



## Ricerca di Sistema elettrico

Sperimentazione di un processo combinato  
di carbonatazione e granulazione di scorie  
di acciaieria finalizzato alla produzione di  
aggregati secondari e allo stoccaggio di CO<sub>2</sub>

R. Baciocchi, G. Costa, P. Librandi, M. Morone,  
A. C. Bello De Souza, S. Cassani, L. Pagliari, M. Nobili, S. Stendardo

SPERIMENTAZIONE DI UN PROCESSO COMBINATO DI CARBONATAZIONE E GRANULAZIONE DI SCORIE DI ACCIAIERIA FINALIZZATO ALLA PRODUZIONE DI AGGREGATI SECONDARI E ALLO STOCCAGGIO DI CO<sub>2</sub>

R. Baciocchi, G. Costa, P. Librandi , M. Morone, AC Bello De Souza (Laboratorio di Ingegneria Ambientale Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica Università degli Studi di Roma "Tor Vergata")  
S. Cassani, L. Pagliari, M. Nobili, S. Stendardo(ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA  
Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo: Consolidamento dell'infrastruttura di ricerca Zecomix per la produzione di energia elettrica 'low carbon' e sua evoluzione verso un'applicazione sostenibile in campo industriale

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

## Indice

|   |    |
|---|----|
| SOMMARIO.....   | 4  |
| 1 INTRODUZIONE.....   | 6  |
| 2 MATERIALI E METODI.....   | 8  |
| 2.1 MATERIALI.....  | 8  |
| 2.2 METODI.....   | 8  |
| 2.2.1 <i>Caratterizzazione fisica</i> .....   | 8  |
| 2.2.2 <i>Caratterizzazione chimica</i> .....  | 9  |
| 2.2.3 <i>Caratterizzazione mineralogica</i> .....   | 11 |
| 2.2.4 <i>Comportamento ambientale</i> .....   | 11 |
| 2.2.5 <i>Resistenza meccanica</i> .....   | 12 |
| 2.2.6 <i>Test di carbonatazione in condizioni statiche</i> .....  | 12 |
| 2.2.7 <i>Test di granulazione e granulazione-carbonatazione</i> .....   | 13 |
| 3 RISULTATI.....  | 15 |
| 3.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE SCORIE BOF IMPIEGATE NELLA SPERIMENTAZIONE.....   | 15 |
| 3.1.1 <i>Caratterizzazione fisica</i> .....   | 15 |
| 3.1.2 <i>Caratterizzazione chimica</i> .....  | 16 |
| 3.1.3 <i>Caratterizzazione mineralogica</i> .....   | 16 |
| 3.1.4 <i>Comportamento ambientale</i> .....   | 16 |
| 3.2 PROVE DI CARBONATAZIONE-GRANULAZIONE.....   | 17 |
| 3.2.1 <i>Distribuzione granulometrica</i> .....   | 17 |
| 3.2.2 <i>CO<sub>2</sub> uptake</i> .....  | 18 |
| 3.2.3 <i>Resistenza meccanica</i> .....   | 21 |
| 3.2.4 <i>Comportamento ambientale</i> .....   | 21 |
| 3.2.5 <i>Valutazione delle prestazioni complessive dei trattamenti testati per la produzione di aggregati</i> ..... | 24 |
| 4 ATTIVITÀ IN CORSO.....  | 24 |
| 5 CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE.....   | 29 |
| 6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....  | 30 |

## Sommario

Il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica dell'Università degli Studi di Roma Tor Vergata ha svolto negli ultimi anni diversi studi per conto di Enea, nell'ambito dell'accordo quadro MISE-ENEA sulla ricerca per il sistema elettrico, avente ad oggetto lo stoccaggio minerale di CO<sub>2</sub> utilizzando come fonte di alcalinità residui industriali da processi termici con l'obiettivo di garantirne una adeguata valorizzazione.

In particolare, le attività di ricerca sono state indirizzate verso lo sviluppo di un processo combinato di carbonatazione e granulazione di scorie di acciaieria (Basic Oxygen Furnace slag) con l'obiettivo di ottenere aggregati utilizzabili in applicazioni dell'ingegneria civile e di stoccare CO<sub>2</sub> in forma di carbonato. I risultati fino ad ora ottenuti per quanto riguarda il processo di carbonatazione-granulazione in scala di laboratorio hanno mostrato che tale trattamento permette di ottenere già dopo 30 minuti incrementi dimensionali delle particelle di oltre un ordine di grandezza ( $d_{50}$  da 0.4 a 4 mm) e un significativo stoccaggio (o uptake) di CO<sub>2</sub> in forma solida (120-144 gCO<sub>2</sub>/kg). Inoltre, il pH e la concentrazione di bario misurati negli eluati ottenuti applicando il test standard di lisciviazione ai granuli non macinati sono risultati notevolmente inferiori a quelli rilevati per le scorie non trattate; invece, un lieve incremento del rilascio di vanadio è stato misurato in seguito del trattamento combinato di granulazione-carbonatazione. È emerso però che un aspetto critico per l'applicabilità di questo processo è il comportamento meccanico dei granuli formati, che, analizzato eseguendo l'Aggregate Crushing Value (ACV) test, è risultato inadeguato per il riutilizzo dei granuli stessi come aggregati per applicazioni dell'ingegneria civile.

Le attività del presente studio sono state quindi finalizzate all'ottenimento di un prodotto con prestazioni meccaniche comparabili con quelle di aggregati naturali, mantenendo al contempo le prestazioni del processo di granulazione-carbonatazione in termini di CO<sub>2</sub> uptake, granulometria e comportamento ambientale. A tale scopo, è stato selezionato il processo di attivazione alcalina, che consente di incrementare le proprietà pozzolaniche, e quindi leganti, delle scorie di acciaieria BOF che, per la loro natura cristallina, sono tipicamente limitate. In particolare, è stato scelto come additivo una soluzione di silicato di sodio e di idrossido di sodio che è stata miscelata al materiale solido in sostituzione dell'acqua per gli esperimenti sia di granulazione che di granulazione-carbonatazione.

Le scorie utilizzate nella sperimentazione sono state campionate a valle di una unità BOF di un'acciaieria a ciclo integrato e sono state caratterizzate da un punto di vista chimico-fisico e del comportamento ambientale. Questi residui, già sottoposti nell'impianto di provenienza a trattamento di macinazione per il recupero del ferro, presentavano una dimensione inferiore a 1 mm, con un diametro medio ( $d_{50}$ ) pari a 0.2 mm. Sono risultati costituiti prevalentemente da calcio (268 g/kg), ferro (223 g/kg), magnesio (43 g/kg), manganese (31.3 g/kg) e silicio (16 g/kg), con un contenuto di carbonio inorganico pari allo 0.03%. Dal punto di vista del comportamento ambientale, i risultati dei test di cessione hanno mostrato che il pH dell'eluato è alcalino (13.1), superiore al limite italiano per il riutilizzo, mentre si è osservato che le concentrazioni dei principali metalli rispettano i limiti previsti per il riutilizzo e per il conferimento in discarica per rifiuti inerti.

I campioni di scorie sono stati sottoposti a test di granulazione (in aria) e di granulazione-carbonatazione (in CO<sub>2</sub> pura) in un granulatore dotato di una copertura in plexiglas e di un sistema di alimentazione della CO<sub>2</sub>, utilizzando come legante sia acqua deionizzata che una soluzione alcalina costituita da idrossido di sodio (NaOH) e da silicato di sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Come rapporto liquido solido (L/S), un parametro chiave sia per il processo di carbonatazione che per quello di granulazione, è stato selezionato mediante prove preliminari 0.12 l/kg, ma sono state eseguite prove anche a L/S=0.14 l/kg per le prove condotte utilizzando la soluzione alcalina. Gli effetti dei trattamenti sono stati valutati in termini di: distribuzione granulometrica dei granuli prodotti, sequestro di CO<sub>2</sub>, resistenza meccanica (mediante test ACV) e di comportamento a lisciviazione a pH naturale dei granuli prodotti. Inoltre, la reattività delle scorie BOF nei confronti della CO<sub>2</sub> è stata valutata eseguendo test preliminari di carbonatazione a umido in condizioni statiche applicando diverse condizioni operative.

Le prove effettuate hanno consentito di produrre granuli di dimensione media variabile fra 1 e 5 mm, portando quindi ad un sensibile incremento della dimensione media delle particelle sia in presenza che in assenza di CO<sub>2</sub> e utilizzando o meno la soluzione alcalina. In quest'ultimo caso, il rapporto liquido solido

utilizzato nella prova ha mostrato di esercitare un notevole effetto sull'accrescimento dimensionale dei granuli, con granuli di dimensioni medie oltre 4 volte maggiori per L/S pari a 0.14 l/kg rispetto a 0.12 l/kg.

Per quanto attiene il sequestro di CO<sub>2</sub>, l'aggiunta dell'attivatore alcalino ha mostrato di avere un effetto positivo incrementando l'uptake rispetto a quello ottenuto alle medesime condizioni con acqua. Il valore massimo di CO<sub>2</sub> sequestrata ottenuto è stato di 40 gCO<sub>2</sub>/kg per i granuli carbonatati con attivazione alcalina per un tempo di trattamento di 60 minuti e dopo 7 giorni di curing in aria. I valori di sequestro ottenuti mediante le prove di carbonatazione-granulazione sono risultati in linea con quelli conseguiti dai test preliminari di carbonatazione a umido in condizioni statiche, ma inferiori a quelli raggiunti nelle prove effettuate nello studio citato in precedenza eseguito su un diverso campione di scorie BOF. Questa differenza è attribuibile alla diversa mineralogia delle scorie, soprattutto per quanto concerne le fasi reattive con la CO<sub>2</sub>, le scorie dello studio precedente contenenti idrossidi di calcio, mentre quelle analizzate in questo studio costituite prevalentemente da silicati di calcio, che presentano una reattività limitata alle condizioni testate (temperatura ambiente e pressione di 1 bar).

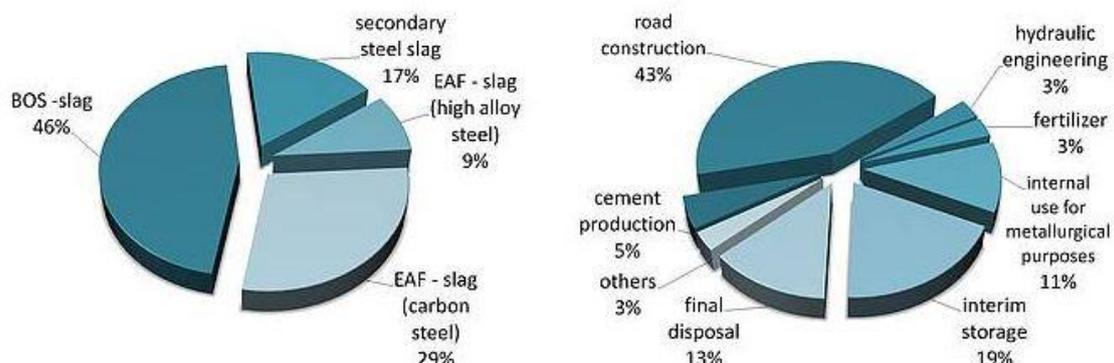
L'attivazione alcalina è risultata un trattamento efficace per incrementare la resistenza meccanica dei granuli ottenuti applicando i processi di granulazione e di granulazione-carbonatazione; infatti, i valori dell'ACV dei granuli ottenuti usando la soluzione di silicato e di idrossido di sodio sono risultati prossimi a quelli esibiti da aggregati naturali, quali la ghiaia. Le migliori prestazioni sono state ottenute per i trattamenti di granulazione e di granulazione-carbonatazione eseguiti con un rapporto liquido/solido (W/S) pari a 0.14.

Infine, per quanto concerne il comportamento ambientale dei granuli prodotti, nel caso di trattamento di granulazione-carbonatazione con attivazione alcalina è stata osservata una riduzione della lisciviazione del Ba ma anche un incremento del rilascio di Cr e V, soprattutto per un L/S pari a 0.12 l/kg e tempi di trattamento di 60 minuti. Inoltre, il pH dell'eluato è risultato inferiore al limite per il riutilizzo (12) solo nel caso di carbonatazione-granulazione con acqua per tempi di trattamento di 60 minuti.

In seguito è iniziata la sperimentazione, tuttora in corso, del trattamento di granulazione-carbonatazione a scala pilota nel reattore a tamburo rotante appartenente alla piattaforma Valchiria presso la sede ENEA – Casaccia. In questo rapporto sono riportati i risultati finora ottenuti. Per queste prove, è stato utilizzato un campione di scorie BOF provenienti dallo stesso impianto da cui erano state prelevate le scorie utilizzate nella sperimentazione effettuata a scala di laboratorio. Le scorie BOF sono risultate estremamente eterogenee da un punto di vista dimensionale, per cui la frazione superiore a 2 mm è stata scartata in quanto considerata non rappresentativa di un campione ottenuto a valle di un processo di macinazione per il recupero del ferro. Il diametro medio delle particelle è risultato pari a 0.4 mm. I principali costituenti delle scorie sono risultati Ca (31.9%), Fe (15.4%), Si (5.9%), Mg (5.8%), Al (1.8%) e Mn (1.7%). Il contenuto totale di carbonio è risultato pari all'1.78%, di cui l'1.36% di carbonio inorganico. I risultati del leaching test eseguito sulle scorie non trattate hanno mostrato un pH basico (12.5), legato alla presenza di idrossido e di silicati di calcio. Tale valore risulta superiore al limite normativo per il riutilizzo (D.M. 186/2006). I test di granulazione-carbonatazione sono stati eseguiti a temperatura ambiente e a temperatura maggiore (50 °C), flussando un gas caratterizzato da una percentuale di CO<sub>2</sub> variabile fra il 40-47%, a pressione atmosferica per un tempo di reazione di 30 minuti. In ciascun test, sono stati utilizzati 1000-1500 g di scoria BOF. I residui sono stati umidificati allo scopo di raggiungere un rapporto L/S pari a 0.17 l/kg. Al termine di ogni test, il materiale carbonatato è stato sottoposto ad un periodo di curing di 28 giorni in condizioni controllate (T=25 °C e RH=100%) e successivamente è stato caratterizzato in termini di distribuzione granulometrica, sequestro di CO<sub>2</sub> e comportamento ambientale. Il diametro medio (D<sub>50</sub>) del prodotto ottenuto è risultato pari a circa 1 mm per le prove eseguite a temperatura ambiente e leggermente più basso per le prove condotte a 50 °C, ovvero circa due volte la dimensione del materiale non trattato.

## 1 Introduzione

I processi di produzione, come la produzione dell'acciaio, sono di solito caratterizzati dalla generazione di ingenti quantitativi di residui solidi, che non sempre possono essere riciclati o riutilizzati, a causa della variabilità delle caratteristiche dei materiali, della mancanza di un'adeguata normativa sulla gestione dei sottoprodotti industriali o dalla ridotta disponibilità di tecnologie a basso costo per la produzione di prodotti secondari di qualità elevata. Di conseguenza, attualmente tali residui sono prevalentemente smaltiti in discarica. Fra i residui generati durante la produzione dell'acciaio, le scorie Basic Oxygen Furnace (BOF), un sottoprodotto della conversione del ferro in acciaio nelle unità BOF, sono le più abbondanti, ammontando al 46% della produzione totale europea delle scorie d'acciaieria nel 2012, come mostrato in **Figura 1**.



**Figura 1 Produzione e riutilizzo di scorie di acciaieria [1]**

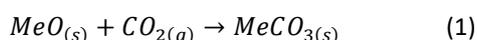
Di norma, la scoria BOF è macinata per il recupero del metallo in acciaieria ed utilizzata per applicazioni di scarso valore. Molti studi hanno posto l'attenzione sulla possibilità di utilizzare la scoria BOF in sostituzione degli aggregati naturali nel settore edile [2-4], dovendo però essere caratterizzate da una specifica distribuzione dimensionale delle particelle, da un basso contenuto di calce libera (<4%, [5]) e da un'adeguata resistenza meccanica.

La granulazione è una delle tecniche più utilizzate per incrementare la dimensione delle particelle. In generale, si può distinguere a seconda del meccanismo utilizzato in granulazione a umido e a secco [6].

La granulazione ad umido consiste nel porre in contatto una miscela di polvere secca e di un legante liquido all'interno di un dispositivo dinamico, come un granulatore a disco o a tamburo rotante [6-7]. In questo modo, i meccanismi di adesione, che si generano fra il liquido e le particelle, portano alla formazione di nuclei di differenti dimensioni che consolidano e producono granuli di dimensioni maggiori [6].

La granulazione a secco è invece ottenuta mediante il solo ricorso a meccanismi di compattazione per la produzione dei granuli desiderati, senza incorporare alcuna sostanza liquida come legante [6].

Un altro trattamento che potrebbe essere applicato per migliorare le proprietà tecniche ed ambientali dei sottoprodotti industriali, quali le scorie d'acciaieria, è la carbonatazione accelerata. Tale trattamento coinvolge la reazione del biossido di carbonio in forma gassosa con gli ossidi di metalli alcalini terrosi o metalli (Me, i.e. Ca, Mg, Fe) contenuti in un minerale o in un residuo alcalino, con formazione della corrispondente fase di carbonato ( $MeCO_3$ ), immagazzinando in maniera permanente la  $CO_2$  che ha reagito in forma solida [8-9], come è schematizzato nella



L'incremento di temperatura da quella ambiente a 50 °C consente di aumentare la reattività delle fasi di silicato di calcio con conseguenti valori più elevati di  $CO_2$  sequestrata [10-11].

Inoltre, la carbonatazione determina una riduzione del pH degli eluati, che per la maggior parte dei residui alcalini è circa 12, e quindi della mobilità degli elementi come Ba, Pb e Zn; influenza anche il rilascio di altri componenti come gli elementi che formano ossianioni (in particolare Cr, Mo, V e Sb) [12].

Nell'ambito di uno studio precedente condotto dal nostro gruppo di ricerca, un processo combinato di carbonatazione-granulazione è stato messo a punto e testato in scala di laboratorio come tecnica di valorizzazione di scorie BOF per la produzione di aggregati secondari per applicazioni dell'ingegneria civile. Le scorie hanno mostrato di granulare velocemente: già dopo 30 minuti di reazione, si sono formati granuli grossolani ( $d_{50}=4$  mm) ed è stato ottenuto anche un significativo sequestro di  $\text{CO}_2$  (120-144  $\text{gCO}_2/\text{kg}$ ) [13]. Inoltre, il pH e la concentrazione di Ba misurati nell'eluato dei granuli non macinati hanno mostrato di una notevole riduzione rispetto a quelli relativi alle scorie non trattate, mentre è stato misurato un lieve aumento del rilascio di vanadio in seguito del trattamento combinato di granulazione-carbonatazione. [13]. La resistenza meccanica dei granuli, indagata applicando il test ACV (Aggregate Crushing Value) [14], è però risultata piuttosto scarsa e inadeguata per soddisfare i requisiti per l'utilizzo in applicazioni dell'ingegneria civile.

Allo scopo di incrementare le prestazioni meccaniche dei granuli ottenuti dal trattamento, è stato quindi deciso di testare l'aggiunta di additivi alcalini nella soluzione legante. Il processo di attivazione alcalina, nel quale il materiale di partenza in genere amorfo e/o metastabile è miscelato con una soluzione che contiene idrossidi, carbonati e/o silicati di sodio o potassio, viene infatti impiegato per favorire la dissoluzione delle specie reagenti così da incrementare le reazioni di idratazione che portano alla formazione di fasi leganti quali gel di calcio silicato (C-S-H) [15]. L'attivazione alcalina ha infatti mostrato di essere un trattamento efficace per migliorare le reazioni di indurimento di residui ricchi in fasi amorfe di calcio e silicio, quali le scorie di altoforno (blast furnace slag) o le ceneri da impianti da centrali elettriche a carbone [16]. E' stata però decisamente meno investigata l'applicazione di questo processo a residui caratterizzati da fasi cristalline contenenti Ca e Si, quali i residui dalle unità BOF o EAF di produzione dell'acciaio.

## 2 Materiali e metodi

### 2.1 Materiali

Il campione di scorie BOF utilizzato in questo studio è stato raccolto da un sito di produzione dell'acciaio a ciclo integrale, a valle delle operazioni di frantumazione e separazione magnetica necessari per il recupero del ferro (deferrizzazione).

La soluzione impiegata per il processo di attivazione alcalina è una miscela al 50:50 in peso di una soluzione 2M di NaOH, preparata sciogliendo pellets di NaOH (Fisher Scientific, 99.4% purezza) in acqua deionizzata, e una soluzione commerciale di silicato di sodio (Sigma-Aldrich), la cui concentrazione di silicati in acqua valutata mediante analisi ICP-OES è risultata pari al 36% in peso.

### 2.2 Metodi

In questa sezione sono descritti i metodi applicati per la caratterizzazione fisica, chimica, mineralogica e del comportamento ambientale dei residui oggetto di studio prima e dopo i trattamenti testati. Inoltre, sono descritte le prove di trattamento condotte, in particolare granulazione, granulazione-carbonatazione, granulazione con attivazione alcalina e granulazione-carbonatazione con attivazione alcalina. Inoltre, per analizzare la reattività dei residui con la CO<sub>2</sub>, sono state condotte prove preliminari di carbonatazione in modalità statica per diverse condizioni operative.

#### 2.2.1 Caratterizzazione fisica

##### **Contenuto di umidità**

Per determinare la percentuale di umidità, si procede disponendo il materiale, in quantità variabile tra 10 e 15 g, all'interno di una capsula che va posizionata in stufa alla temperatura di 105 °C per 24 ore. Trascorso l'intervallo temporale stabilito, il campione viene raffreddato in essiccatore e successivamente pesato. La variazione in peso del campione rispetto al peso iniziale prima dell'essiccamento fornisce il valore di umidità:

$$U[\%] = \frac{P_i - P_f}{P_i} \cdot 100 \quad (2)$$

Dove

- P<sub>i</sub> [g] rappresenta il peso netto umido del campione;
- P<sub>f</sub> [g] rappresenta il peso netto secco del campione.

##### **Distribuzione granulometrica**

L'obiettivo dell'analisi granulometrica è quello di determinare la distribuzione dimensionale delle particelle che compongono il materiale in esame. La curva di distribuzione dimensionale delle particelle solide componenti il materiale è stata determinata applicando la procedura standard ASTM D422. L'analisi granulometrica è stata condotta tramite vagliatura per mezzo di una serie di setacci di apertura via via decrescente, che sono stati sovrapposti e fatti vibrare tramite un vibrovaglio Retsch (As 200), separando i granuli in frazioni di diverse dimensioni, ognuna trattenuta dal corrispondente setaccio (**Figura 2**).



**Figura 2. Esempio di setacci utilizzati per l'analisi granulometrica e vibrovaglio**

Durante le operazioni di scuotimento il vaglio superiore è stato coperto in modo da evitare la sospensione in aria delle particelle più fini, con conseguente perdita di parte del campione. In Tabella 1 sono riportate le differenti luci dei vagli standard utilizzati per la determinazione della distribuzione granulometrica dei materiali in esame.

**Tabella 1. Dimensione delle luci dei vagli utilizzati per l'analisi granulometrica.**

| Setacci ISO/ASTM<br>(n° setaccio) | Diametro maglia<br>(mm) |
|-----------------------------------|-------------------------|
| <b>ASTM E 11-70</b>               | 9.53                    |
| <b>ISO 3310 – 5</b>               | 4                       |
| <b>ISO 3310 – 9</b>               | 2                       |
| <b>ISO 3310 – 16</b>              | 1.18                    |
| <b>ASTM 20</b>                    | 0.84                    |
| -                                 | 0.71                    |
| -                                 | 0.60                    |
| -                                 | 0.50                    |
| <b>ASTM 40</b>                    | 0.425                   |
| <b>ASTM 60</b>                    | 0.25                    |
| <b>ASTM 80</b>                    | 0.177                   |
| <b>ISO 3310- 100</b>              | 0.150                   |
| <b>ASTM 120</b>                   | 0.125                   |
| <b>ASTM 140</b>                   | 0.105                   |
| <b>ASTM 170</b>                   | 0.088                   |
| -                                 | <0.088                  |

### 2.2.2 Caratterizzazione chimica

#### **Contenuto di carbonio totale e inorganico**

Per la determinazione del contenuto di carbonio organico totale (TOC) dei materiali in esame è stato utilizzato un analizzatore Shimadzu TOC-5000° (vedi **Figura 3**).

Lo strumento permette la valutazione indiretta del TOC tramite differenza tra le misure di carbonio totale (TC) e di carbonio inorganico (IC). Il carbonio totale (TC) è determinato mediante ossidazione catalitica ad alte temperature. Durante il processo di combustione il carbonio contenuto nel campione viene ossidato a

CO<sub>2</sub> ad una temperatura di 900 °C. Il carbonio inorganico è determinato separatamente mediante acidificazione con acido orto-fosforico (diluito con acqua ultra pura in rapporto 1:3) e spurgo della CO<sub>2</sub> rilasciata. Il processo avviene a 200 °C. In entrambi i casi, si utilizza un flusso costante di ossigeno che funge anche da gas trasportatore (carrier gas) della CO<sub>2</sub> emessa. Quest’ultima viene quantificata mediante un analizzatore non-dispersivo ad infrarossi e rapportata al peso del campione analizzato. Le analisi sono state condotte in triplo seguendo la procedura standard UNI EN 13137.



Figura 3 Analizzatore Shimadzu TOC-5000A

Per effettuare le misure, i materiali sono stati omogeneizzati, essiccati all’aria e successivamente macinati con un mulino a vibrazione a dischi Retsch (Rs 200) fino ad ottenere una dimensione delle particelle inferiore a 177 µm. Il peso della quantità di campione da utilizzare per la prova è stato scelto in modo che la quantità di CO<sub>2</sub> liberata dal campione stesso rientrasse nell’intervallo operativo delle rette di calibrazione dello strumento (Figura 4).

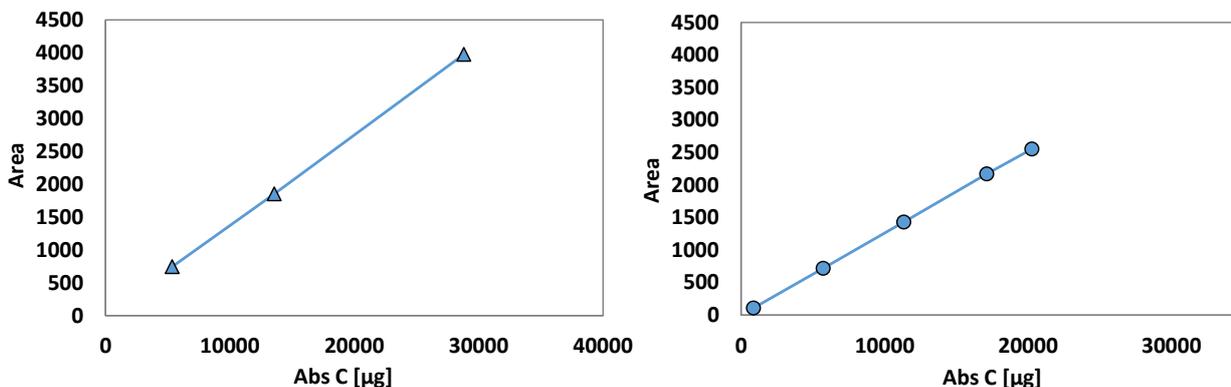
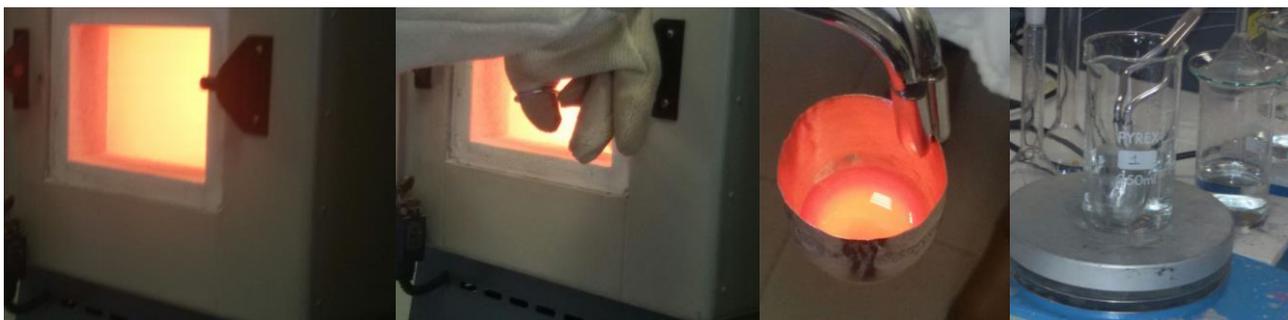


Figura 4 Curva di calibrazione utilizzata per la misura (a) del TC e (b) dell’IC

I campioni, pesati con una bilancia di precisione SI-234 della Denver Instrument, sono stati posti all’interno di navicelle in ceramica di allumina, precedentemente tarate. Per la misura del TC, la navicella contenente il campione del materiale da analizzare è stata adagiata, tramite opportune pinze, in un’apposita apertura che consente di introdurre il campione all’interno dello strumento attraverso una barra di scorrimento. La misurazione è stata avviata dopo alcuni minuti dall’istante in cui è stato introdotto il campione per evitare la presenza di CO<sub>2</sub> residua dovuta alle misurazioni precedenti o ad aria esterna. Analogamente, per la misura dell’IC, è possibile ripetere lo stesso iter seguito per la misura del TC, prestando cura al fatto che in questo caso, prima dell’inserimento della navicella nello strumento tramite la barra di scorrimento, occorre aggiungere una quantità adeguata di acido ortofosforico tale da coprire completamente il campione (circa 0.75 ml).

### **Analisi elementale**

La composizione elementale del campione di scorie BOF tal quali è stata determinata attraverso fusione alcalina del campione essiccato (vedi **Figura 5**), ovvero previa dissoluzione della matrice solida di ciascun campione e successiva determinazione della concentrazione in soluzione dei macro e micro costituenti del materiale, mediante spettrometria ottica di emissione al plasma (ICP-OES). La dissoluzione della matrice solida è stata conseguita mediante l'applicazione della procedura della fusione alcalina, che prevede la completa fusione di 0.3 g del materiale finemente macinato miscelato con 2.1 g di meta borato di litio ( $\text{LiBO}_2$ ) in muffola alla temperatura di 1050 °C e successiva solubilizzazione con una soluzione di acido nitrico al 4%. Anche quest'analisi è stata condotta in triplo.



**Figura 5 Procedura di fusione alcalina**

#### **2.2.3 Caratterizzazione mineralogica**

L'analisi della mineralogia delle scorie BOF tal quali è stata effettuata mediante diffrazione a raggi X (X-ray diffraction, XRD). Il diffrattometro a raggi X usato per la sperimentazione è il Philips X'Pert PRO che utilizza il goniometro Bragg-Brentano, con un intervallo angolare  $2\theta$  iniziale 5°, finale 85°, quale passo angolare 0.02° e con un intervallo di tempo di 2 s.

L'analisi restituisce uno spettro di diffrazione (o diffrattogramma) costituito da una serie di picchi o riflessi aventi diversa intensità e posizione angolare e relativi alle varie fasi mineralogiche presenti nel campione indagato. Per individuare le fasi cristalline presenti nei campioni analizzati, ai diffrattogrammi sperimentali sono stati sovrapposti i diffrattogrammi di riferimento di alcuni composti per individuare quelli maggiormente presenti. Ogni composto in fase cristallina possiede una precisa "impronta" in termini di distribuzione dei picchi e delle relative intensità; infatti, è presente una forte relazione tra la distribuzione dell'intensità e la diffrazione angolare. Mediante l'aiuto di un data base elettronico o attraverso il confronto con i diffrattogrammi di riferimento dei composti probabilmente presenti nel materiale è possibile risalire alla caratterizzazione mineralogica dei residui analizzati.

#### **2.2.4 Comportamento ambientale**

Il comportamento ambientale del campione tal quale e dei prodotti ottenuti dai vari trattamenti testati è stato valutato attraverso lo studio del rilascio di macro-elementi e potenziali contaminanti dalla matrice solida a seguito del contatto con una soluzione liscivante. Nello specifico, è stato applicato il test di cessione standard EN 12457-2 per valutare il rilascio a pH naturale del materiale caratterizzato da una dimensione inferiore a 4 mm. Questo test viene utilizzato per valutare la conformità di un rifiuto allo smaltimento finale in discarica, in accordo con quanto riportato nel Decreto ministeriale del 27 Settembre 2010, e per stabilire se alcune tipologie di rifiuti non pericolosi possono essere recuperati in procedura semplificata per specifiche applicazioni, come riportato nel Decreto Ministeriale 186 del 5 Aprile 2006.

La procedura prevede che il materiale venga posto in contatto con acqua deionizzata, con un rapporto liquido-solido (L/S) pari a 10 l/kg, per un tempo sufficiente a raggiungere le condizioni di equilibrio, ossia 24 h. Tali condizioni sono state raggiunte disponendo il materiale su di un tumbler in rotazione lenta, ad una

velocità di circa 10 rpm. Nel caso in esame, il campione tal quale non è stato sottoposto ad alcuna frantumazione, in quanto il quantitativo di materiale avente dimensioni superiori a 4 mm era inferiore al 5% in massa. Per i prodotti del trattamento invece, sono state effettuate sia prove sui campioni frantumati fino a  $d < 4$  mm come previsto dallo standard e anche sui granuli formati senza riduzione dimensionale. Al termine della prova, dopo aver lasciato decantare il campione per alcuni minuti, è stato determinato il pH della soluzione, utilizzando un Microprocessor pH-Meter 213 (Hanna Instruments). In seguito, si è provveduto alla separazione delle fasi solida e liquida mediante una membrana filtrante da 0.45  $\mu\text{m}$  e all'acidificazione di parte della soluzione attraverso l'aggiunta di alcune gocce di  $\text{HNO}_3$  (diluito con acqua ultra pura in rapporto 1:1) in modo da ottenere una soluzione acida ( $\text{pH} < 2$ ) per la successiva determinazione della concentrazione dei contaminanti in soluzione mediante spettrometria ottica di emissione al plasma (ICP-OES).

### 2.2.5 Resistenza meccanica

La resistenza meccanica dei granuli formati è stata valutata attraverso il test Aggregate Crushing Value (ACV), seguendo lo standard britannico BS 812-110. Questo test fornisce una misura della resistenza di un aggregato a rompersi sotto un carico a compressione applicato gradualmente. L'ACV è espresso come rapporto fra la quantità di materiale fine formato e la massa totale del provino, dove  $M_2$  è la massa (espressa in g) del materiale fino passante attraverso le maglie di un vaglio standard e  $M_1$  è la massa totale iniziale del provino (espressa in g):

$$ACV (\%) = \frac{M_2(g)}{M_1(g)} \cdot 100 \quad (3)$$

### 2.2.6 Test di carbonatazione in condizioni statiche

Le prove preliminari di carbonatazione ad umido sono state condotte in un reattore in acciaio inossidabile pressurizzato, munito di rivestimento in teflon interno di capacità pari a 150 ml, posto in un bagno termostatico per controllare la temperatura di reazione. Le prove sono state condotte inserendo nel reattore un certo quantitativo di scoria BOF, umidificata con una determinata quantità d'acqua demineralizzata. Successivamente, il reattore è stato collegato ad una bombola di  $\text{CO}_2$  (purezza del 99,99 %) mantenendo la pressione di  $\text{CO}_2$  costante, regolando opportunamente il riduttore di pressione della bombola (vedi **Figura 6**). Per ogni prova sono stati realizzati 3 porta campioni ottenuti piegando opportunamente dei fogli di alluminio della misura di  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ . Ogni porta campione è stato poi pesato con una bilancia di precisione ottenendo così il peso della tara e sullo stesso è stato disposto il quantitativo di materiale prescelto essiccato. Per umidificare i campioni, sono state impiegate pipette o micropipette per aggiungere un determinato quantitativo di acqua distillata, in modo da fissare il rapporto L/S a determinati valori. Prima di inserire i campioni nel reattore, per fissare il valore dell'umidità della fase gassosa all'interno del reattore ad un valore di riferimento (75%), è stata aggiunta acqua distillata satura di cloruro di sodio (NaCl). Inseriti la soluzione salina e la struttura in fil di ferro con i tre campioni, si è provveduto a chiudere il reattore ermeticamente e ad immergere quest'ultimo in un bagno termostatico ad una temperatura prestabilita. Al raggiungimento della temperatura stabilita, misurata all'interno del reattore da una termocoppia, si è proceduto all'apertura della valvola del riduttore di pressione della bombola di  $\text{CO}_2$ , fino all'ottenimento del desiderato valore di pressione.

Le condizioni operative testate in questi test sono state selezionate per essere simili a quelle applicate nelle prove di granulazione-carbonatazione ( $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=1 \text{ bar}$ ,  $L/S=0.3 \text{ l/kg}$  su scorie BOF non macinate) per valutare se una differenza nella tipologia di reattore impiegato (statico invece di dinamico) possa influire sul  $\text{CO}_2$  uptake risultante. Inoltre, test di carbonatazione batch sono stati eseguiti anche su scorie tal quali o macinate ( $d < 0.125 \text{ mm}$ ) applicando condizioni operative ( $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=10 \text{ bar}$ ,  $L/S=0.3 \text{ l/kg}$ ) che avevano dimostrato di essere efficaci per ottenere significativi valori di  $\text{CO}_2$  uptake trattando scorie di acciaieria [11,

17]. Infine, la cinetica di carbonatazione è stata valutata anche su campioni macinati a condizioni ambiente utilizzando la soluzione alcalina invece che acqua deionizzata mantenendo il rapporto L/S pari a 0.3 l/kg. Per ogni set di condizioni e tipologia di materiale trattato (tal quale o macinato) sono state eseguite prove singole a diversi tempi (da 0.5 a 8 ore).

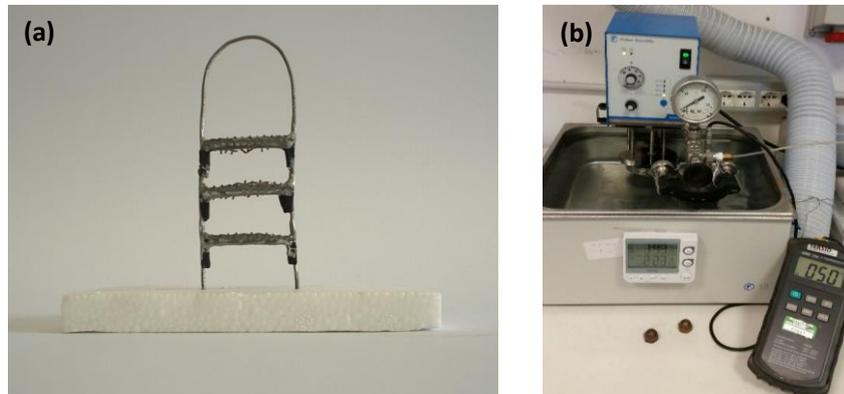


Figura 6 (a) Porta campioni in fil di ferro; (b) reattore in acciaio e bagno termostatico

A prova terminata, i campioni estratti dal reattore sono stati pesati e messi in stufa a 105 °C per non meno di 8 ore. Raffreddati in essiccatore, sono stati successivamente ripesati per determinarne il peso secco. Oltre all'aumento in peso percentuale, per ogni prova si è proceduto al calcolo della CO<sub>2</sub> sequestrata. Per stimare l'aumento di contenuto di CO<sub>2</sub> a seguito della carbonatazione, è stato misurato il contenuto di carbonati nel materiale dopo il trattamento mediante misura del carbonio inorganico. Si è successivamente riportata questa percentuale a quella corrispondente di CO<sub>2</sub>, rapportando i pesi molecolari. La CO<sub>2</sub> contenuta nel materiale carbonatato è stata poi sottratta al quantitativo iniziale presente nel residuo per calcolare il valore del sequestro di CO<sub>2</sub> netto ottenuto (CO<sub>2</sub> uptake):

$$CO_{2\text{uptake}}[\%] = \frac{CO_{2\text{fin}}[\%] - CO_{2\text{in}}[\%]}{100 - CO_{2\text{fin}}[\%]} \cdot 100 \quad (4)$$

Le percentuali di CO<sub>2</sub> presente inizialmente nel materiale e successivamente alla prova di carbonatazione sono state valutate tramite la percentuale di carbonio inorganico contenuto nel campione analizzato.

### 2.2.7 Test di granulazione e granulazione-carbonatazione

Un secondo setup utilizzato è un granulatore di diametro pari a 30 cm e altezza di 23 cm, con una velocità e inclinazione fissate pari a 24 rpm e 50°, rispettivamente. Con questo setup sperimentale sono state condotte due tipologie di prove sperimentali: prove di sola granulazione, operando a temperatura e pressione atmosferica (vedi **Figura 7a**); prove di granulazione-carbonatazione in atmosfera di CO<sub>2</sub>, effettuate nel medesimo reattore, equipaggiato in questo caso con una copertura in Perspex dotata di un sistema di alimentazione della CO<sub>2</sub> alla pressione desiderata (vedi **Figura 7b**).

In entrambe le tipologie di test, un campione di scoria essiccato all'aria (~500 g) è stato premiscelato in un sacchetto di plastica con acqua deionizzata o con la soluzione alcalina, a fissati rapporti liquido-solido (L/S); poi la miscela è stata inserita all'interno del granulatore, lasciandola reagire per un fissato periodo di tempo.



Figura 7. (a) Reattore di granulazione e (b) reattore di granulazione-carbonatazione

La **Tabella 2** riporta uno schema semplificato delle prove effettuate e le relative condizioni operative adottate. Ogni test è stato identificato con un codice. La durata dei test di granulazione è stata di 30 min, mentre per i test di granulazione-carbonatazione è stato adottato un tempo di reazione pari a 60 min. Il rapporto acqua/scoria (W/S) impiegato nella maggior parte degli esperimenti è stato 0.12 l/kg; per gli esperimenti di granulazione-carbonatazione è stato adottato un rapporto attivatore alcalino/scoria (AA/S) più elevato, pari a 0.16 l/kg (per W/S=0.12 l/kg) e a 0.18 l/kg (per W/S=0.14 l/kg). Il prodotto di ogni test è stato sottoposto a curing in un ambiente controllato (T ambiente e umidità relativa pari al 100%) per 28 d al fine di consentire il completamento delle reazioni di idratazione. Il contenuto di carbonio inorganico del prodotto, sulla base del quale è stato calcolato il CO<sub>2</sub> uptake risultante, è stato valutato sia subito al termine della prova, che dopo 7 e 28 giorni di curing. Inoltre, il prodotto finale dopo il curing è stato vagliato per determinarne la distribuzione dimensionale, sottoposto alla prova ACV per analizzarne le proprietà meccaniche e al test di cessione con o senza frantumazione per valutarne il comportamento ambientale, applicando le metodiche descritte nella sezione 2.2.

**Tabella 2 Schema delle prove effettuate e le relative condizioni operative adottate**

| Codice esperimento                         | Tempo di reazione (min.) | Tipologia di legante | Rapporto W/S (l/kg) | Rapporto AA/S (l/kg) |
|--|--------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| <i>Test di granulazione</i>                |                          |                      |                     |                      |
| G_W  | 30                       | Acqua deionizzata    | 0.12                | -                    |
| G_AA                                       | 30                       | Attivatore alcalino  | 0.12                | 0.16                 |
| <i>Test di granulazione-carbonatazione</i> |                          |                      |                     |                      |
| GC_W                                       | 30                       | Acqua deionizzata    | 0.12                | -                    |
| GC60'_W                                    | 60                       | Acqua deionizzata    | 0.12                | -                    |
| GC_AA                                      | 30                       | Attivatore alcalino  | 0.12                | 0.16                 |
| GC60'_AA                                   | 60                       | Attivatore alcalino  | 0.12                | 0.16                 |
| GC_AA_W/S=0.14                             | 30                       | Attivatore alcalino  | 0.14                | 0.18                 |
| GC60'_AA_W/S=0.14                          | 60                       | Attivatore alcalino  | 0.14                | 0.18                 |

### 3 Risultati

In questo paragrafo si riportano i principali risultati della caratterizzazione del campione di scorie BOF utilizzato per la sperimentazione e delle prove di granulazione, granulazione-carbonatazione e carbonatazione in modalità statica eseguite sulle scorie senza o con attivazione alcalina.

#### 3.1 Caratterizzazione delle scorie BOF impiegate nella sperimentazione

In questa sezione sono presentati i risultati delle prove di caratterizzazione fisica (umidità e distribuzione granulometrica), chimica (contenuto di carbonio organico TOC e composizione elementale) e mineralogica, oltre al comportamento alla lisciviazione (test di cessione EN 12457-2) eseguite sul campione di scorie BOF tal quali. In particolare, il comportamento alla lisciviazione del materiale è stato considerato un indicatore per poter stabilire la fattibilità del riutilizzo dei residui o del loro smaltimento in condizioni controllate. A tal proposito, le concentrazioni degli elementi misurate negli eluati del test di cessione sono state confrontate con i limiti di legge che regolano il recupero in procedura semplificata di rifiuti non pericolosi e inerti (D.M. 186/2006) e con i limiti di accettabilità in discarica (D.M. 27/09/2010).

##### 3.1.1 Caratterizzazione fisica

###### Umidità

L'umidità iniziale del campione tal quale di scorie BOF è risultata pari a circa l'1%.

###### Distribuzione granulometrica

La dimensione delle particelle del campione di scorie BOF pervenuto in laboratorio è risultata inferiore a 1 mm, con un diametro medio pari a 0.2 mm, come si può osservare dai risultati dell'analisi granulometrica condotta sulle scorie BOF riportati in **Figura 8**.

Inoltre, è possibile descrivere l'andamento della curva mediante il coefficiente di uniformità CU, definito come il rapporto fra il diametro corrispondente al 60% di materiale passante ( $D_{60}$ ) ed il diametro corrispondente al 10% del passante ( $D_{10}$ ). Un materiale può essere considerato uniforme per valori di  $CU \leq 1$  [18] e, nel caso in esame, il coefficiente di uniformità calcolato è risultato pari a 13.61, indice di una spiccata eterogeneità del materiale analizzato.

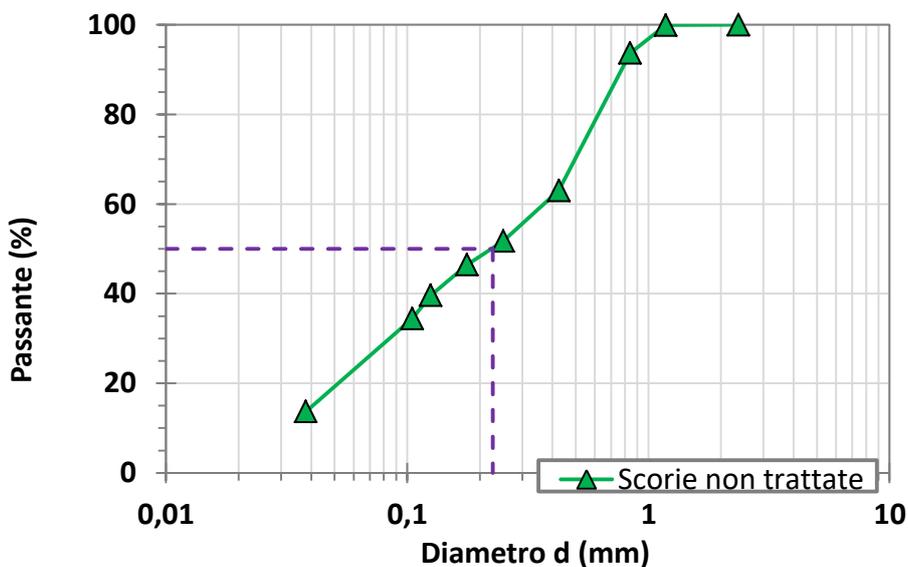


Figura 8. Curva granulometrica scorie BOF

### 3.1.2 Caratterizzazione chimica

#### **Contenuto di Carbonio Inorganico**

Il contenuto iniziale di Carbonio Inorganico (IC) della scoria è risultato pari allo 0.03%, che corrisponde ad una concentrazione iniziale di CO<sub>2</sub> dello 0.1%.

#### **Composizione elementale**

In **Tabella 3** sono riportate le concentrazioni dei principali costituenti, espressi in g/kg, misurate per il campione di scorie BOF. In particolare, dai risultati, si osserva che le scorie BOF sono costituite principalmente da Calcio (26.8%), Ferro (22.3%), Magnesio (4.3%), Manganese (3.1%) e Silicio (1.6%), in analogia a quanto riportato anche in altri studi condotti su questa tipologia di materiale [12-13]. I principali elementi in traccia presenti sono Cromo (0.07%), Bario (0.007%) e Vanadio (0.05%).

**Tabella 3. Composizione elementale (espressa in g/kg su base secca) del campione di scorie BOF**

| Concentrazione (g/kg) |            |
|-----------------------|------------|
| Elementi              | Scorie BOF |
| Al                    | 8.00       |
| Ba                    | 0.073      |
| Ca                    | 268.12     |
| Cd                    | 0.165      |
| Cr                    | 0.731      |
| Cu                    | 0.139      |
| Fe                    | 222.71     |
| K                     | 0.102      |
| Mg                    | 42.55      |
| Mn                    | 31.31      |
| Si                    | 15.76      |
| V                     | 0.467      |
| Zn                    | 0.153      |

### 3.1.3 Caratterizzazione mineralogica

I risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle scorie BOF sono espressi come spettro acquisito mediante analisi XRD. Le principali fasi rilevate sono silicati, come larnite (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e hatrurite (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>), e ossidi, quali MgO, silicato tricalcico (hatrurite) e dicalcico (larnite), un ossido di Ca-Al-Fe (Ca<sub>2</sub>Fe<sub>1.4</sub>Al<sub>0.6</sub>O<sub>5</sub>), un ossido di Ca-Cr-Fe (Ca<sub>2</sub>Cr<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>5</sub>), wustite (FeO) e magnetite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 3.1.4 Comportamento ambientale

I risultati del test di lisciviazione a pH naturale condotto sulle scorie BOF in **Tabella 4**, in cui vengono confrontati il pH e le concentrazioni degli elementi con i limiti per lo smaltimento in discarica (D.M. 27/09/2010) e con i limiti per il riutilizzo in procedura semplificata (D.M. 186/2006).

Si può osservare che il pH dell'eluato del test di cessione eseguito sulle scorie BOF è risultato pari a 13.13, superiore al valore massimo ammissibile dai criteri nazionali sul riutilizzo dei rifiuti (DM 186/2006) che stabiliscono che il pH debba essere compreso fra 5.5 e 12. Al di là del pH, è possibile osservare che il rilascio di potenziali contaminanti organici dalle scorie BOF si è dimostrato molto contenuto, risultando inferiore ai limiti stabiliti sia per il conferimento in discarica per rifiuti inerti che per il riutilizzo.

**Tabella 4. pH e concentrazioni (esprese in mg/l) misurate nell'eluato del test di cessione delle scorie BOF, confrontati con i limiti normativi. In corsivo sono riportate le concentrazioni risultate inferiori al limite di quantificazione dello strumento utilizzato per le analisi, mentre in grassetto i valori che superano uno o più limiti normativi.**

|           | Scorie BOF       | Conferimento in discarica<br>D.M. 27/09/2010 |                |            | Riutilizzo<br>D.M.<br>186/2006 |
|-----------|------------------|--|----------------|------------|--------------------------------|
|           |                  | Inerti                                       | Non Pericolosi | Pericolosi |                                |
| <b>pH</b> | <b>13.13</b>     | -  | -              | -          | 5.5 <> 12                      |
| <b>Al</b> | 0.11             |  |                |            |                                |
| <b>Ba</b> | 0.36             | 2  | 10             | 30         | 1                              |
| <b>Ca</b> | 915.2            |  |                |            |                                |
| <b>Cr</b> | <i>0.01</i>      | 0.05   | 1              | 7          | 0.05                           |
| <b>Na</b> | 1.67             |  |                |            |                                |
| <b>Si</b> | 0.13             |  |                |            |                                |
| <b>V</b>  | <i>&lt;0.003</i> | -  | -              | -          | 0.25                           |
| <b>Zn</b> | 0.03             | 0.4  | 5              | 20         | 3                              |

### 3.2 Prove di carbonatazione-granulazione

In questa sezione si riportano i risultati ottenuti nei test di granulazione e di granulazione-carbonatazione eseguiti a diverse condizioni operative, in termini di distribuzione granulometrica, CO<sub>2</sub> uptake, resistenza meccanica e comportamento ambientale. Inoltre, sono riportate le cinetiche di carbonatazione ottenute variando la granulometria del materiale, la tipologia di legante utilizzato e le condizioni operative adottate. Questa sezione è stata ripresa dall'articolo "Granulation-carbonation treatment of alkali activated steel slag for secondary aggregates production" sottomesso alla rivista Waste and Biomass Valorization [19].

#### 3.2.1 Distribuzione granulometrica

In **Figura 9**, sono riportate le curve granulometriche dei materiali ottenuti a seguito delle prove di granulazione-carbonatazione a confronto con quella delle scorie BOF non trattate.

Le distribuzioni granulometriche (PSD, *Particle Size Distribution*) dei granuli prodotti dalla granulazione con acqua (G\_W) e con la soluzione alcalina (G\_AA) sono risultate simili, con un diametro medio pari rispettivamente a 10 mm e a 13 mm, oltre 50 volte più grande di quello delle scorie non trattate (0.23 mm). Sebbene le PSD siano simili, sono stati ottenuti granuli grossolani in numero maggiore in presenza di attivatore alcalino. Gli aggregati prodotti dal trattamento combinato applicando acqua (GC\_W) o attivatore alcalino (GC\_AA) come legante hanno esibito una PSD più piccola rispetto a quelle risultanti dalla granulazione condotta in aria; questo effetto potrebbe essere attribuito alle differenti condizioni stabilite nel reattore (temperatura ed umidità relativa) sotto un flusso continuo di CO<sub>2</sub>. Un incremento del tempo di reazione da 30 a 60 minuti ha determinato una riduzione del diametro medio delle particelle da 3 a 2 mm, a causa probabilmente del fenomeno della rottura che si verifica durante il processo di granulazione.

Miscelando la scoria con l'attivatore alcalino sono stati prodotti granuli più piccoli, con un diametro medio leggermente superiore a 1 mm e con una PSD confrontabile per entrambi i tempi di reazione testati. Ciò conferma che un legante più viscoso di solito produce granuli più resistenti che tendono a deformarsi di meno durante il processo di granulazione che porta alla riduzione del grado di consolidazione e di conseguenza della loro crescita. Per questa tipologia di test, il rapporto W/S sembra influenzare in misura maggiore il processo rispetto al tempo di reazione. In particolare, l'incremento del valore di W/S da 0.12 a 0.14 l/kg ha portato ad un diametro medio finale massimo pari a 4.5 mm, circa 4 volte superiore rispetto a quello ottenuto in corrispondenza di un basso contenuto di liquido (1.4 mm).

Per  $W/S=0.14$  l/kg, una lieve riduzione del diametro medio dei granuli si verifica per un tempo di reazione di 60 minuti, in accordo con i risultati degli esperimenti di granulazione-carbonatazione eseguiti con acqua, suggerendo anche in questo caso che la rottura può verificarsi durante il trattamento per tempi di reazione prolungati.

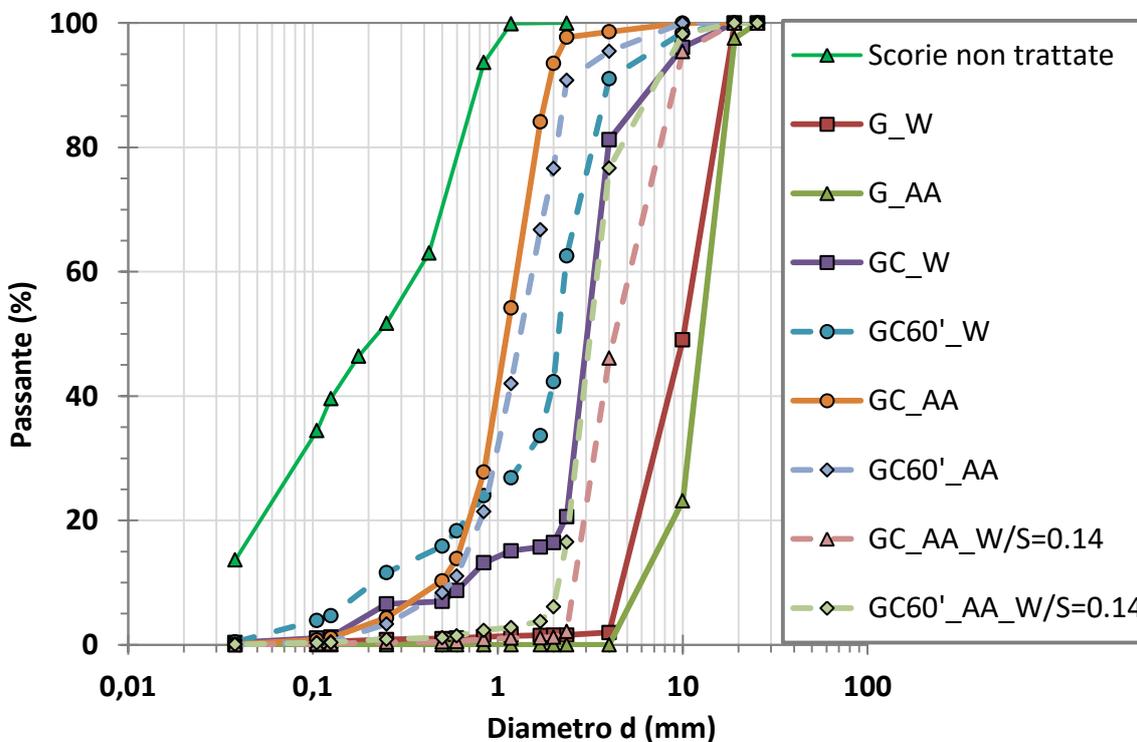


Figura 9 Curva di distribuzione granulometrica dei granuli ottenuti dopo i trattamenti testati (da Morone et al., 2016 [19])

### 3.2.2 CO<sub>2</sub> uptake

Il sequestro di CO<sub>2</sub> ottenuto per i granuli miscelati con acqua o con la soluzione alcalina a seguito del processo di granulazione è riportato in **Figura 10**. È possibile osservare che, indipendentemente dalla tipologia di legante impiegato, il sequestro di CO<sub>2</sub> dei granuli ottenuti dopo il trattamento di granulazione è molto ridotto (<0.5%). Il sequestro medio di CO<sub>2</sub> dei granuli prodotti a seguito del trattamento combinato di granulazione-carbonatazione è significativamente più elevato, con valori pari al 2.3% e al 3%, rispettivamente per i granuli che contengono acqua (GC\_W) e l'attivatore alcalino (GC\_AA).

Il sequestro di CO<sub>2</sub> aumenta per un tempo di reazione di 60 min, raggiungendo il valore massimo del 3% per il test eseguito con acqua (GC60'\_W) e del 3.3% per il test svolto con attivatore alcalino (GC60'\_AA).

Le prove effettuate con valori più elevati del rapporto W/S (0.14 l/kg) hanno esibito un minor valore di CO<sub>2</sub> sequestrata (1.7% per 30 min), a causa probabilmente della dimensione più grossolana dei granuli prodotti utilizzando un quantitativo più alto di legante, che potrebbe aver rallentato la cinetica di carbonatazione.

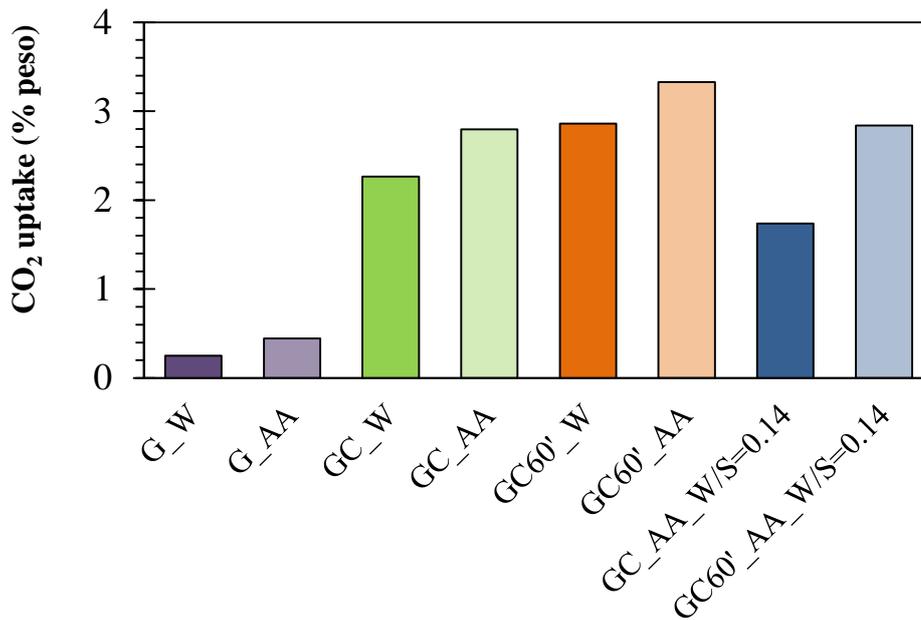


Figura 10 CO<sub>2</sub> uptake della scoria a) per ciascun trattamento testato fissati il rapporto W/S pari a 0.12 l/kg ed il tempo di reazione pari a 30 min, e b) per il trattamento combinato di granulazione-carbonatazione con attivazione alcalina a differenti rapporti W/S e tempi di reazione (da Morone et al., 2016 [19])

Al fine di valutare la presenza di un possibile effetto del sequestro di CO<sub>2</sub>, è stato analizzato anche il sequestro di CO<sub>2</sub> dei granuli, ottenuti da ciascun esperimento eseguito, dopo 7 e 28 d di curing (**Figura 11**). È possibile evidenziare che, per tutti i campioni ottenuti dopo un tempo di trattamento di 30 min, includendo quelli derivanti dalla granulazione condotta sotto aria atmosferica (G\_W e G\_AA), il sequestro di CO<sub>2</sub> tende ad aumentare lievemente dopo 7 d; mentre, per tempi di curing più elevati, il sequestro di CO<sub>2</sub> non ha mostrato incrementi. Questi risultati suggeriscono che le fasi che possono essere carbonatate in condizioni ambientali, presenti nelle scorie BOF, reagiscono completamente dopo un tempo di granulazione-carbonatazione sia di 60 min che di 30 min e dopo pochi giorni di curing in condizioni ambiente.

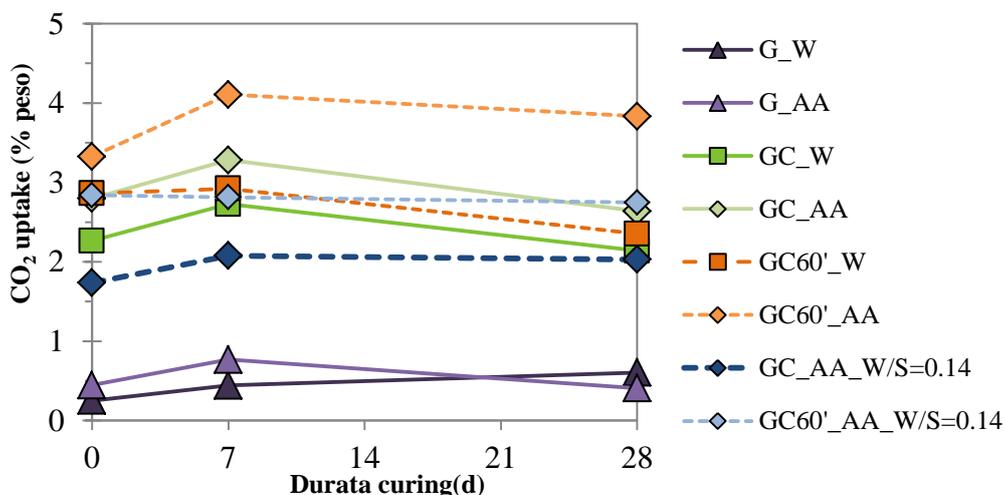


Figura 11 Sequestro di CO<sub>2</sub>, in funzione del tempo di curing, dei granuli ottenuti applicando differenti tipologie di trattamenti (da Morone et al., 2016 [19])

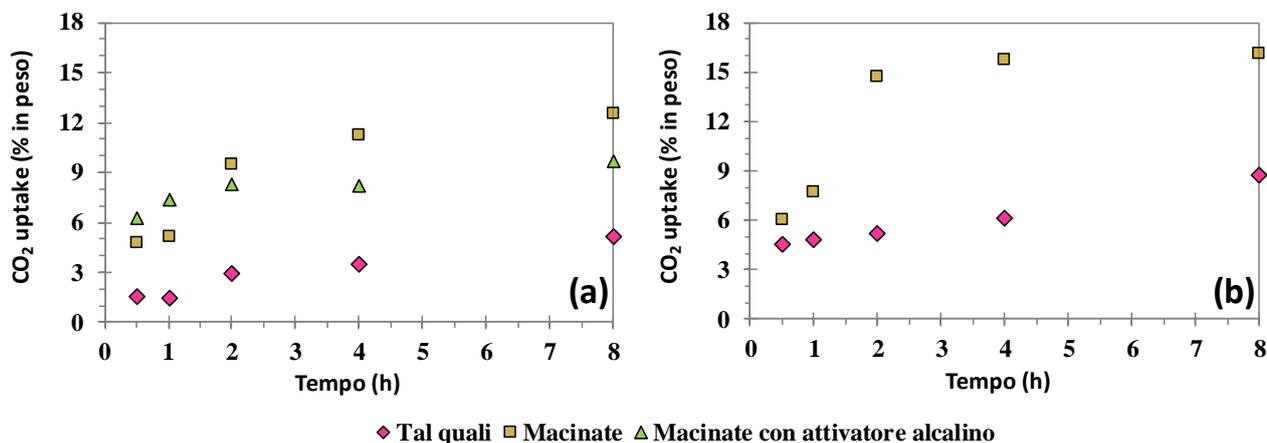
Le scorie BOF impiegate in questo studio presentano un sequestro di CO<sub>2</sub> più basso alle condizioni operative del reattore di granulazione rispetto a quello esibito dalle scorie campionate dal medesimo impianto e testate nel precedente lavoro riguardante la granulazione-carbonatazione [13].

Le differenze nel grado di reattività con la CO<sub>2</sub> può essere attribuita alla differente mineralogia delle due tipologie di scoria; come precedentemente detto, le scorie analizzate in questo lavoro sono caratterizzate soprattutto da fasi di silicato di calcio, mentre le altre presentano un rilevante contenuto di portlandite, che risulta molto reattiva con la CO<sub>2</sub> anche a condizioni operative blande.

Allo scopo di confrontare il sequestro di CO<sub>2</sub> raggiunto per le scorie BOF analizzate in questo studio con quello riportato precedentemente per i campioni di scorie d'acciaieria carbonatate applicando la route umida, sono stati eseguiti anche esperimenti di carbonatazione accelerata in batch come riportato nel paragrafo 2.2.6.

Dall'analisi dei risultati di tali esperimenti (**Figura 12**), si possono notare poche differenze nella resa di carbonatazione ottenuta in condizioni operative ambiente e migliorate per le scorie tal quali, ovvero non macinate. Infatti, il massimo valore di CO<sub>2</sub> uptake raggiunto dopo 8 h di trattamento, in condizioni ambiente (T=20 °C e p=1 bar), risulta pari al 6% mentre il corrispondente valore ottenuto in condizioni migliorate (T=50 °C e p=10 bar) è inferiore al 9%.

La granulometria delle scorie influenza in misura significativa la loro reattività con la CO<sub>2</sub>, in accordo con i risultati di un precedente lavoro sulla carbonatazione delle scorie d'acciaieria [20]. Infatti, le scorie macinate raggiungono, in condizioni migliorate, un uptake superiore al 15%, già dopo 2 h di reazione. In aggiunta, è interessante osservare (vedi **Figura 12a**) che le scorie macinate carbonatate in condizioni ambiente usando la soluzione alcalina come agente umidificante presentano una cinetica di carbonatazione simile a quella delle scorie trattate alle medesime condizioni usando però acqua; sebbene i valori di uptake, ottenuti nelle prime ore di trattamento, risultino leggermente più elevati (in accordo con i risultati dei test di granulazione-carbonatazione), quelli riferiti a tempi più lunghi rimangono al di sotto del 9%, indicando che la presenza dell'attivatore alcalino potrebbe ostacolare la reattività a lungo termine del materiale con la CO<sub>2</sub>.

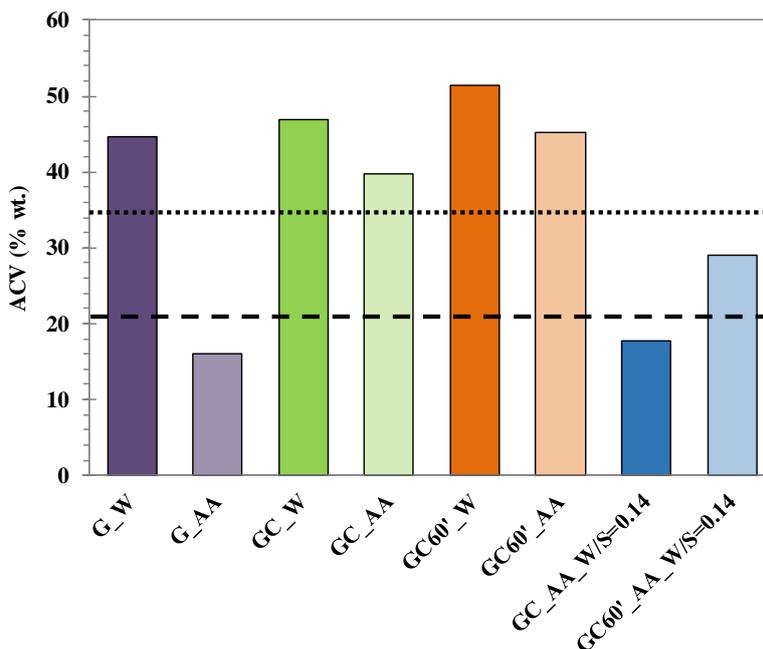


**Figura 12** Cinetiche di carbonatazione delle scorie BOF risultanti dai test in batch a) a condizioni ambiente (T=20 °C, p=1 bar, L/S=0.3 l/kg) e b) in condizioni migliorate (T=50 °C, p=10 bar, L/S=0.3 l/kg) (da Morone et al., 2016 [19])

Confrontando i risultati degli esperimenti in batch con quelli di granulazione-carbonatazione, è possibile notare che, a parità di condizioni operative, il sequestro di CO<sub>2</sub> nei test condotti in condizioni dinamiche è due volte maggiore di quello nei test in batch (circa 3% comparato all'1.5%). Questo potrebbe essere legato, oltre che al quantitativo di materiale trattato (~500 g per i test di granulazione-carbonatazione ed 1 g per i test in batch), alle condizioni operative dinamiche del reattore utilizzato nelle prove di granulazione-carbonatazione che potrebbero migliorare le cinetiche di diffusione della CO<sub>2</sub> e le reazioni di carbonatazione, rispetto alle condizioni statiche delle prove in batch.

### 3.2.3 Resistenza meccanica

I risultati in termini di ACV dei granuli prodotti sono mostrati in **Figura 13**, nella quale sono riportati i valori medi tipicamente riportati per la ghiaia mista e per le scorie d’altoforno [14]]. La resistenza meccanica dei granuli risulta influenzata sia dalla tipologia di legante impiegato che dalla carbonatazione. Il trattamento di granulazione con attivatore alcalino consente di incrementare la resistenza dei granuli ottenuti, portando ad un valore di ACV del 15%, molto più basso di quello ottenuto usando solo acqua come legante (circa il 45%) e anche inferiore a quello per la ghiaia mista. Per i granuli risultanti dal trattamento combinato di granulazione-carbonatazione con  $W/S=0.12$  l/kg, l’ACV rimane sopra il 35% anche per le scorie attivate alcalinamente, indicando delle prestazioni meccaniche piuttosto scarse. Comunque, un incremento del quantitativo di legante alcalino mostra un significativo miglioramento della resistenza dei granuli; infatti, i granuli ottenuti dal test GC\_AA\_ $W/S=0.14$  sono caratterizzati da un ACV uguale al 18%, circa metà del valore raggiunto usando un rapporto  $W/S$  pari a 0.12 l/kg. Inoltre, un incremento del tempo di reazione determina una riduzione della resistenza dei granuli, probabilmente in relazione alle variazioni delle proprietà fisiche dei granuli (dimensione dei granuli), ma anche di quelle chimiche (per quanto riguarda la viscosità del legante o l’entità dell’idratazione) relative al trattamento con  $CO_2$ . Quindi, sulla base dei risultati ottenuti, anche comparati con i valori riportati per la ghiaia mista e per le scorie d’altoforno, si potrebbe dedurre che i granuli prodotti con granulazione e con attivazione alcalina, o granulazione-carbonatazione ed attivazione alcalina, fissato  $W/S=0.14$  l/kg, esibiscono un’adeguata resistenza per l’utilizzo come aggregati per tempi di trattamento di 30 min.



**Figura 13 ACV dei granuli ottenuti dai diversi trattamenti testati confrontati con i valori riportati per la ghiaia mista (21%) e per le scorie d’altoforno (35%) (British Standard, 1990) (da Morone et al., 2016 [19])**

### 3.2.4 Comportamento ambientale

La **Tabella 5** riporta i risultati del test di lisciviazione eseguito, in accordo alla procedura standardizzata EN 12457-2 (che prevede la macinazione del materiale con una dimensione delle particelle  $> 4$  mm), sui prodotti ottenuti dai differenti trattamenti e sulle scorie non trattate. In particolare, la tabella riporta i valori di pH e delle concentrazioni dei costituenti principali (Al, Ca, Na e Si) e degli elementi regolamentati che presentano valori più elevati dei limiti di quantificazione dello strumento (Ba, Cr, V e Zn), insieme ai limiti per il riutilizzo dei rifiuti [5]. Per il trattamento di granulazione-carbonatazione con attivazione alcalina, sulla base dei risultati ACV, è stato analizzato il comportamento a lisciviazione dei granuli ottenuti dal test eseguito per un  $W/S$  di 0.14 l/kg, che risulta il più adatto per le applicazioni civili; inoltre, è stato

analizzato anche il prodotto ottenuto per le medesime condizioni operative dopo 60 min (GC60'\_AA\_W/S=0.14) al fine di valutare l'effetto della durata del trattamento di carbonatazione. Come mostrato nella Tabella 5, il materiale non trattato è caratterizzato da un pH alcalino (13.1), che risulta maggiore del limite superiore per il riutilizzo, e rispetta i limiti per il riutilizzo per quanto riguarda la lisciviazione degli elementi regolamentati. Il prodotto del trattamento di granulazione eseguito con acqua (G\_W) esibisce un comportamento simile a quello delle scorie non trattate. Il comportamento a lisciviazione dei granuli prodotti in presenza di soluzione alcalina (G\_AA) cambia in modo significativo, soprattutto per i granuli non macinati. In particolare, il pH si riduce, sebbene rimanga al di sopra del limite per il riutilizzo; il rilascio di Cr, Zn e Ba si riduce così come quello del Ca, mentre aumenta la lisciviazione di Si, Al e Na. La mobilità più elevata di Na è dovuta all'aggiunta della soluzione alcalina mentre gli effetti sul rilascio di macro elementi e di elementi in traccia potrebbe essere riferito alle reazioni di idratazione che si verificano nel materiale.

Il trattamento di sola carbonatazione (GC\_W) non sembra influenzare il comportamento a lisciviazione delle scorie BOF di molto rispetto al trattamento G\_AA, a parte per un maggiore rilascio di Si, differentemente dai risultati precedenti [13], ma in accordo con la minore reattività con la CO<sub>2</sub> mostrata dalle scorie testate in questo lavoro in condizioni blande applicate nel dispositivo di granulazione.

Il trattamento combinato di granulazione-carbonatazione con attivazione alcalina sembra influenzare notevolmente il comportamento a lisciviazione delle scorie BOF. In particolare, il rilascio di Ba decresce ulteriormente e corrispondentemente aumenta la lisciviazione di Cr e di V, superando i valori limite per il riutilizzo dopo 60 min di trattamento.

**Tabella 5 Risultati del test di lisciviazione EN 12457-2 per le scorie non trattate e per i granuli macinati ottenuti dai diversi test confrontati con i limiti italiani per il riutilizzo (Decreto Ministeriale 186/2006) (da Morone et al., 2016 [19])**

| Prova                               | pH     | Concentrazioni [mg/l] |        |       |       |       |       |        |      |
|-------------------------------------|--------|-----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|------|
|                                     |        | Al                    | Ca     | Na    | Si    | Ba    | Cr    | V      | Zn   |
| Tal quali                           | 13.13  | 0.11                  | 915.2  | 1.67  | 0.13  | 0.36  | 0.01  | <0.003 | 0.03 |
| G_W                                 | 13.09  | 0.07                  | 1001.3 | 2.97  | 0.24  | 0.4   | 0.01  | <0.003 | 0.03 |
| G_AA                                | 12.85  | 0.11                  | 480.62 | 510.2 | 0.35  | 0.18  | 0.003 | <0.003 | 0.02 |
| GC_W                                | 12.75  | 0.48                  | 401.39 | 2.02  | 1.11  | 0.17  | 0.004 | <0.003 | 0.02 |
| GC_AA_W/S=0.14                      | 12.89  | 0.48                  | 69.17  | 667   | 2.49  | 0.03  | 0.05  | <0.003 | 0.03 |
| GC60'_AA_W/S=0.14                   | 12.29  | 0.52                  | 14.59  | 503   | 101.8 | 0.003 | 0.11  | 1.26   | 0.07 |
| Limiti per riutilizzo (D.M. 186/06) | 5.5-12 | -                     | -      | -     | -     | 1     | 0.05  | 0.25   | 3    |

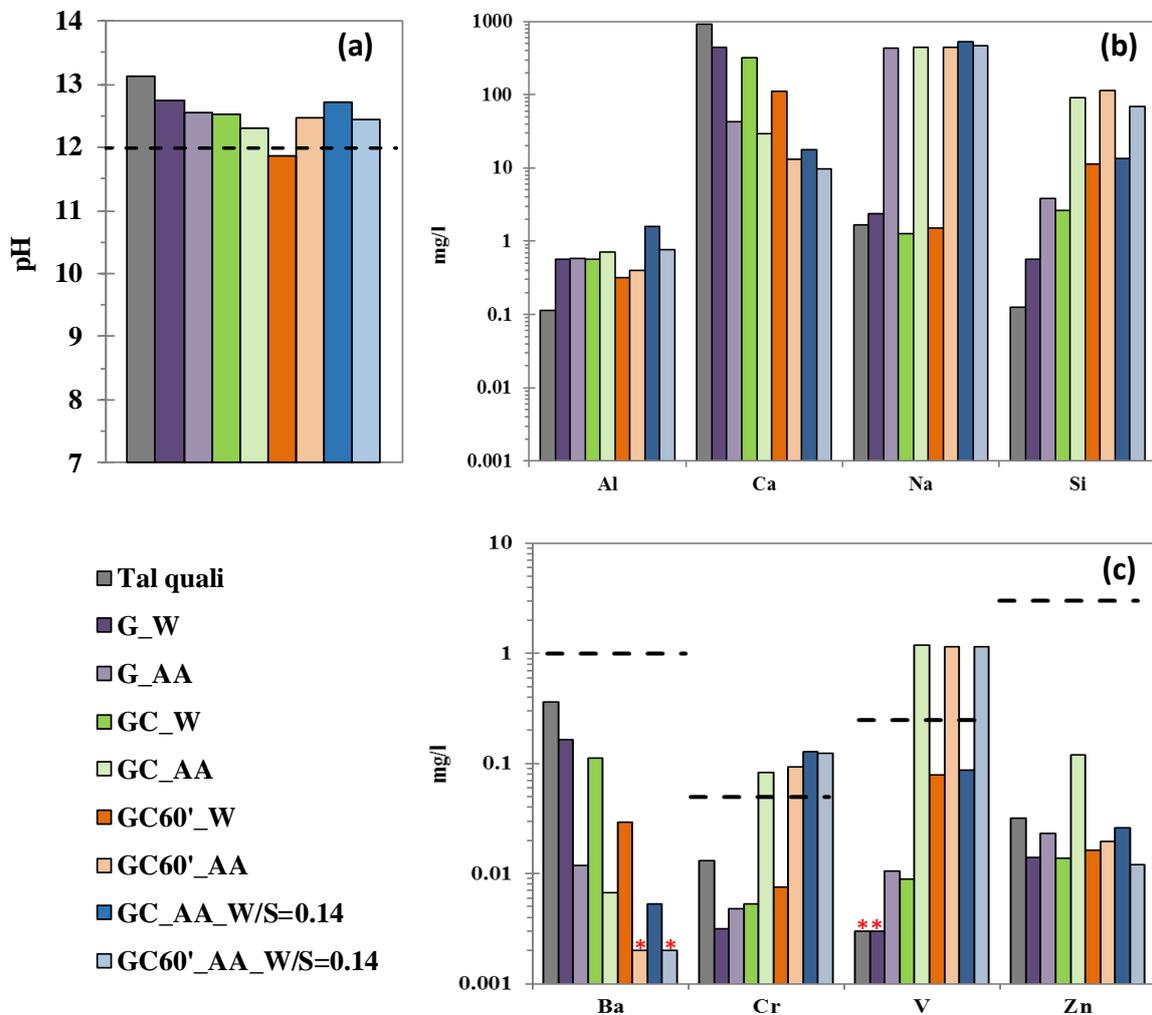
I risultati dei test di lisciviazione eseguiti sui granuli non macinati sono riportati in **Figura 14**. L'influenza del trattamento di granulazione-carbonatazione sui valori di pH non è rilevante, eccetto per il test caratterizzato da un tempo di trattamento di 60 min, per il quale il pH risulta inferiore a 12 (vedi **Figura 14a**).

Per quanto riguarda gli effetti del processo sulle concentrazioni nell'eluato degli altri metalli (**Figura 14b**), si è osservato che il rilascio di Al aumenta dopo tutti i trattamenti rispetto alla scoria non trattata. Per quanto riguarda la lisciviazione del Ca, i granuli carbonatati con attivatore alcalino sono caratterizzati da una concentrazione più bassa di un ordine di grandezza rispetto ai granuli miscelati con acqua; inoltre, aumentando il contenuto di legante alcalino, la concentrazione di Ca negli eluati si riduce ulteriormente. Il rilascio di Na è ovviamente influenzato dall'attivazione alcalina con un incremento di due ordini di grandezza fra le concentrazioni ottenute per i granuli a base di attivatore e quelli con acqua, indipendentemente dalla presenza del trattamento di carbonatazione. La concentrazione di Si negli eluati dei granuli ottenuti dalla granulazione in presenza di attivazione alcalina è più di un ordine di grandezza superiore alle concentrazioni relative alle scorie non trattate e ai granuli ottenuti con acqua. Dopo il

tattamento di carbonatazione, il rilascio di Si aumenta. Quindi, il rilascio di Si mostra un andamento crescente in opposizione a quello osservato per la lisciviazione del Ca.

Per quanto riguarda la lisciviazione degli elementi regolamentati (vedi **Figura 14c**), è possibile notare che per il Ba, i granuli attivati alcalinamente ottenuti sia da granulazione che da granulazione-carbonatazione, presentano un rilascio di oltre un ordine di grandezza inferiore rispetto ai corrispondenti granuli ottenuti nelle medesime condizioni attraverso la miscelazione del materiale con acqua. Tale effetto risulta più rilevante per un tempo di reazione di 60 min.

Per quanto concerne il Cr, i trattamenti di granulazione con acqua o con attivatore alcalino e di granulazione-carbonatazione determinano una riduzione della sua lisciviazione rispetto alla scoria non trattata, mentre l'accoppiamento di attivazione alcalina e di carbonatazione porta ad un incremento della concentrazione al di sopra del limite per il riutilizzo (0.05 mg/l) per tutte le condizioni testate. Un comportamento simile è stato osservato anche per il rilascio di V, ad eccezione dei granuli ottenuti dal test GC\_AA\_W/S=0.14. È interessante notare che il modello di lisciviazione risultante per il V per tutte le differenti prove sperimentali è molto simile a quello trovato per il silicio; ciò suggerisce che il rilascio di questi due elementi dai granuli trattati alle stesse condizioni potrebbe essere controllato da fasi mineralogiche simili.



**Figura 14 Risultati del test di lisciviazione EN 12457-2 per le scorie non trattate e per i granuli (senza macinazione) ottenuti dopo granulazione-carbonatazione. L'asterisco indica che la concentrazione è inferiore al limite di quantificazione dello strumento, mentre la linea tratteggiata riporta i limiti per il riutilizzo (D.M. 186/06) (da Morone et al., 2016 [19])**

### 3.2.5 Valutazione delle prestazioni complessive dei trattamenti testati per la produzione di aggregati

I risultati delle differenti tipologie di prove sperimentate sulle scorie BOF al fine di produrre aggregati secondari utilizzabili nelle applicazioni civili sono riassunti sinteticamente in **Tabella 6**.

Nessuna combinazione fra i trattamenti investigati consente di raggiungere tutte e cinque le condizioni fissate come obiettivo, legate ai requisiti necessari per il riutilizzo come aggregati (granulometria, pH dell’eluato, rilascio degli elementi regolamentati e resistenza meccanica) e benefici ambientali addizionali in termini di riduzione potenziale delle emissioni di gas serra dovuta allo stoccaggio di CO<sub>2</sub>.

In particolare, mentre tutti i trattamenti analizzati favoriscono la crescita dimensionale del materiale, solo l’utilizzo dell’attivatore alcalino consente di ottenere granuli con un’adeguata resistenza meccanica. La carbonatazione risulta necessaria per raggiungere sequestri significativi di CO<sub>2</sub> ed anche per raggiungere una rilevante riduzione del pH degli eluati. Infine, l’accoppiamento dei tre trattamenti esercita effetti positivi su tutte le proprietà analizzate dei prodotti eccetto che per la lisciviazione degli elementi regolamentati come Cr e V. Comunque, con riferimento ai soli requisiti per l’utilizzo come aggregati secondari, il trattamento che sembra essere il più efficace per le scorie BOF è la granulazione accoppiata con l’attivazione alcalina.

**Tabella 6 Riassunto dei risultati raggiunti da ciascun trattamento analizzato in termini di proprietà dei prodotti idonee per l’utilizzo come aggregato o di potenziale mitigazione dei gas serra (GHG). Verde: soddisfa il requisito; Arancione: non soddisfa il requisito (da Morone et al., 2016 [19])**

| Indicatori prestazioni      | Acqua        |                             | Soluzione alcalina |                             |
|-----------------------------|--------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|
|                             | Granulazione | Granulazione-carbonatazione | Granulazione       | Granulazione-carbonatazione |
| Granulometria               |              |                             |                    |                             |
| Mitigazione GHG             |              |                             |                    |                             |
| pH (leaching)               |              |                             |                    |                             |
| Elementi normati (leaching) |              |                             |                    |                             |
| Resistenza meccanica        |              |                             |                    |                             |

## 4 Attività in corso

Sono tuttora in corso prove di carbonatazione-granulazione su scorie BOF condotte in scala pilota nel reattore a tamburo rotante appartenente alla piattaforma Valchiria presso la sede ENEA – Casaccia. Le scorie BOF utilizzate sono state campionate dallo stesso impianto a ciclo integrale per la produzione dell’acciaio da cui erano state prelevate le scorie utilizzate nella sperimentazione condotta in scala di laboratorio. Si specifica che i risultati riportati in questo paragrafo sono ripresi dall’articolo di Librandi et al. 2016, sottomesso a Energy Procedia [21].

Le scorie BOF sono risultate estremamente eterogenee da un punto di vista dimensionale, per cui la frazione superiore a 2 mm è stata scartata in quanto considerata non rappresentativa di un campione ottenuto a valle di un processo di macinazione per il recupero del ferro. Il diametro medio delle particelle è risultato pari a 0.4 mm. I principali costituenti delle scorie sono risultati Ca (31.9%), Fe (15.4%), Si (5.9%), Mg (5.8%), Al (1.8%) e Mn (1.7%). Il contenuto totale di carbonio è risultato pari all’1.8%, di cui la maggioranza (1.36%) come carbonio inorganico. I risultati del leaching test eseguito sulle scorie non trattate hanno mostrato un pH basico (12.5), legato alla presenza di idrossido e di silicati di calcio. Tale valore risulta superiore al limite normativo per il riutilizzo (D.M. 186/2006).

I test di granulazione-carbonatazione sono stati eseguiti a temperatura ambiente (25 °C – 37 °C) e a temperatura maggiore (45 °C – 53 °C), flussando un gas caratterizzato da una percentuale di CO<sub>2</sub> variabile fra il 40-47%, a pressione atmosferica per un tempo di reazione di 30 minuti.

In ciascun test, sono stati utilizzati 1000-1500 g di scoria BOF. I residui sono stati umidificati allo scopo di raggiungere un rapporto L/S pari a 0.17 l/kg. Al termine di ogni test, il materiale carbonatato è stato sottoposto ad un periodo di curing di 28 giorni in condizioni controllate ( $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\text{RH}=100\%$ ) e successivamente è stato caratterizzato in termini di distribuzione granulometrica, sequestro di  $\text{CO}_2$  e comportamento ambientale. Il diametro medio ( $D_{50}$ ) del prodotto ottenuto è risultato pari a circa 1 mm per le prove eseguite a temperatura ambiente e leggermente più basso per le prove condotte a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ovvero circa due volte la dimensione del materiale non trattato.

I test sperimentali in scala pilota sono stati condotti nel tamburo rotante facente parte della piattaforma Valchiria, presente in ENEA-Casaccia. La realizzazione dell'impianto Valchiria nasce dall'esigenza di creare un sistema integrato di trattamento termico del carbone (pirolisi e gassificazione), attraverso l'utilizzo di due diversi reattori all'interno dei quali avvengono in modo separato i due processi chimico-fisici, realizzando la rimozione del tar dal syngas allo scopo di sviluppare tecnologie per l'utilizzo pulito di carbone. Infatti, il syngas prodotto dalla gassificazione del carbone contiene idrocarburi che condensando a bassa temperatura (tars) hanno un effetto estremamente dannoso sulle apparecchiature e sui condotti su cui si depositano [22].

La piattaforma Valchiria, di cui si riporta un'immagine in **Figura 15**, comprende:

- Un pirolizzatore con tecnologia a tamburo rotante con un sistema di alimentazione del carbone della portata variabile da 5 a 50 g/min;
- Un gassificatore con tecnologia a letto fluido alimentato dal char prodotto dal pirolizzatore con portata variabile da 3 a 30 g/min;
- Un sistema di alimentazione supplementare al gassificatore che permette l'immissione di reagenti e/o sorbenti (da 3 a 30 g/min) nel corso del processo o durante le operazioni preliminari;
- Una torcia per lo smaltimento del gas prodotto dai processi;
- Un sistema di alimentazione dei gas tecnici: azoto, ossigeno, aria compressa, metano;
- Una caldaia per la produzione di vapore come agente gassificante.



**Figura 15 Piattaforma Valchiria, vista d'insieme**

Il pirolizzatore, di cui si mostrano alcuni dettagli in **Figura 16**, è stato impiegato come reattore rotante per effettuare le prove di carbonatazione in scala pilota con l'obiettivo primario di verificare la fattibilità e le prestazioni del processo in termini di sequestro di  $\text{CO}_2$  ma anche di verificare l'effetto del trattamento sulla distribuzione dimensionale delle particelle di residuo. Il sistema di alimentazione del materiale nel reattore rotante è costituito da una tramoggia con coclea, ma, per evitare l'impaccamento del materiale al suo interno, durante le prove il campione è stato introdotto manualmente dalla sezione di uscita del reattore.

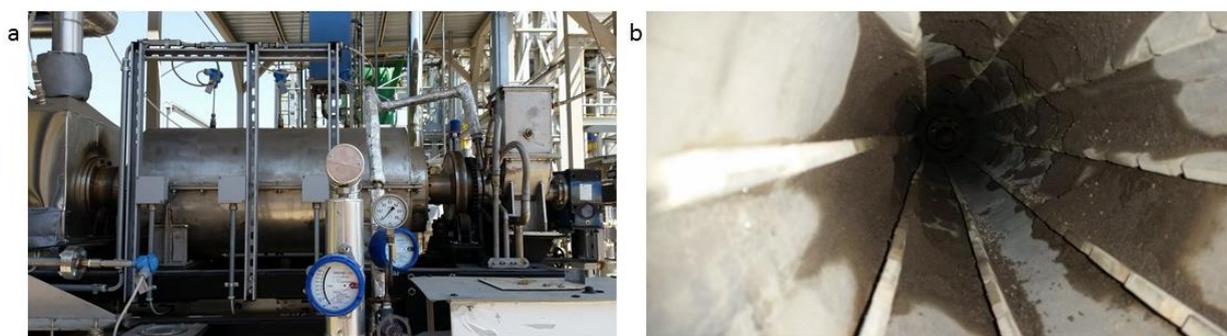


Figura 16 (a) Sezione laterale e (b) interna del pirolizzatore

Le prove sono state condotte miscelando il materiale con acqua allo stesso rapporto L/S risultato ottimale nei test di granulazione in laboratorio per questa tipologia di scorie (L/S=0.17 l/kg). Si specifica che queste prime prove sono state effettuate testando solo acqua deionizzata come legante, mentre sono in programma anche prove con la soluzione di attivatori alcalini testata nelle prove effettuate in scala di laboratorio. La velocità del tamburo rotante è stata fissata pari a 8 rpm, la massima raggiungibile dal sistema, mentre per queste prove preliminari, si è deciso di fissare l’inclinazione del reattore pari a zero. Il materiale è stato quindi introdotto nel reattore e, dopo aver raggiunto la temperatura e pressione di CO<sub>2</sub> desiderate, sono state effettuate prove per un tempo fissato pari a 30 minuti. Infine, il materiale ottenuto è stato sottoposto a curing per un periodo di 28 giorni e caratterizzato in termini di distribuzione granulometrica, CO<sub>2</sub> uptake e comportamento ambientale.

In **Tabella 7**, è riportata una sintesi degli esperimenti eseguiti in Valchiria con i relativi codici e le principali condizioni operative adottate. In questi test, non è stato possibile controllare i valori dei parametri operativi così rigorosamente come in laboratorio; come risultato, la reale temperatura di reazione è variata fra 25 e 27 °C per i test programmati a 25 °C e fra 45 e 53 °C per i test programmati a 50 °C, mentre la percentuale CO<sub>2</sub> nel gas flussato è variato fra il 42% e il 47%.

Tabella 7 Schema degli esperimenti eseguiti e dei principali parametri adottati nel reattore a scala pilota

| Codice esperimento | Condizioni ideali | Condizioni operative misurate |                  |
|--------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|
|                    |                   | CO <sub>2</sub> [%]           | Temperatura [°C] |
| V1 (30°C)          | GC40%_30°C_W      | 47                            | 25               |
| V2 (30°C)          | GC40%_30°C_W      | 47                            | 27               |
| V3 (50°C)          | GC40%_50°C_W      | 42                            | 45               |
| V4 (50°C)          | GC40%_50°C_W      | 42                            | 53               |

Di seguito, sono riportati i risultati della caratterizzazione del materiale trattato nel reattore a scala pilota, al termine del curing.

La **Figura 17** mostra le curve di distribuzione granulometrica del materiale ottenuto in seguito ai test eseguiti nel reattore a tamburo rotante, confrontate con quella del materiale non trattato. I risultati dei test eseguiti a temperatura ambiente sono riportati nei toni del verde mentre quelli relativi agli esperimenti condotti a 50 °C nei toni dell’arancione. Si può notare che, per temperature operative più basse, si ottiene un incremento più significativo delle dimensioni delle particelle rispetto ai test eseguiti a temperatura maggiore. In particolare, il diametro medio del materiale ottenuto a temperatura ambiente è risultato pari ad 1 mm, due volte il diametro medio del materiale tal quale. Questo risultato è probabilmente dovuto alla maggiore evaporazione di acqua che si verifica durante i test condotti a 50 °C rispetto a quelli eseguiti a temperatura più bassa. In generale, il reattore non sembra favorire l’aggregazione delle particelle a causa delle flange presenti al suo interno lungo l’asse (vedi **Figura 16b**).

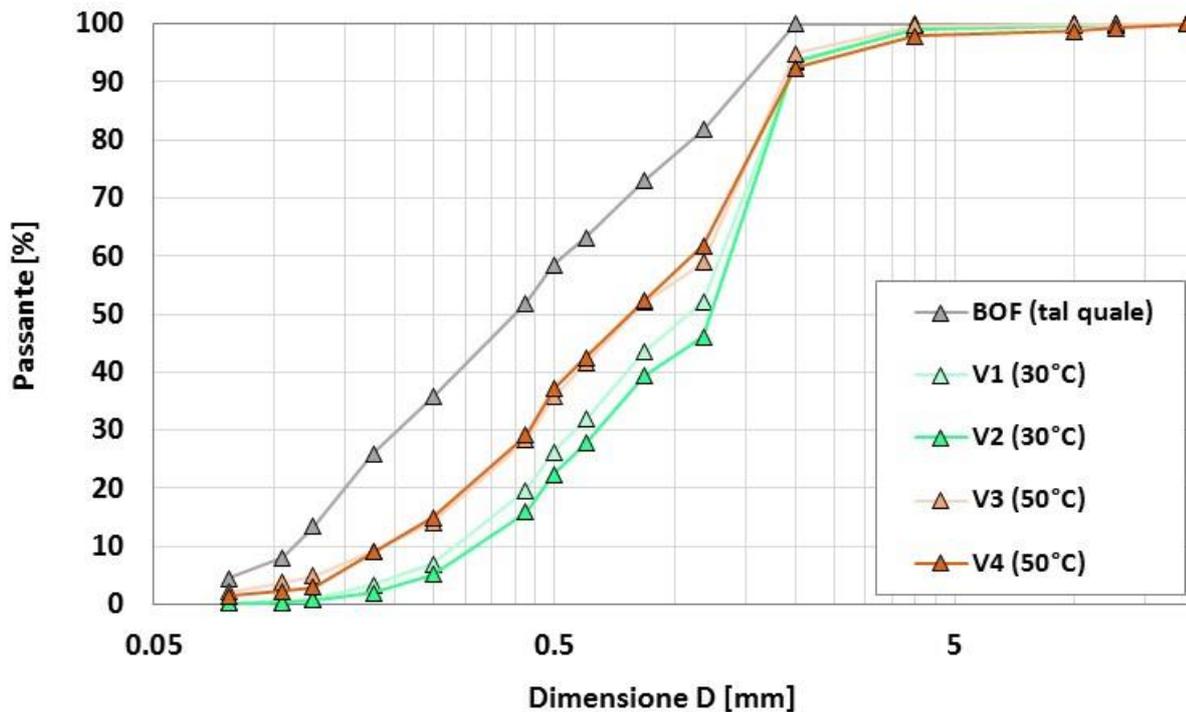


Figura 17 Distribuzione granulometrica della scoria BOF non trattata e dei granuli ottenuti a seguito dei test di granulazione-carbonatazione nel reattore a tamburo rotante (da Librandi et al., 2016, [21])

La Figura 18 mostra i valori di CO<sub>2</sub> uptake ottenuti sia alla fine del trattamento che dopo 28 giorni di curing. È possibile osservare che la temperatura non influenza in maniera significativa il CO<sub>2</sub> uptake, soprattutto per le misure effettuate subito alla fine della prova. I valori di CO<sub>2</sub> uptake misurati alla fine del trattamento variano infatti fra il 5.3 e il 5.9%. Dopo il periodo di curing, si può riscontrare un leggero aumento dei valori di CO<sub>2</sub> sequestrata, variabili fra il 5.6 ed il 7%.

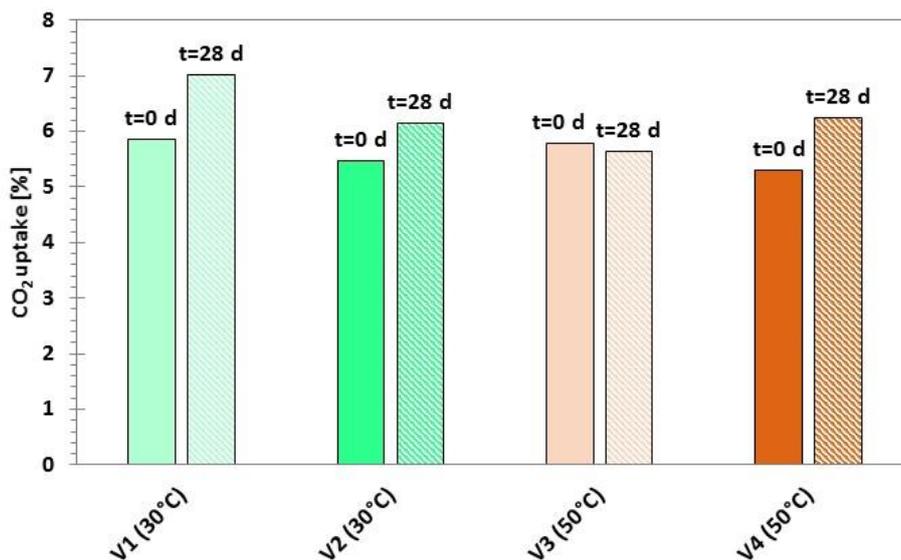
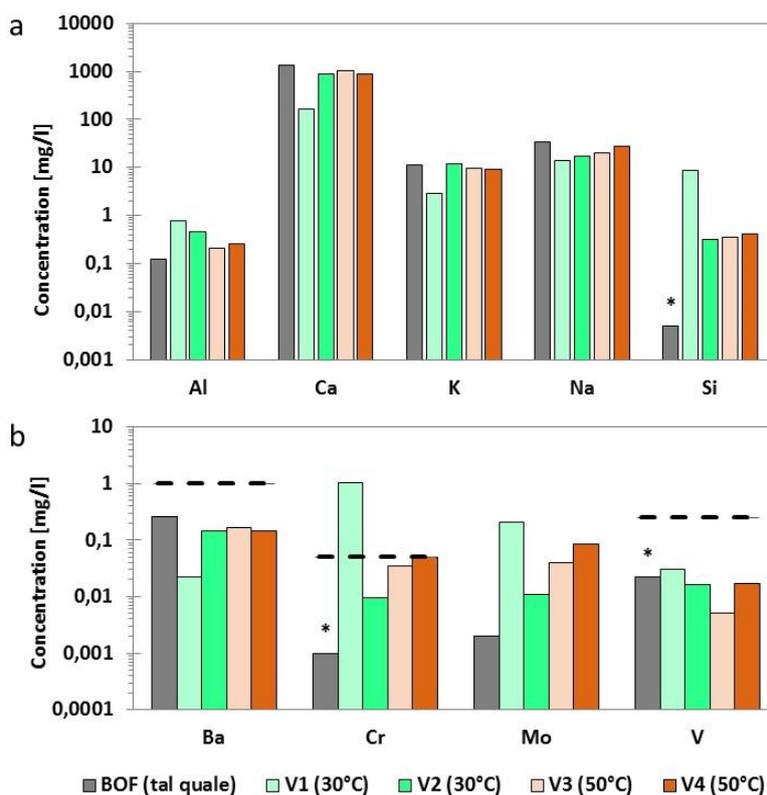


Figura 18 CO<sub>2</sub> uptake [%] dei granuli ottenuti a seguito dei test di granulazione-carbonatazione nel reattore a tamburo rotante, subito dopo la fine della prova (t=0 d) e dopo 28 giorni di curing (t=28 d) (da Librandi et al., 2016, [21])

I risultati del test eseguito applicando il test standard di lisciviazione EN 12457-2 sul prodotto ottenuto dagli esperimenti a scala pilota sono mostrati in **Figura 19**. Innanzitutto, è possibile osservare una lieve riduzione del pH, che comunque è superiore al limite per il riutilizzo (D.M. 186/2006).

Per quanto riguarda gli effetti del trattamento sul rilascio di macrocostituenti (vedi **Figura 19a**), è possibile osservare un incremento della lisciviazione di Al e Si, per quest'ultimo fino a due ordini di grandezza superiore rispetto alla scoria non trattata. Il rilascio di Ca si riduce lievemente mentre la concentrazione di K rimane pressoché costante. Relativamente al rilascio degli elementi in traccia (vedi **Figura 19b**), è stata rilevata una riduzione del 50% della concentrazione di Ba nell'eluato del prodotto rispetto a quella del materiale di partenza, a fronte di un marcato incremento della lisciviazione di Mo e di Cr, oltre un ordine di grandezza rispetto alla scoria non trattata, superando il limite normativo previsto per il riutilizzo (D.M. 186/2006) nel caso della prova V4 (50°C).

L'eluato del materiale trattato nel reattore a tamburo rotante è stato anche analizzato mediante cromatografia ionica al fine di determinare le concentrazioni degli anioni come i fluoruri (F<sup>-</sup>), cloruri (Cl<sup>-</sup>) e dei solfati (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). I risultati ottenuti hanno mostrato che il trattamento determina un lieve incremento dei solfati (da 20 ad oltre 35 mg/l), mentre la concentrazione dei cloruri rimane costante (circa 60 mg/l). La concentrazione dei fluoruri è risultata inferiore al limite di quantificazione dello strumento per tutti i campioni testati. Le concentrazioni misurate degli anioni analizzati sono risultati ben al di sotto dei limiti per il riutilizzo (D.M. 186/2006) prima e dopo il trattamento.



**Figura 19 Risultati del leaching test (EN 12457-2) per la scoria non trattata e per i granuli ottenuti a seguito dei test di granulazione-carbonatazione nel reattore a tamburo rotante. Le barre con l'asterisco indicano le concentrazioni che sono risultate inferiori al limite di quantificazione dello strumento (da Librandi et al., 2016, [21])**

Come menzionato in precedenza, sono previsti ulteriori test di granulazione-carbonatazione nel reattore a tamburo rotante a scala pilota sulle scorie BOF finalizzati al miglioramento della resistenza meccanica del materiale trattato mediante l'utilizzo dell'attivatore alcalino adoperato per i test di granulazione-carbonatazione condotti a scala di laboratorio.

## 5 Conclusioni e prospettive future

I risultati ottenuti dalle attività sperimentali condotte in questo studio hanno mostrato che l'attivazione alcalina costituisce un trattamento efficace per incrementare la resistenza meccanica dei granuli ottenuti applicando i processi di granulazione e di granulazione-carbonatazione; infatti, i valori dell'ACV dei granuli ottenuti usando la soluzione di silicato e di idrossido di sodio sono risultati prossimi a quelli esibiti dagli aggregati naturali. Le migliori prestazioni sono state ottenute per i trattamenti di granulazione (15%) e di granulazione-carbonatazione (18%), eseguiti con rapporti liquido solido pari a 0.14 l/kg. Inoltre, è stato riscontrato un incremento del rilascio di Cr e di V per il prodotto del trattamento di granulazione-carbonatazione con attivazione alcalina.

I risultati indicano inoltre che il processo combinato di carbonatazione-granulazione e attivazione alcalina è molto sensibile alle condizioni operative applicate, soprattutto per quanto riguarda le proprietà ambientali del prodotto.

Il passaggio dalla scala di laboratorio alla scala pilota pone problemi di riproducibilità delle prove, in quanto le condizioni operative in un impianto pilota sono soggette ad una certa variabilità. I risultati ottenuti nei test di carbonatazione a scala pilota hanno mostrato che il trattamento è efficace per lo stoccaggio della CO<sub>2</sub> consentendo di ottenere un valore massimo di uptake pari al 7%; inoltre, determina un incremento dimensionale del materiale carbonatato, a fronte però di un maggior rilascio di alcuni elementi in traccia (in particolare Cr e Mo).

Inoltre, si prevede di valutare le prestazioni del processo effettuando ulteriori prove in scala pilota nell'impianto VALCHIRIA, utilizzando gli attivatori alcalini testati in questo studio. Tali prove potranno essere estese anche ad altri flussi di residui alcalini con caratteristiche idonee al processo. Sarà inoltre necessario valutare la sostenibilità ambientale dei processi di trattamento proposti per la produzione di aggregati secondari, applicando ad esempio l'analisi di ciclo di vita, tenendo conto anche degli impatti ambientali correlati alla produzione dei reagenti utilizzati per il trattamento.

## 6 Riferimenti bibliografici

1. Euroslag statistics (2012) <http://www.euroslag.com/products/statistics/2012>
2. Mahieux, P.Y., Aubert, J.E., Escadeillas, G.: Utilization of weathered Basic Oxygen Furnace slag in the production of hydraulic road binders. *Constr. Build. Mater.* 23, 742–747 (2009)
3. Shen, D.-H., Wu, C.-M., Du, J.-C.: Laboratory investigation of Basic Oxygen Furnace slag for substitution of aggregate in porous asphalt mixture. *Constr. Build. Mater.* 23, 453–461 (2009)
4. Herrmann, I., Andreas, L., Diener, S., Lind, L.: Steel slag used in landfill cover liners: laboratory and field tests. *Waste Manage. Res.* 28, 1114–1121 (2010)
5. Decreto Ministeriale 186/2006: Regolamento recante modifiche al decreto ministeriale 5 febbraio 1998 Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero, ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22. *Gazzetta Ufficiale* 19 maggio 2006, n. 115 (2006)
6. Litster, J., Ennis, B.: *The science and engineering of granulation processes*, Particle Technology Series, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (2004)
7. Iveson, S.M., Litster, J.D., Hapgood, K., Ennis, B.J.: Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technol.* 117, 3–39 (2001)
8. Seifritz, W.: CO<sub>2</sub> disposal by means of silicates. *Nature* 345:486 (1990)
9. Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D., Joyce E.L. Jr., Sharp D.H.: Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20, 1153–1170 (1995)
10. Baciocchi, R., Costa, G., Di Gianfilippo, M., Polettoni, A., Pomi, R., Stramazzo, A.: Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO<sub>2</sub> uptake and effects on mineralogy. *J. Hazard. Mater.* 283, 302–313 (2015).
11. Baciocchi, R., Costa, G., Di Bartolomeo, E., Polettoni, A., Pomi, R.: Carbonation of stainless steel slag as a process for CO<sub>2</sub> storage and slag valorization. *Waste Biomass Valor.* 1, 467–477 (2010)
12. Baciocchi R, Costa G., Zingaretti D.: Accelerated carbonation processes for carbon dioxide capture, storage and utilization. In: Bhanage, B.M., Arai, M. (eds.) *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide*, Green Chem Sustain Technol, pp. 263–299. (Berlin: Springer-Verlag, Berlin (2014).
13. Morone, M., Costa, G., Polettoni, A., Pomi, R., Baciocchi, R.: Valorization of steel slag by a combined carbonation and granulation treatment. *Mineral. Eng.*, 59, 82–90 (2014)
14. British Standard 812 Testing aggregates – part 110: Methods for determination of aggregate crushing value (ACV). ISBN 0 580 18825 6 (1990).
15. Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S.: Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Constr. Build. Mater.* 22, 1305-1314 (2008)
16. Song, S., Sohn, D., Jennings, H. M., Mason, T. O.: Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *J. Mater. Sci.*, 35, 249-257 (2000)
17. Baciocchi, R., Costa, G., Polettoni, A., Pomi, R.: Effects of thin-film accelerated carbonation on steel slag leaching. *J. Hazard. Mater.* 286, 369–378 (2015)
18. G.Vannucchi, J. Facciorusso, C. Madaia, *Dispense di Geotecnica*. Dipartimento di Ingegneria Civile-Sezione Geotecnica, Università degli Studi di Firenze (2006).
19. Morone, M., Costa, G., Georgakopoulos, E., Manovic, V., Stendardo, S., Baciocchi, R.: Granulation-carbonation treatment of alkali activated steel slag for secondary aggregates production. Sottomesso a *Waste Biomass Valor.* (2016)
20. Baciocchi, R., Costa, G., Polettoni, A., Pomi, R.: Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO<sub>2</sub> storage, *Energy Procedia*, 1, 4859-4866, (2009)

21. Librandi, P., Costa, G., Bello de Souza, A.C., Stendardo, S., Luna, A.S., Baciocchi, R., Carbonation of steel slag: testing of the wet route in a pilot-scale reactor, sottomesso a Energy Procedia (2016).
22. Cassani, S., Assettati, A., Pagliari, L., Nobili, M., Stendardo, S., Realizzazione di un prototipo sperimentale per lo studio di tecnologie low carbon: la piattaforma Valchiria, Report ENEA-Ministero dello Sviluppo Economico Ricerca di Sistema Elettrico, RDS/2013/203 (2013).