazione dell'unità di reforming e la sostituzione del gas naturale con l'idrogeno, prodotto esternamente e trasportato in apposite tubazioni oppure con una produzione integrata nell'impianto centrale; l'idrogeno viene poi riscaldato alla temperatura necessaria. Nella fase iniziale di sviluppo del sistema, prima di raggiungere l'impiego di idrogeno al 100%, si prevede l'utilizzo di una miscela di gas (massimo 10%), tra cui CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, per favorire il controllo della temperatura (con percentuali così alte di idrogeno la reazione tra H<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crea un decremento importante della temperatura). Poiché l'idrogeno viene convertito in H<sub>2</sub>O e condensato tramite un dispositivo apposito (top gas scrubber), non è necessario alcun sistema di rimozione della CO<sub>2</sub>. Il consumo massimo di idrogeno è di circa 650 Nm<sup>3</sup> (54 Kg) / t DRI (*Cavaliere*). Sono richieste inoltre fino a 250 Nm<sup>3</sup> / t DRI di H<sub>2</sub> o altre fonti tra cui calore recuperato ed elettricità, come combustibili nel riscaldatore dei gas di riduzione. Per la produzione annuale di 1 milione di tonnellate di acciaio servono 81250 Nm<sup>3</sup> (6.8 t) di idrogeno all'ora e circa 400MW di potenza per l'elettrolisi. In uscita, si ottengono HBI, CDRI (cold DRI) o DRI riscaldati (HDRI), questi ultimi vengono poi inviati all'EAF. Siccome il punto di fusione dell'acciaio aumenta con la riduzione del contenuto di carbonio, il processo nell'EAF può risultare molto dispendioso dal punto di vista energetico. In alcuni casi, perciò, si possono aggiungere idrocarburi, nella zona di raffreddamento o nel cono inferiore del reattore, per ottenere il livello di carbonio desiderato. Per mantenere il processo a zero emissioni si può utilizzare carbone proveniente da biomassa o aggiungerlo dopo il passaggio nell'EAF, cercando di ridurre l'energia da impiegare nel forno elettrico con processi sempre più innovativi.

Partendo da un impianto esistente, il reformer può essere facilmente convertito in un riscaldatore poiché il calore necessario è inferiore, a causa dell'assenza di reazioni endotermiche, presenti invece nel reformer. Per realizzare un nuovo impianto, invece, si dimensionano le varie unità in base al calore e all'energia necessarie per l'impiego di idrogeno. La modellazione del processo e gli esperimenti di laboratorio condotti presso il Midrex R & D

Technology Center hanno dimostrato che l'idrogeno quasi puro può essere utilizzato per produrre DRI in un forno a tino Midrex. Il principale ostacolo per l'implementazione di un processo simile non è legato più di tanto a limiti tecnologici, ma alla difficoltà nel produrre in modo sostenibile abbastanza idrogeno a un costo sufficientemente basso.

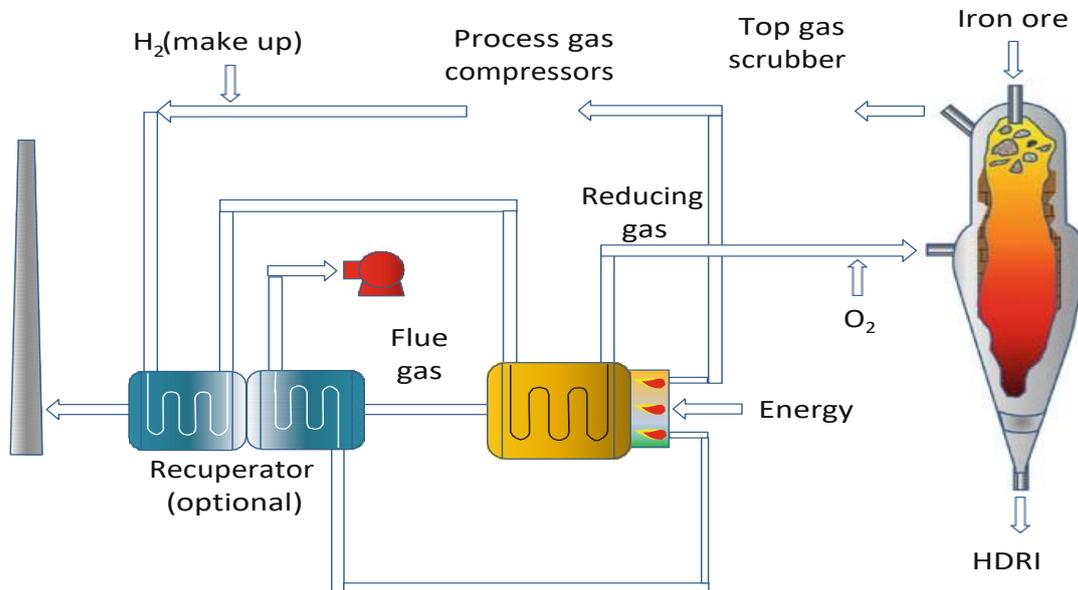


Figura 21: processo MIDREX H<sub>2</sub>

L'altro importante progetto legato alla riduzione con idrogeno puro è l'HYBRIT (Hydrogen Breakthrough Ironmaking Technology). Avviato nel 2016 da LKAB (Luossavaara-Kiirunavaara Aktiebolag, compagnia mineraria), SSAB (azienda siderurgica) e Vattenfall AB (compagnia produttrice di energia elettrica), ha come obiettivo l'entrata in funzione dell'impianto entro la fine del 2025 (Pei et al.). Eliminare le emissioni legate al processo siderurgico sarebbe un risultato straordinario per l'ambiente: le emissioni di CO<sub>2</sub> annuali di SSAB ammontano attualmente a circa 9 milioni di tonnellate, di cui 5 in Svezia, 10% delle emissioni totali del Paese e 4 in Finlandia, 7% delle emissioni totali. Un primo studio sulle possibilità concrete di realizzazione è stato condotto nel 2017, con analisi dettagliate sulle condizioni tecnologiche ed economiche della Svezia del Nord e della Finlandia. La Svezia rappresenta un contesto ottimale per disponibilità di energia elettrica a basso prezzo, vicinanza alle miniere, accesso alla biomassa, sviluppo di acciaierie importanti e forte legame tra industria, università e gruppi di ricerca. Ottenuti risultati positivi dallo studio di fattibilità, nel febbraio 2018 è stata presa la decisione di costruire un impianto pilota a Lulea, Svezia, realizzato a partire da giugno 2018, con completamento nell'agosto del 2020, nonostante rallentamenti dovuti all'emergenza per il coronavirus. Parallelamente alle attività dell'impianto pilota, nell'autunno del 2016 è stato avviato un programma di ricerca quadriennale che coinvolge diversi istituti e università in Svezia per sviluppare conoscenze e competenze in diverse aree tematiche, come i meccanismi fondamentali della riduzione diretta con idrogeno dei minerali di ferro, la fusione di DRI, lo sviluppo di nuove tecniche di riscaldamento e sinterizzazione senza combustibili fossili, tecniche innovative di produzione, stoccaggio dell'idrogeno e sfruttamento della rete elettrica, oltre a ricerche sugli aspetti politici. Oggi più

di cento ingegneri e scienziati legati a società industriali, istituti di ricerca e al mondo accademico sono attivi nell'iniziativa HYBRIT.

L'impianto pilota, in **figura 22**, è stato inaugurato il 31 agosto 2020; ha una capacità di riduzione del ferro di circa 1-2 tonnellate all'ora e sarà impiegato per lo più come strumento sperimentale. Il costo dell'operazione è di circa 200 milioni di euro (*Pei et al.*). Dal 2023 verrà realizzata la struttura definitiva, con produzione continua di circa 500000 tonnellate all'anno. Oltre all'impianto pilota di riduzione diretta verranno costruiti un impianto per la produzione di pellet indipendente da combustibili fossili, a Malmberget (possibilità di riduzione di 60000 t di CO<sub>2</sub> all'anno) e un impianto di stoccaggio dell'idrogeno a Lulea. Quest'ultimo funzionerà come sostegno e complemento all'impianto principale di Lulea, garantirà il rifornimento di idrogeno durante qualsiasi ora della giornata, contribuirà al bilanciamento della rete e alla stabilizzazione del sistema energetico.

Nel 2025 avverrà anche la conversione da BOF a EAF a Oxelösund, sempre in Svezia.



*Figura 22: impianto pilota di Lulea*

I processi principali che ruotano al concetto di HYBRIT sono la pellettizzazione, la produzione di idrogeno, la riduzione diretta e la fusione in un forno elettrico. L'alimentazione del reattore avviene tramite minerali di ferro sotto forma di pellet su misura, prodotti in modo da non ricorrere a combustibili fossili. I prodotti della riduzione diretta sono H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O; parte dell'idrogeno che non ha reagito viene reinserito nel reattore principale, dopo essere stato separato dall'acqua, che viene condensata e inviata ad un impianto di elettrolisi dove, oltre a una certa quantità di ossigeno, viene prodotto l'idrogeno stesso. L'elettrolisi è una tecnologia ormai matura e non ci sono barriere tecnologiche importanti per l'applicazione ad un impianto su larga scala. Il gas riducente viene riscaldato prima dell'iniezione; si ottiene spugna di ferro (DRI), come in tutti i processi di riduzione diretta, con possibile trattamento successivo per ottenere bricchette (HBI); il DRI o HBI viene poi inviato direttamente all'EAF per la fusione, dopo il mescolamento con una certa quantità di rottame; si può prevedere l'aggiunta di carbonio come elemento di lega. In modo simile al processo convenzionale, l'acciaio liquido viene

condotto in una siviera dove vengono regolate la composizione chimica finale e la temperatura dell'acciaio, prima della fusione in lastre di acciaio grezzo.

In Svezia, le emissioni di anidride carbonica nell'altoforno convenzionale sono circa 1.6 t/ t acciaio prodotto, valore più basso rispetto alla media globale, a causa delle differenze nel mix elettrico, con maggiori disponibilità di fonti rinnovabili e alto livello di efficienza energetica, soprattutto per la presenza di società importanti come SSAB e LKAB. Tramite l'HYBRIT si può arrivare a livelli di emissione bassissimi: l'unico utilizzo diretto di carbonio fossile deriva dal consumo degli elettrodi in grafite e dall'addizione di carbonio nell'acciaio finale. Le emissioni di CO<sub>2</sub>, il consumo di energia da biomassa, il consumo di energia fossile e il consumo di elettricità in HYBRIT sono rispettivamente 25 kg, 560 kW · h (2016 MJ), 42 kW · h (151 MJ) e 3488 kW · h (969 J); il consumo energetico totale è di 4090 kW · h (1136 J). Le emissioni di CO<sub>2</sub> diminuiscono di 1575 kg (98.44%) e il consumo energetico si riduce di 1356 kW · h (25.17%) rispetto all'altoforno convenzionale svedese SSAB (Pei et al.). Una volta che verrà completato il passaggio all'utilizzo di elettricità da fonti rinnovabili, il consumo aumenterà dell'ordine di 15 TWh, da impiegare principalmente per l'elettrolisi dell'idrogeno e per i processi di fusione dell'acciaio. L'energia eolica e solare rappresentano le principali fonti di energia rinnovabile per la produzione di elettricità; l'espansione delle infrastrutture elettriche, specialmente nelle regioni vicine agli impianti siderurgici, è un requisito fondamentale. In **figura 23** è riportato un confronto riassuntivo tra l'altoforno tradizionale e quello HYBRIT, con particolare attenzione alle riduzioni di emissioni e consumi indicate in precedenza.

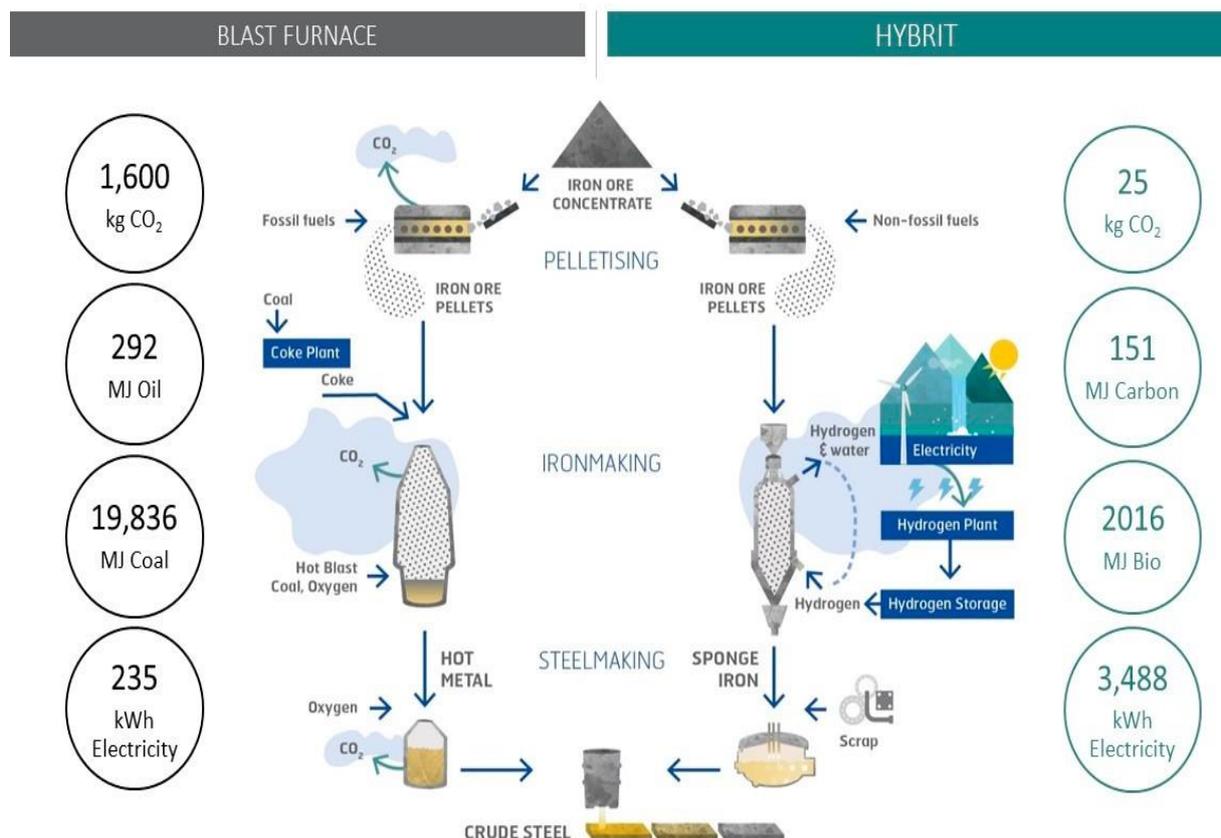


Figura 23: confronto tra altoforno convenzionale SSAB e processo HYBRIT

Secondo recenti analisi economiche produrre acciaio tramite l'HYBRIT condurrebbe attualmente ad un aumento del 20-30% del costo di produzione rispetto ad un altoforno convenzionale. I risultati di questo confronto dipendono fortemente dai prezzi dell'idrogeno, del carbone per la produzione di coke, dell'elettricità e della CO<sub>2</sub> emessa. Nel breve termine la sostituzione di unità per la produzione di acciaio a partire da infrastrutture esistenti rappresenta un costo da non sottovalutare; di conseguenza è necessaria un'attenta pianificazione, in modo che la transizione venga eseguita quando gli investimenti precedenti sono giunti alla fine del loro ciclo di vita. Nei prossimi anni la differenza tra i costi potrebbe assottigliarsi (ad esempio il costo dell'elettricità potrebbe scendere e il costo della CO<sub>2</sub> potrebbe salire), rendendo l'HYBRIT un processo molto conveniente non solo per la sostenibilità ambientale, ma anche dal punto di vista economico. Nell'industria siderurgica, infatti, i prezzi delle materie prime e dell'energia possono fluttuare in modo considerevole nel tempo. Anche se si considera un lieve incremento dei costi per la sostituzione completa dei combustibili fossili con energia rinnovabile, l'impatto sul prodotto finale è trascurabile. La produzione di idrogeno su larga scala favorirà inoltre la transizione ad altre tecnologie basate sull'idrogeno.

Riassumendo, esistono possibilità concrete per il successo del progetto HYBRIT, dimostrate da numerose ricerche; i principali ostacoli non sono di natura tecnologica, ma sono legati all'evoluzione economica nei prossimi decenni e al sostegno politico da parte del governo locale. A inizio ottobre 2020 la Swedish Energy Agency ha deciso di finanziare con 22 milioni di corone svedesi (poco più di 2 milioni di euro) gli studi sulle soluzioni logistiche da adottare per trasferire l'impianto pilota su una scala industriale, con realizzazione dell'impianto dimostrativo a partire dal 2023 ed entrata in funzione, come anticipato in precedenza, entro la fine del 2025.

Recentemente sono iniziati nuovi studi relativi ad alcune strategie interessanti collegate all'idrogeno, come l'utilizzo di plasma o una soluzione ibrida che coinvolge idrogeno e biomassa.

La riduzione diretta di pellet di minerali di ferro con e senza biomassa è stata analizzata con H<sub>2</sub> come agente riducente, su un ampio intervallo di temperature, al fine di esplorare il meccanismo cinetico di riduzione diretta con l'aggiunta di biogas. Come prevedibile si è notato che la temperatura di riduzione ha un effetto significativo sull'entità della riduzione. Mantenendo costante la temperatura, invece, il grado di riduzione dei pellet con biomassa è relativamente più alto di quello senza biomassa. La biomassa può infatti aumentare la porosità dei pellet mediante disidratazione e pirolisi, incrementando l'area di contatto tra ossidi di ferro e gas, portando a una maggiore velocità di riduzione. La reazione controllante del processo è sempre la riduzione della wüstite: l'introduzione della biomassa diminuisce l'energia di attivazione apparente di tale reazione da 122 kJ/mol a 111 kJ/mol.

Per quanto riguarda la riduzione di minerali di ferro con plasma di idrogeno, esiste un progetto austriaco chiamato SuSteel (Sustainable steelmaking). Presso la sede di Donawitz nel gennaio del 2020 è stato possibile realizzare per la prima volta una riduzione per fusione impiegando plasma di idrogeno; ora si sta lavorando per l'ottimizzazione dell'impianto pilota, per permettere un'attività continua e l'adattamento a diversi tipi di minerali di ferro. Il plasma, producibile con onde microonde, oltre a favorire la reazione di riduzione, deve anche fungere da vettore energetico per la fusione. L'acciaio viene prodotto direttamente in un particolare forno ad arco elettrico senza passare attraverso la fase antecedente di produzione della ghisa. Si prevede che il processo si sviluppi in più fasi, dall'attuale scala a livello dimostrativo fino a raggiungere una produzione su scala industriale a lungo termine.

Le temperature studiate per il processo di riduzione diretta dell'ematite con plasma partono da circa 573 K, molto più basse rispetto ai processi tradizionali di riduzione diretta; in particolare la temperatura di maggior interesse, che va quindi controllata in modo preciso, è quella all'interfaccia tra il plasma e il substrato circostante. L'idrogeno allo stato di plasma ha vantaggi cinetici e termodinamici rispetto al carbonio e all'idrogeno molecolare: principalmente la riduzione degli ossidi di ferro necessita di quantità di idrogeno inferiori.

La portata dell'idrogeno, la pressione e la potenza del sistema a microonde sono correlate tra loro e sono dipendenti dalla densità di potenza del sistema a microonde (MWPD), che controlla anche la temperatura del plasma, ed è definita come rapporto tra potenza in ingresso e volume del plasma.

Con un valore di MWPD molto alto il processo di riduzione raggiunge una velocità elevata. Le principali responsabili della riduzione sono le molecole di idrogeno a livelli vibrazionali eccitati, una delle specie presenti nel plasma.

Sono stati effettuati inoltre alcuni esperimenti cambiando lo spessore dei pellet iniziali, per capire a quale profondità penetra il plasma di idrogeno per effettuare la riduzione: si è dimostrato che oltre un certo spessore la riduzione completa si raggiunge in tempi superiori.

Il vantaggio principale della produzione diretta di acciaio al plasma (PDSP) rispetto al percorso di riduzione diretta con idrogeno è il suo grado di integrazione ancora più elevato, consentendo la riduzione dell'ossigeno, possibile anche a basse temperature, tramite la cosiddetta fusione al plasma. Il processo si traduce in acciaio prodotto di alta qualità.

Un altro processo alternativo, sviluppato negli Stati Uniti, è la tecnologia flash ironmaking (FIT), che consiste nella riduzione di concentrati ultrafini di minerali di ferro, molto abbondanti negli USA, in DRI, garantendo un elevato grado di metallizzazione, consumi di energia ed emissioni di CO<sub>2</sub> molto più bassi rispetto all'altoforno convenzionale.

Il processo è simile alla riduzione diretta di ossidi di ferro, ma i minerali vengono elaborati in polvere fine e non vengono effettuate la pellettizzazione, la sinterizzazione e la bricchettatura. Nella FIT si utilizza idrogeno prodotto in modo sostenibile, sia per riscaldare i minerali nel reattore sia per rimuovere l'ossigeno, ottenendo ferro metallico.

Presso l'Università di Utah sono stati svolti test su larga scala per studiare la FIT utilizzando concentrati di ferro forniti da ArcelorMittal e Ternium; è stato raggiunto un grado di riduzione del 90-99 % in tempi molto rapidi, anche pochi secondi, con temperature di 1200-1400 °C, superiori rispetto a quelle della riduzione diretta con idrogeno, che consentono alla reazione di progredire più velocemente, con conseguenti reattori di minor dimensione e costi di capitale e operativi inferiori.

Altri vantaggi di questa tecnologia rispetto ai processi già diffusi che utilizzano PCI (iniezione di carbonio polverizzato) sono l'eliminazione dell'adesione e della fusione delle particelle ad alte temperature e la facilità di alimentazione del reattore con le materie prime.

## 2.6 Valutazioni economiche

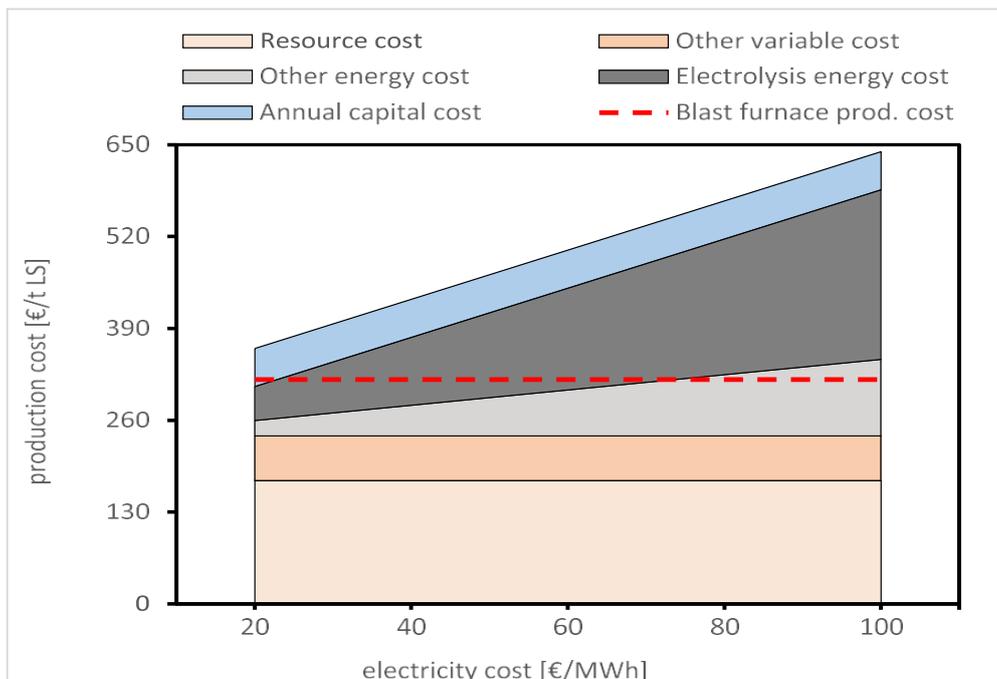
Uno dei principali aspetti legati alla possibilità di successo dell'utilizzo di idrogeno in un processo di riduzione diretta è chiaramente quello economico.

Secondo alcuni studi recenti, il CAPEX (spese in conto capitale), che comprende i costi per elettrolizzatore, EAF e forno a tino, per un impianto H<sub>2</sub>-DR è di circa 574 euro per tonnellata di acciaio, 30% superiore a quello di un altoforno convenzionale (*Åhman et al.*). La valutazione si è basata sui possibili prezzi che ci saranno nel 2030 per i componenti principali del sistema:

mentre il costo dell'elettrolizzatore dovrebbe diminuire, forno a tino ed EAF sono tecnologie già mature, quindi non si ipotizzano significative riduzioni dei costi. Le principali tecniche di elettrolisi nei prossimi anni saranno le membrane a scambio protonico (PEM) e la tecnologia con alcali, entrambe legate a un investimento di 0.585 euro / W di capacità installata. Il costo totale include quindi 160 euro / t per l'elettrolizzatore, 230 euro / t per il forno a tino (costo simile a quello con gas naturale) e 184 euro / t per l'EAF. Le spese operative (OPEX) sono soggette a maggior fluttuazione a seconda delle condizioni del mercato in un determinato periodo, comprendono il costo delle risorse (minerali di ferro, calce, rottami), dell'elettricità e altri costi variabili (es. manodopera, elettrodi di grafite). Per esempio, il costo attuale degli elettrodi in grafite ammonta a 8 euro / t acciaio prodotto, ma si può ipotizzare una leggera diminuzione in futuro.

Il costo energetico rappresenta il 32% o il 47% del costo totale di produzione, considerando un costo dell'elettricità rispettivamente di 40 euro / MWh e di 80 euro / MWh. Queste percentuali possono scendere quando aumenta la quota di rottame inserita nell'EAF. La **figura 24** e la **figura 25** evidenziano le differenze di costo tra un utilizzo di DRI/HBI puri o con il 50 % di rottame. Nel complesso conviene la seconda soluzione, in quanto si riducono soprattutto i costi relativi all'elettrolisi, perché servono meno DRI/HBI. In questo caso solo i costi legati alle risorse aumentano leggermente, perché i costi di gestione degli scarti sono un po' più alti per il rottame rispetto a DRI/HBI.

Con un costo dell'elettricità di 60 euro / MWh il costo dell'idrogeno è di 3.30 euro / kg. La dipendenza tra i due costi è lineare: il costo per l'idrogeno varia tra 1.43 euro / kg (20 euro / MWh per l'elettricità) e 5.17 (100 euro / MWh per l'elettricità). Con l'elettrolisi vengono prodotte inoltre grandi quantità di ossigeno, che potrebbero fruttare guadagni importanti a patto di trovare le giuste applicazioni sul mercato.



**Figura 24:** costi di produzione del processo H<sub>2</sub>-DR in funzione del costo dell'elettricità (0 % di rottame)

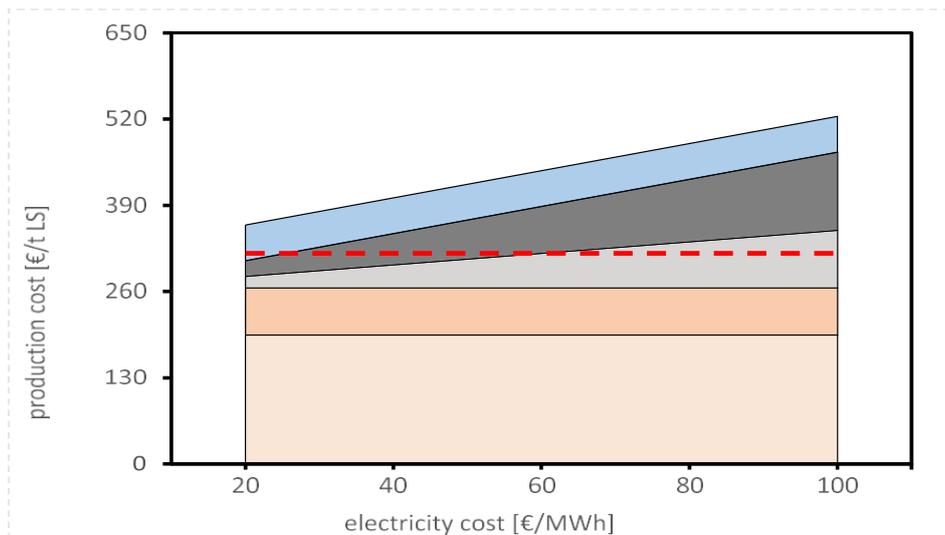


Figura 25: costi di produzione del processo H<sub>2</sub>-DR in funzione del costo dell'elettricità (50 % di rottame)

Un impianto H<sub>2</sub>-DR può essere competitivo con l'altoforno tradizionale ad un prezzo di 68 euro / t CO<sub>2</sub> emessa (0 % di rottame) e 52 euro / t CO<sub>2</sub> emessa (50 % di rottame). Considerando l'uso di energia elettrica prodotta in modo totalmente sostenibile i valori precedenti scendono rispettivamente a 52 euro / t CO<sub>2</sub> e 34 euro / t CO<sub>2</sub>.

Riassumendo, i costi di produzione variano da 361 a 640 euro per tonnellata di acciaio prodotto con costi per l'energia elettrica tra 20 e 100 euro / MWh (Vogl et al.), ma possono scendere inserendo nell'EAF una certa quantità di rottame, come nel processo HYBRIT. I costi di produzione del processo H<sub>2</sub>-DR sono generalmente superiori a quelli del processo con altoforno, ma si avvicinano se si considera un costo dell'elettricità molto basso (20 euro /MWh). Con 40 euro / MWh, valore verosimile, i costi di produzione di H<sub>2</sub>-DR sono del 36% superiori.

Oltre alle possibili oscillazioni dei prezzi, bisogna considerare un altro aspetto importante che può favorire la diffusione di un impianto H<sub>2</sub>-DR, cioè la sua flessibilità.

L'unica parte dell'impianto progettata per funzionare in modalità continua è il forno a tino, dove avviene la riduzione. Tale funzionamento è garantito dalla possibilità di rifornimento costante dell'idrogeno e di immagazzinamento di HBI in uscita. Il forno ad arco elettrico è invece un processo discontinuo (il tempo richiesto è di circa due ore per lotto) e l'elettrolizzatore è composto da molte unità singole, che consentono un funzionamento flessibile, anche a seconda della tecnica di elettrolisi scelta. La quantità di rottame sfruttata nell'EAF, come spiegato in precedenza, può essere regolata in base al prezzo attuale dell'energia elettrica, con un limite superiore legato alla qualità richiesta dell'acciaio da produrre.

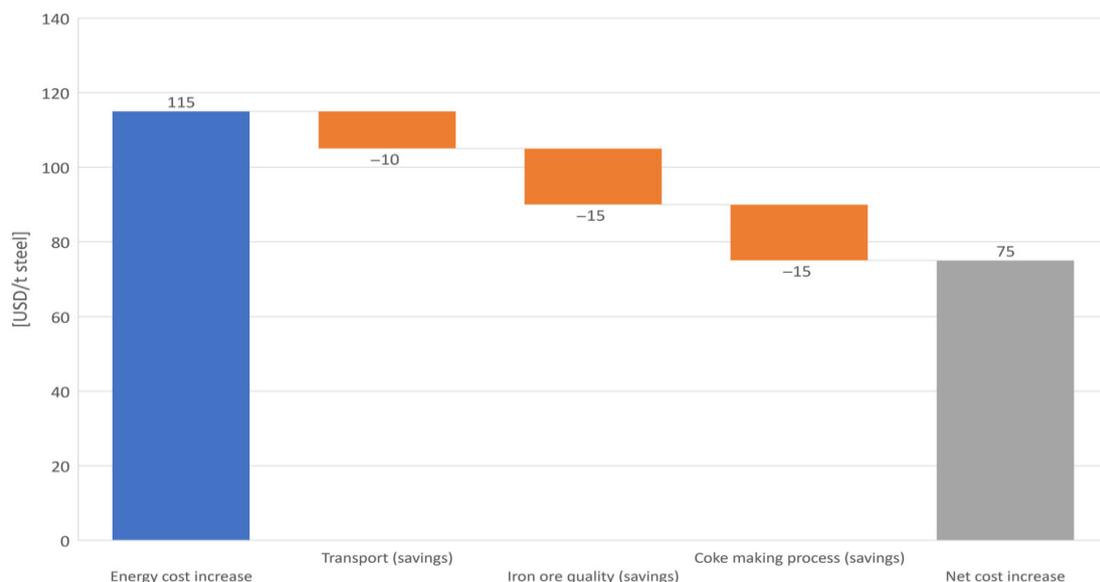
Lo stoccaggio dell'idrogeno consente di far fronte a temporanei problemi nell'elettrolizzatore; l'idrogeno immagazzinato in eccesso può essere utilizzato nei periodi dove l'elettricità ha un prezzo più alto o in alternativa venduto o riconvertito in elettricità nelle celle a combustibile. Il DRI non può essere immagazzinato, ma può essere compattato in HBI, consentendo uno stoccaggio a lungo termine, con possibilità di trasporto su lunghe distanze. Quando i prezzi del rottame sono bassi, si può immagazzinare più HBI e aumentare l'introduzione di rottame nell'EAF e viceversa.

Assumendo una capacità di un impianto di 1.5 Mt / anno, per un funzionamento continuo ottimale sono necessari 129 MW per l'EAF e 411 MW per l'elettrolizzatore, con un consumo risultante di elettricità di 5.22 TWh. Se i prezzi dell'energia elettrica sono bassi l'elettrolizzatore può essere dimensionato ad un valore temporaneamente superiore (es. con 30% in più alto del necessario, si ottiene una potenza di 123 MW, che corrisponde allo stoccaggio di 8.8 tonnellate di idrogeno all'ora).

Infine, va notato che l'efficienza dell'elettrolizzatore è un parametro fondamentale sia per i consumi energetici che per i costi di produzione; è influenzata soprattutto dalla scelta della tecnologia. Come già spiegato nel corso di questo capitolo, gli elettrolizzatori alcalini sono i più diffusi, ma si stanno elaborando nuove soluzioni come le PEM, che potrebbero garantire un potenziale di efficienza superiore e un intervallo di funzionamento dinamico più ampio.

Per completare l'analisi energetica con un altro esempio viene presentato il caso dell'Australia, che è attualmente il più grande produttore mondiale di minerali di ferro e allo stesso tempo è un paese con un costo basso per la produzione di elettricità rinnovabile. Lo sviluppo del processo H<sub>2</sub>-DR e il conseguente passaggio alle esportazioni di DRI potrebbe essere utile a ridurre il livello di emissioni globale. Il costo attuale per la produzione di elettricità con energia eolica varia oggi da 28 a 66 dollari per MWh, mentre sfruttando l'energia solare il range è 32-70 dollari per MWh.

In Australia si potrà raggiungere nei prossimi anni un costo dell'elettricità di 25 dollari / MWh, che corrisponde ad un costo dell'idrogeno di 144 dollari / t DRI (*Gielen et al.*). Sulla base di questi numeri, il costo dell'energia è superiore a quello dell'altoforno di 95 dollari / t di metallo liquido. Aggiungendo l'energia elettrica richiesta per l'EAF si arriva ad un aumento pari a 115 dollari / t acciaio; considerando poi i risparmi dovuti all'eliminazione del coke e al miglioramento della qualità dei minerali di ferro si ottiene un incremento netto pari a 75 dollari per tonnellata di acciaio, come mostrato in **figura 26**. Il risparmio dovuto al mancato impiego di una risorsa esauribile come il carbone è di circa 12 GJ / t acciaio, quindi il costo finale ammonta a 6.3 dollari per GJ di carbone sostituito o, esprimendo i costi per tonnellata di CO<sub>2</sub> mitigata, 67 dollari/ t CO<sub>2</sub> (circa 79 euro/ t CO<sub>2</sub>).



**Figura 26:** confronto tra i costi relativi a un impianto H<sub>2</sub>-DR rispetto all'altoforno convenzionale

# Capitolo 3: cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub>

La tecnologia CCS (carbon capture and storage) prevede la cattura, il trasporto e lo stoccaggio della CO<sub>2</sub> emessa durante il processo di produzione dell'acciaio. In alternativa allo stoccaggio, negli ultimi anni si sta diffondendo sempre di più l'utilizzo in varie applicazioni dell'anidride carbonica catturata (CCU, carbon capture and utilization).

La fase di cattura rappresenta tra il 70 e il 90 % dei costi operativi dell'intero sistema CCS; i costi e l'efficienza del processo CCS possono variare a seconda del tipo di tecnica e dei punti di applicazione scelti all'interno delle acciaierie; mantenendo costante la quantità di CO<sub>2</sub>, la componente di cattura può essere ottimizzata indipendentemente dalla rete di trasporto o di stoccaggio. Per queste ragioni l'analisi del processo CCS sarà incentrata soprattutto sulla cattura, con una descrizione delle principali tecniche applicabili nel settore siderurgico, in base a facilità di implementazione, rendimento complessivo, energia consumata, aspetti economici, possibilità di sviluppi futuri. Il potenziale di riduzione delle emissioni tramite CCS varia nell'intervallo 0.5–2.8 Gt di CO<sub>2</sub> all'anno. La riduzione netta delle emissioni dipende da vari fattori: la frazione di CO<sub>2</sub> catturata, variabile a seconda della tecnica; le emissioni aggiuntive derivanti dalla perdita di efficienza nelle acciaierie a causa dell'energia aggiuntiva richiesta per la cattura; le possibili perdite di CO<sub>2</sub> durante il trasporto o dai siti di stoccaggio. Nel complesso la collocazione puntuale delle emissioni, con concentrazioni relativamente elevate di CO<sub>2</sub>, il calore e l'energia recuperabili internamente, lo sviluppo di strumenti di cattura sempre più evoluti e l'aumento previsto dei prezzi per le emissioni di CO<sub>2</sub> possono rendere conveniente la tecnica CCS già nel breve termine. Il CCS ha enorme potenziale di riduzione delle emissioni di gas serra e autorizza l'utilizzo di combustibili fossili come ponte verso la futura economia a basse emissioni di carbonio dove l'energia rinnovabile sarà la principale fonte energetica.

## 3.1 Emissioni di CO<sub>2</sub> nelle acciaierie e integrazione del sistema di cattura

Prima di procedere con il confronto tra varie tecnologie applicabili, è fondamentale capire come intervenire per la cattura, cioè quali punti conviene scegliere all'interno degli impianti per garantire la massima efficacia.

Un'acciaieria integrata è composta da più unità interconnesse, che entrano in comunicazione durante le varie fasi della produzione, ad esempio tramite il riciclaggio dei gas residui all'interno del processo, per recuperare calore e per generare energia. La maggior parte della CO<sub>2</sub> si forma durante la riduzione dei minerali di ferro nell'altoforno ed è quindi un componente della miscela di gas esausti (BFG, blast furnace gas). Altre fonti di generazione dell'anidride carbonica includono il gas delle cokerie (COG, coke oven gas) dove il carbone viene trasformato in coke, il processo di preparazione dei minerali di ferro, il preriscaldamento nelle camere in parete refrattaria (hot stoves), la sinterizzazione, l'introduzione di calce e i vari processi associati alla produzione di acciaio a partire dalla ghisa liquida, che originano nel complesso i gas da convertitore (BOFG, basic oxygen furnace gas); ulteriori emissioni arrivano dalle lavorazioni successive di finitura e laminazione.

Se viene utilizzato un forno ad arco elettrico si hanno emissioni dirette per la combustione nei bruciatori, l'ossidazione del carbonio contenuto nei rottami, il consumo degli elettrodi ed emissioni indirette per la potenza richiesta dall'EAF. L'inserimento di un sistema di cattura

nell'EAF è molto più semplice perché le emissioni sono minori e maggiormente concentrate, ma non porta grandi vantaggi perché la CO<sub>2</sub> rilasciata è a carico soprattutto degli impianti di potenza che generano l'energia elettrica consumata dal forno.

Sebbene l'altoforno sia il processo che genera la maggior quantità di CO<sub>2</sub> (69 % del totale) non è una fonte puntuale diretta, come mostrato nella **figura 27**, che evidenzia le principali fonti dirette di emissioni e le connessioni tra le varie unità.

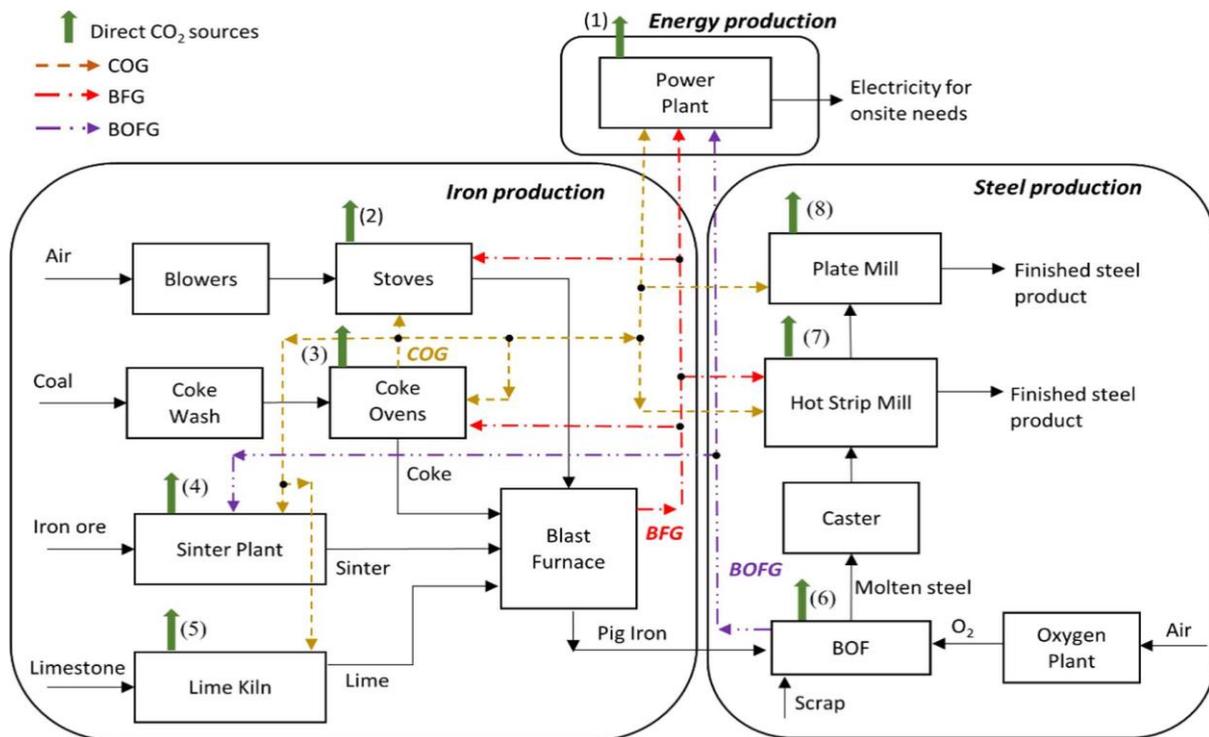


Figura 27: principali fonti di emissione di CO<sub>2</sub> nelle acciaierie

Il gas d'altoforno, il gas da cokeria e quello da convertitore vengono raccolti e sfruttati nell'altoforno o ad altri livelli del sistema integrato: per esempio per il preriscaldamento nelle hot stoves e per i processi secondari successivi al BOF si usano COG e BFG, per la sinterizzazione COG e BOFG, mentre nella centrale elettrica vengono impiegati tutti e tre i gas, dopo un trattamento per l'abbattimento delle impurità. Un'altra parte del COG viene riciclato all'interno delle cokerie, mentre la quota restante è rilasciata in atmosfera. Il potere calorifico inferiore del COG è il più alto tra i tre gas, circa 5 kWh / m<sup>3</sup>, seguito dal BOFG, circa 3 kWh / m<sup>3</sup> e dal BFG, circa 0,9 kWh / m<sup>3</sup> (Arasto et al.). Quest'ultimo, nonostante un potere calorifico più basso, è prodotto in quantità elevata (1200-2000 m<sup>3</sup>/ t acciaio prodotto) e può essere arricchito con gas naturale, BOFG e COG. Il BOFG invece è prodotto in modo discontinuo, ha molte impurezze e temperature variabili, perciò è riutilizzato in quantità minori. L'elettricità ottenuta nella centrale è essenziale per la produzione di aria e ossigeno; spesso il sistema energetico interconnesso consente a un'acciaieria integrata di essere ampiamente autosufficiente. Gli altoforni lavorano con pressioni elevate per aumentare la produttività, ciò favorisce l'azionamento di turbine di recupero per la produzione di energia elettrica, con un risparmio fino al 30%. Se invece i flussi combinati interni non bastano, si sfruttano gas naturale o elettricità importata dall'esterno.

Questo schema solo apparentemente complesso di un impianto siderurgico spiega il motivo per il quale le emissioni non siano concentrate semplicemente in corrispondenza dell'altoforno; si osserva comunque che le sorgenti primarie delle emissioni di CO<sub>2</sub> sono ben identificabili perché coincidono con unità fondamentali del processo. La cattura dell'anidride carbonica è quindi più semplice rispetto agli impianti di produzione dell'energia elettrica, dove i possibili centri di emissione sono dispersi e più numerosi.

Il problema del posizionamento del sistema di cattura ha diverse soluzioni. Con una collocazione nei pressi dell'altoforno, dopo il processo di purificazione necessario per il riciclo dei gas, i costi sono limitati e le pressioni parziali sono elevate, favorendo la cattura. La quantità di calore richiesta non è troppo alta e il potere calorifico dei BFG cresce: come conseguenza aumenta il calore accessibile nell'impianto siderurgico, diminuisce il consumo di energia, cresce la capacità degli accumulatori di gas collegati alla centrale elettrica. Operando in questo modo, però, la percentuale di CO<sub>2</sub> emessa in atmosfera nell'intero processo siderurgico rimane elevata. Di conseguenza sono diffuse anche altre soluzioni, con il sistema di cattura situato più vicino alle principali fonti dirette, in modo che venga raccolta sia la CO<sub>2</sub> derivante dall'altoforno sia quella prodotta con gli altri processi dell'impianto. I massimi risultati si ottengono con una cattura applicata a più sorgenti puntuali dirette (cokeria, stufe di preriscaldamento, impianto di sinterizzazione, forni per calce, BOF, impianto di produzione dell'elettricità), ma in alcuni casi si possono scegliere solo alcuni punti strategici, in base al percorso del BFG, mantenendo percentuali di cattura molto alte. Una soluzione applicabile è la collocazione vicino alle hot stoves e alla centrale di produzione dell'elettricità, nei pressi delle quali sono emesse le quantità più elevate di anidride carbonica; queste due unità, inoltre, sono situate spesso a breve distanza, consentendo l'implementazione di varie soluzioni tecniche, con facile integrazione, senza influenzare il sistema energetico interconnesso.

La **tabella 2** riassume alcune proprietà delle principali sorgenti di emissione in un'acciaiera integrata.

Proprietà	Unità di misura	Centrale elettrica	Lime kiln	Sinter plant	Coke oven	Hot stoves	BOF	BFG	EAF
Emissioni di CO <sub>2</sub>	Mt/anno	3.69	0.05	1.67	1.73	1.94	0.28	2.61	0.11
Velocità del flusso	m <sup>3</sup> /s	400	16	337	132	14	194	240	6
Pressione	kPa	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3
Temperatura	°C	300	300	100	100	300	300	373	300
N <sub>2</sub>	%	68	70	70	67	68	13	50	56
H <sub>2</sub> O	%	8	21	21	5	10	2	5	1
CO <sub>2</sub>	%	23	7	8	27	21	15	22	40
CO	%	-	-	1	-	-	70	20	-
O <sub>2</sub>	%	1	2	-	1	1	-	-	3
H <sub>2</sub>	%	-	-	-	-	-	-	5	-

*Tabella 2: proprietà delle principali sorgenti di CO<sub>2</sub> nelle acciaierie*

Le percentuali maggiori di CO<sub>2</sub> si rilevano in corrispondenza della centrale elettrica, dell'impianto di produzione del coke, nelle hot stoves e nel BFG (quest'ultimo, come detto in precedenza, si suddivide in vari rami e viene emesso in atmosfera su più punti dell'impianto). L'EAF ha una percentuale molto alta, ma come già detto non è di grande interesse per un sistema CCS. L'alta percentuale di CO in BFG e BOF necessita di una conversione in CO<sub>2</sub>, ma questo verrà discusso in seguito.

Dopo aver scelto la collocazione più adatta, è importante capire quale tecnica utilizzare. Sia la posizione all'interno del processo, sia la tecnologia di cattura conducono a variabilità importanti di costo e di efficacia, anche a seconda della grandezza dell'impianto, perciò vanno effettuate analisi preliminari precise e accurate per trovare la soluzione migliore. Siccome non esiste un'unica strategia, nel corso di questo capitolo verranno presentate le più diffuse o quelle con possibilità di sviluppo nel breve termine.

Le principali tecnologie nel campo del CCS sono la precombustione, la postcombustione e l'ossicombustione.

Nel processo di precombustione si opera la decarbonizzazione del combustibile fossile tramite le reazioni di gassificazione, in cui il carbone reagisce con H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, producendo CO e H<sub>2</sub>, in una miscela chiamata syngas; il CO prodotto viene poi convertito in CO<sub>2</sub> (20-40 %) e H<sub>2</sub> (60-80 %), con la reazione di spostamento del gas d'acqua (WGSR, water gas shift reaction). In questo modo si separa l'anidride carbonica e si ottiene idrogeno puro, che può partecipare alle reazioni senza causare ulteriori emissioni.

L'ossicombustione prevede la combustione con l'utilizzo di ossigeno puro, o aria altamente arricchita, in modo da avere come prodotti soprattutto H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>; l'anidride carbonica può essere facilmente separata con la condensazione dell'acqua.

Con la postcombustione, infine, la CO<sub>2</sub> viene sequestrata dai gas prodotti con la combustione, dopo che le reazioni sono state completate.

All'interno degli impianti siderurgici teoricamente si possono applicare tutte e tre le tecnologie, ma concretamente è chiaro che la postcombustione è la più diffusa, perché consente di intervenire applicando le varie tecniche di cattura in corrispondenza delle fonti di emissione del processo, con maggior facilità di implementazione su un'acciaieria già presente. La concentrazione di CO<sub>2</sub> nei fumi di combustione, tuttavia, è più bassa con il processo di postcombustione (non supera il 30 % come visto nella tabella precedente), perciò serve una quantità di energia supplementare per raggiungere concentrazioni adatte al trasporto e allo stoccaggio, superiori al 95.5 %.

La precombustione è impiegata spesso negli impianti di gassificazione a ciclo combinato (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycles); l'idrogeno ottenuto può essere utilizzato anche per gli altoforni o per riduzioni dirette, ma le richieste economiche del processo lo rendono poco vantaggioso e l'idrogeno per la produzione di acciaio viene ottenuto quasi sempre in altri modi. Anche l'ossicombustione presenta alcune difficoltà, in particolare risulta difficile separare l'ossigeno dall'aria; è però un processo su cui si stanno concentrando molte ricerche e potrebbe diventare una soluzione conveniente.

Per quanto concerne gli impianti a gas naturale, la cattura della CO<sub>2</sub> viene applicata spesso all'uscita dell'altoforno. Midrex Technologies ha introdotto una soluzione di separazione dell'anidride carbonica dai gas in uscita prima che vengano miscelati con il gas naturale e inviati all'unità di reforming; anche il processo Energiron a base di gas naturale prevede la cattura di CO<sub>2</sub> dai gas esausti dell'altoforno, prima che vengano riciclati.

Con l'obiettivo di analizzare la cattura a partire dagli altoforni tradizionali, legata a costi minori e a maggior facilità di applicazione, verranno trattate nel dettaglio le tecniche di postcombustione. L'ossicombustione verrà comunque descritta, perché è una potenziale

alternativa applicabile ad un altoforno con le dovute modifiche, mentre per quanto riguarda la precombustione ci sarà solamente un richiamo al looping chimico e alla reazione di spostamento del gas d'acqua, quest'ultima con applicazione nella postcombustione, in particolare per trattare i BOFG e i BFG, molto ricchi di CO.

Le principali tecniche di postcombustione diffuse attualmente sono:

- Assorbimento chimico / fisico
- Adsorbimento
- Separazione fisica con membrane
- Separazione criogenica

Maggiori pressioni e concentrazioni di CO<sub>2</sub> portano ad un'elevata efficacia nella cattura. Il monossido di carbonio che rimane nei gas emessi dopo la separazione dell'anidride carbonica viene ricircolato nell'altoforno. Se le concentrazioni sono basse si preferisce l'assorbimento chimico, altrimenti si possono valutare anche le altre tecniche; nel caso dei BFG sono preferibili l'assorbimento chimico/fisico o l'adsorbimento. La selezione della tecnica più appropriata, oltre che dall'efficacia di rimozione e dal costo, dipende dal consumo di energia, dall'impatto ambientale, dall'affidabilità nel tempo, dalle proprietà dei gas trattati, dalle condizioni specifiche degli impianti, dalla necessità di mantenere impurezze come SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> al di sotto di certi valori per favorire il trasporto successivo.

Oltre alla tecnica e alla collocazione del sistema di cattura, è importante valutare altri aspetti di integrazione nell'impianto siderurgico, in base a fattori tecnici ed economici. Partendo da un impianto senza CCS e volendo implementare un sistema di cattura, si devono condurre studi per capire gli investimenti necessari all'inizio e nel corso degli anni, si deve valutare lo spazio complessivo richiesto dalle unità inserite e si devono cercare possibili siti di stoccaggio (nel caso non siano disponibili nelle vicinanze serve ottimizzare il sistema di trasporto tramite tubazioni apposite). Si devono considerare, in particolare, spazi per unità di pretrattamento dei gas emessi, cattura, compressione, sistema di raffreddamento e trattamento dell'acqua, pompe, sistemi di purificazione da zolfo e altre specie chimiche, filtri DeNO<sub>x</sub>, impianto a vapore (necessario spesso per la rigenerazione dei solventi usati nella cattura), tubazioni aggiuntive e sistemi ausiliari. Investimenti iniziali in tutti questi dispositivi sono a costi contenuti e possono modernizzare l'impianto rendendo l'integrazione del CCS molto più semplice ed economica; di solito, purtroppo, si preferisce investire in corso d'opera, perché si spera in una diminuzione futura dei prezzi e si teme che un particolare accessorio possa essere superato da tecnologie più innovative o più adatte a nuovi sistemi di cattura.

In molti casi le reazioni chimiche coinvolte nel processo di separazione della CO<sub>2</sub> dai flussi di gas rilasciano quantità importanti di calore, perciò è utile sfruttare quest'energia aggiuntiva in altre parti dell'impianto, riducendo la quantità di elettricità o vapore necessari per vari processi. La quantità di calore media recuperabile è di 5.5 GJ / t acciaio. Dal sistema complessivo è possibile recuperare calore soprattutto a temperature ridotte, perciò i solventi che lavorano a basse temperature sono preferibili; questi solventi hanno una percentuale di cattura leggermente superiore e ottima resistenza alla corrosione rispetto a quelli che lavorano a temperature alte, ma richiedono energia maggiore. Una rigenerazione dei solventi più rapida può essere favorita dall'impiego del calore proveniente da BFG, BOFG e COG; in tal modo la produzione di elettricità però scende, perché una parte dei tre gas citati in precedenza continua a raggiungere la centrale elettrica, ma la parte restante viene deviata verso l'unità di cattura. In un caso estremo con una sezione per la cattura enorme non viene prodotta elettricità.

Si deve prevedere una riprogettazione della centrale elettrica collegata al resto dell'acciaieria, con una turbina a vapore che possa operare secondo diverse configurazioni operative. In aggiunta al vapore prodotto dalle caldaie, si può indirizzare verso la turbina del vapore aggiuntivo, proveniente dalle cokerie; la sezione ad alta pressione della turbina permette di produrre elettricità, dalla sezione a pressioni medie della turbina esce un flusso di vapore a circa 8 bar utile per l'acciaieria ed un altro a 3 bar impiegato nell'unità di cattura e per il teleriscaldamento. L'unità di cattura è quindi dimensionata in base alla quantità di vapore e di elettricità che può fornire la turbina, tenendo presente che una certa quota è inevitabilmente destinata ad altre applicazioni come negli impianti senza CCS.

A seconda del tipo di cattura e del solvente utilizzato può cambiare la resistenza alle impurezze, come verrà spiegato in seguito, ma in generale è necessario inserire un'unità per la desolfurazione prima della cattura. Normalmente i BFG subiscono già una purificazione con uno scrubber a umido, prima di raggiungere la centrale elettrica e le hot stoves; di conseguenza le concentrazioni di SO<sub>x</sub> nei gas uscenti da queste due sorgenti sono basse, ma un ulteriore filtro può garantire maggior sicurezza e risolvere eventuali malfunzionamenti degli scrubber, che possono andare incontro a rapide corrosioni.

Fattori determinanti per aumentare l'efficacia del CCS sono quindi l'integrazione dell'unità di cattura e l'utilizzo del calore disponibile. Eventuali fluttuazioni dei flussi di gas, variazioni di efficienza nell'impianto elettrico e cogenerativo e altri disturbi imprevedibili non devono impedire il funzionamento continuo nella sezione di cattura. Il calore può essere recuperato con processi di granulazione delle scorie, tempratura del coke, funzionamento in contropressione della turbina a vapore e con l'installazione di caldaie e scambiatori di calore vicino alle cokerie, alle hot stoves e al BOF; infine si può sfruttare, con elevata efficienza di recupero, il calore proveniente dal gas flaring, fenomeno discontinuo legato a combustioni dei gas in torce, riempimento degli accumulatori cogenerativi, scarsa manutenzione nella centrale elettrica. Il processo di tempratura del coke deve avvenire a secco, con l'uso di un gas inerte come l'azoto; permette la produzione di vapore a 130 °C e a circa 3 bar, che può essere inviato nell'unità di cattura per far funzionare il ribollitore. La tecnologia di granulazione è basata su un processo fisico di disgregazione delle scorie fuse in granuli a 800°C; il raffreddamento del gas porta a recupero di calore tramite uno scambiatore a letto mobile.

## 3.2 Tecnologia WGS e ossicombustione

Come anticipato in precedenza, per facilitare la cattura si deve garantire una concentrazione elevata di CO<sub>2</sub>, perciò può essere conveniente inserire una sezione apposita per la conversione del monossido di carbonio in anidride carbonica. Questa reazione chimica (WGS) può avvenire prima dell'ingresso dei gas riducenti all'interno dell'altoforno oppure all'uscita, per variare la composizione dei gas ottenuti, come i BFG.

Nel 2015 è stato lanciato il progetto STEPWISE, che dimostra l'efficacia della tecnica Sorption Enhanced Water-Gas Shift (SEWGS), una reazione di spostamento del gas d'acqua potenziata con adsorbimento, con cui si ottiene un flusso ricco di CO<sub>2</sub> destinato allo stoccaggio e un flusso ricco di H<sub>2</sub>, utile per la produzione di elettricità. L'obiettivo principale è diffondere su larga scala questa nuova tecnologia, che conduce a vantaggi importanti rispetto alle tecniche WGS tradizionali. Con applicazioni in postcombustione si possono ottenere una percentuale di cattura più elevata nell'impianto siderurgico complessivo, superiore all'85 %, una maggiore efficienza energetica, con una riduzione del 60 % del consumo di energia e costi minori per l'implementazione nelle acciaierie, con una riduzione del 25% (*Van Dijk et al.*).

Il consorzio STEPWISE è composto da 9 partner di 5 Paesi europei (Italia, Romania, UK, Svezia e Olanda). Per quanto riguarda la progettazione e costruzione dell'impianto pilota alcuni team di Swerea Mefos (Svezia) e ECN (Paesi Bassi) hanno lavorato a stretto contatto e si è arrivati alla realizzazione di una struttura dimostrativa, presso la struttura di Swerea Mefos a Luleå, nel nord della Svezia, adiacente all'altoforno SSAB dal quale arrivano i gas emessi (**figura 28**).

La struttura comprende un compressore per i BFG, seguito da un convertitore catalitico WGS, ottimizzato per la conversione di CO in CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, riportata in **figura 29** e un reattore SEWGS a colonna singola per la separazione finale dei flussi di gas.

Dal confronto con tecnologie tradizionali emergono numerosi vantaggi. Le condizioni operative con SEWGS sono pressioni di 25 bar e temperature di 350-500 °C, più alte rispetto al processo base, perciò si può recuperare molto calore e si può ridurre o eliminare il riscaldamento dei flussi ottenuti (in un tradizionale sistema di cattura l'assorbimento della CO<sub>2</sub> è effettuato a temperatura ambiente, perciò occorre raffreddare i gas e poi riscaldare nuovamente il flusso uscente). L'unità SEWGS permette sia una conversione ulteriore di CO in CO<sub>2</sub> sia la separazione finale dei gas prodotti, perciò si può fare a meno di un secondo reattore WGS e si può sfruttare un processo unico, più compatto, ottenendo percentuali di cattura superiori, oltre che maggior H<sub>2</sub> prodotto. La rimozione della CO<sub>2</sub> in un unico passaggio favorisce infatti il completamento della reazione di spostamento.



*Figura 28: impianto pilota del progetto STEPWISE*

Le reazioni chimiche prevedono l'impiego di vapore, prima causa per la riduzione di efficienza globale. Il processo, tuttavia, garantisce grande flessibilità tra la prima reazione WGS e quella nella sezione finale, consentendo la variazione del grado di conversione nelle due unità, riducendo al minimo il consumo di vapore complessivo. Nella prima reazione non è richiesta una conversione di CO elevata, quindi si può applicare il concetto del flusso diviso: parte del flusso bypassa il primo reattore WGS e viene miscelato con i prodotti del reattore stesso, prima di raggiungere l'unità finale.

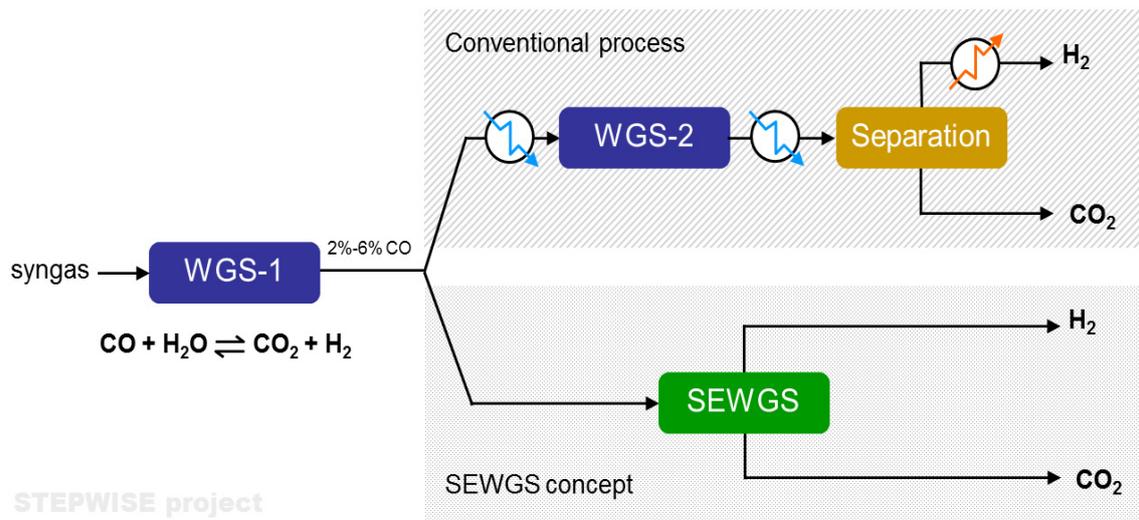


Figura 29: confronto tra processo SEWGS e processo tradizionale

Il sorbente utilizzato è a base di idrotalcite a potassio, con buona stabilità termica e rapida cinetica di assorbimento. I materiali utilizzati sono caratterizzati anche da resistenza a corrosione chimica e capacità di separare altre specie chimiche, come l'acido solfidrico. Durante la fase di alimentazione il letto è in pressione (30 bar solitamente) e assorbe la  $\text{CO}_2$  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. Quando il sorbente raggiunge la saturazione il materiale viene rigenerato mediante depressurizzazione; seguono un "purge" (spurgo) sempre con vapore surriscaldato e una nuova pressurizzazione della colonna per far ricominciare il ciclo.

Per ridurre al minimo la richiesta di vapore e per aumentare l'efficienza di cattura e la purezza della  $\text{CO}_2$ , il sorbente SEWGS e il design del ciclo complessivo devono essere regolati con grande precisione.

Un altro metodo per ottenere elevate concentrazioni di  $\text{CO}_2$  è l'ossicombustione, che prevede la combustione con ossigeno quasi puro; i fumi prodotti sono costituiti circa da 80 % di  $\text{CO}_2$  e da una certa quantità di  $\text{H}_2\text{O}$  separabile tramite condensazione. Nel processo le temperature sono più alte rispetto a un altoforno convenzionale ed è possibile un risparmio significativo di coke, grazie alla possibilità di riciclo e di ampio recupero del calore dai gas esausti. Il volume totale dei gas di scarico, inoltre, è fino al 75 % minore, con sistemi di post trattamento di dimensioni minori e perdite di calore limitate. La quasi totale assenza di azoto dai gas in uscita significa percentuali di  $\text{NO}_x$  ridotte, perciò la purificazione richiesta prima della compressione è più semplice rispetto a una normale cattura in postcombustione. Il problema principale è la separazione dell'ossigeno dall'aria con purezza elevata, che porta a dispendio elevato di energia, ad esempio con la tecnica criogenica; l'ossigeno viene isolato nell'ASU (Air Separation Unit), con consumo attuale di elettricità di circa 400 kWh / t  $\text{O}_2$ . Ricerche in questo ambito stanno cercando di sviluppare materiali che possano compiere la separazione in modo più efficiente, come le membrane selettive, per arrivare a una riduzione del consumo elettrico fino a 260 kWh / t  $\text{O}_2$ . Il consumo di ossigeno rispetto a un altoforno tradizionale sale invece da meno di 70  $\text{Nm}^3$ / t acciaio a 220  $\text{Nm}^3$ / t acciaio (Tsupari et al.).

Dopo la purificazione e il raffreddamento fino a circa 30 °C si effettua la compressione del flusso e infine si applica una tecnica di separazione della CO<sub>2</sub>, favorita dalle caratteristiche di composizione descritte; può essere realizzata ad esempio con un adsorbimento con oscillazione di pressione con applicazione del vuoto (VPSA, Vacuum Pressure Swing Adsorption) o con un assorbimento chimico. Il VPSA consente costi minori, opera a temperatura ambiente sfruttando l'affinità delle varie specie molecolari ad un materiale adsorbente. Il flusso di CO<sub>2</sub> in uscita dal VPSA subisce un'ulteriore purificazione a pressioni di circa 25 bar, per raggiungere una purezza del 99 %; dopo la purificazione la CO<sub>2</sub> viene compressa per soddisfare le condizioni necessarie per il trasporto e lo stoccaggio (in particolare si procede con un raffreddamento in più fasi). La parte di gas separata dall'anidride carbonica viene riciclata e iniettata nell'altoforno, dopo un riscaldamento a 900 °C.

I principali consumi di energia derivano dai processi di cattura, purificazione, compressione e trasporto della CO<sub>2</sub> e dalla separazione dell'ossigeno dall'aria. Un risparmio importante può arrivare dall'ottimizzazione della cattura e dell'unità ASU, che può anche essere sostituita da un processo di looping chimico, tecnica ancora in fase di studio.

Un esempio di acciaieria che sfrutta l'ossicombustione è quella di Raabe, in Finlandia. La **figura 30** riporta uno schema semplificato del processo. Si prevede che nel futuro a medio termine la cattura della CO<sub>2</sub> tramite l'ossicombustione possa competere o superare la cattura postcombustione con modifiche sempre più limitate agli altoforni già esistenti e il vantaggio aggiuntivo della riduzione di SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>.

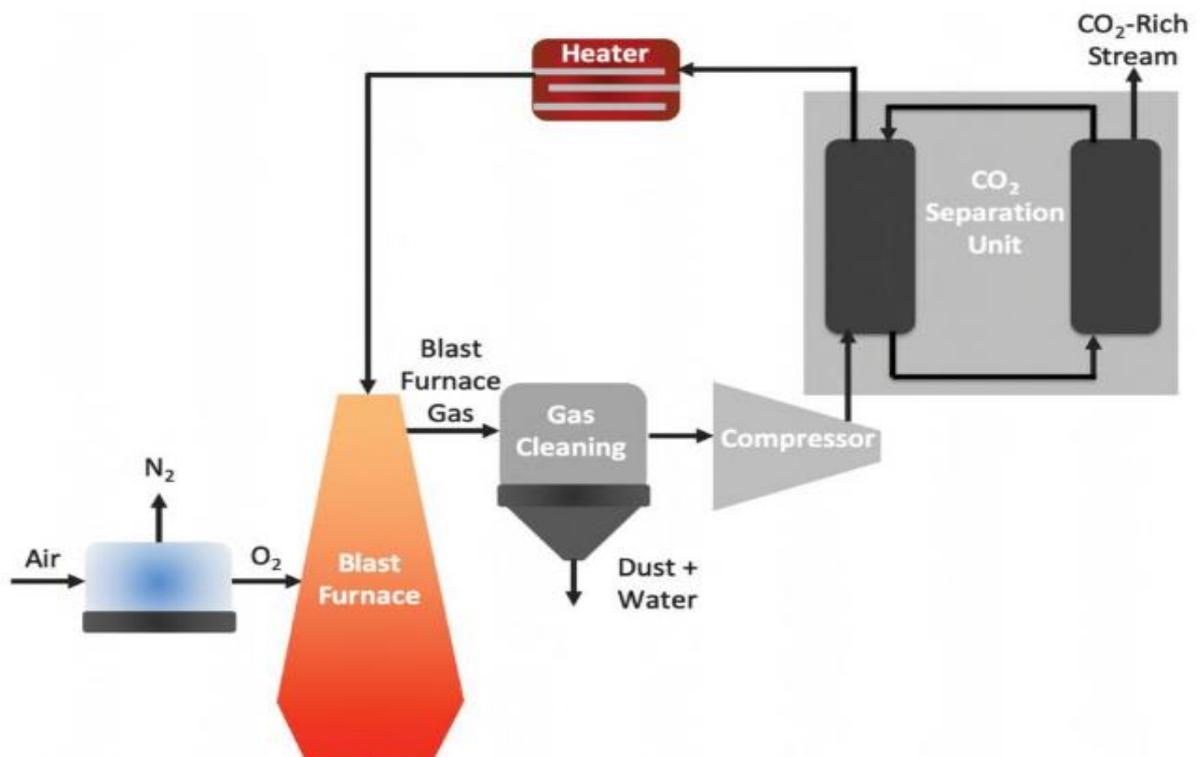


Figura 30: schema semplificato dell'ossicombustione

### 3.3 Assorbimento chimico e fisico

Le tecniche di separazione in postcombustione più diffuse sono quelle di assorbimento chimico e fisico, in quanto garantiscono elevata efficienza nella cattura. I costi sono però mediamente elevati, soprattutto per i processi chimici perché è richiesta molta energia termica per spezzare i forti legami creati tra solvente e CO<sub>2</sub>. Per i gas con concentrazioni di anidride carbonica contenute e pressioni parziali basse l'assorbimento chimico è l'unica strada percorribile.

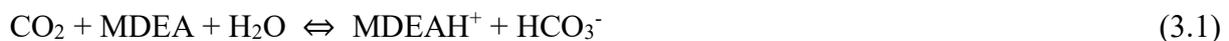
Tra i solventi chimici più utilizzati ci sono le monoetanolammine (MEA), caratterizzate da alta efficienza e alta selettività, ma anche da possibilità di corrosione, elevata energia per la rigenerazione e degradazione del solvente a causa della presenza di SO<sub>x</sub> e O<sub>2</sub> nei gas, che vanno quindi eliminati prima del trattamento. Le specie contaminanti presenti nei gas dell'altoforno sono acido solfidrico (H<sub>2</sub>S), solfuro di carbonile (COS) e acido cloridrico (HCl); vanno rimosse per evitare danneggiamenti irreversibili.

Il processo di cattura tramite MEA consiste in un'unità di assorbimento e un'unità di estrazione, oltre a una serie di pompe e scambiatori di calore. I gas emessi vengono raffreddati prima dell'assorbitore con uno scrubber a bassa temperatura, particolare apparecchiatura che abbatte polveri e microinquinanti. Nell'assorbitore la CO<sub>2</sub> viene assorbita a pressione atmosferica dal solvente MEA, con formazione di composti chimici stabili; la temperatura di alimentazione ottimale per il solvente è di 40 °C. Il solvente ricco di anidride carbonica viene condotto tramite uno scambiatore di calore nell'unità di estrazione, dove la CO<sub>2</sub> viene rilasciata dopo un riscaldamento a temperature variabili da 120 a 160 °C, con pressioni di 3-6 bar. La CO<sub>2</sub> in uscita nella parte superiore dell'estrattore è condotta ad un condensatore per rimuovere l'acqua e ad un successivo compressore. Il solvente povero di CO<sub>2</sub> dopo essere stato rigenerato può essere riutilizzato e viene quindi ricondotto all'assorbitore tramite un altro scambiatore di calore. L'energia necessaria per la rigenerazione è di circa 3.4 MJ / kg di CO<sub>2</sub> catturata.

Il processo con MEA è legato a costi alti, soprattutto a causa della rigenerazione; inoltre è applicabile con ottimi risultati per i BFG, ma molto meno per altre sorgenti dirette nelle acciaierie.

Al contrario, con la metildietanoloammina (MDEA) si può trattare qualsiasi flusso di gas proveniente da una fonte diretta di emissioni, come si nota dalla **figura 31**.

La CO<sub>2</sub> viene catturata nella colonna di assorbimento reagendo con il solvente chimico secondo la seguente reazione:



Il solvente ricco di CO<sub>2</sub> viene quindi trasferito alla colonna di desorbimento da dove, in seguito a riscaldamento, vengono separati solvente ed anidride carbonica. Come con MEA, il solvente povero viene riciclato nella colonna di assorbimento e il flusso di CO<sub>2</sub> viene compresso e inviato ai siti di stoccaggio o di utilizzo. Un aspetto chiave è la presenza di un ribollitore collegato con la parte inferiore della colonna di desorbimento, per favorire la rigenerazione. Il vapore richiesto è generato in un impianto apposito, che utilizza i gas di scarico BFG e BOFG, con parametri operativi di 9 bar e 250 °C. L'energia richiesta per la rigenerazione del solvente è circa 2.95 MJ / kg CO<sub>2</sub> (*Ramirez-Santos et al.*). Uno scambiatore gestisce i flussi tra le due colonne e riduce i consumi di energia.

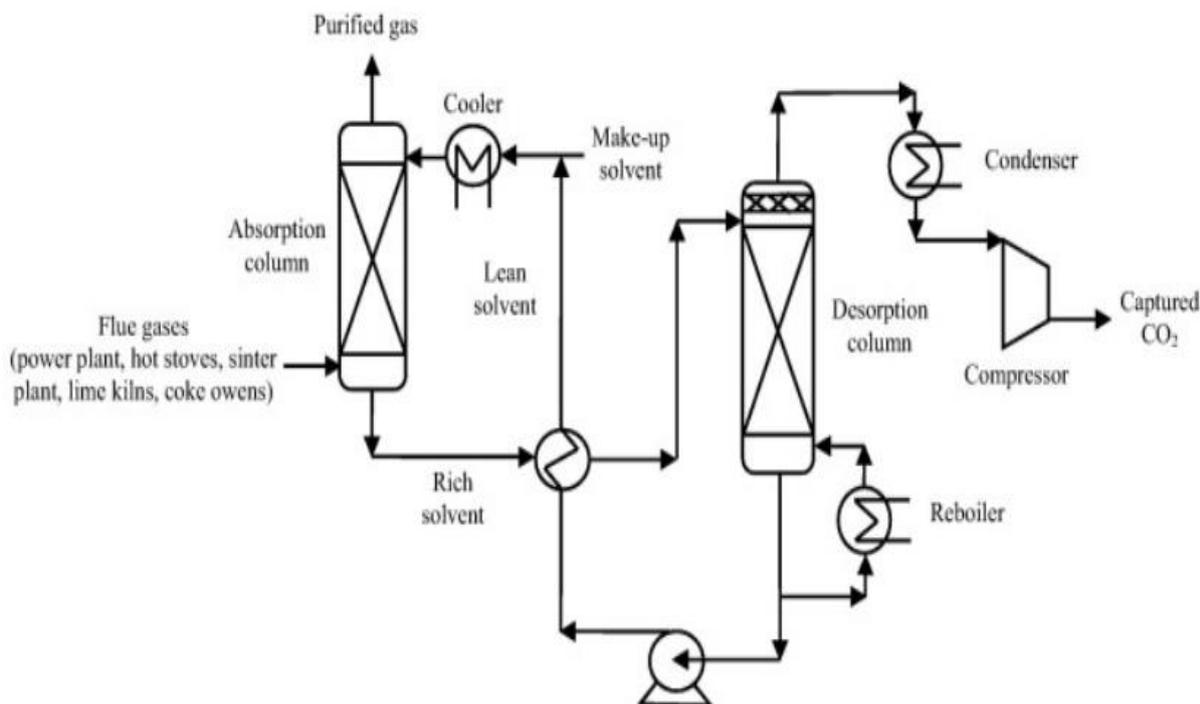


Figura 31: processo di cattura tramite MDEA

I vari flussi di gas sono sfruttati in un blocco di alimentazione CCGT (Turbina a gas a ciclo combinato) per generare l'elettricità utile a guidare l'intera acciaieria, inclusa l'unità di cattura della CO<sub>2</sub>.

Nella seguente tabella sono riportati come esempio alcuni dati relativi ad un impianto di cattura con MDEA: il caso A prevede la cattura in corrispondenza della centrale elettrica/impianto di vapore e delle camere per il preriscaldamento (hot stoves); il caso B prevede invece la cattura nelle cinque principali sorgenti dirette di emissione (vedi figura 27).

Indicatore di performance	Unità di misura	Caso A	Caso B
Potenza impianto a vapore	MW	101.76	107.33
Potenza elettrica netta	MW	292.17	308.00
Efficienza elettrica netta	%	56.48	56.61
Efficacia di cattura	%	90.24	90.39
CO <sub>2</sub> catturata	Kg/t acciaio	1300.88	1615.81

Tabella 3: indicatori di performance di impianti di cattura con MDEA

In alternativa alle ammine, una delle soluzioni più convenienti per l'assorbimento chimico è l'impiego di ammoniaca, soprattutto per i BFG, che garantisce corrosione limitata, temperatura di rigenerazione bassa (circa 80 °C) con energia richiesta contenuta, elevata efficacia di cattura.

In particolare, la bassa temperatura per la rigenerazione consente di utilizzare vapore generato da calore recuperato a basse e medie temperature (150-300 °C) nelle acciaierie integrate. Lo schema generale del processo che mostra un sistema con impianto di cattura per BFG e recupero del calore è illustrato nella **figura 32**. Il calore di scarto dei fumi in uscita dai camini della caldaia a circa 150 °C viene recuperato e viene generato vapore, fornito all'impianto di cattura, dove viene sfruttato per ridurre l'energia richiesta per la rigenerazione. L'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub> raggiunge oltre il 95%, ottenendo un flusso di anidride carbonica pura al 99 % (*Rhee et al.*). La separazione della CO<sub>2</sub> dai flussi di gas prima della centrale elettrica aumenta l'efficienza di quest'ultima, perché il potere calorifico dei BFG cresce fino al 30%; inoltre il volume dei BFG in ingresso alla centrale si riduce notevolmente, con un vantaggio in termini di costi.

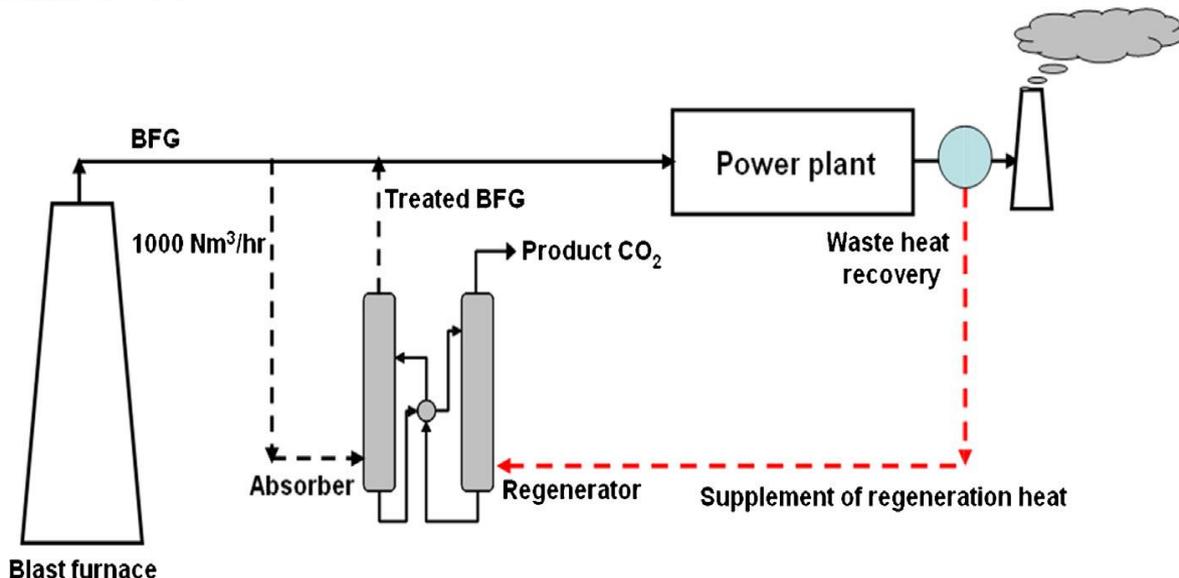


Figura 32: schema di acciaieria con impianto di cattura con ammoniaca

Il sistema di cattura, come si nota dalla **figura 33**, è suddiviso in tre colonne: l'assorbitore, il rigeneratore e il concentratore. Nel processo di assorbimento, la CO<sub>2</sub> nel flusso di gas reagisce con l'ammoniaca (NH<sub>3</sub>) e con l'acqua, con conversione in sali di ammonio, in particolare carbammato di ammonio (NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>), carbonato di ammonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), bicarbonato di ammonio (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) e altre specie ioniche. Le reazioni chimiche sono le seguenti:



Al di sotto di un certo intervallo di temperature c'è il rischio di avere emissioni di ammoniaca (ammonia slip), perciò i BFG sono sottoposti a lavaggio. La soluzione ricca di CO<sub>2</sub> prelevata nella parte inferiore dell'assorbitore viene pompata al centro del rigeneratore tramite uno scambiatore di calore, insieme a parte della soluzione povera proveniente dal rigeneratore stesso. Nella colonna di rigenerazione, le reazioni chimiche vengono invertite; il calore necessario è fornito dal ribollitore. A temperature intorno agli 80 °C i sali di ammonio

(carbonato di ammonio, bicarbonato di ammonio e carbammato di ammonio) si decompongono velocemente in ammoniaca, acqua, CO<sub>2</sub> e altre specie ioniche.

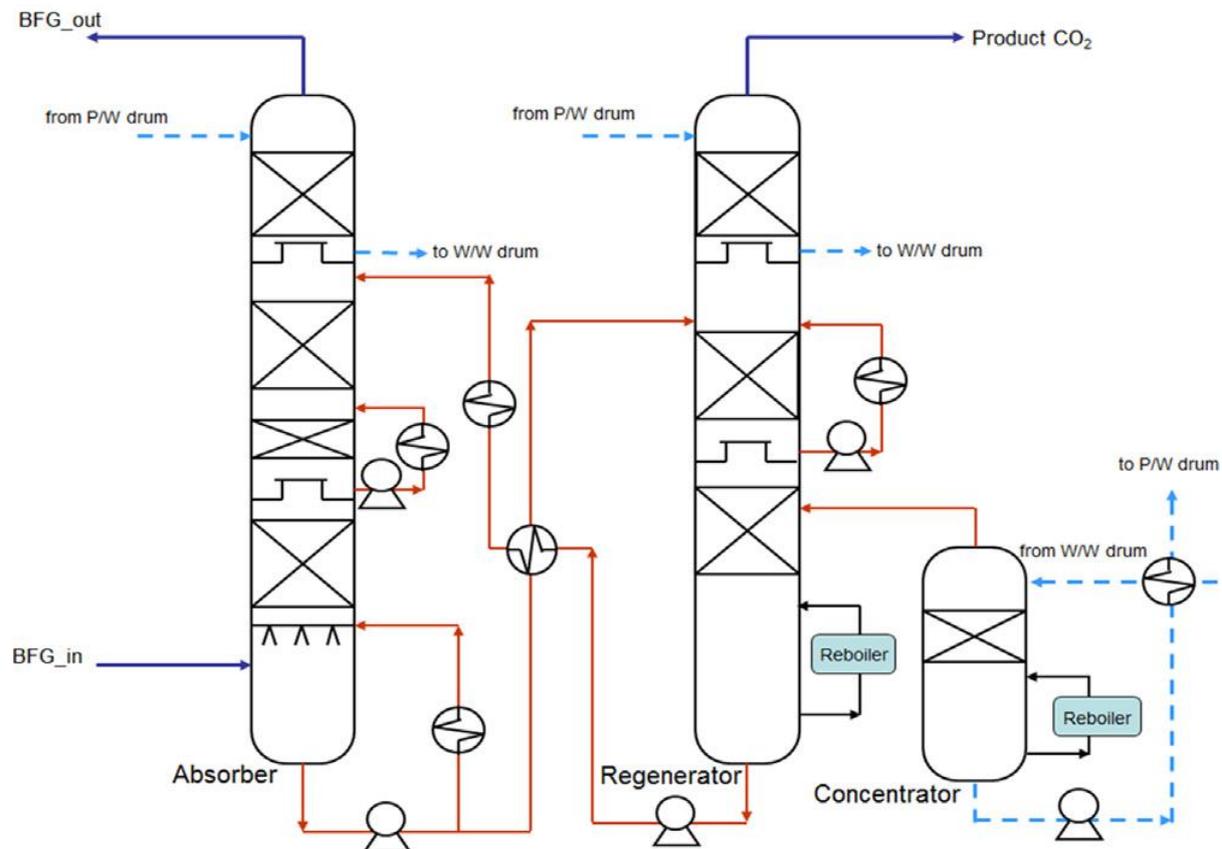


Figura 33: schema del sistema di cattura con ammoniaca

Nel rigeneratore vengono separati il vapore di ammoniaca e l'anidride carbonica, raccolta in un flusso ad alte concentrazioni. La soluzione povera di CO<sub>2</sub> rigenerata viene poi riportata nella parte superiore dell'assorbitore e riutilizzata per l'assorbimento. Per rimuovere il calore generato dalle reazioni di assorbimento esotermico e per raffreddare l'ammoniaca fino a condensarla nella parte superiore del rigeneratore vengono impiegate delle pompe. Il controllo della temperatura nella colonna è essenziale per mantenere l'efficienza di rimozione della CO<sub>2</sub>; inoltre viene inviata acqua di lavaggio alla sommità delle due colonne principali, per impedire che goccioline di liquido e vapore di ammoniaca vengano rilasciate nell'atmosfera.

L'acqua di lavaggio usata viene pompata nel concentratore, dove la temperatura è leggermente superiore a 100 °C, per separare l'ammoniaca dall'acqua e permettere il riciclo; l'ammoniaca vaporizzata in uscita dal concentratore viene inviata ad una sezione inferiore del rigeneratore. L'acqua così prodotta, purificata dopo la distillazione, viene riutilizzata per il lavaggio; l'energia termica per la rigenerazione e il recupero dell'ammoniaca è fornita dai ribollitori a vapore.

La **tabella 4** è utile per fare chiarezza sui processi con MEA ed ammoniaca.

Caratteristica di assorbimento	Ammine	Ammoniaca
Assorbimento di CO <sub>2</sub>	1	2.4
Energia per rigenerazione	1	0.3
Costo per assorbimento	1	0.17
Perdite nell'assorbitore	1	2.5
Corrosione	alta	bassa
Condizioni operative	Assorbimento a pressione ambiente e 50 °C Rigenerazione a 110-130 °C	Assorbimento a 40 °C Rigenerazione a 80-90 °C
Problematiche tecniche	Formazione di sali Necessità di agenti anticorrosivi Degradazione termica	Formazione di sali Alta volatilità, rischio di ammoniac slip

*Tabella 4: confronto tra cattura con MEA ed ammoniac*

Dal confronto si nota che il processo con ammoniac ha costi molto inferiori, minor energia richiesta per la rigenerazione e maggior assorbimento possibile, anche se il solvente conduce a maggiori perdite durante l'assorbimento. Il costo per la tecnica con ammine varia circa tra 60 e 80 euro/t di CO<sub>2</sub> rimossa, mentre l'efficienza massima è di 0.4 kg CO<sub>2</sub>/ kg MEA (*Goto et al.*). La temperatura necessaria per la rigenerazione è di circa 30 °C inferiore con l'ammoniaca, perciò si possono sfruttare le quantità elevate di calore di scarto a basse e medie temperature all'interno del processo siderurgico (questo è il principale motivo del costo più basso della tecnica con NH<sub>3</sub>). La cattura con ammoniac può essere impiegata per flussi di gas con concentrazioni di CO<sub>2</sub> pari almeno al 20 %, quindi è adatta per il trattamento della maggior parte delle emissioni dirette in un'acciaieria.

L'assorbimento fisico è meno diffuso, soprattutto perché richiede pressioni elevate; si sviluppa anch'esso in due fasi principali, ma non si creano legami chimici tra il solvente e l'anidride carbonica. L'assorbimento è possibile per concentrazioni di CO<sub>2</sub> superiori al 15 % ed è favorito da basse temperature, mentre il desorbimento prevede la rigenerazione del solvente dopo l'aumento della temperatura o la riduzione di pressione. L'energia consumata per questa seconda fase è inferiore rispetto ai sistemi di assorbimento chimico, per l'assenza di legami chimici; serve però un'unità aggiuntiva di purificazione del flusso, perché i solventi fisici sono molto sensibili alle impurezze.

I solventi più diffusi sono Purisol, Rectisol, Selexol e Fluor Solvent, meno tossici e corrosivi rispetto a quelli chimici. Il Selexol è il più economico, garantisce alta selettività, nessuna degradazione, buona resistenza contro lo zolfo e un'efficacia del 90 %. L'energia richiesta per la separazione è di 0.8-1 GJ/t CO<sub>2</sub> (*Cavaliere*). Combinando i solventi Selexol e Rectisol si può arrivare ad un assorbimento del 99 %, seppur con costi elevati.

Quando i flussi di gas sono a pressione ambiente è richiesta una compressione per aumentare la pressione e consentire l'assorbimento. Si applica spesso la reazione di spostamento per convertire la CO in CO<sub>2</sub>; la separazione finale consente di isolare la CO<sub>2</sub> da un flusso ricco di H<sub>2</sub> utile per produrre elettricità e da un flusso ad alta pressione ricco di N<sub>2</sub> che raggiunge una turbina di espansione per il recupero energetico.

In alcuni casi si applicano anche solventi ibridi, con tecniche a metà tra assorbimento chimico e fisico.

### 3.4 Metodi di cattura alternativi all'assorbimento

La cattura con adsorbimento è un processo chimico-fisico che consente l'accumulo delle molecole di CO<sub>2</sub> sulla superficie di un solvente solido; le forze intermolecolari tra le superfici solide e il gas agiscono quindi a livello di interfaccia, non internamente come per l'assorbimento. Viene sfruttato un reattore a letto impaccato, nel quale il flusso di gas scorre finché si arriva a saturazione del solvente. A questo punto si può procedere con una riduzione della pressione (PSA, pressure swing adsorption o VSA, vacuum swing adsorption), un aumento della temperatura (TSA, temperature swing adsorption) o con un'applicazione di una corrente a basso voltaggio (ESA, electric swing adsorption). A livello commerciale nel settore siderurgico sono diffusi solamente i metodi PSA e VSA, o un caso intermedio chiamato VPSA. I solventi più utilizzati sono zeoliti, carboni attivi e altri composti organici metallici.

Il processo complessivo consiste quindi in una continua oscillazione da alte a basse pressioni, come si osserva in **figura 34**. Il PSA richiede alte pressioni parziali della CO<sub>2</sub> ed energia elevata per tornare ad alte pressioni dopo il desorbimento; come alternativa è stata sviluppata la tecnica VSA, con adsorbimento a circa 1 bar e desorbimento a valori molto bassi, prossimi al vuoto. Il VPSA opera invece a valori intermedi, circa tra 1.5 e 1 bar. In generale l'adsorbimento garantisce buona efficacia, stabilità a lungo termine e bassi costi per la rigenerazione. Un esempio di applicazione è la separazione nel processo STEPWISE, già descritto in precedenza.

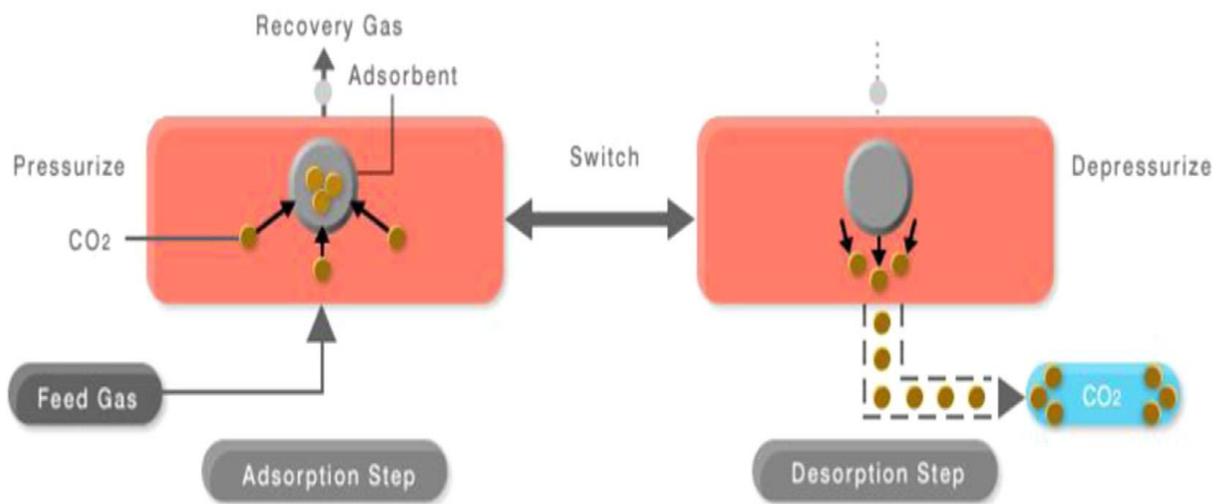


Figura 34: schema del processo di adsorbimento e desorbimento

Il processo è discontinuo poiché durante la fase di rigenerazione il solvente solido non è subito disponibile e l'alimentazione della colonna di adsorbimento deve essere necessariamente interrotta. Per garantire una cattura dei gas continua vengono quindi impiegate diverse colonne in serie, che costituiscono un "treno PSA".

Il livello di pressione inferiore nel ciclo, cioè quello utile al desorbimento, va scelto con precisione ed è il risultato di un compromesso tra energia richiesta, tanto maggiore tanto più ci si avvicina al vuoto, ed efficacia di separazione, che diminuisce se si sceglie una pressione troppo alta per la rigenerazione.

L'utilizzo di una tecnica ad adsorbimento sposta il consumo di energia dal calore necessario per la rigenerazione, come nell'assorbimento chimico con ammine, all'energia elettrica per l'alimentazione di compressori o pompe per creare pressioni differenti ed eventualmente il vuoto. Nel complesso il rendimento elettrico netto è superiore e le richieste energetiche sono leggermente minori. Il problema principale è la maggior difficoltà di implementazione all'interno di un'acciaieria, perché è richiesta un'unità di cattura di maggiori dimensioni, in quanto il flusso di gas raggiunge il letto di desorbimento suddiviso in due o più sezioni, al fine di raggiungere valori di purezza e di cattura accettabili.

Tra le varie sezioni si effettua una compressione per aumentare le performance dei processi di separazione successivi. Nel processo di rigenerazione si utilizza anche una certa quantità di un gas di purificazione, inserito controcorrente nella colonna di desorbimento; la quantità corretta va stabilita in modo da raggiungere nel solvente un compromesso ottimale tra purezza e percentuale di cattura.

Un ulteriore problema deriva dalla presenza di acqua nei gas emessi: il vapore acqueo crea una competizione nell'adsorbimento con i solventi solidi e tende ad accumularsi fino a livelli critici. I carboni attivi e soprattutto le zeoliti perdono efficacia se la concentrazione di H<sub>2</sub>O è alta. La condensazione è quindi fondamentale, prima dell'unità di cattura, in una sezione apposita o tramite uno strato preliminare di adsorbenti selettivi, come allumina o essiccanti in gel di silice. Queste operazioni richiedono però un livello di energia supplementare.

Il consumo energetico totale per un processo VPSA seguito da compressione a 110 bar e riduzione di temperature per ottenere le caratteristiche adatte a trasporto e stoccaggio è di 1.05 GJ/ t CO<sub>2</sub>.

In Giappone, nell'ambito del progetto COURSE50, sono stati sviluppati alcuni processi innovativi di adsorbimento. Kawasaki Steel Corporation ha elaborato un PSA per il recupero di CO e la separazione di CO<sub>2</sub> dai BOFG, basato su un carbone attivo con un rivestimento in rame; l'adsorbente ha mostrato una selettività CO-CO<sub>2</sub> molto elevata, grande resistenza al vapore acqueo, ma perdita di alcune funzionalità in caso di percentuali elevate di ossigeno. JFE Steel ha presentato invece un progetto PSA per il recupero di CO<sub>2</sub> dai BFG, con un'ulteriore fase di separazione per il recupero di CO. L'adsorbente utilizzato è una zeolite con grande capacità di cattura, la ZEOLUM F-9HA. La tecnica è stata applicata in un impianto pilota (ASCOA-3), con costi di separazione stimati in 41 dollari / t CO<sub>2</sub>.

Un'altra tecnologia di cattura di grande interesse prevede l'impiego di membrane. Il flusso di gas viene compresso e messo a contatto con la superficie di una membrana; la separazione delle varie specie chimiche dipende dalla loro differente capacità di penetrazione. In alternativa si può applicare il vuoto su un lato della membrana per creare la forza motrice con un consumo di energia inferiore. La permeabilità, secondo un modello semplificato, è direttamente proporzionale alla diffusività e alla solubilità e dipende dal tipo di membrana e dalle caratteristiche dei gas, come la differenza di pressione parziale attraverso la membrana stessa. Il processo è continuo e permette di ottenere due flussi in uscita: un flusso "permeato", costituito dalle componenti del gas che hanno superato la membrana e un flusso "retentato", costituito dalle componenti che rimangono sulla sua superficie senza completare l'attraversamento. Le membrane più efficaci sono quelle con elevata selettività e permeabilità per la CO<sub>2</sub>. Maggiori pressioni parziali favoriscono la separazione, perciò questo tipo di tecnica è adatta soprattutto per i BFG; per il trattamento di gas a pressioni basse serve aggiungere un compressore per la pressurizzazione.

La presenza di un reattore per lo spostamento del gas d'acqua è molto utile perché nel WGS le pressioni sono già elevate, quindi si può evitare una compressione successiva; un flusso risultante ricco di CO<sub>2</sub>, inoltre, aumenta la forza di separazione.

Con l'uso di membrane si può raggiungere un'efficienza dell'80 %. I principali vantaggi sono costi di capitale limitati, buona efficacia in termini di peso e spazio, pochi accessori richiesti, assenza di parti in movimento, facilità di installazione, flessibilità, requisiti di energia minimi per la cattura, basso impatto ambientale a causa dell'assenza di specie chimiche, affidabilità e facilità di integrazione negli impianti, con possibilità di modifiche successive. Gli svantaggi sono legati alla necessità di una purificazione elevata dei gas in ingresso (va rimosso soprattutto lo zolfo), ai costi operativi alti perché serve far funzionare un sistema di membrane in parallelo; inoltre l'interazione tra alcune specie chimiche e il deterioramento con il tempo possono portare a prestazioni inferiori a quelle previste; con temperature sopra i 100 °C le membrane subiscono dei danni e infine la richiesta di energia per la compressione del gas di alimentazione è alta.

Le membrane più diffuse attualmente sono quelle polimeriche e quelle in carbonio, ma sono in corso ricerche in tutto il mondo per sviluppare nuovi materiali per la separazione della CO<sub>2</sub> dai flussi di gas nel settore siderurgico. Le membrane in carbonio hanno la capacità di separare i gas basandosi su piccole differenze di dimensioni e forma nelle particelle dei gas, hanno prestazioni di separazione superiori alle membrane polimeriche convenzionali ed elevata stabilità chimica e termica. Siccome in presenza di vapore acqueo si deteriorano a causa del bloccaggio dei pori, è preferibile un flusso di gas a secco. Le membrane in carbonio normalmente impiegate sono quelle a carbone selettivo di adsorbimento (ASCM) e a carbone selettivo di setacciamento (CMSM).

Due tipi di membrana che potrebbero diventare opzioni interessanti in un futuro prossimo sono le membrane a trasporto facilitato e le membrane metalliche. Le prime sfruttano un "carrier" all'interno della membrana che favorisce il trasporto del permeato; questa specie chimica può essere mobile, come per le membrane liquide supportate (SLM) o fisso, come per le membrane con gruppi amminici all'interno di una struttura polimerica (FSCM). Garantiscono una facile produzione, ma hanno problemi di stabilità e necessitano di umidificazione poiché l'acqua è essenziale per il meccanismo di trasporto facilitato. Le membrane metalliche, a base di palladio, possono funzionare ad alte temperature (300–600 °C) e offrono migliori selettività, ma hanno un costo elevato e soffrono la presenza di H<sub>2</sub>S, HCl e CO. Infine, Membrane Technology and Research (MTR) ha sviluppato una nuova membrana, Polaris TM, con permeabilità fino a 10 volte superiori ed alta selettività, con un costo di 40-50 dollari / t di CO<sub>2</sub> catturata.

In **figura 35** è schematizzata l'unità di cattura con membrane, in particolare per i BFG. Dopo una rimozione di vapore acqueo e altre impurità il flusso di gas viene compresso e raffreddato; raggiunge poi un primo sistema di membrane, che non è però sufficiente, siccome con il tempo le membrane mostrano variabilità nella permeabilità e nella selettività. Si prevede allora un secondo sistema, che conduce il permeato all'unità finale con compressore multistadio e refrigeratore finale.

Il gas permeato dopo il primo livello ha una concentrazione di CO<sub>2</sub> circa 53 %, mentre quella del flusso retentato è di circa 6.8 %; la cattura a questo punto raggiunge il 60 %. Il secondo sistema di membrane permette una cattura dell'80 % e il permeato ha circa l'85 % di CO<sub>2</sub>. Si effettuano poi una compressione a 30 bar e un raffreddamento a -25 °C; una pompa permette la successiva pressurizzazione della CO<sub>2</sub> per il trasporto. L'energia consumata è di 286 kWh / t CO<sub>2</sub> e l'area di una singola membrana è di 3400 m<sup>2</sup> / (t/h) CO<sub>2</sub>.

Questo schema a doppio livello consente anche un risparmio economico, perché un'unica membrana per una cattura completa ha un costo maggiore (a differenza dei processi di assorbimento dove la percentuale di cattura non influisce sul costo).

Lo schema è proposto per i BFG, ma si può applicare in un impianto siderurgico per tutte le principali sorgenti dirette di emissioni di CO<sub>2</sub>, con piccole differenze a seconda della concentrazione di CO<sub>2</sub>, che influenzano il consumo di energia e la dimensione delle membrane.

A parità di CO<sub>2</sub> rimossa, una maggiore concentrazione nel gas di alimentazione corrisponde ad un'area della membrana minore e a percentuali di CO<sub>2</sub> più alte nel permeato, con un risparmio per il sistema di cattura secondario e per il refrigeratore finale.

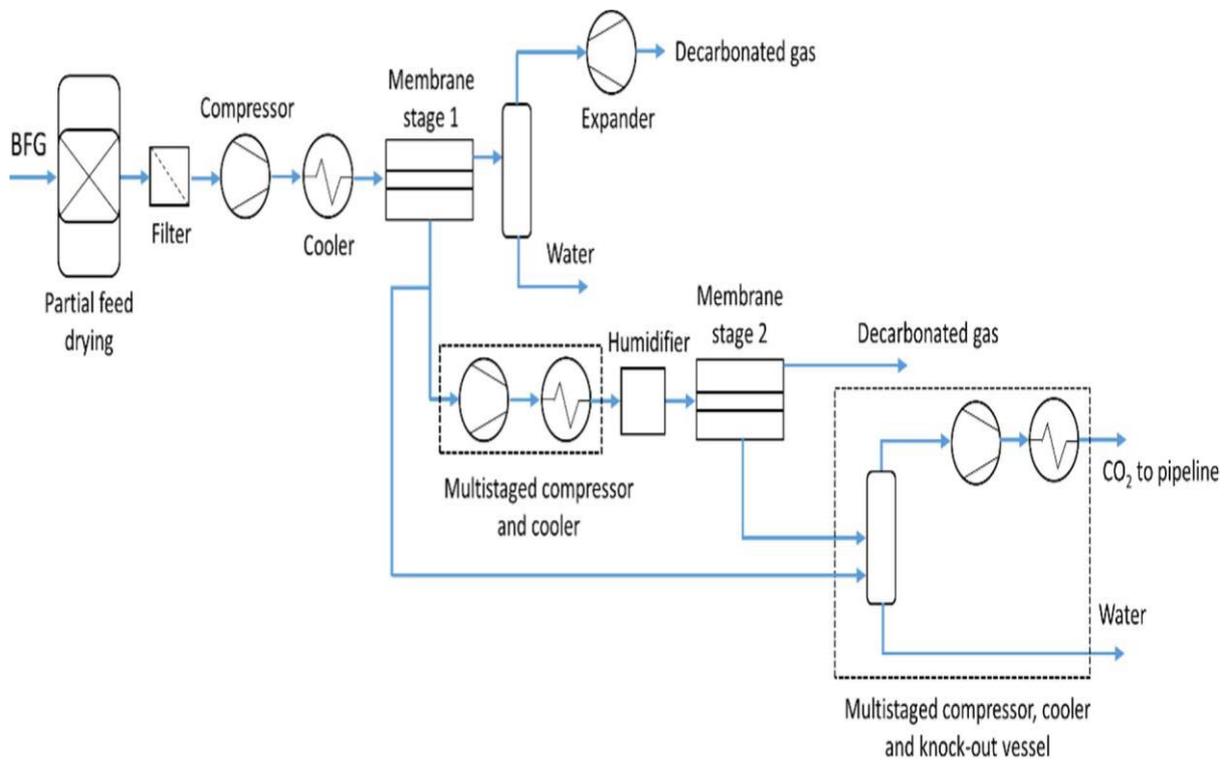


Figura 35: unità di cattura con membrane

Quando i flussi di gas hanno una percentuale di CO<sub>2</sub> superiore al 25% (per esempio nelle emissioni dalle cokerie) si utilizza un processo leggermente modificato. Il primo livello di membrane è diviso in due step, con percentuali di cattura rispettivamente del 68 e 80 %; il retentato ottenuto ha l'8 % di CO<sub>2</sub>. Il flusso che supera il primo livello raggiunge il secondo; il permeato finale ha l'81 % di CO<sub>2</sub> e viene mescolato con il permeato del primo step del primo livello, prima di raggiungere il sistema di condensazione e compressione finale.

L'energia utilizzata è di circa 235 kWh / t di CO<sub>2</sub> catturata, l'area della membrana singola è di 2780 m<sup>2</sup>/ (t/h) CO<sub>2</sub> (Baker et al.).

L'ultima tecnica analizzata in questa sezione è quella criogenica, che prevede la separazione dell'anidride carbonica attraverso il raffreddamento a basse temperature e la successiva condensazione. I flussi di gas devono avere una concentrazione di CO<sub>2</sub> molto alta. Con questa tecnologia si garantisce l'assenza di assorbitori chimici o adsorbenti, non sono necessarie grandi differenze di pressione come per le membrane e si possono ottenere flussi con purezza elevatissima.

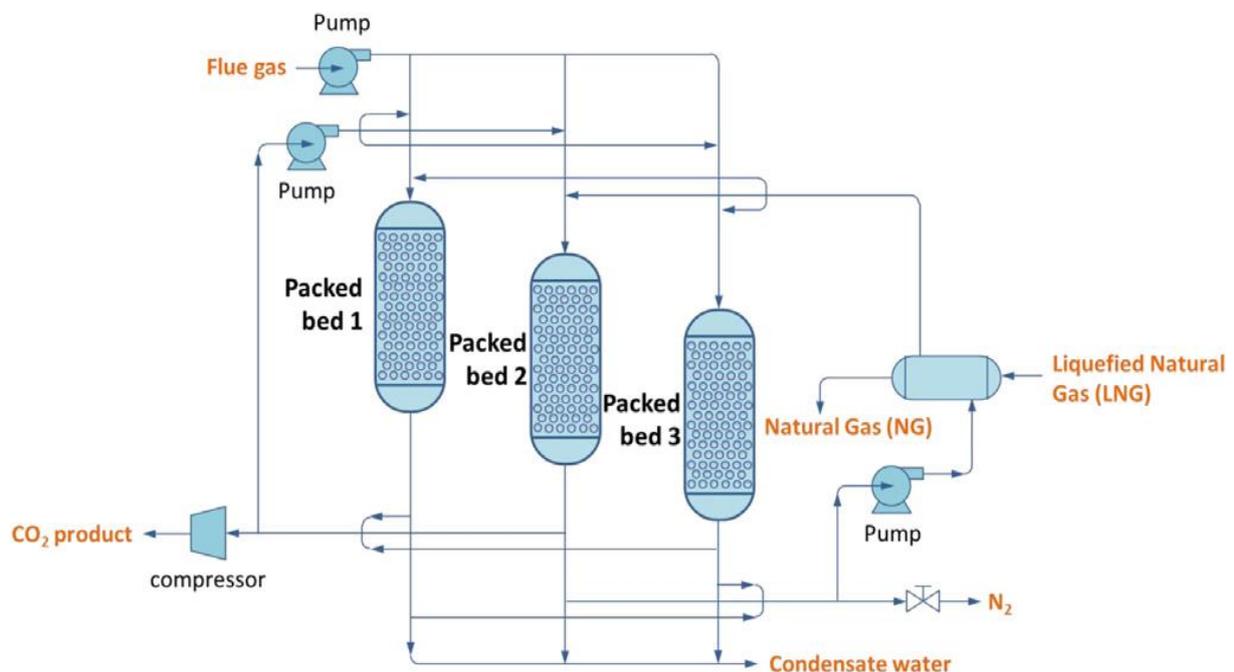
La CO<sub>2</sub> raffreddata può essere facilmente compressa per il trasporto, ma il processo ha costi elevati a causa della refrigerazione e della rimozione di acqua per evitare la formazione di

ghiaccio; a causa dei costi alti e delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> richieste, la separazione criogenica è utilizzata poche volte come unità di cattura diretta, più spesso è complementare ad un'altra tecnica, come nel caso della sezione di purificazione criogenica a valle del VPSA.

In **figura 36** è presentata la configurazione più diffusa, a letti impaccati. La miscela di gas arriva ad una temperatura elevata in corrispondenza dei letti impaccati, refrigerati criogenicamente. La separazione avviene sfruttando i differenti punti di sublimazione e rugiada delle specie chimiche. Il flusso si raffredda e il materiale del letto si riscalda fino all'avvio della condensazione dell'acqua sulla superficie impaccata. Nella parte anteriore una certa quantità di H<sub>2</sub>O congela, ma questo effetto è trascurabile. Dopo che tutta l'acqua viene condensata, la miscela di gas viene ulteriormente raffreddata finché anche la CO<sub>2</sub> inizia a cambiare fase. A pressioni atmosferiche l'anidride carbonica può passare direttamente dalla fase gassosa alla fase solida, con la trasformazione di sublimazione. La CO<sub>2</sub> solida viene depositata sulla superficie del letto, mentre l'azoto non subisce alcun cambiamento di fase e rimane inalterato, perché la temperatura per il passaggio di fase per N<sub>2</sub> è molto più bassa. Quando la superficie del letto è riempita totalmente deve iniziare la fase di ripristino, altrimenti il materiale solido può sfondare la struttura su cui si trova; in questa fase si può sfruttare parte del calore raccolto durante il riscaldamento iniziale del letto.

La CO<sub>2</sub> viene rimossa e viene in parte compressa per il trasporto e in parte riciclata e mescolata con i flussi di gas che arrivano all'ingresso del letto, per favorire i processi successivi.

Dopo la fase di rimozione della CO<sub>2</sub> si provvede ad eliminare anche l'H<sub>2</sub>O dai letti, con un contemporaneo raffreddamento per poter ricominciare il ciclo. La presenza di tre letti in parallelo consente un processo continuo, in cui è possibile fronteggiare problemi di intasamento e di cadute di pressione.



*Figura 36: schema di cattura criogenica a letti impaccati*

Per il raffreddamento serve una sorgente adeguata, che spesso consiste nel gas naturale liquefatto (LNG), che evapora in un'apposita sezione. Se non è disponibile LNG a basso prezzo si usa un refrigeratore, che conduce però ad elevati consumi di energia.

### 3.5 Nuovi metodi di cattura con possibilità di sviluppo

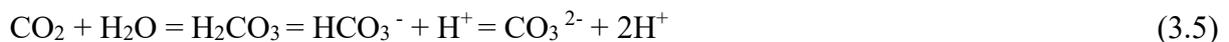
In questa sezione vengono descritte alcune tecniche alternative per la cattura della CO<sub>2</sub>, che attualmente non sono ancora diffuse su larga scala, ma potrebbero presto diventare vantaggiose rispetto ai metodi descritti in precedenza.

Uno di questi è la mineralizzazione a partire dalle scorie prodotte nel processo siderurgico. Le scorie contengono grandi quantità di metalli alcalino terrosi (come silicati, calcio e magnesio) che possono formare carbonati e favorire l'immagazzinamento della CO<sub>2</sub>. Il contenuto di calcio e magnesio nelle scorie deriva principalmente dalla decomposizione dei carbonati corrispondenti con successivi legami con impurità presenti nei materiali che alimentano l'altoforno. La reazione della CO<sub>2</sub> con le scorie crea la rigenerazione dei carbonati.

Nel processo diretto le reazioni che coinvolgono la CO<sub>2</sub> avvengono in fase acquosa o all'interfaccia tra gas e solido. La reazione dell'ossido di calcio e dell'ossido di magnesio con l'acqua porta alla formazione di idrossidi, quella tra ossidi e biossido di carbonio dà origine a carbonati stabili, come il carbonato di calcio (calcite). Il processo diretto in fase acquosa è il più efficiente; è stato analizzato dall'Università Missouri di Scienze e Tecnologie negli USA, che ha sviluppato un reattore a due stadi.

Nel meccanismo indiretto il metallo alcalino viene estratto per primo dalla matrice di scorie e precipita come carbonato. I possibili agenti di estrazione includono acido acetico, acido nitrico, acido cloridrico, idrossidi e sali di ammonio.

Le reazioni chimiche principali sono le seguenti (con M = Mg o Ca) :



Con TDIC (total dissolved inorganic carbon) si indica il carbonio complessivo che non ha partecipato alle reazioni.

La quantità di scorie prodotta con altoforno, BOF ed EAF ammonta rispettivamente a 275, 126 e 169 kg (con una tonnellata di acciaio). La capacità di stoccaggio teorica con la mineralizzazione varia da 0.29 a 0.52 kg CO<sub>2</sub> / kg scorie. Considerando una produzione annua di 400 Mt di scorie e una capacità media di 0.41 kg CO<sub>2</sub>/kg scorie, si evita il rilascio in atmosfera di 163 Mt di CO<sub>2</sub>.

L'efficienza del processo dipende dalle caratteristiche della specie alcalina (dimensione delle particelle, struttura dei silicati, composizione) e dalle condizioni operative (temperatura, pressione parziale CO<sub>2</sub>, pH). Le scorie ottenute con i processi siderurgici sono particolarmente adatte a causa delle dimensioni limitate delle particelle e del contenuto elevato (25-45 %) di specie alcaline molto reattive. Il processo di mineralizzazione può essere combinato anche con un'altra tecnica di cattura, applicandolo in un impianto con CCS nelle varie sezioni dove vengono prodotte scorie; può condurre alla diminuzione del 25 % del volume di gas che

raggiungono l'unità di cattura, diminuendo la complessità del sistema e aumentando la concentrazione di CO<sub>2</sub> nei flussi di gas.

Alcuni fattori critici vanno però tenuti in considerazione: le scorie possono essere costituite da composti con capacità differenti di mineralizzazione (la loro diffusività può variare fino a 8 ordini di grandezza), con grande sensibilità alla presenza di umidità e alla concentrazione di CO<sub>2</sub>; alcuni minerali possono andare incontro a rallentamenti delle reazioni fino a passivazione completa, soprattutto se sono caratterizzati da una struttura amorfa. Il problema principale è proprio la passivazione, associata spesso al fenomeno del "mineral locking", cioè la perdita del potenziale di mineralizzazione dovuta all'occlusione geometrica da parte delle specie non reattive. Una soluzione affidabile è procedere con una solidificazione lenta delle scorie, cercando di sfruttare fonti di energia rinnovabile per l'intero processo. Aumentando il tempo di solidificazione si ottiene una maggiore distribuzione granulometrica dei minerali che riduce gli effetti del "mineral locking" e una segregazione di piccole specie ioniche (es. Mg, Al, Fe) che aumenta la diffusività della matrice dei silicati. Si è dimostrato che gli effetti inibitori del "mineral locking" vengono rimossi quando i composti reattivi che contengono Mg o Ca superano il 20% del volume totale o quando il rapporto tra il diametro delle particelle delle scorie rispetto al diametro dei grani dei minerali è  $\leq 2$  (tale alterazione può essere ottenuta tramite operazioni di macinazione). Seguendo queste accortezze le reazioni presentate in precedenza possono concludersi in tempi di circa un'ora, con efficienze nette di mineralizzazione di CO<sub>2</sub> molto elevate e basse possibilità di bloccaggio.

Sono stati effettuati degli studi per valutare le differenze tra MgO e CaO in soluzioni acquose al variare di alcuni parametri operativi, per capire quali ossidi siano più convenienti per il processo di mineralizzazione.

La velocità del processo complessivo dipende soprattutto dalla capacità di dissoluzione della CO<sub>2</sub> nella fase acquosa, controllata dal pH della soluzione, dalla superficie disponibile di interfaccia tra gas e liquido e dal gradiente di CO<sub>2</sub> attraverso questa superficie. L'assorbimento totale di CO<sub>2</sub> in acqua è massimizzato da alta turbolenza, da un gradiente elevato e da un pH più alto. Maggiore turbolenza porta infatti alla riduzione dello spessore dello strato interfacciale diffusivo e alla formazione di bolle di gas fornendo una maggiore superficie. A bassi valori di pH le reazioni si fermano con la formazione di H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; con pH più alti la formazione di HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> diventa rilevante e la velocità aumenta esponenzialmente per pH > 9 (*Back et al.*).

Le reazioni di CaO e MgO con la CO<sub>2</sub> in soluzione acquosa si verificano a valori di pH nettamente diversi. Al variare della temperatura e con concentrazioni solido-liquido (mol/L) simili, le reazioni con ossido di calcio hanno mostrato un pH sempre maggiore di 12, mentre quelle con ossido di magnesio valori inferiori, compresi tra 9 e 11. Di conseguenza sono state osservate velocità massime di assorbimento di CO<sub>2</sub> inferiori per MgO, con forte dipendenza dalle condizioni esterne, come la temperatura o la concentrazione di CO<sub>2</sub>. Dopo il completamento delle reazioni, la quantità di TDIC è più alta per quelle che coinvolgono il magnesio. La dissoluzione dell'idrossido di calcio e la precipitazione della calcite sono molto più rapide (due ordini di grandezza) rispetto alle corrispondenti reazioni con magnesio.

Scorie molto ricche di calcio possono essere quindi utilizzate in modo efficiente, con reazioni più rapide, a causa di pH superiori, trasferimento rapido di CO<sub>2</sub> in fase liquida ed elevata solubilità dei prodotti della reazione controllante, cioè la dissoluzione di Ca(OH)<sub>2</sub>.

La **figura 37** presenta un confronto generale tra la mineralizzazione con Mg o Ca, sulla base dei concetti spiegati finora.

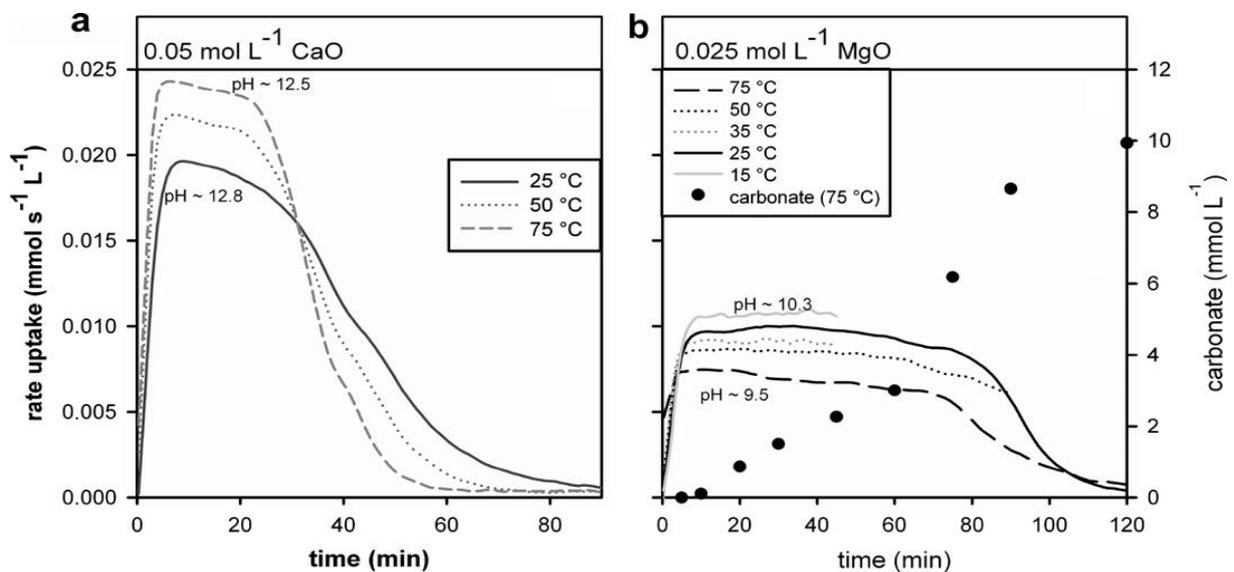
Con una temperatura più alta, ad esempio passando da 25 a 75 °C, migliora il trasferimento della CO<sub>2</sub> in acqua nel sistema con CaO, principale fattore che porta alla precipitazione più

rapida della calcite e all'aumento della velocità di cattura. A temperature più alte diminuisce il TDIC amplificando il gradiente di concentrazione della  $\text{CO}_2$  tra il gas e la fase liquida.

Il pH scende leggermente (negli esperimenti riportati da 12.8 a 25 °C a 12.5 a 75 °C) perché dipende dalla solubilità degli ossidi, inversamente proporzionale alla temperatura, ma ha un'influenza inferiore.

Il grafico a destra mostra l'effetto opposto nel caso del magnesio. Con una temperatura maggiore la dissoluzione in acqua diminuisce, mentre l'andamento del pH è analogo al caso precedente. Tra 25 e 50 °C non si osserva alcuna precipitazione di carbonati; al contrario a 75 °C si hanno precipitazioni sempre più frequenti con il procedere delle reazioni, ma il pH inferiore e il basso trasferimento della  $\text{CO}_2$  prevalgono e portano al rallentamento della velocità di cattura.

Le precipitazioni ad alte temperature dipendono dal carattere altamente ionico del catione  $\text{Mg}^{++}$ , che a temperatura ambiente è fortemente idratato, mentre quando raggiunge 75 °C ha legami più deboli tra gli strati di idratazione, consentendo una più facile cristallizzazione.



**Figura 37:** effetto di differenti temperature sulla velocità di cattura e sui valori di pH in esperimenti di mineralizzazione di CaO e MgO, con concentrazioni solido-liquido rispettivamente di 0.05 mol/L e 0.025 mol/L e pressione parziale della  $\text{CO}_2$  pari a 0.01 Mpa.

Un altro metodo alternativo per la cattura della  $\text{CO}_2$  è la tecnica del looping chimico.

Di solito è utilizzata in precombustione, con la presenza di ossidi di metallo solidi che prelevano l'ossigeno dall'aria in un primo reattore e lo trasportano al secondo, dove avviene la combustione vera e propria. Dopo la reazione il metallo viene riportato dal reattore di riduzione a quello di ossidazione, chiudendo così il ciclo.

Nel settore siderurgico si può implementare un processo simile in postcombustione, per separare il biossido di carbonio dai flussi di gas principali prodotti nell'acciaieria; in particolare si utilizza l'ossido di calcio, nel Calcium Looping (CaL) o nei reattori avanzati Ca-Cu.

La tecnica CaL sfrutta due reattori a letto fluido circolante (CFB), uno per la carbonatazione dell'ossido di calcio e uno per il processo inverso, in cui si verificano rispettivamente le reazioni (3.9) e (3.10).



Entrambi i reattori CaL funzionano ad alta temperatura: il primo a circa 500-600 °C e il secondo a circa 900-980 °C (*Cormos*). L'elevata temperatura di esercizio del sistema consente la generazione di vapore ad alta pressione, con influenza positiva sulla gestione energetica complessiva dell'acciaieria. Altri vantaggi di questa tecnologia sono la percentuale di cattura di CO<sub>2</sub> elevata, il grande potenziale di recupero del calore ad alta temperatura e la facile integrazione in un'acciaieria (si usano letti fluidizzati già diffusi per le ammine). Il sorbente a base di calcio, inoltre, dopo una serie di cicli può essere riutilizzato in altre zone nell'acciaieria (sinterizzazione, forno a ossigeno basico, siviera) riducendo la produzione nei forni a calce e le relative emissioni.

Come si nota dalla **figura 38**, nel primo reattore possono essere trattati i principali flussi di gas emessi in un impianto siderurgico; la CO<sub>2</sub> viene separata dalla miscela di gas, che in uscita risulta quindi impoverita di anidride carbonica e può essere emessa in atmosfera o in modo più efficace ricircolata nell'altoforno (nelle tubiere a 900 °C o nella zona centrale a 1200 °C).

Il sorbente viene poi trasferito nel secondo reattore per la rigenerazione; la decomposizione del carbonato è un processo endotermico, perciò si inietta ossigeno per fornire calore e stabilire condizioni di ossicombustione; viene inserito anche gas naturale, per limitare la contaminazione da azoto del flusso di CO<sub>2</sub> catturato e per evitare la crescita esponenziale della temperatura nel reattore.

Utilizzando altri gas combustibili delle acciaierie, come COG, BFG e BOFG, si coinvolgerebbero quantità significative di azoto che andrebbero a finire nella CO<sub>2</sub>. Il sorbente rigenerato torna poi al primo reattore e il flusso di CO<sub>2</sub>, che ha già elevata purezza, raggiunge il compressore a valle.

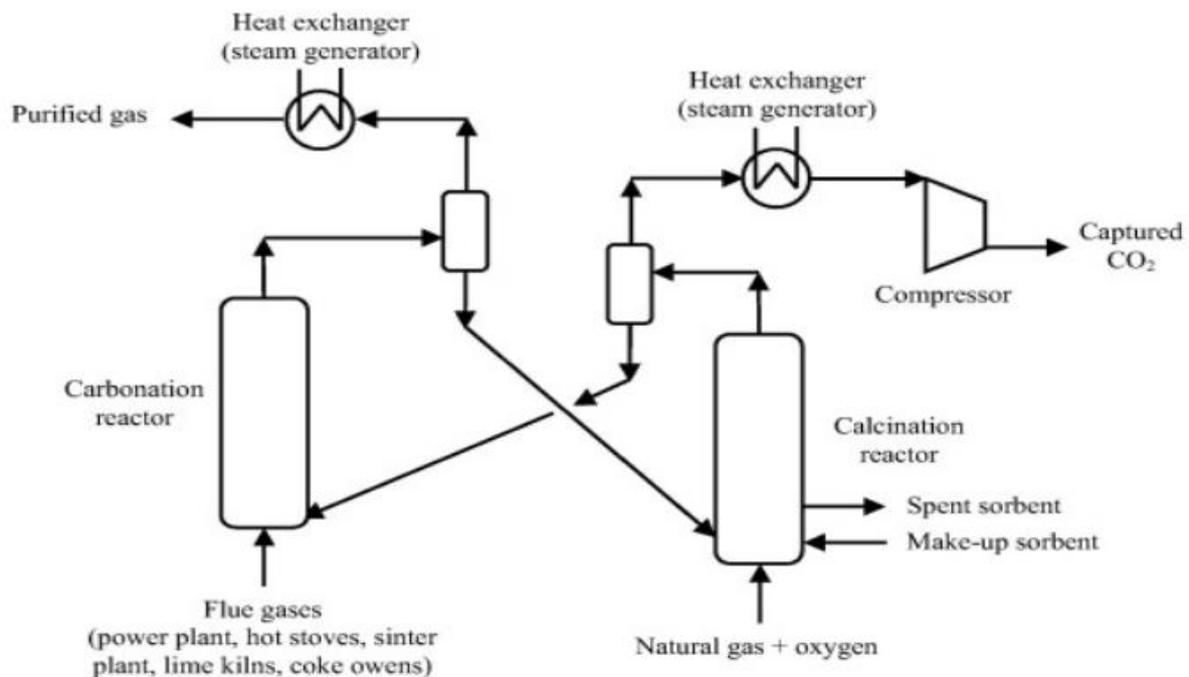


Figura 38: unità di cattura della CO<sub>2</sub> con CaL

Il sistema può essere ottimizzato dal punto di vista energetico: la reazione (3.9) è esotermica, perciò il calore rilasciato può essere utilizzato in un impianto a vapore o per riscaldamento di flussi in altre zone dell'impianto, compensando richieste alte di energia (ad esempio per il secondo reattore o per il riscaldamento del flusso di gas da ricircolare nell'altoforno). Questo vantaggio compensa la richiesta di gas naturale, ossigeno e calore per la rigenerazione e nel complesso il processo è più conveniente rispetto ad altri sistemi di cattura. I sorbenti sono più resistenti alle impurità rispetto alla tecnica VPSA e non è richiesto vapore come nel sistema MDEA.

Le condizioni del secondo reattore devono essere un compromesso tra la maggior velocità di reazione ottenuta a temperature più elevate e la ridotta velocità di degradazione del sorbente a temperature inferiori. Durante ogni ciclo una parte del sorbente subisce logoramento, perciò per mantenere la capacità assorbente complessiva si provvede a una parziale sostituzione con un sorbente nuovo, nella parte inferiore del secondo reattore.

Con lo stesso procedimento seguito con altre tecniche di cattura, si può effettuare un confronto tra diverse strategie impiantistiche. In **tabella 5** sono riportati parametri relativi al caso A, in cui si prevede una cattura della CO<sub>2</sub> dai BFG e BOFG e al caso B, in cui la cattura è estesa alle principali fonti di emissioni, elencate nei paragrafi precedenti. Si nota che il secondo caso porta a efficacia di cattura simile e necessita di una portata quasi doppia di gas naturale per la rigenerazione, ma la CO<sub>2</sub> complessivamente catturata è molto maggiore.

Indicatore di performance	Unità di misura	Caso A	Caso B
Portata di gas naturale	t / h	31.40	52.40
Potenza elettrica netta	MW	282.66	321.53
Efficienza elettrica netta	%	32.04	27.79
Efficacia di cattura	%	95.44	94.09
CO <sub>2</sub> catturata	Kg/t acciaio	1023.19	1709.52

*Tabella 5: indicatori di performance di impianti di cattura con CaL*

L'istituto di ricerca per la tecnologia industriale (ITRI) ha stimato che il sistema CaL integrato ha un costo di circa 30 dollari / t di CO<sub>2</sub> catturata. I costi per il Calcium Looping sono quindi dimezzati rispetto all'assorbimento (nonostante investimenti iniziali superiori per l'unità di cattura) e la capacità di cattura è superiore. Sono in svolgimento due grandi progetti dimostrativi, uno in collaborazione con l'Università di Darmstadt in Germania e uno a La Pereda, in Spagna. Siccome l'integrazione in un'acciaieria non presenta grandi problemi, le ricerche sono incentrate soprattutto sull'ottimizzazione delle sostanze per l'assorbimento, con processi di pretrattamento come la miscelazione a secco con nanopolveri. Gli obiettivi sono diminuire il loro deterioramento e migliorare l'efficacia (ad esempio un aumento dei tempi per la rigenerazione può incrementare del 10 % la capacità di assorbimento).

Un progetto interessante prevede l'integrazione della tecnica SEWGS con il looping con calcio, con configurazioni apposite per trattare i vari flussi di gas che provengono dalle acciaierie e

possibilità di cattura ancora superiori al semplice CaL. A partire dal 2018 il gruppo EU ASCENT sta lavorando alla modellazione dinamica dei reattori. In **figura 39** è riportato uno schema riassuntivo del processo applicato ai BFG, che si sviluppa in modo ciclico attraverso tre reattori a letto impaccato. Nel reattore in alto, chiamato CASOH (Calcium Assisted Steel-mill Off-gas Hydrogen) avviene la fase principale del processo, dove si produce una miscela con idrogeno e azoto a partire dal flusso di BFG in ingresso. Le particelle a base di rame agiscono come catalizzatore per la reazione di spostamento del gas d'acqua; la carbonatazione del CaO separa la CO<sub>2</sub> e contemporaneamente favorisce lo spostamento dell'equilibrio della reazione WGS verso i prodotti, con una maggiore produzione di H<sub>2</sub>. Si ottiene una conversione quasi totale del CO a temperature tra 500 e 700 °C (*Fernandez et al.*).

L'aumento di temperatura va controllato perché le reazioni WGS e del CaO sono entrambe esotermiche. Una volta completata la carbonatazione serve una rigenerazione del sorbente, altrimenti nel reattore CASOH si sviluppa solo più la reazione WGS. Il calore per la rigenerazione è fornito in parte dalla reazione WGS stessa e in parte dal calore sviluppato in un secondo reattore, dedicato all'ossidazione del Cu in CuO. Il letto va raffreddato prima dell'ossidazione, tramite un getto di gas inerte, di solito azoto.

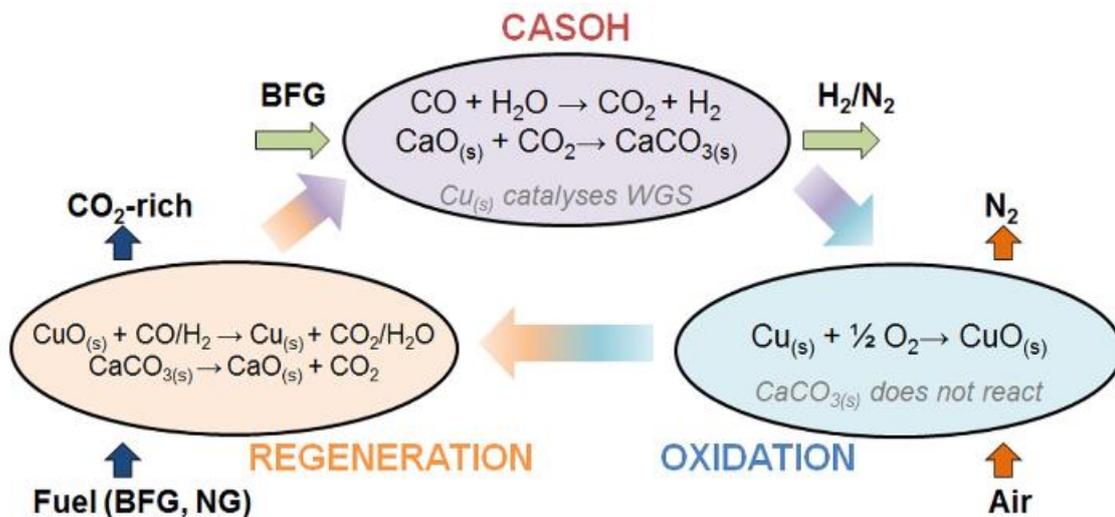


Figura 39: schema riassuntivo del processo Ca-Cu

Per la rigenerazione si possono utilizzare diversi gas combustibili, come BFG, COG, BOFG o gas naturale esterno. Il CH<sub>4</sub> deve essere fornito dall'esterno, ma consente di ottenere come prodotti quasi unicamente H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, con facile purificazione, efficacia di cattura massima e con la possibilità di inviare i BFG interamente nel CASOH. Discorso simile per BOFG e COG, che però sono disponibili in quantità limitate. Utilizzando i BFG, composti da 50 % di N<sub>2</sub>, la purificazione della CO<sub>2</sub> dopo la rigenerazione è più complessa. La riduzione esotermica di CuO in Cu fornisce calore aggiuntivo, per cui non è necessario iniettare ossigeno come nel processo base CaL. Il ciclo si conclude con un nuovo getto di gas inerte per portare la temperatura a livelli ottimali per le reazioni nel reattore CASOH.

Questo processo non è applicabile solo per i BFG, ma anche per i COG e i BOFG. Invece di ottenere una miscela H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> come per i BFG, i BOFG possono essere trattati con WGS e Ca-Cu ottenendo separatamente un gas arricchito con H<sub>2</sub> (> 75 % di purezza), N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> pura.

I COG possono essere inseriti in un circuito chimico Ca-Cu combinato con reforming per ottenere H<sub>2</sub> (>95 % di purezza), N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. L'idrogeno è utile per la generazione di elettricità o per applicazioni in riduzione diretta, l'azoto per la sintesi chimica, ad esempio per la produzione di ammoniaca. Qualsiasi combinazione di BFG, COG e BOFG può essere considerata variando il rapporto tra Ca e Cu nei reattori per ottenere i prodotti desiderati.

### 3.6 Trasporto, stoccaggio e utilizzo della CO<sub>2</sub>

La fase di cattura produce un flusso di CO<sub>2</sub>, compresso e purificato per lo stoccaggio in siti appositi, che nella maggior parte dei casi si trovano a una certa distanza dall'impianto siderurgico. La purezza necessaria al trasporto deve essere almeno del 95 % (*Lu et al.*); le specie chimiche non condensabili, come azoto, ossigeno, idrogeno, metano e argon, non devono superare il 4 %. La presenza di maggiori impurità non influenza più di tanto il costo per il trasporto, ma quello per la compressione post-cattura. Il vapore acqueo deve essere condensato quasi totalmente, perché in presenza di acqua la CO<sub>2</sub> può dar luogo alla formazione di acidi deboli con rischio di corrosioni.

Il trasporto può avvenire anche per via navale, ma per fattori economici e logistici si preferisce quasi sempre utilizzare delle tubazioni che collegano l'acciaieria al sito di stoccaggio oppure, se le distanze sono brevi, camion o altri mezzi pesanti. La CO<sub>2</sub> può essere trasportata in forma liquida, gassosa o in condizioni supercritiche, dove non c'è differenza tra fase liquida o fase di vapore; quest'ultima possibilità prevede temperature al di sopra di 31.4 °C e pressioni al di sopra di 7.38 MPa, è la soluzione più economica per le alte densità raggiunte ed è quindi la più diffusa, ma può favorire la precipitazione di impurezze con formazioni di fasi indipendenti. In alcuni casi si preferisce mantenere la pressione al di sopra del punto critico, ma la temperatura a un livello inferiore (fase fluida densa) per evitare un apporto di energia supplementare. In generale le tubazioni garantiscono una fornitura costante, senza bisogno di accumuli intermedi economicamente poco convenienti, ma devono soddisfare requisiti precisi per evitare corrosione e cadute di pressione, soprattutto per distanze ampie.

La progettazione iniziale, basata sulle condizioni ambientali più avverse, porta alla selezione dell'acciaio più adatto per le tubazioni, che può influire sulla capacità di resistenza della struttura a fratture, così come sul costo di costruzione. Per garantire massima sicurezza si prevedono dispositivi per mitigare eventuali perdite, come valvole di arresto di emergenza per un rapido isolamento o giunti rinforzati per bloccare la propagazione di crepe.

Nella **tabella 6** sono riassunti alcuni parametri progettuali, in base alla lunghezza delle tubazioni.

Parametro di progetto	Unità di misura	Corta distanza	Media distanza	Lunga distanza
Lunghezza	km	2-100	100-600	600-800
Capacità di trasporto	Mt/anno	0.06-2	2.8-7.2	10-37
Diametro tubazione	mm	150-270	300-500	600-920
Range di pressione possibile	MPa	0.3-4	3-14.5	7-20

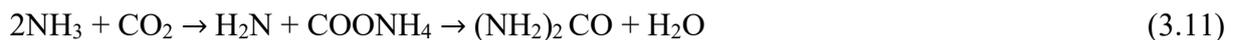
*Tabella 6: parametri di progetto per tubazioni della CO<sub>2</sub>*

Per quanto riguarda lo stoccaggio, è fondamentale valutare alcuni parametri di fattibilità dei siti individuati, in particolare l'impatto ambientale, la capacità di assorbimento di CO<sub>2</sub>, il rischio di fuoriuscite o di piccoli eventi sismici, le condizioni più idonee per l'iniezione. Per rendere efficace lo stoccaggio contro i cambiamenti climatici, l'immagazzinamento della CO<sub>2</sub> deve essere garantito per centinaia di migliaia di anni.

I principali siti di stoccaggio sono pozzi esauriti di petrolio e gas, giacimenti di carbone non più sfruttabili, fosse oceaniche, formazioni saline profonde. Altri siti naturali della biosfera, come foreste o alcuni tipi di terreno, non vengono presi in considerazione a causa di instabilità conseguenti al pompaggio della CO<sub>2</sub> e alla possibile interruzione degli ecosistemi naturali intorno ai punti di iniezione. L'iniezione avviene a profondità di almeno 800 metri, dove l'anidride carbonica ha una densità fino a 600 volte maggiore rispetto alla superficie. Si devono individuare zone adatte, in cui la probabilità di fuoriuscite sia minima. La quantità iniettata e la pressione di pompaggio devono essere scelte con attenzione, in base a proprietà fisico-chimiche del sito di stoccaggio, permeabilità degli strati adiacenti, materiali impiegati nei pozzi di iniezione e stress termici e meccanici, da monitorare nel corso del tempo.

Alcuni studi hanno dimostrato la possibilità di raggiungere 1 Mt di CO<sub>2</sub> iniettata in un anno, in un singolo sito (*Rutqvist*). La capacità di stoccaggio è il risultato di modelli dinamici, che tengono conto del numero di pozzi per il pompaggio e della loro distanza, delle fluttuazioni della velocità di iniezione e del meccanismo geofisico di intrappolamento (in particolare, la CO<sub>2</sub> tende a muoversi verso la superficie occupando spazi porosi e rimanendo bloccata dagli strati di caprock, cioè di roccia impermeabile, poi si dissolve nell'acqua salmastra e infine reagisce con i minerali presenti).

Negli ultimi anni si stanno diffondendo sempre di più nuove applicazioni per utilizzare la CO<sub>2</sub> invece di stoccarla: si parla di CCU (carbon capture and utilization). Il vantaggio principale di questa tecnologia è quello di ottenere prodotti di valore commerciale in grado di bilanciare i costi necessari per la cattura. Come mostrato in **figura 40**, si può effettuare una conversione della CO<sub>2</sub> tramite mineralizzazione, biofissazione o altri processi chimici per la produzione di polimeri, urea o combustibili come il metano e il metanolo. L'urea, prodotta secondo la reazione (3.11), è utile per cosmetici, fertilizzanti, additivi per limitare le emissioni di NO<sub>x</sub> nei veicoli e nelle industrie.



Altri utilizzi non prevedono la conversione della CO<sub>2</sub>, come la desalinizzazione e l'iniezione in pozzi petroliferi o giacimenti di gas attivi (EOR, Enhanced Oil Recovery e EGR, Enhanced Gas Recovery) per aumentarne la produttività. L'ECBM (Enhanced Coal Bed Methane) consiste nello sfruttamento di giacimenti di carbone a grande profondità, dove l'estrazione è particolarmente complessa. Le reazioni tra CO<sub>2</sub> e carbone portano a formazione di gas metano impiegabile in varie applicazioni.

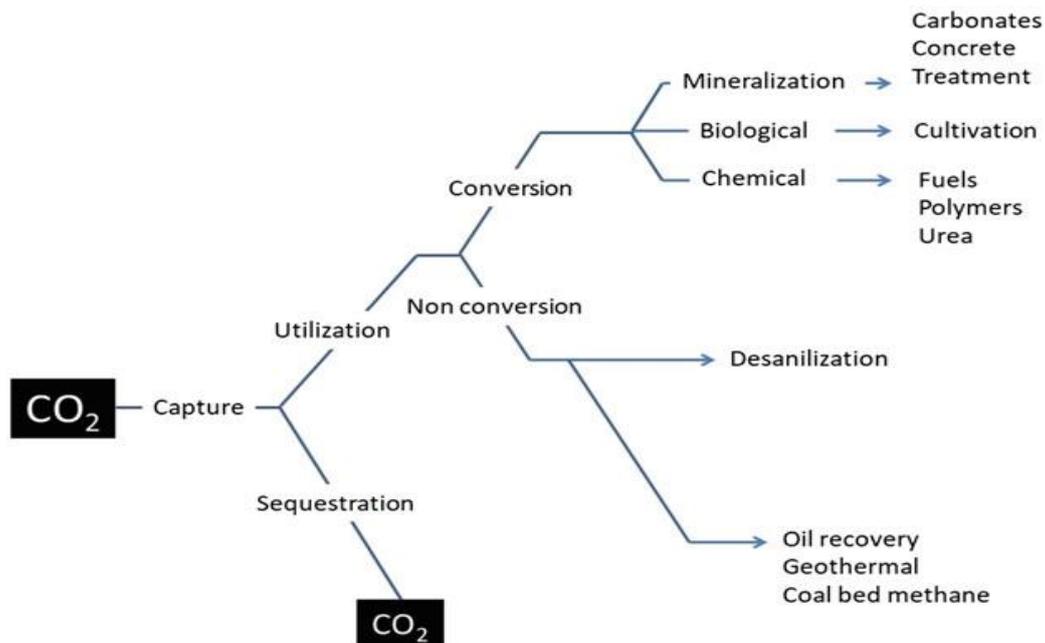


Figura 40: possibili strategie di CCS e CCU

L'EOR è la tecnologia di CCU più diffusa su scala industriale, soprattutto negli USA, dove più del 90 % del petrolio è estratto con questa tecnica; permette di aumentare la percentuale media di estrazione di petrolio dal 30 al 45%. La dissoluzione dell'anidride carbonica nel petrolio permette un deflusso maggiore attraverso i vari strati rocciosi. La quantità di CO<sub>2</sub> che si può stoccare a livello globale con EOR è enorme: secondo alcune stime può raggiungere 350 Gt. Per applicazioni CCU i requisiti di purezza della CO<sub>2</sub> variano a seconda del percorso di utilizzo: in alcuni casi servono valori elevati, come per l'EOR (almeno 95 %), in altri casi non ci sono richieste specifiche, come per mineralizzazione o conversione biologica, anche se una parziale rimozione di impurità come SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> è comunque sempre necessaria per aumentare l'efficienza del processo.

### 3.7 Valutazioni economiche

L'applicazione della tecnologia CCS può condurre a riduzioni importanti delle emissioni di CO<sub>2</sub>, ma deve superare alcuni ostacoli: oltre a ridurre il rischio di perdite durante il trasporto o nei siti di stoccaggio, si devono valutare tecniche per limitare il consumo di energia e il costo necessario per la cattura, che attualmente impediscono un'ampia diffusione del CCS.

Il processo di separazione può essere ottimizzato con l'utilizzo di calore di scarto, specialmente per le tecnologie che richiedono la rigenerazione dei solventi, con il ricircolo di gas separati dalla CO<sub>2</sub> e con un'implementazione intelligente all'interno dell'impianto. Il costo per la cattura applicata all'intera acciaieria cresce esponenzialmente, perché serve inserire molte unità ripetute, anche in corrispondenza di sorgenti minori come piccoli riscaldatori o scambiatori di calore. Come anticipato nell'introduzione di questo capitolo, si preferisce un'introduzione di unità di cattura nei pressi di tutte o alcune delle fonti di emissioni primarie; forno a calce e BOF

richiedono risorse economiche maggiori a causa dei volumi di gas limitati rispetto a centrale elettrica, impianto di sinterizzazione, cokeria e camere di preriscaldamento. Limitandosi a queste 4 sorgenti si ottiene comunque una cattura elevata (80%) delle emissioni totali di CO<sub>2</sub> dell'impianto. Mediamente i costi totali (di capitale e operativi) per la cattura da tutte le sorgenti puntuali sono indicativamente nell'intervallo 70-100 euro/t CO<sub>2</sub>, variabili anche in base al prezzo dell'energia elettrica; i costi legati alla sola operazione di separazione dell'anidride carbonica dipendono dalla tecnica di cattura, verranno indicati in seguito.

Nei costi totali di capitale rientrano le attrezzature, i materiali, la manodopera, oltre a costi variabili per ricerca, assicurazioni, monitoraggio e manutenzione. I costi operativi sono legati alla costruzione e all'inserimento di unità apposite nell'impianto e all'energia da fornire per la separazione e la compressione. I flussi di gas uscenti da altoforno e centrale elettrica devono subire trattamenti di desolforazione e riduzione catalitica selettiva (SCR) perciò vanno considerati come costi aggiuntivi; i livelli di SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> emessi negli altri flussi sono inferiori a 20 ppm, quindi in genere non richiedono pretrattamento. Oltre all'unità di cattura, bisogna tener conto del costo dell'energia richiesta da accessori come pompe, compressori e scambiatori di calore per il raffreddamento dell'acqua, la produzione di vapore e la rigenerazione dei solventi. Maggiore è l'energia elettrica necessaria per la cattura, infine, minore sarà l'elettricità disponibile dalla centrale per altri impegni nell'impianto, ciò potrebbe generare un prezzo supplementare per l'importazione dall'esterno.

La cattura è generalmente più economica per i processi di riduzione diretta con metano o per altoforni con parziale sostituzione del coke con charcoal. L'ossicombustione favorisce una riduzione del consumo di coke e una cattura semplificata, perché i gas d'altoforno hanno quantità limitate di azoto, elevata concentrazione di CO<sub>2</sub> e un potere calorifico superiore rispetto a un processo convenzionale; il risparmio per la cattura è bilanciato però dal costo superiore per far funzionare l'altoforno con le opportune modifiche (soprattutto i costi di capitale sono elevati per l'implementazione delle nuove tecnologie, come l'unità di separazione dell'aria per la fornitura di ossigeno puro).

Quando si studia la fattibilità economica per l'aggiunta di un sistema CCS, si eseguono calcoli precisi che tengono conto di tutte le possibili fonti di emissione e di costo. L'analisi puramente economica si limita alle connessioni dirette con l'unità di cattura, ma è sempre associata da valutazioni su un livello più ampio, con una metodologia LCA (Life-Cycle Assessment); quest'ultima permette di quantificare i potenziali impatti sull'ambiente, considerando l'intero ciclo di vita del sistema. In base ai risultati ottenuti si sceglie il tipo di cattura, la collocazione nell'impianto e la tecnica di trasporto.

Un esempio applicativo è presentato in **figura 41**, dove si considera l'impianto siderurgico di Raahé, nel golfo di Bothnia in Finlandia. In questo caso la cattura è realizzata con assorbimento chimico con ammine e il trasporto della CO<sub>2</sub> avviene per via navale, a causa dell'assenza di siti di stoccaggio appropriati in Finlandia.

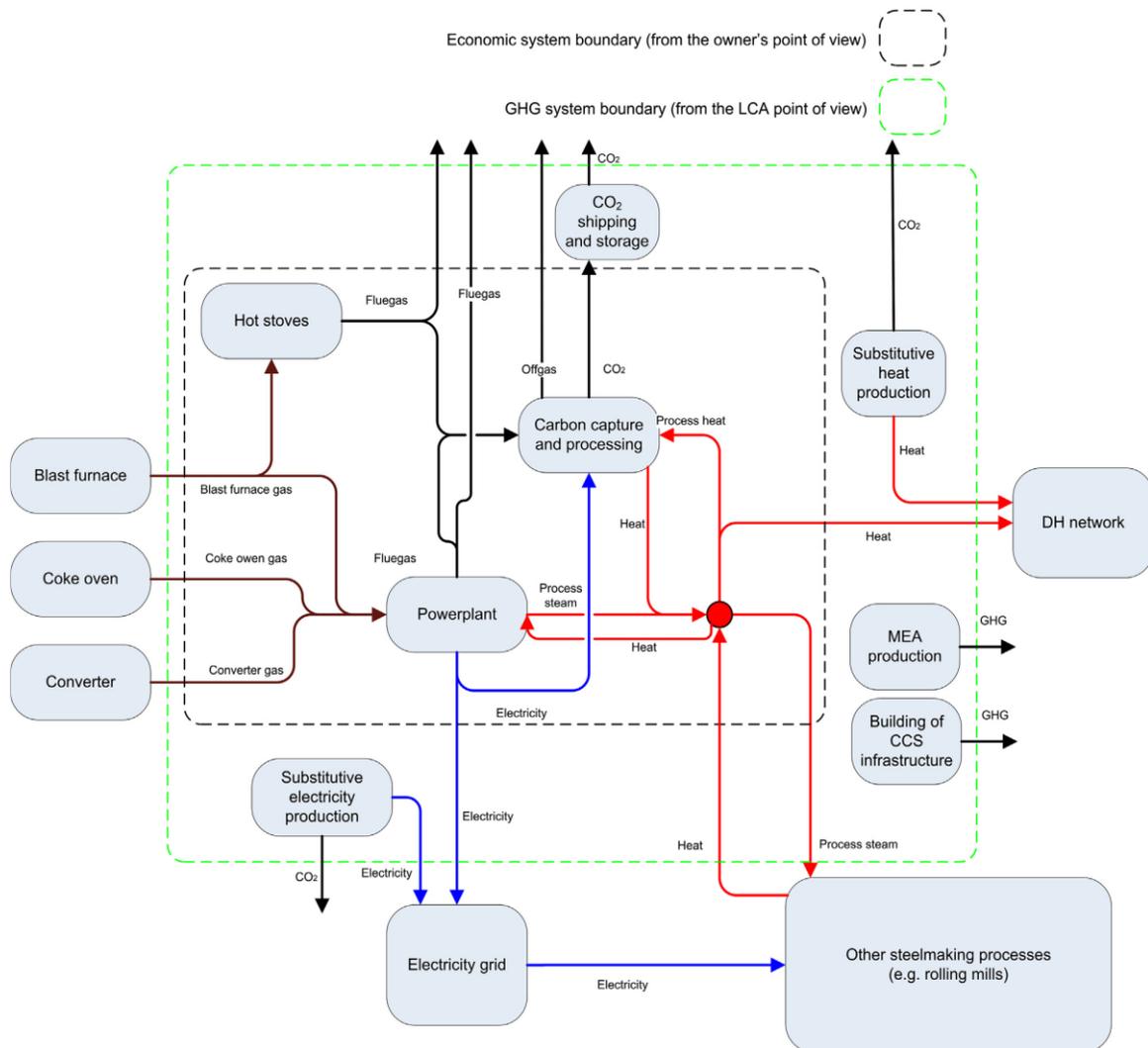


Figura 41: schema generale per la valutazione delle emissioni di CO<sub>2</sub> e per le stime economiche del processo di cattura

I flussi emessi da centrale elettrica e preriscaldatori dell'aria dell'altoforno (hot stoves) rappresentano circa il 75 % delle emissioni totali, quindi si può stabilire un'unica unità di cattura vicina alle due sorgenti, in genere non troppo lontana dall'altoforno; si valuta in seguito se aggiungere altre unità, a seconda dell'impianto (possono variare la collocazione e le quantità emesse dalle varie sorgenti, oltre all'efficacia del tipo di cattura scelta). In impianti non troppo grandi si può pensare a una cattura parziale, mantenendo una buona percentuale di mitigazione di anidride carbonica. La scelta di unità di piccole dimensioni per tentare di risparmiare, tuttavia, non è una buona idea: l'immagazzinamento della CO<sub>2</sub> può essere realizzato con costi operativi più bassi, perché può bastare il calore recuperato in altri processi dell'acciaieria, ma i costi di capitale iniziali sono dello stesso ordine di grandezza.

Negli anni successivi all'investimento iniziale servono continue valutazioni economiche, verificando che la produzione di acciaio dell'impianto non subisca diminuzioni.

Tra i calcoli effettuati annualmente ci sono quelli relativi al BEP (break even point) per il quale il prezzo delle emissioni di CO<sub>2</sub> (CEA, carbon emissions allowance) rende conveniente il CCS e al CAPC (change annual production cost), cioè la spesa annuale richiesta dal sistema CCS.

Un aumento del CEA è legato a un incremento del costo dell'elettricità e del prezzo dell'acciaio. Sfruttando tecnologie avanzate, per esempio passando da un assorbimento con ammine a solventi di nuova generazione, si può far scendere il valore del BEP calcolato. In generale, fissando il prezzo dell'elettricità a 50 euro/MWh, il BEP per il prezzo delle emissioni varia tra 50 e 60 euro/t CO<sub>2</sub> (*Chisalita et al.*). Questo valore aumenta linearmente con il prezzo dell'energia elettrica, con incremento più rapido per i sistemi che prevedono una cattura più estesa.

Il CAPC è calcolato su un livello più ampio, tramite studi LCA. Il risultato si ottiene con la seguente formula:

$$\text{CAPC} = \text{EAC}_{\text{CCS}} + \text{EAC}_{\text{HR}} + \text{EL} + \text{CEA} + \text{CO}_2 \text{ TS} + \text{H}_2\text{O} - \text{DH} + \text{altri costi minori} \quad (3.12)$$

EAC<sub>CCS</sub> è il costo legato all'investimento iniziale per il CCS, che può essere suddiviso in più anni; EAC<sub>HR</sub> è il costo di recupero del calore; EL è il costo legato all'elettricità (segno negativo se la centrale elettrica produce più di quanto viene consumato); CO<sub>2</sub> TS è il costo per trasporto e stoccaggio; H<sub>2</sub>O è il costo per l'acqua consumata per la cattura; DH è il guadagno ottenuto con il calore per teleriscaldamento e altri usi esterni all'impianto.

Nel caso in cui l'eventuale energia elettrica da importare dall'esterno sia prodotta con risorse rinnovabili il costo è ovviamente nullo, mentre se è ottenuta da fonti esauribili come il gas naturale, il loro prezzo aggiunge un'ulteriore variabilità.

Il confronto diretto tra tecniche di cattura non è semplice, perché le condizioni al contorno, le assunzioni e i calcoli effettuati da vari studi sono soggetti a variazioni; servirebbero valutazioni delle diverse tecnologie applicate ad un unico impianto. In **tabella 7** si è cercato di ricavare dei valori attendibili, in base alle fonti più recenti, che possano dare un'idea sui vantaggi delle varie strategie, in termini di efficacia di cattura e costi richiesti.

La tecnologia diffusa da più tempo è l'assorbimento con ammine MEA; la necessità di ridurre i costi ha condotto allo studio di nuove strategie. Il Calcium Looping sembra tra le più promettenti, ma è ancora in fase di ricerca per ottimizzare il processo. L'impiego di ammoniaca è sicuramente la scelta migliore tra le varie opzioni per l'assorbimento. L'uso di tecniche con adsorbimento, come PSA, porta a costi di capitale superiori del 14 % rispetto a MEA, a causa dell'elevata compressione richiesta (il compressore è legato al 60 % del costo totale in PSA); i costi operativi con l'uso di MEA sono però molto più alti per le ampie richieste energetiche, perciò complessivamente l'adsorbimento con PSA è più conveniente. La cattura con adsorbimento è favorita se l'altoforno funziona con ossicombustione, ma il prezzo sale.

Per le membrane la percentuale di cattura è inferiore, ma anche l'investimento necessario. L'applicazione del vuoto sul lato permeato consente di limitare i costi operativi; si può scegliere tra questa strategia e la compressione del flusso, in base al costo della singola membrana, al prezzo dell'elettricità e alle eventuali richieste di concentrazione nei flussi ottenuti. Tra tutte le tipologie, le membrane in carbonio sembrano essere le più convenienti in un futuro prossimo.

Per quanto riguarda la mineralizzazione delle scorie non sono disponibili molti dati relativi ai costi, mentre le ricerche sono incentrate sul miglioramento dell'efficienza del processo, per poter favorire una diffusione a livello industriale, attualmente ancora non raggiunta.

Gli investimenti necessari alla cattura rappresentano il 70-90 % del costo totale in un sistema CCS.

Il costo per il trasferimento della CO<sub>2</sub> per mezzo di tubazioni è funzione della distanza, del tipo di terreno attraversato e dalla quantità trasportata; per lo stoccaggio i costi richiesti sono legati agli impianti di pompaggio della CO<sub>2</sub>, al tipo di sito scelto e alle tecniche di iniezione e monitoraggio. Trasporto e stoccaggio portano a investimenti stimabili nella fase iniziale di un

progetto CCS (sono variabili tra 2 e 15 euro/t CO<sub>2</sub>/250 km per il trasporto e tra 5 e 30 euro/t CO<sub>2</sub> per lo stoccaggio); i costi operativi sono limitati, perciò i costi totali sono molto più bassi rispetto alla cattura. L'utilizzo della CO<sub>2</sub> in sostituzione allo stoccaggio può fornire vantaggi economici importanti; i processi EOR e EGR hanno un costo che oscilla tra 60 e 70 euro/t CO<sub>2</sub>, ma possono generare profitti perché migliorano la produttività dei giacimenti.

Tecnica di cattura	Percentuale di cattura	Costo stimato (2019) in euro / t CO <sub>2</sub>
Assorbimento MEA	94 %	60-80
Assorbimento MDEA	90 %	50-60
Ammoniaca	99 %	35-40
Assorbimento fisico	90 %	40-50
Adsorbimento PSA/VPSA	90 %	40-50
Calcium Looping	95 %	30-35
Membrane	80 %	25-30
Ossicombustione con VPSA	95 %	50-60

*Tabella 7: confronto tra tecniche di cattura*

In generale l'implementazione di un sistema CCS aumenta i costi di produzione in un impianto siderurgico del 30-40 %, ma lo sviluppo tecnologico potrebbe far scendere questo valore di quasi il 20 % nei prossimi dieci anni (*Tsupari et al.*). L'ottimizzazione dei processi di integrazione del calore può dare un contributo fondamentale, oltre a possibili strategie come la diminuzione temporanea delle operazioni di cattura quando il costo dell'elettricità raggiunge valori di picco.

La redditività commerciale dipenderà ovviamente dalla variazione di vari fattori, tra i quali sono dominanti il prezzo futuro dell'elettricità e quello delle emissioni di carbonio, stabilito dalle politiche governative.

# Capitolo 4: sfruttamento dello charcoal nei processi di produzione dell'acciaio

La terza ed ultima strategia analizzata riguarda l'impiego di charcoal, ottenuto a partire dalla biomassa, come agente riducente nell'altoforno in sostituzione del coke.

Dai processi più antichi di metallurgia del ferro, intorno al 1200 a.C., fino al 1700-1800 d.C. la carbonella di legna è stato l'unico mezzo utilizzato per la produzione del ferro. I primi altoforni comparvero in Europa intorno al 1200 d.C., mentre nel diciottesimo secolo in Inghilterra fu introdotto il coke, che pian piano sostituì il carbone di legna permettendo un aumento di produttività e di efficienza. L'incremento esponenziale delle richieste di acciaio negli ultimi decenni ha provocato un aumento delle emissioni, che può essere contrastato riprendendo l'idea originaria di altoforni a carbone di legna. Lo sviluppo di altoforni sempre più grandi conduce però a una differenza sostanziale rispetto al passato: l'altezza raggiunta dagli altoforni causa pressioni elevate e una certa percentuale di coke risulta fondamentale per garantire il sostegno meccanico degli strati sovrastanti. Nel corso di questo capitolo verrà proposto un ampio confronto tra le caratteristiche del coke e dello charcoal e si indagherà la possibilità di sostituzione completa in piccoli altoforni, come a Timoteo in Brasile.

## 4.1 Gestione forestale

Lo charcoal è considerato un combustibile "neutrale", poiché il ciclo del carbonio attraverso la crescita delle piante è molto più breve (5 - 10 anni) di quello del carbone fossile (centinaia di milioni di anni).

Le piante generano molecole di idrocarburi ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) e ossigeno, assorbendo  $\text{CO}_2$  dall'atmosfera e  $\text{H}_2\text{O}$  nel processo di fotosintesi clorofilliana (reazione 4.1).



La generazione della biomassa deve avvenire in foreste gestite in modo sostenibile, per evitare il rischio di deforestazione o sfruttamento inappropriato dei territori. Servono continui monitoraggi per garantire lo sviluppo di un numero di piante in un certo tempo, in base alle richieste di legname; la zona di raccolta deve essere sempre bilanciata da una zona di crescita, in un sistema rotativo che mantiene un equilibrio complessivo. Una quantità importante di carbonio è raccolta nella lettiera, un misto di sostanze organiche morte, come rami e foglie, situate sulla superficie del suolo; la rimozione della lettiera a lungo termine crea però una riduzione della fertilità del terreno.

Un esempio di "forest management" è l'organizzazione di foreste di eucalipto in Brasile, grazie alla compagnia Aperam Bioenergia, che sviluppa ogni anno un piano accurato per tutte le fasi del sistema produttivo, fino all'ottenimento di charcoal per i piccoli altoforni brasiliani, come quello di Timoteo. Si parte con una fase di preparazione del suolo, in cui si scava un piccolo strato, dove il materiale organico già presente è impiegato come fertilizzante naturale; le condizioni fisico-meccaniche del terreno migliorano e diventano ottimali per la piantagione meccanica, che garantisce alta produttività e sicurezza per i lavoratori. Per questa fase si scelgono pianticelle con dimensione ideale, raggiungibile dopo un tempo di circa cento giorni;

oltre alle quantità producibili, l'obiettivo è mantenere un certo target di variabilità genetica. Con Aperam Bioenergia si raggiungono quantità pari a 13 milioni di nuove pianticelle ogni anno.

Il periodo di crescita degli alberi è di sette anni (nei primi due in particolare sono richieste molte attività di manutenzione come difesa dai parassiti e irrigazione), al termine del quale si procede con la raccolta dei tronchi; la semina in una stessa zona avviene ogni 14 o 21 anni, perché i sette anni di crescita iniziale sono seguiti in genere da uno o due periodi in cui il taglio non coinvolge l'intera pianta, permettendo la ricrescita. Parte dei residui forestali, come foglie o ramoscelli, viene lasciata sulla superficie perché potrà contribuire alla nutrizione e alla fertilizzazione. I lavoratori sono informati e preparati giornalmente per sviluppare le capacità necessarie alle operazioni di raccolta, dove si cerca un continuo sviluppo tecnologico, per minimizzare i rischi di incidenti e l'impatto ambientale. A seconda di parametri come inclinazione, accessibilità del terreno ed estensione delle piantagioni si scelgono macchinari appositi, che permettono di accumulare quantità fino a 70 volte maggiori rispetto a quanto si potrebbe ricavare con lavori manuali. Il legno ammassato, fino a 25 m<sup>3</sup> per ora, viene trasportato con grossi camion alle EPU (Energy Production Unit), distanti qualche decina di km, dove avviene la carbonizzazione per ottenere charcoal. I reattori utilizzati hanno efficienza elevata, sfruttano la combustione dei gas generati per produrre elettricità, essiccare la biomassa in ingresso e raffreddare i forni; l'intero processo è controllato e ottimizzato a distanza da piattaforme informatiche. Il ciclo di carbonizzazione varia da 6 a 13 giorni, a seconda della dimensione del forno e del metodo di raffreddamento, con l'eventuale utilizzo di acqua.

La produzione di 450.000 tonnellate annue di charcoal ha reso l'impianto di Timoteo, costituito da due piccoli altoforni, indipendente al 100 % dall'uso di coke, con la riduzione di 700.000 tonnellate annue di anidride carbonica (*aperam website*).

Sono previsti inoltre piani di recupero per le aree più degradate, protezione dei corsi d'acqua, controllo della biodiversità. Tutti questi fattori hanno contribuito all'assegnazione di certificazioni ad Aperam da enti importanti, come FSC (forest stewardship council's).

Nella **figura** seguente si evidenzia il bilancio positivo complessivo per le emissioni di CO<sub>2</sub>.

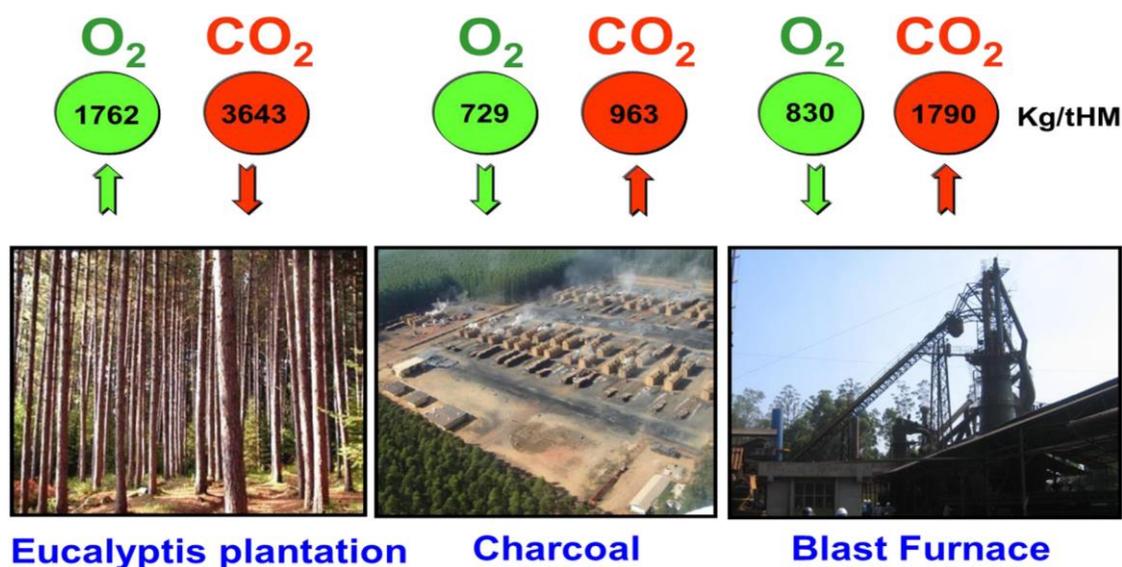


Figura 42: emissioni associate al processo complessivo, dalle foreste all'altoforno

Le foreste di eucalipto in Brasile sono collocate nel territorio del Minas Gerais, a sua volta suddiviso in microregioni; la scelta delle zone più adatte dipende dai valori osservati delle temperature e precipitazioni nelle diverse stagioni, oltre che dalle caratteristiche del suolo. L'aumento della temperatura media globale e la diminuzione di precipitazioni possono alterare le caratteristiche delle regioni bioclimatiche, influenzando le distribuzioni delle specie e modificando la delimitazione delle potenziali aree adatte per piantare nuovi alberi. Le immagini satellitari sono quindi uno strumento essenziale per monitorare la dinamica delle piantagioni su scala regionale, così come le mappe climatiche.

La gestione forestale deve prevedere settimanalmente o mensilmente elaborazione di dati su sfruttamento idrico, produzione e richiesta di legname, utilizzo di nutrienti e fertilizzanti, parametri del suolo. La pianificazione deve permettere la corretta distribuzione di risorse umane e finanziarie. A causa dei prezzi elevati per acquisire terreni, della competizione con altri utilizzi del legname e delle opposizioni da parte di alcuni governi, le aree forestali gestite in modo sostenibile sono spesso su piccola o media scala.

In generale un'organizzazione appropriata dello spazio per la semina può favorire la crescita ed aumentare la produttività: la distanza di tre metri tra le varie file e di due metri tra una pianta e l'altra è la soluzione con maggior probabilità di successo economico (*Schwerz et al.*); distanze minori possono portare a volumi maggiori, ma a costi insostenibili per la produzione e crescita complessiva degli alberi.

La specie forestale può influenzare le caratteristiche dello charcoal, anche se le differenze sono abbastanza contenute. Come già detto, in Brasile si usa soprattutto eucalipto (in varie specie tra cui "Eucalyptus Grandis" e "Mimosa Scabrella"), che ricopre circa il 70 % della superficie forestale del Paese (*Simões et al.*). Come si nota dalla **tabella 8**, la composizione chimica delle diverse specie legnose mostra piccole differenze; l'eucalipto in particolare ha una percentuale di ceneri molto bassa.

Specie legnosa	C	H	N	O	S	Ceneri
Eucalipto	51.2	5.9	< 0.3	41.7	0.02	0.57
Pino	52.5	5.7	0.4	39.7	0.03	1.70
Abete rosso	49.9	5.9	0.4	39.7	0.03	2.30
Faggio	51.4	6.0	0.7	41.8	0.11	7.10
Betulla	57.0	6.7	0.5	35.7	0.10	1.90
Olmo	50.9	5.8	0.7	42.5	0.11	7.40
Olivo	49.4	6.2	0.3	42.1	0.05	2.10
Quercia	50.6	6.2	0.3	42.9	0.10	0.80
Acero	52.0	6.2	0.4	41.3	0.11	3.70
Pioppo	53.6	6.7	0.3	39.3	0.10	2.00
Residui forestali	51.3	6.1	0.3	40.8	0.02	1.33

*Tabella 8: composizione chimica percentuale di diverse specie legnose*

Gli elementi presenti in maggior quantità sono carbonio e ossigeno, seguiti dall'idrogeno e, con valori molto bassi, azoto, zolfo e ceneri; il contenuto medio delle ceneri è composto in prevalenza da CaO ed SiO<sub>2</sub> e in misura minore da K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Più basso è il rapporto C/N, maggiore è la degradabilità della materia organica: l'eucalipto è quindi la specie più resistente alla biodegradazione.

La percentuale maggiore di ossigeno e minore di carbonio rispetto al coke sono alcuni dei motivi che portano alla necessità di una conversione della biomassa prima dell'impiego nell'altoforno.

Esistono molti fattori che possono modificare la struttura e le proprietà del legno di partenza, come l'umidità, le condizioni atmosferiche e del suolo, le tecniche di selvicoltura (es. irrigazione, fertilizzazione...) e di raccolta. I parametri determinanti per le proprietà dello charcoal non sono legati più di tanto alla specie di partenza, ma alle condizioni di trasformazione della biomassa, soprattutto la temperatura raggiunta. La composizione del legno ha invece un effetto importante sulla macinabilità: un maggior contenuto di lignina, come negli alberi di pioppo, riduce i tempi di macinazione.

La "gestione intelligente e sostenibile" delle aree forestali, come nel caso di Aperam Bioenergia, è un requisito fondamentale per mantenere la neutralità del ciclo complessivo e per evitare la raccolta incontrollata di legname, che a lungo termine può condurre a deforestazione (in **figura 43** i risultati di operazioni intensive, che possono causare eliminazioni di vaste superfici verdi). Questo problema è particolarmente diffuso in Africa, dove enormi quantità di legname sono raccolte per essere poi esportate. Il legno destinato a produrre charcoal contribuisce però solo al 7 % della deforestazione globale, anche grazie alla maggiore capacità di rigenerazione e recupero rispetto ai territori destinati ad altri usi, come l'agricoltura (*Pinto et al.*).

Serve trovare un equilibrio tra quantità producibili e biodiversità all'interno delle foreste: sistemi più complessi, che prevedono la piantagione di specie legnose differenti, possono portare a una riduzione dei volumi prodotti a breve termine, ma con il passare degli anni assicurano una maggiore fertilità del suolo e limitano la possibilità di degrado dell'ecosistema. Se nel territorio forestale sono presenti più specie legnose in alcuni casi si può procedere con un taglio selettivo, cioè raccogliendo solo quelle più utili per la produzione di charcoal. Questa tecnica garantisce spesso una maggiore variabilità dopo la ricrescita delle piante, anche se può portare a problemi di erosione del suolo.



**Figura 43:** sfruttamento incontrollato foreste

E' molto interessante cercare di stimare l'area richiesta per ottenere una quantità sufficiente di biomassa e quindi di charcoal, in base alla richiesta di acciaio, immaginando una produzione sostenibile in piccoli altoforni, in cui si riesca a sostituire totalmente il coke.

Il calcolo è ovviamente legato ad alcuni parametri variabili, perciò si possono prendere come riferimento valori medi, con le dovute assunzioni e ipotesi.

Come primo aspetto, si può riportare un'espressione utile a ricavare la produttività P (t / ha / anno) della biomassa.

$$P = \frac{I \cdot E}{\left(\frac{A \cdot D}{C}\right)} \quad (4.2)$$

con I = Intensità della radiazione solare (kcal / ha / giorno);

E = Efficienza dell'ecosistema (efficienza di fotosintesi);

A = Area di piantagione (ha);

D = Radiazione solare (giorni di sole all'anno);

C = Energia immagazzinata nella biomassa secca (kcal / ton).

La radiazione solare e l'efficienza dell'ecosistema dipendono dalla posizione geografica, per esempio le zone tropicali e subtropicali hanno valori più elevati.

Data una certa estensione forestale (A), si ottiene una certa quantità di biomassa, variabile in base alla specie legnosa e a fattori ambientali. In generale vale la relazione (4.3), in cui X è il rendimento dell'area forestale (m<sup>3</sup>/ ha / anno), calcolato a partire dalla produttività. Per le foreste di eucalipto in Brasile il valore di X vale 40; l'obiettivo è arrivare a 60 nel prossimo decennio. Esempi di altri valori di X sono 25 per Cile e Uruguay (eucalipto) e 20 per Indonesia (acacia).

$$A = X * t \text{ biomassa} \quad (4.3)$$

Ipotizzando un contenuto medio di umidità del 44 % si può affermare che per ottenere una tonnellata di charcoal sono necessarie circa sei tonnellate di biomassa. Questo valore può cambiare in base al rendimento e alla temperatura della pirolisi con cui si trasforma il legname (come si vedrà nella sezione successiva con metodi molto efficienti si può arrivare anche ad un rapporto biomassa/charcoal pari a 5).

Considerando un valore medio di X pari a 30, una Mt di acciaio richiede circa 129.000 ha (1290 km<sup>2</sup>) di superficie forestale (*Feliciano-Bruzual*). In base alla produzione del 2019 l'area richiesta sarebbe quindi di quasi 241 milioni di ettari (2.41 milioni di km<sup>2</sup>), con una quantità di biomassa necessaria di 7230 milioni di tonnellate e una quantità di charcoal di quasi 1200 milioni di tonnellate. Si possono fare alcuni esempi di aree coltivabili nei Paesi che generano più acciaio: in Cina la superficie utilizzabile è di 104 milioni di ettari, in Brasile 77, in India 160, negli Stati Uniti 175 (*Mandova et al.*). Come anticipato in precedenza, le opposizioni di governatori ed ecologisti e la concorrenza con il settore agricolo impediscono lo sfruttamento di aree così ampie per la produzione di charcoal. In alcuni Paesi però i vincoli sono minori, come in Australia, Canada, Algeria, Svezia e Finlandia; intensificando il commercio si potrebbe garantire una fornitura costante anche in altri Stati.

I calcoli effettuati come detto si basano su assunzioni medie e possono variare in base a rendimenti nei vari step del sistema complessivo; i risultati danno un'idea sull'estensione forestale necessaria nel caso più estremo, cioè la produzione di tutto l'acciaio globale con

altoforni a charcoal. Esistono anche altre strategie analizzate nei capitoli precedenti, oltre all'utilizzo di rottame, che possono contribuire a fabbricare l'acciaio finale. Si conclude quindi che l'area forestale richiesta non rappresenta un ostacolo insuperabile.

Riassumendo, l'impiego di charcoal negli altoforni permette di ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> associate al processo siderurgico, grazie alla neutralità del carbone di legna rispetto al carbon fossile. Serve però la disponibilità di aree forestali e la loro gestione sostenibile; la raccolta deve essere cioè bilanciata dalla piantagione di nuovi alberi o dallo sfruttamento della rigenerazione naturale, con germinazione delle radici e ricrescita dei fusti.

Si può così arrivare a livelli complessivi molto bassi di emissioni, stimabili in circa 100 kg CO<sub>2</sub>/t carbone, risultato di operazioni di gestione forestale come fertilizzazione, raccolta e trasporto. Il processo di essiccazione e trasformazione in charcoal con la pirolisi spesso è autosostenuto, cioè sfrutta la combustione della biomassa stessa, perciò le emissioni in questa fase sono legate a combustibili non fossili, così come nell'altoforno.

Nella **figura 44**, a sinistra, si osservano forma, colore e dimensione dello charcoal prodotto con carbonizzazione del legname delle foreste. Quelli a destra, invece, sono trucioli di legna, che possono essere anch'essi raccolti e sfruttati per i processi siderurgici, come verrà spiegato in seguito.



*Figura 44: a) charcoal b) trucioli di legna.*

## 4.2 Processi di trasformazione della biomassa

La biomassa, oltre a consentire un bilancio di CO<sub>2</sub> quasi nullo, è caratterizzata da proprietà positive come basso tenore di zolfo e ceneri e può essere utilizzata con benefici economici ed ecologici. Presenta però molti problemi: la raccolta avviene solo durante alcuni mesi dell'anno, perciò è necessario lo stoccaggio del materiale, che nel corso del tempo può deteriorarsi a causa dell'umidità; trasporto e macinazione sono operazioni difficilmente standardizzabili, a causa delle differenze tra specie legnose; potere calorifico e densità sono limitati, così come l'efficienza di combustione, mentre è molto alto il contenuto volatile. Per questi motivi, la biomassa non può essere utilizzata direttamente in processi siderurgici; servono pretrattamenti in unità apposite, che includono riduzione volumetrica, essiccazione e densificazione, seguiti

dalla trasformazione vera e propria in charcoal. Per variazioni dimensionali delle biomasse si possono eseguire operazioni meccaniche come pellettizzazione e bricchettatura.

I processi di conversione della biomassa più diffusi sono la pirolisi lenta o veloce, la torrefazione e la gassificazione. Quest'ultima avviene con bassa concentrazione di ossigeno, a temperature di 700-1200 °C e dà origine a un gas di sintesi e catrame. Lo charcoal è ottenuto come prodotto secondario, così come nella pirolisi veloce, dove le temperature sono più basse (350-700 °C) e si origina soprattutto bio-olio. Per produrre charcoal in quantità elevate le reazioni più efficienti sono quindi la pirolisi lenta e la torrefazione; la prima è ampiamente diffusa a livello commerciale, mentre la seconda è una tecnica più recente, ancora a livello dimostrativo, ma rappresenta comunque una valida alternativa.

L'obiettivo è avere a disposizione prodotti quanto più simili al coke, dal punto di vista chimico e fisico. I prodotti secondari delle reazioni, come bio-olio o altri combustibili, possono essere separati, utilizzati o venduti in modo da compensare in parte il costo della lavorazione. Il calore sviluppato in questi processi determina modifiche strutturali con rimozione di componenti volatili e decomposizione di emicellulosa, cellulosa e lignina.

La torrefazione è un trattamento della biomassa a una temperatura compresa tra 200 e 300 °C, a pressione atmosferica, in assenza di ossigeno e con tempi variabili da pochi minuti a un'ora. A causa delle temperature più basse la quantità di calore rilasciato è contenuta; si decompone solo l'emicellulosa nel legno, perché cellulosa e lignina sono stabili fino a circa 350 °C. Si ottiene come unico prodotto biomassa solida torrefatta, che ha però densità troppo bassa, perciò serve un trattamento di densificazione, che viene effettuato tramite pellettizzazione. L'alta idrofobicità e porosità favoriscono macinazione, pellettizzazione e trasporto, con consumi energetici e costi fino a dieci volte inferiori rispetto al pellet convenzionale. Il problema principale è che il contenuto di carbonio rimane basso (22-35 %), mentre la percentuale di componenti volatili è su livelli alti, siccome le temperature sono contenute.

In alcuni casi si può implementare una sezione di torrefazione per produrre pellet direttamente all'interno di un impianto siderurgico, con la possibilità di sfruttare fonti di calore e gas emessi da altri processi, come quelli delle stufe per il preriscaldamento dell'aria o della centrale elettrica; i gas prodotti con le reazioni possono fornire calore recuperabile per altri usi. Se il costo della biomassa essiccata supera un certo valore, conviene inserire anche l'essiccatore vicino all'unità di torrefazione nell'impianto. Minore temperatura di torrefazione richiede maggior energia per la pellettizzazione successiva, con inevitabili riduzioni della potenza elettrica della centrale; a temperature maggiori aumenta l'efficienza, ma anche i costi sono più alti perché diminuisce la frazione solida in massa.

La pirolisi lenta prevede assenza di ossigeno e consiste in una decomposizione e carbonizzazione della biomassa, a temperature tra 300 e 800 °C; i tempi di reazione variano da 30 minuti a qualche ora.

Come si nota dalla **tabella 9**, lo charcoal ottenuto con pirolisi lenta ha le caratteristiche favorevoli, come alto potere calorifico (30-32 MJ/kg), elevato contenuto medio di carbonio (85-87 %), percentuale di umidità (1-5 %) e di componenti volatili (10-12 %) inferiori rispetto ai valori corrispondenti del carbone fossile con cui viene prodotto il coke.

I principali svantaggi dello charcoal rispetto al carbon fossile sono densità apparente, densità energetica e stabilità meccanica basse, oltre a costi non trascurabili per il trasporto su lunghe distanze (la densità apparente tiene conto del volume totale, considerando anche gli spazi vuoti porosi).

Proprietà	Unità di misura	Trucioli di legna	Pellet di legna	Pellet torrefatti	Charcoal	Carbone fossile
Umidità	%	30-55	7-10	1-5	1-5	10-15
Potere calorifico	MJ/kg	7-12	15-17	18-24	30-32	23-28
Contenuto volatile	%	75-84	75-84	55-65	10-12	15-30
Contenuto di carbonio	%	16-25	16-25	22-35	85-87	50-55
Densità apparente	kg/m <sup>3</sup>	200-300	550-650	650-800	180-240	800-850
Densità energetica	GJ/m <sup>3</sup>	1.4-3.6	8-11	12-19	5.4-7.7	18-24
Contenuto di ceneri	%	0.4-2	0.2-0.4	0.5	0.8-1.4	10
Degradazione biologica	-	Rapida	Moderata	Lenta	Nessuna	Nessuna
Costo di trasporto	-	Basso	Medio	Basso	Medio	Medio

*Tabella 9: proprietà di combustibili solidi*

La densità, la resistenza meccanica e la reattività con l'anidride carbonica sono parametri fondamentali da valutare per scegliere la temperatura di carbonizzazione e gli agenti riducenti più adatti, avendo a disposizione differenti tipi di biomassa in partenza.

Una densità troppo bassa limita il carbonio fisso disponibile per le reazioni nell'altoforno, riducendo la produttività e aumentando il consumo energetico specifico.

Un'elevata resistenza alla compressione è essenziale per il sostegno degli strati di carica di alimentazione, per mantenere la permeabilità del letto riducente ed evitare l'aumento di cadute di pressione. La produzione di particelle fini dovute alla friabilità dello charcoal durante il trasporto su lunghe distanze riduce la forza meccanica e l'efficienza delle reazioni.

La reattività con la CO<sub>2</sub> deve essere limitata, per evitare un consumo troppo rapido del materiale di alimentazione dell'altoforno e per garantire un'efficace riduzione dei minerali di ferro.

La scelta di una corretta temperatura di pirolisi è fondamentale, perché influenza le proprietà dello charcoal ottenuto, elencate in precedenza. Con una temperatura più bassa si aumentano la densità e la frazione solida, ma si ottiene un incremento della reattività con la CO<sub>2</sub> e il peggioramento di altre caratteristiche fisico-chimiche, come il contenuto di carbonio fisso o la stabilità meccanica (questo crea una diminuzione di produttività nell'impianto). Aumentando la temperatura si crea un incremento del contenuto di carbonio e del potere calorifico, ma anche una riduzione di rendimento della trasformazione, perciò serve trovare un giusto compromesso. Nel complesso la temperatura più efficiente per il processo di pirolisi lenta è di 600-700 °C, con una bassa velocità di riscaldamento.

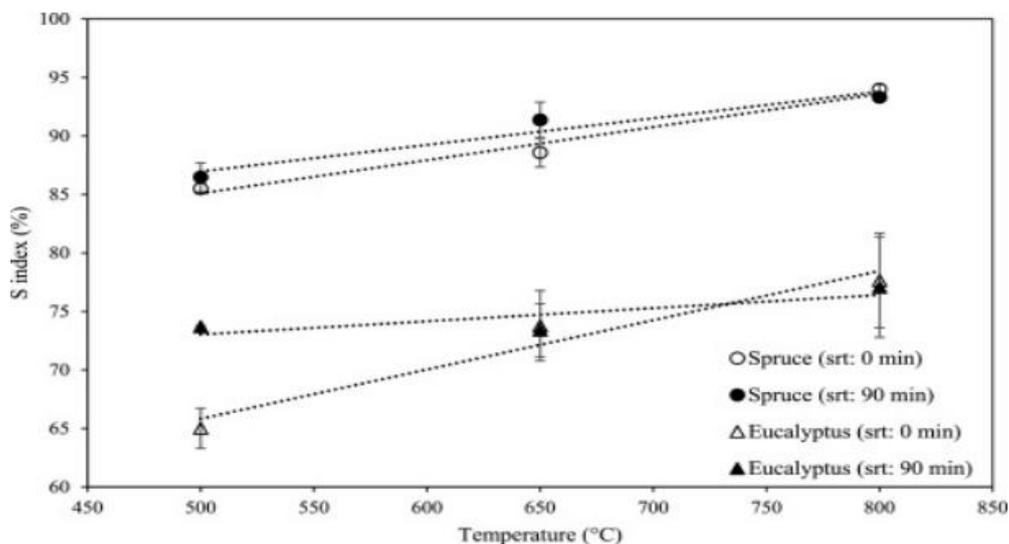
La densità, associata alla porosità, può essere migliorata partendo da una tipologia appropriata di biomassa legnosa o con un processo di densificazione. Minore densità apparente del legno raccolto conduce a maggiore resistenza meccanica nello charcoal prodotto: con densità maggiore compaiono crepe, spazi vuoti e altri micro-difetti durante la pirolisi; il rilascio di

composti volatili da legno ad alta densità aumenta la pressione del gas all'interno delle particelle e può portare modifiche strutturali, con irregolarità e aumento di fragilità.

Sulla base di questi fattori si possono individuare eucalipto e abete rosso come esempi di tipologie ottimali di legno: l'eucalipto garantisce minore reattività con anidride carbonica, mentre l'abete rosso migliora la resistenza meccanica, grazie a una densità di partenza più bassa. Come si nota dalla **figura 45** l'indice S, legato alla stabilità meccanica dello charcoal prodotto, per entrambe le specie legnose aumenta linearmente con la temperatura, mentre il tempo di residenza (SRT, solid residence time) nel reattore di pirolisi non ha grande influenza. Maggiore SRT può invece ridurre in parte la reattività con la CO<sub>2</sub>.

L'aumento dell'indice S nello charcoal si può spiegare con gli effetti combinati di riduzione del volume, condensazione di cristalliti e riallineamento, che producono una struttura più rigida, resistente e ordinata; a temperature di pirolisi più alte si ha porosità minore, con meno rischi di fratture in particelle fini, che offrono maggior contatto superficiale per urti e abrasioni durante le reazioni chimiche. Passando da 500 a 800 °C si riduce il pericolo di friabilità di circa il 60 %, per entrambe le tipologie di legno (*Dufourny et al.*).

La minor reattività dell'eucalipto dipende dalla minor porosità dei legni duri rispetto a quelli dolci che provengono dalle conifere; l'abete rosso è caratterizzato da pori di dimensione ampia, che favoriscono la penetrazione dell'anidride carbonica all'interno della struttura. L'eucalipto ha inoltre un minor contenuto di ceneri, che sono catalizzatori delle reazioni con la CO<sub>2</sub>. Anche in questo caso aumentando la temperatura si hanno effetti benefici, perché si riduce il numero di siti attivi, oltre a diminuire la porosità con una matrice strutturale più regolare.



*Figura 45: variazione della resistenza meccanica dello charcoal con temperatura di pirolisi e tempo di residenza nel reattore*

La trasformazione della biomassa in charcoal avviene tramite una serie di unità apposite, poste a una distanza non troppo ampia dalle foreste dove avviene la raccolta della biomassa.

Il legname, con forma e dimensioni variabili, viene trasferito in un deposito di stoccaggio; si preleva la quantità necessaria di materia prima, che tramite un nastro trasportatore arriva presso un macchinario, dove si ottiene una riduzione dimensionale all'interno di un intervallo preciso, per avere maggiore uniformità e favorire i trattamenti successivi. Se il materiale ha dimensioni ancora troppo grandi viene ricondotto al deposito iniziale, altrimenti si accumula in una

tramoggia. Il contenuto di umidità a questo livello è di circa il 50 %, perciò si procede al passaggio dalla tramoggia a un letto essiccatore, in cui un getto di aria calda a 90 °C attraversa lentamente le piastre forate del letto, con movimento orizzontale. L'aria viene poi scaricata da ventilatori assiali, dopo che si è raffreddata. Dopo questa sezione il livello di umidità è sceso al 10 % circa; si arriva finalmente all'unità di pirolisi, dove in assenza di ossigeno avviene la trasformazione vera e propria. Nella parte superiore si ottiene un gas di sintesi, che in parte è bruciato per fornire calore di combustione e in parte è condensato in bio-olio, utilizzabile in varie applicazioni; l'acqua rimanente nella biomassa è condensata in vapore. Nella parte inferiore, a temperature più alte, si ottiene lo charcoal che può essere trasportato verso gli impianti siderurgici. Il calore emesso con il processo viene sfruttato per fornire l'aria al letto di essiccamento. Con la pirolisi lenta la percentuale di materiale solido in uscita è più alta rispetto al gas di sintesi e al bio-olio, a differenza di ciò che avviene con la pirolisi veloce.

La **figura 46**, oltre a presentare le varie sezioni, fornisce esempi di valori quantitativi dei materiali in ingresso e uscita al sistema, che in questo caso riceve più di 500.000 tonnellate di biomassa all'anno e produce 100.000 tonnellate di charcoal.

Esistono diverse configurazioni, con variazioni possibili soprattutto nell'unità di essiccamento: al posto del letto orizzontale può esserci una struttura rotativa, con capacità massima di 75 t/ora. In Brasile si usano forni rettangolari per la pirolisi, con sezioni apposite per mantenere il ciclo neutrale, cioè per la trasformazione di tutti i gas inutilizzati che contengono carbonio in CO<sub>2</sub>, emessa poi in atmosfera e utilizzata dalle piante per la loro crescita.

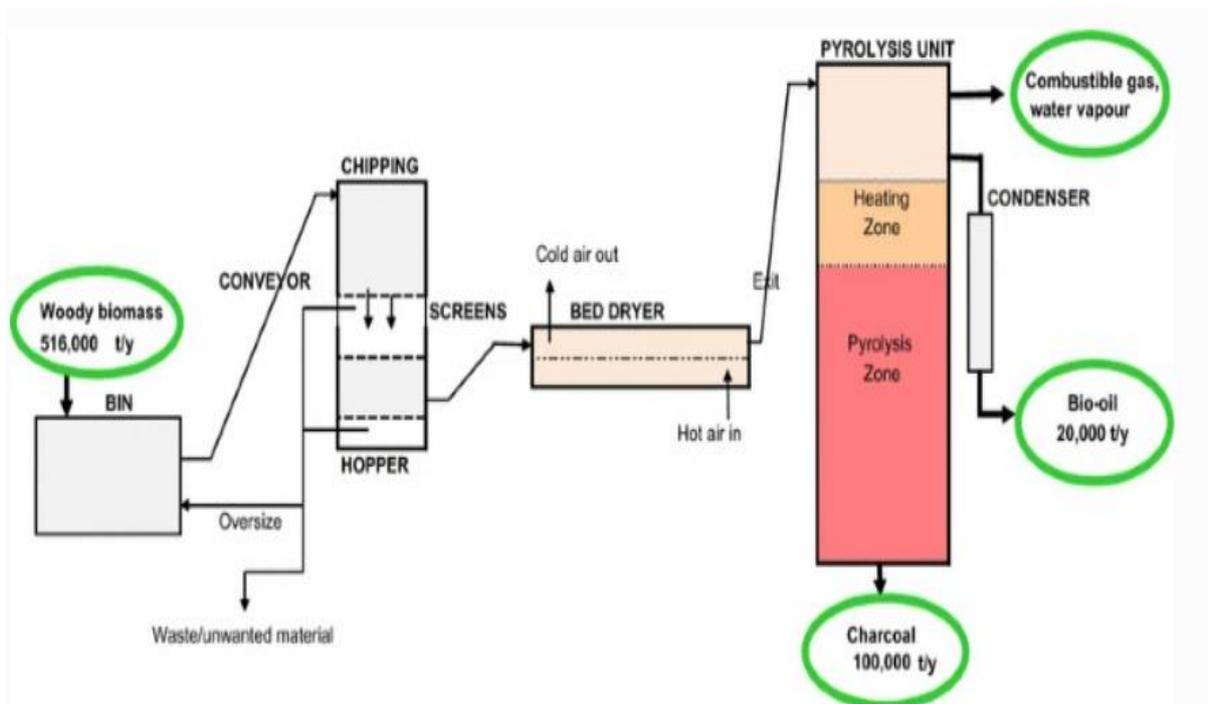


Figura 46: schema del processo di pirolisi

La produzione annuale globale di charcoal ammonta a 52 milioni di tonnellate. I maggiori produttori sono Brasile, Nigeria ed Etiopia; i maggiori esportatori sono Indonesia, Paraguay e

Argentina, mentre i maggiori importatori sono Germania, Giappone e Corea del Sud (*Nabukalu e Gierè*).

Risultati di ricerche dimostrano che oggi è possibile convertire un'ampia varietà di tipi di biomassa in carbone di legna, anche se come si è visto non tutti portano alla stessa efficienza per le applicazioni siderurgiche; in Brasile si utilizzano piante di eucalipto (70%) e pino (30%). Le emissioni per la trasformazione della biomassa con torrefazione o pirolisi lenta legate alla raccolta e al trasporto sono molto limitate, variano tra 4 e 18 g CO<sub>2</sub>/MJ per la torrefazione e tra 3 e 60 g CO<sub>2</sub>/MJ per la pirolisi (*Hu et al.*); l'anidride carbonica emessa nell'altoforno è bilanciata invece da quella assorbita dalla biomassa nelle foreste.

### 4.3 Sostituzione del coke in altoforni a charcoal

Dopo aver capito come avvengono la gestione delle aree forestali e la trasformazione della biomassa raccolta in charcoal, si può ora analizzare la possibilità di impiego negli altoforni, cercando di capire le condizioni che rendono possibile la sostituzione completa del coke, unico scenario che condurrebbe all'eliminazione totale delle emissioni di CO<sub>2</sub>.

Come già anticipato, le proprietà svantaggiose dello charcoal rispetto al coke prodotto da carbone fossile non sono di natura chimica, ma fisica; in particolare la resistenza meccanica è troppo bassa.

Come conseguenza, il processo di riduzione è rallentato e spesso le reazioni rimangono incomplete; si generano polveri e particelle molto fini, chiamate nel complesso BFD (blast furnace dust), che causano problemi nel sistema di depurazione dei gas e soprattutto riducono la permeabilità nel letto riducente, che dopo un certo tempo rende impossibile il funzionamento dell'altoforno. Per questi motivi negli altoforni moderni si può arrivare a una sostituzione del coke con charcoal in una percentuale massima del 25-30 %. I materiali di carica, oltre allo charcoal, possono essere pellet torrefatti, biocompositi, prodotti di sinterizzazione biologica. L'eliminazione completa del coke è fattibile solo in piccoli altoforni, che verranno perciò analizzati nel dettaglio.

Prima però serve fare chiarezza sulle differenze principali tra charcoal e coke, riassunte in **tabella 10**.

Proprietà fisico-chimiche	Unità di misura	Charcoal	Coke
Resistenza meccanica	Kg-forza/cm <sup>2</sup>	30-40	100-150
Permeabilità	-	Bassa	Alta
Umidità	%	1-5	2-4
Carbonio fisso	%	85-87	85-88
Contenuto volatile	%	10-12	1-3
Zolfo	%	0.06-0.08	0.7-1.2
Azoto	%	0.1-0.5	1.2-1.5
Fosforo	%	0.08-0.1	0.01-0.02
Ceneri	%	0.8-1.4	7-15
Dimensione media	mm	10-50	50-80
Porosità	%	fino a 80	30-60
Potere calorifico	MJ/kg	30-32	29-31

*Tabella 10: confronto tra charcoal e coke*

Dalla tabella emerge subito la differenza netta di resistenza meccanica: il coke ha un valore medio quattro volte maggiore (100-150 kg-forza/cm<sup>2</sup> contro 30-40 kg-forza/cm<sup>2</sup>) e permette così lo sviluppo delle reazioni chimiche anche ad alte temperature. L'impiego di charcoal, che ha porosità più elevata, come già detto crea una riduzione di permeabilità nel tino, con rallentamento nella produttività e aumento del consumo energetico. Lo charcoal presenta contenuto volatile in percentuali maggiori e una minor dimensione media al momento dell'inserimento come materiale di carica: anche questi due aspetti vanno controllati con attenzione. Il contenuto di carbonio fisso, l'umidità e il potere calorifico sono invece simili. Lo charcoal presenta anche alcuni vantaggi. Generalmente i gas nell'altoforno sono caratterizzati da una zona di "riserva termica", cioè una zona dove la temperatura rimane quasi costante. Sostituendo parzialmente il coke con lo charcoal si crea una diminuzione della temperatura in questa zona, che a sua volta porta a riduzioni nel consumo di coke (per esempio con 20 kg di charcoal per tonnellata di acciaio si riduce il consumo di coke di 30 kg/t acciaio). Avendo però come obiettivo la sostituzione totale del coke, i vantaggi dello charcoal sono legati soprattutto alla composizione chimica. La percentuale di ceneri è molto più bassa (circa 1 % invece di 7-15 %), così come il contenuto di azoto e zolfo. Il minor contenuto di zolfo facilita varie lavorazioni dell'acciaio nelle fasi di metallurgia secondaria, dove la desolforazione è uno dei trattamenti più dispendiosi; soprattutto a causa delle minori impurezze, i prodotti ottenuti in altoforni a charcoal hanno un valore di mercato fino al 45 % superiore. Il contenuto limitato di ceneri si traduce infine in una richiesta minore di calcare come materiale di carica, di conseguenza si può raggiungere una riduzione fino al 50 % nella produzione di scorie, con un decremento importante dell'energia richiesta per la fusione.

Attualmente, l'altoforno con funzionamento a coke più grande al mondo appartiene alla compagnia POSCO e si trova in Corea del Sud, presso Gwangyang; ha un volume di 6095 m<sup>3</sup>. Il più grande altoforno a charcoal è situato invece in Brasile, presso Timoteo, ed ha un volume di 568 m<sup>3</sup> (*Feliciano-Bruzual*). La differenza di dimensione è conseguenza delle proprietà fisiche discusse in precedenza.

Gli impianti che sfruttano charcoal hanno una produttività media annuale (300.000 t) nettamente minore rispetto a quelli che usano il coke (3 milioni di tonnellate). Per garantire una produzione su larga scala serve quindi un'organizzazione con più altoforni a charcoal: nelle prossime pagine verrà analizzata la fattibilità di realizzazione, dal punto di vista tecnologico ed economico.

L'impianto di Gwangyang, data l'enorme dimensione, arriva a produrre più di 5 milioni di tonnellate annue di acciaio. La struttura complessiva di Timoteo prevede invece due altoforni a charcoal più un impianto EAF che utilizza rottame: come riportato da Aperam, si producono annualmente 900 kt di lastre d'acciaio, 350 kt di acciaio inossidabile, 200 kt di acciai speciali e 230 kt di acciaio proveniente dall'EAF (**figura 47**).



## Timóteo, Brazil

- **Melt shop and finishing**

- **Capacity**\*: Slabs 900 kt / Stainless finished 350 kt /

Electrical CR: Grain Oriented 60 kt / Non Grain Oriented 170 kt

Special Carbon Steels 200 kt

*Figura 47: impianto a charcoal presso Timoteo, in Brasile*

Un piccolo impianto a charcoal, a parità di acciaio prodotto, funziona con un volume medio maggiore di materiale riducente e un volume inferiore di minerali: le reazioni chimiche nell'altoforno sono più rapide, perché lo charcoal si consuma velocemente; queste proporzioni portano a diminuzione repentina delle dimensioni delle particelle e decremento di permeabilità, ma nello stesso tempo favoriscono la produttività, perché il materiale ottenuto ha un tempo di residenza basso nell'altoforno. Le particelle con dimensione media granulometrica inferiore a 6 mm vengono escluse dal materiale di carica, perché andrebbero a ridurre troppo la permeabilità; questo materiale di scarto viene solitamente rivenduto o usato per l'iniezione nelle tubiere. La maggior velocità di reazione dello charcoal rispetto al coke è dovuta alla porosità fino a tre volte più alta e alle diverse superfici medie specifiche, in particolare quella del coke ( $10\text{-}20\text{ m}^2/\text{g}$ ) è un ordine di grandezza inferiore; la struttura cellulare della biomassa legnosa spiega il valore più alto per lo charcoal. Il rapporto  $\text{CO}/\text{CO}_2$  nei gas emessi è più alto con lo charcoal, c'è quindi maggior disponibilità di calore sfruttabile in altri processi, come generazione di elettricità e riscaldamento dell'aria da insufflare nell'altoforno. Effettuando un bilancio energetico, i valori di entalpia ed exergia sono maggiori sia in ingresso che in uscita di un altoforno a charcoal, rispetto a quello tradizionale a coke (stesso discorso vale per i reattori di pirolisi rispetto ai forni di cokefazione); come detto quindi si ottiene più calore sfruttabile, ma serve anche più energia per l'alimentazione. Il maggior afflusso totale di entalpia è dovuto sia al potere calorifico leggermente superiore dello charcoal sia alla quantità più elevata di agente riducente necessario; il valore entalpico dell'aria insufflata è invece minore perché la sua temperatura è più bassa. A proposito dei valori in uscita, si può rilevare un minor contenuto entalpico nelle scorie (oltre ad essere prodotte in minori quantità hanno temperature di oltre  $100\text{ }^\circ\text{C}$  più basse), ma un valore complessivo più alto per lo charcoal; questo soprattutto a causa dei BFG, caratterizzati da temperature inferiori, ma portate maggiori fino al 40 %. I risultati proposti per l'exergia riflettono le considerazioni trattate per l'entalpia. Le temperature per il processo di riduzione sono mediamente di  $100\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$  inferiori, a causa delle minori perdite di calore e della minor refrattarietà dei materiali di rivestimento.

Le differenze tra piccoli altoforni a charcoal e altoforni a coke sono riassunte in **tabella 11**.

Proprietà	Unità di misura	Charcoal	Coke
Volume di lavoro massimo	m <sup>3</sup>	568	6095
Produttività media	kt /anno	300	3000
Consumo dell'agente riducente	kg/t acciaio	570-700	300-450
Iniezione di carbone polverizzato	kg/t acciaio	100-220	200-300
Aria calda insufflata	Nm <sup>3</sup> /t acciaio	1650-1700	1150-1200
Temperatura aria insufflata	°C	600-1100	1000-1300
Temperatura ghisa prodotta	°C	1300-1400	1450-1550
Altezza media altoforno	m	16	25
Diametro massimo	m	6	12
Numero tubiere	-	15	30
Produzione media scorie	kg/t acciaio	200	400
Rapporto CO/CO <sub>2</sub> nei gas emessi	-	1.2-1.4	0.9-1
Volume gas d'altoforno	Nm <sup>3</sup> /t acciaio	2350-2400	1700-1750
Entalpia input/output	GJ/t acciaio	18.5-19	17-17.5
Exergia input	GJ/t acciaio	17.5-18	16-16.5
Exergia output	GJ/t acciaio	15.5-16	14.5-15

Tabella 11: confronto tra altoforno a coke e altoforno a charcoal

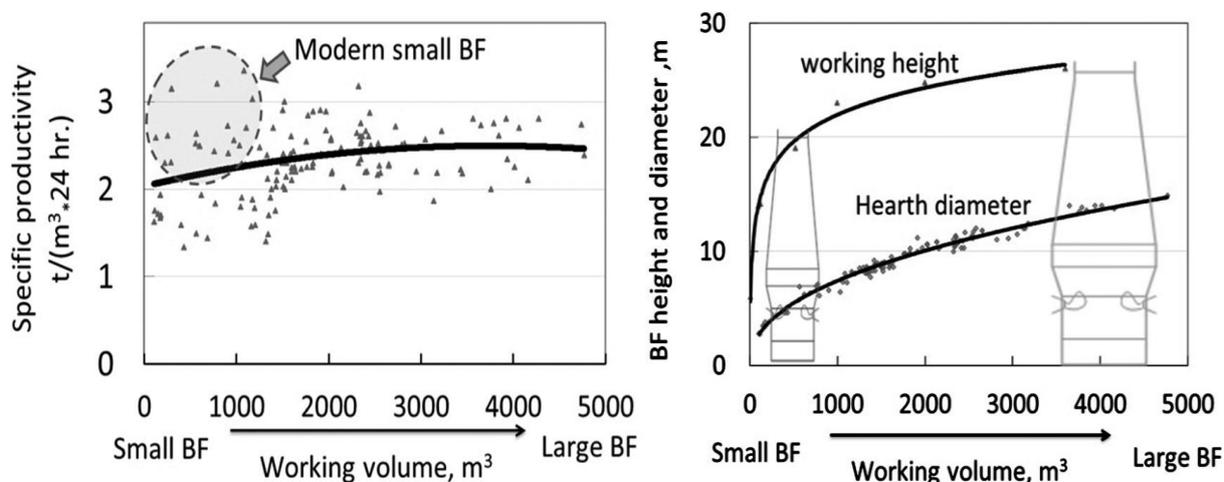


Figura 48: a) produttività media in funzione del volume di lavoro; b) altezza e diametro medi in funzione del volume di lavoro.

Siccome gli altoforni a charcoal possono fornire quantità limitate di acciaio rispetto agli impianti siderurgici a coke, è fondamentale capire se sono realmente convenienti. I costi fissi per la loro realizzazione sono minori, date le dimensioni (come si vede dalla tabella precedente e dalla **figura 48** altezza e diametro medi sono circa dimezzati rispetto ai grandi altoforni). Per quanto riguarda i materiali utilizzati, i costi di charcoal e coke possono variare, ma questo aspetto verrà trattato nell'ultima sezione di questo capitolo.

Il funzionamento dei piccoli impianti prevede la modifica di alcune unità: è necessario allora presentare gli aspetti tecnologici di questi altoforni, in modo da determinare l'eventuale differenza in termini di efficienza energetica e rendimento complessivo.

Nel 2017 è stato realizzato in Brasile un modello virtuale (in **figura 49**) di piccolo altoforno a charcoal, che può essere considerato un esempio perfetto per descrivere le principali unità (*Vieira et al.*). Questo progetto ha permesso un coordinamento più facile delle operazioni di ricerca, manutenzione e sviluppo tecnologico dei vari processi.

Come si può notare dallo schema complessivo è previsto un ampio spazio per l'accumulazione di charcoal e delle materie prime (un'area di 10.000 m<sup>2</sup> può garantire fino a 40 giorni di produzione); i materiali stoccati possono essere minerali di manganese e di quarzo, rottami, diversi tipi di ematite, itabirite, dolomite e calcare. Per ottenere una tonnellata di ghisa sono impiegati circa 100 kg di calcare e dolomite e 1450-1550 kg di altri minerali. Tutti questi materiali raggiungono il SMR (sistema di preparazione materie prime), composto da un certo numero di celle all'interno delle quali ci sono alcuni tubi metallici; in questi tubi arrivano gas caldi (temperature di 150-250 °C), prodotti in altre parti della struttura, che favoriscono essiccazione e trattamento termico in intervalli di tempo di 24-48 ore.

Il sistema di ricezione dello charcoal è adatto ad uno scarico laterale oppure posteriore, in base al tipo di camion utilizzato per il trasporto; la capacità può raggiungere 400 m<sup>3</sup> di charcoal all'ora.

Il sistema di stoccaggio dello charcoal è costituito da un deposito e un contenitore ausiliario, situato sulla parte superiore del nastro trasportatore principale, con una capacità massima di stoccaggio di 120 m<sup>3</sup>. Lo charcoal e le materie prime sono trasferiti dai rispettivi sistemi di stoccaggio alle unità di preparazione, formate da una serie di dispositivi con capacità di vagliatura di 250 m<sup>3</sup> / h e tramogge da 10 m<sup>3</sup> ciascuna. Un particolare sistema di dosaggio permette l'inserimento di quantità costanti di charcoal nell'altoforno, riducendo al minimo le variazioni di densità apparente.

Il MCS (main charging system), cioè il sistema di alimentazione primario, è composto da nastro trasportatore largo circa un metro, valvole automatiche, un cono di tenuta, un distributore con piastre metalliche e tramogge fisse e rotanti in acciaio al carbonio o al manganese, azionate da cilindri pneumatici.

Per garantire un funzionamento corretto dell'altoforno serve insufflare un flusso caldo, a temperature mediamente più basse di 200 °C rispetto a un sistema con coke, ma in quantità 1.5 volte maggiori. L'aria viene prodotta in una sezione fornita di ventilatori centrifughi, con capacità nominale di 35.000-40.000 Nm<sup>3</sup>/h e pressioni di soffiaggio di 0.9-1.2 kg/cm<sup>2</sup>; è presente poi un ABHS (air blast heating system), che si suddivide in una camera di combustione con pareti in mattoni refrattari e in una serie di scambiatori di calore in controcorrente, i quali lavorano in parallelo. Nella camera ci sono alcuni tubi in acciaio inossidabile, dove avviene il riscaldamento dei flussi grazie alla combustione dell'aria insieme ai gas d'altoforno purificati. Nella parte inferiore dell'altoforno ci sono in media 15 tubiere, in rame elettrolitico, con un sistema di refrigerazione continuo; la circolazione dell'acqua con controllo dei flussi di massa permette di regolare la temperatura. I materiali di rivestimento sono a base di silicio e alluminio ed è previsto un ugello per inserire acqua di raffreddamento per il guscio in acciaio al carbonio

(questo è possibile se il volume di lavoro non supera 400 m<sup>3</sup>). Il metallo caldo e le scorie escono da zone apposite e vengono raccolti nella siviera; la ghisa raggiunge reattori circolari, con capacità di fusione di 48 t/ora.



**Figura 49:** schema altoforno a charcoal. 1: sistema di raffreddamento idrico; 2: altoforno; 3: serbatoio dell'acqua; 4: materia prima; 5: generatore di aria; 6: unità di aggregazione; 7: preriscaldatore aria compressa (ABHS); 8: sistema di purificazione dei gas d'altoforno (TGCS); 9: unità di stoccaggio delle materie prime con trattamento termico dei minerali (SMR); 10: unità di trattamento della ghisa; 11: cabine e attrezzature di laboratorio; 12: deposito materie prime; 13: sistema di stoccaggio dello charcoal; 14: contenitori particelle più fini; 15: sistema di ricezione dello charcoal con scarico a ribaltamento laterale; 16: sistema di ricezione dello charcoal con scarico a ribaltamento posteriore; 17: unità di preparazione dello charcoal; 18: unità di preparazione delle materie prime; 19: unità di scarico manuale dello charcoal.

Per il trattamento dei gas d'altoforno si utilizza un sistema di purificazione, filtraggio ed eliminazione delle polveri (TGCS, top gas cleaning system), che riceve un volume di quasi 2400 Nm<sup>3</sup> per tonnellata di acciaio.

L'obiettivo da inseguire è il potenziamento delle varie unità del processo complessivo, per raggiungere o superare l'efficienza di un impianto siderurgico a coke.

Come si può visualizzare in **figura 50**, le perdite exergetiche del sistema di produzione di ghisa con charcoal sono stimabili in circa 4.5 GJ/ t metallo prodotto, mentre quelle di un sistema convenzionale composto da cokeria, hot stoves, impianto di sinterizzazione e altoforno, sono un po' più basse, circa 4.3 GJ / t metallo prodotto (*Nogami et al.*). Ciascun processo in un impianto a charcoal mostra perdite di energia un po' più alte; in particolare il preriscaldatore dell'aria consuma più del doppio rispetto alle tradizionali hot stoves, soprattutto perché la portata da inserire nell'altoforno è più grande e serve quindi un maggior afflusso di energia. La temperatura del flusso caldo riscaldato negli scambiatori invece è inferiore a quella del sistema convenzionale, di conseguenza il deflusso di exergia è più basso e aumentano le perdite.

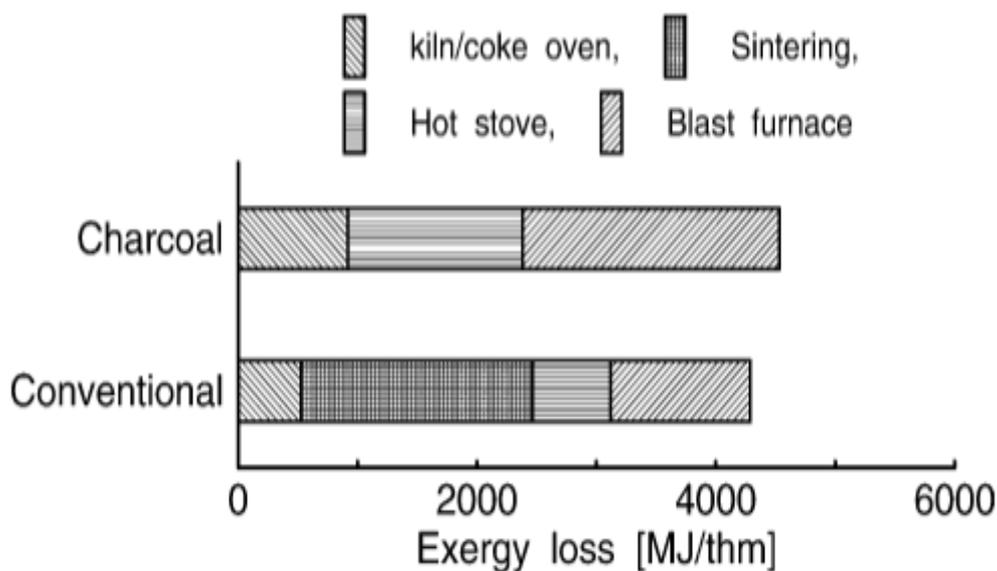


Figura 50: confronto tra perdite exergetiche in un altoforno a charcoal e in un altoforno a coke

Un altro fattore chiave per le perdite di energia è la dimensione dell'altoforno: l'area della superficie esterna per unità di volume di lavoro aumenta con la diminuzione del volume interno, quindi i forni più piccoli hanno solitamente una maggiore perdita di calore, associata direttamente alla perdita di exergia.

Per contrastare questi problemi si ricorre allora al recupero di calore, possibile grazie ai volumi elevati dei gas d'altoforno, che in parte vengono condotti all'unità di riscaldamento dell'aria e in parte sono sfruttati per usi esterni, come la generazione di elettricità. I flussi prodotti nell'ABHS possono essere impiegati per il riscaldamento dei materiali di carica o per l'essiccazione e il trattamento termico dei minerali nel SRM. In un sistema con charcoal, inoltre, si possono escludere le operazioni di sinterizzazione e pellettizzazione; i minerali di ferro, con dimensioni tra 5 a 15 mm, possono essere inseriti direttamente nel materiale di carica, portando a risparmio notevole.

Ogni processo incluso nel sistema può essere perfezionato, per esempio si può valutare il numero più appropriato di celle nella sezione di trattamento delle materie prime (SRM). Questo sistema è in grado di alimentare l'altoforno a una velocità di 50 t / ora di minerali a secco, minimizzando il pericolo di frammentazione; si può arrivare a un aumento di produttività annua del 15 % e una riduzione del consumo di charcoal del 5-8 %.

Sebbene l'altoforno a charcoal necessiti di maggiori input entalpici ed energetici per funzionare correttamente, si conclude quindi che le prestazioni e l'efficienza globale sono paragonabili a quelle del sistema convenzionale. I risultati possono essere ulteriormente migliorati con la scelta di materiali adatti, che consentano un risparmio economico senza peggiorare le proprietà di isolamento termico e refrattarietà, con la gestione intelligente dei flussi di gas disponibili nell'impianto e con l'ottimizzazione di diverse sezioni, specialmente quella per il preriscaldamento dell'aria.

## 4.4 Altre applicazioni dello charcoal negli impianti siderurgici

In un impianto siderurgico tradizionale, lo charcoal può essere utilizzato per molte applicazioni, oltre alla sostituzione parziale del coke nella parte superiore dell'altoforno, della quale si è già discusso; in particolare può essere utile per la produzione di coke, compositi o bricchette, nel processo di sinterizzazione, nell'iniezione attraverso le tubiere dell'altoforno insieme o al posto del carbonio polverizzato e per la carburazione dell'acciaio liquido a valle del convertitore. Tutti questi processi limitano varie fonti di emissioni nelle acciaierie tradizionali e fanno capire che la biomassa può trovare impiego non solo per l'altoforno, ma in molte parti della catena produttiva; sono riportati nelle nuvolette verdi della **figura 51**.

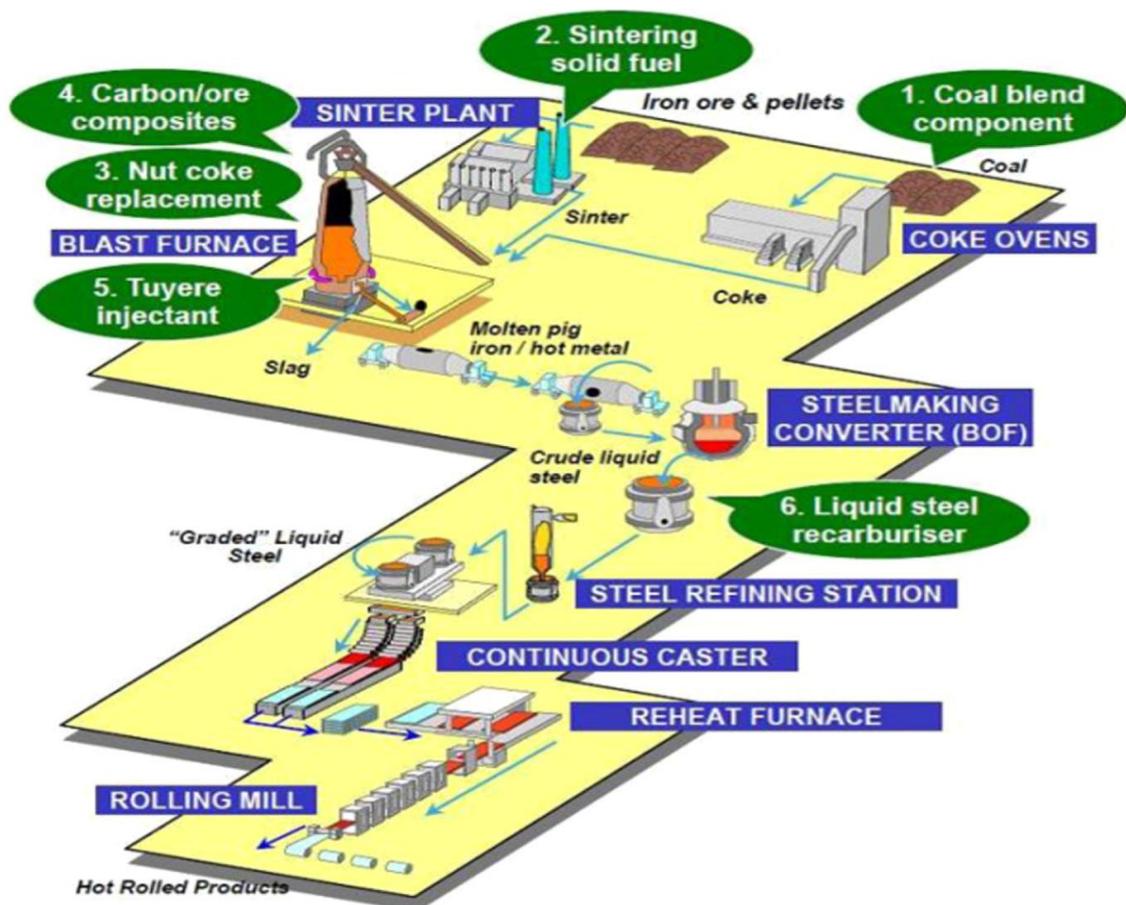


Figura 51: possibili applicazioni dello charcoal in un impianto siderurgico tradizionale

Il processo di cokefazione consiste sostanzialmente nella pirolisi del carbone. L'obiettivo è ottenere coke ad alta resistenza, per mantenere il letto riducente permeabile e limitare la degradazione; un coke di alta qualità consente inoltre di ridurre la contaminazione delle zone inferiori dell'altoforno. L'applicazione di charcoal per produrre il cosiddetto bio-coke minimizza i consumi, riduce le emissioni e contribuisce a diminuire la temperatura del processo. Il problema principale è la riduzione di fluidità della miscela: la massima quantità inseribile è quindi limitata al 10 % (60 kg charcoal/ t acciaio). Il materiale che deriva da biomassa si decompone a basse temperature, rilascia la maggior parte delle sostanze volatili prima della

fase plastica del processo di cokefazione e agisce da legante: questo spiega la bassa fluidità risultante della miscela. Il fenomeno è ampliato se lo charcoal ha distribuzione granulometrica minore, perché si ha una maggiore superficie specifica di contatto con le particelle di carbone fuso; si stabilisce perciò un limite inferiore pari a 3-10 mm. Altri problemi da tenere in considerazione sono l'aumento di reattività del coke, la dispersione dei metalli alcalini nella matrice del bio-coke e la degradazione più rapida e a basse temperature.

Per contrastare tali problematiche si può aumentare la velocità di riscaldamento della miscela ed effettuare una compattazione dello charcoal, a 200-350 °C, con pressioni di 80-100 MPa: si ottiene minore degradazione, densità apparente più alta e cokefazione più efficiente; in questo caso è possibile inserire charcoal in percentuale fino al 15 % (*Mousa et al.*). Materiale densificato e compatto permette di ridurre al minimo l'area di contatto con le particelle di carbone. Anche la temperatura di pirolisi ha influenza sulle proprietà della miscela: valori maggiori sono preferibili per ottimizzare la cokefazione.

Il processo più interessante è sicuramente quello della sinterizzazione, nel quale si può teoricamente arrivare all'impiego di charcoal al 100 %. In tutti gli altoforni, la miscela di minerali ferrosi, 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 la produttività (la qualità dell'acciaio è più elevata, si riduce l'umidità). Il pretrattamento generalmente consiste proprio nella sinterizzazione, all'interno dell'impianto; in alternativa si effettua la pellettizzazione del minerale direttamente sul luogo di estrazione (i paesi che producono pellet in maggiori quantità sono Stati Uniti, Canada e Germania). La miscela alimentata nell'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 forno di cokefazione. Come detto in linea teorica si può arrivare all'utilizzo di charcoal puro (102 kg / t acciaio, dimensioni ottimali fino a 3 mm, contenuto volatile minore del 3 %), con riduzioni di emissioni fino al 15 % del totale nell'acciaieria. NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> vengono ridotti nettamente, mentre la CO<sub>2</sub> emessa è maggiore a causa del contenuto di carbonio superiore nello charcoal rispetto al coke breeze, ma si tratta chiaramente di carbonio non fossile. I volumi di scorie prodotte calano, così come i consumi del materiale di carica.

Come visto più volte nel corso di questo capitolo, i materiali provenienti da pirolisi di biomassa sono caratterizzati anche da proprietà meno vantaggiose. La struttura porosa, per esempio, aumenta la reattività del combustibile di sinterizzazione, con possibilità di riduzione delle temperature medie del processo, ma nello stesso tempo diminuisce la resistenza all'abrasione e la forza meccanica, causando diminuzione di produttività. L'efficienza cala soprattutto se non si riesce a limitare il contenuto volatile, che generalmente è più alto nello charcoal rispetto al coke.

La percentuale ottimale di charcoal per la sinterizzazione risulta quindi intorno al 60 % (*Fan et al.*). Con questa proporzione la maggior porosità diventa utile per le reazioni di riduzione, perché i pori limitano la forza di rottura generata durante la trasformazione cristallina da ematite a magnetite, che è sempre accompagnata da aumento di volume e rischio di formazione di crepe.

In un normale processo siderurgico spesso si effettuano operazioni di agglomerazioni di compositi (CCAs, carbon composite agglomerates), da usare come parte del materiale di carica per favorire le reazioni di riduzione e ridurre il consumo di coke. Prodotti di scarto a base di carbonio vengono riciclati e convertiti in bricchette; si possono usare cemento o bentonite come leganti per conferire la resistenza meccanica necessaria. Con l'aggiunta di charcoal o altri materiali derivanti da biomassa le reazioni nell'altoforno sono ulteriormente accelerate e si raggiunge un grado di metallizzazione più elevato rispetto ai CCAs tradizionali. Per contrastare

la riduzione di forza meccanica sono necessarie ricerche per sviluppare nuove tecniche di fabbricazione, che tengano conto della dimensione granulometrica ottimale dei materiali utilizzati, delle proprietà dei leganti scelti e del metodo di compattazione. Attualmente le applicazioni sono limitate ad altoforni di piccole e medie dimensioni, con volume massimo di 1000 m<sup>3</sup>.

Una strategia molto diffusa, grazie soprattutto ai costi limitati, è la sostituzione del carbonio polverizzato con materiale proveniente da biomassa. A differenza dell'utilizzo di charcoal come carica al posto del coke, l'iniezione attraverso le tubiere richiede requisiti differenti, in quanto non è necessaria resistenza meccanica, ma proprietà chimiche opportune, che consentano buona efficienza di combustione. Tali proprietà dipendono soprattutto dalle condizioni di carbonizzazione, meno dal tipo di legno scelto. Maggiore è la temperatura raggiunta con il processo di pirolisi, minore è il contenuto di componenti volatili e maggiori sono il contenuto di carbonio fisso e la superficie specifica, che garantiscono miglior combustibilità rispetto al carbonio polverizzato.

Le caratteristiche chimiche favorevoli dello charcoal permettono elevati rapporti di sostituzione; si stima che la quantità massima iniettabile sia 200-220 kg/ t acciaio prodotto (*Farrock et al.*). Contenuti minori di zolfo contribuiscono a riduzioni nel consumo di coke rispetto al carbone polverizzato; con iniezioni di 100 kg/t di acciaio si ottiene un aumento della produttività dell'altoforno di circa il 25 %. Il materiale inseribile può essere il cosiddetto bio-PCI (charcoal macinato, pellet tradizionali o torrefatti) oppure trucioli e biomassa residua, con costi dimezzati. Per pellet e biomassa torrefatta le quantità inseribili nelle tubiere sono inferiori, perché il loro alto contenuto volatile riduce la temperatura adiabatica di combustione, rendendo necessario un maggiore arricchimento con ossigeno.

I problemi principali da contrastare sono le basse velocità di iniezione a causa della natura porosa e della bassa densità dello charcoal, la presenza di specie alcaline (es. K<sub>2</sub>O, NaO) che possono essere dannose se in quantità elevate e la necessità di processi di macinazione precisi per ottenere dimensioni corrette per l'iniezione.

## 4.5 Trucioli di legna

Un'alternativa alla biomassa tradizionale (carbonella di legna) è la raccolta o produzione di trucioli, anch'essi convertibili in charcoal utilizzabile negli altoforni, con le opportune modifiche nei reattori di pirolisi.

L'inserimento di trucioli direttamente nell'altoforno richiede invece cambiamenti strutturali importanti, soprattutto per sistemi di trasporto, accumulo, macinazione e alimentazione; la trasformazione in charcoal e il successivo utilizzo nei piccoli altoforni è molto più conveniente, anche dal punto di vista economico.

Il vantaggio dei trucioli rispetto alla tradizionale carbonella di legna è legato ovviamente alle dimensioni minori, che consentono l'accumulo e il trasporto di maggiori quantità di materiale, con la possibilità di grandi produzioni di charcoal. I costi di trasporto sono minimi, anche se i reattori per le trasformazioni devono essere situati a distanze brevi (non più di qualche centinaio di km) perché i trucioli possono andare incontro a rapida degradazione.

Si può pensare inoltre al recupero di scarti e residui forestali, con dispendio energetico e costi limitati, evitando lo spreco di tonnellate di materiale inutilizzato. Le fonti residue forestali includono varie parti di piante, come rami o tronchi, tralasciati durante la fase di raccolta o accumulati sul suolo forestale; il potenziale materiale recuperabile è molto elevato (per esempio

in Finlandia è stimato in 10.000 Mm<sup>3</sup>). La densità di tale materiale residuo è bassa, ma il potere calorifico è sufficiente per il processo di carbonizzazione.

La dimensione granulometrica dei trucioli varia tra 3 e 50 mm, a seconda della materia prima legnosa di provenienza e dei metodi di taglio e frantumazione impiegati.

L'utilizzo di trucioli può essere visto come valida alternativa per produrre charcoal utile per le grandi quantità di acciaio richieste sul mercato; l'estensione delle foreste che forniscono biomassa da convertire può così essere parzialmente ridotta.

Come è mostrato in **figura 52**, la quantità di emissioni nel sistema complessivo è legata quasi unicamente alla raccolta di trucioli e residui forestali e al loro trasporto, con valori dipendenti dalle distanze percorse. Per ottenere una tonnellata di ghisa dall'altoforno servono circa 1270 kg di trucioli di legna, che danno origine a 463 kg di charcoal (*Wing Ng et al.*) La distanza tra il reattore per la trasformazione in charcoal e l'altoforno può essere molto elevata (in figura è di 1200 km), perché non si rischia degradazione veloce come per i trucioli.

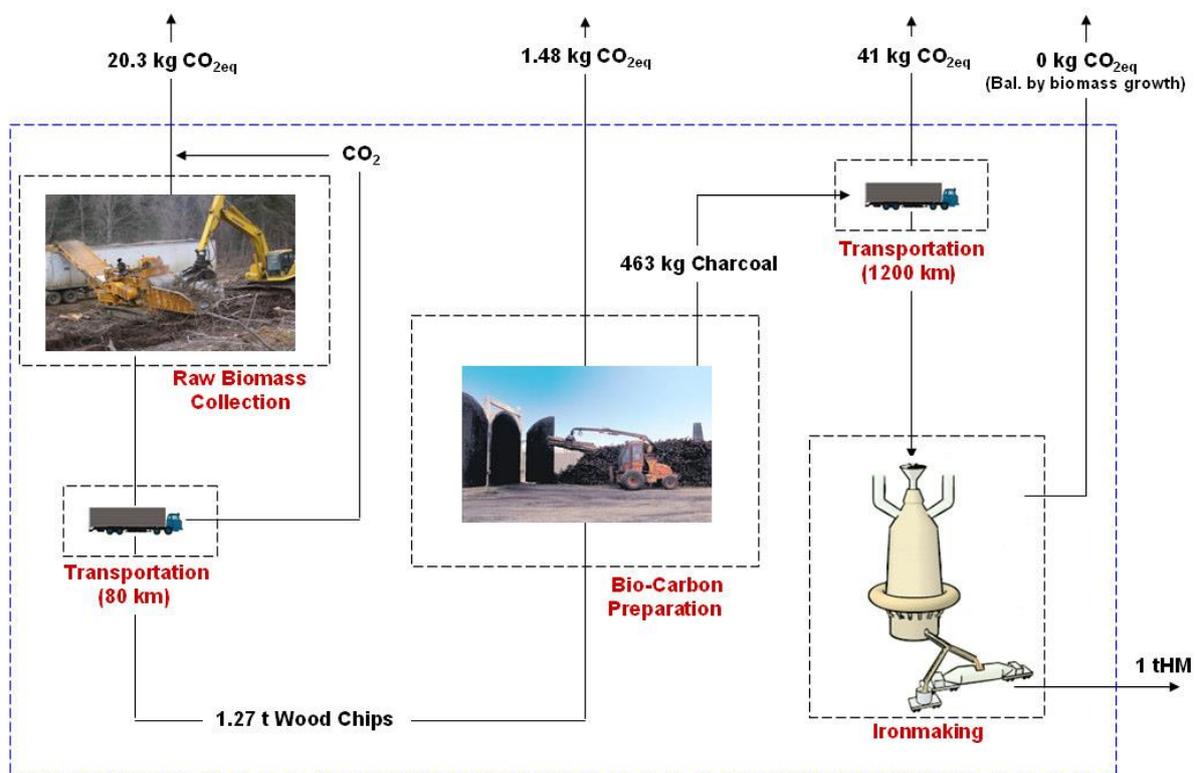


Figura 52: processo complessivo con trucioli di legna e relative emissioni

Così come per il carbone di legna, trucioli e altri residui vengono trasformati in charcoal, che è poi impiegato come combustibile nell'altoforno.

I principali ostacoli per l'elaborazione di grandi volumi di legno di piccole dimensioni in un reattore di pirolisi sono la bassa permeabilità ai gas di tali materiali e la bassa conduttività termica. A causa di queste proprietà il riscaldamento interno mediante flussi di gas caldo di pirolisi è impraticabile e l'efficienza termica del reattore diminuisce rispetto allo stesso processo con carbonella di legna.

Queste difficoltà possono essere contrastate con particolari forni rotativi o a coclea interna, dove il calore è fornito dalla combustione dei gas di pirolisi all'esterno dei reattori; il riscaldamento esterno ha però scarsa efficienza e la scalabilità è limitata, perciò serve un gran numero di reattori per raggiungere i volumi di produzione richiesti. Alcuni processi hanno

introdotta parti in movimento all'interno delle sezioni ad alta temperatura per accelerare il riscaldamento favorendo il trasferimento di calore, ma la maggiore complessità meccanica aumenta la richiesta di manutenzione.

L'esigenza di ridurre i costi ed aumentare i rendimenti ha portato allo sviluppo di un nuovo metodo innovativo, ovvero un reattore con pirolisi autogena. Il materiale può essere riscaldato fino a 520 °C in modo spontaneo, sfruttando il calore delle reazioni esotermiche interne, senza alimentazione di flussi gassosi.

Un esempio di impianto su scala pilota che sfrutta questo principio è stato sviluppato dal progetto australiano CSIRO (vedi **figura 53b**). Il reattore ha un diametro interno di 60 cm, volume pari a 0.78 m<sup>3</sup> e può ricevere più di 300 kg di materiale all'ora (*Mathieson et al.*). Il calore richiesto è stimato come il 10 % rispetto al potere calorifico superiore della biomassa in ingresso. Il diagramma di flusso in **figura 53a** mostra le unità principali.

Il reattore principale, ad albero verticale, è ben isolato ed è rifornito dall'alto in modo continuo con i trucioli o pellet che arrivano dall'essiccatore tramite trasportatori a coclea, mentre lo charcoal scende da una valvola di scarico in basso. I gas prodotti non sono impiegati nell'unità di pirolisi, ma possono essere utilizzati per accelerare il raffreddamento dello charcoal nella sezione inferiore e per recuperare calore, senza risalire verso l'alto nel reattore a causa delle basse permeabilità. Le sezioni di condensazione e depurazione consentono di catturare sottoprodotti liquidi.

I vantaggi di questa tecnologia sono i seguenti:

- costi di capitale e di manutenzione minimi, perché il design meccanico è semplice, senza parti in movimento;
- alta produttività di charcoal ed elevata efficienza energetica, poiché non è necessario calore esterno per portare i trucioli alla temperatura di pirolisi in condizioni stazionarie (l'unica quantità di calore da fornire è quella per l'essiccazione);
- elevato valore e contenuto di carbonio dei sottoprodotti della pirolisi, poiché il gas di pirolisi non è diluito da gas inerti o prodotti di combustione e non c'è diluizione per l'umidità della carica (il passaggio nell'essiccatore consente di arrivare a un contenuto di umidità quasi nullo; come riportato nella descrizione del processo di pirolisi in un normale reattore per carbonella il materiale è inserito invece con umidità intorno al 10 %);
- nessuna limitazione per la gestione del calore in seguito all'aumento di scala del reattore fino a grandi dimensioni;
- possibilità di inserire insieme ai trucioli pellet tradizionali o DBF (verranno descritti in seguito), che garantiscono maggior densità.

L'unico problema nel funzionamento di questo sistema è che si può raggiungere al massimo una temperatura pari a 520 °C, perciò lo charcoal prodotto ha alcune caratteristiche peggiori, come un contenuto volatile del 10-15 %, rispetto a quello ottenibile dai tradizionali reattori di pirolisi.

Come si è visto in paragrafi precedenti bassa densità ed alta porosità possono influenzare negativamente diverse proprietà, come la resistenza meccanica, la combustibilità nella sinterizzazione, la reattività nella produzione del coke o nell'altoforno e possono creare maggiori assorbimento di umidità e facilità di contaminazione, con problemi per trasporto e stoccaggio. In accordo con tabelle riportate in questo capitolo, si ricorda che la densità nei trucioli di legna è limitata (200-300 kg/m<sup>3</sup>): per risolvere questo problema si cerca di scegliere

una tipologia di legno con densità maggiore o si può procedere con una densificazione, con eventuale pellettizzazione, dei trucioli prima della pirolisi. Come si nota dalla **figura 54**, rispetto a trucioli convenzionali i pellet DBF (dense biomass fuel) garantiscono la produzione di charcoal con densità apparente più elevata; ad una temperatura intorno ai 500 °C la densità è quasi doppia. Per ridurre la componente volatile è più utile agire aumentando la temperatura del reattore, ricordando che il limite superiore per il reattore autogeno è 520 °C. I pellet DBF possono essere anche utilizzati direttamente negli impianti siderurgici, con costi contenuti, per applicazioni come sinterizzazione, cokefazione o carburazione dell'acciaio nei processi di lavorazione secondaria.

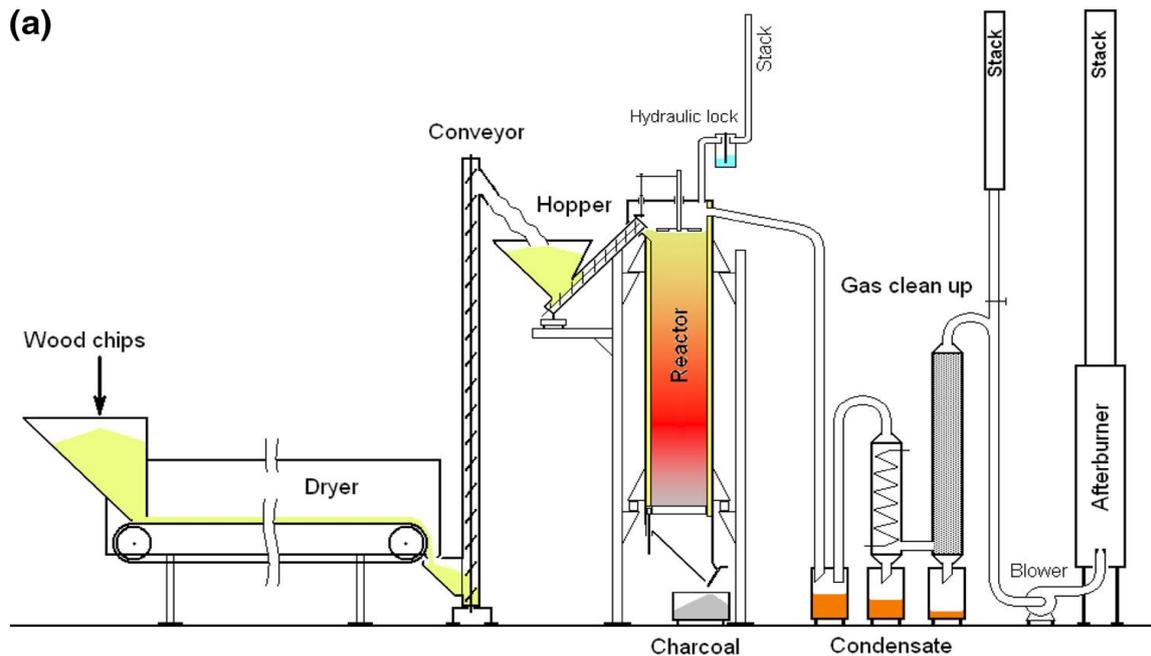


Figura 53: a) schema del processo di pirolisi autogena e b) impianto pilota CSIRO

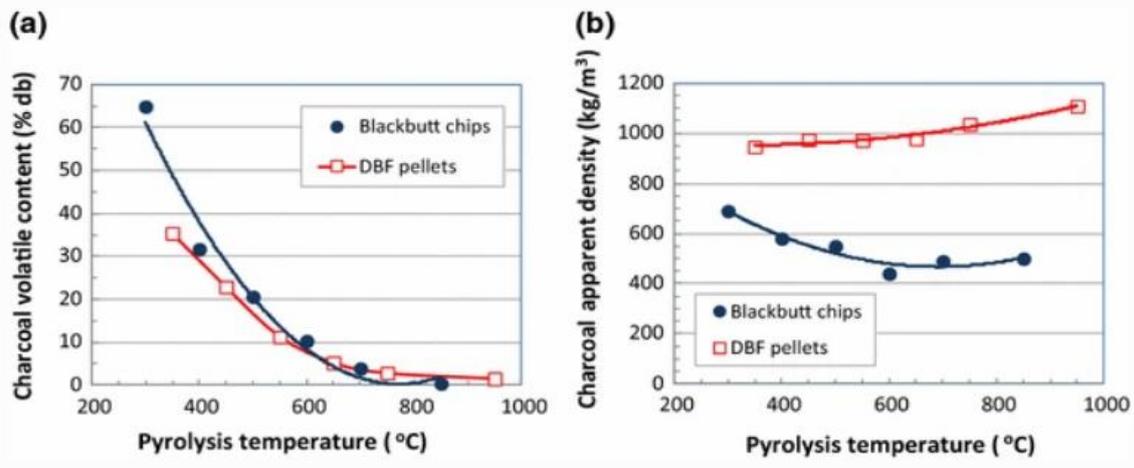


Figura 54: confronto tra pellet densificati e trucioli tradizionali al variare della temperatura di pirolisi  
 a) contenuto volatile; b) densità apparente

Dal punto di vista della densità energetica e della facilità di macinazione, i risultati migliori si ottengono combinando torrefazione e pellettizzazione. Il reattore di torrefazione di trucioli può lavorare con un contenuto di umidità di circa 20 %, mentre le percentuali nei trucioli variano tra 30 e 60 %, perciò serve un essiccatore iniziale. La riduzione di umidità è lo step che richiede più energia, ma in alcuni casi il processo è meno dispendioso perché i trucioli provengono da specie legnose particolari o sono stati lasciati per tempi lunghi nel sito di raccolta vicino alle foreste. In assenza di ossigeno, si fornisce calore fino a circa 200 °C, quando inizia la torrefazione: avviene il rilascio di componenti volatili e di ossigeno e idrogeno, molto più del carbonio; il potere calorifico così aumenta. Per incrementare la densità si procede poi con la pellettizzazione, che permette anche la riduzione di polveri e l'aumento di durabilità; si procede infine con un raffreddamento per permettere il trasporto.

La domanda di calore per l'essiccazione e la torrefazione possono essere soddisfatte, almeno in parte, attraverso la combustione dei gas emessi con la torrefazione stessa, costituiti da acqua, CO, CO<sub>2</sub> e composti organici; per la pellettizzazione serve invece fornire energia elettrica, ma la potenza richiesta è ridotta fino all'80 % rispetto a trucioli non torrefatti.

I pellet torrefatti hanno densità apparente (0.65-0.8 kg/l) tre volte superiore rispetto al normale charcoal, grande uniformità e una tendenza quasi nulla ad assorbire umidità, di conseguenza la loro degradazione biologica è molto lenta. Rispetto ai pellet non torrefatti, gli investimenti e i costi operativi nelle acciaierie sono inferiori, a parità di capacità termica: questo principalmente per la densità energetica alta, che permette di impiegare meno spazio nei contenitori di accumulo e meno potenza in dispositivi come i nastri trasportatori.

Come già anticipato per il carbone di legna, la torrefazione non è ancora però sviluppata su larga scala; si sta cercando un'ottimizzazione del processo che consenta di ottenere un compromesso tra le proprietà più adatte all'impiego negli altoforni.

## 4.6 Valutazioni economiche

La realizzazione di piccoli altoforni non costituisce un problema dal punto di vista economico: i costi di investimento iniziale sono più bassi rispetto a un impianto con coke date le dimensioni ridotte, mentre i costi operativi sono leggermente superiori, ma confrontabili, a parità di prodotto finale (a patto che ogni unità della struttura sia ottimizzata per ridurre le perdite e recuperare il calore, come visto nella descrizione degli altoforni a charcoal). Le attività di manutenzione e controllo sono meno onerose e l'acciaio "green" ottenuto è particolarmente richiesto; per favorire la diffusione di produzioni sostenibili in molti Paesi esistono meccanismi di mercato che possono compensare costi operativi un po' più alti, associati principalmente alle attrezzature per pretrattamento, stoccaggio e alimentazione. L'ostacolo principale in un piccolo altoforno è la necessità di inserire quantità di agente riducente maggiori rispetto agli impianti tradizionali, sempre a parità di acciaio ottenuto. L'aspetto centrale nell'analisi è quindi legato ai costi di produzione dello charcoal, che hanno un'influenza variabile fino all'80 % sulla valutazione economica finale.

Nei Paesi dove i prezzi sono più convenienti è possibile quindi la realizzazione di un gran numero di piccoli altoforni, spesso vicini tra di loro, per riuscire a produrre acciaio in quantità importanti (questa strategia è diffusa attualmente soprattutto in Cina, India e Brasile). In Brasile, per esempio, sono presenti circa 150 piccoli impianti a charcoal, appartenenti a 67 diversi produttori commerciali di ghisa, con volume di lavoro medio di 300 m<sup>3</sup> e capacità complessiva annuale che oscilla negli ultimi anni attorno a 10 Mt (*Suopajarvi et al.*). Ricordando che in Brasile nel 2019 sono state prodotte 32.2 Mt di acciaio, si può osservare che gli altoforni a charcoal contribuiscono a circa il 30 % sul totale. Le piccole strutture siderurgiche sono concentrate soprattutto nelle regioni di Minas Gerais, Pará e Maranhão.

Per quanto riguarda il prezzo dello charcoal, i testi di letteratura forniscono valori variabili a seconda della materia prima di partenza, della regione geografica e anche in base al singolo impianto. Si possono presentare alcuni esempi e cercare un confronto in base a valori medi, ricordando che il carbon coke ha invece un costo attualmente oscillante tra 200 e 300 dollari/t. Tra i fattori che determinano il costo di produzione complessivo per lo charcoal ci sono i prezzi dei terreni, le tecniche di coltura e di raccolta della biomassa e il loro grado di meccanizzazione, la distanza percorsa durante il trasporto e soprattutto l'efficienza e la produttività nel processo di pirolisi. Come si nota dal diagramma a torta in **figura 55**, il costo della materia prima rappresenta più del 50 % del totale; le altre quote richieste sono relative, nell'ordine, a investimenti impiantistici, elettricità, forza lavoro, manutenzione e risorse energetiche.

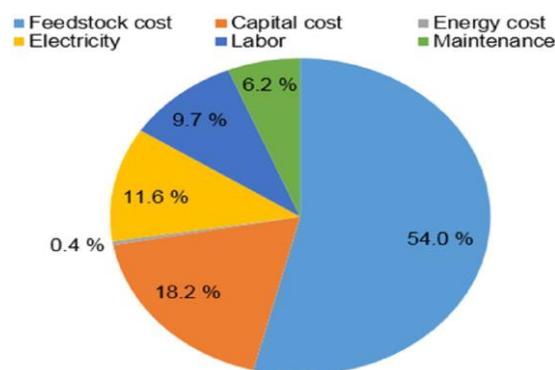


Figura 55: ripartizione dei costi di produzione dello charcoal

Il costo dello charcoal proveniente dalle piantagioni di eucalipto in Brasile e destinato ai mini-altoforni è di circa 170 dollari/t, con la quota più alta legata al prezzo del legname (*Mathieson et al.*). I costi di trasporto sono ridotti, ammontano a circa 4 dollari/m<sup>3</sup> di legname e 8.5 dollari/m<sup>3</sup> di charcoal, su distanze medie rispettivamente di 30 e 300 km.

Lo charcoal ottenuto sempre da eucalipto, ma in Australia, ha un prezzo che sale a 250 dollari/t. Nella regione australiana la produzione avviene anche da altre specie legnose, con costi massimi che sfiorano i 400 dollari/t. Negli Stati Uniti è molto diffuso lo sfruttamento del legno di pino, a circa 200 dollari/t. In Finlandia, invece, il prezzo totale varia tra 230 e 400 dollari/t per varie materie prime (80-120 per il legname, 20-40 per il trasporto e il resto per la pirolisi).

Per vincere la competizione con il carbon fossile, servirebbero prezzi per le emissioni di CO<sub>2</sub> superiori a quelli attuali, che in base al costo dello charcoal dovrebbero essere compresi nell'intervallo 40-120 dollari/t CO<sub>2</sub> per la produzione di ghisa e 20-40 dollari/t CO<sub>2</sub> per la trasformazione in acciaio (*Norgate and Langberg*). L'applicazione di tali quote però non è di facile realizzazione; la fluttuazione di tali valori inoltre non incoraggia investimenti a lungo termine.

Serve quindi puntare sulla riduzione dei costi del processo complessivo, con miglioramenti dei reattori di pirolisi e degli altoforni, organizzazione degli spazi, integrazione e gestione ottimale dei flussi energetici, utilizzo efficace di bioprodotto come gas, liquidi e scorie. Con la reazione di pirolisi, per esempio, vengono emessi gas in eccesso che possono essere impiegati per ridurre l'energia da fornire per la carbonizzazione o per la produzione di bio-metano o bio-metanolo. Se la disponibilità di calore nell'acciaieria è ampia, soprattutto nei gas d'altoforno e nell'unità di riscaldamento dell'aria, si possono inserire sezioni di essiccazione e trasformazione della biomassa direttamente nell'impianto siderurgico. In alcuni casi rimane del calore ancora accessibile e recuperabile: implementando un reattore di pirolisi rapida si potrebbe ottenere bio-olio.

In un futuro non troppo lontano si potrà raggiungere una migliore coordinazione tra industria siderurgica e chimica, con l'utilizzo di prodotti secondari nei forni di pirolisi o negli altoforni per generare combustibili o altri prodotti chimici.

In **tabella 12** sono riportati alcuni valori medi dei prezzi di vari derivati della biomassa. I costi di capitale e operativi sono relativi ai processi di pirolisi lenta, pellettizzazione e torrefazione. Si ricorda che la torrefazione, pur garantendo costi inferiori rispetto alla pirolisi lenta, non è ancora diffusa su larga scala a livello industriale; i prodotti torrefatti possono trovare impiego soprattutto nell'iniezione attraverso le tubiere, in misura minore come agente riducente insieme allo charcoal. L'uso di charcoal nella produzione di coke ha un costo di 50-70 dollari / t CO<sub>2</sub>, mentre quello per l'iniezione al posto del carbone polverizzato è di 45-80 dollari / t CO<sub>2</sub>.

Costo (dollari/tonnellata)	Charcoal	Pellet di legna	Biomassa torrefatta
Costi di investimento iniziali	50-70	30-35	45-50
Costi operativi	3-4	1.5-2	2-2.5
Costo medio prodotto finale	170-400	90-100	120-190

*Tabella 12: costi relativi a diversi derivati della biomassa*

Le considerazioni generali di questa analisi economica mostrano la fattibilità dell'uso di charcoal in applicazioni siderurgiche, nonostante la competizione con altri settori per l'utilizzo di aree coltivabili e le modifiche necessarie agli impianti, data la differenza di proprietà fisico-chimiche rispetto al coke. Il costo totale dello charcoal non sembra essere sfavorevole, soprattutto in alcune regioni, ma le fluttuazioni inevitabili fanno capire l'importanza dell'ottimizzazione dei rendimenti impiantistici e della valorizzazione di prodotti secondari.

## Capitolo 5: Riduzione e recupero del monossido di carbonio (processo ACRES)

Per cercare l'eliminazione delle emissioni di CO<sub>2</sub> negli impianti siderurgici è stato proposto recentemente un nuovo metodo, ovvero un sistema energetico in cui la CO<sub>2</sub> non viene emessa in atmosfera, ma viene catturata e trasformata in CO, a sua volta ricircolata nell'altoforno. Un processo simile, come si è visto nel capitolo precedente, esiste già in natura, con il circolo del carbonio. Gli step fondamentali dell'ACRES (active carbon-recycling energy system) sono la separazione e la trasformazione della CO<sub>2</sub> e l'utilizzo della CO ottenuta; siccome i primi due richiedono un dispendio di energia superiore rispetto a quella recuperabile da un altoforno per queste applicazioni, è richiesta una sorgente per fornire l'energia necessaria.

I primi studi partirono nel 2011, grazie a un gruppo di ricerca in Giappone, presso l'Iron Steel Institute of Japan, che ha coinvolto un numero sempre maggiore di collaboratori. Negli anni successivi 34 membri di università e organizzazioni industriali e istituzionali hanno partecipato attivamente al progetto.

Sono state esaminate possibili fonti di energia rinnovabile, in modo da garantire l'indipendenza da combustibili fossili, oltre a vari metodi per produrre CO a partire dalla CO<sub>2</sub>. Si è dimostrata la fattibilità del processo da un punto di vista economico e termodinamico e si è valutata la trasformazione della CO<sub>2</sub> tramite elettrolisi ad ossidi solidi, elettroliti polimerici o sali fusi. Il sistema migliore è il primo, cioè il SOEC (solid oxide electrolysis cell), che consuma energia fornita sotto forma di calore ed elettricità da un reattore refrigerato a gas ad alta temperatura (HTGR, high temperature gas-cooled reactor). Questo reattore non emette anidride carbonica e può produrre calore fino a 950 °C, in modo sicuro, stabile ed efficiente; la potenza termica deve essere di circa 600 MW, ipotizzando un'efficienza di elettrolisi della CO<sub>2</sub> del 90 %. Il ricircolo della CO, inoltre, consente un risparmio elevato nell'altoforno, perché la quantità di coke da inserire diminuisce.

La CO<sub>2</sub> può essere separata dai gas emessi nei processi siderurgici con metodi analizzati nel capitolo 3, come l'assorbimento fisico o chimico o la carbonatazione con ossido di calcio.

In **figura 56** è schematizzato il sistema complessivo ACRES applicato a un altoforno convenzionale.

E' chiaro che il passaggio fondamentale, che verrà analizzato in seguito, è la rigenerazione della CO, secondo la reazione chimica (5.1).



con  $\Delta H = + 283.0 \text{ kJ / mol}$ .

Il valore positivo dell'entalpia conferma che la reazione è endotermica e richiede un input energetico. Oltre alla CO si ottiene ossigeno, utile per l'altoforno o per ossidazioni in altre applicazioni. Nel SOEC, già citato nel capitolo relativo all'idrogeno, avviene esattamente l'operazione inversa rispetto a una cella a combustibile a ossidi solidi (SOFC).

L'idea proposta nell'ACRES non è troppo distante da quella del progetto HYBRIT, descritto nel capitolo 2, ma in questo caso il metodo di produzione del ferro non cambia e l'elettrolisi coinvolge CO e CO<sub>2</sub>, anziché H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

La CO rigenerata è facilmente immagazzinabile o trasferibile in fase gassosa direttamente all'altoforno; il trasporto può avvenire in condizioni più favorevoli rispetto all'idrogeno, grazie a pressioni di compressione inferiori e densità energetiche maggiori.

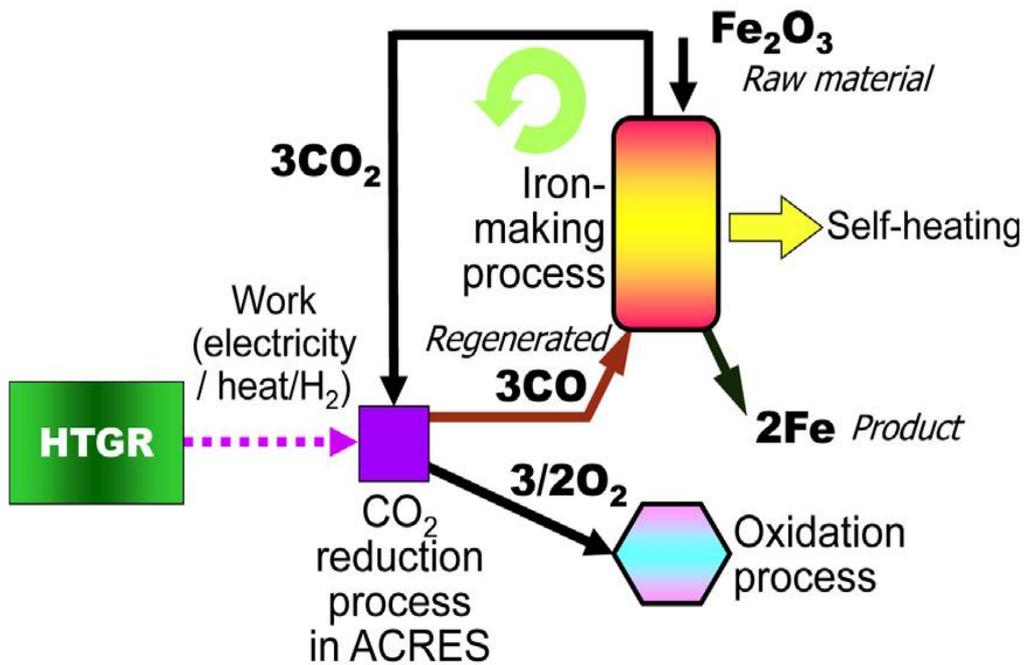


Figura 56: schema processo ACRES

Il consumo di elettricità per l'elettrolisi si può definire come rapporto tra l'energia libera di Gibbs e l'entalpia, come riporta l'equazione (5.2). Con l'aumento di temperatura  $\eta$  diminuisce, quindi l'elettrolisi della CO<sub>2</sub> è meno dispendiosa: a 950 °C la quantità di elettricità necessaria si riduce quasi del 30 % rispetto a temperatura ambiente (Kato).

La forza elettromotrice si calcola invece con la relazione (5.3). Al di sopra di 820 °C il valore di V è più basso per il monossido di carbonio rispetto all'idrogeno, quindi l'elettrolisi della CO<sub>2</sub> diventa più efficiente rispetto all'elettrolisi dell'H<sub>2</sub>O.

$$\eta = \Delta G / \Delta H \quad (5.2)$$

$$V = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (5.3)$$

con n = numero di moli di elettroni migrati durante la reazione; F = 9.65 \* 10<sup>4</sup> C/mol.

Un SOEC, come si vede in **figura 57**, è costituito da una serie di strati successivi, ovvero matrice porosa, catodo, elettrolita e anodo.

La CO<sub>2</sub> in ingresso passa attraverso i pori del primo strato e raggiunge il catodo, dove riceve gli elettroni per la produzione di CO e O<sup>2-</sup>, secondo la reazione (5.4). Successivamente gli ioni ossigeno vengono trasportati attraverso l'elettrolita fino all'anodo, dove viene generato O<sub>2</sub>, secondo la reazione (5.5). L'unione di queste due reazioni chimiche ha come risultato la reazione (5.1). La tensione minima da applicare è di circa 0.98 V.

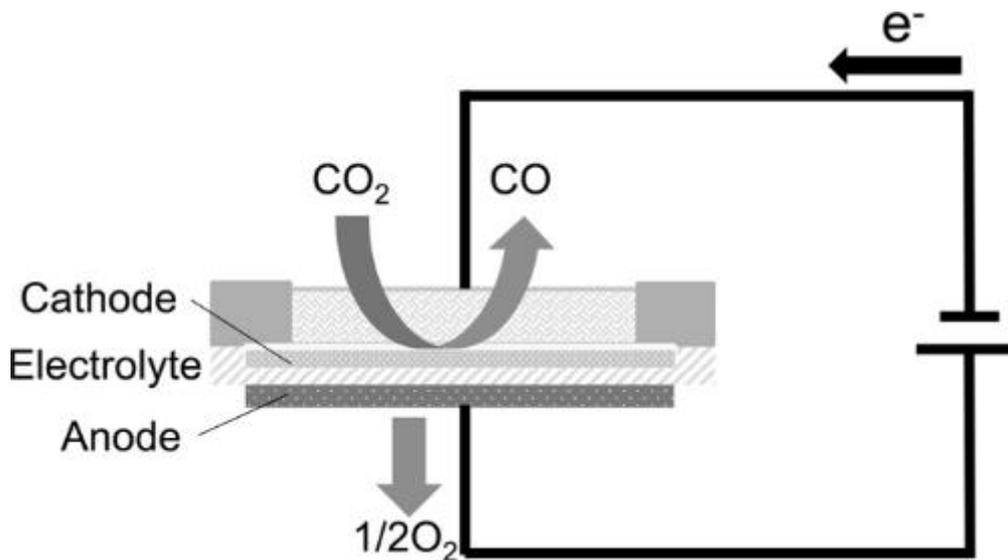


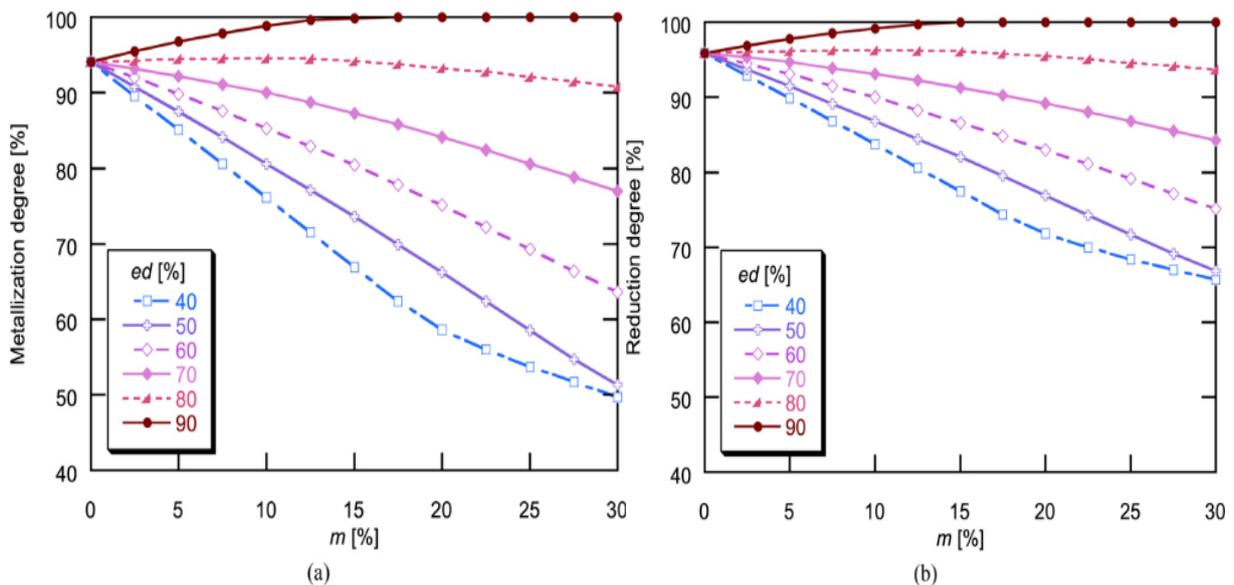
Figura 57: struttura SOEC

Le celle convenzionali sono realizzate in ceramica, materiale che garantisce buona conduttività degli ioni ossigeno O<sup>2-</sup>; la superficie minima per applicare tali celle in un processo siderurgico è dell'ordine di 10<sup>4</sup> m<sup>2</sup>. I materiali ceramici, tuttavia, sono costosi e hanno mostrato vulnerabilità agli shock termici e meccanici, perciò non sono convenienti per una superficie così grande. Sono stati sviluppati allora SOEC supportati da metalli (MS-SOEC), in cui si mantengono piccoli strati ceramici solo dove è strettamente necessario; queste celle tollerano senza problemi grandi variazioni di tensione o di corrente. Le prestazioni migliori si ottengono con elettroliti sottili, con spessori inferiori a 1 mm (*Numata et al.*). Per fare un esempio dei metalli impiegati, nel 2019 è stato testato un SOEC in cui anodo, elettrolita, catodo e strato superiore sono realizzati rispettivamente in LSCF (composto con lantanio, stronzio, cobalto e ferro), YSZ (zirconia stabilizzata con ittrio), NiO-YSZ e LSCC (composto con lantanio, stronzio, calcio e cromo).

Per raggiungere un'efficienza di elettrolisi elevata serve ottimizzare il processo di produzione dei vari strati delle celle, per impedire perdite di CO e O<sub>2</sub> e distacchi di materiale tra catodo ed elettrolita durante il funzionamento. Una corretta progettazione consente di ridurre la potenza termica richiesta e la superficie della cella (passando da circa 50 % di efficienza fino a un valore teorico di 100 % l'area necessaria scende da 8.30\*10<sup>4</sup> m<sup>2</sup> a 3.98\*10<sup>4</sup> m<sup>2</sup>).

L'efficienza di elettrolisi, indicabile con "ed" (electrolysis degree), è il parametro centrale di tutto il processo: con valori troppo bassi si rischia di compromettere il corretto svolgimento delle reazioni di riduzione nell'altoforno e di non poter mantenere un ricircolo continuo e

costante dei gas. La **figura 58** aiuta a capire meglio questo concetto: con “ $m$ ” si indica il rapporto di miscelazione dei gas di elettrolisi, cioè il rapporto tra la  $\text{CO}_2$  separata dai gas emessi per essere riciclata e la miscela totale dei gas in ingresso nell’altoforno. Si ricorda che il grado di metallizzazione (**figura 58a**) indica la quantità di ferro metallico prodotto rispetto al contenuto complessivo di ferro dei minerali; il grado di riduzione (**figura 58b**) è definito invece come rapporto tra l’ossigeno rimosso con le reazioni di riduzione dei minerali di ferro e l’ossigeno totale iniziale.

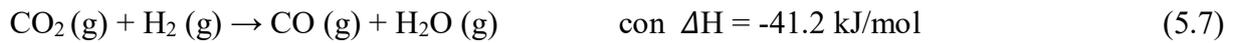


**Figura 58:** grado di metallizzazione (a) e di riduzione (b) nell’altoforno in funzione dell’efficienza di elettrolisi e del rapporto di miscelazione dei gas di elettrolisi

I gradi di mineralizzazione e di riduzione nell’altoforno generalmente diminuiscono con un minor valore di  $ed$ , perché il contenuto di  $\text{CO}$  si riduce. Con un ipotetico  $ed$  del 100 %, tutta la  $\text{CO}_2$  è trasformata in  $\text{CO}$  e le operazioni dell’altoforno possono procedere in modo efficace, per qualunque valore di  $m$  (quindi si può separare la  $\text{CO}_2$  dai gas emessi e inviarla interamente al SOEC per l’elettrolisi). Con  $ed$  bassi (tra 40 e 70 %), invece, non è possibile ricircolare quantità elevate di  $\text{CO}_2$  senza evitare crolli rapidi nel grado di metallizzazione e riduzione dei minerali. Per esempio, per mantenere un grado di metallizzazione del 70 %, si possono raggiungere valori di  $m$  limitati, pari a 14, 18 e 24 %, con  $ed$  rispettivamente di 40, 50 e 60 %; discorso simile vale per il grado di riduzione.

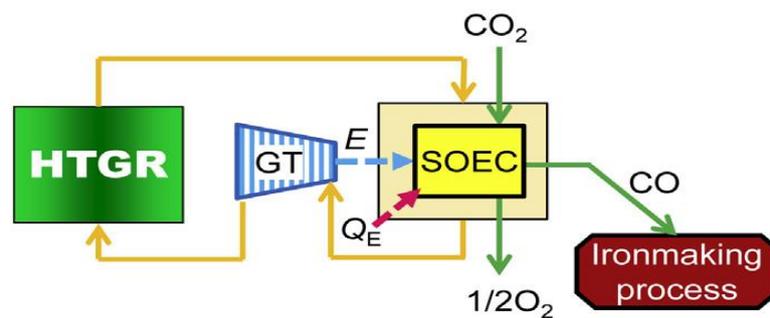
Con un’efficienza di elettrolisi dell’80 % è possibile mantenere maggiori proporzioni di ricircolo, mentre con  $ed$  pari a 90 % (limite superiore attualmente raggiunto) il funzionamento dell’altoforno è migliorato per qualunque valore di  $m$  rispetto a un processo tradizionale senza ACRES ( $m = 0$ ) e i gradi di metallizzazione e riduzione raggiungono il 100 % a partire da  $m = 10$ -15 % (Kato et al.).

In alternativa all’elettrolisi diretta delle  $\text{CO}_2$ , si può rigenerare la  $\text{CO}$  in un sistema con due fasi, dove la  $\text{CO}_2$  ricircolata reagisce con l’idrogeno, che viene prodotto tramite elettrolisi dell’acqua (come nell’HYBRIT).

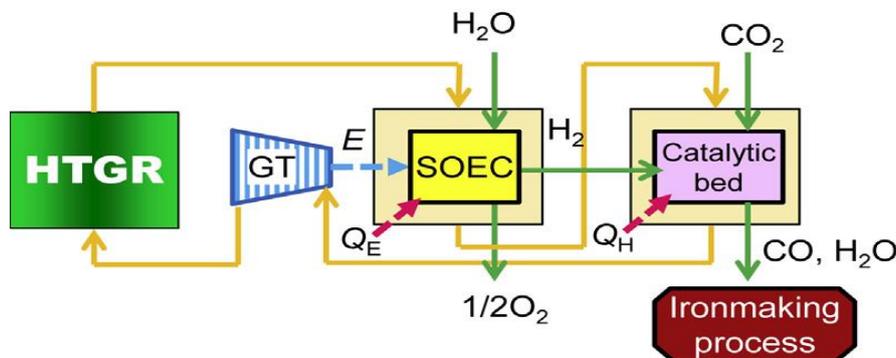


In **figura 59** sono schematizzati i due metodi analizzati per la rigenerazione della CO. In entrambi i casi l'unità SOEC riceve calore dall'HTGR ed elettricità prodotta in una turbina a gas.

Per l'elettrolisi diretta della CO<sub>2</sub> la potenza termica proveniente dall'HTGR viene utilizzata interamente nella turbina e nel SOEC; nel secondo schema invece una frazione del calore generato è usata dalla turbina e per l'elettrolisi dell'acqua, mentre la parte restante è impiegata in un letto catalitico per la reazione (5.7). Nel sistema combinato oltre a CO si ottiene H<sub>2</sub>O, ma l'importante è sempre convertire la CO<sub>2</sub> con una certa efficienza minima.



(a) CO regeneration by direct CO<sub>2</sub> electrolysis



(b) Combined CO regeneration with water electrolysis and CO<sub>2</sub> hydrogen reduction

Figura 59: due sistemi di rigenerazione della CO

Il consumo di elettricità nel SOEC del sistema combinato è leggermente superiore rispetto al sistema diretto, mentre il consumo di calore è leggermente inferiore (*Kato*). Con una potenza dell'HTGR di 600 MW la velocità di rigenerazione della CO del sistema diretto è invece maggiore dell'1% circa (1034 moli CO / s per unità di HTGR rispetto a 1025 moli CO / s).

Ipotizzando che la quantità di carbonio nei gas emessi da un altoforno sia pari a circa 400 kg / t ghisa e il rapporto molare tra CO e CO<sub>2</sub> sia di circa 1: 1, si ottengono 16.7 moli di CO<sub>2</sub> per kg

di ghisa. Un altoforno convenzionale produce in media 100 kg di ghisa al secondo; considerando le velocità di conversione riportate in precedenza sono quindi necessarie circa 1.6 unità di HTGR per il funzionamento corretto dell'ACRES (precisamente 1.61 e 1.63 per le due varianti).

Il sistema diretto permette quindi un leggero risparmio dovuto a una velocità di rigenerazione un po' più elevata e alla presenza di un unico reattore; il problema è che l'elettrolisi della CO<sub>2</sub> non è ancora una tecnologia diffusa su larga scala. Il vantaggio del sistema combinato è che sia l'elettrolisi dell'acqua che la riduzione della CO<sub>2</sub> con idrogeno sono già ampiamente diffuse; questo processo è però più dispendioso perché necessita di due reattori, oltre a un'unità aggiuntiva di separazione tra il monossido di carbonio e l'idrogeno che non ha reagito.

In conclusione si può sostenere che la tecnologia ACRES può avere successo nell'eliminazione delle emissioni di CO<sub>2</sub> degli impianti siderurgici, ma servono ulteriori ricerche per ottimizzare la rigenerazione della CO tramite elettrolisi e per garantire un'alta efficienza nel SOEC.

# Conclusioni

Secondo le ultime relazioni rilasciate dall'IPCC “l'influenza umana sul sistema climatico è chiara e le recenti emissioni antropiche di gas serra sono le più alte nella storia”. Come si è visto nel capitolo introduttivo le emissioni di CO<sub>2</sub> del settore siderurgico nel 2019 hanno superato le tre miliardi di tonnellate e sono destinate a crescere perché la richiesta di acciaio è in continuo aumento. Per tentare di invertire questa tendenza è necessario sviluppare tecnologie alternative per produrre in modo sostenibile ferro e acciaio o per catturare l'anidride carbonica emessa, evitando il rilascio in atmosfera. Nel corso di questa tesi sono state descritte dettagliatamente le principali strade percorribili, che potrebbero diffondersi su scala globale nei prossimi anni, fornendo un contributo importante nella riduzione delle emissioni totali.

Riassumendo, le possibilità di intervento in un impianto siderurgico sono le seguenti:

- miglioramento dell'efficienza e dello sfruttamento del calore, con possibili riduzioni di CO<sub>2</sub> del 15-20 %;
- applicazione della tecnica CCS (e CCU) per la cattura e lo stoccaggio (e utilizzo) della CO<sub>2</sub>;
- shift verso nuovi combustibili nel processo di produzione della ghisa, con sostituzione del coke con idrogeno o charcoal;
- tecniche sostenibili di produzione dell'acciaio a partire dalla ghisa.

Vengono effettuati studi di fattibilità in piccoli laboratori e impianti pilota, cercando poi un'implementazione su dimensioni più ampie. Ogni progetto tiene conto di fattori variabili a seconda del singolo Paese, come vincoli locali, accessibilità alle fonti di generazione dell'energia, disponibilità delle materie prime. Si esplorano le soluzioni applicabili, in base a considerazioni tecniche ed economiche, per stabilire quale strategia può avere maggiori possibilità di successo.

Il passaggio alla riduzione diretta con idrogeno richiede molte innovazioni impiantistiche, ma si può seguire la strada già intrapresa negli ultimi anni con il gas naturale; sono necessari cambiamenti nella catena produttiva, per passare dalla tradizionale via con altoforno e convertitore a una struttura con elettrolizzatore, reattore per la riduzione diretta e forno ad arco elettrico. La gestione dei flussi di energia deve essere studiata con attenzione, soprattutto per le lavorazioni più a valle, che non possono sfruttare fonti come gas di cokefazione, BFG o BOFG. L'analisi proposta sull'HYBRIT ha mostrato l'attuabilità del progetto già nel breve termine, ma la diffusione ampia di impianti simili è fortemente dipendente da aspetti economici, con un ruolo centrale ricoperto dal processo di elettrolisi. I problemi da affrontare con l'idrogeno sono relativi alla densità energetica in volume limitata, che richiede pressioni di compressione elevate per il trasporto e per lo stoccaggio, ai rischi per la sicurezza, alle metodologie di introduzione del carbonio nel ferro ottenuto e alla necessità di produzione indipendente dai combustibili fossili. Attualmente, infatti, l'idrogeno è generato in prevalenza tramite reazioni di reforming del vapore, che con i prezzi attuali dell'energia elettrica hanno un costo dimezzato rispetto all'elettrolisi dell'acqua. L'attenzione verso l'impiego di H<sub>2</sub> sostenibile, tuttavia, è in continua crescita; nel 2016, per esempio, il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) ha introdotto l'iniziativa H<sub>2</sub> @ Scale per “far avanzare la produzione sostenibile, il trasporto, lo stoccaggio e l'utilizzo dell'idrogeno a prezzi accessibili, per aumentare le opportunità di guadagno nel settore siderurgico”. Il consorzio DOE, che comprende università, laboratori

nazionali e industrie, si concentra su progetti di ricerca e sviluppo e fornisce opportunità di finanziamento.

Le acciaierie possono offrire il vantaggio di una richiesta continua e costante di idrogeno, con possibilità di generarlo almeno in parte direttamente nell'impianto, in un'unità di elettrolisi che può sfruttare vapore o altre fonti disponibili in loco. Molto importante è lo sviluppo delle tecnologie elettrolitiche, con capacità ed efficienze sempre maggiori, che potrebbero far scendere i costi di capitale a livelli più competitivi rispetto a quelli attuali. In quest'ottica, il passaggio da elettrolizzatori alcalini a membrane a scambio protonico (PEM) e celle di elettrolisi a ossidi solidi (SOEC) potrà risultare decisivo; l'azienda Voestalpine nel febbraio del 2020 ha commissionato un elettrolizzatore PEM (**figura 60**) da 6 MW a Linz, in Austria, mentre i SOEC sono ancora in fase dimostrativa. I PEM possono generare circa  $200 \text{ Nm}^3 / \text{h}$  di  $\text{H}_2$  per MW (*Buergler e Prammer*); questo valore, con le capacità attuali, è ancora lontano dal soddisfare le richieste di un impianto siderurgico a idrogeno. Si stanno diffondendo però elettrolizzatori alcalini con capacità sempre più grandi, grazie alla moltiplicazione delle celle presenti. Le varie celle hanno dimensione costante, perciò non si possono ottenere vantaggi tramite moduli con volumi maggiori, ma si possono ridurre i rischi tecnici e i costi di produzione complessivi.

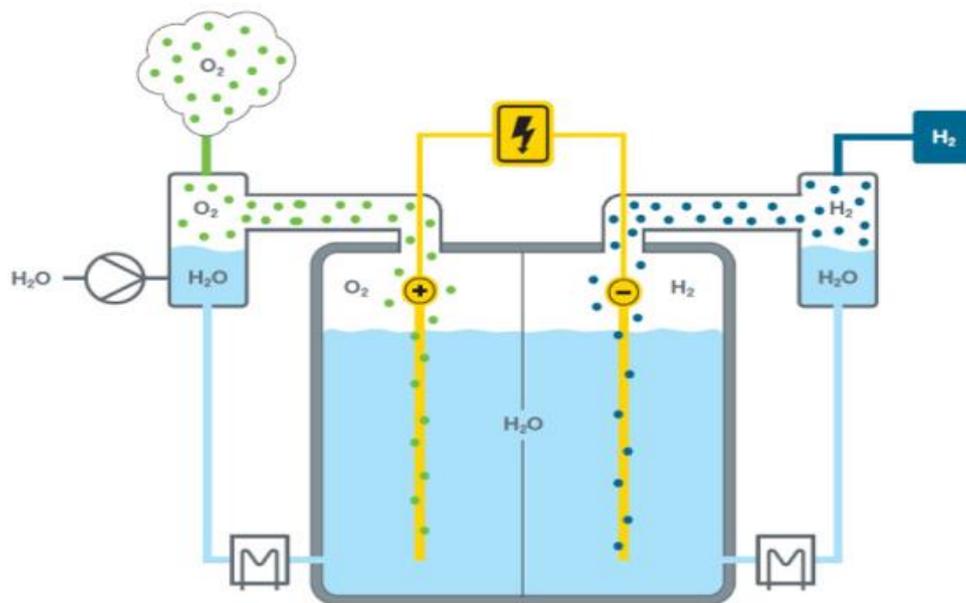


Figura 60: elettrolizzatore PEM

L'evoluzione delle celle elettrolitiche è essenziale anche per la diffusione del processo ACRES, descritto nel capitolo 5, per permettere l'elettrolisi dell'anidride carbonica ed ottenere il monossido di carbonio da ricircolare. Oltre al CO viene prodotto ossigeno che, come si è visto nel processo HYBRIT, può risultare utile in altre applicazioni. Il funzionamento dei SOEC prevede l'immissione di una fonte primaria di energia, sotto forma di calore ed elettricità: i reattori HTGR sono ottimi candidati per compiere questa funzione, in quanto lavorano ad alte temperature, in totale sicurezza e soprattutto senza emissioni di  $\text{CO}_2$ . Presso il Japan Atomic Energy Agency (Oarai Town, prefettura di Ibaraki) è operativo un HTGR con cui si può arrivare a una temperatura in uscita di  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , la più alta mai raggiunta in questi reattori.

Il requisito principale del sistema ACRES è l'alta efficienza di conversione, per non compromettere le successive reazioni di riduzione nell'altoforno; per rispettare tale esigenza sono necessari ulteriori studi, incentrati soprattutto sulla scelta dei materiali e sulla fabbricazione degli strati interni delle celle. L'applicazione di questa tecnologia su larga scala può avere successo nel caso in cui si riescano a superare alcuni ostacoli, aumentando la densità volumetrica delle singole celle e la durabilità; è importante analizzare con precisione le possibili modalità di degradazione nel tempo e la risposta a shock termici e meccanici. Sono stati testati materiali ceramici con celle di forma cilindrica, con risultati non soddisfacenti e costi eccessivi; si è passati allora alla progettazione di MS-SOEC, ovvero SOEC con substrati metallici di supporto, che garantiscono proprietà decisamente migliori. Uno spessore minore degli elettroliti, inoltre, può condurre a una minore resistenza interna e ad un incremento delle performance. Ricerche presso il Tokyo Institute of Technology su alcune MS-SOEC hanno evidenziato differenze non trascurabili: per esempio con un voltaggio di 4 V e uno spessore di 0.5 mm si ottengono una densità di 125 mA/cm<sup>2</sup> e una velocità di produzione della CO di circa 0.4 μmol/cm<sup>2</sup>/s, mentre i corrispondenti valori con uno spessore di 0.3 mm sono 156 mA/cm<sup>2</sup> e circa 0.7 μmol/cm<sup>2</sup>/s.

La tecnologia CCS, a differenza delle altre due strategie analizzate, consente di mantenere la produzione tradizionale dell'acciaio negli altoforni a coke, evitando problemi legati alla sostituzione con altri combustibili. L'aspetto chiave è quindi il miglioramento nelle tecniche di cattura della CO<sub>2</sub>, con l'esigenza di incrementare l'efficienza per ridurre i costi e le risorse necessarie. I problemi da fronteggiare sono concentrati sulla scelta del tipo di cattura e sulla collocazione ottimale a seconda del singolo impianto, oltre alla gestione delle fasi di trasporto e stoccaggio, per evitare perdite o danni ambientali.

Una soluzione molto conveniente è sfruttare per vari impieghi la CO<sub>2</sub> catturata (CCUS) traendo maggiori benefici economici. Nel novembre 2016 è stata completata la prima applicazione su larga scala di CCUS nel settore siderurgico, come parte del progetto di Emirates Steel Industries (ESI). Il sistema utilizza un processo di assorbimento a base di ammine, con una capacità di cattura di 0.8 Mt di CO<sub>2</sub> all'anno, trasportata in tubazioni per circa 40 km e iniettata in depositi di petrolio per aumentarne la produttività (EOR).

Per garantire il raggiungimento degli obiettivi stabiliti nell'accordo di Parigi servono capacità di cattura annuali crescenti nei prossimi decenni, che secondo stime dell'IPCC potrebbero arrivare a 10 Gt annuali di CO<sub>2</sub> nel 2050 e a 25 Gt nel 2100, con più di 1000 Gt stoccate entro il 2100.

La cattura di grandi quantità di anidride carbonica è favorita dalla composizione dei flussi dei gas emessi negli impianti siderurgici, che possono contenere fino al 30 % di CO<sub>2</sub>; le tecniche applicabili sono quindi differenti da quelle delle centrali elettriche, dove i gas di scarico hanno il 10-15 % di CO<sub>2</sub>. Come visto nel capitolo sul CCS, le principali metodologie per cattura in acciaierie sono assorbimento fisico e chimico, adsorbimento e impiego di membrane, ma ne esistono altre che potrebbero diffondersi nei prossimi anni, tra le quali sembra particolarmente efficiente la tecnica che sfrutta il principio del Calcium Looping.

La **tabella 13** riassume le fonti primarie di emissioni in un impianto integrato, con le corrispondenti tipologie di cattura attualmente in commercio. Come si può notare dal numero di asterischi riportati, proporzionali alle richieste nell'unità di cattura, per l'assorbimento chimico, il metodo più diffuso, servono quantità elevate di vapore e acqua di refrigerazione, ma limitate di energia elettrica. Con le membrane si risparmia spazio e non si usa vapore, ma è necessaria molta elettricità. L'assorbimento fisico, invece, è realizzabile con meno vapore e acqua rispetto a quello chimico, ma comporta pressioni elevate ed è utile solo per alcune fonti

di emissioni. Nell'adsorbimento, infine, si impiega meno acqua, ma anche più energia elettrica rispetto ai processi di assorbimento chimico (*Ren et al.*).

Fonte di emissione	Tipo di cattura	Spazio richiesto	Energia elettrica	Vapore	Acqua refrigerante
Camere di preriscaldamento dell'aria	Assorbimento chimico	***	*	***	***
	Adsorbimento	***	***	-	*
	Membrane	*	****	-	**
Centrale elettrica	Assorbimento chimico	***	*	***	***
	Adsorbimento	***	***	-	*
	Membrane	*	****	-	**
Calcinazione	Assorbimento chimico	***	*	***	***
	Adsorbimento	***	***	-	*
Sinterizzazione	Assorbimento chimico	***	*	***	***
	Assorbimento fisico	***	***	*	**
BFG	Assorbimento chimico	***	*	***	***
	Assorbimento fisico	***	***	*	**
	Adsorbimento	***	***	-	*
	Membrane	*	****	-	**
BOFG	Assorbimento chimico	***	*	***	***
	Membrane	*	***	-	**
COG	Assorbimento chimico	***	*	***	***
	Assorbimento fisico	***	***	*	**

**Tabella 133:** tipi di cattura più diffusi per le principali fonti di emissione in un impianto siderurgico, con relative richieste di spazio, energia elettrica, vapore e acqua di refrigerazione

Per quanto riguarda l'uso di charcoal, è necessaria un'organizzazione sostenibile dell'intero percorso produttivo, con un'attenta gestione forestale per la raccolta della biomassa legnosa; in caso contrario non è possibile assicurare la neutralità del processo. Questa considerazione riprende ciò che è stato osservato per l'idrogeno, perché la produzione non sostenibile non porta all'eliminazione delle emissioni di CO<sub>2</sub>, ma al loro "spostamento" dall'altoforno alle reazioni di generazione del combustibile.

L'impiego di charcoal negli altoforni nel corso della storia è stato a lungo dominante, fino all'introduzione del coke; a differenza dell'idrogeno si tratta quindi di sviluppare un metodo già diffuso in passato, ma cercando un'ottimizzazione del processo, per arrivare a efficienze simili rispetto agli impianti a coke e ad un risparmio economico sufficiente per la realizzazione di più impianti in parallelo, date le dimensioni minori.

Si è dimostrato nel capitolo 4 come la quantità di superficie forestale richiesta è un ostacolo superabile senza troppe difficoltà. Nel caso del Brasile, la disponibilità territoriale per piantagioni consente una produzione fino a 100 Mt annuali (con produttività medie per eucalipto e pino rispettivamente di 40 m<sup>3</sup>/ ha / anno e 28 m<sup>3</sup>/ ha / anno), circa il triplo delle tonnellate di acciaio totali prodotte nel 2019 nello Stato brasiliano. Le quantità di legname totale prodotto in Brasile sfiorano i 200 Mm<sup>3</sup> all'anno (*Mathieson et al.*). Non in tutti i Paesi ci sono ampie aree utilizzabili per generare biomassa; in altri, come Russia, India o Stati Uniti, la disponibilità non è un problema, ma ci sono opposizioni da parte di politiche governative o di

altri settori come l'agricoltura o l'industria cartaria. E' sufficiente però individuare alcune zone appropriate, per esempio in Brasile, Australia, Canada, Svezia, Cile, Finlandia, Francia e Polonia, per organizzare superfici forestali al fine di ottenere charcoal, che può essere poi commercializzato in altri Stati. In base alle esigenze globali annuali di acciaio, si può stabilire così l'estensione e la localizzazione delle aree coltivabili.

Negli ultimi anni sono cresciute le pressioni verso imprenditori e autorità governative per fermare la deforestazione, sia da parte dei Paesi in cui si produce legname, sia da parte dei Paesi in cui si esporta l'acciaio prodotto, interessati ad acquistare tale acciaio solo se veramente "green". In Brasile, siccome fino a pochi anni fa solo il 50 % delle foreste per charcoal era gestito in modo sostenibile, il governo federale sta attualmente conducendo uno studio per sostenere politiche pubbliche di transizione verso il 100 % di foreste organizzate.

Le tre strategie principali sono state studiate nel corso di questa tesi in modo indipendente, ma in alcuni casi si possono scegliere delle soluzioni ibride; si può applicare, per esempio, il CCS in altoforni dove il coke è sostituito parzialmente da charcoal, mantenendo dimensioni elevate e favorendo la cattura a valle. La biomassa può essere impiegata anche nell'impianto HYBRIT, in particolare per produrre parte dell'idrogeno, in aggiunta all'elettrolisi, come fonte di carbonio da aggiungere all'acciaio nell'EAF o ancora per altri processi secondari di lavorazione a valle.

Per riassumere le valutazioni economiche delle diverse tecnologie, si può osservare la **figura 61**. Il prezzo dell'energia elettrica, variabile annualmente e in base al singolo Paese, è determinante. Con un costo totale (riferito alle tonnellate di CO<sub>2</sub> evitate) per la cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub> variabile tra circa 50 e 100 dollari, i prezzi dell'elettricità dovrebbero essere inferiori a circa 40 dollari / MWh e 20 dollari / MWh per rendere la riduzione diretta con idrogeno più economica rispettivamente del CCS e della produzione di acciaio con charcoal (*Cavaliere*). Con un sistema di riciclo dei gas (TGR) accoppiato con il CCS, descritto nel capitolo introduttivo, i costi di decarbonizzazione sono simili a quelli per la biomassa.

Il grafico considera produzioni sostenibili di idrogeno e biomassa. La curva con pendenza maggiore è quella dell'idrogeno, perché è la tecnologia che utilizza di più l'elettricità. Ad un prezzo di circa 15 euro/MWh il costo dell'idrogeno ottenuto con elettrolisi dell'acqua diventa confrontabile con quello prodotto con reforming di vapore. Con i prezzi attuali la strategia più costosa è chiaramente la DRI-EAF con H<sub>2</sub>, ma è anche quella che permette maggior flessibilità: a seconda delle fluttuazioni più o meno favorevoli si possono variare le quote di idrogeno prodotto internamente o esternamente all'impianto, le quantità di HBI/DRI stoccate o inviate all'EAF e le percentuali di rottame utilizzato.

In generale, per compensare in parte le risorse finanziarie essenziali per le varie tecnologie, è molto utile la vendita o l'utilizzo di prodotti secondari ottenuti a vari livelli delle catene produttive (per esempio l'ossigeno originato con l'elettrolisi, i co-prodotti generati con la pirólisi, HBI e DRI che non vengono inviati all'EAF, oltre al reimpiego della CO<sub>2</sub> catturata).

Il CCS ha le maggiori possibilità di successo nel breve termine, seguito dall'impiego di charcoal e infine dell'idrogeno. Il problema della via DR-H<sub>2</sub> è legato ai costi attualmente alti per il funzionamento di impianti a riduzione diretta con idrogeno e soprattutto per la sua produzione sostenibile, motivi per i quali gli investimenti in questo campo trovano per ora scarsa diffusione. Il passaggio dal coke all'idrogeno o allo charcoal potrebbe promuovere l'indipendenza dai mercati internazionali del carbone fossile e del coke; i Paesi con sufficienti depositi di minerali di ferro potrebbero diventare totalmente autosufficienti nella produzione di acciaio.

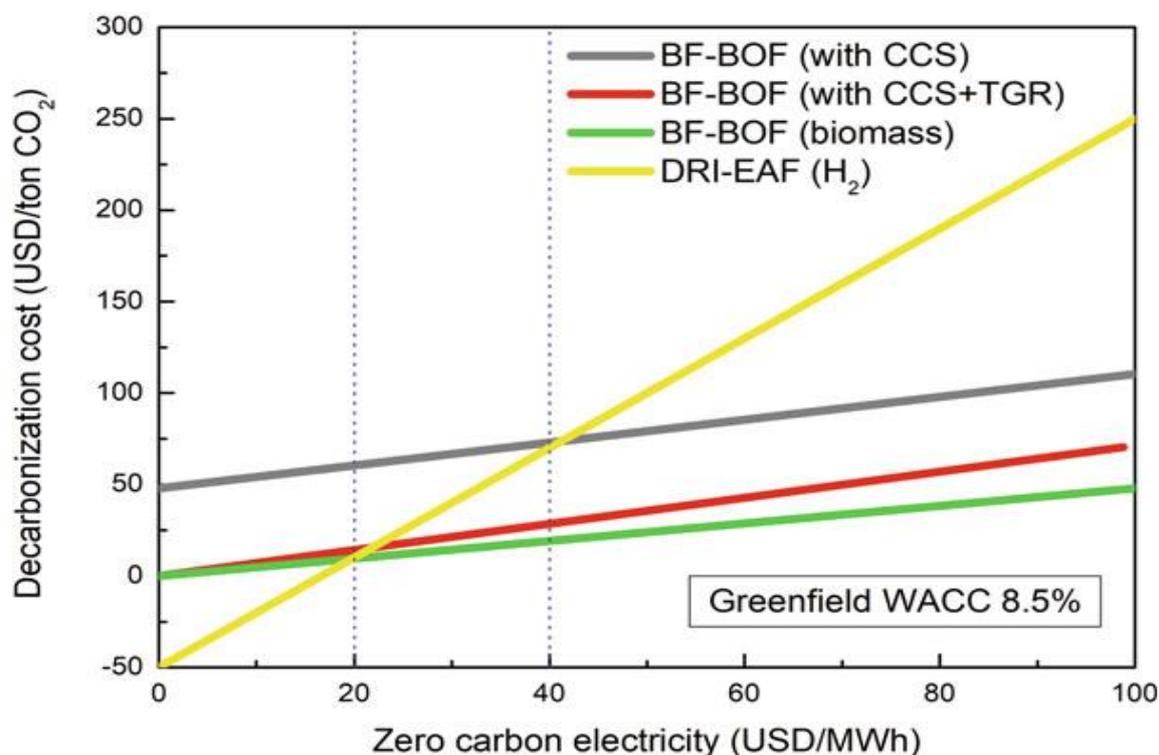


Figura 61: confronto tra costi di strategie differenti in base al prezzo dell'elettricità

Per incoraggiare le misure di mitigazione a breve termine e stimolare investimenti finalizzati allo sviluppo e al miglioramento dei metodi produttivi presentati negli scorsi capitoli è necessario un sostegno economico alle industrie siderurgiche. Come si è detto più volte, serve fissare un prezzo per le emissioni di CO<sub>2</sub> maggiore rispetto a quello attuale, in modo da scoraggiare la produzione tradizionale dell'acciaio, a favore di nuove strade. Oltre a questo, però, sono essenziali anche altri meccanismi di compensazione dei prezzi superiori richiesti per le tecnologie sostenibili; si possono imporre, per esempio, valori di mercato superiori per l'acciaio "green". In assenza di soluzioni comuni, la produzione rischia di spostarsi verso Paesi e regioni che non incentivano la decarbonizzazione. Per raggiungere gli obiettivi dell'accordo di Parigi servono quindi politiche energetiche e finanziarie vantaggiose e allineate a livello globale, che salvaguardino la competitività nel settore siderurgico e promuovano l'accesso alle fonti di energia rinnovabili a prezzi contenuti. La fiducia nelle attività di ricerca e sviluppo è il primo passo verso la maturazione e il successo delle strategie proposte.

Il traguardo del dimezzamento delle emissioni di CO<sub>2</sub> entro il 2050 può essere raggiunto grazie al prezioso contributo del settore siderurgico; sono essenziali la collaborazione e l'impegno coordinato di aziende, governi locali, istituti di ricerca e sperimentazione, per agevolare l'attuazione rapida e completa delle metodologie di mitigazione attualmente disponibili e il potenziamento di quelle emergenti.

# Abbreviazioni e acronimi

ABHS	air blast heating system	COURSE	CO <sub>2</sub> ultimate reduction in steelmaking
ACRES	active carbon-recycling energy sistem	DBF	dense biomass fuel
AES	alkaline electrolyzer system	DOE	department of energy
AFT	adiabatic flame temperature	DRI	direct reduced iron
ASCM	adsorption selective carbon membrane	EAF	electric arc furnace
ASU	air separation unit	EBCM	enhanced coal bed methane
BEP	break even point	EGR	enhanced gas recovery
BF	blast furnace	EOR	enhanced oil recovery
BFD	blast furnace dust	EPU	energy production unit
BFG	blast furnace gas	ESA	electric swing adsorption
BOF	basic oxigen furnace	ESI	emirates steel industries
BOFG	basic oxigen furnace gas	FIT	flash ironmaking technology
CAPC	change of annual production cost	FSCM	fixed site carrier membrane
CAPEX	capital expense	HBI	hot briquetted iron
CASOH	calcium assisted steel-mill off hydrogen	HTGR	high temperature gas-cooled reactor
CCA	carbon composite agglomerate	HYBRIT	hydrogen breakthrough ironmaking technology
CCGT	combined cycle gas turbine	HYL	hojalata y lamina
CCS	carbon capture and storage	IGCC	integrated gasification combined cycle
CCU	carbon capture and utilization	IPCC	intergovernmental panel on climate change
CEA	carbon emissions allowance	ITRI	industrial technology research institute
CFB	circulating bed reactor		
CMSM	carbon molecular sieving membrane		
COG	coke oven gas		

LCA	life-cycle assessment	SLM	supported liquid membrane
LNG	liquefied natural gas	SMR	system of raw material
MCS	main charging system	SOEC	solid oxide electrolyzer cell
MDEA	metildietanolamina	SOFC	solid oxide fuel cell
MEA	monoetanolamina	SRT	solid residence time
MTR	membrane technology of research	TDIC	total dissolved inorganic carbon
MWPD	microwave power density	TGCS	top gas cleaning system
OPEX	operating expense	TGR	top gas recycling
PCI	pulverized coal injection	TSA	temperature swing adsorption
PDSP	plasma direct steel production	ULCOS	ultra-low carbon dioxide
PEM	proton exchange membrane	VPSA	vacuum pressure swing adsorption
PSA	pressure swing adsorption	VSA	vacuum swing adsorption
SCR	selective catalytic reduction	WGS	water gas shift
SCWWG	supercritical water gasification	ZR	zero reformer
SEWGS	sorption enhanced water gas shift		

# Bibliografia

- Åhman, Max, et al. *Hydrogen steelmaking for a low-carbon economy*. Stockholm Environment Institute, 2018.
- Arasto, Antti, et al. "Post-combustion capture of CO<sub>2</sub> at an integrated steel mill—Part I: Technical concept analysis." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 16 (2013): 271-277.
- Arasto, Antti, et al. "Oxygen blast furnace with CO<sub>2</sub> capture and storage at an integrated steel mill—Part I: Technical concept analysis." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 30 (2014): 140-147.
- Back, Martin, et al. "Sequestration of CO<sub>2</sub> after reaction with alkaline earth metal oxides CaO and MgO." *Applied geochemistry* 26.7 (2011): 1097-1107.
- Baker, Richard W., et al. "CO<sub>2</sub> Capture from cement plants and steel mills using membranes." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57.47 (2018): 15963-15970.
- Burgler, Thomas, and Johann Prammer. "Hydrogen steelmaking: Technology options and R&D projects." *BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte* 164.11 (2019): 447-451.
- Cavaliere, Pasquale. "Clean Ironmaking and Steelmaking Processes: Efficient Technologies for Greenhouse Emissions Abatement." *Clean Ironmaking and Steelmaking Processes*. Springer, Cham, 2019. 1-37.
- Chisalita, Dora-Andreea, et al. "Assessing the environmental impact of an integrated steel mill with post-combustion CO<sub>2</sub> capture and storage using the LCA methodology." *Journal of Cleaner Production* 211 (2019): 1015-1025.
- Commissione europea. "Comunicazione della Commissione al Parlamento europeo, al Consiglio, al Comitato economico e sociale europeo e al Comitato delle regioni", Bruxelles, 11/12/2019.
- Cormos, Calin-Cristian. "Evaluation of reactive absorption and adsorption systems for post-combustion CO<sub>2</sub> capture applied to iron and steel industry." *Applied Thermal Engineering* 105 (2016): 56-64.
- Da Costa, A. Ranzani, D. Wagner, and Fabrice Patisson. "Modelling a new, low CO<sub>2</sub> emissions, hydrogen steelmaking process." *Journal of cleaner production* 46 (2013): 27-35.
- Dufourny, Adrien, et al. "Influence of pyrolysis conditions and the nature of the wood on the quality of charcoal as a reducing agent." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 137 (2019): 1-13.
- Farrokh, Najibeh Toloue, et al. "Characteristics of wood-based biochars for pulverized coal injection." *Fuel* 265 (2020): 117017.
- Feliciano-Bruzual, Cristobal. "Assessment of CO<sub>2</sub> mitigation potential, biomass use and plantation areas to sustain charcoal-ironmaking." *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração* 12.4 (2015): 325-334.
- Fernandez, Jose Ramon, Vincenzo Spallina, and Juan Carlos Abanades. "Advanced packed-bed Ca-Cu looping process for the CO<sub>2</sub> capture from steel mill off-gases." *Frontiers in Energy Research* 8 (2020): 146.

Gielen, Dolf, et al. "Renewables-based decarbonization and relocation of iron and steelmaking: A case study." *Journal of Industrial Ecology* (2020).

Geerdes M., Chaigneau R., and Kurunov I. "*Modern Blast Furnace Ironmaking: An Introduction*". (Third Edition, 2015).

Han, Kunwoo, Chi Kyu Ahn, and Man Su Lee. "Performance of an ammonia-based CO<sub>2</sub> capture pilot facility in iron and steel industry." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 27 (2014): 239-246.

Hasanbeigi, Ali, Marlene Arens, and Lynn Price. "Alternative emerging ironmaking technologies for energy-efficiency and carbon dioxide emissions reduction: a technical review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33 (2014): 645-658.

Ho, Minh T., Andrea Bustamante, and Dianne E. Wiley. "Comparison of CO<sub>2</sub> capture economics for iron and steel mills." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 19 (2013): 145-159.

Holappa, Lauri. "A general vision for reduction of energy consumption and CO<sub>2</sub> emissions from the steel industry." *Metals* 10.9 (2020): 1117.

Hosseini, Seyed Ehsan, and Mazlan Abdul Wahid. "Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (2016): 850-866.

Jahanshahi, Sharif, et al. "Development of low-emission integrated steelmaking process." *Journal of Sustainable Metallurgy* 1.1 (2015): 94-114.

Kato, Yukitaka. "Carbon recycling for reduction of carbon dioxide emission from iron-making process." *ISIJ international* 50.1 (2010): 181-185.

Kato, Yukitaka. "Utilization of HTGR on active carbon recycling energy system." *Nuclear Engineering and Design* 271 (2014): 79-83.

Kato, Yukitaka, et al. "Application of Carbon Recycling Iron-making System in a Shaft Furnace." *ISIJ International* 55.2 (2015): 359-364.

Kowitzarangkul, Pruet, Alexander Babich, and Dieter Senk. "Reduction Behavior of Self-Reducing Pellet (SRP) for Low Height Blast Furnace." *steel research international* 85.11 (2014): 1501-1509.

Lu, Hongfang, et al. "Carbon dioxide transport via pipelines: A systematic review." *Journal of Cleaner Production* (2020): 121994.

Mandova, Hana, et al. "Global assessment of biomass suitability for ironmaking—opportunities for co-location of sustainable biomass, iron and steel production and supportive policies." *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 27 (2018): 23-39.

Mathieson, J. G., et al. "Utilization of biomass as an alternative fuel in ironmaking." *Iron Ore*. Woodhead Publishing, 2015. 581-613.

Mousa, Elsayed, et al. "Biomass applications in iron and steel industry: an overview of challenges and opportunities." *Renewable and sustainable energy reviews* 65 (2016): 1247-1266.

Napp, Tamaryn A., et al. "A review of the technologies, economics and policy instruments for decarbonising energy-intensive manufacturing industries." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014): 616-640.

Ng, Ka Wing, et al. "Biofuel use in ironmaking from a life cycle analysis perspective." *AISTech* 2011 (2011).

Nogami, Hiroshi, Jun-ichiro Yagi, and Ronaldo Santos Sampaio. "Exergy analysis of charcoal charging operation of blast furnace." *ISIJ international* 44.10 (2004): 1646-1652.

Norgate, Terry, and David Langberg. "Environmental and economic aspects of charcoal use in steelmaking." *ISIJ international* 49.4 (2009): 587-595.

Numata, Yuichi, et al. "Carbon Dioxide Reduction on a Metal-Supported Solid Oxide Electrolysis Cell." *ISIJ International* 59.4 (2019): 628-633.

Nunes, L. J. R., J. C. O. Matias, and J. P. S. Catalão. "A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40 (2014): 153-160.

Otto, Alexander, et al. "Power-to-steel: Reducing CO<sub>2</sub> through the integration of renewable energy and hydrogen into the German steel industry." *Energies* 10.4 (2017): 451.

Patisson, Fabrice, and Olivier Mirgaux. "Hydrogen Ironmaking: How it Works." *Metals* 10.7 (2020): 922.

Pei, Martin, et al. "Toward a Fossil Free Future with HYBRIT: Development of Iron and Steelmaking Technology in Sweden and Finland." *Metals* 10.7 (2020): 972.

Quader, M. Abdul, et al. "A comprehensive review on energy efficient CO<sub>2</sub> breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50 (2015): 594-614.

Quader, M. Abdul, et al. "Present needs, recent progress and future trends of energy-efficient Ultra-Low Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Steelmaking (ULCOS) program." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55 (2016): 537-549.

Rajput, P., et al. "Direct reduction of iron in low temperature hydrogen plasma." *Ironmaking & Steelmaking* 41.10 (2014): 721-731.

Ramírez-Santos, Álvaro A., Christophe Castel, and Eric Favre. "A review of gas separation technologies within emission reduction programs in the iron and steel sector: Current application and development perspectives." *Separation and Purification Technology* 194 (2018): 425-442.

Ren, Lihua; Jia, zhigang; LIU, Muxin; Liang, Xi; Lin, Qianguo; Muslemani, Hasan; Jiang, Mengfei; Gibbins, Jon. "Considerations for Making Steel Plants CCS-Ready in China." (2019)

Rutqvist, Jonny. "The geomechanics of CO<sub>2</sub> storage in deep sedimentary formations." *Geotechnical and Geological Engineering* 30.3 (2012): 525-551.

Simões, Danilo, Ailton Jesus Dinardi, and Magali Ribeiro Da Silva. "Investment uncertainty analysis in eucalyptus bole biomass production in Brazil." *Forests* 9.7 (2018): 384.

Song, Chunfeng, et al. "Cryogenic-based CO<sub>2</sub> capture technologies: state-of-the-art developments and current challenges." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 101 (2019): 265-278.

Sundqvist, Maria, et al. "Evaluation of low and high level integration options for carbon capture at an integrated iron and steel mill." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 77 (2018): 27-36.

Suopajarvi, Hannu, et al. "Extensive review of the opportunities to use biomass-based fuels in iron and steelmaking processes." *Journal of Cleaner Production* 148 (2017): 709-734.

Suopajarvi, Hannu, et al. "Use of biomass in integrated steelmaking—Status quo, future needs and comparison to other low-CO<sub>2</sub> steel production technologies." *Applied Energy* 213 (2018): 384-407.

Tang, Jue, et al. "Development and progress on hydrogen metallurgy." *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 27.6 (2020): 713-723.

Tsupari, Eemeli, et al. "Post-combustion capture of CO<sub>2</sub> at an integrated steel mill—Part II: Economic feasibility." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 16 (2013): 278-286.

Ueki, Yasuaki, et al. "Effect of hydrogen gas addition on combustion characteristics of pulverized coal." *Fuel Processing Technology* 161 (2017): 289-294.

Van Dijk, H. A. J., et al. "Cost effective CO<sub>2</sub> reduction in the Iron & Steel Industry by means of the SEWGS technology: STEPWISE project." *Energy Procedia* 114 (2017): 6256-6265.

Vieira, Cláudio Batista, et al. "Applying virtual reality model to green ironmaking industry and education: 'a case study of charcoal mini-blast furnace plant'." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 126.1-2 (2017): 116-123.

Vogl, Valentin, Max Åhman, and Lars J. Nilsson. "Assessment of hydrogen direct reduction for fossil-free steelmaking." *Journal of Cleaner Production* 203 (2018): 736-745.

Wang, R. Q., et al. "Energy saving technologies and mass-thermal network optimization for decarbonized iron and steel industry: A review." *Journal of Cleaner Production* (2020): 122997.

Yilmaz, Can, Jens Wendelstorf, and Thomas Turek. "Modeling and simulation of hydrogen injection into a blast furnace to reduce carbon dioxide emissions." *Journal of Cleaner Production* 154 (2017): 488-501.

Zhao, Jun, et al. "Review of green and low-carbon ironmaking technology." *Ironmaking & Steelmaking* 47.3 (2020): 296-306.

Sito relativo al progetto HYBRIT: <https://www.hybritdevelopment.com>

Sito relativo al progetto MIDREX H<sub>2</sub>: <https://www.midrex.com/technology/midrex-process/midrex-h2>

Sito ufficiale di World Steel Association: <https://www.worldsteel.com>

Sito ufficiale dell'organizzazione Aperam Bioenergia: <https://www.aperam.com>

Descrizione delle principali attività di Aperam Bioenergia: <https://youtu.be/l3y3H4N3XxI>

Presentazione del progetto HYBRIT, video della società produttrice di energia elettrica Vattenfall: [https://www.youtube.com/watch?v=btc1h\\_Pew0](https://www.youtube.com/watch?v=btc1h_Pew0)

Presentazione del progetto MIDREX H<sub>2</sub>, video dell'azienda siderurgica Arcelor Mittal: <https://www.youtube.com/watch?v=McJ8YHAacil&t=121s>

# Ringraziamenti

Ringrazio i professori Paolo Matteis e Giorgio Scavino, che mi hanno seguito nel corso della realizzazione della tesi, nonostante gli impedimenti di questo periodo. Ho provato grande interesse verso gli argomenti analizzati e ho ampliato le mie conoscenze grazie alla lettura di molti articoli, dove l'obiettivo comune era la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>, tematica di grande attualità.

Ringrazio la mia famiglia, che mi ha sempre sostenuto in questi cinque anni, festeggiando con me quando sono arrivati buoni risultati e incoraggiandomi nei momenti di difficoltà.

Ringrazio i miei compagni di corso che ho conosciuto durante il percorso universitario, con cui ho condiviso lunghe ore di lezione, attività e progetti impegnativi, ansia e sollievo per il superamento degli esami. Il confronto e l'aiuto reciproco sono stati fondamentali per la mia crescita personale.