



Ricerca di Sistema elettrico

Utilizzo della CO₂ per il processo di inertizzazione delle scorie provenienti da BOF miscelate a materiale a base di CaO

Librandi Paola, Giulia Costa, Renato Baciocchi, Stefano Cassani, Mirko Nobili, Stefano Stendardo

UTILIZZO DELLA CO₂ PER IL PROCESSO DI INERTIZZAZIONE DELLE SCORIE PROVENIENTI DA BOF MISCELE A MATERIALE A BASE DI CaO

Librandi Paola¹, Giulia Costa¹, Renato Baciocchi¹, Stefano Cassani², Mirko Nobili², Stefano Stendardo²

¹ Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica dell'Università degli Studi di Tor Vergata

² Dipartimento di Tecnologie Energetiche, ENEA

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

Obiettivo c.2: Applicazione del processo di 'Calcium Looping' nell'industria di potenza ed 'energy intensive'

Task.2 Studi e sperimentazione di valorizzazione di materiali esausti provenienti dal processo CaL, di ceneri da gassificazione e scorie provenienti da BOF (Basic Oxygen Furnace) per la minimizzazione dell'impatto ambientale di processi industriali

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	5
2.1 RESIDUI IMPIEGATI NELLA SPERIMENTAZIONE.....	5
2.1.1 <i>Scorie BOF</i>	5
2.1.2 <i>Materiale particolato prodotto in un processo CaL nell'infrastruttura ZECOMIX</i>	6
2.2 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE E METODI DI CARATTERIZZAZIONE.....	7
2.3 PROVA DI CARBO-GRANULAZIONE.....	9
2.3.1 <i>Reattore utilizzato per la sperimentazione</i>	9
2.3.2 <i>Modalità di esecuzione della prova</i>	10
2.4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	11
2.4.1 <i>Caratterizzazione del materiale prima della prova di carbo-granulazione</i>	11
2.4.2 <i>Caratterizzazione del prodotto della prova di carbo-granulazione</i>	12
3 CONCLUSIONE.....	14

Sommario

Questo rapporto mostra i risultati sperimentali di un processo di carbo-granulazione applicato ad una miscela di solidi composta da scorie provenienti da convertitore ad O_2 (*Basic Oxygen Furnace, BOF*) e al materiale fine proveniente da un processo CaL. Il campione iniziale di scorie BOF è stato miscelato al materiale fine proveniente dal carbonatatore di ZECOMIX a valle di una prova di rigenerazione di dolomite. Il campione così prodotto è stato avviato ad un preliminare trattamento termico nel tamburo rotante di VALCHIRIA al fine di aumentarne il contenuto di fasi reattive con la CO_2 e poi sottoposto a trattamento di carbo-granulazione nello stesso reattore applicando le condizioni operative selezionate sulla base dei risultati di studi precedenti [1, 2]. Il materiale così trattato è stato caratterizzato in laboratorio di Ingegneria Ambientale del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica dell'Università di Roma "Tor Vergata". La principale conclusione è che la capacità di stoccaggio di CO_2 della miscela di solidi può essere aumentata pre-trattando termicamente ad alta temperatura sia le scorie BOF che il materiale fine proveniente dal processo CaL. In questo modo, si verrebbe a decomporre una maggiore quantità di carbonato di calcio in ossido o idrossido di calcio disponibile per la cattura e sequestro della CO_2 .

1 Introduzione

Per il settore energetico e altri comparti industriali, quali in particolare la siderurgia e l'industria del cemento, i processi di cattura e stoccaggio della CO₂ rappresentano allo stato attuale una strategia indispensabile per ottenere una riduzione significativa delle emissioni di questo gas serra.

Il processo di produzione dell'acciaio costituisce una delle maggiori fonti di emissioni di CO₂ a livello industriale, a causa degli elevati consumi energetici 616 Mtep e producendo oltre il 5% delle emissioni mondiali di CO₂ nel 2010. Le emissioni di CO₂ variano a seconda del processo produttivo e delle materie prime utilizzate. Mediamente l'intera catena di produzione è responsabile dell'emissione di 1.8 tonnellate di CO₂ per tonnellata di acciaio prodotta.

Nel mondo ogni anno viene prodotta una notevole quantità di acciaio; in particolare, in Italia la produzione di acciaio riferita al 2016 è risalita interrompendo la caduta iniziata nel 2012 raggiungendo le 23,4 milioni di tonnellate prodotte.

Le scorie di acciaieria prodotte in Europa raggiungono quantitativi molto elevati, circa 21,4 Mt, dei quali il 46% sono scorie BOF [3]. Circa il 13,3% della produzione europea di acciaio è attribuibile all'Italia, ossia un quantitativo pari a 22 Mt/y di acciaio [4]. Le principali tipologie di residui derivanti dalla produzione dell'acciaio sono le scorie EAF (*Electric Arc Furnace*) 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.

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 matrici 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 minerali puri o di scarto (in particolare silicati di magnesio come l'olivina e il serpentino o silicati di calcio come la wollastonite), nonché residui solidi alcalini prodotti da processi industriali di vario tipo.

Nel corso delle annualità precedenti, il Dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università di Roma Tor Vergata ha svolto studi per conto di Enea, nell'ambito dell'accordo quadro MSE-ENEA sulla ricerca per il sistema elettrico. Il tema principale è stato la fattibilità del processo di carbonatazione applicato a minerali e residui industriali come opzione per lo stoccaggio di anidride carbonica, con particolare riferimento alla possibilità di integrazione con impianti per la produzione di energia di piccola/media taglia.

In questo lavoro, vengono prese in considerazione due tipi di residui alcalini: scorie provenienti da una fornace ad ossigeno per la produzione di acciaio, ed un altro tipo raccolto da un processo di calcium looping che potrebbe essere rappresentativo di un materiale di scarto proveniente da cementifici caratterizzato da un alto contenuto di calcio in forma di carbonati e/o ossidi.

2 Materiali e metodi

2.1 Residui impiegati nella sperimentazione

2.1.1 Scorie BOF

Le scorie BOF costituiscono uno dei sottoprodotti della produzione dell'acciaio a ciclo integrale, realizzata attraverso una serie di processi correlati tra loro, di cui i principali sono: produzione del coke metallurgico, produzione di agglomerato di minerali di ferro, produzione di ghisa e produzione di acciaio con relativa colata continua. A questi processi possono seguire delle fasi di trasformazione dell'acciaio, nonché la produzione di energia elettrica e/o vapore attraverso anche l'utilizzo di gas siderurgici (gas di cokeria, gas di altoforno, gas di acciaieria).

Il ciclo integrale utilizza un altoforno (Blast Furnace, BF), in cui gli ossidi di ferro, sotto forma di minerale, agglomerato e pellets, vengono caricati dall'alto. Lungo il forno, il materiale reagisce con i gas caldi riducenti costituiti da CO, CO₂ e N₂, sviluppati nella parte bassa del forno, a seguito della combustione tra l'aria calda insufflata ed il coke, e si trasforma in ghisa. Le ghise di prima fusione, derivanti direttamente dall'altoforno, sono successivamente sottoposte a trattamenti di conversione allo scopo di rimuovere l'eccesso di carbonio, e di controllare gli elementi in lega desiderati.

Il più importante processo di affinazione e trasformazione della ghisa, ed anche il più diffuso al mondo, è il convertitore ad ossigeno (Basic Oxygen Furnace, BOF). Nel convertitore ad ossigeno, il processo di affinazione della ghisa (dal 4% circa a meno dell'1%), avviene mediante una lancia che insuffla ossigeno dall'alto, posizionata ad una certa altezza rispetto alla superficie del bagno metallico. L'impatto dell'ossigeno con il bagno metallico fuso crea una zona di reazione a temperatura elevata per l'ossidazione diretta del materiale. A causa della forte turbolenza si ha la rapida diffusione e l'assorbimento dell'ossigeno flussato, favorendo così l'ossidazione del carbonio e di altri composti (ad es.: silicio, manganese e fosforo). Terminata questa fase, l'acciaio viene colato ed inviato ad altri trattamenti per il raggiungimento della composizione chimica richiesta. La calce aggiunta, insieme ai metalli ossidati, forma le scorie all'interno del bagno metallico, che andranno eliminate e separate dall'acciaio.

In genere, le scorie sono materiali alcalini costituiti principalmente da ossidi o idrossidi di calcio (Ca(OH)₂ o CaO), ossido di magnesio (MgO), quarzo (SiO₂) e ossidi di ferro (ad es: FeO), da silicati contenenti Ca, Fe, Mg e/o Al. 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.

2.1.2 Materiale particolato prodotto in un processo CaL nell'infrastruttura ZECOMIX

Il materiale particolato (fine) raccolto durante la decarbonizzazione di fumi di combustione da metano proviene da un processo di calcinazione-carbonatazione (calcium looping o CaL).

Lo schema del sistema di decarbonizzazione è riportato in Figura 1 ed è costituito da:

- Reattore a letto fluido per la decarbonizzazione;
- Ciclone per il recupero del sorbente dalla corrente gassosa;
- Bruciatore di metano per le fasi di avviamento;
- Impianto di raffreddamento del reattore.
- Il reattore è un letto fluido atmosferico costituito da un cilindro di 5,4 m di altezza e 1,0 m. La parte interna è rivestita da uno strato di circa 30 cm di cemento refrattario che ha lo scopo di isolare termicamente l'interno dall'esterno creando delle condizioni più possibile vicine a quelle di adiabaticità.
- Il reattore è di tipo semi-batch, con carica iniziale di 215 kg di sorbente (particelle con diametri compresi tra 200 µm e 1000 µm). La reazione di cattura è esotermica e avviene a temperature comprese tra 550°C e 750°C. Nel decarbonatore avviene anche la rigenerazione del sorbente quando il letto non è più in grado di catturare l'anidride carbonica. La temperatura viene portata sopra i 900°C, tramite i bruciatori ausiliario invertendo la reazione di cattura con il conseguente rilascio di CO₂.
- Con riferimento alla Figura 1, sono presenti due bruciatori di metano contrapposti situati al di sotto della griglia forata su cui poggia il letto quando non è sostenuto dal flusso gassoso. Al di sopra della griglia si notano le canne immerse, utilizzate per le prove di reforming o come supplemento alla combustione quando la temperatura del letto supera i 600°C. L'aria comburente è fornita dalla girante che è azionata da un sistema di controllo evoluto in grado di agire sulla frequenza di

alimentazione del motore elettrico che muove la girante, in base alla temperatura impostata sulla griglia e all'eventuale aria immessa come agente fluidizzante.

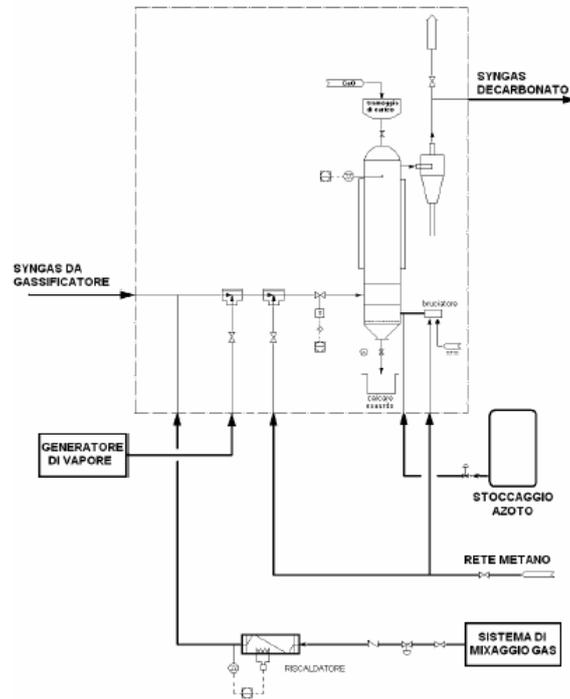


Figura 1 – Schema del carbonatore installato sull'infrastruttura di Ricerca ZECOMIX

Il sistema di caricamento della dolomite è composto da una tramoggia e una rotocella azionata manualmente entrambe situate a circa otto metri di altezza dal suolo.

Il ciclone rimuove le particelle solide in sospensione nella corrente fluida in uscita e viene regolarmente svuotato dalla parte bassa per mezzo di un'apposita valvola. Il materiale utilizzato nella prova di carbonatazione è stato raccolto in questo ciclone a valle del processo di rigenerazione.

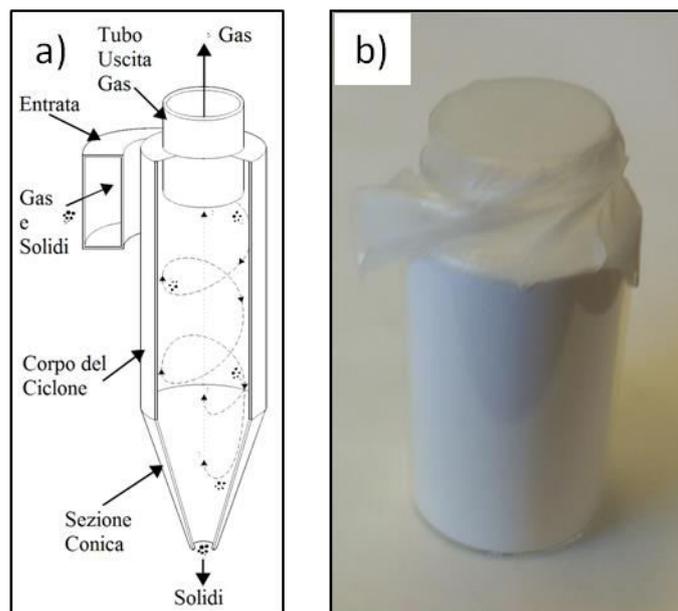


Figura 2 (a) Schema del ciclone installato nel reattore di calcinazione/carbonatazione; (b) Solidi raccolti in uscita dal ciclone e che provengono da processi di calcinazione

Il reattore a letto fluido descritto in Figura 1 è stato riscaldato attraverso bruciatori di start-up quindi alimentati a metano. Il letto è costituito da dolomite (formula bruta: $MgCa(CaCO_3)_2$) che a temperature superiori a 500°C inizia a decomporsi in ossido di magnesio. La fase di avviamento è composta dai seguenti passi:

- Controllo dei sistemi utilizzati quali valvole, pompe ed eventuale pre-caricamento di una parte della dolomite;
- Preriscaldamento del materiale refrattario (o fluidizzazione del letto nel caso di pre-caricamento) a temperature comprese tra i 500 e i 600°C;
- Apertura dell'aria di processo per la fluidizzazione e caricamento della dolomite a temperatura costante fino al raggiungimento della quantità di sorbente nominale (tra i 300 e i 500 kg);
- Riscaldamento fino alla temperatura di inizio calcinazione (inferiore agli 800°C);
- Mantenimento in temperatura per un certo tempo fino a quando non sia stata prodotta una certa quantità di sorbente;

Spegnimento dei bruciatori, chiusura dell'aria e lavaggio con azoto per la rimozione dell'eventuale ossigeno accumulato fino al raggiungimento della temperatura operativa di cattura per la CO₂.

2.2 Preparazione del campione e metodi di caratterizzazione

Il trattamento di carbo-granulazione è stato testato su una miscela ottenuta aggiungendo a circa 4 kg di scorie, provenienti da convertitore ad O₂, alle quali sono stati addizionati circa 2 kg di materiale fine proveniente dal carbonatore di ZECOMIX a valle di una prova di rigenerazione di dolomite. Il campione così prodotto è stato avviato ad un preliminare processo di calcinazione a 500-550 °C nel tamburo rotante di VALCHIRIA per rigenerare parzialmente ossidi di calcio e magnesio, fasi reattive per il trattamento di carbo-granulazione. Il materiale così trattato è stato quindi diviso in tre campioni: due campioni di circa 2.5 kg da avviare al processo di carbo-granulazione ed 1 kg da caratterizzare in laboratorio presso il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica dell'Università di Tor Vergata.

Il campione tal quale e quello prodotto dopo carbo-granulazione sono stati caratterizzati analizzandone, l'umidità, la distribuzione granulometrica, il contenuto di carbonio inorganico e la composizione mineralogica, utilizzando i metodi qui di seguito descritti.

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:

$$U[\%] = \frac{P_i - P_f}{P_i} \cdot 100 \quad (1)$$

Dove:

- P_i [g] rappresenta il peso netto umido del campione
- 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 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. 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 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:

$$T[\%] = \frac{T_i}{T_{tot}} \cdot 100 \quad (2)$$

Dove:

- T_i rappresenta il peso trattenuto da ciascun setaccio [g];
- T_{tot} rappresenta il peso trattenuto totale [g].

La percentuale in peso del passante cumulato, rappresentante il complementare a 100 della percentuale in peso del trattenuto cumulato, è stato calcolato come segue:

$$P[\%] = 100 - T \quad (3)$$

In base ai valori così ottenuti, la curva di distribuzione granulometrica del materiale è stata rappresentata in forma grafica, riportando sull'asse delle ascisse il diametro dei setacci utilizzati in scala logaritmica e su quella delle ordinate le corrispondenti percentuali di passante cumulato.

La forma della curva granulometrica fornisce delle indicazioni riguardanti l'omogeneità del materiale; in particolare, se la curva presenta una pendenza molto accentuata in uno stretto intervallo dimensionale, quella classe risulta predominante rispetto alle altre e dunque il campione può ritenersi omogeneo. L'andamento della curva è descritto sinteticamente mediante il coefficiente di uniformità C_U , definito come il rapporto fra il diametro corrispondente al 50% di materiale passante (D_{50}) ed il diametro corrispondente al 10% del passante (D_{10}):

$$C_U = \frac{D_{50}[\text{mm}]}{D_{10}[\text{mm}]} \quad (4)$$

Caratterizzazione chimica

Contenuto di carbonio – Per la determinazione del contenuto di carbonio organico totale (TOC) dei campioni 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 processo avviene a 200 °C. 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.

Caratterizzazione mineralogica

Analisi mineralogica - Il campione iniziale e quello raccolto a valle del trattamento di carbonatazione sono stati sottoposti anche a diffrazione a raggi X (X-ray diffraction, XRD) allo scopo di individuare le

principali fasi mineralogiche presenti nel materiale e quindi le variazioni subite in seguito al trattamento. Il diffrattometro a raggi X usato per la sperimentazione è uno strumento Philips X'Pert PRO che utilizza il goniometro Bragg-Brentano, con un intervallo angolare 2θ iniziale 5° , finale 85° , quale passo angolare $0,02^\circ$ e con un intervallo di tempo di 2 s.

2.3 Prova di carbo-granulazione

2.3.1 Reattore utilizzato per la sperimentazione

La piattaforma sperimentale utilizzata per il test di carbonatazione delle scorie è quella di Valchiria (Figura 3) che nasce dall'esigenza di trattare materiale solido al variare della temperatura operativa da valori prossimi a quella ambiente a valori superiori a 1000°C . Parte di questo impianto è stato messo a disposizione per lo studio della carbonatazione di residui alcalini, e comprende:

- Un pirolizzatore con tecnologia a tamburo rotante con un sistema di alimentazione del carbone, costituito da una tramoggia e da una coclea, della portata variabile da 5 a 80 g/min e da un sistema di monitoraggio della temperatura del mantello, tramite termocoppie.
- Un letto fluido da 3 a 30 g/min;
- Un sistema di alimentazione supplementare 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 di eventuali gas prodotti;
- 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.

Il reattore, di cui si mostra la parte interna in Figura 3(b), è stato impiegato come reattore a letto 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 CO_2 .



Figura 3 (a) Vista complessiva della Piattaforma Valchiria; (b) Vista interna del tamburo rotante

2.3.2 Modalità di esecuzione della prova

La prova di carbo-granulazione è stata eseguita su un campione di materiale da 2.5 kg, caricato in tramoggia al fine di alimentare il tamburo rotante ad una velocità di circa 70 g/min. La temperatura della parete interna del tamburo rotante è stata mantenuta pari a circa 50 °C in maniera tale che, lungo l’asse del reattore, si raggiungesse un valore medio circa di 30 °C. L’angolo di inclinazione del tamburo rotante è stato fissato pari a 7° mentre la velocità di rotazione pari a 8.2 rpm. Il vapore d’acqua prodotto ad una temperatura di 120 °C è stato flussato all’interno della camera del reattore ad una portata di 20 litro/min in modo tale da umidificare il materiale, con l’obiettivo di ottenere un rapporto liquido/solido (L/S) vicino a quello risultato ottimale in prove condotte in scala di laboratorio su un campione della stessa tipologia di scorie BOF (0.17 l/kg). La miscela gassosa flussata nel reattore durante l’esperienza comprendeva anidride carbonica ed azoto, in percentuali pari rispettivamente al 30% e al 70% N₂ (per simulare un syngas, gas prodotto da gassificazione). La prova è stata eseguita per un tempo complessivo di circa 60 min, interrompendo il flussaggio del vapore e l’alimentazione del solido dopo 40 min dall’avvio dell’esperienza. Il materiale è stato comunque mantenuto nel reattore per un ulteriore periodo di 20 min per garantire anche all’ultimo materiale alimentato al reattore un tempo di reazione con la CO₂ pari almeno a 20 minuti. Al termine dei 60 min, il materiale trattato è stato raccolto e campionato per eseguire le analisi di caratterizzazione.

Le fasi in cui è stata condotta la prova possono essere schematizzate in questi 5 passaggi:

- Far raggiungere al sistema la temperatura desiderata.
- Flussare il gas, fino a che non si raggiunge la composizione desiderata (30% di CO₂ e 70% di N₂).
- Si fa entrare nel reattore anche il vapore insieme al materiale ed è a questo punto che ha inizio la prova.
- Trascorso il tempo stabilito (30 minuti), l’alimentazione del vapore e del solido viene fermata e la prova viene considerata conclusa.
- 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 ad analisi dell’umidità, valutazione del CO₂ uptake, calcolo della resa di conversione del calcio, subito dopo le prove. L’anidride carbonica stoccata in forma solida, invece, viene calcolata mediante l’equazione 5, sulla base dei dati raccolti dalle analisi del carbonio inorganico.

$$CO_{2\text{uptake}} = \frac{CO_{2\text{finale}}(\%) - CO_{2\text{iniziale}}(\%)}{100 - CO_{2\text{finale}}(\%)} \cdot 100 \quad (5)$$

dove:

$$CO_{2in}[\%] = IC_{in}[\%] \cdot \frac{PM_{CO_2}}{PM_C} \quad (6)$$

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

- 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_{CO₂} 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 CO₂ 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:

$$R_X = \frac{CO_{2\text{uptake}}(\%) \cdot \frac{40}{44}}{Ca_{\text{tot}}(\%) - CaCO_{3\text{in}}(\%) \cdot \frac{40}{100}} \cdot 100 \quad (8)$$

2.4 Risultati e discussione

2.4.1 Caratterizzazione del materiale prima della prova di carbo-granulazione

Il materiale utilizzato per la prova è risultato prima della prova secco con un contenuto iniziale di umidità inferiore all'1% (0.29%) e di carbonio inorganico pari al 3.03%. La sua distribuzione granulometrica è illustrata in Figura 1. Le dimensioni delle particelle sono risultate inferiori a 4 mm, con un diametro medio delle particelle (D₅₀) di poco superiore a 0.30 mm. La discussione della composizione mineralogica del materiale è riportata nel paragrafo 3.2.2 a confronto con quella del campione ottenuta dal trattamento di carbo-granulazione.

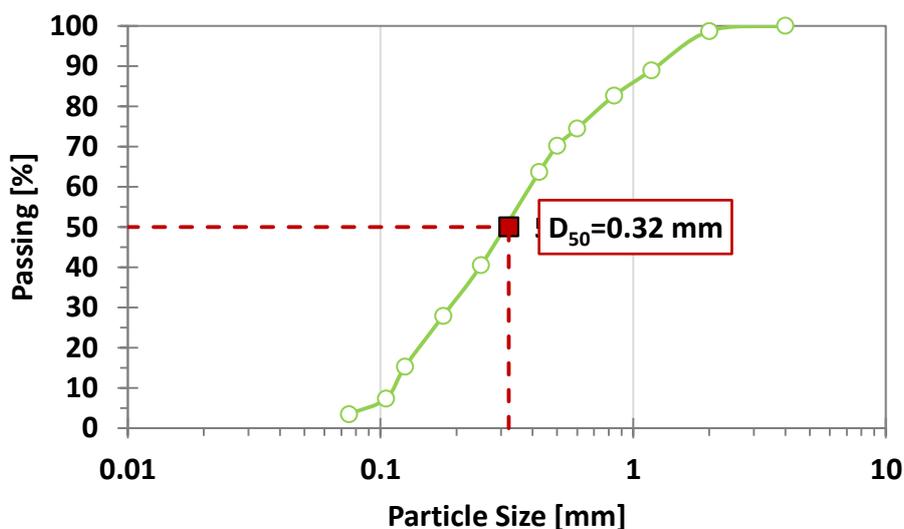


Figura 4 Distribuzione granulometrica della miscela di solidi utilizzata per la prova di carbo-granulazione.

2.4.2 Caratterizzazione del prodotto della prova di carbo-granulazione

L'umidità del campione prelevato al termine della prova ha evidenziato la fattibilità dell'alimentazione del flusso di vapore come metodo efficiente di idratazione delle scorie; infatti, il valore del rapporto L/S è risultato molto vicino al valore ottimale desiderato, circa 0.209 l/kg.

Gli andamenti della CO₂, misurata in uscita dal reattore mediante un gascromatografo e della temperatura interna del reattore, monitorata attraverso una termocoppia, sono mostrati in Figura 5. Si può osservare che il contenuto di CO₂ nel flusso in uscita durante la prova è rimasta pressoché costante, oscillando tra un minimo del 31% ed un massimo del 34%, mentre la temperatura ha subito un incremento molto significativo, da un valore iniziale di circa 35 °C ad un valore finale di 50 °C, raggiungendo un massimo di 56.3 °C, dopo 36 min di reazione. Tale incremento di temperatura può essere attribuito sia al calore rilasciato durante la reazione esotermica di carbonatazione ma anche al flussaggio di vapore all'interno del

reattore necessario per l'umidificazione del materiale. Infatti, si è registrata un'inversione del trend, ovvero una riduzione progressiva della temperatura, in corrispondenza della cessazione dell'introduzione del vapore nel reattore, avvenuta in corrispondenza del quarantesimo minuto.

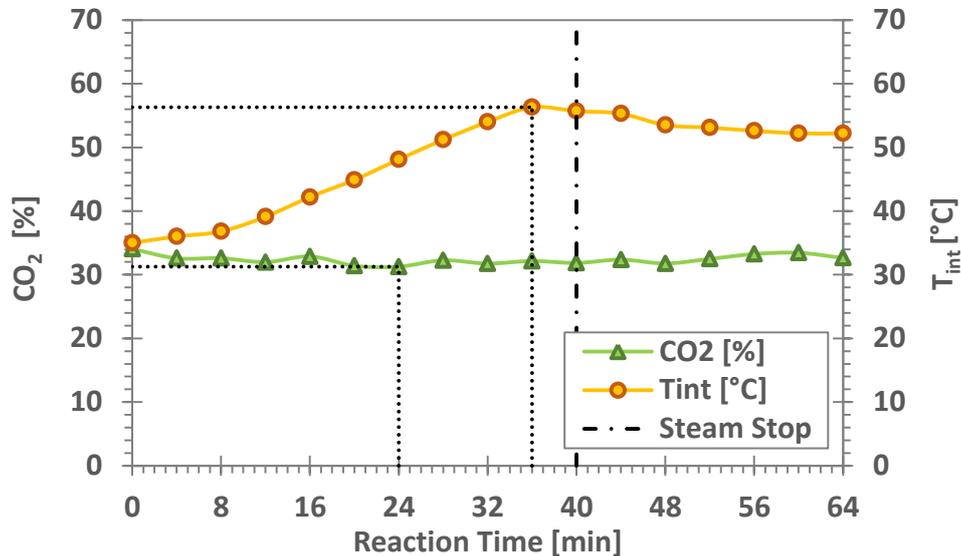


Figura 5 Andamenti della CO₂ e della temperatura in funzione del tempo di reazione.

La percentuale di CO₂ catturata e stoccata dal materiale è stata valutata sia mediante misure eseguite sul flusso gassoso in uscita dal reattore che sul prodotto solido. In particolare, è stato misurato il contenuto di carbonio inorganico a partire dal materiale carbonatato; il valore così ottenuto è stato poi confrontato con il valore di uptake calcolato attraverso la composizione del gas, misurata in uscita dal reattore in tempo reale per tutta la durata della prova. Quest'ultimo valore è stato ottenuto calcolando il volume di CO₂ flussato durante la prova, integrando la variazione di CO₂ rispetto alla percentuale di partenza misurata durante la prova tramite gas-cromatografo, grazie all'ausilio del grafico mostrato in Figura 6.

Il valore di CO₂ uptake, misurato immediatamente dopo la prova sul solido, è risultato pari al 5.31%, mentre i calcoli eseguiti mediante le misure del gascromatografo hanno fornito un valore molto più basso, pari all'1.98%. Questa differenza potrebbe essere legata ad imprecisioni nella rilevazione della composizione del gas in uscita ma anche all'eterogeneità del campione solido, dato che per l'analisi del contenuto di carbonio inorganico vengono utilizzati solo centinaia di mg di materiale.

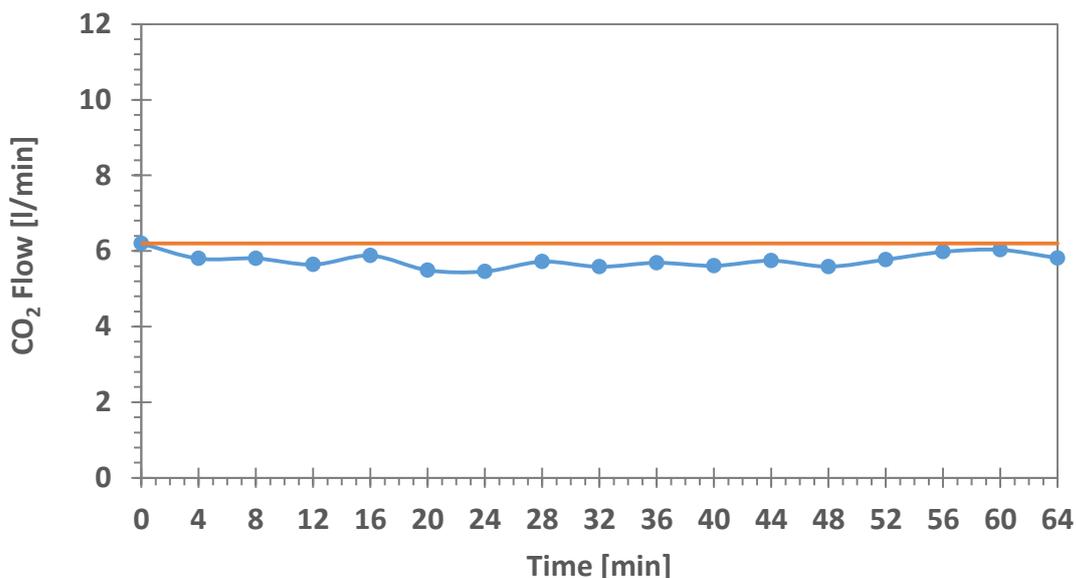


Figura 6 Andamento del flusso di CO₂ in funzione del tempo, utilizzato per calcolare il CO₂ uptake sulla base delle misure del flusso gassoso.

La Figura 7 riporta le principali fasi mineralogiche presenti nel materiale tal quale e nel materiale prelevato al termine della prova di carbonatazione. Tali fasi sono costituite da ossidi, idrossidi e silicati di Calcio, Magnesio e Ferro. In particolare, sono state individuate: Portlandite (Ca(OH)₂), Srebrodolskite (Ca₂Fe₂O₅), Larnite (Ca₂SiO₄), Periclasio (MgO) e carbonato di Calcio (CaCO₃) sia nel campione tal quale che dopo trattamento. La principale differenza nella mineralogia del prodotto del trattamento rispetto al materiale alimentato nel reattore è riscontrabile in un maggiore contenuto di calcite, a fronte di una leggera diminuzione dei picchi legati a portlandite e periclasio, fasi entrambe note essere reattive con la CO₂ anche per bassi tempi di reazione e blande condizioni operative.

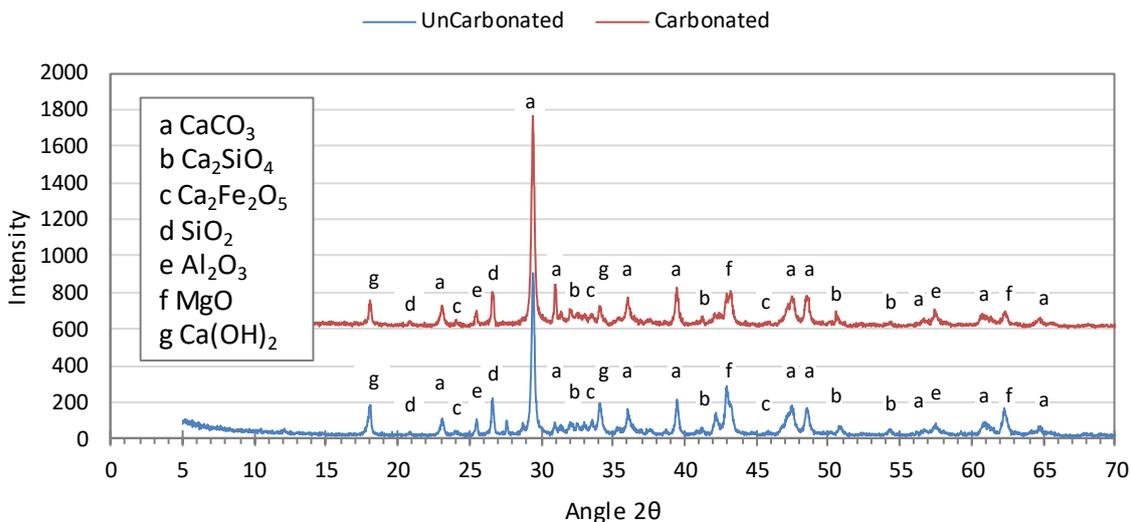


Figura 7 Fasi mineralogiche rilevate attraverso XRD del campione tal quale (in blu) e del campione carbonatato (in rosso).

3 Conclusione

In conclusione, la quantità di CO₂ stoccata (CO₂ uptake) è risultata inferiore rispetto ai valori ottenuti precedentemente [1, 2], a causa dell'elevato contenuto iniziale di Calcite del materiale, indice che la calcinazione del materiale costituito dalle scorie e materiale fine proveniente dal processo CaL andrebbe effettuata a temperatura maggiore di 550 °C. Di conseguenza, l'efficienza di cattura e stoccaggio della CO₂ del materiale potrebbe essere incrementata riducendo il contenuto iniziale di carbonato di calcio in modo tale da rendere disponibile un quantitativo maggiore di composti di calcio in grado di reagire immediatamente e velocemente con la CO₂.

Un aspetto che risulta ancora critico è la variazione della granulometria del materiale a seguito del trattamento. Infatti, le dimensioni del materiale trattato non sono risultate modificate in maniera apprezzabile. Allo scopo di ottenere un prodotto con un potenziale riutilizzo in applicazioni civili, un requisito fondamentale da soddisfare consiste nella produzione di aggregati di dimensioni maggiori, tramite l'adozione di condizioni operative (velocità di rotazione ed inclinazione del reattore) ed una configurazione interna del reattore ottimizzate per promuovere la crescita dimensionale delle particelle e quindi il processo di granulazione.

Una volta ottimizzato il processo in termini di sequestro della CO₂ e di proprietà fisico-tecniche degli aggregati ottenuti, anche il comportamento ambientale del prodotto di carbo-granulazione sarà investigato.

4 Riferimenti

1. Librandi, P., Costa, G., de Souza, A. C. B., Stendardo, S., Luna, A. S., & Baciocchi, R. (2017). Carbonation of Steel Slag: Testing of the Wet Route in a Pilot-scale Reactor. *Energy Procedia*, 114, 5381-5392.
2. Librandi, P., Costa, G., Stendardo, S., Baciocchi, R. (2019). Carbonation of BOF Slag in a Rotary Kiln Reactor in View of the Scale - Up of the Wet Route Process. <https://doi.org/10.1002/ep.13140>.
3. Euroslag statistics (2012) <http://www.euroslag.com/products/statistics/2012/> (accesso Gennaio 2019).
4. Federacciai (2015) http://www.federacciai.it/wp-content/.../Relazione_Annuale_2016.pdf (accesso Gennaio 2019).