



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi di un processo di cattura e stoccaggio della CO₂ a scala pilota attraverso la carbonatazione di scorie di acciaieria: test sperimentali condotti sull'impianto VALCHIRIA

Bacocchi R, Costa G, Librandi P, Piedimonte P, Cassani C, Nobili
Pagliari L, Stendardo S

Report RdS/PAR2016/197

ANALISI DI UN PROCESSO DI CATTURA E STOCCAGGIO DELLA CO₂ A SCALA PILOTA ATTRAVERSO LA
CARBONATAZIONE DI SCORIE DI ACCIAIERIA: TEST SPERIMENTALI CONDOTTI SULL'IMPIANTO VALCHIRIA

R. Baciocchi², G.Costa², P.Librandi², L. Pindemonte, S.Cassani¹, M. Nobili¹, L.Pagliari¹, S.Stendardo¹

¹ ENEA

² Univ. di Tor Vergata

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici a Energia Quasi Zero (nZEB)

Obiettivo: Parte A - c.2 - Applicazione del processo di 'calcium looping' nell'industria di potenza ed 'energy intensive'

Task c.2.1 - Sperimentazione e simulazione di processi di Cattura della CO₂ in precombustione: -Studi e sperimentazione di 'mineral carbonation'

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI CARBONATAZIONE	6
2.1 MATERIALI PER LO STOCCAGGIO PERMANENTE ALTERNATIVI AI MINERALI NATURALI.....	7
2.2 PRINCIPALI PARAMETRI OPERATIVI	7
2.2.1 <i>Reattività della CO₂</i>	8
2.2.2 <i>Diffusività della CO₂</i>	8
3 DESCRIZIONE DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE	8
3.1 RESIDUI SOLIDI DALLA PRODUZIONE DELL'ACCIAIO.....	8
3.1.1 <i>Residui dall'unità BOF</i>	9
3.2 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI SOLIDI	10
3.2.1 <i>Caratterizzazione fisica</i>	10
3.2.2 <i>Caratterizzazione chimica</i>	11
3.2.3 <i>Studio del comportamento ambientale</i>	12
3.3 TEST SU SCALA PILOTA	13
3.3.1 <i>Descrizione della piattaforma sperimentale VALCHIRIA</i>	13
3.3.2 <i>Modalità operative dell'impianto pilota</i>	14
4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	16
4.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE SCORIE BOF	16
4.1.1 <i>Caratterizzazione fisica</i>	16
4.1.2 <i>Caratterizzazione chimica</i>	17
4.1.3 <i>Comportamento ambientale</i>	18
4.2 RISULTATI OTTENUTI SU SCALA PILOTA	19
4.2.1 <i>Analisi della CO₂ catturata e stoccata e del comportamento ambientale</i>	21
5 CONCLUSIONI.....	24
6 BIBLIOGRAFIA.....	25

Sommario

Il presente rapporto ha avuto come obiettivo lo studio dello stoccaggio di CO₂ in forma solida e chimicamente stabile tramite l'utilizzo di scorie di acciaieria applicando un processo con un basso rapporto-liquido solido (processo ad umido) e condizioni di pressione e temperatura più blande, oltre a un flusso gassoso con elevata concentrazione di CO₂, ma non puro. Il materiale è stato sottoposto al trattamento di carbonatazione in un reattore pilota a tamburo rotante, parte integrante dell'unità sperimentale Valchiria presso il centro ENEA Casaccia, per valutare il sequestro di CO₂ conseguibile in forma solida e anche la % di rimozione ottenibile dalla corrente gassosa (cattura). Prove precedenti in laboratorio, eseguite sulla stessa tipologia di scorie, hanno permesso di selezionare i parametri operativi utilizzati durante le prove nel reattore a scala pilota. In particolare, le prove sono state condotte utilizzando un gas con una concentrazione di CO₂ pari al 40% per simulare syngas prodotto da processi di gassificazione del carbone dopo water gas shift o biogas da trattamenti di digestione anaerobica (come il biogas da discarica) pensando ad un'applicazione diretta del processo senza un pre-trattamento di cattura. Le scorie utilizzate sono state le BOF (Basic Oxygen Furnace), le quali sono state caratterizzate al fine di determinarne il comportamento ambientale e le principali proprietà fisiche, chimiche e mineralogiche.

1 Introduzione

Negli ultimi anni diverse tematiche ambientali destano allarme a livello globale. Le cause di tali criticità ambientali sono da attribuirsi ai modelli di sviluppo, produzione e consumo adottati nella maggior parte dei paesi del mondo, soprattutto in quelli sviluppati e in via di rapido sviluppo, mentre le loro conseguenze preoccupano non solo per la situazione attuale, ma soprattutto per la loro evoluzione futura. Uno tra i principali è il riscaldamento globale causato dalle emissioni di gas serra in atmosfera, in particolare anidride carbonica (CO₂), responsabile dei due terzi degli effetti negativi sul pianeta (Baciocchi et al 2016). Le emissioni in atmosfera di CO₂, infatti, sono aumentate da 220 ppm nel 1750 a 389 ppm nel 2010, e hanno subito un continuo incremento, raggiungendo nel 2015 valori oltre i 400 ppm. Tale incremento viene attribuito principalmente alle emissioni: (i) del settore energetico, associate alla combustione di combustibili fossili; (ii) del settore siderurgico; (iii) provenienti da agricoltura e allevamento. I combustibili fossili, in particolare, continueranno ad essere la principale fonte di energia a livello globale fino al 2030. Per tale motivo se non venisse adottata nessuna azione di mitigazione, le emissioni di gas serra legate alla produzione di energia potrebbero essere maggiori del 40% - 110% nel 2030 rispetto al livello attuale (Bobicki 2012), causando un aumento di temperatura che avrebbe pericolose implicazioni per l'acqua, la disponibilità di cibo, la salute umana, gli ecosistemi, le coste e la biodiversità. Attualmente le emissioni del settore energetico, associate alla combustione di combustibili fossili, ammontano su scala globale, a circa 9 Gt/anno, ossia a circa il 25% delle emissioni globali pari a 35 Gt/anno. Le emissioni del settore siderurgico ammontano invece a 1,6 Gt/anno, pari al 5% del totale globale annuo (Baciocchi et al. 2016). In seguito agli impegni internazionali (primo fra tutti l'accordo di Parigi durante la COP21), le aziende siderurgiche mondiali si sono associate in consorzi per sviluppare programmi di ricerca e scenari di azione per la realizzazione di impianti siderurgici maggiormente sostenibili dal punto di vista ambientale, con l'obiettivo primario di sviluppare tecnologie per ridurre le emissioni complessive di CO₂ in atmosfera associate al settore metallurgico. A tale scopo, in Europa nel 2004 è nato il consorzio ULCOS (Ultra-Low Carbon CO₂ Steelmaking), al quale hanno aderito le più grandi aziende siderurgiche europee, con l'obiettivo di ottenere una riduzione del 50% delle emissioni di CO₂ in atmosfera da questo comparto industriale. Tutti questi obiettivi hanno spinto il mondo tecnico scientifico verso lo studio e la ricerca di processi che: (i) riducano il consumo di energia; (ii) aumentino l'efficienza energetica; (iii) accrescano la produzione di energia da fonti rinnovabili; (iv) migliorino tecniche di stoccaggio della CO₂.

In particolare, quest'ultimo processo rappresenta una strategia indispensabile per ottenere una riduzione significativa delle emissioni di CO₂ a breve termine. Tra le tecniche di stoccaggio dell'anidride carbonica attualmente investigate, appare di particolare interesse il processo di mineralizzazione ex-situ attraverso il quale la CO₂ viene fatta reagire con fasi minerali contenenti ossidi o silicati di metalli alcalino terrosi formando un prodotto solido, insolubile in acqua e termodinamicamente stabile (carbonato di calcio o magnesio). Tale processo, detto di carbonatazione, può essere realizzato impiegando sia minerali puri che di scarto, nonché residui solidi alcalini prodotti da processi industriali di vario tipo. **L'esigenza di riduzione delle emissioni di CO₂ può essere quindi combinata con quella di valorizzare residui industriali alcalini, 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 della ridotta disponibilità di tecnologie a basso costo per la produzione di prodotti secondari di qualità elevata.** Considerando che nell'anno 2015 la produzione mondiale di acciaio è stata di 1621,1 Mt, tenendo conto che si producono circa 100-150 kg di scorie per tonnellata di acciaio, sono state prodotte all'incirca 200 Mt/anno di scorie (Federacciai 2015). Il processo di carbonatazione dei residui alcalini, inoltre, per effetto dell'insieme delle trasformazioni mineralogiche e delle reazioni chimiche che hanno luogo all'interno della matrice solida, potrebbe anche migliorarne le caratteristiche, soprattutto per quanto attiene la lisciviazione dei metalli pesanti e l'eliminazione di calce libera e ossidi di calcio; ciò significa che, attraverso l'applicazione di processi di carbonatazione si potrebbero conseguire, allo stesso tempo, il miglioramento delle caratteristiche chimico-fisiche e ambientali dei residui, ai fini di un eventuale riutilizzo nelle applicazioni del settore dell'ingegneria civile, e lo stoccaggio di una parte della CO₂ emessa dagli stessi impianti industriali che generano i residui. Molti studi si sono concentrati sulla ricerca dei residui alcalini con le migliori

prestazioni in termini di stoccaggio di CO₂. Le condizioni più efficienti richiedono valori alti di temperatura e pressione e un rapporto liquido-solido maggiore di 1 (processo slurry), ma allo stesso tempo questi parametri rendono la reazione molto energivora se si pensa ad un'applicazione su larga scala. Inoltre, la maggior parte dei processi di carbonatazione investigati impiegano flussi concentrati di CO₂ (100%), ossia presuppongono un trattamento di cattura (concentrazione della CO₂ nel flusso gassoso) prima dello stoccaggio, processo sviluppato su scala industriale ma molto energivoro.

2 Descrizione del processo di carbonatazione

In alternativa al sequestro geologico sotterraneo, lo stoccaggio a lungo termine dell'anidride carbonica si ottiene principalmente con il processo di carbonatazione accelerata ex situ, attraverso il quale la CO₂ viene stoccata sotto forma di carbonati inorganici di calcio e magnesio, solidi e termodinamicamente stabili, mediante delle reazioni chimiche (Baciacchi et al., 2010). Questo processo, comunemente definito carbonatazione minerale, simula il naturale invecchiamento delle rocce e avviene spontaneamente in natura ma in tempi molto lunghi. Il biossido di carbonio in forma gassosa reagisce con gli ossidi di metalli alcalino-terrosi o metalli (M, Ca, Mg, Fe) contenuti in un minerale o in un residuo alcalino, con formazione della corrispondente fase di carbonato (MCO₃), immagazzinando in maniera permanente la CO₂ che ha reagito in forma solida, come è schematizzato nella seguente reazione:



dove M rappresenta un metallo divalente come calcio, magnesio o ferro. La reazione di carbonatazione è esotermica e la quantità di calore rilasciata dipende dal particolare metallo considerato e dal materiale che contiene l'ossido che sta reagendo. La formazione di fasi carbonatiche è termodinamicamente favorita a basse temperature mentre per temperature alte (ad esempio oltre i 900°C nel caso del carbonato di calcio e superiori a 300 °C per il carbonato di magnesio, ad una pressione parziale di CO₂ pari a 1 bar) viene favorita la reazione inversa, cioè la reazione di calcinazione. Rispetto alle altre tecnologie per lo stoccaggio della CO₂, la carbonatazione minerale presenta diversi vantaggi:

- I prodotti di reazione sono chimicamente e termodinamicamente stabili e non sono dannosi per l'ambiente;
- La reazione di carbonatazione è esotermica, per cui il calore di reazione potrebbe potenzialmente essere utilizzato;
- La capacità di sequestro conseguibile con la carbonatazione minerale è potenzialmente molto elevata;
- In base alle scorie usate per il processo di carbonatazione e grazie anche a ulteriori processi come quello di granulazione, i prodotti di tali reazioni hanno delle buone proprietà meccaniche, utilizzabili anche come additivo o aggregato per la produzione di calcestruzzi.
- La reazione di carbonatazione applicata a residui industriali fornisce buoni risultati già per condizioni operative blande, a temperatura e pressione ambientali.

Le attività di ricerca scientifica riguardanti la carbonatazione minerale sono state rivolte, negli ultimi tempi, all'identificazione delle metodologie di trattamento che permettano di velocizzare la reazione e di sviluppare processi più efficienti dal punto di vista energetico. Quindi, è possibile distinguere i processi di carbonatazione in due grandi categorie (Figura 1): (i) Carbonatazione diretta; (ii) Carbonatazione indiretta. Nel processo di **carbonatazione diretta**, la reazione tra i solidi alcalini e la CO₂ in forma gassosa avviene in unico stadio, nello stesso reattore e nello stesso tempo, senza prima estrarre i componenti reattivi (es: ioni di calcio e magnesio) dalla matrice reagente. Il vantaggio di tale processo è la sua semplicità e l'uso minimo di reagenti chimici. Nel processo di **carbonatazione indiretta**, la fase reattiva (calcio o magnesio) viene inizialmente estratta dal minerale e successivamente i prodotti intermedi di calcio/magnesio vengono carbonatati. Molti di questi processi si sono dimostrati più veloci rispetto al processo diretto ma richiedono aggiunte di energia o di agenti chimici (ad es. acido cloridrico, acido acetico, ecc.) così da ottimizzare la dissoluzione delle specie reattive mentre la reazione di precipitazione dei carbonati viene successivamente condotta in differenti condizioni operative. Un vantaggio della carbonatazione indiretta è che si ottengono

prodotti (carbonati) con elevato grado di purezza perché le impurità come silicio e ferro vengono rimosse prima della reazione di carbonatazione.

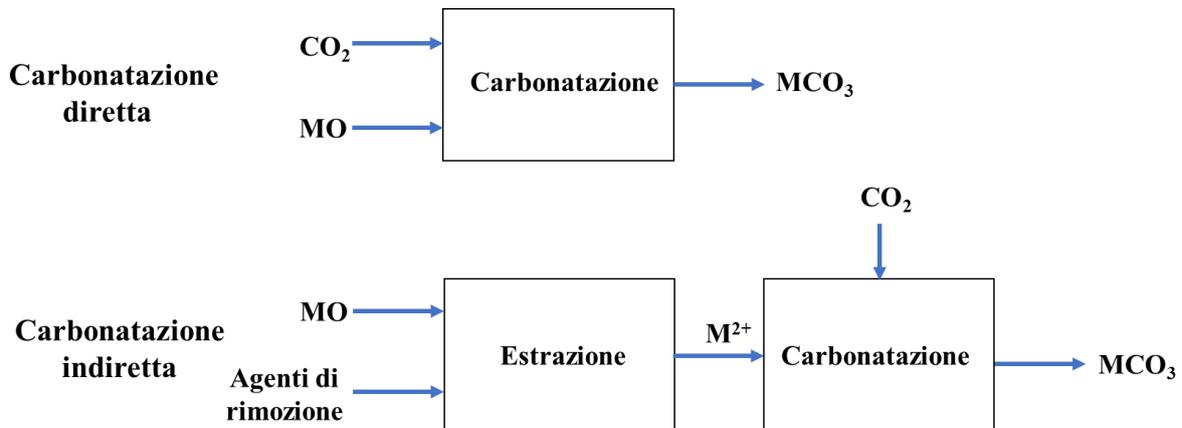


Figura 1 La carbonatazione diretta avviene in un singolo stadio, mentre la carbonatazione indiretta avviene in due o più stadi, (M si riferisce a calcio o magnesio).

2.1 Materiali per lo stoccaggio permanente alternativi ai minerali naturali

In alternativa ai minerali, possono essere utilizzati i residui solidi industriali, derivanti ad esempio da processi termici o da attività di costruzione e demolizione. Tra le tipologie di residui più utilizzati nei processi di carbonatazione, vi sono le scorie provenienti da industrie siderurgiche e le ceneri prodotte da impianti di incenerimento di rifiuti in quanto tali materiali presentano spesso alte concentrazioni di ossidi di calcio e magnesio dovute al processo produttivo stesso. Tali materiali hanno una capacità di stoccaggio complessiva inferiore a quella potenziale delle rocce naturali date le loro esigue quantità rispetto ai minerali, ma i loro vantaggi sono molteplici: sono facilmente reperibili in prossimità del punto di emissione della CO_2 , presentano un costo non molto elevato, a volte risultano più reattivi dei minerali presenti in natura. Inoltre, si è riscontrato che dopo la stabilizzazione mediante carbonatazione accelerata, il comportamento a lisciviazione di alcuni tipi di residui migliora, e ciò può consentire il riutilizzo dei residui trattati in specifiche applicazioni dell'ingegneria civile o la declassificazione da rifiuto pericoloso a non pericoloso per il conferimento in discarica.

Una specifica tipologia di residui industriali risulta potenzialmente idonea al processo di sequestro della CO_2 , se presente alcune specifiche caratteristiche, come riportato di seguito:

- Deve essere di natura inorganica e alcalina ($\text{pH} > 8$);
- Deve presentare alti contenuti di calcio e magnesio in forme diverse da quella carbonatica;
- Deve avere un'elevata capacità di sequestro per unità di massa, ovvero per sequestrare una determinata quantità di CO_2 deve reagire la minore quantità possibile di materiale;
- Deve essere solido: nonostante sia infatti teoricamente possibile usare dei flussi liquidi, il controllo del processo risulterebbe notevolmente più complicato rispetto ai residui solidi.

Nella maggior parte dei casi, si considerano come specie reagenti solamente le fasi mineralogiche a base di calcio; infatti, la carbonatazione del magnesio è ritenuta improbabile sia per il basso contenuto di tale elemento nei residui, sia per le usuali condizioni a cui viene fatto avvenire il processo di carbonatazione (brevi tempi di reazione e pressioni di CO_2 non troppo elevate), che risultano essere sfavorevoli alla dissoluzione del magnesio dalla matrice solida ed alla sua successiva precipitazione come carbonato (Huijgen et al., 2005).

2.2 Principali parametri operativi

I principali parametri che influenzano le rese di carbonatazione di un determinato materiale sono diffusività e reattività di CO_2 .

2.2.1 Reattività della CO₂

Affinché la CO₂ sia reattiva al fine di conseguire un'efficace carbonatazione, il solido deve avere determinate proprietà chimiche, ovvero:

- **Composizione solida:** l'esistenza di alcune fasi e specifici metalli nei rifiuti potrebbero influenzare la velocità della reazione di carbonatazione e quindi, la quantità di carbonato di calcio formata. Alcuni metalli, come Pb, Cd, Ni, possono causare un aumento della permeabilità e della distribuzione delle dimensioni dei pori, causando una diminuzione della capacità di tamponamento alcalina del solido, un grado di decalcificazione delle fasi di silicato di calcio anidre e un'accelerazione di idratazione;
- **Contenuto di acqua:** l'acqua è necessaria per promuovere la reazione della CO₂, in quanto partecipa alla solvatazione ed all'idratazione del biossido di carbonio, ma un eccesso limita la reazione a causa del blocco dei pori nel solido. Essa scioglie gli ioni Ca²⁺ dal solido che reagiscono per formare il CaCO₃. Pertanto, influenza la quantità di prodotto generato, che è anche legata allo sviluppo della resistenza. Il rapporto ottimale L/S varia tra 0.06 e 0.20 l/kg.
- **pH:** l'ambiente alcalino del solido favorisce la formazione di idrossidi di metalli che danno luogo ai carbonati in presenza di CO₂.
- **Contenuto di calcio:** la carbonatazione avviene in materiali che presentano calcio disponibile (in forma alcalina). Maggiore è la concentrazione di ossidi di calcio nel materiale, migliore è il risultato della carbonatazione.
- **Rapporto Ca/Si:** maggiore è tale rapporto, più elevato risulta il grado di carbonatazione.
- **Ferrite/C₃A:** la presenza di queste fasi è importante per la formazione di ettringite, la quale in presenza di CO₂ si decompone per formare gesso, carbonato di calcio e gel di allumina.

2.2.2 Diffusività della CO₂

La diffusività della CO₂ è limitata dalle proprietà fisiche del prodotto solido.

- **Pressione di compattazione:** la pressione di compattazione che si crea nel materiale granulare o in polvere prima della carbonatazione influenza il prodotto risultante. La porosità e la permeabilità del solido decrescono quando si aumenta la pressione di compattazione, che porta allo sviluppo di una resistenza maggiore. Viceversa, la bassa porosità inibisce la diffusione della CO₂ nel solido. Pertanto, la quantità di CaCO₃ precipitato è inferiore, con conseguente sviluppo di una resistenza minore.
- **Condizioni di esposizione:** più elevata è la quantità di CO₂ nella fase gassosa, più elevato è il grado di carbonatazione. La reazione di carbonatazione procede più rapidamente in condizioni di umidità relativa compresa fra 50 e 70%. La percentuale di CO₂ catturata aumenta all'aumentare della temperatura fino a 60 °C a pressione atmosferica. Ciò è dovuto alla lisciviazione degli ioni Ca²⁺ dalle particelle del solido. Per temperature più elevate, la solubilità della CO₂ in acqua decresce, determinando una riduzione del grado di carbonatazione. Una pressione lievemente positiva della CO₂ incrementa il grado della reazione ed influenza lo sviluppo della resistenza.

3 Descrizione della campagna sperimentale

3.1 Residui solidi dalla produzione dell'acciaio

I processi di produzione, come quello 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 conferiti in discarica. L'acciaio viene prodotto fundamentalmente seguendo due distinti processi produttivi: **il ciclo integrale**, che fa uso di materie prime quali principalmente il minerale di ferro e il carbon fossile, e **il ciclo a forno elettrico**, che realizza la fusione del rottame ferroso, sfruttando le caratteristiche di completa riciclabilità dell'acciaio, a valle dei quali si trovano poi i diversi processi di affinazione. Dal ciclo integrale e dal ciclo a forno elettrico oltre al prodotto primario, vale a dire l'acciaio, si originano altri materiali quali le

scorie, che possiedono caratteristiche e peculiarità differenti in base a molteplici fattori, che vanno dalle materie prime utilizzate alle tecnologie produttive adottate (Federacciai 2012). Il ciclo integrale è costituito da: (i) Altoforno; (ii) Convertitore ad ossigeno (BOF); (iii) Metallurgia secondaria.

L'industria europea dell'acciaio è concorde nel distinguere essenzialmente quattro grandi famiglie di scorie siderurgiche, derivanti da ognuno dei processi sopra elencati. In particolare, si hanno scorie da altoforno (loppa da altoforno), da convertitore ad ossigeno (BOF), da forno elettrico (EAF) e da trattamenti di metallurgia secondaria. La scoria da altoforno, comunemente detta loppa, ha origine a seguito della separazione fisica, per differenza di densità, che si origina all'interno dell'altoforno tra la ghisa e tutti gli altri ossidi metallici, contenuti nel minerale di ferro, caricato nell'altoforno insieme al coke e ai fondenti calcarei, che non hanno subito la riduzione allo stato metallico. Il forno elettrico ad arco genera un ulteriore materiale denominato scoria di acciaieria, che si forma sopra il bagno di fusione dell'acciaio, come risultato dell'ossidazione del rottame e dei composti generati dagli additivi inseriti nella carica del forno elettrico. La scoria di acciaieria varia in funzione del tipo di acciaio che si produce (scoria EAF-C dalla produzione di acciaio al carbonio e scoria EAF-S dalla produzione di acciaio inossidabile/altolegato) e la sua composizione chimica può presentare differenze legate alla tipologia del rottame utilizzato, alla quantità di ossigeno insufflato nel bagno e alla pratica di conduzione del forno. Il nome, scoria SMS, è l'acronimo che identifica il macrogruppo delle scorie derivanti dalla fase di affinazione fuori forno dell'acciaio, che avviene in siviera. Anche in questo caso si tratta di differenti tipologie di scorie dalle differenti caratteristiche chimicofisiche, derivanti dai diversi cicli produttivi dell'acciaio. La principale caratteristica che differenzia la scoria siviera rispetto alle scorie EAF-C e EAF-S è la sua composizione chimica e, in particolare, il contenuto in ossidi di ferro e di calcio: nelle scorie SMS il contenuto in FeO è molto basso (ordine di grandezza 1%), mentre l'ossido di calcio CaO è molto alto (ordine di grandezza 50%).

3.1.1 Residui dall'unità BOF

Nell'attività sperimentale svolta in questo lavoro, sono state utilizzate scorie derivanti dalla produzione di acciaio di tipo BOF (convertitore ad ossigeno). Il convertitore ad ossigeno è l'unità che permette la produzione di acciaio da ghisa attraverso l'ossidazione dell'eccesso di carbonio, silicio e manganese contenuti nella ghisa liquida, alla quale viene aggiunta anche calce (CaO), per svolgere le funzioni metallurgiche di defosforazione alla desolfurazione, dolomite e fondenti, per migliorare la pulizia del bagno di acciaio liquido. Viene poi iniettato ossigeno puro sulla superficie del metallo fuso, per rimuovere carbonio, silicio, manganese e fosforo. La combustione (ossidazione) del carbonio ne riduce la concentrazione in lega portando alla formazione dell'acciaio con il tenore voluto. Una volta estratte dal forno, le scorie vengono poste in apposite cave all'aperto dove subiscono un raffreddamento controllato, per naturale aerazione o tramite irrorazione di acqua, e dove permangono un tempo sufficiente al raggiungimento della loro stabilità. Quest'ultimo fenomeno si realizza attraverso reazioni di carbonatazione naturale e di idratazione delle frazioni libere di CaO e MgO. Le scorie di acciaieria prodotte in Europa raggiungono quantitativi molto elevati, circa 21,4 Mt, dei quali il 46% sono scorie BOF (Euroslag Statistics 2012). Circa il 13,3% della produzione europea di acciaio è attribuibile all'Italia, ossia un quantitativo pari a 22 Mt/y di acciaio (Federacciai 2015). Le principali tipologie di residui derivanti dalla produzione dell'acciaio sono le scorie EAF e BOF. In Italia, la quantità di sottoprodotti equivale a circa 3 Mt/y, stimando che si generano 100-150 kg di scorie per ogni tonnellata di acciaio prodotta. Nonostante possiedano buone proprietà meccaniche e siano caratterizzate in genere da un limitato rilascio di contaminanti, il riutilizzo di scorie BOF risulta limitato. Quindi, il conferimento in discarica o siti di stoccaggio di tali scorie ha costituito per anni un problema, soprattutto di natura quantitativa e paesaggistica. Nella maggior parte dei casi, esso viene effettuato in grandi aree di stoccaggio vicine agli stabilimenti di produzione comportando evidenti impatti sull'ambiente circostante. Le scorie di acciaieria sono costituite principalmente da calce libera (CaO), ossido di magnesio (MgO), quarzo (SiO₂) e ossido di ferro (FeO) e da silicati contenenti metalli. Le quantità di ognuno di questi ossidi e silicati e la concentrazione di componenti minori è altamente variabile, in quanto dipendono dai materiali grezzi utilizzati, dal tipo di acciaio prodotto e dalle condizioni all'interno del forno. Per un possibile riutilizzo delle scorie è necessaria una loro caratterizzazione da un punto di vista fisico, chimico e mineralogico. Inoltre, è fondamentale effettuare un'analisi sulla loro compatibilità

ambientale, rivolgendo particolare attenzione alla lisciviazione di cromo (Cr) e vanadio (V), che è altamente dipendente dallo stato di ossidazione in cui si trovano nella matrice solida.

3.2 Caratterizzazione dei materiali solidi

In questo paragrafo, vengono riportati i metodi principali di caratterizzazione applicati alle scorie BOF per determinarne le proprietà fisiche, chimiche e mineralogiche. Tali metodi riguardano la determinazione dei seguenti parametri: contenuto di umidità, distribuzione granulometrica, contenuto di carbonio e composizione elementare. La caratterizzazione di questi materiali viene completata con una valutazione del comportamento ambientale delle scorie effettuato mediante test di cessione condotto a pH naturale (test UNI EN 12457-2).

3.2.1 Caratterizzazione fisica

Umidità – Per determinare la percentuale di umidità, si procede disponendo il materiale, in quantità variabile tra 10 e 15 g, all'interno di tre porta campioni, poiché la prova si svolge in triplo, che vanno posizionati in stufa alla temperatura di 105 °C per 24 ore. Trascorso l'intervallo temporale stabilito, il campione viene raffreddato in un 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: (i) P_i [g] rappresenta il peso netto umido del campione; (ii) P_f [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 sempre più 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. 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. La Tabella 1 riporta le differenti luci dei vagli standard utilizzati per l'analisi granulometrica.

Tabella 1 Dimensione dei vagli usati per l'analisi granulometrica

Numero	Diametro [mm]
1	38,1
2	25,4
3	19,05
4	12,7
5	9,53
6	4
7	2
8	1,18
9	0,84
10	0,6
11	0,5
12	0,425
13	0,25
14	0,177
15	0,125
16	0,105
17	0,075
18	0

La quantità di materiale trattenuta su ciascun vaglio è stata pesata tramite una bilancia di precisione ed è stata calcolata la percentuale in peso del trattenuto cumulato:

$$T[\%] = \frac{T_i}{T_{\text{tot}}} \cdot 100 \quad (3)$$

Dove: (i) T_i rappresenta il peso trattenuto da ciascun setaccio [g]; (ii) T_{tot} rappresenta il peso trattenuto totale [g].

3.2.2 Caratterizzazione chimica

Contenuto di carbonio – Per la determinazione del contenuto di carbonio organico totale (TOC) dei materiali in esame è stato utilizzato un analizzatore Shimadzu TOC-5000. 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_2 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 analisi della CO_2 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_2 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. Per effettuare le misure i campioni sono stati prima essiccati, poi macinati a mano per ottenere le dimensioni delle particelle inferiori a 177 μm . Infine pesati con una bilancia di precisione SI-234 della Denver Instrument e posti all'interno di navicelle in ceramica di allumina, precedentemente tarate, in ogni navicella sono stati messi 0,1 g di materiale. 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_2 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 0.40 ml).

Analisi elementale – La composizione elementale esprime il contenuto di macro e microelementi di un materiale, effettuata previa dissoluzione della matrice solida di ciascun campione e successiva determinazione della concentrazione in soluzione dei metalli mediante spettrometria spettrofotometria ad assorbimento atomico. La dissoluzione della matrice è stata conseguita mediante applicazione della procedura di fusione alcalina, che prevede la completa fusione del materiale mediante impiego di tetraborato di litio come basso fondente e della successiva solubilizzazione del materiale fuso e raffreddato in una soluzione concentrata di acido nitrico. La prova è stata eseguita in triplo. La metodica prevede l'inserimento in un crogiolo di platino di un quantitativo di tetraborato di litio pari a 7 volte il peso del campione di materiale da analizzare (2.1 g di $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Il materiale da analizzare, precedentemente macinato nel mulino a vibrazione a dischi (modello RETCH RS 200) a $d < 0.2$ mm, viene introdotto nel crogiuolo, in quantità pari a 0.3 g. successivamente, occorre mescolare delicatamente la miscela di campione e tetraborato di litio, contenuta nel crogiuolo, con un bastoncino di vetro. I campioni così preparati sono stati inseriti in una muffola preriscaldata (fino a 500 °C) e sono stati mantenuti ad una temperatura di 1050 °C per 1 ora. Per ogni crogiolo, è stato preparato un agitatore magnetico su cui è stato posizionato un becher da 250 ml, riempito con circa 100 ml di una soluzione di acido nitrico (HNO_3) al 4% (in peso) in acqua distillata. Trascorso il tempo necessario alla fusione completa dei campioni (1 ora), i crogioli sono stati estratti dalla muffola, uno alla volta mediante l'ausilio di pinze con punta platinata e sono stati immersi direttamente nel becher contenente la soluzione acida. In ogni crogiolo sono state aggiunte due piccole ancorette magnetiche, ogni becher è stato coperto con un vetrino da orologio e l'agitatore è stato attivato (mantenendo una velocità di rotazione di circa 600-700 rpm). Dopo lo scioglimento della

capsula solida, le soluzioni ottenute sono state portate a volume in matracci aggiungendo altra soluzione di acido nitrico, sciacquando il crogiolo, il becher ed il vetrino. Infine, le soluzioni così ricavate sono state filtrate tramite un filtro a siringa con membrana in acetosa da 0.45 µm e conservate in porta campioni in plastica a doppio tappo. Le soluzioni così ottenute sono state analizzate mediante spettrometria ottica di emissione al plasma (ICP-OES) per la successiva determinazione della concentrazione in soluzione dei macro e micro costituenti del materiale.

3.2.3 Studio del comportamento ambientale

Il comportamento ambientale dei campioni analizzati è stato valutato attraverso lo studio del rilascio di macro-elementi e potenziali contaminanti dalla matrice solida a seguito del contatto con una soluzione lisciviante. 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 la frazione rappresentativa del materiale era già minore di 4 mm. 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 µm, l'eluato così recuperato è stato acidificato, attraverso l'aggiunta di alcune gocce di HNO₃, in modo da ottenere una soluzione a pH neutro. Parte della soluzione neutra servirà per la determinazione della concentrazione di ioni come cloruri (Cl⁻), fluoruri (F⁻) e solfati (SO₄⁻), mediante cromatografo ionico. La restante parte dell'eluato è stata ulteriormente acidificata, sempre mediante HNO₃, fino ad ottenere un pH<2, per la successiva determinazione della concentrazione dei contaminanti in soluzione mediante spettrometria ottica di emissione al plasma (ICP-OES). Attualmente tale metodologia analitica rappresenta una delle più utilizzate per la determinazione dei metalli in concentrazioni dell'ordine dei µg/l (come ad esempio Cu, Zn, Pb, Al) e di macro elementi come Ca, Mg, Na, K, S e Si in concentrazioni dei mg/l. Lo strumento è costituito da una pompa che preleva l'eluente dalla sua riserva e sviluppa l'elevata pressione richiesta, l'iniettore con il sistema a multivalvola direzionale, che permette la deposizione del campione nel loop di accumulo e quindi il suo trasferimento nella colonna analitica, riempita con la fase fissa costituita da un'opportuna resina scambio ionica, e un dispositivo di soppressione il quale serve ad esaltare la variazione di conducibilità dovuta ai diversi analiti, rispetto alla conducibilità dell'eluente. L'eluente utilizzato è composto da: acqua ultrapura, carbonato di sodio (Na₂CO₃) e bicarbonato di sodio (NaHCO₃); per un volume di riferimento di 1 l, le quantità sono rispettivamente pari a 0,477 g e 0,117 g. La metodologia della cromatografia a scambio ionico IEC, (Ionic Exchange Chromatography), consente di separare i componenti di una miscela a condizione che si trovino in forma ionica, come cationi con carica (+) o come anioni con carica (-), si tratta di una tecnica LSC (Liquid Solid Chromatography) o semplicemente LC (Liquid Chromatography) in quanto l'eluente è liquido mentre la fase stazionaria è un solido. La fase fissa della IEC è costituita da una resina di scambio ionica, un polimero sintetico dotato di gruppi basici (resina scambio-anionica), in grado di scambiare reversibilmente i propri contro-ioni negativi, di solito OH⁻, con gli anioni del campione analizzato. La separazione degli analiti costituenti il campione è tipica di tutti i metodi cromatografici basata sulla diversa affinità con le due fasi presenti nel sistema cromatografico. Il campione viene trascinato dall'eluente (fase mobile) a contatto con la resina (fase fissa) all'interno del sistema cromatografico, gli ioni che vengono scambiati in modo più attivo e quindi trattenuti maggiormente sulla resina, verranno rallentati e quindi, avendo una maggiore affinità per la fase fissa, usciranno dal sistema in tempi successivi rispetto agli ioni che vengono scambiati in modo meno efficace, i quali sono trattenuti per tempi minori meno dalla resina.

3.3 Test su scala pilota

I test sperimentali su scala pilota presentati e discussi in questo lavoro 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 di materiali solidi, 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 (tars) che condensando a bassa temperatura hanno un effetto estremamente dannoso sulle apparecchiature e sui condotti in cui si depositano (Bacocchi et al.2014).

3.3.1 Descrizione della piattaforma sperimentale VALCHIRIA

La piattaforma Valchiria, (VAL.CH.I.RI.A, VALorizzazione CHar Impianto Ricerche Avanzate), situata presso la sede ENEA-Casaccia, nasce dall'esigenza di creare un sistema di trattamento del syngas, prodotto dalla gassificazione del carbone, che normalmente contiene idrocarburi che condensano a basse temperature ed hanno un effetto estremamente dannoso sulle apparecchiature. Parte di questo impianto è stato messo a disposizione per lo studio della carbonatazione di residui alcalini, e comprende (vedi Figura 2 e Figura 3):

- Un reattore a tamburo rotante con un sistema di alimentazione di materiale granulare, costituito da una tramoggia e da una coclea, della portata variabile da 5 a 75 g/min e da un sistema di monitoraggio della temperatura del mantello, tramite termocoppie.
- Un reattore a letto fluido 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, e un sistema di rilevazione tramite gas cromatografo
- Una caldaia per la produzione di vapore come agente gassificante, munita di barometro e misuratore di portata.



Figura 2 Impianto VALCHIRIA presente all'interno dell'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX

Il reattore a tamburo rotante 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 CO₂ (Cassani et al., 2013).

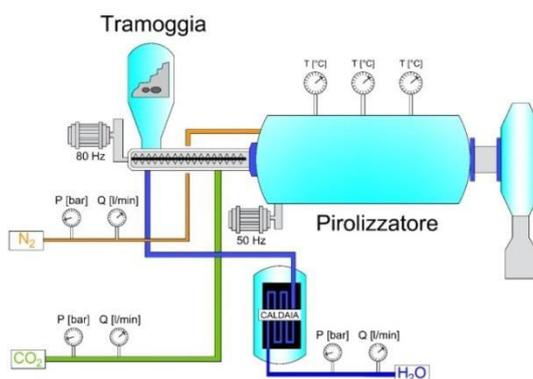


Figura 3 Schema di processo dell’impianto VALCHIRIA

3.3.2 Modalità operative dell’impianto pilota

Le prove condotte, utilizzando il reattore sopra descritto, sono state tre, svolte con i seguenti parametri operativi (Tabella 2):

- Temperatura interna al reattore, fissata come set point, pari a 30°C, misurabile con una termocoppia mobile.
- Peso del campione immesso per la prova pari a 2,4 kg per le prime due e 5kg per la terza prova.
- Portata di vapore fissata a 20 l/min
- Rapporto liquido solido pari a 0,17 l/kg
- Tempo di durata delle prime due prove pari a 30 minuti e 60 per la terza.
- La composizione del gas flussato è la seguente: 40% CO₂ e 60% N₂ (per simulare un syngas, gas prodotto da gassificazione), la pressione è stata mantenuta intorno a 1,5 bar e la portata è di 12 l/min per entrambi.
- La pressione all’interno del reattore è di 1 bar.
- La quantità di solido che passa dalla coclea nel reattore è di 75 g/min (la massima raggiungibile dall’impianto)
- La velocità di rotazione del tamburo è di 8 rpm (massima raggiungibile)
- L’inclinazione del reattore è pari a 7 gradi, anche questa è la massima permessa dall’impianto.

Tabella 2 Parametri operativi utilizzati per i test sperimentali condotti sull’impianto VALCHIRIA

	Parametri operativi	Test 1	Test 2	Test 3
Reattore	Temperatura [°C]	30°C	30°C	30°C
	Velocità di rotazione [rpm]	8	8	8
	Tilt [°]	7	7	7
	Pressione [bar]	1	1	1
Gas	Portata CO ₂ [l/min]	10	10	10
	Portata N ₂ [l/min]	12	12	12
	Composizione [%]	40 CO ₂ ; 60 N ₂	40 CO ₂ ; 60 N ₂	40 CO ₂ ; 60 N ₂
Solido	Portata in ingresso [min]	75	75	75
	Peso totale [kg]	2,4	2,4	5
	L/S [l/kg]	0,17	0,17	0,17
Vapore	Portata [l/min]	20	20	20
Tempi	Alimentazione solido [min]	30	30	60
	Alimentazione vapore [min]	30	30	60
	Alimentazione gas [min]	60	60	120

Il rapporto liquido-solido scelto, è risultato essere quello ottimale da studi di laboratorio precedenti (Bacocchi et al 2016).

In questo tipo di prova non è possibile controllare i parametri operativi così bene come nelle prove in laboratorio, infatti la temperatura interna al reattore varia tra i 29 e 48 °C e la percentuale in ingresso di CO₂ varia tra 40% e 46%. Durante lo svolgimento della prova è possibile monitorare la temperatura esterna ed interna del reattore a tamburo rotante, grazie alle termocoppie, e la composizione del gas in uscita, grazie al gas cromatografo (3000 Agilent model), il quale ci fornisce le quantità dei principali componenti come H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ ad intervalli di 6-7 minuti. Le fasi in cui è stata condotta prova possono essere schematizzate in questi cinque passaggi principali (Figura 4):

1. Far raggiungere al sistema la temperatura desiderata
2. Flussare il gas, fino a che non si raggiunge la composizione desiderata (40% di CO₂ e 60% di N₂).
3. Si fa entrare nel reattore anche il vapore insieme al materiale ed è a questo punto che ha inizio la prova.
4. Trascorso il tempo stabilito (30 o 60 minuti), l'alimentazione del vapore e del solido viene fermata e la prova viene considerata conclusa.
5. Alla fine di ogni prova, passano almeno 30 minuti in cui viene flussato solo gas nel reattore, per vedere se la composizione percentuale torna ad essere quella di partenza (indice della saturazione del materiale).

Il materiale ottenuto è stato sottoposto a curing, test di umidità, valutazione della CO₂ uptake e comportamento ambientale.

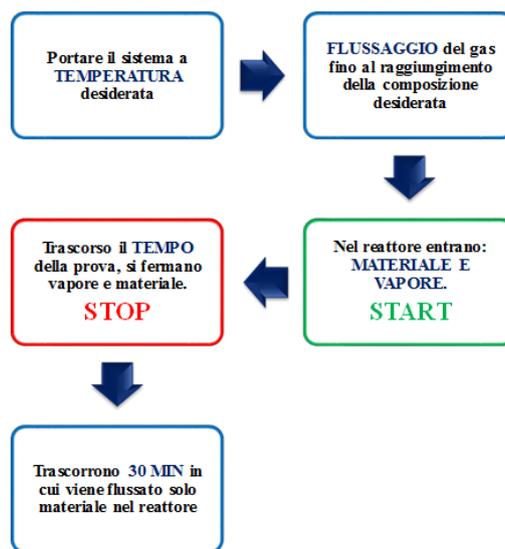


Figura 4 Fasi principali per la conduzione delle prove sull'impianto VALCHIRIA

Il materiale ottenuto è stato sottoposto ad analisi dell'umidità, valutazione del CO₂ uptake, calcolo della resa di conversione del calcio e comportamento ambientale, subito dopo le prove e in seguito a 28 giorni di curing (eseguito a temperatura e pressione ambiente e umidità pari al 100%). Per quanto riguarda i test di umidità e l'analisi del comportamento ambientale, si fa riferimento alla metodologia descritta nel paragrafo precedente. L'anidride carbonica cstoccata in forma solida, invece, viene calcolata mediante l'Equazione (4), sulla base dei dati raccolti dalle analisi del carbonio inorganico.

$$CO_{2uptake} = \frac{CO_{2\text{ finale}}(\%) - CO_{2\text{ iniziale}}(\%)}{100 - CO_{2\text{ finale}}(\%)} \cdot 100 \quad (6)$$

dove:

$$CO_{2in}[\%] = IC_{in}[\%] \cdot \frac{PM_{CO_2}}{PM_C} \quad (7)$$

$$CO_{2fin}[\%] = IC_{fin}[\%] \cdot \frac{PM_{CO_2}}{PM_C} \quad (8)$$

- $CO_{2in} [\%], CO_{2fin} [\%]$ rappresentano le percentuali di anidride carbonica contenuta nel materiale rispettivamente prima e dopo la prova di carbonatazione;
- $IC_{in} [\%], IC_{fin} [\%]$ sono le percentuali di carbonio inorganico contenuto nel materiale rispettivamente prima e dopo la prova di carbonatazione;
- PM_{CO_2} è il peso molecolare dell’anidride carbonica pari a 44 g/mol;
- PM_C è il peso atomico del carbonio pari a 12 g/mol.

Inoltre, il valore di CO_2 uptake può essere utilizzato per stimare l’efficienza di conversione del calcio, definita come il rapporto fra l’anidride carbonica catturata e la quantità delle fasi di calcio potenzialmente reattive, calcolate come la differenza tra il Ca_{tot} , iniziale, e i carbonati già presenti nel materiale prima della prova, come mostra la formula seguente:

$$R_X = \frac{CO_{2uptake}(\%) \cdot \frac{40}{44}}{Ca_{tot}(\%) - CaCO_{3in}(\%) \cdot \frac{40}{100}} \cdot 100 \quad (9)$$

4 Risultati e discussione

4.1 Caratterizzazione delle scorie BOF

In questo paragrafo, si riportano i principali risultati della caratterizzazione del campione di scorie BOF analizzato presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell’Università di Roma Tor Vergata. In particolare, sono stati analizzati i risultati delle prove di caratterizzazione fisica (umidità e distribuzione granulometrica), chimica (contenuto di carbonio organico TOC e composizione elementare), oltre al comportamento alla lisciviazione (test di cessione EN 12457-2), le cui metodiche sono state descritte nel paragrafo precedente dedicato ai metodi di caratterizzazione. 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).

4.1.1 Caratterizzazione fisica

Umidità – L’umidità iniziale del campione tal quale di scorie BOF è risultata pari a circa 2,09 %, pertanto non è stato necessario mettere il materiale sotto cappa per sottoporlo a essiccazione.

Distribuzione granulometrica – Il campione di scorie BOF pervenuto in laboratorio è risultato estremamente eterogeneo, con particelle di dimensioni comprese tra 0.5 mm e 10 mm, probabilmente a causa della scarsa efficacia del trattamento di macinazione delle scorie, effettuato in impianto per il recupero del ferro. Pertanto, si è deciso di vagliare il materiale e di scartare la frazione avente dimensioni maggiori di 2 mm (rappresentante circa i 2/3 dell’intero campione) in quanto ritenuta non rappresentativa di un campione ottenuto in impianto a valle di un’efficace macinazione. I valori di passante, ottenuti per i diversi vagli utilizzati, sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3 Distribuzione dimensionale del campione di scorie BOF tal quali

Diametro setaccio [mm]	Passante [%]
4	100
2	100
1,18	86,8
0,84	78,85
0,6	69,68
0,5	65,06
0,425	57,65
0,25	28,82
0,177	17,39

0,125	7,37
0,105	2,84
0,075	1,3

Sulla base dei valori ottenuti, la curva di distribuzione granulometrica del materiale è stata rappresentata in forma grafica in Figura 5.

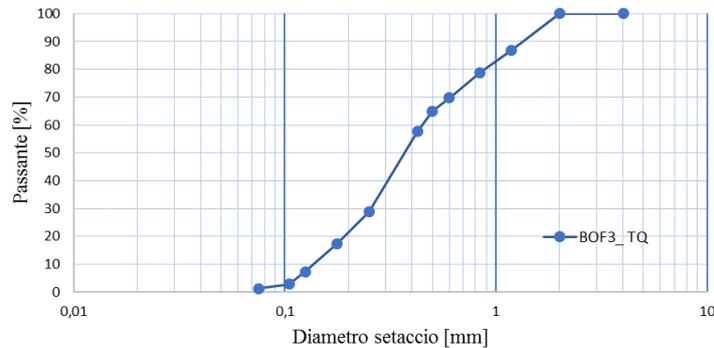


Figura 5 curva di distribuzione granulometrica del campione di scorie BOF tal quali

Come si può osservare, il diametro medio (D_{50}) delle scorie risulta pari a circa 0.4 mm. Inoltre, è possibile descrivere l'andamento della curva mediante il coefficiente di uniformità C_u , 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 $C_u \leq 1$ (Bacocchi et. al 2014) e, nel caso in esame, il coefficiente di uniformità calcolato è risultato pari a 3,24, indice di una spiccata eterogeneità del materiale analizzato.

4.1.2 Caratterizzazione chimica

Contenuto di carbonio e analisi elementare – I risultati relativi al contenuto di Carbonio Totale (TC), dato dalla somma del Carbonio Inorganico (IC) e Organico (TOC) nel campione di scorie BOF sono riportati in Tabella 4. In generale per questa tipologia di residuo si riscontra la presenza di solo carbonio inorganico, infatti la componente organica non ha un valore rilevante.

Tabella 4 Valori di TC, IC, e TOC per le scorie BOF tal quali

Contenuto di carbonio		
TC [%]	IC [%]	TOC [%]
0.94	0.84	0.10

I risultati dell'analisi elementare, eseguita sulle scorie BOF, hanno evidenziato che tali residui sono composti prevalentemente da: calcio (32,27%), ferro (18,2%), silicio (6,51%), manganese (6,37%), magnesio (1,38%) e alluminio (1,11%). In quantità molto più ridotte, sono presenti anche: cromo (0,08%), vanadio (0,05%), zinco (0,01%) e potassio (0,24%). I grafici in Figura 6 sono stati fatti sulla base ai valori di concentrazione dei vari elementi, espressi in percentuale (Tabella 5).

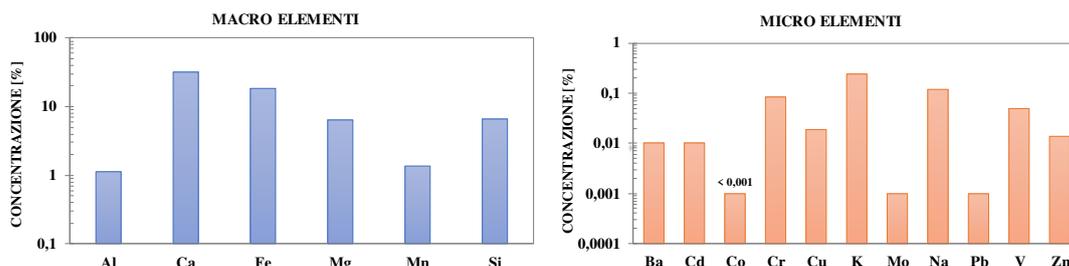


Figura 6 Percentuali dei macro e microelementi, che costituiscono le scorie BOF tal quali.

Tabella 5 Microelementi che costituiscono le scorie BOF tal quali

Elemento	Concentrazione [g/kg]	Concentrazione [%]
Al	11,11	1,11
Ba	0,06	0,01
Ca	322,67	32,27
Cd	0,102	0,01
Co	<0,001	<0,001
Cr	0,85	0,085
Cu	0,189	0,019
Fe	181,95	18,2
K	2,37	0,24
Mg	63,68	6,37
Mn	13,77	1,38
Mo	0,014	0,001
Na	1,22	0,12
Pb	0,01	0,001
Si	65,12	6,51
V	0,49	0,049
Zn	0,14	0,014

4.1.3 Comportamento ambientale

I risultati del test di lisciviazione a pH naturale condotto sulle scorie BOF sono riportati in Tabella 6, 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). I valori numerici preceduti dal segno “minore di” sono risultati inferiori al limite di quantificazione dello strumento. In particolare, il pH dell’eluato del test di cessione eseguito sulle scorie BOF non trattate è risultato pari a 13,34, quindi estremamente basico; tale valore risulta 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 inquinanti organici dalle scorie BOF si è dimostrato molto contenuto, risultando inferiore ai limiti normativi stabiliti sia per il conferimento in discarica per rifiuti inerti che per il riutilizzo. I dati relativi agli anioni analizzati con il cromatografo ionico, sono riportati in Tabella 7.

Tabella 6 Valori del pH e di concentrazione (espressa in mg/l) misurati nell’eluato del test di cessione a pH naturale per le scorie BOF tal quali, confrontati con i limiti normativi

Elementi	Concentrazione[mg/l]	Conferimento in discarica			
		D.M. 27/09/2010			Riutilizzo
		Inerti	Non pericolosi	Pericolosi	D.M. 186/2006
Al	0.08	-	-	-	-
Ba	0.30	2	10	30	1
Ca	1505.04	-	-	-	0.01
Cd	<0.09	0.004	0.1	0.5	0.005
Co	<0.03	-	-	-	0.25
Cr	<0.02	0.05	1	7	0.05
Cu	<0.02	0.2	5	10	0.05
Fe	<0.5	-	-	-	-
K	11.91	-	-	-	-
Mg	0.13	-	-	-	-
Mn	<0.06	-	-	-	-

Mo	<0.02	0.05	1	3	-
Na	31.31	-	-	-	-
Pb	<0.2	0.05	1	5	0.05
Si	0.22	-	-	-	-
V	<0.02	-	-	-	0.25
Zn	0.011	0.4	5	20	3
pH	13.34	-	-	-	5.5 <> 12

4.2 Risultati ottenuti su scala pilota

In questa sezione vengono presentati e discussi i risultati delle prove di carbonatazione accelerata effettuate sulle scorie di acciaieria BOF nella piattaforma sperimentale ENEA Valchiria, in seguito a prove preliminari che sono state condotte in scala di laboratorio, al fine di individuare le condizioni operative più efficaci per la carbonatazione delle scorie da utilizzare nei test in scala pilota (Bacocchi et al. 2016).

Tabella 7 Concentrazione di anioni, espressa in mg/l, presenti nelle scorie BOF tal quali

Anioni	Concentrazione [mg/l]		
	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
TQ	-	33.62	6.19
Reuse Limits	1.5	100	250

I risultati discussi in merito all'umidità, alla cattura di anidride carbonica, all'efficienza di conversione e al comportamento ambientale, si riferiscono ad analisi eseguite sulle scorie subito dopo il trattamento e in seguito a 28 giorni di curing. Le prove eseguite nell'impianto ENEA sono state tre, svolte con le condizioni operative descritte nel capitolo precedente. La prima e la terza prova, come verrà riportato in seguito, hanno dato risultati più soddisfacenti rispetto alla seconda, a causa anche delle condizioni operative poco controllabili nell'impianto pilota. Nelle Figura 7, Figura 8 e Figura 9 sono riportati gli andamenti delle prove: in forma tabellare, per esprimere la percentuale di anidride carbonica nel syngas, rilevata in vari istanti di tempo, e nei grafici, per mettere in relazione la diminuzione della percentuale di CO₂ con la temperatura misurata all'interno del reattore. Le righe rosse, nelle tabelle, indicano la fine della prova, il momento in cui nel tamburo rotante non entrano più né materiale né syngas; le celle evidenziate con il giallo fanno riferimento alla minima percentuale di CO₂ misurata.

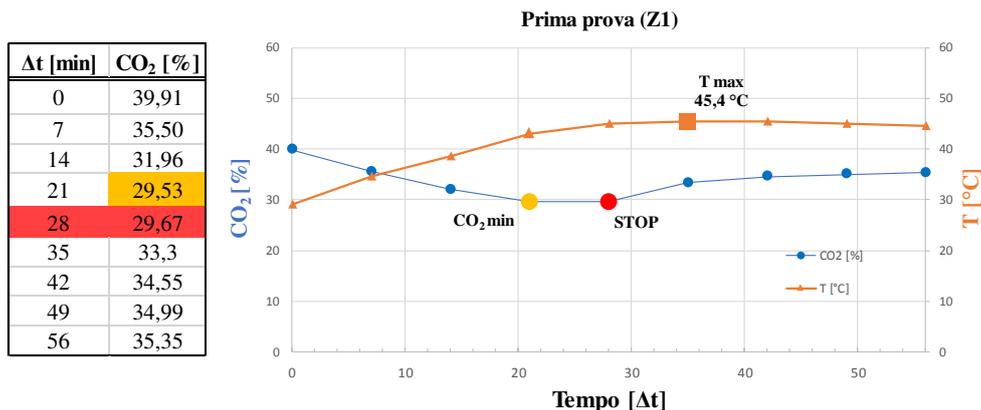


Figura 7 Variazione della percentuale di CO₂ nel gas durante la prima prova, in relazione al tempo e alla temperatura

Δt [min]	CO ₂ [%]
0	46,51
7	45,60
14	43,80
21	42,90
28	42,92
35	44,97
42	45,78
49	46,63
56	47,04
63	47,16

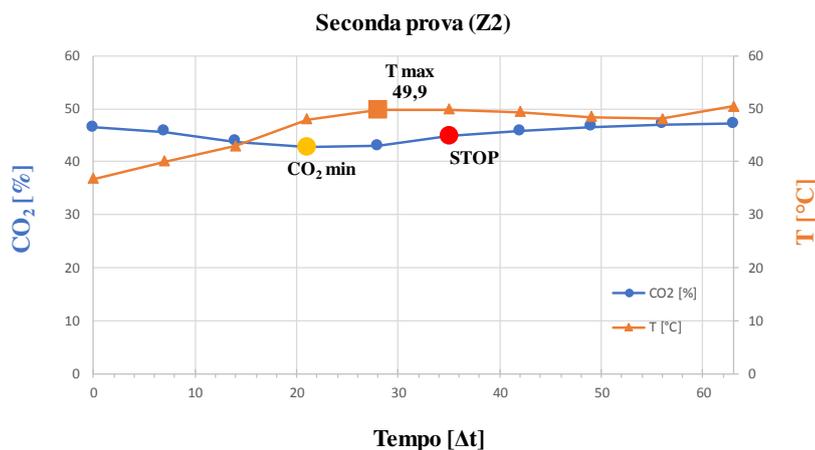


Figura 8 Variazione della percentuale di CO₂ nel gas durante la seconda prova, in relazione al tempo e alla temperatura.

La terza prova, come riportato nel capitolo precedente è durata il doppio delle prime due, questa scelta operativa è stata fatta per verificare che l’aumento percentuale di anidride carbonica, misurato alla fine della prova, non fosse causato da un cambiamento delle fasi operative (stop del materiale e dell’alimentazione di syngas), ma dalla saturazione di CO₂ da parte del materiale.

Δt [min]	CO ₂ [%]
0	39,80
7	36,34
14	32,71
21	30,38
28	28,05
34	26,19
41	25,41
48	25,31
55	28,48
62	31,20
69	32,84
75	33,11
82	34,88
89	36,11
96	35,46
103	35,80
110	35,67

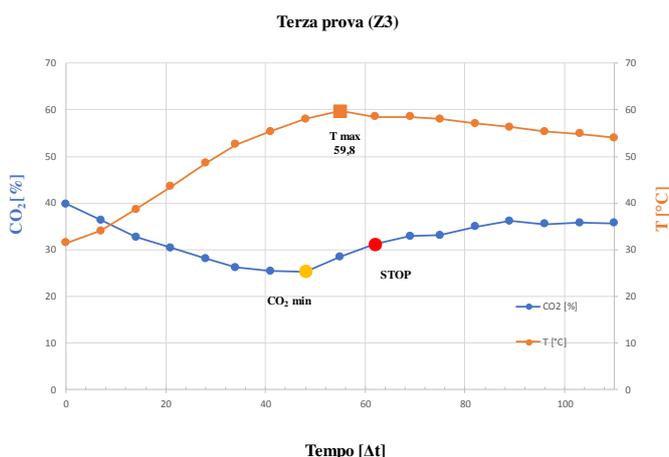


Figura 9 Variazione della percentuale di CO₂ nel gas durante la terza prova, in relazione al tempo e alla temperatura.

Nella seconda e terza prova, in particolare, si può vedere come già prima di fermare l’alimentazione di materiale e del vapore la percentuale di CO₂ nel gas inizi ad aumentare dopo il minimo. L’aumento di temperatura è dovuto all’immissione del vapore nel reattore, ma anche alla natura esotermica della reazione di carbonatazione. L’umidità del materiale calcolata subito dopo il trattamento aumenta a causa del contatto con il vapore nel reattore, mentre si abbassa notevolmente, avvicinandosi ai valori del tal quale, nel materiale sottoposto a 28 di curing (Tabella 8).

Tabella 8 Confronto tra i valori di umidità delle tre prove, prima e dopo curing

Test	U [%] t=0 d	U [%] t=28 d
BOF_TQ	2,09	-
BOF_Z1	10,01	3,59
BOF_Z2	16,39	5,15
BOF_Z3	5,49	2,87

4.2.1 Analisi della CO₂ catturata e stoccata e del comportamento ambientale

CO₂ catturata e stoccata – L’anidride carbonica stoccata da parte delle scorie BOF, detta anche CO₂ uptake, è stata calcolata utilizzando la l’Equazione (4) riportata nella sezione precedente, mediante analisi del carbonio inorganico presente nelle scorie dopo il trattamento. La percentuale massima misurata prima del curing, si attesta intorno al 6% per tutte e tre le prove eseguite, dopo il periodo di curing, invece, le percentuali di CO₂ catturata si riducono di un punto, ottenendo valori intorno al 5%. La diminuzione può dipendere dal fatto che:

- il campione analizzato dopo curing, è stato prelevato da una quantità molto maggiore rispetto a quella da cui è stato preso il campione analizzato prima dell’invecchiamento, il quale poteva essere meno rappresentativo,
- subito dopo la prova possono essersi formate fasi instabili le quali, durante il curing, si sono decomposte liberando CO₂

Questi risultati suggeriscono che le fasi che possono essere carbonatate in condizioni ambientali, presenti nelle scorie BOF, reagiscono completamente dopo un tempo sia di 30-60min(Rapporto tecnico Enea 2015). Valori intorno al 6% di CO₂ stoccata, sono stati ricavati dalle analisi di carbonio inorganico fatte sul materiale dopo 12 giorni di curing e dopo essere state sottoposte ad essiccamento naturale sotto cappa, invece che nella stufa a 105 °C. Per verificare che parte della CO₂ non si fosse legata in bicarbonati i quali in stufa si sarebbero disgregati liberando acqua e anidride carbonica. È stato anche fatto un confronto tra la CO₂ uptake e l’anidride carbonica catturata dal gas, la quale è stata calcolata plottando l’andamento della CO₂ in funzione del tempo e del valore iniziale, integrando la variazione della curva, per calcolare la variazione di volume di anidride carbonica durante la prova. In seguito tale valore è stato convertito in percentuale. Dal confronto eseguito tra le due si può notare che: nel primo e nell’ultimo caso (Z1 e Z3), le percentuali sono maggiori di due punti rispetto al bilancio risultante dalla CO₂ stoccata nel materiale;ciò potrebbe essere legato al fatto che tutta la CO₂ catturata, calcolata analizzando il gas, non sia stata stoccata in forma solida carbonatata.

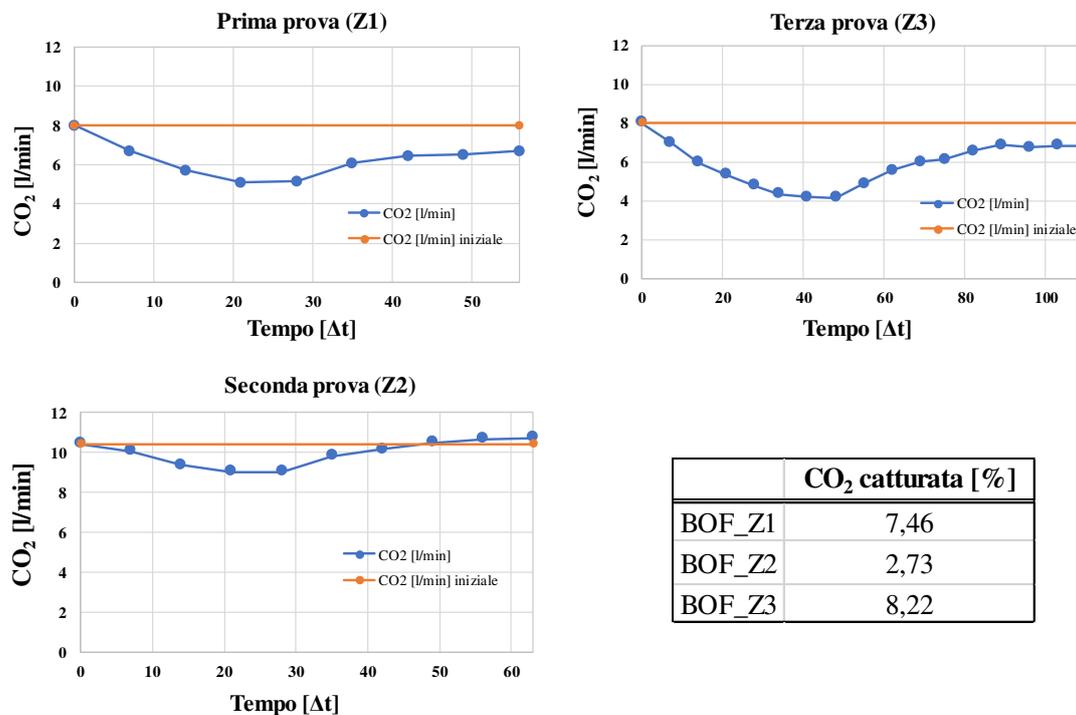


Figura 10 Grafici per il calcolo della CO₂ catturata

Diverso invece è il discorso per la seconda prova (Z2) in cui si sono riscontrati problemi nell'analisi delle percentuali dei gas da parte dello strumento, infatti l'uptake lato gas, viene minore di quello calcolato basandosi sulle quantità di carbonio inorganico misurate nel solido (Figura 10). I valori di uptake ottenuti sono confrontabili con quelli ottenuti in laboratorio, per quanto riguarda le cinetiche di carbonatazione, e molto maggiori rispetto a prove dinamiche, che hanno parametri operativi simili, in cui il materiale viene messo in agitazione ad una maggiore velocità. Anche le efficienze di conversione ottenute sono confrontabili con quelle delle prove di laboratorio fatte in precedenza per lo stesso materiale, e con i precedenti test in scala pilota (Baciocchi et al 2016). Il valore dell'efficienza di conversione è stato calcolato con Equazione (7), presente nel capitolo precedente (Figura 11). I risultati a confronto tra i valori di CO₂ calcolati sono riportati in Tabella 9.

Tabella 9 Confronto della CO₂ uptake a 0, 10 e 28 giorni di curing, e l'efficienza di conversione Rx

Prove	CO ₂ uptake [%]			CO ₂ catturata [%]		R _x [%]	
	t = 0 d	t = 10 d	t = 28 d	t = 0 d	t = 0 d	t = 28 d	
BOF_Z1	6,67	6,65	5,25	7,46	20,57	16,19	
BOF_Z2	6,25	6,18	5,45	2,73	19,29	16,81	
BOF_Z3	5,91	4,81	5,45	8,22	18,23	16,82	

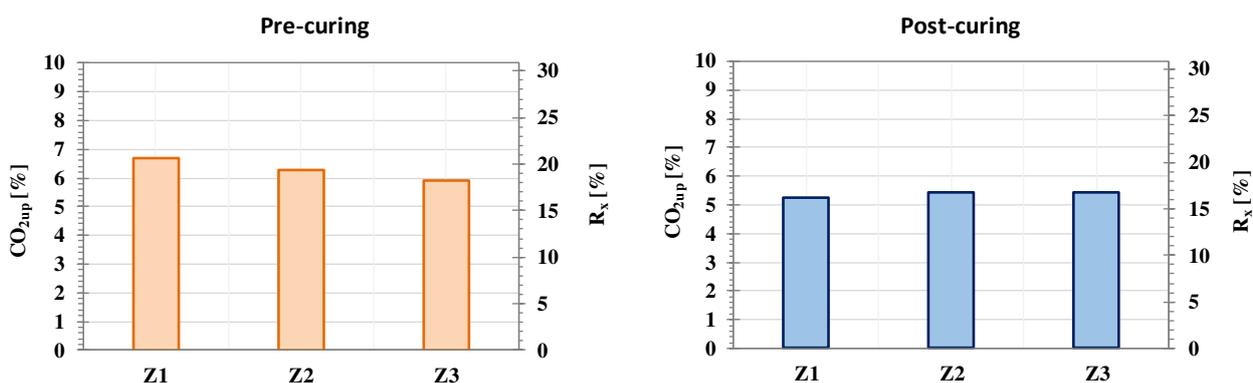


Figura 11 Confronto tra la CO₂ uptake catturata e l'efficienza di conversione, prima e dopo curing

Analisi del comportamento ambientale dopo il trattamento – I risultati relativi al comportamento ambientale delle scorie sono riportati in Figura 12 e Tabella 10. Innanzitutto, rispetto alle scorie tal quali, si può osservare una riduzione del pH, più marcata nel caso di 0 giorni di curing. Tuttavia, i valori risultano superiori al limite previsto per il riutilizzo del materiale in procedura semplificata, fissato a 12. In Figura 12, è possibile osservare il confronto tra il pH del materiale tal quale e le medie tra i pH delle tre prove, misurati a 0 e 20 giorni di curing. Per quanto riguarda la concentrazione degli elementi normati, nessuno risulta essere al di sopra dei limiti di riutilizzo. A differenza di test precedenti (Baciocchi 2016), il bario e il cromo aumentano di poco e, soprattutto quest'ultimo, non supera i limiti; lo zinco diminuisce e il molibdeno sale. L'aumento della solubilità di questi metalli va correlato alla diminuzione del pH per effetto della carbonatazione, e alla conseguente formazione di fasi più solubili rispetto a quelle presenti nelle scorie tal quali (Tabella 10). Per quanto riguarda gli effetti del processo sulle concentrazioni nell'eluato dei macro elementi vediamo che alluminio e silicio aumentano perché si formano fasi solubili come ossidi di alluminio e silicio; il potassio e il sodio, invece, diminuiscono in maniera più marcata rispetto a prove precedenti (Baciocchi et al 2016), Figura 13. Per quanto riguarda le concentrazioni, di macro e micro elementi lisciviati dopo curing, si nota che i primi mantengono più o meno caratteristiche confrontabili con quelli calcolati prima del curing: generale aumento di alluminio e silicio rispetto al tal quale, ma diminuzione rispetto ai valori prima dell'invecchiamento, tranne che per la prima e seconda prova, dove il silicio non è stato quantificato; diminuzione di manganese, calcio e potassio, per questi ultimi però, i valori sono minori del tal quale ma maggiori rispetto ai primi valori misurati. I micro elementi anche non riportano grandi

cambiamenti: le concentrazioni di bario e molibdeno aumentano di poco rispetto al tal quale e restano simili a quelle misurate prima del curing; cromo, vanadio e zinco diminuiscono in entrambe le misurazioni

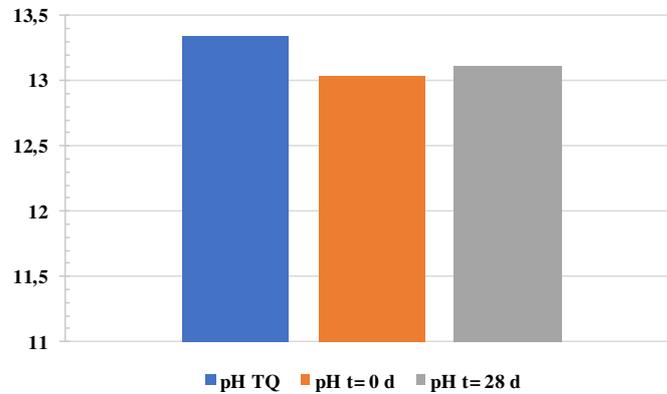


Figura 12 Confronto tra il pH del materiale tal quale e le medie tra i pH delle tre prove, misurati a 0 e 20 giorni di curing.

Tabella 10 Confronto delle concentrazioni di micro e macro elementi per i test di lisciviazione prima e dopo curing

Elemento	Concentrazione [mg/l]							
	Limiti riutilizzo (DM 186/2006)	BOF_TQ	t = 0 d			t = 28 d		
			BOF_Z1	BOF_Z2	BOF_Z3	BOF_Z1	BOF_Z2	BOF_Z3
Al	-	0,08	0,10	0,33	0,69	0,03	0,21	0,46
Ba	1	0,30	0,35	0,36	0,12	0,34	0,27	0,12
Ca	-	1.505,04	822,32	807,20	704	929,58	881,16	864,30
Cd	0,005	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09
Co	0,25	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cr	0,05	<0,02	0,02	0,005	0,003	0,01	<0,02	<0,02
Cu	0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fe	-	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
K	-	12	4,28	2,76	2,24	5,36	4,45	11,29
Mg	-	0,13	0,02	0,06	0,02	<0,002	<0,002	<0,002
Mn	-	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
Mo	-	<0,02	0,07	0,02	0,01	0,05	0,02	<0,003
Na	-	31	9,10	7,06	7,17	14,37	11,74	11,71
Pb	0,05	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Si	-	0,22	0,46	0,60	0,63	0,22	0,20	0,23
V	0,25	<0,02	<0,002	<0,002	<0,002	<0,02	<0,02	<0,02
Zn	3	0,011	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
pH	12	13,34	13,03	13,05	13,01	13,10	13,10	13,14

Nei grafici riportati in Figura 13 gli asterischi esprimono le concentrazioni al di sotto del limite di quantificazione dello strumento e le linee tratteggiate i limiti di riutilizzo. I risultati ottenuti dall'analisi degli ioni hanno mostrato un aumento dei fluoruri subito dopo le prove, che però sono scesi nuovamente dopo curing, mantenendosi intorno a 0,13 mg/l, i cloruri sono rimasti abbastanza vicini al valore del tal quale, mentre in prove di laboratorio sono aumentati molto superando i limiti di riutilizzo. I solfati diminuiscono rispetto al tal quale, ma aumentano nel periodo di curing. Si nota un valore molto alto per la prima prova, forse dovuto al fatto che nel reattore era rimasto del materiale residuo da prove precedenti svolte con altri materiali. Tutti i valori, però, risultano sotto i limiti per il riutilizzo, come si può vedere in Tabella 11.

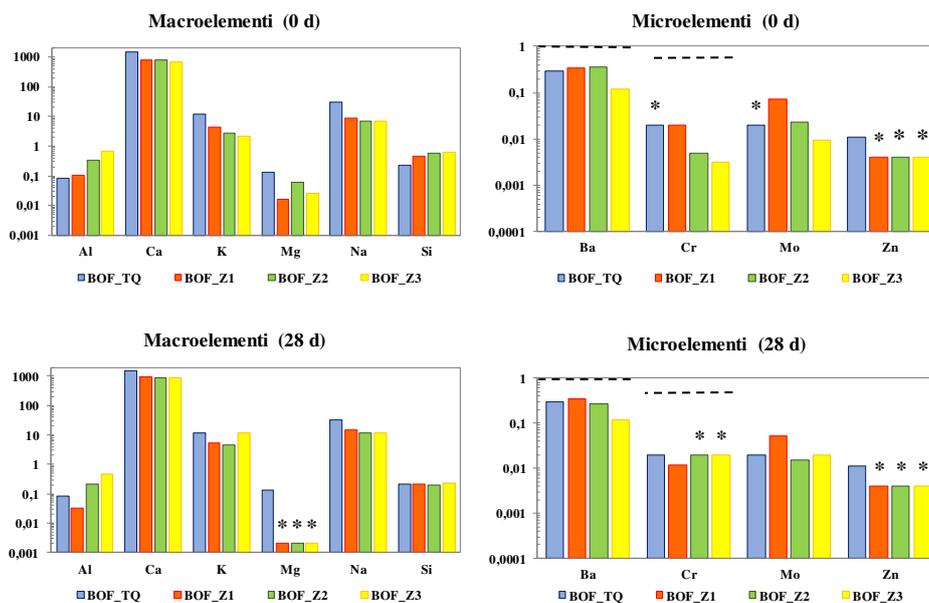


Figura 13 Grafici delle concentrazioni, micro e macro elementi, in seguito a lisciviazione prima e dopo curing; l’asterisco si riferisce a materiali la cui concentrazione è al di sotto del limite di quantificazione, la linea tratteggiata indica il limite di riutilizzo

Possiamo quindi concludere che il trattamento di carbonatazione non altera il comportamento ambientale del materiale anzi può anche migliorarlo; nel caso del pH si può pensare ad un suo ulteriore abbassamento legato ad un aumento di uptake.

Tabella 11 Confronto tra i valori degli anioni misurati, prima e dopo curing

Prove	[mg/l]					
	F ⁻		Cl ⁻		SO ₄ ²⁻	
	t= 0 d	t= 28 d	t= 0 d	t= 28 d	t= 0 d	t= 28 d
BOF_Z1	0,31	0,13	33,95	33,68	28,17	27,32
BOF_Z2	0,29	0,14	35,22	35,25	2,53	4,37
BOF_Z3	0,29	0,13	32,19	38,41	1,53	2,4
BOF3_TQ	-		33,62		6,19	
LIMITI	1.5		100		250	

5 Conclusioni

Le attività svolte nell’ambito del presente rapporto sono state finalizzate a valutare le prestazioni del processo di carbonatazione applicato ad umido a scorie d’accieria in scala pilota. La modalità di esecuzione delle prove in scala pilota è stata studiata soprattutto pensando ad una possibile applicazione in siti industriali, in cui si producono syngas e biogas, entrambi contenenti circa il 40% di anidride carbonica. Sono state dapprima caratterizzate le scorie di acciaieria BOF in termini di comportamento ambientale, caratteristiche fisiche e chimiche. I risultati hanno evidenziato che questa tipologia di residui è costituita principalmente da calcio, ferro, silicio e magnesio, con un basso contenuto di carbonio organico. Dal punto di vista del comportamento ambientale i test di lisciviazione hanno mostrato che il pH dell’eluato è alcalino, sopra i limiti previsti per il riutilizzo e per il conferimento in discarica. Tali scorie sono state preliminarmente testate in reattori a scala di laboratorio, al fine di individuare le condizioni operative più efficaci da utilizzare

nei test in scala pilota, le quali sono state svolte fissando la percentuale di CO₂, il rapporto liquido-solido, la durata e la temperatura di esecuzione delle prove. In seguito al trattamento subito, il materiale è stato sottoposto alle stesse analisi effettuate in precedenza per caratterizzarlo, le quali hanno messo in evidenza, dal punto del comportamento a lisciviazione, una diminuzione di calcio, legatosi in carbonati, e di magnesio. Per questi particolari residui è stata riscontrata una diminuzione del rilascio di cromo, a differenza di precedenti test fatti in scala pilota, in cui tali valori superavano i limiti previsti per il riutilizzo e il conferimento in discarica. Anche i valori relativi alle concentrazioni degli anioni mostrano valori sotto i limiti di riuso, in particolare i cloruri non aumentano come in precedenti prove di laboratorio. Si riscontra un abbassamento del pH, che però resta comunque sopra i limiti per il riutilizzo. Il passaggio dalla scala di laboratorio alla scala pilota comporta dei problemi di riproducibilità delle prove, a causa della difficoltà di controllare i parametri operativi, ma i risultati ottenuti hanno mostrato che tale trattamento è efficace per lo stoccaggio di CO₂, consentendo di stoccare quantità maggiori rispetto a quanto ottenuto nelle prove condotte in scala di laboratorio in condizioni operative simili. L'immissione di vapore direttamente dalla caldaia, effettuata per la prima volta in scala pilota, permette di umidificare e di innalzare la temperatura, favorendo la reazione di carbonatazione, mantenendo il rapporto liquido-solido, non lontano dai valori desiderati. I valori di uptake ottenuti sono confrontabili con quelli ottenuti in laboratorio, per quanto riguarda le cinetiche di carbonatazione, e molto maggiori rispetto a prove dinamiche, che hanno parametri operativi simili, in cui il materiale viene messo in agitazione ad una maggiore velocità. Anche le efficienze di conversione ottenute sono confrontabili con quelle delle prove di laboratorio fatte in precedenza per lo stesso materiale, e con i precedenti test in scala pilota. Per quanto riguarda la concentrazione degli elementi normati, nessuno risulta essere al di sopra dei limiti di riutilizzo. Possiamo quindi concludere che il trattamento di carbonatazione non altera il comportamento ambientale del materiale anzi può anche migliorarlo; nel caso del pH si può pensare ad un suo ulteriore abbassamento legato ad un aumento di uptake.

Sebbene, quindi, i risultati ottenuti siano promettenti, sono necessari ulteriori test per individuare le condizioni operative che permettano di migliorare il processo, in termini sia di cattura che di stoccaggio della CO₂ uptake. Si deve tenere conto del fatto che l'impianto utilizzato non è stato progettato per la carbonatazione e che alcuni parametri potrebbero essere modificati, per far aumentare il rapporto flusso solido/effluente gassoso trattato, con l'obiettivo di ottimizzare il processo.

6 Bibliografia

- R. Baciocchi, G. Costa, M. Di Gianfilippo, M. Morone, D. Ochsenein, D. Zingaretti (2011). Studio sulle potenzialità della carbonatazione di minerali e residui industriali per lo stoccaggio di anidride carbonica prodotta da impianti di piccola/media taglia. ENEA, 11, 42, 43.
- Erin R. Bobicki, Qingxia Liu, Zhenghe X*, Hongbo Zen (2012). Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. Elsevier, 2-7, 10.
- Paola Librandi, Giulia Costa, Ana Carolina Bello de Souza, Stefano Stendardo, Aderval Severino Luna, Renato Baciocchi (2016). Carbonation of steel slag: testing of the wet route in a pilot-scale reactor. Energy Procedia, Elsevier, 1-12.
- Shu-Yuan Pan, Pen-Chi Chiang, Yi-Hung Chen, Chung-Sung Tan, E.-E. Chang (2014). Kinetics of carbonation reaction of basic oxygen furnace slags in a rotating packed bed using the surface coverage model: Maximization of carbonation conversion. Applied Energy, Elsevier, 1,2.
- R. Baciocchi, G. Costa, D. Zingaretti, M. Mazzotti, M. Werner, A. Polettoni, R. Pomi, M. Falasca (2010), studio sulle potenzialità della carbonatazione di minerali e residui industriali per lo stoccaggio di anidride carbonica prodotta da impianti di piccola/media taglia. ENEA.
- La valorizzazione degli aggregati di origine siderurgica, (2012). Federacciai, 3-5.

- R. Baciocchi, G. Costa, M. Morone, D. Zingaretti (2013). Valorizzazione delle ceneri prodotte dal processo ZECOMIX e integrazione del processo di carbonatazione per lo stoccaggio minerale di CO₂. ENEA.
- Renato Baciocchi, Giulia Costa, Paola Librandi, Milena Morone, Ana Carolina Bello De Souza (2015). Sperimentazione di un processo combinato di carbonatazione e granulazione di scorie di acciaieria finalizzato alla produzione di aggregati secondari e allo stoccaggio di CO₂. ENEA, 6-11.
- La siderurgia italiana in cifre, (2015). Federacciai.
- R. Baciocchi, G. Costa, P. Librandi, M. Morone (2014). Applicazione in scala pilota del processo di carbonatazione di residui industriali alcalini per lo stoccaggio minerale di CO₂. ENEA.
- S. Cassani, A. Assettati, L. Pagliari, M. Nobili, S. Stendardo (2013). Realizzazione di un prototipo sperimentale per lo studio di tecnologie low carbon: la piattaforma VALCHIRIA. ENEA, 7.