



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Studio sulle potenzialità della carbonatazione di minerali e residui industriali per lo stoccaggio di anidride carbonica prodotta da impianti di piccola/media taglia

2° anno di attività: Studio di fattibilità dello stoccaggio di anidride carbonica da gas di sintesi mediante carbonatazione di ceneri e scorie industriali

R. Baciocchi, G. Costa, M. Di Gianfilippo, M. Morone, D. Ochsenbein, D. Zingaretti

STUDIO SULLE POTENZIALITÀ DELLA CARBONATAZIONE DI MINERALI E RESIDUI INDUSTRIALI PER LO STOCCAGGIO DI ANIDRIDE CARBONICA PRODOTTA DA IMPIANTI DI PICCOLA/MEDIA TAGLIA

2° ANNO DI ATTIVITÀ: STUDIO DI FATTIBILITÀ DELLO STOCCAGGIO DI ANIDRIDE CARBONICA DA GAS DI SINTESI MEDIANTE CARBONATAZIONE DI CENERI E SCORIE INDUSTRIALI

A. Baciocchi, G. Costa, M. Di Gianfilippo, M. Morone, D. Ochsenein, D. Zingaretti (Università di Roma "Tor Vergata")

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

SOMMARIO

INTRODUZIONE.....	5
1 SELEZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI	8
1.1 Selezione dei residui industriali.....	8
1.2 Caratterizzazione delle scorie BOF	9
1.2.1 Materiali e Metodi	11
1.2.2 Risultati	13
2 ANALISI DEL PROCESSO DI CARBONATAZIONE	20
2.1 Esperimenti di carbonatazione.....	20
2.1.1 Materiali e Metodi	20
2.1.2 Risultati	24
2.2 Modellazione del processo di carbonatazione.....	41
2.3 Effetti della carbonatazione sulle proprietà dei materiali.....	50
2.3.1 Effetti sulla mineralogia	50
2.3.2 Effetti sulla lisciviazione a pH naturale	53
3 ANALISI DEL PROCESSO DI GRANULAZIONE	54
3.1 Granulazione di residui industriali.....	54
3.1.1 I parametri chiave del processo di granulazione	55
3.2 Descrizione del processo di granulazione	57
3.2.1 Descrizione tradizionale.....	57
3.2.2 Approccio moderno	60
3.2.3 Nucleazione	61
3.3 Esperimenti di granulazione.....	66
3.3.1 Materiali e Metodi	66
3.3.2 Risultati	71
3.4 Modellazione del processo di granulazione	109
3.4.1 Implementazione	109
3.4.2 La struttura del modello	112

3.4.3	Risultati ottenuti dal modello	116
4	PROGETTAZIONE E COSTRUZIONE DEL REATTORE DI CARBONATAZIONE/GRANULAZIONE	119
5	INDIVIDUAZIONE DELLO SCHEMA DI PROCESSO E ANALISI DEI BILANCI DI MATERIA E DI ENERGIA ...	120
5.1	Selezione dei materiali e delle condizioni operative	120
5.2	Definizione dello schema di processo	121
5.3	Bilanci di materia ed energia	123
5.3.1	Stima della composizione del materiale prima e dopo carbonatazione	123
5.3.2	Stima dei fabbisogni energetici di ogni unità	125
5.3.3	Consumi energetici complessivi	133
	CONCLUSIONI	136
	BIBLIOGRAFIA	137

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 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 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 sia minerali puri che di scarto, nonché residui solidi alcalini prodotti da processi industriali di vario tipo.

Le attività condotte durante il primo anno del progetto di ricerca sono state finalizzate alla valutazione della fattibilità tecnico-economica del processo di carbonatazione minerale quale tecnica di stoccaggio della CO₂ prodotta ad impianti di piccola/media scala. Questo studio ha compreso quindi l'analisi dello stato dell'arte del processo di carbonatazione applicato sia a minerali che a residui industriali; per quanto concerne questi ultimi materiali, è stata effettuata anche una ricerca bibliografica mirata a valutare i flussi e le caratteristiche chimico-fisiche delle principali tipologie di residui alcalini generati da processi industriali per selezionare la tipologia di materiali che presentasse le caratteristiche qualitative e quantitative potenzialmente più interessanti per il processo di carbonatazione. Successivamente, sulla base dei dati di letteratura raccolti, per la carbonatazione minerale, è stato sviluppato lo schema di un processo per sequestrare la CO₂ emessa da un impianto di produzione di energia di piccola taglia (20 MW) e sono stati determinati anche i relativi bilanci di materia e di energia, mentre per la carbonatazione di residui industriali sono state effettuate prove di carbonatazione su scala di laboratorio utilizzando le tipologie di residui selezionati e applicando diverse route di processo.

I risultati di queste attività hanno consentito di trarre importanti informazioni in merito alla sostenibilità energetica del processo. Dall'analisi dello stato dell'arte del processo di carbonatazione minerale, è stato possibile valutare che, applicando la route di processo che consente di ottenere cinetiche di reazione ragionevoli per un'applicazione industriale (carbonatazione diretta in fase acquosa), il processo presenta una penalità energetica minima di circa il 20%. A fronte di una centrale con potenza termica di 20 MW, ciò significherebbe la necessità di assorbire 4 MW per la carbonatazione. Tale penalità si aggiungerebbe tra l'altro a quella già prevista per la cattura, e sostanzialmente equivalente, portando la penalità energetica complessiva del CCS a valori pari a circa il 40%. Tale considerazione evidenzia la necessità di ridurre tale penalità, obiettivo potenzialmente perseguibile mediante l'integrazione del processo di carbonatazione con l'impianto di generazione di energia oppure mettendo in contatto la corrente di fumi, nel caso di processo post-combustione, o il gas di sintesi, nel caso di processi pre-combustione, da trattare direttamente con i minerali, evitando così il processo di cattura. Per quanto attiene ai residui, i risultati ottenuti hanno evidenziato che alcune tipologie che sono anche disponibili in ingenti quantità, quali in particolare le scorie di acciaieria, sono efficacemente utilizzabili in un processo di carbonatazione adottando condizioni operative decisamente meno severe rispetto ai minerali. Inoltre, per effetto dell'insieme delle trasformazioni mineralogiche e delle reazioni chimiche che hanno luogo all'interno della matrice solida a seguito della reazione di carbonatazione, tale trattamento può modificare le proprietà meccaniche ed ambientali dei residui, soprattutto per quanto attiene la lisciviabilità di alcuni metalli. L'applicazione di

questo processo appare quindi particolarmente interessante per impianti, come ad esempio le acciaierie, dove CO₂ e residui sono prodotti nello stesso sito e dove inoltre, mediante il trattamento di carbonatazione, si possono ottenere altri vantaggi, quali ad esempio il miglioramento di alcune proprietà dei residui che possano consentire il loro riutilizzo in specifiche applicazioni.

Le attività condotte durante il secondo anno del progetto di ricerca sono state quindi mirate ad approfondire la valutazione della fattibilità del processo di carbonatazione di alcune tipologie di residui industriali sia quale tecnica di stoccaggio della CO₂ prodotta da impianti di produzione di energia di piccola/media taglia che come trattamento per ottenere un prodotto finale con caratteristiche fisiche, meccaniche ed ambientali idonee a poter essere utilizzato come aggregato nell'ingegneria civile. Inoltre, è stata valutata la possibilità di applicare tale processo direttamente a sorgenti diluite di anidride carbonica quale gas di sintesi evitando il processo intermedio di cattura normalmente previsto nella filiera del CCS per la concentrazione della CO₂. Sulla base dei risultati ottenuti nel corso della precedente annualità, si è deciso di concentrare l'attenzione su scorie di acciaieria, che rappresentano sia da un punto di vista quantitativo che qualitativo la tipologia di residui con le migliori potenzialità di applicazione. Ad integrazione dei dati già disponibili, è stata svolta una accurata caratterizzazione di diversi flussi di scorie da convertitore a ossigeno (BOF) che attualmente a livello nazionale non trovano alcuna applicazione e sono pertanto smaltite in discarica. Le scorie BOF sono state quindi sottoposte a test di carbonatazione ad umido, la route di processo risultata la più efficace a seguito dei risultati ottenuti nella prima annualità, per valutare la capacità di sequestro e la resa di conversione ottenibile a condizioni operative blande. Inoltre, le prove di carbonatazione sono state interpretate mediante un modello cinetico che ha consentito di valutare l'effetto della distribuzione granulometrica sulla resa del processo e di determinare le corrispondenti costanti cinetiche. Per quanto riguarda la possibilità di sviluppare un processo che consenta di ottenere quale prodotto solido un materiale granulare con caratteristiche idonee all'utilizzo come aggregato, è stata effettuata un'approfondita ricerca bibliografica sui principali parametri che influenzano i meccanismi di formazione dei granuli e sui modelli elaborati per descrivere il processo. Sono state quindi eseguite prove sperimentali di granulazione con diverse tipologie di scorie d'acciaieria in un reattore di granulazione appositamente realizzato. I risultati sperimentali sono stati poi valutati mediante l'elaborazione di un modello del processo di granulazione che include i diversi possibili meccanismi di aggregazione delle particelle. Sulla base dei risultati ottenuti sia dalle prove di carbonatazione che da quelle di granulazione è stato quindi progettato e costruito in scala di laboratorio un reattore in cui far avvenire entrambi i processi. Per lo schema di processo elaborato, sulla base dei dati sperimentali raccolti nel corso delle attività è stata infine effettuata una stima dei bilanci di materia ed energia richiesti per sequestrare la CO₂ emessa da un impianto di produzione di energia di piccola taglia (20 MW). I dati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi allo schema di processo proposto per residui simili (scorie BOF) applicando una diversa route di processo (carbonatazione in fase acquosa).

La presente relazione è stata strutturata in accordo al programma delle attività condotte. Pertanto, il Capitolo 1 riporta i risultati dell'attività di selezione e caratterizzazione dei residui finalizzata alla valutazione della loro reattività per il processo di carbonatazione. Il Capitolo 2 riassume invece i principali risultati ottenuti dalle prove di carbonatazione condotte sui residui selezionati utilizzando sia CO₂ pura che una miscela costituita dal 40% di CO₂ e dal 60% di N₂ per simulare la composizione tipica di un gas di sintesi a valle del water-gas shift. In questo capitolo sono anche riportati e discussi gli effetti del processo di carbonatazione sulla composizione mineralogica e sul comportamento ambientale dei residui. Nel Capitolo 3 sono riportati i principali risultati ottenuti dalle prove sperimentali di granulazione ed è presentato il

modello elaborato per descrivere il processo. Nel Capitolo 4 è riportata la descrizione sintetica del reattore di carbonatazione e granulazione realizzato, mentre nel Capitolo 5, sono presentati e discussi i bilanci di materia ed energia richiesti per sequestrare le emissioni di CO₂ generate da una centrale termica da 20 MW relativi a ciascuno degli schemi di carbonatazione di scorie d'acciaieria presi in esame.

1 SELEZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI

1.1 SELEZIONE DEI RESIDUI INDUSTRIALI

I risultati dello studio condotto durante il primo anno del progetto di ricerca hanno evidenziato come tra le diverse tipologie di residui alcalini generati in Italia da varie attività produttive le scorie di acciaieria costituiscono uno dei materiali più interessanti per il processo di carbonatazione sia da un punto di vista quantitativo che qualitativo. In media circa 100-150 kg di scorie vengono generate per tonnellata di acciaio prodotto, quindi considerando le quantità di acciaio attualmente prodotte in Italia (25.8 Mt nel 2010) (Federacciaio, 2011), la disponibilità a livello nazionale di questa tipologia di residui alcalini può essere stimata pari a circa 2.5-4 Mt/anno. La produzione di acciaio in Italia è effettuata principalmente in impianti a forno ad arco elettrico (EAF) (66%) o in impianti con convertitore ad ossigeno o Linz Donawitz (BOF) (33%). Sebbene esistano significative differenze tra i due cicli di produzione le scorie generate da entrambi i processi presentano in genere un'elevata alcalinità correlata ad un contenuto molto rilevante di silicati, ossidi e/o idrossidi di calcio e conseguentemente una significativa reattività con la CO₂, come riportato da diversi studi (si veda ad esempio Baciocchi et al. 2010b). Inoltre, è importante notare che a differenza di quanto accade in altri Paesi Europei, in Italia le scorie d'acciaieria non sono in genere riutilizzate come aggregati per applicazioni quali la realizzazione di sottofondi e manti stradali. Alcune caratteristiche fisico-chimiche di questi materiali quali in particolare la granulometria, il rilascio di contaminanti e l'elevata alcalinità infatti non sempre risultano idonei per il riutilizzo.

Ai fini dello studio sperimentale condotto nel progetto di ricerca si è deciso quindi di prendere in esame alcune delle principali tipologie di scorie prodotte negli impianti siderurgici italiani ed in particolare:

- Scorie generate da un impianto di produzione di acciaio inossidabile che adotta la tecnologia EAF, campionate subito a valle del forno ad arco elettrico dopo la rimozione dei materiali metallici, indicate con come **scorie EAF**.
- Scorie generate dallo stesso impianto sovrामenzionato durante la fase di affinazione dell'acciaio, campionate a valle delle unità di decarburazione con argon e ossigeno e di desolfurazione, indicate come **scorie AOD**.
- Scorie generate da un impianto che adotta la tecnologia BOF. Per questa tipologia di impianto sono stati raccolti, analizzati e testati diverse tipologie di campioni, come illustrato nel seguente paragrafo, complessivamente questa classe di residui è indicata nel prosieguo della trattazione come **scorie BOF**.

Per quanto concerne la caratterizzazione delle scorie EAF ed AOD si rimanda al report delle attività precedenti (Baciocchi et al., 2010a) e a Baciocchi et al. 2010b, mentre nel Paragrafo 1.2 sono presentati e discussi i risultati delle prove di caratterizzazione eseguite su diversi campioni di scorie BOF.

1.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE SCORIE BOF

All'interno dell'acciaiera dalla quale provengono i residui analizzati, tutte le scorie vengono preventivamente macinate per ridurre la pezzatura e poi deferrizzate in modo da poter recuperare parte del loro contenuto di ferro per reimpiegarlo all'interno del processo produttivo. Dopo essere state macinate e deferrizzate le scorie vengono riutilizzate come materiale di riempimento nella stessa cava dalla quale viene estratto il carbonato di calcio utilizzato in varie unità dello stabilimento produttivo.

L'impianto siderurgico dal quale provengono le scorie in esame consta di due diverse acciaierie, che verranno indicate nel corso della seguente trattazione con il nome di Acciaiera 1 (ACC1) e Acciaiera 2 (ACC2).

In particolare, i campioni di residui analizzati sono suddivisibili in tre diverse categorie:

- **Scorie Primarie:** campionate direttamente in acciaiera dopo l'unità BOF;
- **Scorie Secondarie:** campionate direttamente in acciaiera dopo trattamenti successivi dell'acciaio;
- **Scorie Miste:** campionate nel sito di stoccaggio dopo macinazione e deferrizzazione.

In particolare, come schematizzato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, le scorie primarie e secondarie sono state prelevate da entrambe le acciaierie e sottoposte a macinazione e deferrizzazione in laboratorio.

Complessivamente sono stati analizzati e caratterizzati i seguenti 10 campioni di residui:

- **N°2 campioni di Scorie Miste:**
 1. Campionate subito a valle della deferrizzazione;
 2. Campionate da cumuli stoccati nella cava.
- **N°4 campioni di Scorie Primarie:**
 1. Provenienti dall'Acciaiera1 macinate;
 2. Provenienti dalla'Acciaiera1 macinate e deferrizzate;
 3. Provenienti dall'Acciaiera2 macinate;
 4. Provenienti dall'Acciaiera2 macinate e deferrizzate;
- **N°4 campioni di Scorie Secondarie:**
 1. Provenienti dall'Acciaiera1 macinate;
 2. Provenienti dalla'Acciaiera1 macinate e deferrizzate;
 3. Provenienti dall'Acciaiera2 macinate;
 4. Provenienti dall'Acciaiera2 macinate e deferrizzate;

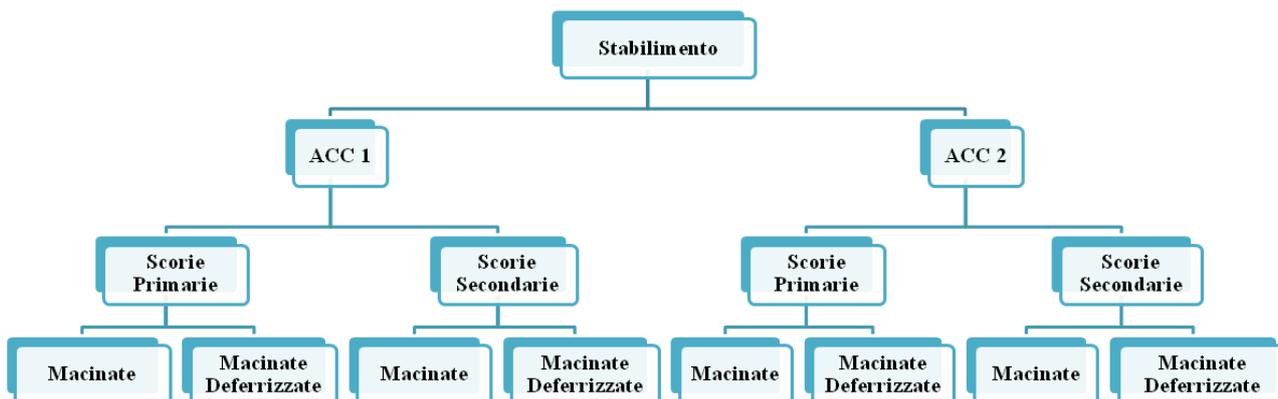


Figura 1. Suddivisione dei campioni di scorie analizzate.

Per comodità i nomi dei suddetti campioni sono stati abbreviati con delle sigle che vengono riportate nella Tabella 1 e che verranno utilizzate in tutto il seguito della trattazione.

Tabella 1. Sigle dei nomi dei campioni di scorie BOF analizzate.

NOME SCORIE	SIGLA
<i>Miste deferrizzate campionate a valle della deferrizzazione</i>	MISTE D
<i>Miste deferrizzate campionate dal cumulo</i>	MISTE DC
<i>Scorie Primarie Macinate provenienti dall'Acciaieria 1</i>	ACC1 PM
<i>Scorie Primarie Macinate e Deferrizzate provenienti dall'Acciaieria 1</i>	ACC1 PD
<i>Scorie Secondarie Macinate provenienti dall'Acciaieria 1</i>	ACC1 SM
<i>Scorie Secondarie Macinate e Deferrizzate provenienti dall'Acciaieria 1</i>	ACC1 SD
<i>Scorie Primarie Macinate provenienti dall'Acciaieria 2</i>	ACC2 PM
<i>Scorie Primarie Macinate e Deferrizzate provenienti dall'Acciaieria 2</i>	ACC2 PD
<i>Scorie Secondarie Macinate provenienti dall'Acciaieria 2</i>	ACC2 SM
<i>Scorie Secondarie Macinate e Deferrizzate provenienti dall'Acciaieria 2</i>	ACC2 SD

1.2.1 MATERIALI E METODI

La caratterizzazione fisica, chimica e mineralogica delle diverse tipologie di scorie BOF ha riguardato la determinazione dei seguenti parametri: distribuzione granulometrica, composizione elementale, contenuto di carbonati e composizione mineralogica. La valutazione del comportamento ambientale delle diverse tipologie di scorie è stata effettuata mediante test di cessione a pH naturale (test EN-12457) e la determinazione della capacità di neutralizzazione acida.

Caratterizzazione fisica

La distribuzione granulometrica di ogni tipologia di scoria è stata determinata applicando la procedura standard ASTM D422, previa essiccazione in stufa a 105 °C per circa 24 h. Successivamente, in considerazione del fatto che il materiale oggetto dello studio è stato caratterizzato al fine di verificarne l'idoneità all'impiego nelle prove di carbonatazione, si è deciso di caratterizzare soltanto la frazione di materiale avente diametro inferiore a 0.125 mm. Ciascuna tipologia di scorie è stata quindi sottoposta a vagliatura con un setaccio avente diametro $\phi < 0.125$ mm. Studi precedenti hanno infatti mostrato come la granulometria rappresenti un parametro chiave nel processo di carbonatazione, dato che a parità di composizione chimica la reattività di una specifica tipologia di residui aumenta al diminuire della dimensione delle particelle in virtù di una maggiore superficie specifica (Huijgen et al., 2005).

Caratterizzazione chimica

La composizione elementale esprime il contenuto di macro e microelementi di un materiale. La composizione elementale delle principali tipologie di scorie BOF prese in esame è stata effettuata previa dissoluzione della matrice solida di ciascun campione e successiva determinazione della concentrazione in soluzione dei metalli mediante spettrometria ottica di emissione al plasma (ICP-OES).

La dissoluzione della matrice è stata conseguita mediante applicazione della procedura della 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 metodica prevede l'esecuzione dei seguenti passi:

- vengono pesati esattamente 0.5 g di materiale, posti all'interno di un crogiuolo di platino;
- vengono aggiunti 3 g di tetraborato di litio e il contenuto del crogiuolo viene omogeneizzato mescolando delicatamente con l'ausilio di un bastoncino in vetro con punta in platino ;
- completata la omogeneizzazione, si aggiungono 0.5 g di tetraborato di litio distribuiti in modo quanto più possibile uniforme sulla superficie del materiale;
- si pone il crogiuolo in muffola a $T = 1050$ °C per un tempo pari a 2 ore al termine delle quali si estrae il crogiuolo e si raffredda rapidamente in acqua;
- si pone il crogiuolo contenente il campione vetrificato, in immersione all'interno di una soluzione di acido nitrico al 10% (v/v); la soluzione viene mantenuta in agitazione mediante impiego di ancorette

magnetiche e piastra magnetica riscaldante; quando il campione risulta completamente disciolto, si provvede alla filtrazione su filtri lenti. La soluzione separata, portata a volume noto, viene dunque analizzata mediante spettrometria ottica di emissione al plasma (ICP-OES).

La determinazione del contenuto di carbonati è stata eseguita utilizzando il metodo 9 della Gazzetta Ufficiale (norma Normal 32/89), che si basa sul principio della calcimetria. Il campione da analizzare viene dapprima essiccato e successivamente posto a contatto con una soluzione di HCl all'interno di un calcimetro, il quale consente la misura del volume di CO₂ sviluppatosi a seguito della dissoluzione del CaCO₃. Ai fini della determinazione è stato impiegato il calcimetro di Dietrich-Fruhling che si compone delle seguenti unità: una bottiglia di reazione, una fialetta per l'aggiunta della soluzione di acido cloridrico, una bottiglia di livello, un rubinetto ed una buretta graduata (da 0 a 200 ml) per la misura del gas evoluto. Il metodo 9 prevede le seguenti azioni:

- si misurano pressione e temperatura ambiente al fine di determinare, con l'ausilio di apposite tabelle, la quantità di campione da utilizzare per la prova; la procedura è standardizzata così da ottenere che a 2 ml di CO₂ letti sulla buretta graduata corrisponde una quantità di CaCO₃ pari all'1% in massa del campione;
- si pesa esattamente la quantità di campione da analizzare nella bottiglia di reazione, contenente acqua distillata e si aggiungono 10 ml di acido cloridrico;
- si legge sulla buretta il volume di CO₂ evoluta.

Caratterizzazione mineralogica

L'analisi della mineralogia delle scorie è stata effettuata mediante diffrazione a raggi X (X-ray diffraction, XRD). Il diffrattometro a raggi X usato per la sperimentazione è il Philips X'Pert PRO che utilizza il goniometro Bragg-Brentano, con un intervallo angolare 2θ iniziale 5°, finale 85°, quale passo angolare 0,02° e con un intervallo di tempo di 2 s. Per individuare le fasi cristalline presenti nei campioni analizzati, ai diffrattogrammi sperimentali sono stati sovrapposti i diffrattogrammi di riferimento di alcuni composti per individuare quelli maggiormente presenti.

Comportamento ambientale

La valutazione del comportamento ambientale di tutti i residui selezionati è stata eseguita sia prima che dopo il trattamento di carbonatazione accelerata attraverso lo studio del rilascio di inquinanti dalla matrice solida a seguito del contatto con una soluzione liscivante. In particolare, è stato applicato il test standard condotto al pH naturale del materiale (test EN 12457-2) e ed è stato inoltre analizzata la capacità di neutralizzazione acida (test ANC) di alcune tipologie di campioni di scorie BOF.

Il test di cessione EN 12457-2, anche noto come test di conformità, consente di valutare il rilascio di inquinanti nelle condizioni di pH naturale del materiale, ovvero sia che si instaurano quando il materiale viene posto a contatto con acqua deionizzata per un tempo sufficiente a raggiungere le condizioni di equilibrio termodinamico. Tale tipo di test viene utilizzato, in accordo a quanto riportato nel Decreto Ministeriale del 3 agosto 2005 allegato 3, per valutare la conformità di un rifiuto allo smaltimento finale in discarica e anche per stabilire se alcune tipologie di rifiuti industriali, tra cui le scorie d'acciaia, possono

Tale andamento è mostrato nei seguenti grafici (riportati in Figura 2, Figura 3 e Figura 4) nei quali in ascissa sono riportati i valori dei diametri delle particelle (rappresentati in scala logaritmica) mentre in ordinata sono riportate le percentuali in peso del passante cumulato. In modo da avere un confronto i grafici sono stati suddivisi in base alla tipologia di scorie. Nel primo grafico infatti sono riportati gli andamenti delle curve granulometriche relative alle scorie di tipo misto nel secondo quelli relativi alle scorie di tipo primario e nel terzo gli andamenti delle scorie di tipo secondario.

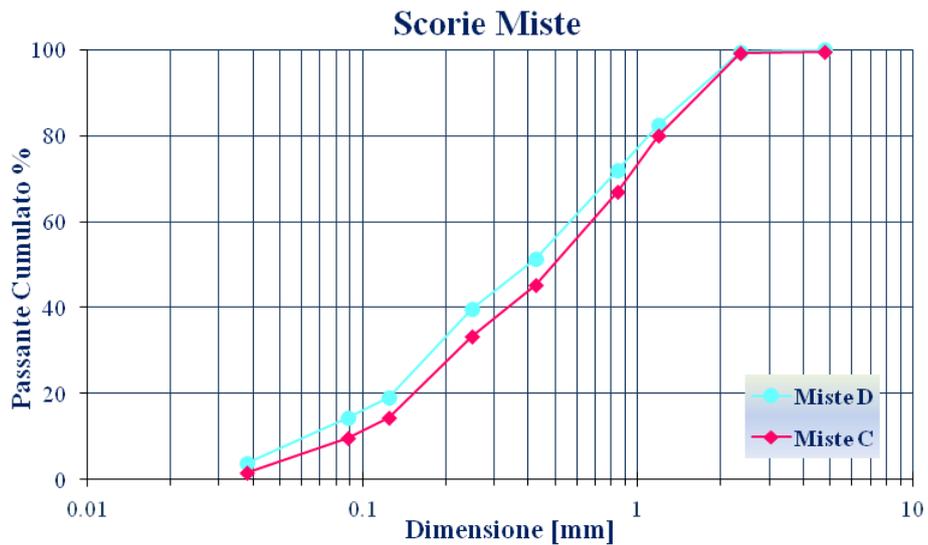


Figura 2. Distribuzione granulometrica della miscela di scorie miste analizzate.

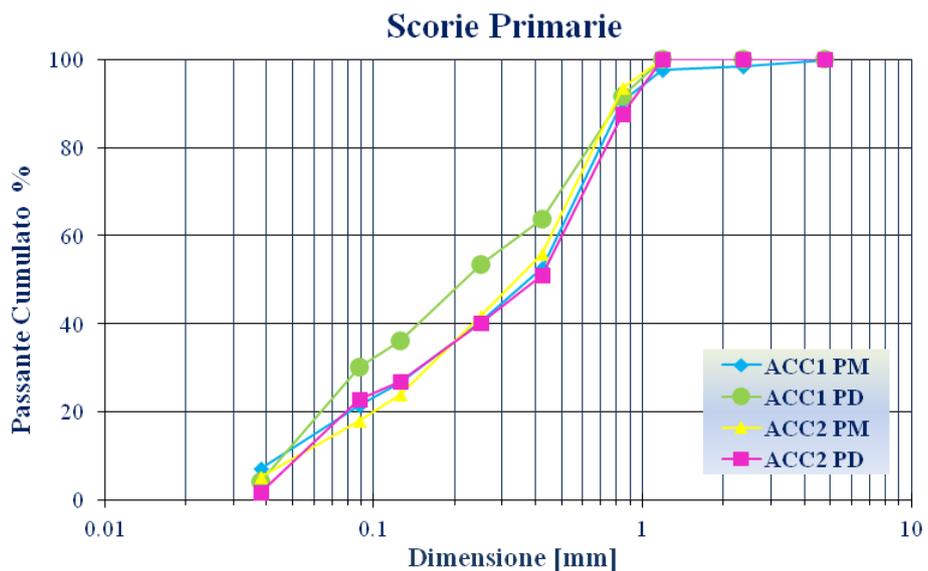


Figura 3. Distribuzione granulometrica della miscela di scorie primarie analizzate.

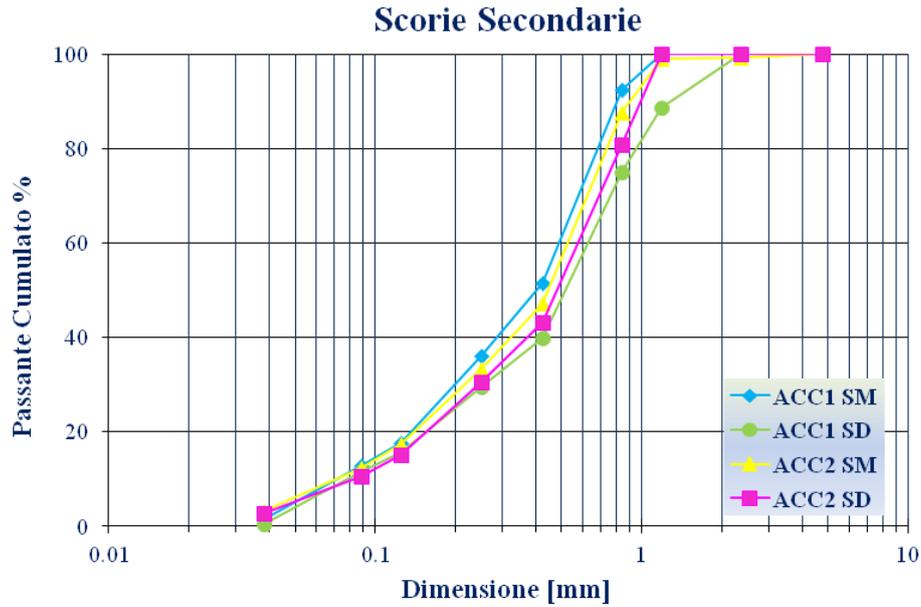


Figura 4. Distribuzione granulometrica della miscela di scorie secondarie analizzate.

Caratterizzazione chimica

Dal contenuto di carbonato di calcio, calcolato mediante analisi calcimetrica (ripetuta in doppio), tramite un bilancio di massa è stato possibile ricavare anche il contenuto di anidride carbonica, espresso come percentuale in peso, inizialmente presente nel materiale oggetto di analisi. Nella Tabella 3 vengono quindi riportate le % in peso dei carbonati e della corrispondente CO₂ contenuta in ogni tipologia di campione. Tali risultati sono serviti per calcolare la % di CO₂ sequestrata dal materiale come descritto in seguito. Come si può notare dai dati riportati in Tabella, le scorie miste presentano una concentrazione maggiore di calcite rispetto alle altre tipologie di campioni.

Tabella 3. Contenuto di calcite dei diversi residui di acciaieria analizzati.

Campione	CaCO ₃ (%)	CO ₂ (%)
Miste D	5.75	2.53
Miste DC	6.00	2.64
ACC1 PM	3.88	1.71
ACC1PD	3.50	1.54
ACC1 SM	2.00	0.88
ACC1SD	1.63	0.72
ACC2 PM	4.63	2.04
ACC2 PD	3.00	1.32
ACC2 SM	1.75	0.77
ACC2 SD	2.25	0.99

I risultati dell'analisi elementale condotta sulle diverse tipologie di scorie sono riportati nella Tabella 4. I principali elementi ritrovati in tutti i campioni esaminati sono calcio, ferro, magnesio, manganese, silicio e alluminio. Specificatamente, le scorie primarie hanno mostrato una concentrazione più elevata di Ca e Fe rispetto alle scorie miste e secondarie, mentre per queste ultime è stata misurata una concentrazione maggiore di Mn e in particolare di Al. La composizione delle scorie miste è risultata intermedia tra quella delle altre due tipologie di residui, tranne che per Mg, Na e K, probabilmente a causa della miscelazione di altre tipologie di materiali con le scorie nel sito di stoccaggio. Per quanto concerne i composti in traccia, i metalli ritrovati in quantità significativa in tutte le tipologie di residui sono cromo e vanadio. Confrontando la composizione dei due campioni di scorie primarie (ACC1PD e ACC2 PM), si può osservare che le scorie deferrizzate mostrano un quantitativo leggermente inferiore di Fe, Al, Cr, Mn e Si; questa differenza però non può essere direttamente attribuita al trattamento delle scorie dato che i due campioni sono stati prelevati da due impianti differenti.

Complessivamente, le concentrazioni misurate risultano in buon accordo con quelle indicate da studi precedenti. In particolare la composizione delle scorie miste e primarie è simile a quella riportata da Shi, 2004 e Teir et al., 2008 per i residui prodotti nell'unità BOF; mentre la composizione delle scorie secondarie risulta analoga, a parte la minore concentrazione di Ca e Si, ai valori riportati da Shi, 2004 per scorie ladle o di affinazione. Rispetto alle scorie EAF e AOD caratterizzate durante il primo anno del progetto di ricerca, le scorie BOF hanno mostrato una minore concentrazione di Ca, Cr e V ma un più elevato contenuto di Fe, Mn e, solo le scorie secondarie, Al (Baciocchi et al., 2010a).

Tabella 4. Composizione elementale (g/kg) delle diverse scorie d'acciaieria analizzate

Elemento	Miste (Miste D)	Primarie defer. (ACC1 PD)	Primarie non defer. (ACC2 PM)	Secondarie defer. (ACC2 SD)
Al	7.19	3.38	4.19	122.27
Ca	257.45	289.05	276.41	179.81
Cr	1.33	0.93	1.47	1.39
Cu	0.080	0.064	0.014	0.010
Fe	138.69	210.35	234.35	83.03
K	0.41	0.05	<0.04	0.08
Mg	69.07	41.16	37.28	60.93
Mn	23.95	30.59	34.12	47.47
Na	2.02	0.082	0.181	0.09
Si	24.62	22.38	26.65	19.22
V	0.40	0.69	0.63	0.15
Zn	0.18	0.048	<0.020	<0.020

Caratterizzazione mineralogica

I risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle diverse tipologie di scorie BOF selezionate sono riportati nelle Figura 5, Figura 6, Figura 7 e Figura 8. Come si può notare, i diffrattogrammi ottenuti per le tre principali tipologie di residui analizzati sono piuttosto diversi tra loro. Per quanto concerne le scorie miste, cfr. Figura 5, le principali fasi mineralogiche riscontrate sono: idrossido di calcio, silicato di calcio (Ca_2SiO_4), calcite e ossidi di ferro e vanadio. Per le scorie primarie, cfr. Figura 6 e Figura 7, sono state identificate oltre alla portlandite e alla larnite, altre fasi presentanti picchi significativi quali l'harturite (Ca_3SiO_5) e ossidi di

calcio e ferro. Una delle uniche differenze rilevanti tra i diffrattogrammi dei due campioni di scorie primarie analizzati è la presenza di picchi di wustite (FeO) per il campione non sottoposto a deferrizzazione. Per le scorie secondarie, cfr Figura 8, tra le fasi identificate vi è l'ossido di alluminio, risultato che è in buon accordo con l'elevato contenuto di Al misurato per questa tipologia di scorie, l'ossido di ferro e un silicato di ferro e magnesio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Confrontando i risultati ottenuti con quelli determinati per le EAF e le AOD (si veda Baciocchi et al. 2010a), si può notare come a fronte di un minor contenuto di Ca_2SiO_4 , rispetto in particolare alle scorie AOD, le scorie BOF miste ed in parte anche le primarie evidenzino un contenuto significativo di idrossido di calcio, fase reattiva con la CO_2 anche a condizioni operative blande (si veda ad esempio Baciocchi et al 2009).

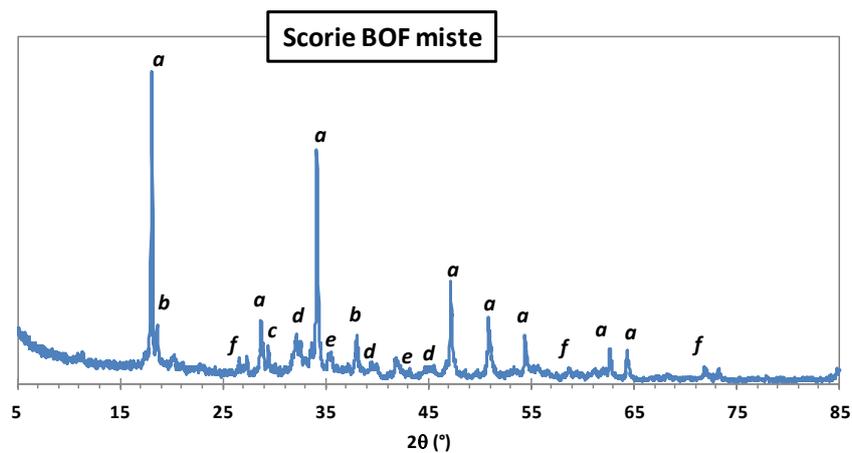


Figura 5. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle scorie miste (Miste D). Legenda: a) portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); b) brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); c) calcite (CaCO_3); d) larnite (Ca_2SiO_4); e) ossido di ferro (Fe_3O_4); f) ossido di vanadio (V_4O_7).

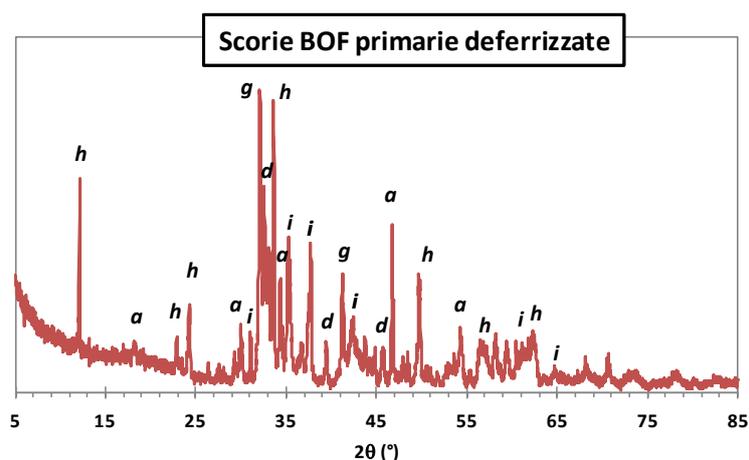


Figura 6. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle scorie primarie deferrizzate (Acc1 PD). Legenda: a) portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); d) larnite (Ca_2SiO_4); g) hatrurite (Ca_3SiO_5); h) ossido di ferro e calcio; i) ossido di rame e cromo.

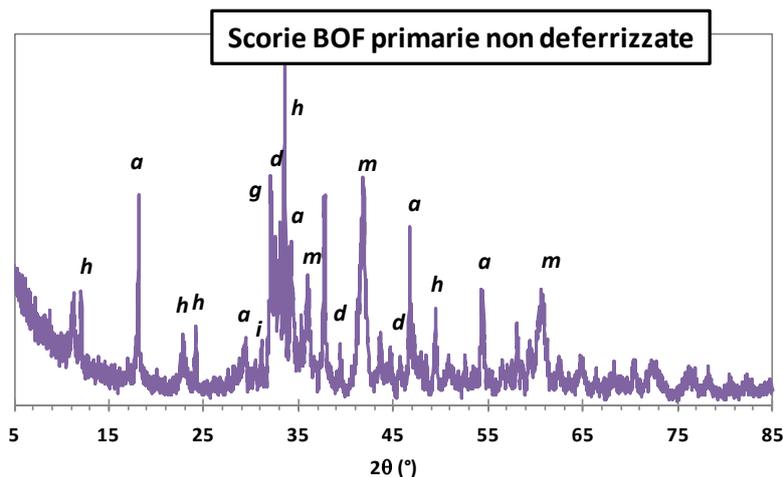


Figura 7. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle scorie primarie non deferrizzate (Acc2 PM).
 Legenda: a) portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); d) larnite (Ca_2SiO_4); g) hatrurite (Ca_3SiO_5); h) ossido di ferro e calcio; i) ossido di rame e cromo; m) wustite (FeO).

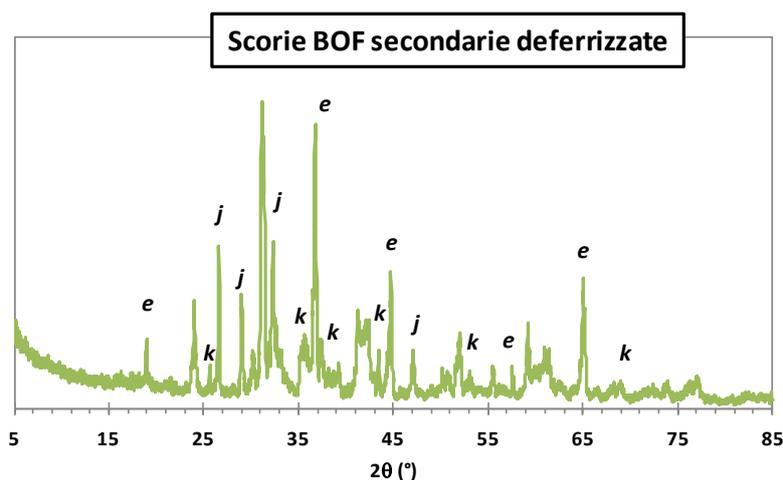


Figura 8. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle scorie secondarie deferrizzate (Acc2 SD). Legenda: e) ossido di ferro (Fe_3O_4); j) diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$); k) ossido di alluminio (Al_2O_3).

Comportamento ambientale

I risultati dei test di lisciviazione condotti sulle tre principali tipologie di scorie BOF prese in esame sono mostrati in Tabella 5. Il pH del lisciviato di tutte le tipologie di scorie analizzate è risultato alcalino, sebbene il valore misurato per le scorie miste e primarie sia risultato più alto di quello delle scorie secondarie, in accordo con i risultati dell'analisi mineralogica che ha mostrato la presenza di ossidi e idrossidi di calcio nelle prime due tipologie di residui. Per quanto riguarda la composizione degli eluati, sono da rimarcare le concentrazioni significative di Ca, riscontrate soprattutto per le scorie primarie e miste, e la concentrazione di Al misurata per le scorie secondarie. Per le scorie miste sono risultate significative anche le concentrazioni di Na e K nell'eluato. Per quanto riguarda la lisciviazione di metalli in traccia, come si può osservare, per tutti e tre i materiali, le concentrazioni misurate sono risultate molto basse, spesso inferiori

al limite di rilevazione strumentale. Confrontando i valori misurati con i limiti di legge prescritti per il conferimento in discarica e per il recupero in procedura semplificata, tutte e tre le tipologie di residui mostrano di rispettare i limiti di accettabilità in discariche per rifiuti inerti, sebbene le scorie miste e le primarie presentino valori di pH superiori al limite per il riuso in procedura semplificata ($\text{pH} < 12$).

Analizzando l'andamento della capacità di neutralizzazione acida in funzione del pH delle tre tipologie di scorie riportata in Figura 9, si può notare ancora una volta la differenza di composizione tra le scorie miste e primarie e le scorie secondarie. Le prime due tipologie di scorie, infatti, presentano capacità di tamponamento a pH 12, caratteristica di fasi come il $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pari a circa 7 eq HNO_3/kg per le scorie miste e 4 HNO_3/kg per le scorie primarie. La capacità di tamponamento risultante per valori di pH compresi tra 8 e 10 associabili a fasi come i silicati di calcio è rilevante soprattutto per le scorie miste, per le quali si può osservare anche un piccolo plateau di tamponamento a pH 6, associabile alla presenza di carbonato di calcio. Infine la capacità di neutralizzazione acida per valori di pH inferiori, riscontrabile in particolare per le scorie secondarie, può essere associato al contenuto di ossidi di ferro e alluminio della matrice solida.

Tabella 5. Risultati del test di lisciviazione a pH naturale riportati in mg/l per tutte le tipologie di scorie BOF analizzate.

	Miste (Miste D)	Primarie defer. (ACC1 PD)	Secondarie defer. (ACC2 SD)
pH	12.56	12.64	11.74
Al	0.04	0.07	410.00
Ca	950.75	1276.10	533.30
Cr	0.02	<0.02	<0.02
Cu	<0.02	<0.02	<0.02
Fe	<0.1	<0.1	0.12
K	21.42	2.86	3.85
Mg	<0.01	<0.01	0.01
Mn	<0.02	<0.02	<0.02
Na	356.20	4.79	27.23
Si	0.20	0.35	0.21
V	<0.02	<0.02	<0.02
Zn	<0.05	<0.05	<0.05

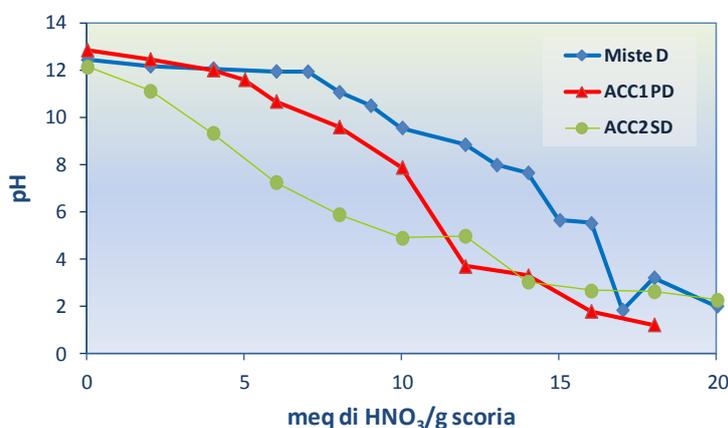


Figura 9. Capacità di neutralizzazione acida delle diverse tipologie di scorie BOF.

2 ANALISI DEL PROCESSO DI CARBONATAZIONE

In questa sezione sono presentati e discussi i risultati delle prove di carbonatazione accelerata effettuate sui residui industriali selezionati (scorie di acciaieria BOF).

Sulla base dei risultati sperimentali conseguiti durante la prima annualità del progetto di ricerca, la route di processo selezionata è stata la route ad umido, dato che anche adottando condizioni operative piuttosto blande ($T=50^{\circ}\text{C}$, $P=1-10$ bar) mediante questa modalità sperimentale si erano ottenuti risultati interessanti in termini di sequestro di CO_2 per le scorie EAF e AOD (si veda Baciocchi et al., 2010a e Baciocchi et al., 2011). Ciascun campione di scorie BOF è stato quindi sottoposto ad esperimenti batch di carbonatazione ad umido applicando le condizioni operative risultate più favorevoli per le scorie AOD e EAF. Per le tipologie di scorie BOF dimostrate più reattive con la CO_2 sono state eseguite prove a diversi tempi per studiare gli effetti di alcuni dei principali parametri operativi (temperatura, rapporto liquido solido e pressione di CO_2) sulla cinetica della reazione al fine di definire le condizioni ottimali per ogni tipologia di residuo. Le prove di carbonatazione sono state eseguite dapprima con CO_2 pura e, dopo aver selezionato il materiale più reattivo, su di esso sono state condotte prove utilizzando una miscela costituita per il 40% da CO_2 e per il 60% da N_2 , così da simulare la composizione tipica di un Syngas a valle del water-gas shift. I metodi sperimentali adottati per le prove di carbonatazione e i risultati conseguiti sono riportati nel Paragrafo 2.1.

Tutte le prove sono state effettuate sulla frazione fine dei residui ($d<0.125$ mm) dato che è ben noto che la granulometria è uno dei principali fattori che influenzano la reattività di un materiale con la CO_2 . Per questo motivo ed anche in previsione dell'accoppiamento del processo di carbonatazione con un trattamento di granulazione al fine di dar luogo ad un prodotto solido caratterizzato da specifiche caratteristiche fisiche e meccaniche, oltre che da un elevato contenuto di CO_2 sottoforma di carbonato di calcio, è stata analizzata anche l'influenza della granulometria sulla resa del processo di carbonatazione. In particolare, i risultati di prove di carbonatazione condotte su diverse frazioni di una tipologia di scorie BOF sono state interpretate mediante un modello cinetico basato sul modello "Shrinking Core" per valutare l'effetto della distribuzione granulometrica sulla resa del processo e determinare le corrispondenti costanti cinetiche. Una descrizione sintetica del modello sviluppato e dei risultati conseguiti è riportato nel Paragrafo 2.2.

Infine, sono stati valutati gli effetti del processo di carbonatazione sulle proprietà dei materiali trattati ed in particolare sulla mineralogia e sul comportamento ambientale di ciascuna tipologia di scoria. I risultati conseguiti sono riportati nel Paragrafo 2.3.

2.1 ESPERIMENTI DI CARBONATAZIONE

2.1.1 MATERIALI E METODI

Nell'ambito dell'attività sperimentale di laboratorio sono state condotte, sui residui caratterizzati, prove di carbonatazione accelerata ad umido, allo scopo di individuarne le potenzialità in termini di sequestro di CO_2 e per valutare gli effetti della carbonatazione stessa sul comportamento ambientale delle scorie.

Le prove sono state realizzate ponendo il materiale umidificato in un reattore batch inizialmente in atmosfera di CO₂ al 100% ed in seguito utilizzando un gas di sintesi composto dal 40% di CO₂ e dal 60% di azoto.

La strumentazione utilizzata è stata la seguente:

- Bilancia di precisione
- Reattore in acciaio: con porta campione interno in teflon da 150 ml
- Bagno termostatico ad acqua;
- Termocoppia di tipo K;
- Bombola di CO₂ con purezza del 99,99% oppure miscela di 40% CO₂ e 60% N₂;
- Stufa;
- Essiccatore.

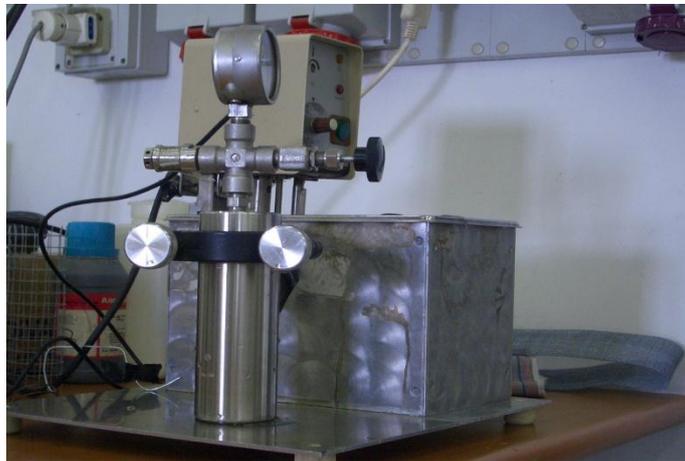


Figura 10. Reattore in acciaio e bagno termostatico.

Procedura sperimentale:

Le prove di carbonatazione sono state realizzate adottando la procedura di seguito descritta.

Tutto il materiale dopo essere stato preventivamente essiccato in stufa a 105 °C e vagliato con un setaccio di diametro $\phi < 0,125\text{mm}$ è stato conservato in contenitori chiusi di plastica.

Una volta scelto il materiale da trattare e definite le condizioni operative si è proceduto alla preparazione dei campioni. Per ogni prova sono stati realizzati 3 porta campioni di circa 2 cm di diametro, ottenuti tagliando e modellano opportunamente dei contenitori in alluminio più grandi. Ogni porta campione è stato successivamente pesato con una bilancia di precisione ottenendo così il peso della tara (P_{tara}) e sullo stesso è stato disposto il quantitativo di materiale prescelto ($P_{campione}$) nel nostro caso sempre 1 grammo. Per umidificare i campioni con acqua demineralizzata (distillata) è stata utilizzata una micropipetta. Il quantitativo di acqua aggiunto è espresso attraverso il rapporto in peso (L/S) con il quantitativo di materiale utilizzato per ogni singolo campione.

I valori L/S utilizzati nelle prove sono contenuti nel range **0.1-0.4 l/kg**.

Si illustrano di seguito (Figura 11) una fotografia dei campioni preparati per una delle prove. I tre campioni contrassegnati da un numero, sono stati posti, dall'alto verso il basso, su di una struttura verticale in fil di ferro, dotata di tre ripiani (Figura 12) che viene inserita nel reattore in acciaio.

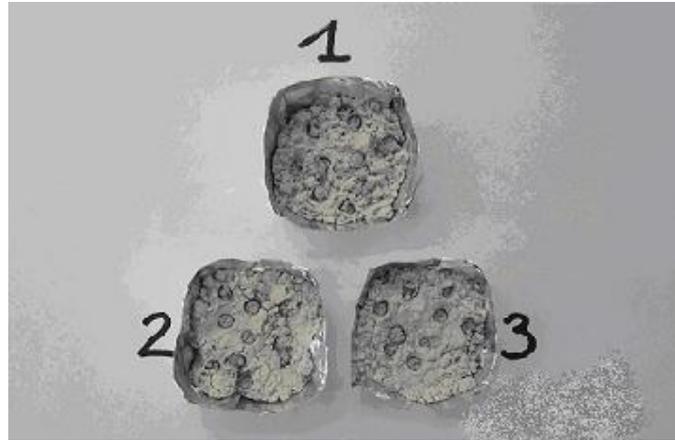


Figura 11. Campioni preparati per una delle prove.



Figura 12. Struttura verticale in fil di ferro.

Prima di inserire la struttura in fil di ferro nel reattore sul fondo di quest'ultimo è stato posto un tappo di plastica di bottiglia contenente acqua distillata satura di cloruro di sodio (NaCl) per fissare il valore dell'**umidità relativa della miscela gassosa** ad un valore pari a circa il **75%**.

Inseriti quindi il bicchiere salino e la struttura in fil di ferro con i tre campioni, si è provveduto alla chiusura ermetica del reattore e alla sua immersione in un bagno termostatico ad una temperatura prestabilita.

Si sono eseguite prove alle temperature (T) di **30 o 50°C**.

Al raggiungimento della temperatura stabilita, misurata all'interno del reattore tramite una termocoppia, dopo aver effettuato 3 flussaggi ad 1 bar per liberare il volume del reattore dall'aria atmosferica, si è

proceduto all'apertura della valvola del riduttore di pressione della bombola di CO₂, fino all'ottenimento del desiderato valore di pressione.

I valori di pressione (P_{CO_2}) sperimentati sono stati: $P_{CO_2} = 1, 3, 9 \text{ bar}$

Per studiare le cinetiche di reazione dei materiali sono state svolte prove ai seguenti tempi (t_r): $t_r = 15\text{min}, 30\text{min}, 1\text{h}, 2\text{h}, 4\text{h}, 8\text{h}, 24\text{h}$.

Al termine di ogni prova, i campioni estratti dal reattore sono stati nuovamente pesati (**Pumido**) e successivamente messi in stufa a 105°C per circa un giorno. Dopo essere stati raffreddati in essiccatore sono stati pesati nuovamente per determinare il peso secco dopo carbonatazione (**Psecco**).

Di seguito viene riportato un frammento del foglio di calcolo excel (Tabella 6) esplicativo delle modalità con cui sono stati annotati i risultati delle prove sopra descritte.

Tabella 6. Frammento del foglio di calcolo excel.

	Tara (g)	Peso (g)	Peso carbonatate (g)	Peso Secco (g)	Aumento in peso (%)
Campione 1	0.3713	1.0006	1.2485	1.0677	6.71
Campione 2	0.3393	1.0003	1.2747	1.0672	6.69
Campione 3	0.3694	1.0008	1.267	1.0666	6.57

Oltre all'aumento in peso percentuale, per ogni prova si è proceduto al calcolo della CO₂ sequestrata. Per stimare l'aumento di contenuto di CO₂ a seguito della carbonatazione, è stato misurato il contenuto di carbonati nel materiale dopo il trattamento mediante calcimetria. Si è successivamente riportato questa percentuale a quella corrispondente di CO₂, rapportando i pesi molecolari. La CO₂ contenuta nel materiale carbonatato è stata poi sottratta per il quantitativo iniziale presente nel residuo per calcolare il valore del sequestro di CO₂ netto ottenuto (CO₂ uptake):

$$CO_{2\text{uptake}} [\%] = \frac{CO_{2\text{fin}} [\%] - CO_{2\text{in}} [\%]}{100 - CO_{2\text{in}} [\%]} \times 100 \quad (1)$$

2.1.2 RISULTATI

Vengono di seguito riportati i risultati relativi alle prove di carbonatazione effettuate sui residui precedentemente descritti. Le prove sono state effettuate variando le condizioni operative, in modo da individuare i parametri ottimali alla massimizzazione del processo. Sono state effettuate inizialmente prove con CO₂ al 100% e, dopo aver selezionato il materiale più reattivo, sono state inoltre condotte su di esso delle prove con un gas di sintesi composto dal 60% di azoto e dal 40% di CO₂.

Analisi preliminare

La prima fase di sperimentazione è consistita in una fase di screening che ha portato alla selezione dei campioni migliori in termini di sequestro della CO₂. Su ogni tipologia di campione è stata infatti condotta una prova di carbonatazione a fissate condizioni operative.

I parametri utilizzati per queste prove sono i seguenti:

- T = 50 °C;
- L/S = 0.4;
- p = 9 bar;
- t = 2h;

Sono stati scelti tali valori per i parametri operativi poiché avevano fornito i migliori risultati in termini di uptake di CO₂ per le tipologie di scorie di acciaieria (EAF e AOD) analizzate durante le precedenti attività sperimentali (Baciocchi et al 2010a,b).

Nella Figura 13, Figura 14, Figura 15 e Figura 16 sono riportati i valori delle percentuali di CO₂ Uptake ottenute nelle prove di carbonatazione per ogni campione di scorie. Per semplicità e per avere un confronto diretto tra i residui di composizione simile, inizialmente, i grafici sono stati suddivisi per tipologie di scorie: Miste, Primarie e Secondarie.

Come si può notare dal grafico riportato in Figura 13 per quanto riguarda i due campioni di scorie miste, a parità di condizioni operative, le scorie miste deferrizzate presentano una % di CO₂ uptake superiore alle scorie miste campionate dal cumulo (12.6% contro 11.7%). Proprio per questo motivo le successive prove di carbonatazione sono state condotte sulle scorie miste deferrizzate.

Le percentuali di CO₂ uptake per le scorie primarie sono riportate in Figura 14. Per quanto riguarda questa tipologia di scorie, quelle provenienti dall'acciaieria 2 macinate e quelle provenienti dall'acciaieria 1 macinate e deferrizzate sono risultate essere le migliori in termini di sequestro della CO₂, per tale motivo di tali campioni è stata studiata la cinetica di reazione.

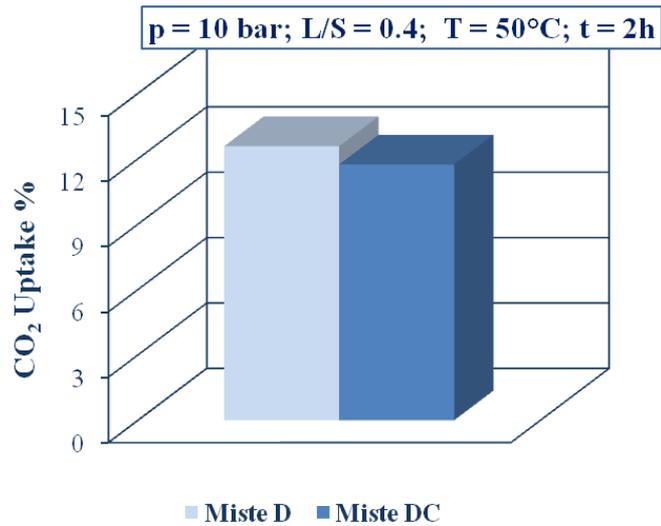


Figura 13. % di CO₂ Uptake ottenute tramite carbonatazione di scorie di tipo Misto.

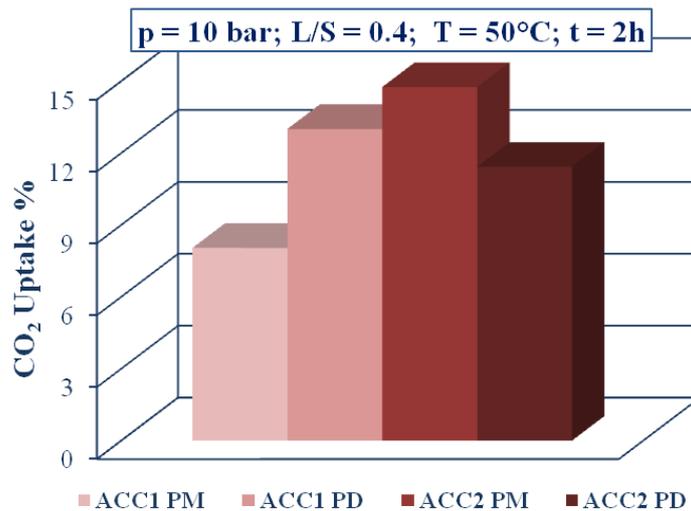


Figura 14. % di CO₂ Uptake ottenute tramite carbonatazione di scorie di tipo Primario.

Per quanto riguarda invece le scorie secondarie come si può vedere in Figura 15, le percentuali di CO₂ sequestrata risultano essere molto basse e mai maggiori del 3%. Proprio per tale motivo su tale tipologie di scorie non sono state condotte ulteriori prove di carbonatazione.

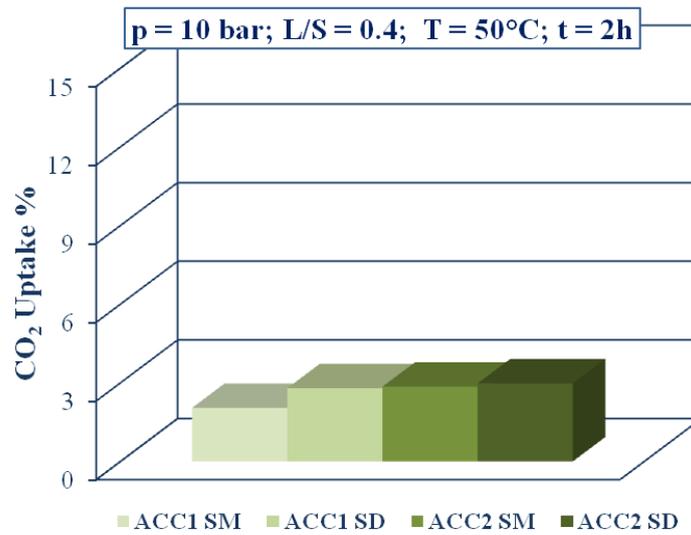


Figura 15. % di CO₂ Uptake ottenute tramite carbonatazione di scorie di tipo Secondario.

Nel grafico sottostante (Figura 16) viene riportato un confronto tra i campioni esaminati:

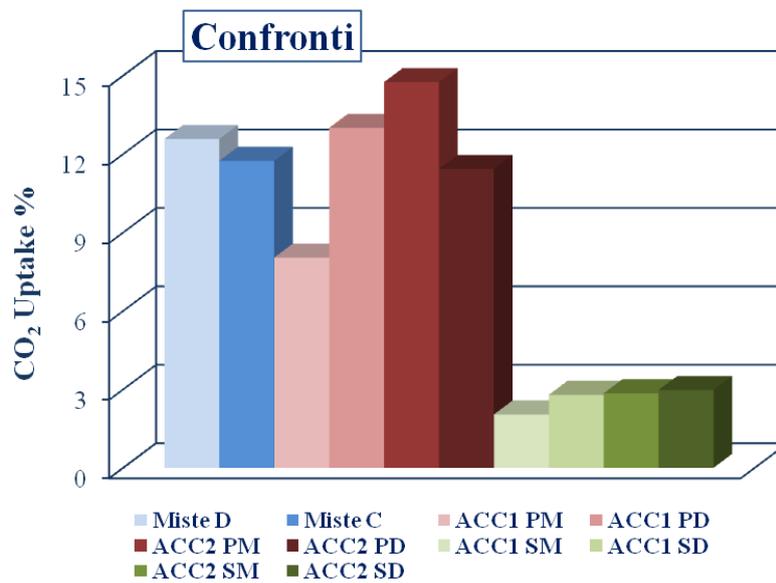


Figura 16. Confronti dei valori di % di CO₂ Uptake ottenute per i 10 campioni.

Come si può vedere le scorie più reattive sono risultate essere:

- Miste D;
- ACC2 PM;
- ACC1 PD.

A fronte di tali risultati proprio per questi tre campioni è stata quindi condotta una cinetica di reazione alle suddette condizioni operative. La cinetica è stata ricavata tramite prove che si sono svolte ai seguenti tempi: (15', 30', 1h, 2h, 4h, 8h e 24h).

In Figura 17 vengono riportati e confrontati gli andamenti delle cinetiche relative ai tre campioni di residui analizzati. Come si può notare, le scorie di tipo Misto risultano avere una buona percentuale di CO₂ sequestrata anche per tempi brevi (< 2h) mentre per prove condotte a tempi maggiori di 2 h la capacità di sequestro dei 3 campioni risulta essere molto simile. Si è deciso quindi di andare ad indagare l'influenza dei parametri operativi sul processo di carbonatazione per il campione di scorie Miste D e per una sola delle due tipologie di scorie primarie (ACC1 PD), considerando che la loro composizione e il loro comportamento a carbonatazione sono risultati essere molto simili.

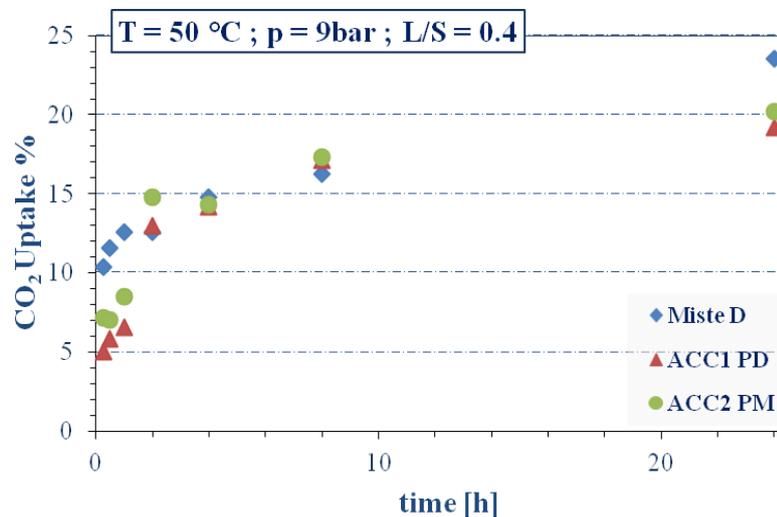


Figura 17. Cinetiche di carbonatazione per le scorie: Miste D, ACC1 PD, ACC2 PM.

Scorie Miste D

Influenza del rapporto L/S e della temperatura

Sempre per la classe granulometrica più fina si è fatto variare il contenuto d'acqua aggiunto alle scorie. Il rapporto L/S risulta infatti essere fondamentale per il rendimento di carbonatazione, in quanto influenza notevolmente la dissoluzione degli ioni calcio e magnesio presenti nel materiale (Stolaroff, 2005). Esistono infatti molti studi su processi di carbonatazione in fase slurry, ovvero con rapporti L/S solitamente pari a 2, 5, 10, 20 (ad es.: Huijgen et al., 2005 e Teir et al., 2007), i hanno riportato che rapporti L/S più bassi in genere conducono a sequestri di CO₂ maggiore. Nel presente studio, invece si è operato in modalità ad umido con rapporti L/S <1 l/kg.

Come primo passo nella ricerca delle condizioni ottimali di carbonatazione è stata fatta variare la temperatura da 50 °C a 30 °C e sono state condotte 3 prove della durata di 2 ore e ad una pressione di 9bar facendo variare il rapporto L/S da 0.2 a 0.4 l/kg. In Figura 18 vengono riportati i risultati in termini di CO₂ uptake. Come si può osservare, per questo campione di scorie la percentuale maggiore di CO₂ sequestrata è stata raggiunta utilizzando un rapporto L/S pari a 0.3 l/kg.

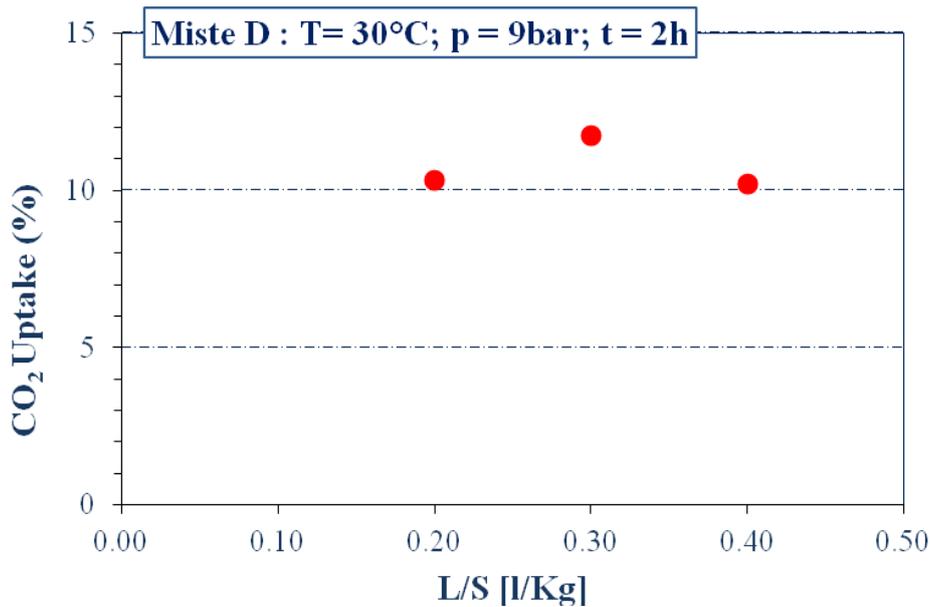


Figura 18. Influenza del rapporto L/S (l/kg) per le scorie di tipo misto.

Per poter analizzare l'effetto della temperatura si è condotta una prova della stessa durata ($t = 2h$) e alla stessa pressione ($p = 9bar$) di quelle menzionate di sopra, utilizzando un rapporto L/S pari a 0.3 l/kg e ad una temperatura di 50 °C. Tale analisi è stata effettuata in considerazione dell'elevato contenuto di $Ca(OH)_2$ riscontrato in questa tipologia di residui. In studi precedenti infatti tale fase ha mostrato una elevata reattività con la CO_2 anche alla temperatura di 30 °C (Baciocchi et al., 2009). Come si può vedere nel grafico sottostante (Figura 19), però per le scorie BOF Miste, a parità di condizioni operative, nella prova a 50 °C si è raggiunta una percentuale di sequestro della CO_2 pari al 13.6% contro un 11.7% ottenuto con la prova a 30 °C. Tale risultato ci ha permesso quindi di capire che la temperatura ottimale alla quale condurre le prove fosse 50 °C, ciò è confermato anche dal fatto che è ben noto che un aumento della temperatura favorisce la precipitazione del carbonato di calcio. Inoltre un innalzamento della stessa potrebbe favorire la dissoluzione di silicati di calcio, come il Ca_2SiO_4 , permettendone la reazione con la CO_2 , in aggiunta agli idrossidi che reagiscono già a temperature inferiori. Sulla base delle osservazioni effettuate, e limitatamente al campo di temperatura investigata, il valore ottimale può essere fissato al valore massimo testato, pari a 50°C.

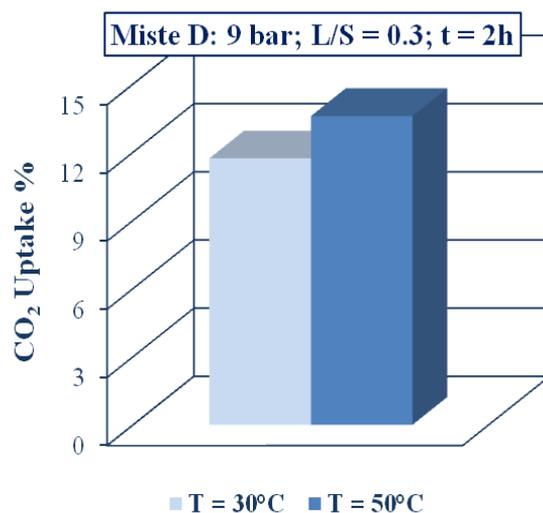


Figura 19. Confronto CO₂ Uptake per le scorie Miste al variare della temperatura.

Per indagare l'influenza del rapporto L/S sulla capacità di sequestro del campione in esame, sono state ricavate le cinetiche di reazione ad una temperatura di 50 °C e ad una pressione di 9 bar sia utilizzando un rapporto L/S pari a 0.3 che a 0.4 l/kg. Il confronto tra tali cinetiche è rappresentato nel grafico riportato in Figura 20. Come si può vedere dal grafico, il rapporto L/S, per questa tipologia di scorie, non influenza particolarmente le cinetiche di carbonatazione. E' stato comunque scelto come valore ottimale 0.3 l/kg poiché pensando ad un'applicazione su scala reale di tale processo la minimizzazione del contenuto d'acqua contribuisce ad una diminuzione dei consumi e quindi dei costi.

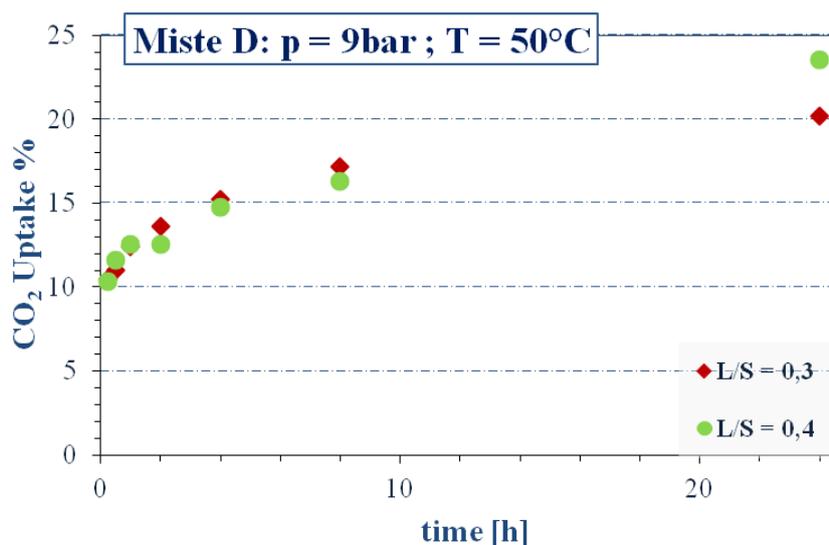


Figura 20. Confronto cinetiche per scorie Miste D al variare del rapporto L/S.

Nella Tabella 7 si riportano i valori medi di aumento in peso e di percentuale di sequestro di CO₂, misurati ai vari tempi, rispettivamente utilizzando un rapporto L/S pari 0.3 e a 0.4 l/kg. Come si può notare per questa tipologia di scorie, la media degli aumenti percentuali in peso, ad ogni tempo, risulta essere sempre minore rispetto alla % di CO₂ sequestrata dal materiale. Tale risultato è una conferma ulteriore del fatto che tale tipologia di scorie contenga un alto contenuto di idrossidi che reagendo con la CO₂ portano alla formazione di carbonato di calcio e di acqua. L'aumento in peso stimato dopo essiccamento del campione in stufa a 105 °C non permette di misurare il quantitativo di acqua liberato durante la reazione di carbonatazione e risulta quindi inferiore alla % di sequestro di CO₂ misurata tramite analisi calcimetrica.

Tabella 7. Influenza del rapporto L/S per le scorie Miste.

t [h]	L/S = 0.3		L/S = 0.4	
	Aumento in peso (%)	CO ₂ Uptake (%)	Aumento in peso (%)	CO ₂ Uptake (%)
0.25	6.66	10.47	6.97	10.34
0.5	7.69	11.03	8.59	11.59
1	8.57	12.44	9.10	12.58
2	9.60	13.59	10.44	12.58
4	11.26	15.21	11.05	14.77
8	12.99	17.19	11.69	16.27
24	14.78	20.21	16.44	23.57

Influenza della pressione

Per valutare l'effetto della pressione sul campione in esame, sono state studiate tre cinetiche di reazione, condotte a diverse pressioni di CO₂ pura, pari rispettivamente a 9, 3 e 1 bar. In base ai risultati precedentemente ottenuti, le prove sono state tutte effettuate ad uno stesso rapporto L/S pari a 0.3 l/Kg e ad una temperatura pari a 50°C. Una volta fissati i parametri operativi, per studiare la cinetica di reazione sono stati utilizzati i seguenti tempi di reazione: 15', 30', 1h, 2h, 4h, 8h e 24h.

Gli andamenti delle cinetiche di reazione sono illustrati in Figura 21. Dall'esame dei risultati si può osservare come la % di CO₂ sequestrata aumenti all'aumentare della durata della prova anche se significativi valori di CO₂ uptake vengono raggiunti già in tempi brevi.

Dal grafico si può inoltre notare come per questa tipologia di scorie la pressione non giochi un ruolo fondamentale; si può osservare, infatti come a parità di durata della prova passando da 9 a 1 bar la differenza in termini di % di sequestro di CO₂ non eccede mai i 2 punti percentuale.

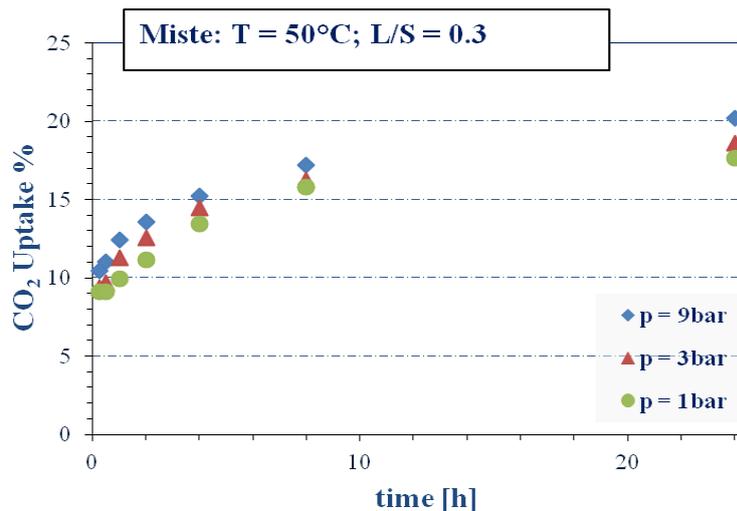


Figura 21. Cinetiche di carbonatazione condotte a diverse pressioni: 9 bar, 3 bar, 1 bar.

Per tali cinetiche sono stati calcolati anche i rendimenti di conversione del calcio tramite la seguente equazione:

$$Ca_{CONVERSION} [\%] = \frac{CO_{2UPTAKE} [\%]}{Ca_{TOT} [\%] - Ca_{CaCO_3} [\%]} \times \frac{40}{44} \times 100 \quad (2)$$

Dove:

- CO_{2Uptake} (%): rappresenta la % di CO₂ sequestrata in seguito al processo di carbonatazione e calcolata tramite l'Equazione (1);
- Ca_{TOT} (%): rappresenta la percentuale in peso di calcio totale presente nel campione di scorie analizzato e ricavato tramite l'analisi elementare;
- Ca_{CaCO₃} (%): rappresenta la percentuale in peso di calcio contenuta nei carbonati presenti nel campione tal quale (prima della carbonatazione);

In tale calcolo si assume che il calcio disponibile per la reazione di carbonatazione sia pari a tutto il calcio tranne quello legato come carbonato. In Figura 22 è riportato l'andamento del rendimento di conversione in funzione del tempo e della percentuale di CO₂ sequestrata per ogni cinetica al variare della pressione.

Come si può notare, pur non essendo il valore di calcio reattivo particolarmente elevato e considerando un alto contenuto di calcio legato sottoforma di carbonato, si ottengono ottimi rendimenti di conversione che si attestano su un valore dell'80% per le prove svolte in tempi lunghi e buoni rendimenti di conversione che si aggirano su valori del 40% per prove brevi.

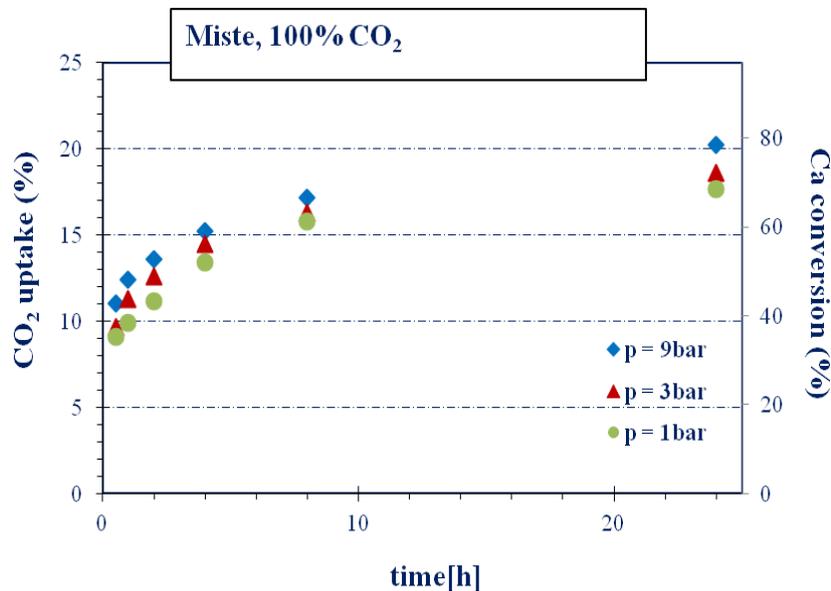


Figura 22. Andamento del CO₂ uptake e del rendimento di conversione del calcio in funzione del tempo e della pressione.

Scorie ACC1 PD

Il secondo campione di residui analizzato in termini di comportamento a sequestro della CO₂ è rappresentato dalle scorie provenienti dall'acciaieria1 di tipo primario macinate e deferrizzate.

Influenza del rapporto L/S

Anche in questo caso come primo passo nella ricerca delle condizioni ottimali di carbonatazione è stata indagata l'influenza del rapporto L/S sulla percentuale di CO₂ sequestrata. A tal fine sono state condotte 4 prove della durata di 2 ore ad una pressione di 3 bar e ad una temperatura di 50 °C facendo variare il rapporto L/S da 0.1 a 0.4l/kg. In Figura 23 vengono riportati i risultati in termini di CO₂ uptake. Come si può osservare, per tale campione di residui la percentuale maggiore di CO₂ uptake è stata raggiunta per un rapporto L/S compreso tra 0.2 e 0.3 l/kg.

Per indagare l'influenza di tale parametro e per rendere inoltre confrontabile tale campione con quello precedentemente analizzato sono state ricavate, come in precedenza, le cinetiche di carbonatazione ad una temperatura di 50 °C e ad una pressione di 9bar sia utilizzando un rapporto L/S pari a 0.3 che a 0.4 l/kg. Le

cinetiche sono riportate in Figura 24. Come si può vedere per questo campione di scorie, soprattutto per prove svolte in tempi brevi, il rapporto L/S pari a 0.3 l/ Kg risulta essere migliore rispetto a 0.4 l/kg.

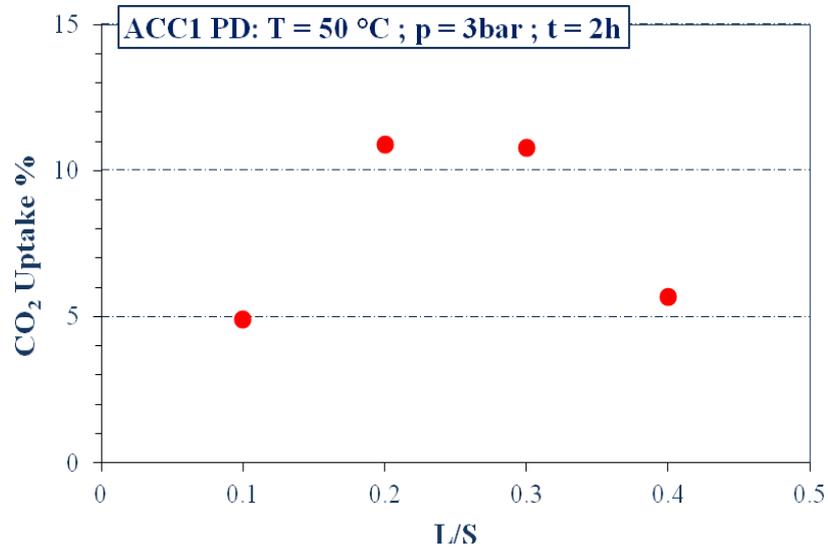


Figura 23. Influenza del rapporto L/S [l/kg] per le scorie di tipo primario.

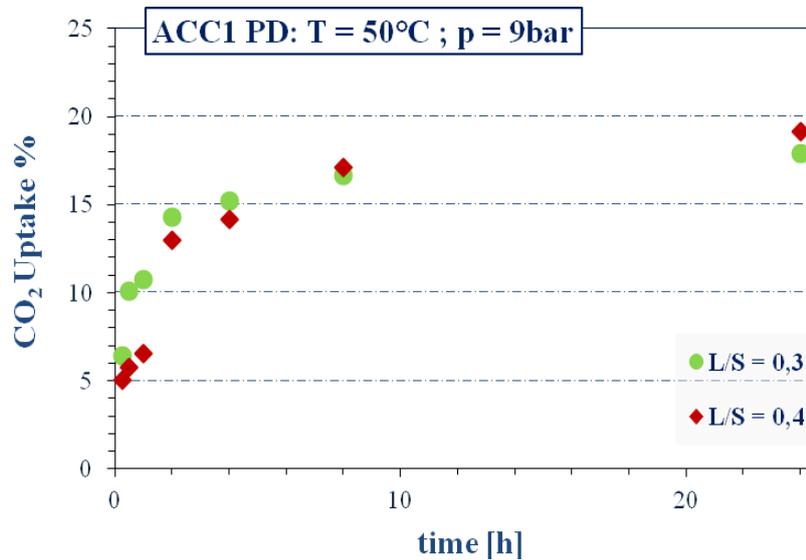


Figura 24. Influenza del rapporto L/S sulle scorie di tipo primario.

In Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. sono riportati i valori medi percentuali di aumento in peso e di percentuale di sequestro di CO₂, misurati ai vari tempi rispettivamente utilizzando un rapporto L/S pari 0.3 e a 0.4 l/kg.

Tabella 8. Influenza del rapporto L/S per scorie Primarie.

t [h]	L/S = 0.3		L/S = 0.4	
	Aumento in peso (%)	CO ₂ Uptake (%)	Aumento in peso (%)	CO ₂ Uptake (%)
0,25	8.18	6.42	7.84	5.05
0,5	12.97	10.48	7.81	5.79
1	13.65	10.77	8.96	6.55
2	17.38	14.30	18.47	13.00
4	20.28	15.18	18.14	14.16
8	21.39	16.69	22.11	17.14
24	22.42	17.92	23.67	19.17

Come si può osservare dalla tabella, per questa tipologia di scorie, al contrario del caso precedente, la media degli aumenti percentuali in peso, calcolati ad ogni tempo, risulta essere sempre maggiore rispetto alla % di CO₂ sequestrata dal materiale. Tale risultato è una conferma ulteriore del fatto che le scorie Primarie al contrario delle Miste, sono costituite prevalentemente da silicati e che l'aumento in peso maggiore dopo carbonatazione sia dovuto principalmente ad una parziale idratazione del campione indipendentemente dal sequestro della CO₂ ottenuto.

Influenza della pressione

Anche in questo caso per valutare l'effetto della pressione sul campione in esame sono state studiate tre cinetiche di reazione, condotte alle stesse pressioni di CO₂ pura utilizzate per le scorie di tipologia Mista (9, 3 e 1 bar). Le prove, i cui risultati sono illustrati in Figura 25, sono state effettuate inoltre con un rapporto L/S pari a 0.3 l/kg e ad una temperatura pari a 50 °C. Per tali prove sono state utilizzate le stesse condizioni

operative e le stesse modalità adoperate per le prove effettuate sulle scorie Miste per avere un successivo confronto tra le due tipologie di residui analizzati. Dall'esame della Figura 25, si può osservare come la percentuale di CO₂ sequestrata anche in questo caso aumenti all'aumentare della durata della prova. Si può inoltre notare come per questa tipologia di scorie la pressione influenzi la % di CO₂ uptake in modo più evidente rispetto al caso delle scorie Miste soprattutto per prove di lunga durata.

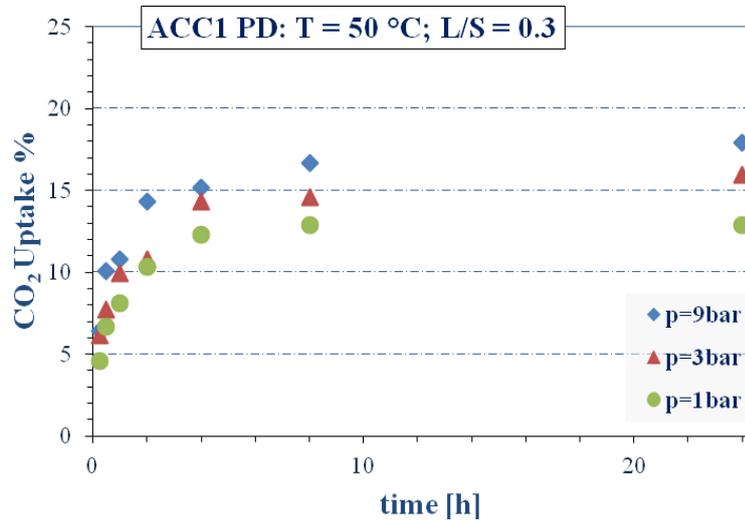


Figura 25. Cinetiche di carbonatazione condotte a diverse pressioni: 9 bar, 3 bar, 1 bar.

Anche per tali cinetiche sono stati calcolati i rendimenti di conversione del calcio. L'andamento del rendimento di conversione in funzione del tempo e della percentuale di CO₂ sequestrata per ogni cinetica al variare della pressione viene riportato in Figura 26. Come si può notare, anche in questo caso si ottengono buoni rendimenti di conversione, seppur più bassi rispetto a quelli ottenuti per le scorie di tipologia Mista. Per prove della durata maggiore di 2 ore i rendimenti di conversione sono contenuti nel range 40-60%. Per prove a tempi inferiori alle due ore il range va invece dal 20 al 40%.

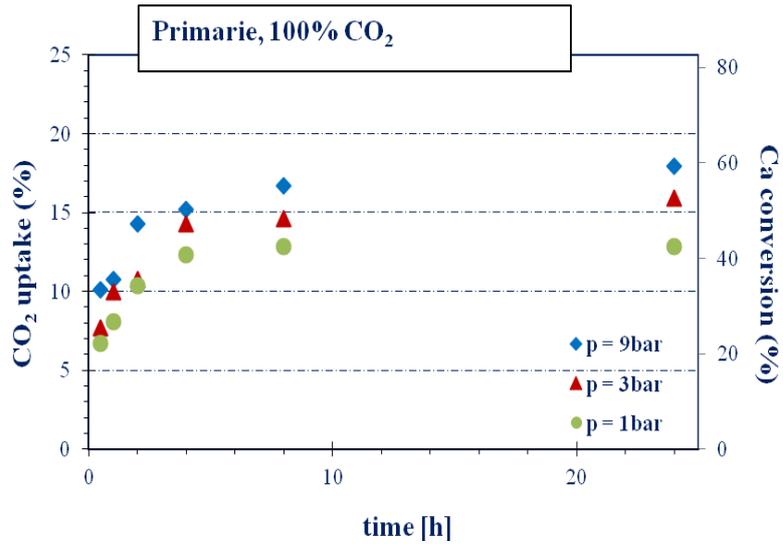


Figura 26. Andamento del CO₂ uptake e del rendimento di conversione del calcio in funzione del tempo.

Confronto tra scorie Miste D e ACC1 PD

Vengono di seguito riportati i grafici di confronto tra scorie di tipo Misto e scorie di tipo Primario a parità di parametri operativi al variare della pressione (Figura 27, Figura 28, Figura 29 e Figura 30). Come si può osservare in tutti e quattro i grafici, a parità di condizioni operative alle quali è stato ricavato le cinetiche di carbonatazione, utilizzando le scorie Miste si ottengono percentuali di CO₂ sequestrata maggiori. Tale risultato è inoltre più evidente per quanto riguarda i confronti su prove in tempi brevi. Ciò può essere spiegato dal fatto che le scorie di tipo Misto sono costituite principalmente da idrossidi che reagiscono più velocemente con la CO₂ rispetto ai silicati che invece sono i maggiori costituenti delle scorie primarie.

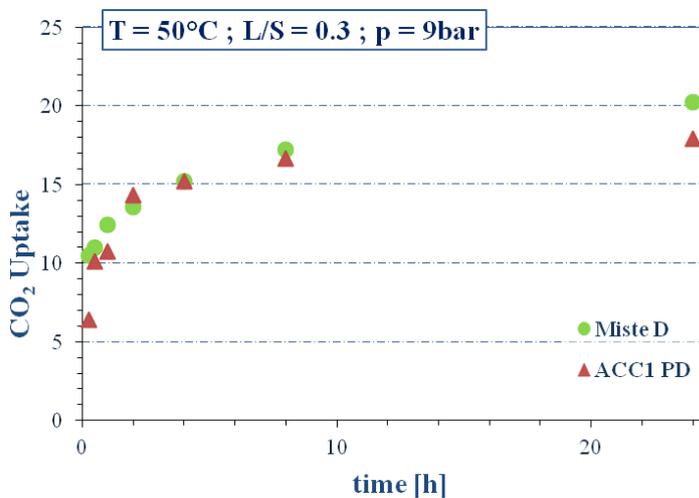


Figura 27. Confronto tra scorie Miste e Primarie a $p = 9\text{bar}$ e $L/S = 0.3\text{ l/kg}$.

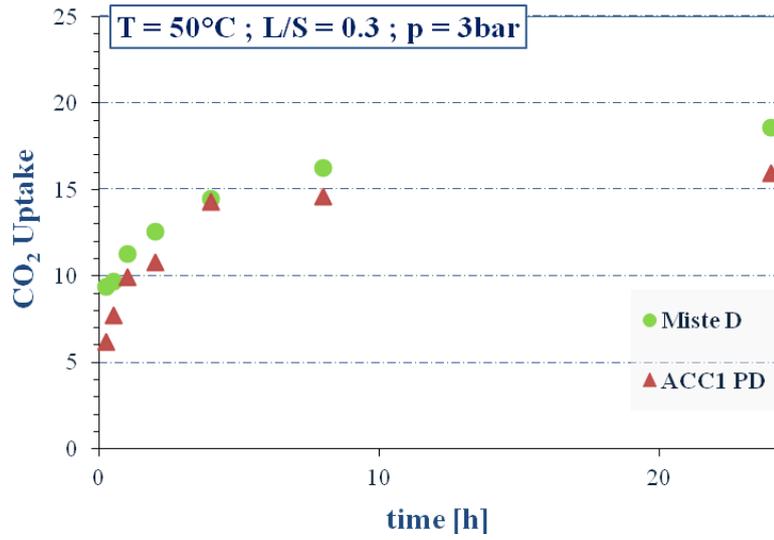


Figura 28. Confronto tra scorie Miste e Primarie a $p = 3\text{bar}$ e $L/S = 0.3 \text{ l/Kg}$.

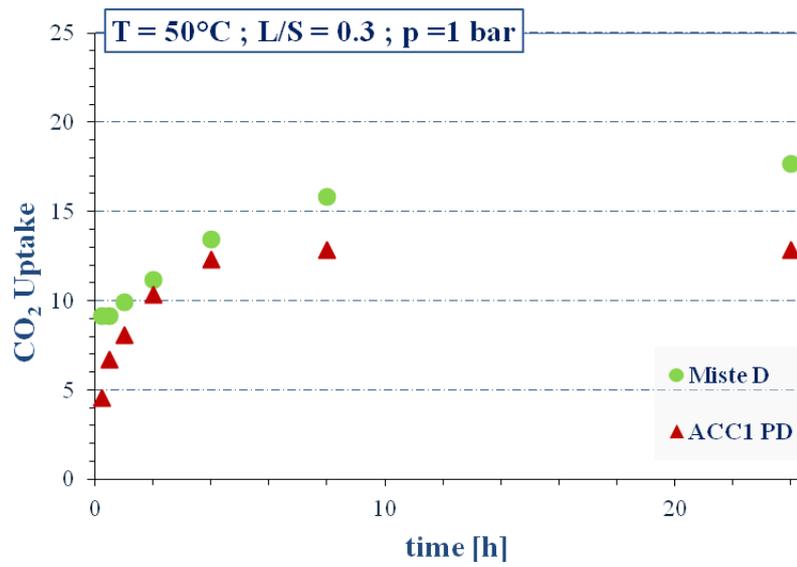


Figura 29. Confronto tra scorie Miste e Primarie a $p = 1\text{bar}$ e $L/S = 0.3 \text{ l/kg}$.

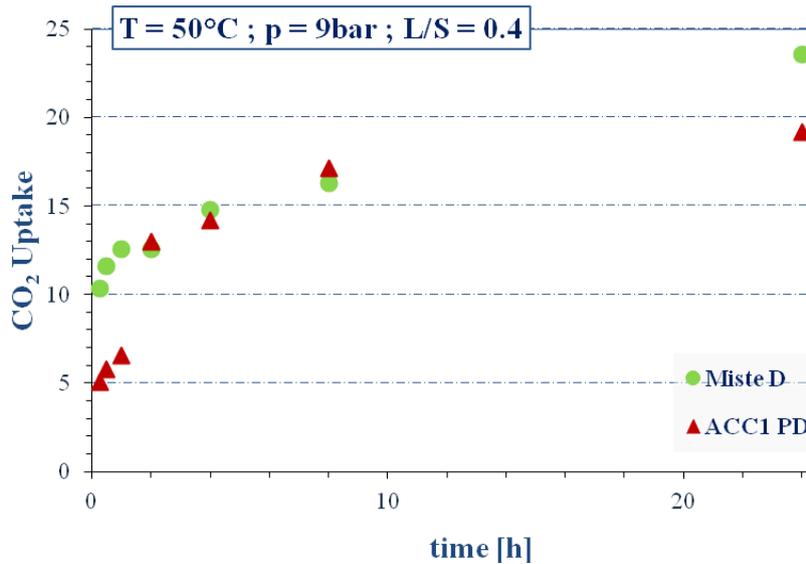


Figura 30. Confronto tra scorie Miste e Primarie a $p = 9\text{bar}$ e $L/S = 0.4$ l/kg.

Carbonatazione con miscela di CO₂ e N₂

Essendo risultate le scorie di tipo Misto le migliori in termini di sequestro della CO₂, su tale tipologia di residui sono state inoltre condotte delle prove di carbonatazione utilizzando una miscela composta dal 40% di CO₂ e dal 60% di N₂. Le modalità di svolgimento delle prove sono state le stesse di quelle in cui è stata adoperata la CO₂ pura. Nelle prove sono stati impiegati come parametri operativi fissi, i parametri ottimali ricavati nelle prove precedenti ed è stato quindi utilizzato un rapporto L/S pari a 0.3 l/kg ed una temperatura di 50 °C.

Sono state studiate, e riportate nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, tre cinetiche di reazione ricavate facendo variare il valore della pressione (10, 5 e 1 bar). Come si può vedere gli andamenti del sequestro di CO₂ con il tempo ottenuti per pressioni pari a 5 e 10 bar sono risultati molto simili tra loro, mentre per quanto riguarda la cinetica condotta alla pressione di 1 bar le percentuali di CO₂ sequestrata si attestano sul valore quasi costante del 9%. Tale differenza può essere correlata con il valore della pressione parziale di CO₂, pari in quest'ultimo caso a 0.4 bar, contro i 2 e 4 bar ottenuti per i valori più alti di pressione. E' da notare comunque che la capacità di sequestro di CO₂ misurata per un tempo inferiore a 1 h risulta simile per tutti e tre i valori di pressione testati. In Figura 32, sono riportati anche le percentuali di conversione del calcio ottenute in questo caso, che variano da un minimo del 35% ad un massimo di inferiore all'80% dopo 24 h di trattamento.

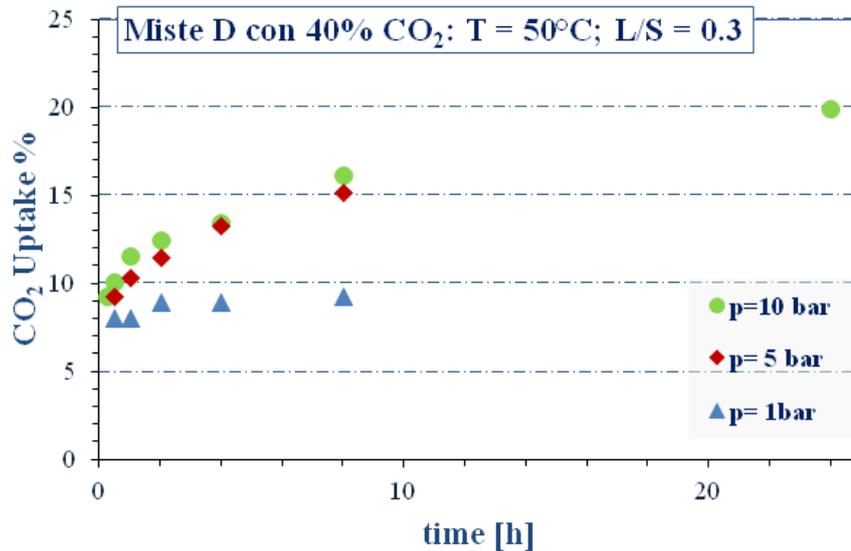


Figura 31. Cinetiche di carbonatazione con miscela condotte a diverse pressioni: 9 bar, 3 bar, 1 bar.

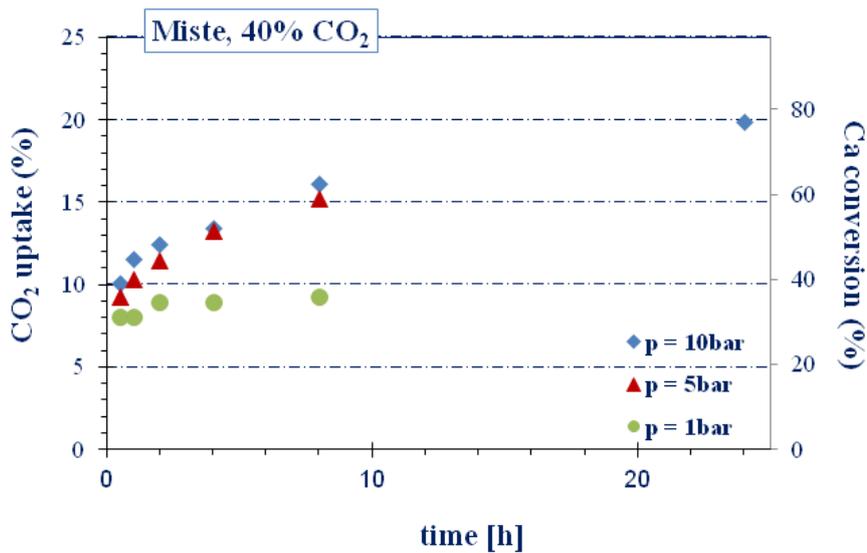


Figura 32. Andamento del rendimento di conversione del calcio per le scorie miste in funzione del tempo.

Le cinetiche condotte alle pressioni di 10 bar e di 5 bar, sono state in seguito confrontate con le cinetiche ricavate, per le stesse scorie e a parità di condizioni operative, utilizzando la CO₂ pura. Ovviamente i confronti sono stati fatti per valori simili di pressioni parziali di CO₂. Le pressioni parziali della miscela sono state calcolate moltiplicando la % molare di CO₂, pari al 40%, per la pressione utilizzata nelle prove. Quindi alla pressione di 10 bar corrisponderà una pressione parziale pari a 4 bar e ad una pressione di 5 bar corrisponderà una pressione parziale di 2 bar.

Nella Figura 33 viene riportato il confronto tra:

- $P_{CO_2} = 4 \text{ bar}$ per la miscela contenente il 40% di CO_2 ;
- $P_{CO_2} = 3 \text{ bar}$ per la CO_2 pura.

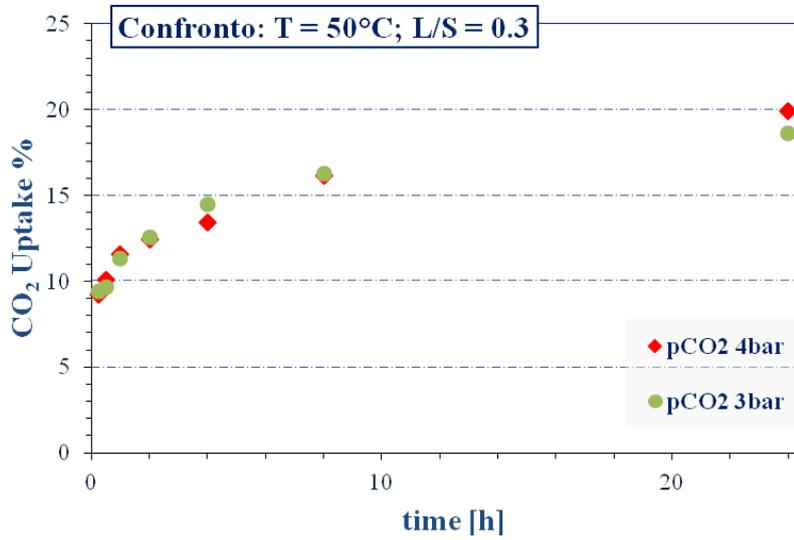


Figura 33. Confronto tra le cinetiche utilizzando CO_2 100% ($p = 3 \text{ bar}$) e CO_2 40% ($p_{CO_2} = 4 \text{ bar}$).

Nella Figura 34 viene invece riportato il confronto tra:

- $P_{CO_2} = 2 \text{ bar}$ per la miscela contenente il 40% di CO_2 ;
- $P_{CO_2} = 1 \text{ bar}$ per la CO_2 pura.

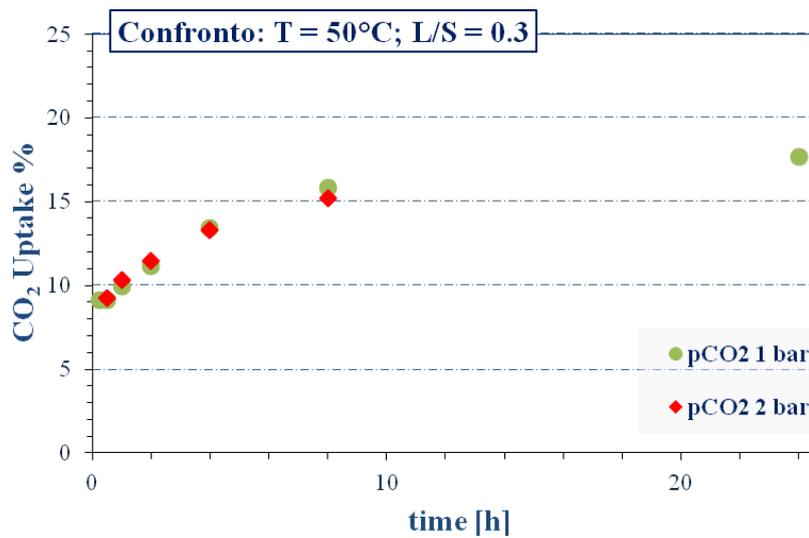


Figura 34: Confronto tra le cinetiche utilizzando CO_2 100% ($p = 1 \text{ bar}$) e CO_2 40% ($p_{CO_2} = 2 \text{ bar}$).

Come si può notare in entrambi i confronti le percentuali di sequestro della CO₂ ottenute con la miscela di anidride carbonica ed azoto risultano essere coincidenti con quelle ottenute con la sola CO₂ pura. Tale risultato è molto interessante poiché dimostra l'applicabilità del processo di carbonatazione direttamente a gas di sintesi generati ad esempio da un impianto integrato di gassificazione del carbone con cicli combinati gas-vapore subito a valle del trattamento di water gas shift. Il processo di carbonatazione quindi permetterebbe di realizzare contemporaneamente la cattura e lo stoccaggio della CO₂ evitando quindi la fase di concentrazione della CO₂ che rappresenta, come riportato da molti studi (ad es.; IPCC, 2005) uno dei processi limitanti più onerosi a livello economico per l'applicazione delle tecniche di CCS.

2.2 MODELLAZIONE DEL PROCESSO DI CARBONATAZIONE

Lo scopo della presente sezione è stato quello di individuare un modello in grado di simulare il processo di carbonatazione delle scorie di acciaieria esaminate in questo studio, in funzione di assegnate condizioni operative, concentrando l'attenzione in particolare sulla dimensione granulometrica delle particelle.

La carbonatazione infatti è un processo chimico-fisico molto complesso in cui tutte e tre le fasi (gassosa, liquida e solida) devono essere studiate approfonditamente per avere un quadro completo della reazione (vedi Figura 35).

Affinchè la reazione di carbonatazione avvenga, la CO₂ gassosa si deve dissolvere nell'acqua, che funziona da mezzo, e successivamente deve diffondere nei siti di reazione per poi infine reagire con il secondo reagente che nel nostro caso è rappresentato dalle scorie di acciaieria che sono costituite principalmente da specie contenenti calcio come ad esempio Di- e Tricalciosilicati (C₂S e C₃S) e silicato di calcio idrato. Inoltre la velocità di reazione può variare notevolmente a seconda della quantità di acqua, della dimensione della particella solida, della porosità del materiale, della pressione e della temperatura. La dimostrazione più importante di ciò è probabilmente l'effetto che ha l'acqua sul sistema: troppa acqua infatti riduce la grandezza effettiva dei pori con conseguente diminuzione della velocità di diffusione della CO₂ in essi, portando ad un sistema controllato dal meccanismo di diffusione. D'altra parte, una mancanza di acqua, e quindi del mezzo che è necessario a far avvenire la reazione, porterà ad un sistema controllato dal meccanismo di reazione stesso.

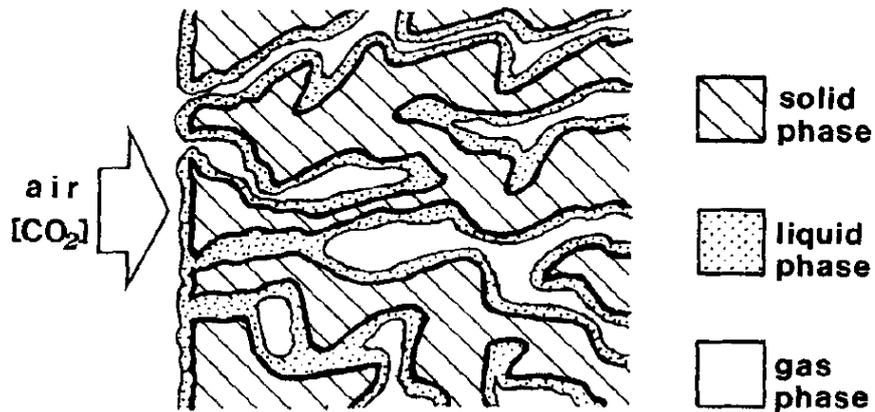


Figura 35. Schema di carbonatazione (Papadakis et. al., 1991).

Dall'analisi dei vari approcci adottati in letteratura per modellare le reazioni di carbonatazione, sono state individuate le equazioni ritenute più adatte per descrivere il processo esaminato in questo studio. In particolare l'approccio da noi scelto è stato simile a quello sviluppato da Papadakis et al., 1899; 1991. L'approccio analitico su cui si basa tale modellazione si rifà al modello sviluppato da Szekely et al. (1976) noto con vari nomi: *shrinking core model*, *unreacted core model*, *surface coverage model* etc. Tale modello è idoneo a descrivere la reazione tra un gas e un composto solido come schematizzato nella seguente equazione:



Il composto solido, in base alle assunzioni del modello, è considerato costituito, nella sue più semplici unità, da particelle sferiche dotate di una certa porosità, le cui dimensioni rimangono invariate anche a seguito della reazione (Figura 36).

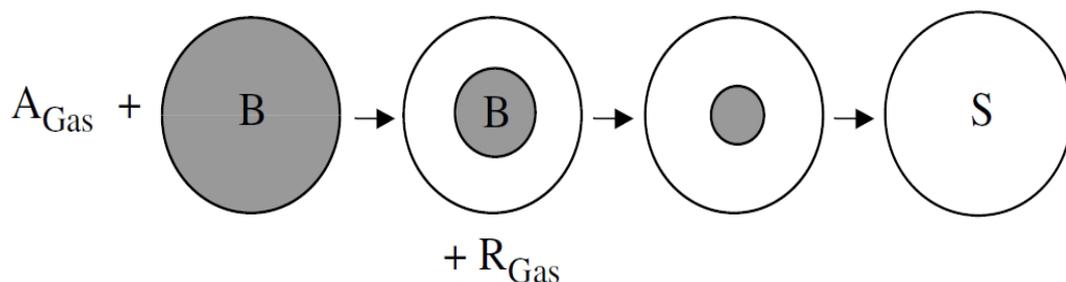


Figura 36. Schematizzazione alla base dello Shrinking Core model.

Nell'approccio dello Shrinking Core Model per convertire completamente una particella B nel prodotto finale S è inoltre necessario che si verifichino in sequenza tre passaggi.

Nello specifico, le molecole di CO_2 devono:

1. Attraversare il film stagnante che circonda la particella sferica;
2. diffondere attraverso lo strato poroso che circonda il nucleo;
3. infine reagire con l'altro reagente (specie contenenti calcio).

La velocità con cui avvengono i tre passaggi dipende da differenti parametri, come per esempio: la costante di trasferimento di massa attraverso il film, il coefficiente di diffusione effettiva attraverso i pori e i parametri di reazione come la temperatura, la concentrazione del gas etc, come schematizzato in Figura 37. Se uno dei tre passi risulta essere considerevolmente più lento degli altri, tale passaggio è responsabile della velocità complessiva della reazione diventandone lo step limitante. E' quindi possibile identificare tre casi limite che possono governare la velocità di reazione (Cussler, 2007; Baiker, 2008). Essi sono:

1. Il "reaction limited Case";
2. Lo "slag diffusion limited Case";
3. Il "film diffusion limited Case".

Queste soluzioni analitiche vengono di seguito riportate e discusse.

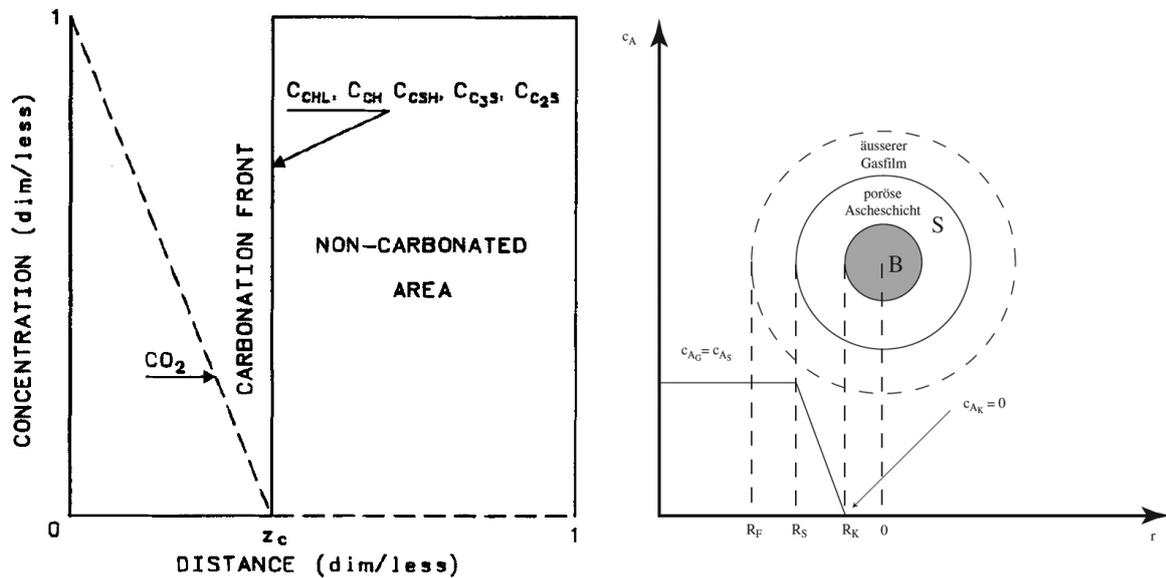


Figura 37. Profilo di concentrazione della CO_2 (Papadakis et al., 1991) (sx) e nello Shrinking core model (dx).

Slag Diffusion Limited Case

In un sistema nel quale lo step limitante è rappresentato dalla diffusione, la velocità della reazione di carbonatazione del materiale dipende dal flusso di massa della CO_2 .

Impostando due equazioni utilizzando la legge di Fick si ha:

$$-\frac{1}{A_s} \frac{dN_{CO_2}}{dt} = -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_{CO_2}}{dt} = D_e \frac{dc_{CO_2}}{dr} \quad (3)$$

Dove:

- N_{CO_2} rappresenta il numero delle moli di CO_2 ;
- A_s è l'area superficiale totale disponibile per il flusso di massa;
- D_e rappresenta la diffusività effettiva;
- C_{CO_2} è la concentrazione espressa in moli per volume.

Per un intervallo di tempo sufficientemente piccolo si può porre l'equazione (3) come costante:

$$-\frac{dN_{CO_2}}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dc_{CO_2}}{dr} = \text{cost} \quad (4)$$

Supponendo che il raggio del nucleo carbonatato cambi lentamente, cioè $R_K \approx \text{costante}$ per tempi piccoli, si può integrare la precedente espressione come segue:

$$\frac{dN_{CO_2}}{dt} \int_{R_K}^{R_s} \frac{1}{r^2} dr = 4\pi D_e \int_0^{C_G} dc_{CO_2} \quad (5)$$

In cui:

- R_s indica il raggio esterno della particella;
- C_G rappresenta la concentrazione di CO_2 in massa.

da cui si ricava:

$$\frac{dN_{CO_2}}{dt} \left(\frac{1}{R_K} - \frac{1}{R_s} \right) = 4\pi D_e C_G \quad (6)$$

Ora, considerando un cambiamento del raggio del nucleo carbonatato e notando che:

$$dN_s = \rho_s dV \quad (7)$$

dove ρ_s indica la densità molare del solido e:

$$b_{st} dN_{CO2} = \rho_s 4\pi R_K^2 dR_K \quad (8)$$

con b_{st} fattore stechiometrico, otteniamo:

$$\rho_s 4\pi R_K^2 dR_K \left(\frac{1}{R_K} - \frac{1}{R_S} \right) = -4\pi b_{st} D_e c_G dt \quad (9)$$

ed infine:

$$t = \frac{\rho_s R_S^2}{6b_{st} D_e c_G} \left[1 - 3 \left(\frac{R_K}{R_S} \right)^2 + 2 \left(\frac{R_K}{R_S} \right)^3 \right] \quad (10)$$

o per il tempo totale di reazione per una data particella r :

$$\tau_r = \frac{\rho_s R_S^2}{6b_{st} D_e c_G} \quad (11)$$

che può essere confrontata con i risultati empirici ottenuti da Papadakis et al. (1991), dove il fronte di reazione si muove proporzionalmente alla radice quadrata del tempo.

Reaction Limited Case

Nel caso dello dello Shrinking Core model dove la reazione stessa limita la velocità di trasformazione complessiva, il consumo del gas A può essere scritto come segue:

$$-\frac{b_{st}}{4\pi R_K^2} \frac{dN_{CO2}}{dt} = b_{st} k_r c_G \quad (12)$$

Dove la reazione è assunta essere del primo ordine.

Utilizzando gli stessi passaggi adottati nel caso precedente si arriva velocemente alla determinazione del tempo di reazione:

$$t = \frac{\rho_S}{b_{st} k_r c_G} (R_S - R_K) \quad (13)$$

Film Diffusion Limited Case

Cominciando dalla ormai familiare equazione differenziale:

$$-\frac{b_{st}}{4\pi R_S^2} \frac{dN_{CO_2}}{dt} = b_{st} k_m c_G \quad (14)$$

l'unica incognita da determinare in questo caso è k_m la costante di trasferimento attraverso il film. Assumendo di conoscere la costante possiamo scrivere la seguente formula:

$$t = \frac{\rho_S R_S}{3b_{st} k_m c_G} \left[1 - \left(\frac{R_K}{R_S} \right) \right] \quad (15)$$

Assumere costante il trasferimento attraverso il film è possibile in quanto la superficie totale delle particelle non cambia nel tempo. Comunque può essere utile correlare k_m con il coefficiente di diffusione secondo la seguente formula:

$$\frac{2k_m R_S}{D_e} = 2.0 + 0.6 \left(\frac{2R_S u \rho_G}{\mu_G} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_G}{2\rho_G R_S} \right)^{1/3} \quad (16)$$

dove μ_G e ρ_G sono rispettivamente la viscosità e la densità del gas e u è la velocità relativa della sfera. Nel caso di assenza di forze convettive o per dimensioni piccole delle particelle, l'equazione (16) si riduce a:

$$k_m \approx \frac{D_e}{R_S} \quad (17)$$

e l'equazione (15) diventa:

$$t = \frac{\rho_s R_s^2}{3b_{st} D_e c_G} \left[1 - \left(\frac{R_K}{R_s} \right) \right] \quad (18)$$

Caso Generale

Poiché spesso non è chiaro quale dei tre step sia il limitante a priori, si può anche utilizzare l'equazione generale per il consumo di CO₂ per una generica particella.

Il vantaggio dell'utilizzo di tale formula risiede nella maggiore correttezza del modello, anche se risulta più difficile ottenere una soluzione analitica. Ricordando che la resistenza totale al trasferimento di massa può essere vista come la somma di più resistenze in serie, l'equazione che ne risulta è la seguente:

$$-\frac{1}{A_s} \frac{dN_{CO_2}}{dt} = \frac{b_{st} c_G}{\frac{1}{k_m} + \frac{R_s(R_s - R_K)}{R_K D_e} + \frac{R_s^2}{R_s^2 k_r}} \quad (19)$$

Per indagare la validità del modello si sono condotte delle prove di carbonatazione su tre diverse classi granulometriche di una stessa tipologia di scorie; le prove sono state effettuate sulle scorie di tipo ACC1 PD ai valori di pressione, temperatura e rapporto L/S ottimali, ottenuti nelle sezioni precedenti (T= 50°C; L/S= 0.3; p= 9bar).

Le tre classi granulometriche sulle quali sono state condotte le prove di carbonatazione sono le seguenti:

- Classe grossolana: 0.425 < φ < 1.19 mm;
- Classe media: 0.125 < φ < 0.425 mm;
- Classe fina: φ < 0.125 mm.

Per la classe fina inoltre è stato considerato un diametro minimo della particella di 0.01 mm. Si riportano in Tabella 9 e in Figura 38 le percentuali di sequestro di CO₂ per le tre frazioni al variare del tempo.

Come si può notare dal grafico i valori delle % di CO₂ sequestrata diminuiscono significativamente all'aumentare della grandezza delle particelle ciò sottolinea come la superficie specifica risulti essere un parametro di influenza fondamentale per la reazione di carbonatazione e quindi per la capacità di sequestro di CO₂ del materiale.

Tabella 9. % di sequestro di CO₂ misurata per ogni frazione granulometrica.

t [h]	0.425 < Φ < 1.19mm	0.125 < Φ < 0.425 mm	Φ < 0.125 mm
	Aumento CO ₂ (%)	Aumento CO ₂ (%)	Aumento CO ₂ (%)
0.25	0.90	1.71	6.42
0.5	1.24	2.17	10.08
1	1.35	2.64	10.77
2	1.35	4.56	14.30
4	1.81	5.42	15.18
8	2.50	7.32	16.69
24	2.64	7.84	17.92

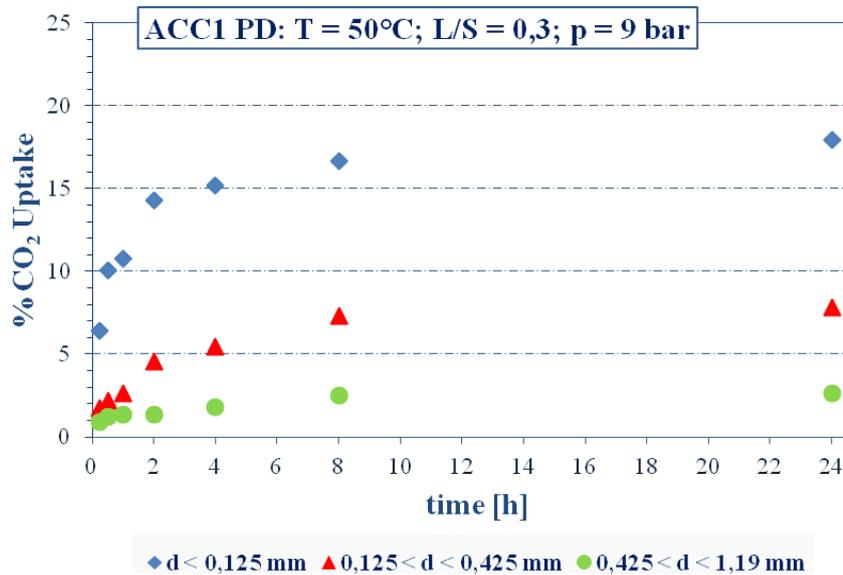


Figura 38. Cinetiche di carbonatazione ricavate per diverse classi granulometriche.

Tali dati sono stati inseriti nel modello per verificarne la validità. Esso utilizza la seguente equazione per il calcolo del coefficiente diffusivo D_e (che risulta essere il primo parametro di fitting):

$$D_{e,i} = D_{e,0} \exp\left(-\frac{(R_{S,i}^z - R_{K,i}^z)}{P^z}\right) \quad (20)$$

Dove $z \in \{0,1,2,3\}$ descrive il rapporto dimensionale e P è una costante di normalizzazione che può assumere i seguenti valori a seconda dei casi:

$$P = \begin{cases} R_{S,i} \\ R_{K,i} \end{cases}$$

Il valore di D_e ricavato dal modello tramite l'espressione (20) viene successivamente utilizzato nel calcolo del secondo parametro di fitting k_r ricavato dall'espressione relativa al caso generale (19).

Sulla base delle prove sperimentali effettuate, per il calcolo del k_r sono state effettuate le seguenti assunzioni:

- avendo utilizzato un flusso di 100% CO₂ si assume che k_m sia trascurabile in quanto non essendo presente un film la resistenza del film stesso è nulla;
- b_{st} che rappresenta il coefficiente stechiometrico, nel caso della carbonatazione è assunto paria 1.

Nel grafico riportato in Figura 39 si può vedere come gli andamenti delle cinetiche di CO₂ uptake ottenute dal modello interpolino bene i dati sperimentalia per tutte e tre le classi granulometriche considerate.

I parametri ottenuti per tale fitting sono i seguenti:

- $D_e = 1,6768 e^{-13} [\text{m}^2/\text{s}];$
- $k_r = 3,1623 e^6.$

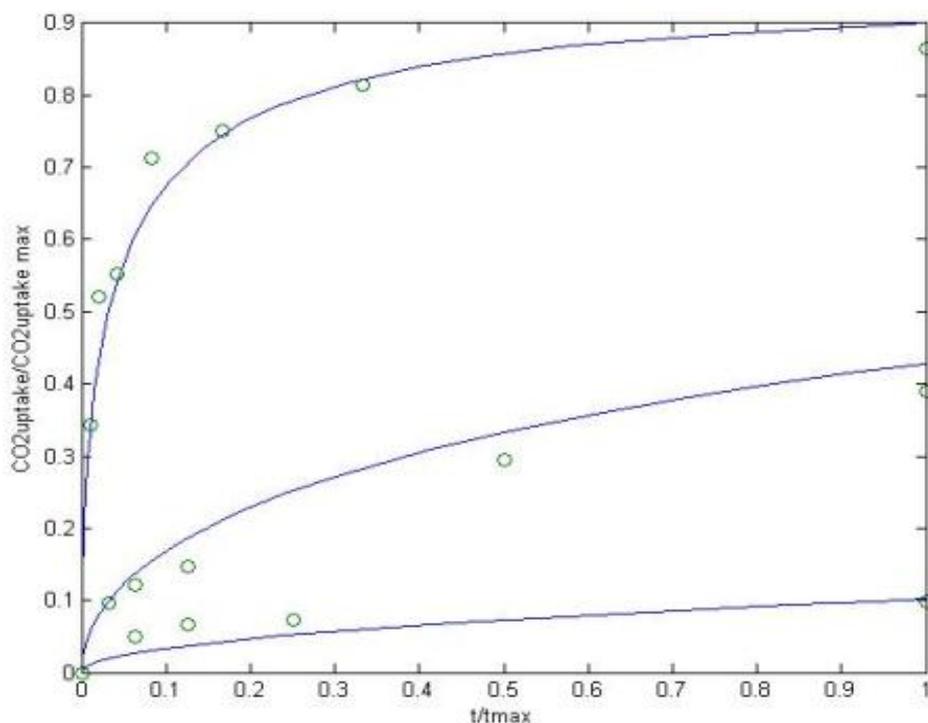


Figura 39. Fitting del modello elaborato ai dati sperimentali.

2.3 EFFETTI DELLA CARBONATAZIONE SULLE PROPRIETÀ DEI MATERIALI

2.3.1 EFFETTI SULLA MINERALOGIA

Nella Figura 40, Figura 41, Figura 42 e Figura 43 sono riportate le principali fasi mineralogiche riscontrate in ciascuna delle principali tipologie di scorie BOF analizzate prima e dopo il trattamento di carbonatazione ad umido condotto con 100% CO₂. Si può notare come per tutti i campioni tranne le scorie secondarie, nei residui carbonatati sono stati riscontrati picchi di carbonato di calcio.

Per le scorie miste (cfr. Figura 40), i residui trattati mostrano un contenuto minore di Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ e Iarnite rispetto al campione tal quale, indicando che queste fasi effettivamente reagiscono con la CO₂ per dar luogo al carbonato di calcio.

I diffrattogrammi ottenuti per le scorie primarie (cfr. Figura 41 e Figura 42) indicano una riduzione di intensità dei picchi associati a ossidi, idrossidi e silicati di calcio, sebbene per le scorie non deferrizzate, dopo il trattamento i picchi di Ca(OH)₂ risultino più marcati. Si noti inoltre che i picchi associati agli ossidi di ferro rimangono sostanzialmente invariati.

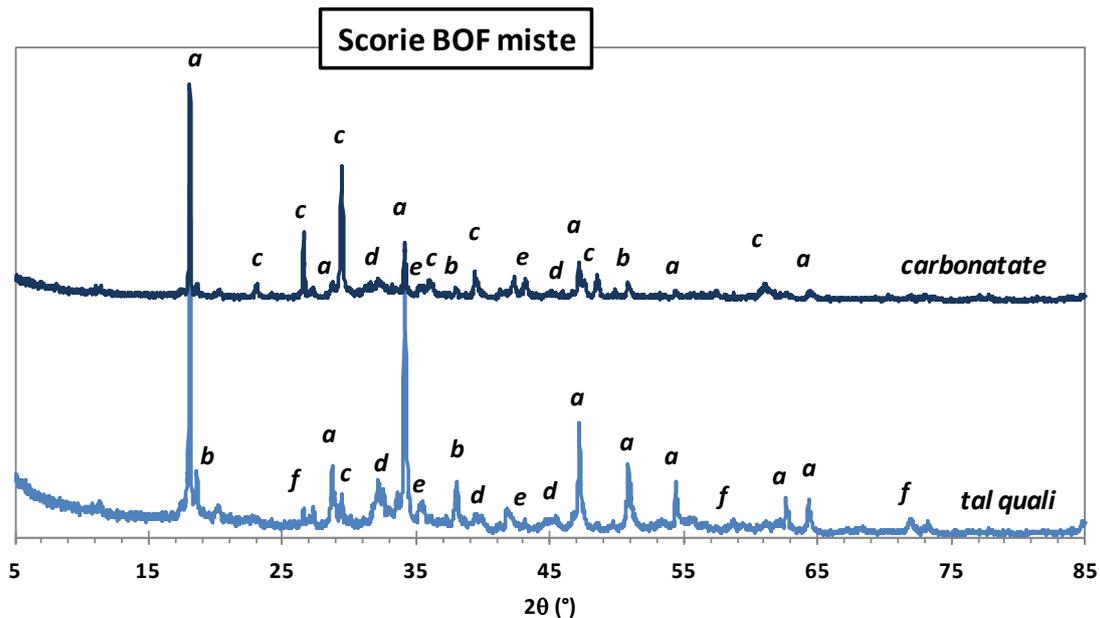


Figura 40. Effetti del trattamento di carbonatazione testato ($L/S=0.3$ l/kg; $T=50$ °C; $p=9$ bar; $t=1$ ora) sulla mineralogia delle scorie miste (Miste D). Legenda: a) portlandite ($Ca(OH)_2$); b) brucite ($Mg(OH)_2$); c) calcite ($CaCO_3$); d) larnite (Ca_2SiO_4); e) ossido di ferro (Fe_3O_4); f) ossido di vanadio (V_4O_7).

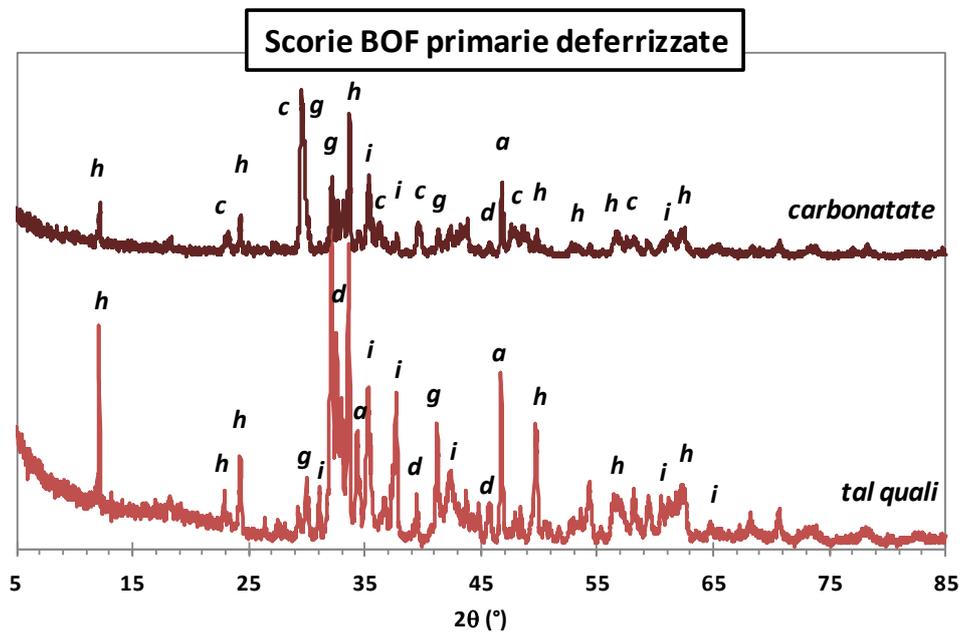


Figura 41. Effetti del trattamento di carbonatazione testato ($L/S=0.3$ l/kg; $T=50$ °C; $p=9$ bar; $t=1$ h) sulla mineralogia delle scorie primarie deferrizzate (Acc1 PD). Legenda: a) portlandite ($Ca(OH)_2$); c) calcite ($CaCO_3$); d) larnite (Ca_2SiO_4); g) hatrurite (Ca_3SiO_5); h) ossido di ferro e calcio; i) ossido di rame e cromo.

Per le scorie secondarie infine, il trattamento di carbonatazione non sembra apportare significative modifiche mineralogiche, in accordo con la bassa reattività con la CO_2 evidenziata da questo materiale.

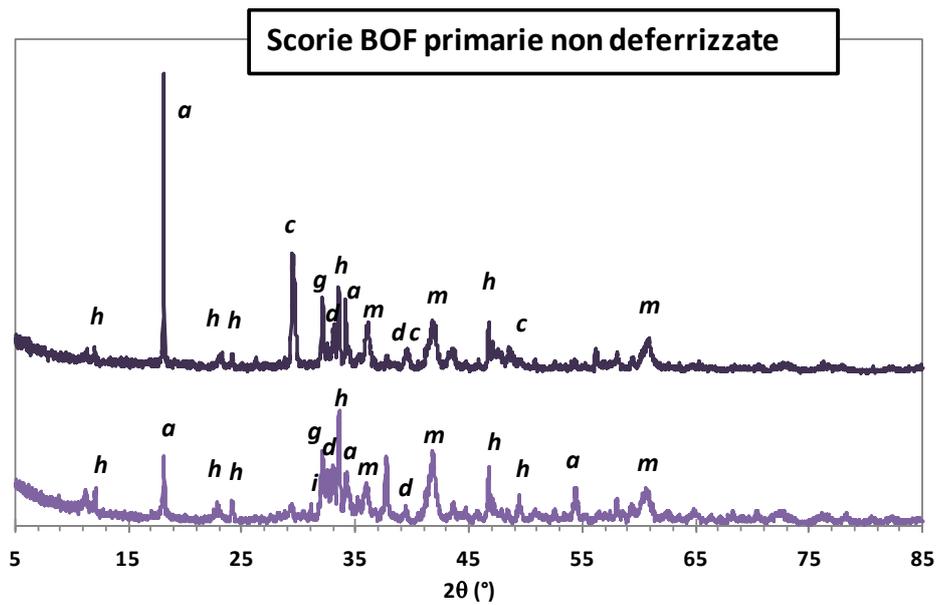


Figura 42. Effetto del trattamento di carbonatazione testato ($L/S=0.4$ l/kg; $T=50$ °C; $p=9$ bar; $t=1$ h) sulla mineralogia delle scorie primarie non deferrizzate (Acc2 PM). Legenda: a) portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); c) calcite (CaCO_3); d) larnite (Ca_2SiO_4); g) hatrurite (Ca_3SiO_5); h) ossido di ferro e calcio; i) ossido di rame e cromo.

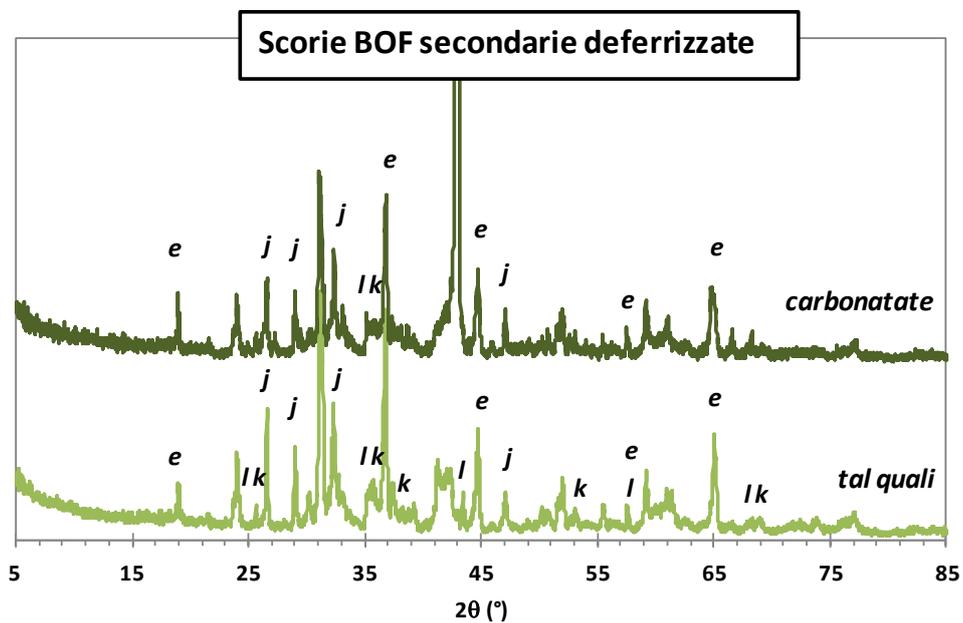


Figura 43. Effetto del trattamento di carbonatazione testato ($L/S=0.4$ l/kg; $T=50$ °C; $p=9$ bar; $t=2$ h) sulla mineralogia delle scorie secondarie deferrizzate (Acc2 SD). Legenda: e) ossido di ferro (Fe_3O_4); j) diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$); k) ossido di alluminio (Al_2O_3).

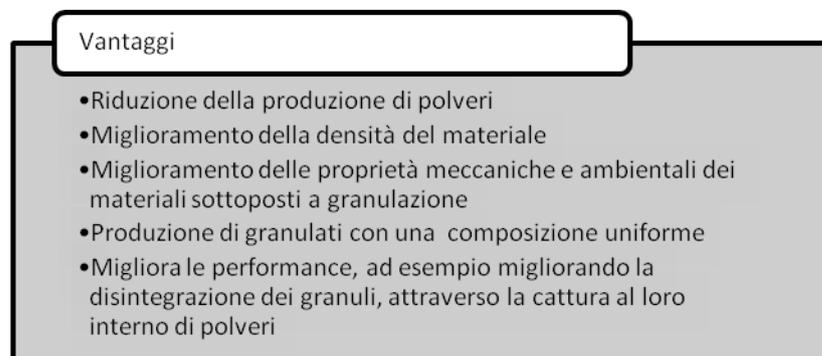
3 ANALISI DEL PROCESSO DI GRANULAZIONE

3.1 GRANULAZIONE DI RESIDUI INDUSTRIALI

La granulazione, altrimenti conosciuta come pellettizzazione, è un processo di agglomerazione delle particelle in aggregati di dimensioni maggiori e semipermanenti, mediante l'aggiunta di un legante liquido che permetta l'aggregazione delle stesse all'interno di reattori rotanti, letti fluidi, ed altri reattori in grado di mixare in modo efficiente le particelle ed il legante (Iveson et al., 2001). La granulazione è un classico esempio di "design delle particelle", in cui le caratteristiche da raggiungere delle particelle sono controllate dalla combinazione dei seguenti due aspetti: design relativo alla formulazione dei materiali da utilizzare, scegliendo quindi opportunamente il materiale e il liquido e design relativo al processo, basato cioè sui parametri operativi e sul tipo di granulatore usato.

La granulazione trova numerose applicazioni a livello industriale, in particolare nei processi di produzione di sostanze utilizzabili in ambito agricolo, produzione di detersivi, di sostanze farmaceutiche e nel settore chimico. E' proprio in quest'ultimo ambito che si stima che il 60 % dei prodotti sono realizzati sotto forma di particolati, mediante processi vari di granulazione, e circa il 20 % degli ingredienti è costituito da polveri (Iveson et al., 2001). E' quindi evidente come un processo del genere comporti numerosi vantaggi legati soprattutto ad una ridefinizione delle proprietà delle particelle; alcuni dei quali sono elencati nella Tabella 11.

Tabella 11. Vantaggi del processo di granulazione (da Iveson et al., 2001).



Nel caso della granulazione di residui ottenuti da flussi industriali, è possibile includere questo processo nel ciclo di vita del materiale, favorendone così la stabilizzazione di sostanze pericolose e/o tossiche in esso contenute. A seguito di un trattamento di questo tipo, il materiale granulato può essere riutilizzato, ad esempio nell'ambito delle costruzioni, come aggregato o come materiale di riempimento in discariche. In alternativa, se non dovesse rispettare le caratteristiche meccaniche adeguate, di cui si parlerà in seguito, questo materiale presenterà comunque delle caratteristiche ambientali, quali la ridotta presenza di polveri, o il miglioramento al comportamento alla lisciviazione. E' comunque evidente che, la possibilità di reimmettere nel ciclo di produzione un materiale di scarto dell'industria risulti un altro dei vantaggi ottenibili attraverso la granulazione.

3.1.1 I PARAMETRI CHIAVE DEL PROCESSO DI GRANULAZIONE

Di seguito verranno esposti i parametri che, sulla base dei dati sperimentali di letteratura, e come già visto nelle sezioni precedenti, sono risultati essere i più importanti nei meccanismi di granulazione. Come già detto in precedenza, questo processo è applicabile a particelle, definite granuli, che costituiscono la materia prima, ovvero la sostanza da granulare, attraverso il contributo di due elementi: il legante, che rappresenta l'elemento liquido in grado di permettere i legami chimico-fisici tra le suddette particelle, e il reattore, ovvero la struttura in cui avviene il processo. Sulla base di questi tre elementi, fondamentali in fase sperimentale per garantire una corretta granulazione, sono stati suddivisi i parametri di seguito riportati:

Proprietà tipiche dei granuli

- Porosità: all'interno di un granulatore, i granuli sono soggetti ad agitazione che comporta numerose collisioni con altri granuli e con le pareti del reattore. La porosità pertanto, sarà influenzata da queste collisioni, che a loro volta sono la causa della consolidazione tra i granuli, come verrà spiegato in seguito. La porosità condiziona inoltre la forza e la deformabilità dei granuli e la saturazione liquida, che hanno un'elevata influenza sui meccanismi di crescita degli stessi (Iveson et al., 1998).
- Distribuzione granulometrica: la distribuzione iniziale dei granuli è fondamentale in quanto da questa dipende la crescita delle particelle. Se ad esempio il sistema è costituito da granuli con una distribuzione fine e ampia, esso tende a crescere più lentamente. Allo stesso tempo, la morfologia e la distribuzione delle particelle influenzano la minima porosità raggiunta dal sistema (Iveson et al., 2001).
- Proprietà meccaniche: la capacità del materiale granulato di resistere a sollecitazioni esterne permette di valutare se è possibile riutilizzare lo stesso in applicazioni civili.

Proprietà del legante

- Quantità: il quantitativo di legante rappresenta un parametro chiave nella crescita e consolidazione dei granuli, in quanto si è visto che l'incremento della quantità di leganti a bassa viscosità (come ad esempio l'acqua), incrementa la velocità iniziale di consolidazione dei granuli (Kapur e Fuerstenau, 1969; Iveson et al., 1998). Va comunque sottolineato che, in funzione delle caratteristiche del materiale sottoposto a granulazione, vi sarà un limite oltre il quale il sistema diventa una sorta di fango, rendendolo così inefficiente ad ottenere dei risultati efficaci.
- Viscosità: la viscosità ha un'influenza sia sulla velocità con la quale i granuli consolidano, che sul valore della minima porosità raggiunto dal sistema. Essa inoltre, come Iveson et al. (1998) hanno dimostrato, incide in maniera diretta sul quantitativo di legante immesso nel sistema, in quanto per bassi contenuti di legante, i leganti viscosi consolidano meglio di quelli non viscosi. Mentre, per alti quantitativi, leganti viscosi provocano una minore consolidazione che i non viscosi. Un altro effetto studiato della viscosità è legato al fatto che essa ha una forte influenza sulla deformazione dei granuli, come mostrato a seguito di esperimenti condotti da Iveson et al. (1996); la Figura 44 mostra l'effetto della viscosità del legante su porosità minima dei granuli. Si osserva come,

considerando il rapporto liquido/solido, ovvero quantitativo di legante, pari a 0.42, a un incremento della viscosità corrisponda una riduzione della porosità finale dei granuli (Iveson et al., 1996).

- o Modalità di immissione: questo parametro è stabilito dallo sperimentatore ed influenza sia la crescita dei granuli che il contenuto di legante immesso nel sistema.

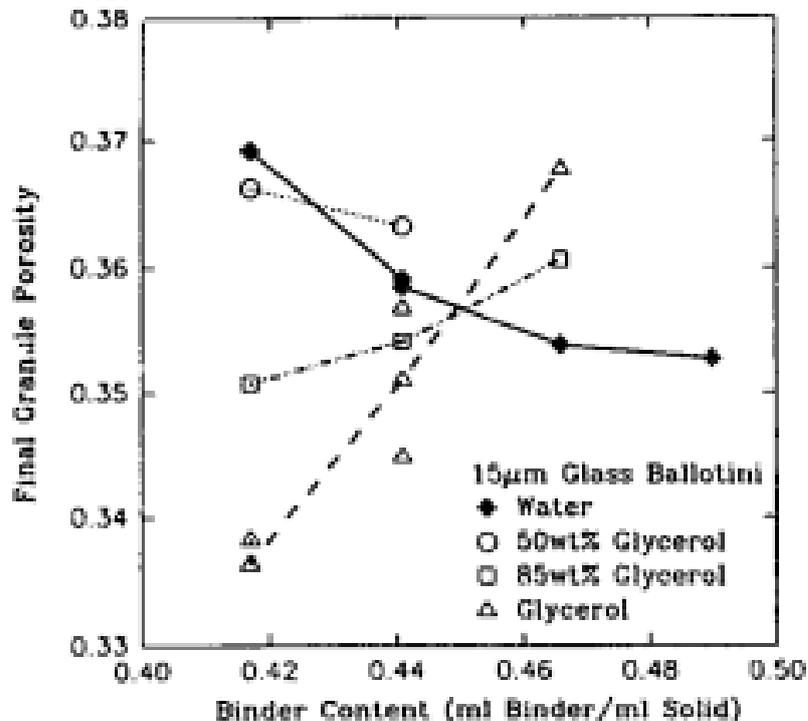


Figura 44. Effetto del quantitativo di legante e della viscosità sulla porosità minima dei granuli (Iveson et al., 1996).

Proprietà del reattore

- o Velocità: La velocità del reattore influenza sia la forza dei granuli che la velocità con la quale si ha consolidazione (Ennis et al., 1991). Incrementando la velocità con la quale si realizza il processo, e quindi applicando esternamente una sufficiente quantità di energia cinetica, è possibile però influenzare e controllare la distribuzione finale delle particelle, a causa di fenomeni quali rottura e attrito delle stesse sia con le pareti del reattore che con le altre particelle. In genere questi fenomeni sono stati riscontrati in granulatori ibridi e con maggiori potenze. (Iveson, 2001).
- o Geometria: la geometria del reattore gioca un importante ruolo in quanto in funzione di essa si possono avere uniformità o meno nella distribuzione finale delle particelle. A livello industriale e sperimentale sono stati sviluppati diversi reattori, di cui si parlerà in seguito, i cui contributi al processo di granulazione sono differenti, in funzione delle singole caratteristiche. Si avranno pertanto reattori con geometria di sezione circolare o cilindrica, con strutture addizionali, come una o più lame interne al reattore, con maggiore o minore inclinazione, il cui obiettivo è favorire influenzare la frequenza di collisione delle particelle, introducendo complesse perturbazioni al sistema. (Tardos et al., 1997).

3.2 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI GRANULAZIONE

Come già detto in precedenza, la granulazione è un processo di accrescimento per particelle di particelle di dimensioni ridotte. In realtà, essa, pur essendo ampiamente utilizzata a livello industriale per la produzione di agglomerati, è stata definita, “più un’arte che una scienza”, in quanto non è stata sviluppata una formale metodologia che permetta di predirne il comportamento a partire dalle proprietà fondamentali dei parametri in ingresso. Allo stesso modo non è perfettamente noto come variare il sistema in modo da ottenere i cambiamenti desiderati nelle proprietà dei prodotti finali. In realtà esistono diversi test e prove di laboratorio in scala in cui si utilizzano nuovi materiali da granulare, ottimizzando le apparecchiature in uso. Questo aspetto però induce un particolare problema a livello industriale, in cui, le continue e frequenti variazioni delle caratteristiche delle particelle, comporta la necessità di continue variazioni di materiale in uso presso i laboratori (Iveson, 2001).

Sulla base di quanto detto in questa sezione verranno presentate le teorie alla base del comportamento delle particelle sottoposte a granulazione. In particolare verrà inizialmente affrontata una descrizione del processo in maniera tradizionale, per poi approfondirne i meccanismi di crescita, utilizzando un approccio differente.

3.2.1 DESCRIZIONE TRADIZIONALE

L’approccio moderno alla granulazione affonda le sue basi su una descrizione tradizionale del processo, trattato da Sastry e Fuerstenau (1973), in cui una rappresentazione formale dei meccanismi è rappresentata nella Figura 45.

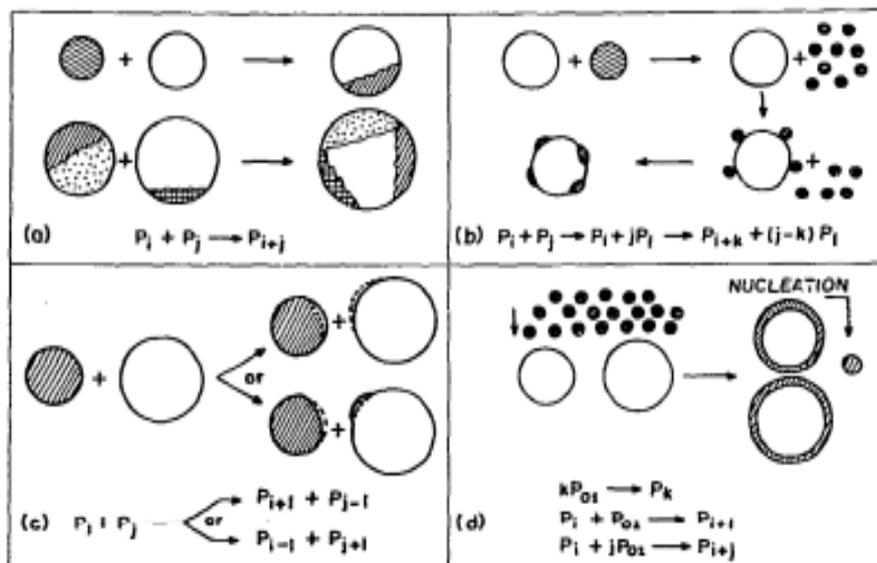


Figura 45. Rappresentazione dei meccanismi di crescita. (a) coalescenza, (b) rottura, (c) abrasione, (d) formazione di un rivestimento esterno e nucleazione (Sastry e Fuerstenau, 1973).

I simboli usati nella rappresentazione hanno il seguente significato: P_i rappresenta una particella di massa m_i , mentre P_{01} si riferisce ad un nucleo aggiunto nel sistema di massa h . Di seguito verranno descritti i meccanismi di agglomerazione e crescita delle particelle rappresentati.

Coalescenza

Questo meccanismo è rappresentato in Figura 45. Rappresentazione dei meccanismi di crescita. (a) coalescenza, (b) rottura, (c) abrasione, (d) formazione di un rivestimento esterno e nucleazione (Sastry e Fuerstenau, 1973). Figura 46 e si riferisce alla produzione di particelle di dimensioni maggiori, rispetto a quelle iniziali, mediante l'aggregazione dovuta a due o più collisioni. Seguendo la trattazione degli autori su menzionati, saranno considerati solo gli aspetti descrittivi di questo meccanismo e si considera pertanto la coalescenza è considerata un evento elementare, ovvero non sono stati, per il momento, affrontati gli aspetti matematici che la descrivono. Pertanto, la coalescenza di due particelle in collisione, rispettivamente di massa m_i ed m_j , porta alla formazione di particelle di dimensioni maggiori, con massa $m_i + m_j = m_{i+j}$. Questo meccanismo modifica il sistema, in quanto contribuisce ad una complessiva riduzione del numero di particelle, ma ne lascia inalterata la massa totale.



Figura 46. Meccanismo di coalescenza.

Rottura

Il meccanismo di rottura delle particelle, rappresentato schematicamente in Figura 47, causa la formazione di una serie di frammenti, di dimensioni variabili. In figura sono stati riportati tutti di una stessa unità di misura per una maggiore facilità rappresentativa. Questi frammenti poi, a seguito degli urti, si ridistribuiscono sulle particelle che non hanno subito rottura, causando la formazione di uno strato sulla superficie esterna. In genere, la ridistribuzione dei frammenti di particelle è racchiusa più in generale nel fenomeno della coalescenza. Inoltre, è chiaro che la rottura causa delle variazioni nelle masse degli agglomerati, ma, come nel caso della coalescenza, non altera la massa totale del sistema.



Figura 47. Meccanismo di rottura.

Abrasione

Il processo di abrasione comporta il trasferimento di materiale da una particella all'altra, senza alcuna direzione preferenziale da parte della particella interessata. Il processo è rappresentato schematicamente in Figura 48, in cui si evidenzia come, a partire da due elementi separati P_i e P_j , si possono ottenere due risultati differenti: da una parte si ha il trasferimento di P_j verso la particella P_i , dall'altra il contrario. Questo fenomeno causa un continuo cambiamento nelle dimensioni dei granuli finali, ma in sostanza non varia né il numero e né la massa totale del sistema.



Figura 48. Meccanismo di abrasione.

Nucleazione e stratificazione

La formazione di nuovi e ben definiti granuli, a seguito dell'agglomerazione delle particelle, è definita nucleazione, e rappresenta il risultato delle attrazioni capillari. In un sistema batch, la formazione di nuclei avviene durante la prima fase di rotazione del reattore. Il fenomeno della nucleazione inoltre, comporta cambiamenti sia nella massa che nel numero dei granuli che si formano nel sistema. Questo fenomeno è rappresentato in Figura 49, insieme al meccanismo di stratificazione, inteso come la capacità delle particelle presenti nel sistema di accumulare nuovi nuclei esterni. Questi due meccanismi sono stati associati in quanto la stratificazione può essere una conseguenza dell'interazione, come mostrano le immagini, o tra un insieme di particelle con un granulo, o tra quest'ultimo e un nucleo generato a seguito del processo di nucleazione. Per quanto riguarda la stratificazione quindi, si ipotizza che tutti i nuclei aggiunti abbiano la stessa massa h e non cambino le proprie dimensioni. Inoltre, le particelle cambiano la loro massa step-by-step e, ognuno di questo si verifica in un intervallo di tempo infinitesimo. E' quindi chiaro che vi è un continuo cambiamento nelle dimensioni delle particelle, determinando un incremento della massa totale del sistema e non variandone il numero totale di particelle.

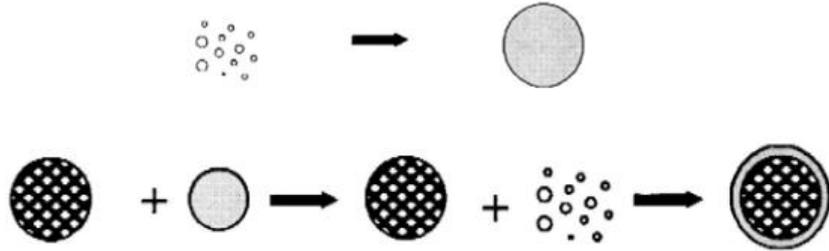


Figura 49. Meccanismo di nucleazione e stratificazione.

3.2.2 APPROCCIO MODERNO

La descrizione del meccanismo precedente presenta una serie di difficoltà interpretative, in particolare, la separazione tra i vari fenomeni dipende dalle dimensioni dei granuli e dal materiale non granulato, che a loro volta sono funzioni delle capacità dello sperimentatore di considerare nel computo anche le piccole particelle (Iveson et al., 2001).

Sulla base di queste considerazioni, diversi autori (Iveson et al., 2001, Tardos et al., 1997) hanno individuato le principali fasi caratterizzanti il processo di granulazione, e di seguito elencate:

- **Nucleazione:** fase iniziale di contatto tra il legante liquido e il materiale secco disposto nel granulatore. Il legante deve essere distribuito in maniera uniforme per garantire la formazione omogenea dei nuclei, in quanto esso rappresenta la modalità con cui aderiscono due particelle.
- **Consolidazione e Coalescenza:** processi di agglomerazione responsabili della crescita delle particelle, causati dalle collisioni tra due nuclei, tra i nuclei e i granuli secchi o tra i nuclei stessi e le pareti del reattore.
- **Attrito e Rottura:** a causa degli impatti, tra i granuli e/o dei granuli con le pareti del reattore, si può avere la rottura dei granuli.

La Figura 50 mostra le fasi appena descritte.

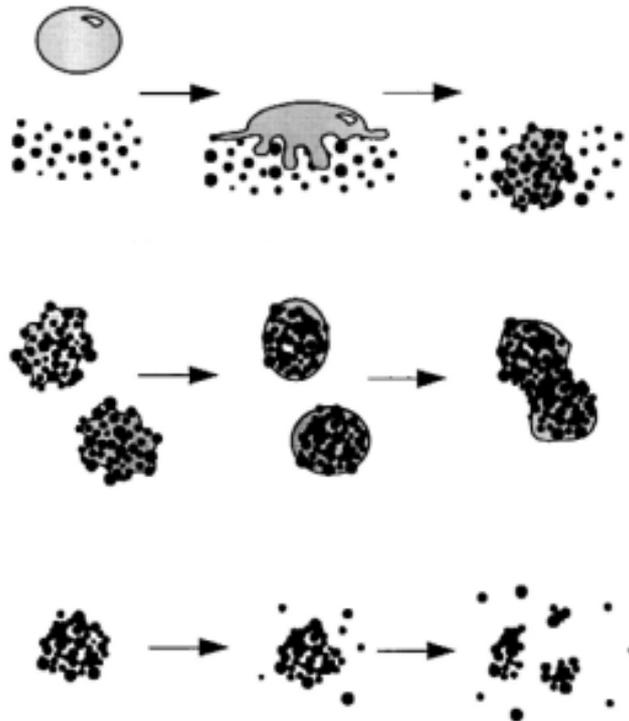


Figura 50. Fasi del processo di granulazione (Iveson et al., 2001).

Adottando quest'ultimo approccio, il processo di granulazione verrà di seguito descritto in maniera più dettagliata seguendo gli stadi già citati di formazione dei granuli. In particolare, verrà focalizzata l'attenzione sulla fase di agglomerazione delle particelle, essendo questo il principale processo responsabile della variazione delle dimensioni granulometriche dei granuli. La rottura delle particelle invece, verrà affrontata solo seguendo l'aspetto teorico-descrittivo, in quanto sperimentalmente, questo meccanismo avviene in maniera molto più probabile in granulatori ibridi o dotati di alte velocità di rotazione, differenti da quello utilizzato in questo lavoro. Inoltre quest'ultimo meccanismo, insieme a quello della nucleazione, non è stato applicato direttamente nel modello sviluppato.

3.2.3 NUCLEAZIONE

Come già detto precedentemente, la nucleazione è il primo step del processo di granulazione, in cui il liquido entra in contatto con il letto di particelle, in condizioni asciutte.

L'area in cui si verifica l'adesione tra il liquido e le particelle e si ha la formazione dei nuclei iniziali è definita "zona di nucleazione". I processi che governano tale fase, da cui dipende la distribuzione dimensionale dei nuclei, sono: la formazione dei nuclei e la dispersione del legante.

Meccanismo di formazione dei nuclei

Sulla base delle dimensioni relative tra le gocce di liquido e le particelle, sono stati definiti due meccanismi principali responsabili della formazione dei nuclei: immersione e distribuzione.

In presenza di gocce piccole, si ha la distribuzione superficiale delle gocce sulle particelle solide che eventualmente cominceranno a crescere e a formare granuli di dimensioni maggiori.

Al contrario, se le gocce sono di dimensioni maggiori rispetto alle particelle solide, la nucleazione si verifica per immersione (Iveson et al., 2001).

I meccanismi di formazione dei nuclei sono riportati schematicamente in Figura 51.

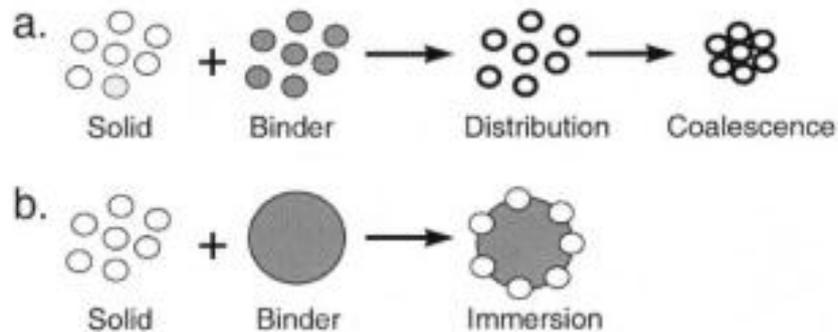


Figura 51. Meccanismo di distribuzione (a); Meccanismo di immersione (b). (Iveson et al., 2001)

La formazione dei nuclei è descritta di seguito, sia per quanto riguarda l'aspetto termodinamico che quello cinetico.

Formazione di nuclei: termodinamica del processo

Il processo di aggregazione delle particelle è stimato sulla base del quantitativo di energia necessario affinché, in presenza di un liquido, vi sia la formazione di nuclei. Per questo motivo, il processo sarà descritto da un punto di vista sia della termodinamica che della cinetica del sistema.

Uno dei parametri usati per descrivere la fase termodinamica è il coefficiente di diffusione λ , definito come una misura della capacità di combinazione tra le fasi liquido e solido. In particolare, esso è pari alla differenza tra i lavori di adesione e coesione, come si riporta di seguito (Iveson et al., 2001).

Lavoro di coesione: lavoro necessario a separare un'area unitaria trasversale di materiale dal materiale stesso:

$$W_{CS} = 2 \gamma_{SV} \quad (21)$$

$$W_{CL} = 2 \gamma_{LV} \quad (22)$$

Dove:

- W_{CS} è il lavoro di coesione per il solido;
- W_{CL} è il lavoro di coesione del liquido;

- γ è l'energia libera superficiale;
- S, L, V rappresentano le fasi solido, liquido e vapore.

Lavoro di adesione: lavoro necessario a separare un'area unitaria da un'interfaccia:

$$W_A = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) + \gamma_{LV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{LV} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (23)$$

Dove θ è l'angolo di contatto liquido-solido.

L'equazione finale del lavoro di adesione è stata ottenuta tramite la sostituzione ottenuta dall'equazione di Young, valida solo per angoli $\theta > 0^\circ$. Il fattore che stabilisce se la diffusione del liquido è termodinamicamente favorevole è il coefficiente λ , pari a:

$$- \lambda_{LS} = W_A - W_{CL} \quad (24)$$

basato sul meccanismo di diffusione del liquido sul solido, in modo tale che si formi un film superficiale e si creino legami tali da portare alla formazione di un granulo denso e forte. Questa condizione è valida per valori positivi di λ_{LS} .

$$- \lambda_{SL} = W_A - W_{CS} \quad (25)$$

basato sul meccanismo per cui la fase solida può diffondere o aderire sulla fase liquida, senza la formazione alcuna di film. In questo caso, proprio perché non c'è né diffusione liquida né formazione di film, i legami si formeranno solo dove si ha il primo contatto tra la particella e il legante. L'assenza di legami comporta la formazione di granuli deboli e molto porosi. Questa condizione è inoltre garantita per valori positivi di λ_{SL} .

Formazione dei nuclei: cinetica del processo

La cinetica di formazione dei nuclei si quantifica sulla base del tempo necessario ad una singola goccia di liquido di penetrare nella superficie porosa del materiale solido. Esso è dato da (Hapgood et al., 2003):

$$t_p = 1,35 \frac{V_0^{2/3}}{\varepsilon^2 R_{pори}} \frac{\mu}{\gamma_{LV} \cos \theta_d} \quad (26)$$

Dove:

- V_0 è il volume della goccia;
- ε è la porosità del letto di materiale solido;
- $R_{pори}$ è l'effettivo raggio dei pori, considerati di tipo cilindrico.
- μ è la viscosità del liquido;
- θ_d è l'angolo di contatto liquido-solido.

Il meccanismo di nucleazione è quindi influenzato dalle relative dimensioni sia delle gocce di legante che delle particelle iniziali.

Distribuzione del liquido

Il tasso di dispersione del liquido nella matrice solida è uno step cruciale nel controllo delle proprietà dei granuli in quanto influenza direttamente la distribuzione dimensionale dei nuclei. Allo stesso modo, altri autori hanno dimostrato che ad esempio esiste una correlazione tra la distribuzione dimensionale dei nuclei e l'altezza dell'ugello da cui fuoriesce il liquido, mostrando quindi una forte dipendenza tra la diffusione del liquido e i reattori usati (Ennis et al., 2001).

Il processo di nucleazione a seguito dell'immissione di una goccia di legante in fase solida e rappresentato nella Figura 52, è definito da 5 stadi:

1. Formazione della goccia dall'ugello contenente il liquido;
2. Impatto e rottura: la goccia, cadendo, impatta la superficie solida e si possono verificare due condizioni:
3. Coalescenza: si verifica se l'infiltrazione della goccia nella superficie è causata è lenta, o se il flusso di liquido è elevato. La coalescenza porta ad una più ampia distribuzione finale dei nuclei.
4. Infiltrazione liquida: si verifica in presenza di azioni capillari.
5. Dispersione: mescolamento delle due fasi a seguito di dispersione meccanica.

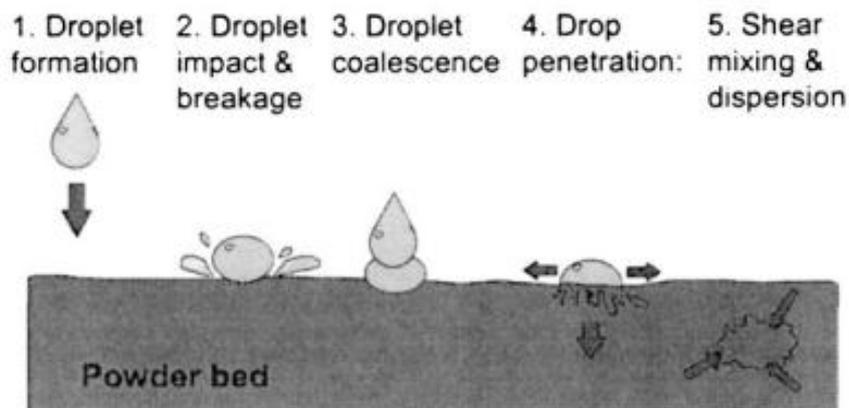


Figura 52. Stadi di nucleazione (Ennis et al., 2001).

Ennis et al.(2001) hanno elaborato una teoria per individuare le condizioni ideali affinché si verifichi la nucleazione. In particolare, essi hanno definite:

- il numero di gocce n_d prodotte dall'ugello nell'unità di tempo, dove V è il flusso volumetrico dello spray e d_d è una dimensione media della particella:

$$n_d = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi d_d^3} \quad (27)$$

- l'area totale delle gocce prodotte dall'ugello per unità di tempo:

$$a_{dT} = a_d n_d = \frac{3V}{2d_d} \quad (28)$$

- il coefficiente adimensionale del flusso di spray, dove A rappresenta l'area delle particelle attraverso la zona dello spray:

$$\Psi_a = \frac{3V}{2Ad_d} \quad (29)$$

Per far sì che il fenomeno di nucleazione possa avvenire in condizioni controllate, il flusso Ψ_a deve assumere valori inferiori ad 1, altrimenti la superficie solida nella zona dello spray tende a seccarsi, e non è più possibile avere il processo sotto controllo.

La mappa del regime di nucleazione

I parametri τ_p e Ψ_a sono usati per costruire la mappa di nucleazione, mostrata in Figura 53, in cui l'asse verticale è dato da τ_p , definito come il rapporto adimensionale tra t_p , tempo di infiltrazione della goccia, e t_c , tempo di circolazione della particella, mentre sull'asse orizzontale è presente Ψ_a .

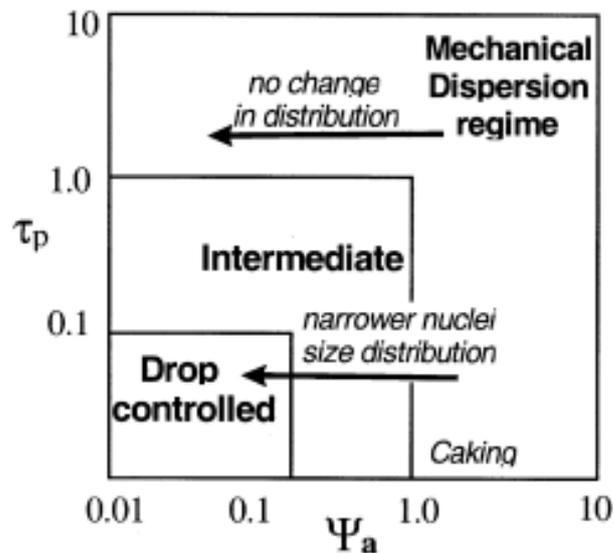


Figura 53. Mappa di nucleazione. (Hapgood et al., 2003).

La mappa è divisa in tre zone:

- Ψ_a e τ_p variabili tra 1 e 10: zona del regime di dispersione meccanica;

- Ψ_a e τ_p variabili tra 0,1 e 1: zona intermedia;
- Ψ_a e τ_p variabili tra 0,01 e 0,1: zona di caduta controllata.

Hapgood et al. 2003 proposero questa mappa concettuale sulla base del fatto che la nucleazione è definita come la combinazione di due differenti meccanismi, l'uno preponderante sull'altro in funzione delle diverse condizioni operative: il comportamento di una singola goccia, controllato dalle proprietà del materiale e funzione del tempo di infiltrazione t_p , e le interazioni tra le diverse gocce, controllato dal flusso Ψ_a . Alla base di questa idea vi è il concetto di nucleazione ideale, che rappresenta l'insieme di condizioni affinché una goccia di legante produca un nucleo.

Nella fase di caduta a regime controllato (Drop controlled), le dimensioni delle gocce liquide controllano le proprietà del sistema, in quanto la distribuzione dei nuclei riflette la distribuzione dimensionale delle gocce che si infiltrano nei pori delle particelle. In particolare, sono state individuate due condizioni possibili affinché la nucleazione possa avvenire in questo regime:

- Bassi valori di Ψ_a : il flusso del getto liquido deve essere basso, tale che le gocce non si sovrappongano e si infiltrino il più velocemente possibile nelle porosità delle particelle solide. Questa è però, una condizione necessaria ma non sufficiente affinché vi sia nucleazione in regime controllato, perché la goccia deve avere, anche se piccolo, un opportuno tempo di infiltrazione in modo da inumidire le particelle solide (Ennis et al., 2001).

- Rapidi tempi di infiltrazione t_p della goccia: questa condizione è necessaria per evitare la sovrapposizione, a seguito della miscelazione nel granulatore, con altre gocce parzialmente assorbite dalle altre particelle solide.

In presenza di leganti viscosi, la coalescenza tra le gocce avviene sulla superficie del letto solido, in quanto esse non riescono ad infiltrarsi nei pori e formare nuclei. Questa condizione genera una larga distribuzione dimensionale dei nuclei e domina il regime di dispersione meccanico.

Si nota inoltre che la distribuzione dimensionale dei nuclei è influenzata dal tempo di infiltrazione più che dal coefficiente di flusso, a causa della differente distribuzione nella mappa dei vari regimi, perché per t_p compreso tra 1 e 10, al variare del coefficiente di flusso, l'unico regime di dispersione è quello meccanico; per t_p compreso tra 0 e 0.1 al variare di Ψ_a entrambi i regimi sono interessati da differenti distribuzioni dimensionali.

Nella zona intermedia invece, il regime è dovuto sia alle dinamiche con cui si ha l'infiltrazione delle particelle che alla dispersione delle forze di taglio. Se la velocità di aggiunta del legante supera quella di dispersione dello stesso, si ha la formazione di granuli, anche se questo processo è molto difficile da controllare (Iveson et al., 2001).

3.3 ESPERIMENTI DI GRANULAZIONE

3.3.1 MATERIALI E METODI

Le tipologie di residui che sono state utilizzate per le prove sperimentali di granulazione sono le scorie BOF deferrizzate e le scorie AOD, la cui caratterizzazione è riportata nel Paragrafo 1.2.2 e in Baciocchi et al., 2010a,b. Per analizzare l'eventuale effetto del processo di granulazione sulla mineralogia dei residui analizzati sono state effettuate analisi a raggi X impiegando i metodi descritti nel Paragrafo 1.2.1.

Il reattore

Set-up iniziale

Il reattore utilizzato nelle prove di granulazione è costituito dalle seguenti parti:

- Corpo centrale cilindrico in acciaio inox con diametro = 31 cm ed altezza = 22 cm. (Figura 54).
- Motore necessario per la rotazione del reattore, a velocità variabile e controllabile dall'operatore mediante apposita manopola (Figura 55).
- Possibilità di inclinazione del sistema.
- Lame in grado di favorire il processo di granulazione all'interno del granulatore (Figura 56).

Inizialmente il sistema presentava un'inclinazione pari a circa 15°, un motore con potenza ridotta (potenza = 0.06 kW) e venivano utilizzate 4 lame per la granulazione del materiale.

A seguito dei risultati ottenuti durante le prove in laboratorio, il sistema è stato modificato per migliorarne le caratteristiche prestazionali. Di seguito si riportano le caratteristiche finali del reattore.



Figura 54. Corpo cilindrico centrale del reattore di granulazione.



Figura 55. Motore del granulatore.



Figura 56. Sistema di lame.

Set-up attuale

Attualmente il reattore presenta un'inclinazione di 42° , un motore con potenza pari a 0.18 kW e una singola lama; il set-up attuale è un'ottimizzazione rispetto alle condizioni iniziali perché si è osservato che, in queste condizioni si ottengono risultati migliori in termini di aggregazione delle particelle.

Modalità di esecuzione delle prove

Di seguito si riportano due procedure condotte in laboratorio sulle scorie per studiare le modalità di granulazione di questo materiale. In particolare la prima parte riguarda le modalità con cui si è ottenuto l'optimum, ovvero il valore ottimale del rapporto liquido/solido. Nella seconda parte invece si descrive la procedura seguita negli esperimenti di granulazione.

Ricerca dell'optimum

La procedura seguita per la ricerca dell' "optimum" negli esperimenti sulle scorie condotti in laboratorio è la seguente:

Preparazione

- Pesare il campione di scorie da granulare: tale quantità è in genere variabile, anche se, per avere degli adeguati quantitativi di materiale granulato, è stato necessario rispettare il seguente range: 400-600 g di scorie iniziali. Il materiale secco è stato così disposto all'interno del granulatore.
- Vagliatura: questa fase è opzionale in quanto è stata prevista un'eventuale vagliatura su setaccio $\phi=177$ mm, solo per le AOD che presentavano frazioni di particelle di dimensioni tali da poter influenzare negativamente il processo.
- Pesare il liquido: negli esperimenti è stata utilizzata acqua distillata; il liquido è stato immesso in appositi contenitori- spray in grado di cospargerlo uniformemente all'interno del granulatore. Si pesa il contenitore pieno di acqua.
- Decidere la velocità del granulatore, da lasciare invariata per tutta la durata dell'esperimento.
- Lasciar partire il granulatore e il timer.

Fase sperimentale

- Aggiungere acqua al sistema ad intervalli regolari (dai 3 ai 5 minuti) utilizzando lo spray, avendo cura di annotare il tempo esatto tra un intervallo e l'altro.
- Pesare lo spray dopo ogni spruzzo e annotare sia il peso finale che il numero di spruzzi in modo da ricavare il quantitativo di liquido per ogni 'spruzzo' (è approssimativamente 1 g).
- Osservare il sistema per verificare se si hanno cambiamenti, ovvero presenza, formazione e/o crescita di granuli. Cercare di individuare visivamente quando il sistema ha raggiunto le condizioni ottimali.
- Ripetere la procedura più volte ed interromperla quando si osserva che il sistema scorie + acqua è eccessivamente umido.
- Se si osserva visivamente che è stato superato il valore ottimale di rapporto liquido/solido, note le quantità della massa di solido e di liquido aggiunte, si aggiunge un ammontare di solido tale da riottenere l'equilibrio con la fase liquida.
- Osservare le variazioni subite dal materiale granulato a seguito dell'eventuale aggiunta di altro materiale solido (se, come detto precedentemente, si supera l'optimum).
- Prelevare e pesare tre campioni di materiale, di cui si è avuto cura in precedenza di effettuare la tara dei contenitori, ognuno dei quali è circa pari ad 1/10 del peso iniziale delle scorie secche.
- Disporre i campioni in ambiente umido per circa due giorni.

- Prelevare e pesare i campioni, lasciarli per alcune ore alle condizioni ambientali ed infine disporli in stufa a 105 °C per circa due giorni.
- Prelevare i campioni dalla stufa e pesarli.

Prove di granulazione

Di seguito si riporta la procedura seguita in laboratorio per effettuare gli esperimenti di granulazione sulle scorie suddette:

Preparazione

- Pesare un certo quantitativo di scorie, in genere circa 500 g.
- Preparare la soluzione liquida, a seconda della presenza o meno nel sistema di altri composti necessari alla granulazione, si possono avere le seguenti modalità di preparazione:
 - Legante acqua + glicerolo: preparare una soluzione ad una prefissata percentuale in peso di glicerolo/acqua distillata ($\frac{m_{\text{glicerolo}}}{m_{\text{glicerolo}} + m_{\text{acqua}}} = \%_{\text{stabilita}}$) in un beaker e mischiare.
 - Legante acqua: in questo caso è stato semplicemente pesata la quantità di acqua distillata che rispetti il rapporto liquido/solido e immessa in un beaker.
- Miscelare il composto liquido con le scorie in un contenitore di plastica.
- Inserire il materiale amalgamato nel granulatore attraverso un setaccio delle dimensioni di 4 mm.
- Regolare la velocità di rotazione del granulatore e mantenerla fissa durante tutto l'esperimento.
- Lasciar ruotare il granulatore per pochi minuti (1-3) in modo da verificare che non vi siano blocchi nella rotazione e far partire il timer.

Fase sperimentale

- Dopo i primi minuti, fermare la rotazione del granulatore e il timer.
- Prelevare al tempo t_0 il primo campione rappresentativo, pesarlo nel contenitore di alluminio, precedentemente tarato, e sistemarlo in un ambiente umido.
- Ripetere la procedura ad intervalli di tempo tali da osservare visibili cambiamenti nel sistema all'interno del granulatore.
- Sistemare i campioni pesati in un ambiente umido per circa due giorni, in modo da garantire una stabilità al sistema e favorire il processo di idratazione.
- Prelevare i campioni e, dopo averli tenuti per alcune ore a temperatura e pressione ambientali, sistemarli in stufa (105 °C) per un tempo massimo pari a due giorni.
- Prelevare i campioni dalla stufa e pesarli.

Il materiale essiccato è stato sottoposto ad analisi granulometrica per stabilire la distribuzione dimensionale delle scorie a seguito del processo di granulazione. Tale analisi inoltre, è stata effettuata anche sulle scorie tal quali, per confrontare le curve granulometriche iniziali con quelle ottenute dopo gli esperimenti. Di seguito si riporta la procedura utilizzata.

Analisi granulometrica

L'analisi granulometrica si esegue sul campione tal quale essiccato per almeno 48 h, in modo da evitare che il legame dell'acqua con le particelle più fini ne possa impedire il passaggio attraverso i setacci, utilizzati per la granulometria, con luce di diametro minore rendendo così la prova poco rappresentativa della reale situazione dimensionale del campione.

Il materiale è inserito all'interno dei vari setacci distribuiti in ordine decrescente, elencati in Tabella 12, dove subisce uno scuotimento manuale di tipo sia vibrazionale che rotazionale in modo da permetterne una distribuzione omogenea all'interno del vaglio.

Il vaglio in cui sono presenti le scorie è chiuso per evitare la fuoriuscita di materiale e l'eventuale volatilizzazione di particelle dal diametro più piccolo e più leggero.

Alla fine di questa operazione, il materiale si dispone all'interno di appositi contenitori di tara nota e si pesa: i dati raccolti relativi al peso del materiale vagliato e alle dimensioni in mm dei setacci permettono la costruzione grafica della curva granulometrica definita su un piano che presenta sull'asse delle ascisse le dimensioni dei setacci in scala logaritmica e sull'asse delle ordinate la percentuale di passante cumulato.

Nella Tabella 1 si riportano le dimensioni ASTM dei setacci utilizzati in inch e in mm.

Tabella 12. Dimensioni dei setacci standard utilizzati.

Dimensioni ASTM “inch”	Dimensioni ASTM “mm”
3/4	19
3/8	9,18
4	4.76
8	2.36
10	2
12	1.68
16	1.19
20	0.84
40	0.42
60	0.25
100	0.149
120	0.125

140	0.105
Resto	<0.105

3.3.2 RISULTATI

Prove condotte con scorie BOF

Nella seguente sezione si riportano i risultati ottenuti sulle scorie BOF delle prove di granulazione e dell'analisi diffrattometrica ai raggi X . E' necessario sottolineare che queste prove sono state condotte utilizzando il primo set-up sperimentale, con un'inclinazione minore, velocità minori e 4 lame rispetto all'attuale set-up utilizzato per le scorie AOD.

Prove di granulazione

Di seguito si riportano i risultati ottenuti a seguito di prove di granulazione. In particolare verranno esposti i seguenti esperimenti:

- Ricerca del valore ottimale di rapporto liquido/solido;
- Prova di granulazione: BOF + acqua, $x_w = 0.1$;
- Prova di granulazione: BOF + glicerolo 50%, $x_w = 0.1$;
- Prova di granulazione: BOF + cemento 5%, $x_w = 0.14$;
- Prova di granulazione: BOF + cemento 10%, $x_w = 0.14$ (ripetuta due volte).

Ricerca del rapporto liquido/solido ottimale

In assenza di altri dati sperimentali e di letteratura effettuati sulle scorie BOF, è stato necessario stimare il rapporto liquido/solido in grado di garantire un prodotto finale granulato. Di seguito si riportano le tabelle contenenti rispettivamente i dati iniziali della prova ed il monitoraggio del rapporto liquido/solido effettuato.

Tabella 13. Caratteristiche del materiale e del granulatore per la prova di granulazione con le scorie BOF della ricerca dell'optimum.

Caratteristiche granulatore	
Velocità [rpm]	17
Inclinazione (°)	20
Lame	4
Caratteristiche materiale	

Peso scorie [g]	500.6
Peso acqua [g]	583.04

Tabella 14. Dati iniziali della prova di granulazione con le scorie BOF per la ricerca dell'optimum.

Tempo [min]	N° spruzzi	Peso spray [g]	Acqua inserita [g]	L/S
7	15	577.28	5.76	0.012
13	16	568.61	14.43	0.029
16	17	557.68	25.36	0.051
21	16	549.71	33.33	0.067
26	20	537.03	46.01	0.092
35	20	526.27	56.77	0.113
41	15	512.33	70.71	0.141
82	18	501.53	81.51	0.163
97	16	488.84	94.2	0.188
106	17	481.87	101.17	0.202
111	16	470.25	112.79	0.225
114	15	464.88	118.16	0.236

Durante la fase sperimentale si è osservato che per valori maggiori di $x_w = 0.188$, il sistema è talmente saturo di acqua che non riesce a granulare bene. Si è inoltre osservato che il rapporto liquido/solido migliore, in cui si ha formazione di granuli di dimensioni maggiori rispetto alle condizioni iniziali, è compreso tra 0.113 e 0.163 (evidenziato in giallo).

Prova di granulazione: BOF + H₂O, $x_w = 0.11$

La prova di granulazione è stata effettuata secondo la procedura esposta in precedenza ed ha presentato le caratteristiche del sistema riportate in *Tabella 38*

Tabella 15. Caratteristiche del granulatore e del materiale nella prova di granulazione con le BOF e acqua, $x_w=0.11$.

Caratteristiche granulatore

Velocità [rpm]	17
Inclinazione (°)	20
Lame	4
Caratteristiche materiale	
Peso scorie [g]	624.24
Peso acqua [g]	68.83
x_w reale	0.11

Di seguito si riporta la curva granulometrica (Figura 57) e la variazione delle dimensioni medie delle particelle ottenute durante la prova (Figura 58).

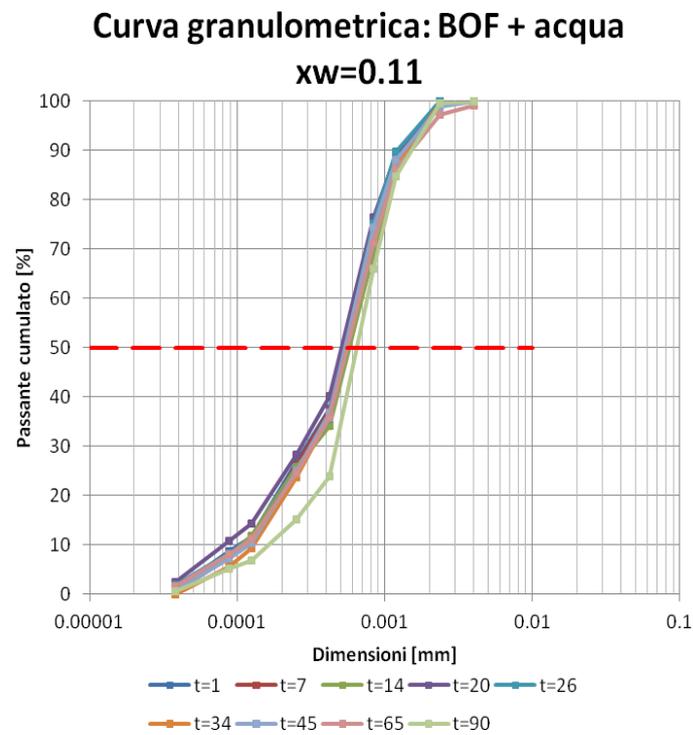


Figura 57. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuti dalla prova di granulazione con BOF + acqua, $x_w=0.11$.

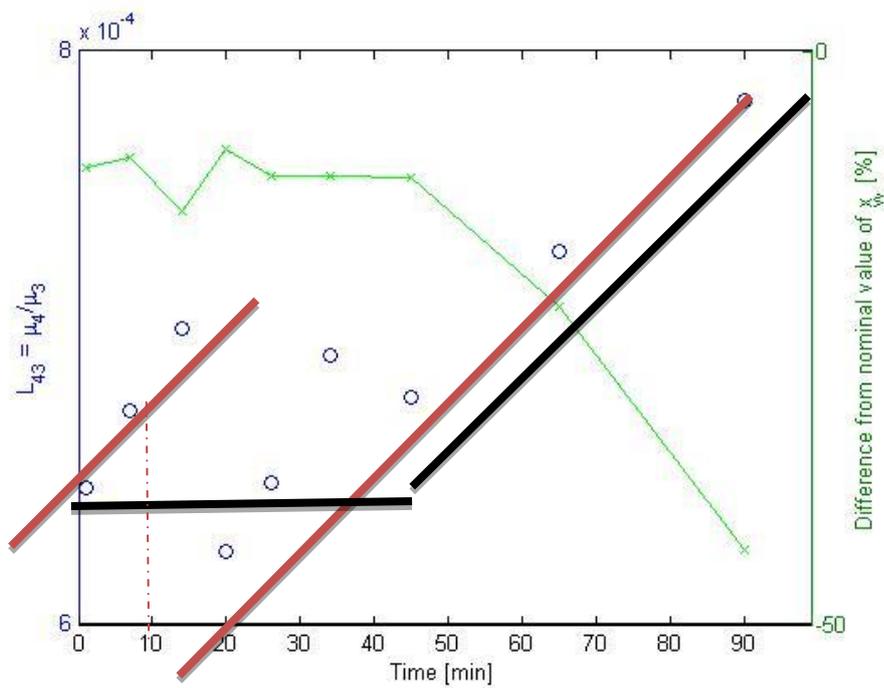


Figura 58. Variazione nel tempo di L_{43} e Δx_w per i campioni nella prova di granulazione con BOF + acqua, $x_w=0.11$.

Le curve granulometriche non evidenziano nessun incremento dimensionale delle particelle, mentre in Figura 58 sono riportati i valori delle dimensioni medie dei campioni e la variazione del rapporto liquido/solido nel tempo ed una possibile interpretazione dell'andamento dei risultati ottenuti.

In particolare in rosso è stata riportata la crescita dei granuli dovuta a singoli eventi, ai quali corrisponde anche una riduzione della differenza di x_w rispetto al valore nominale, mentre in nero è stato evidenziato un altro trend di crescita, che tiene in considerazione la dimensione media dei campioni appartenenti ad uno stesso andamento di crescita lineare. La differenza tra i due andamenti è individuabile soprattutto nei primi campioni, in quanto la prima scelta prevede una crescita lineare nel tempo, mentre la seconda ipotizza una possibile crescita costante, in presenza di oscillazioni nei valori esterni. Si osserva inoltre che, in entrambi i casi, negli ultimi campioni la dimensione media aumenta in maniera quasi inversamente proporzionale al rapporto liquido/solido, probabilmente a causa di una riduzione della fase liquida disponibile, coinvolta quindi in legami chimici con le particelle.

Prova di granulazione: BOF + glicerolo 50%, $x_w = 0.1$

Per favorire l'aggregazione delle particelle, si è deciso di incrementare la viscosità del legante liquido, in quanto anche da questo fattore dipendono le dimensioni finali delle particelle. Infatti, un incremento nella viscosità del legante varia il regime di crescita delle particelle, passando da una crescita lineare ad una fase di induzione, in cui è possibile controllare sia la crescita dei granuli che ridurre la velocità di consolidazione per creare un prodotto finale con ridotta porosità (Iveson e Lister, 1998).

Si riportano di seguito le tabelle contenenti rispettivamente i dati iniziali ed i valori del peso passante cumulato corrispondente a ciascun vaglio utilizzato nella prova.

Tabella 16. Caratteristiche del granulatore e del materiale per la prova di granulazione con BOF e glicerolo 50%, $x_w=0.10$.

Caratteristiche granulatore	
Velocità [rpm]	17
Inclinazione (°)	20
Lame	4
Caratteristiche materiale	
Peso scorie [g]	601.23
Peso glicerolo [g]	30.61
Peso acqua [g]	29.59
x_w reale	0.1

Tabella 17. Tara, peso lordo, peso secco e tempo di prelievo dei campioni analizzati nella prova di granulazione con BOF e glicerolo 50%, $x_w=0.10$.

ESPERIMENTO BOF + glicerolo 50%, $x_w = 0.1$				
N°	Tara [g]	Peso lordo [g]	Peso secco [g]	Tempo [min]
1	2.3	24.8	23.3	5
2	2.2	39.5	37.3	25
3	2.3	26.1	24.7	40
4	2.2	31.8	30.4	48
5	2.2	31.8	30.4	55
6	2.3	32.4	30.8	63
7	2.2	33.1	31.7	67

Dall'analisi granulometrica (Figura 104) si evince che le scorie, a seguito del processo di granulazione in presenza di un legante viscoso, non presentano un effettivo incremento dimensionale. Questo comportamento è evidente anche nel grafico seguente (Figura 60), in cui non si riscontra un andamento di crescita tipico delle particelle granulate (crescita lineare o fase di induzione). In particolare si osserva una

fase iniziale di crescita lineare, seguita da un punto finale di rottura, causato probabilmente anche dal set-up utilizzato.

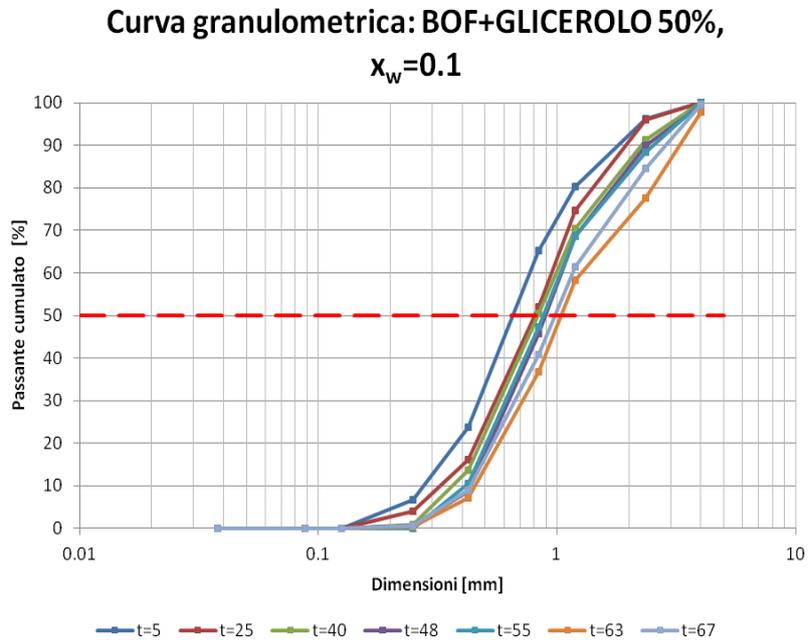


Figura 59. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuti dalla prova di granulazione con BOF + glicerolo 50%, $x_w=0.11$.

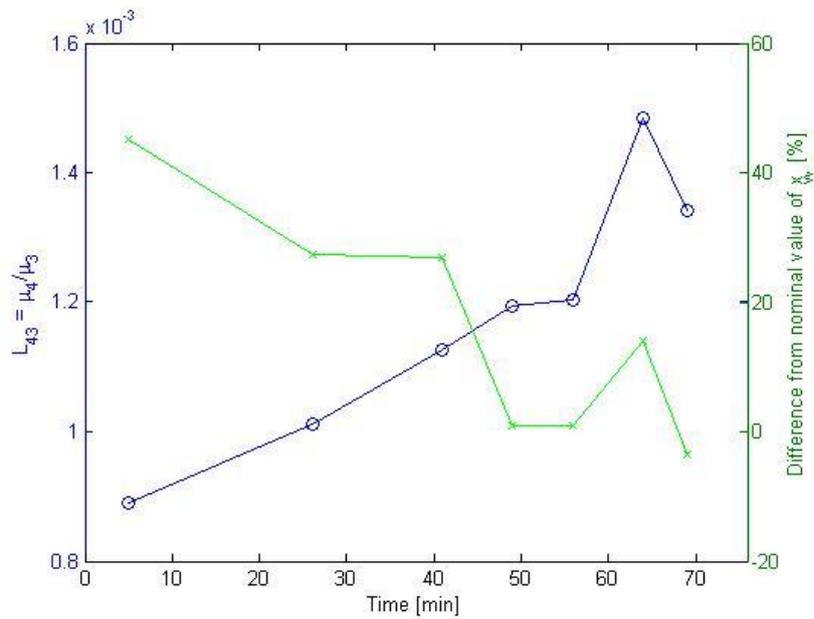


Figura 60. Variazione nel tempo di L_{43} e Δx_w per i campioni di materiale granulato ottenuti dalla prova di granulazione con BOF + glicerolo, $x_w=0.10$.

Confronto: BOF e acqua ($x_w=0.11$), BOF e glicerolo 50% ($x_w=0.10$)

Di seguito si riporta un grafico in cui è messo in evidenza il diverso comportamento alla granulazione delle scorie BOF in presenza di un legante più o meno viscoso. Dal grafico si osserva che, a prescindere dalle modalità di crescita dei granuli di cui si è discusso nelle sezioni precedenti per entrambe le prove, la granulazione migliora se si utilizza un legante più viscoso, come dimostrano anche diversi studi di letteratura (Iveson et al., 2001, Tardos et al., 1997).

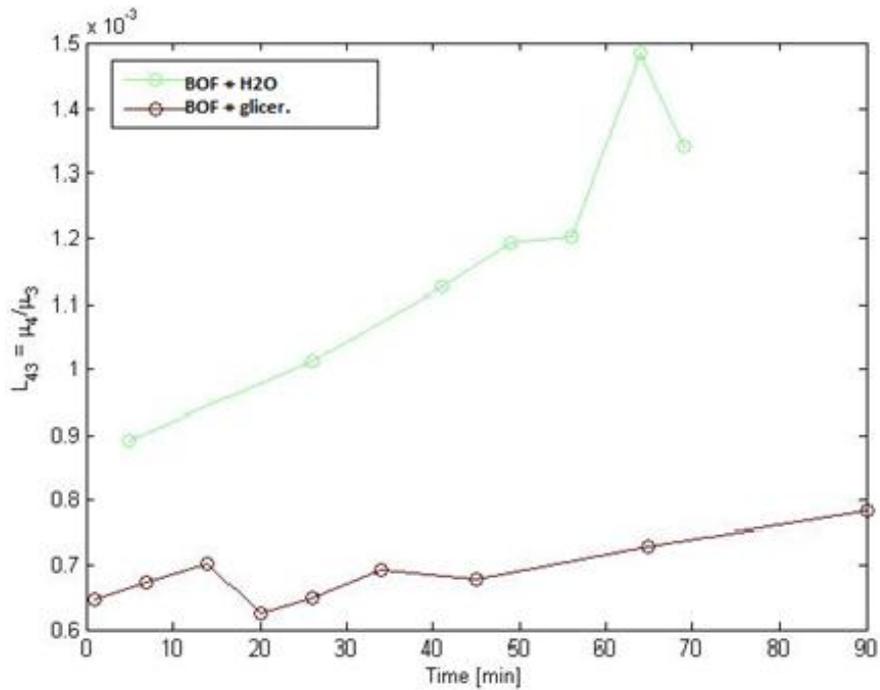


Figura 61. Confronto tra gli andamenti di crescita del materiale granulato (L_{43}) nel tempo, per le prove di granulazione con BOF e acqua, BOF e glicerolo 50%.

Prova di granulazione: BOF + cemento 5%, $x_w = 0.14$

Per migliorare le caratteristiche meccaniche del materiale granulato ottenuto a partire dalle scorie BOF, si è deciso di effettuare delle prove utilizzando un altro tipo di legante: il cemento. Di seguito si riportano le condizioni iniziali e i risultati ottenuti nella prova con le scorie BOF ed il cemento, pari al 5% in massa, con $x_w=0.14$, eseguita come riportato nelle sezioni precedenti.

Tabella 18. Caratteristiche del granulatore e del materiale tal quale per la prova di granulazione con BOF e cemento 5%, $x_w=0.14$.

Caratteristiche granulatore	
Velocità [rpm]	17
Inclinazione (°)	20
Lame	4
Caratteristiche materiale	
Peso scorie [g]	526.02
Peso cemento [g]	27.69
Peso acqua [g]	77.55
x_w reale	0.14

Tabella 19. Tara, peso lordo, peso secco e tempo di prelievo dei campioni di materiale granulato analizzati nella prova di granulazione con BOF e cemento 5%, $x_w=0.14$.

ESPERIMENTO BOF + cemento 5%, $x_w = 0.14$				
N°	Tara [g]	Peso lordo [g]	Peso secco [g]	Tempo [min]
1	2.26	29.2	26.1	5
2	2.3	41.5	37.2	12
3	2.29	39.13	35.3	28
4	2.29	31.57	28.4	43

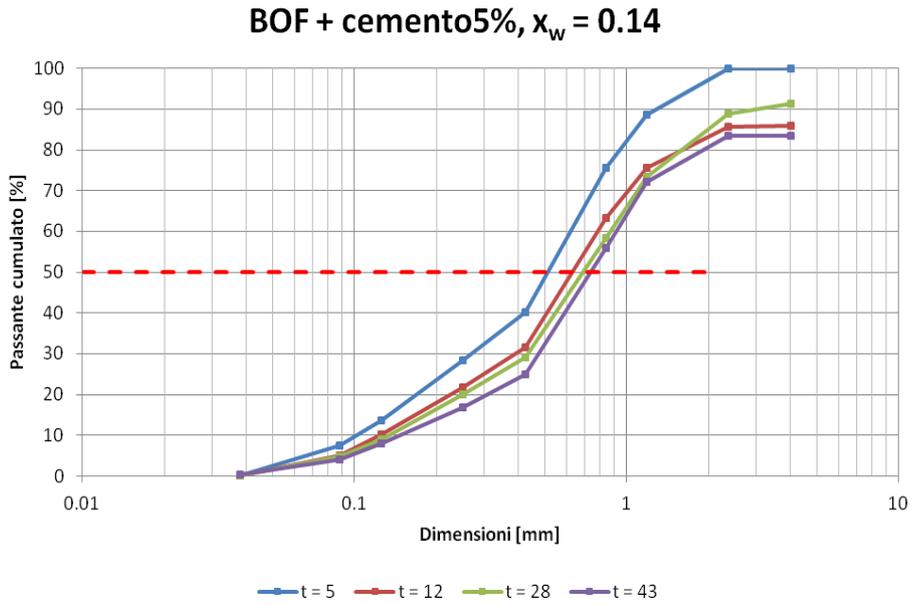


Figura 62. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuti dalla prova di granulazione con BOF + cemento5%, $x_w=0.14$.

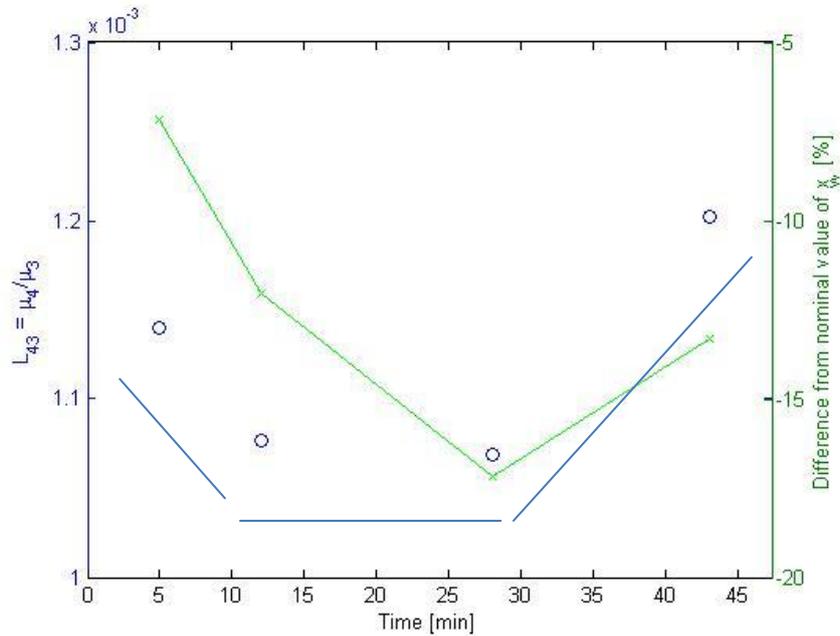


Figura 63. Variazione nel tempo di L_{43} e Δx_w per i campioni di materiale granulato della prova di granulazione con BOF + cemento 5%, $x_w=0.14$.

L'andamento della dimensione media delle particelle segue lo stesso trend del Δx_w , e si osserva una crescita lineare solo alla fine della prova di granulazione.

Prova di granulazione: BOF + cemento 10%, $x_w = 0.14$ (I+II)

Di seguito si riportano i risultati ottenuti nella prova di granulazione eseguita con le scorie BOF, il cemento al 10% in peso e un x_w pari a 0.14. Si è deciso di aumentare del 5% il quantitativo in peso di cemento per verificare se, rispetto al caso precedente, il comportamento a granulazione delle scorie possa migliorare ulteriormente.

Tale prova è stata eseguita in doppio per verificarne la riproducibilità.

Tabella 20. Caratteristiche del granulatore e del materiale tal quale per le prove di granulazione con BOF e cemento 10%, $x_w=0.14$.

Caratteristiche granulatore	
Velocità [rpm]	17
Inclinazione (°)	20
Lame	4
Caratteristiche materiale - I	
Peso scorie [g]	599.92
Peso cemento [g]	66.31
Peso acqua [g]	93.56
x_w reale	0.14
Caratteristiche materiale - II	
Peso scorie [g]	600
Peso cemento [g]	66.07
Peso acqua [g]	93.25

Tabella 21. Tara, peso lordo, peso secco e tempo di prelievo dei campioni di materiale granulato analizzati nelle prove di granulazione con BOF e cemento 10%, $x_w=0.14$.

ESPERIMENTO BOF + cemento 10%, $x_w = 0.14$ (I – II)									
Esperimento I					Esperimento II				
N°	Tara [g]	Peso lordo [g]	Peso secco [g]	Tempo [min]	N°	Tara [g]	Peso lordo [g]	Peso secco [g]	Tempo [min]
1	2.3	36.68	32.8	3	1	2.28	38.09	34	3
2	2.3	39.29	35.3	13	2	2.27	46.55	42.6	20
3	2.27	42.06	38.5	30	3	2.25	44.09	40.1	30
4	2.27	41.45	38.4	35	4	2.28	42.9	39.3	84

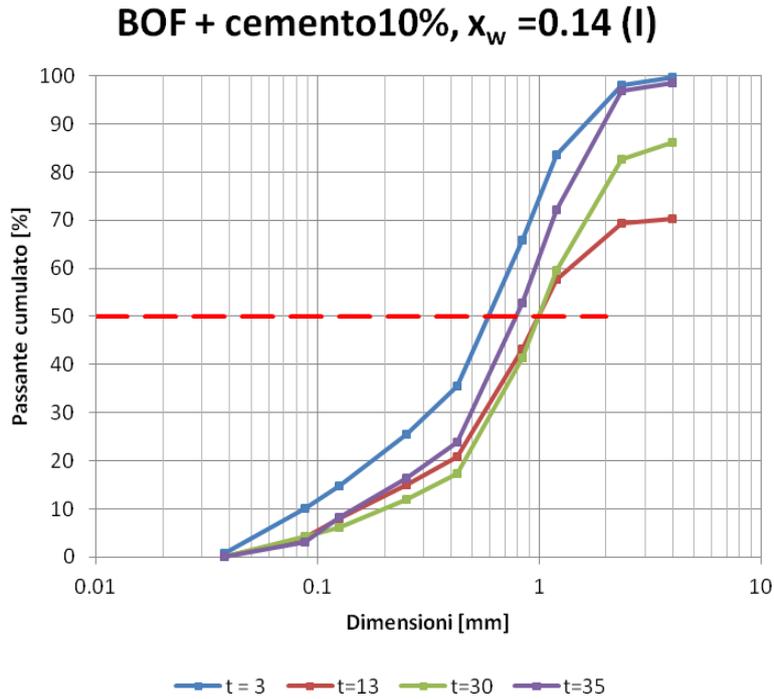


Figura 64. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuti nella prima prova con le scorie BOF e cemento al 10%, $x_w=0.14$.

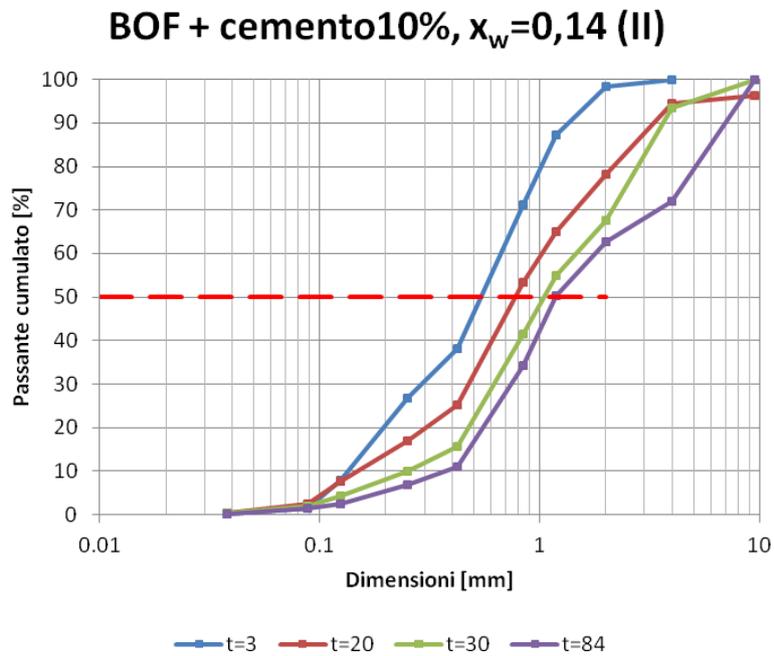


Figura 65. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuti dalla seconda prova di granulazione con le scorie BOF e cemento10%, $x_w=0.14$.

La prova con BOF e cemento al 10% non ha mostrato risultati facilmente ripetibili, come mostra la Figura 66, in cui è presente l'andamento di crescita dei granuli in due prove condotte con le medesime condizioni. Infatti nella prima prova si osserva un rapido incremento delle dimensioni delle particelle, seguito da una fase di rottura, mentre nella seconda si ha una crescita lineare dei granuli che, al termine della prova, presentano una dimensione pari quasi al doppio delle particelle iniziali.

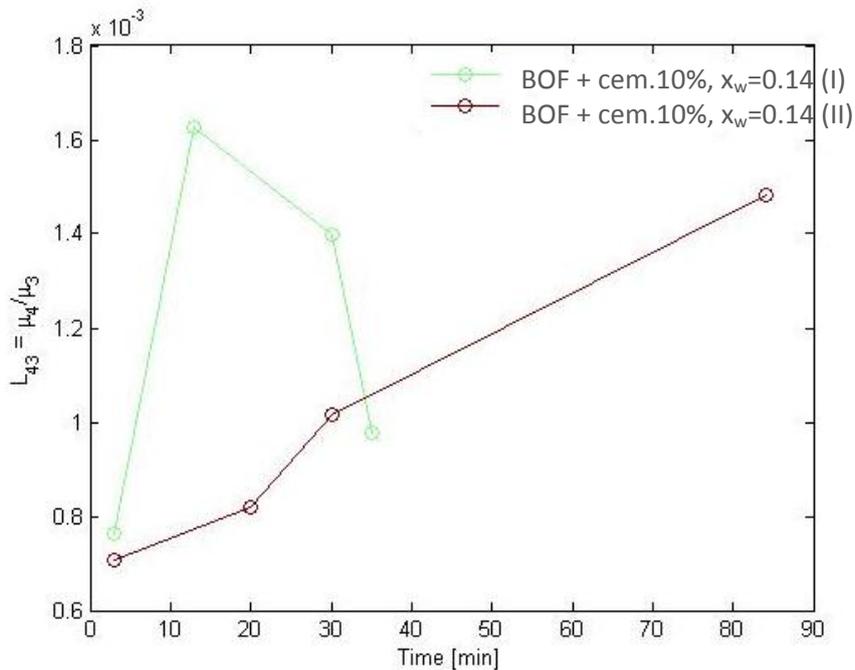


Figura 66. Confronto dell'andamento della dimensione media (L_{43}) dei campioni di materiale granulato della prima e seconda prova di granulazione con le scorie BOF e cemento 10%, $x_w=0.14$.

Confronto

Di seguito sono stati confrontati i grafici riportanti l'andamento di L_{43} e di Δx_w nelle prove di granulazione in presenza di BOF e cemento al 5 e 10%, quest'ultima ripetuta per verificarne la riproducibilità.

Le ipotesi fatte per spiegare la riduzione di Δx_w nel tempo sono le seguenti:

- Idratazione, fenomeno legato alle trasformazioni chimico-fisiche che avvengono tra il cemento e l'acqua; le analisi termo-gravimetrica (TGA) e termica differenziale (DTA) hanno mostrato che l'idratazione in realtà questo fenomeno non si verifica durante i processi di granulazione effettuati;
- Evaporazione, fenomeno improbabile a temperatura ambiente, a cui si svolgono gli esperimenti.

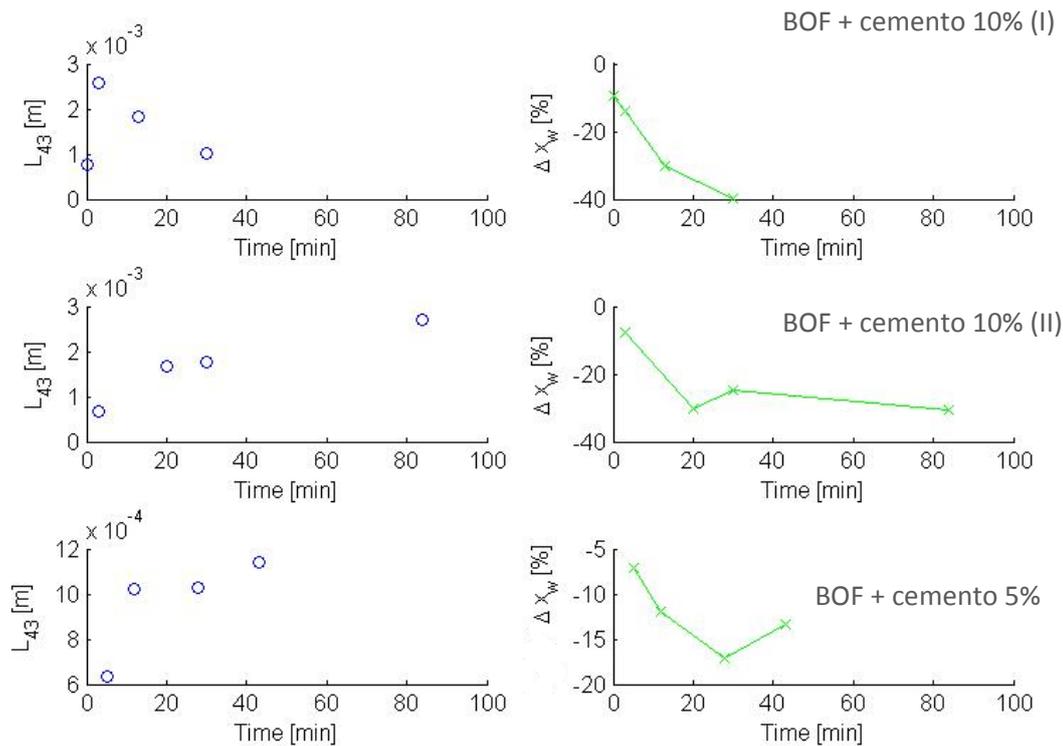


Figura 67. Confronto della dimensione media (L_{43}) e della differenza rispetto al valore nominale di x_w dei campioni di materiale granulato delle prove con le scorie BOF e cemento al 5 e 10%, $x_w=0.14$.

Prova di granulazione: BOF + cemento 20%

Prima di effettuare le prove di granulazione con le scorie BOF e il cemento al 20% in peso, si è ipotizzato il quantitativo di liquido necessario al sistema. Infatti, sulla base degli esperimenti condotti in precedenza, il rapporto liquido/solido è stato raddoppiato e preso inizialmente pari a 0.21. Tutte le prove sono state condotte per un tempo di granulazione massimo di 90 minuti, coprendo totalmente così il tempo di presa del cemento, in modo da garantire l'eventuale formazione di legami chimici delle molecole di acqua.

In realtà però, è stato verificato sperimentalmente che la granulazione non avveniva in quanto il sistema si presentava eccessivamente umido, per valori di x_w pari a 0.21 e 0.18. Si è passati quindi ad un valore di x_w pari a quello utilizzato nella prova con una percentuale in peso di cemento pari al 5%. In questo caso, dopo circa 60 minuti di granulazione, si presentava ancora una quantità eccessiva di acqua libera che creava una pasta melmosa, impedendo la formazione di granuli. Questo risultato è stato abbastanza sorprendente, in quanto, a parità di rapporto liquido/solido ($x_w=0.14$), il sistema riesce a granulare con un quantitativo di cemento pari al 10% in peso, mentre si riscontra un'eccessiva quantità di acqua quando il cemento è al 20% in peso.

A causa dei risultati ottenuti con le prove di granulazione utilizzando cemento al 20% in peso, si è deciso di ricercare il valore ottimale di x_w aggiungendo acqua in un contenitore di plastica e valutando manualmente l'esatta consistenza del composto. Il valore di x_w è risultato così pari a 0.09. In questo caso, al contrario delle altre due prove, il materiale era troppo secco e vi era poco quantitativo di legante tale da permettere la formazione dei granuli. Inoltre si riscontrava la presenza di cemento che, dopo circa 30 minuti (periodo di presa), formava blocchi compatti che impedivano la granulazione del sistema generale scorie + cemento.

Durante la prova sono stati prelevati 4 campioni di materiale in tempi differenti, e sottoposti a due diverse condizioni: un primo set di campioni è stato disposto in stufa per 48 h, mentre l'altro set è stato disposto in ambiente umido per 48 h, in modo da stabilizzare e migliorare le proprietà meccaniche dei granuli. Di seguito si mostrano i risultati ottenuti (Figura 68).

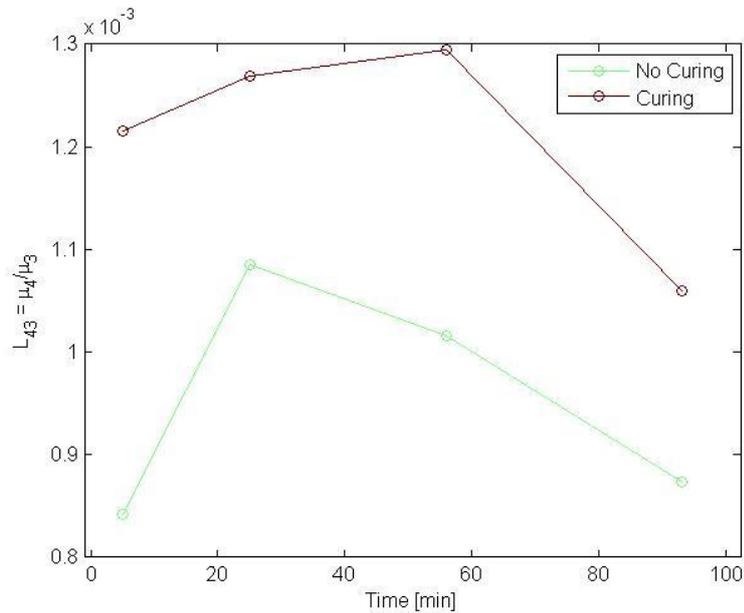


Figura 68. Confronto della dimensione media (L_{43}) dei campioni di materiale granulato sottoposti o meno a curing, ottenuti dalla prova a granulazione con BOF e cemento 20%, $x_w=0.109$.

Si osserva che le dimensioni delle particelle seguono un andamento nel tempo molto simile, con una prima fase di crescita ed una fase finale di riduzione delle dimensioni, dovuta forse alla rottura delle stesse a seguito della granulazione.

Inoltre i granuli sottoposti a curing (o pre-trattamento) hanno dimensioni maggiori anche perché si è osservato che presentano una resistenza maggiore durante la vagliatura, in presenza di moti vibrazionali e traslazionali trasmessi.

Si è deciso pertanto che, dopo la prova di granulazione, i campioni andranno sottoposti sempre ad un periodo di curing per migliorarne le caratteristiche di resistenza a compressione e trazione meccanica.

Il grafico seguente mostra la variazione della dimensione media e di x_w delle particelle nei campioni sottoposti a pre-trattamento. Si osserva un relativo incremento iniziale delle dimensioni delle particelle (da circa $1,2 \times 10^{-3}$ a $1,3 \times 10^{-3}$) con il picco massimo a 60 minuti, dovuto forse al tempo necessario al cemento per fare presa. Nell'ultimo punto si ha la rottura dei granuli che si sono formati precedentemente, a causa della formazione di strati di cemento nel granulatore e sulle lame che, riducendo il materiale a disposizione, impediscono una buona granulazione a tutto il sistema.

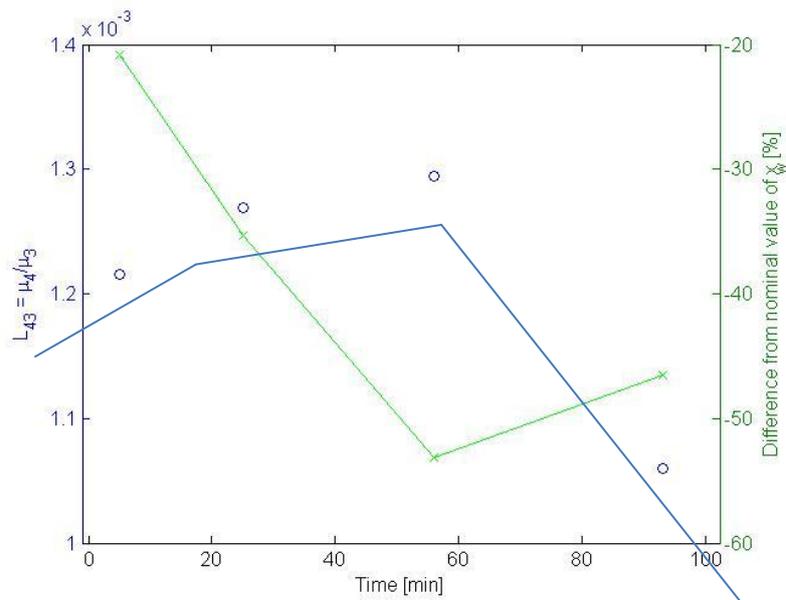


Figura 69. Variazione della dimensione media (L_{43}) e di Δx_w dei campioni di materiale granulato, sottoposto a curing, ottenuto dalla prova di granulazione con le scorie BOF e cemento 20%, $x_w=0.109$.

Un'ulteriore prova sperimentale di granulazione è stata fatta usando le scorie BOF, il cemento al 20% in peso ed un rapporto liquido/solido pari a 0,121, stimato considerando come fase solida solo le scorie BOF e non scorie + cemento. Di seguito si riporta l'andamento dei campioni non sottoposti al periodo di stagionatura.

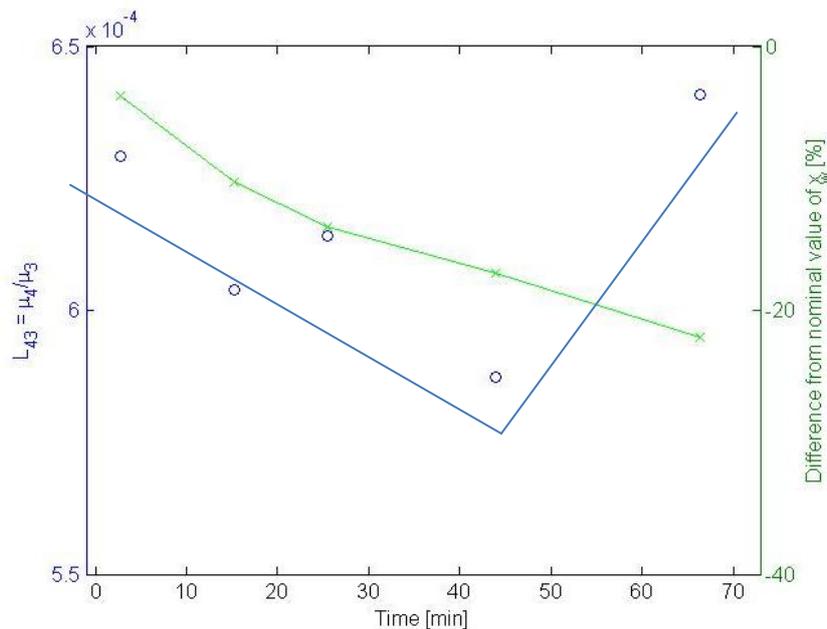


Figura 70. Variazione della dimensione media (L_{43}) e di Δx_w dei campioni di materiale granulato, non sottoposto a curing, ottenuto dalla prova di granulazione con le scorie BOF e cemento 20%, $x_w=0.121$.

I risultati ottenuti in questo esperimento sono di difficile interpretazione, in quanto mostrano un andamento decrescente delle dimensioni delle particelle, fino ad un valore minimo, oltre il quale si ha una crescita lineare fino alla fine della prova.

Conclusione

Di seguito si riporta un confronto delle curve ottenute per i diversi campioni prelevati durante le prove di granulazione con le scorie BOF e cemento a diverse percentuali.

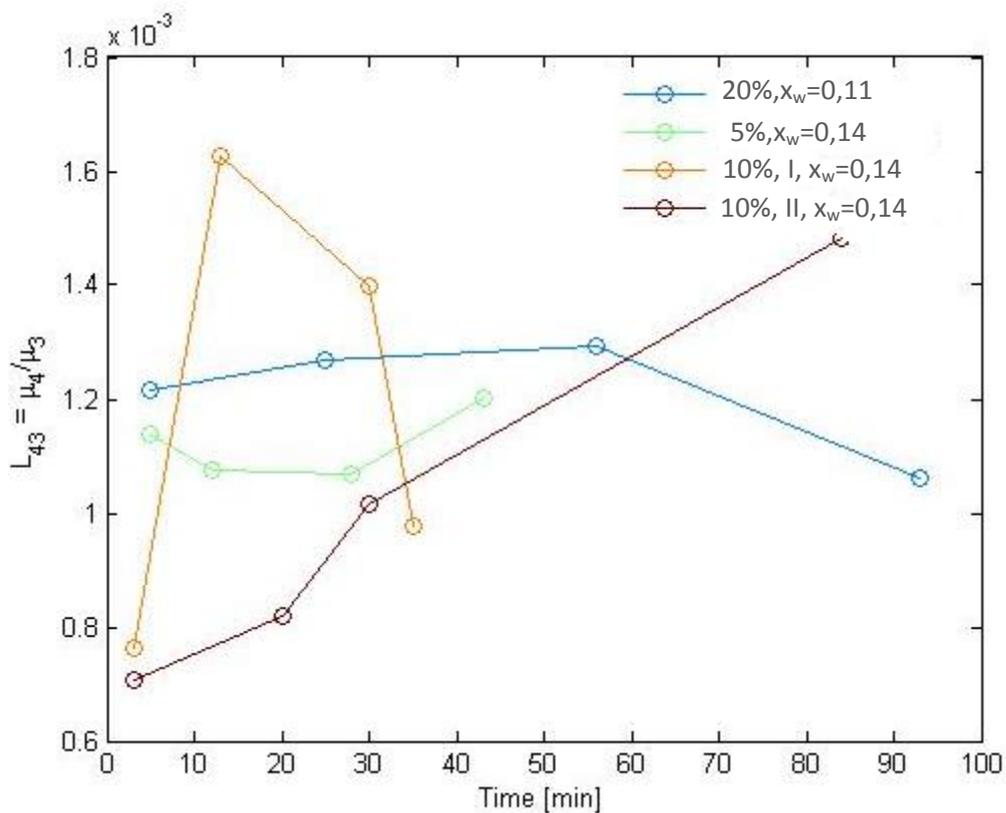


Figura 71. Confronto delle dimensioni medie (L_{43})

Si osserva dal grafico che l'evoluzione delle dimensioni delle particelle è molto confuso e non permette di stabilire se esiste un pattern di crescita.

Inoltre, si è visto che con le scorie BOF, un incremento del quantitativo del cemento nel sistema implica una riduzione del necessario contenuto di liquido.

Essendo di difficile analisi la ricerca del valore ottimale di x_w in presenza del 20% di cemento in peso, non è detto che sia giusta la determinazione di questo utilizzando esclusivamente il rapporto liquido/solido derivante dalle scorie. Sono pertanto necessarie ulteriori verifiche sperimentali per capire il motivo del comportamento del sistema tra quantitativo di cemento da aggiungere e rapporto liquido/solido da usare.

Prove condotte con scorie AOD

Nella seguente sezione si riportano i risultati ottenuti sulle scorie AOD, sottoposte ad analisi granulometrica, analisi XRD e a prove di granulazione.

Analisi granulometrica

Si riportano di seguito i dati ricavati dall'analisi granulometrica effettuata sulle scorie AOD, tramite setacciatura con vagli standard della serie ASTM, descritti nel capitolo precedente. In particolare, sono state effettuate tre diverse analisi granulometriche sulle scorie AOD, a differenti pesi, per verificare sia l'esattezza della curva granulometrica, che la riproducibilità dei dati. L'elaborazione dei dati ha permesso di ottenere le curve granulometriche riportate in Figura 72. Sono state riportate anche le tabelle con i valori dei pesi netti trattenuti cumulati, i valori delle frazioni di peso trattenuto e la percentuale del peso passante cumulato corrispondenti a ciascun vaglio utilizzato nell'analisi.

Il quantitativo di scorie utilizzato nelle tre prove è differente:

- Prima prova: 59.94 g di materiale
- Seconda prova: 76.88 g di materiale
- Terza prova: 217.66 g di materiale

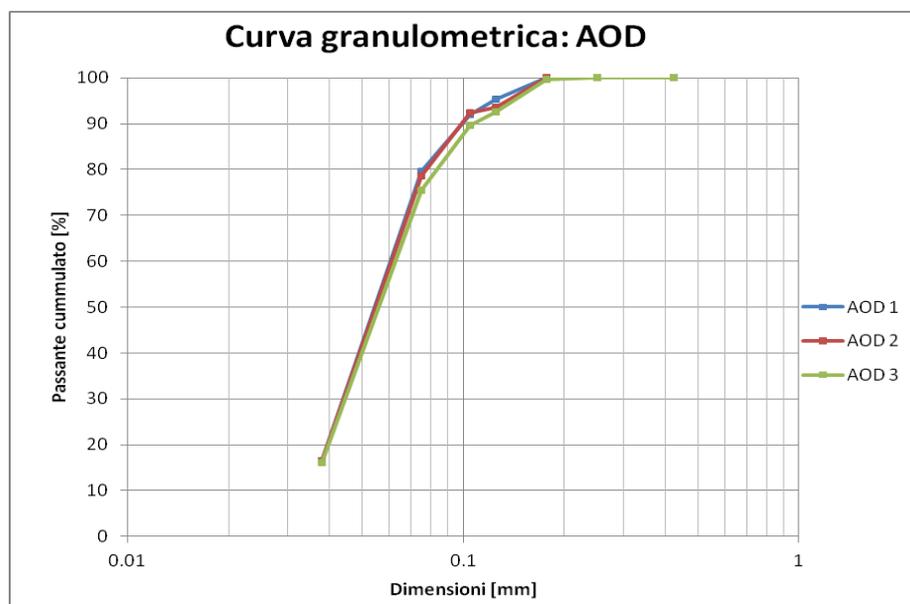


Figura 72. Curva granulometrica delle scorie AOD eseguita su tre campioni differenti.

Le tre prove eseguite sulle scorie AOD hanno mostrato lo stesso andamento, con dimensioni delle particelle variabili tra 0,04 a 0,425 mm. Si osserva pertanto una distribuzione dimensionale molto fine, infatti il 90% delle particelle presenta una dimensione $\phi < 105 \mu\text{m}$.

L'analisi granulometrica del materiale tal quale permette inoltre di poter confrontare le variazioni subite dalle particelle a seguito del processo di granulazione e rappresenta quindi il punto di partenza per la valutazione di un'effettiva crescita dei granuli.

Prove di granulazione

Di seguito si riportano i risultati ottenuti nelle prove di granulazione su scorie di acciaieria AOD. In particolare, tutte le scorie utilizzate negli esperimenti sono state vagliate attraverso il setaccio di dimensione pari a $\phi=0.177 \mu\text{m}$, per avere una maggiore uniformità dimensionale delle particelle ed evitare che elementi di maggiore granulometria possano alterare i risultati delle prove di granulazione.

In particolare verranno esposti i seguenti esperimenti:

- Ricerca del valore ottimale di rapporto liquido/solido;
- Prova di granulazione: AOD + acqua, $x_w = 0.34$, $u=23\text{rpm}$;
- Prova di granulazione: AOD + acqua, $x_w = 0.38$, $u=23\text{rpm}$ (ripetuta due volte);
- Prova di granulazione: AOD + acqua, $x_w = 0.40$, $u=23\text{rpm}$ (ripetuta quattro volte);
- Prova di granulazione: AOD + acqua, $x_w = 0.40$, $u=12\text{rpm}$ (ripetuta due volte).

Ricerca del rapporto liquido/solido ottimale

La base di partenza delle prove di granulazione sulle scorie AOD ha riguardato la valutazione del range del rapporto liquido solido, in cui questo forniva i migliori risultati in termini di formazione di granuli a partire dal materiale tal quale. Di seguito si riportano i risultati ottenuti seguendo la procedura indicata nel capitolo terzo.

Tabella 22. Peso delle scorie e dello spray e valori di input della prova di granulazione delle scorie AOD per la ricerca del valore ottimale di x_w .

Mscorie(<177 μm) [g]	372.55
Mspray iniziale [g]	618.78

Tempo [minuti]	N°spruzzi	Peso Spray [g]	Acqua inserita [g]	L/S
0	15	603.45	15.33	0.04
5	15	586.6	32.18	0.09
10	15	566.68	52.1	0.14
14	15	546.7	72.08	0.19
20	16	527.22	91.56	0.25
26	20	508.51	110.27	0.30
30	20	491.34	127.44	0.34
37	20	476.53	142.25	0.38
43	24	461.48	157.3	0.42

Incrementando nel tempo il quantitativo di acqua inserita mediante uno spray (ogni spruzzo è pari a circa 1 g di acqua), si ha un andamento crescente del rapporto liquido/solido.

Per valori di L/S pari a 0.42 si è osservato che il materiale nel granulatore appariva umido e di conseguenza poco efficace per ottenere un buon prodotto granulato. Si è proceduto pertanto con la riduzione di tale rapporto incrementando la massa solida. Di seguito si riportano le masse di scorie aggiunte, la massa totale di scorie nel granulatore e la variazione del rapporto liquido/solido.

Tabella 23. Tempo, scorie AOD aggiunte, scorie totali e rapporto liquido/solido nella prova di granulazione delle scorie AOD per la ricerca del valore ottimale di x_w .

Tempo [minuti]	Scorie agg. [g]	Scorie tot [g]	L/S
48	4.12	376.67	0.42
53	20.5	397.17	0.40
58	28.7	425.87	0.37
63	23.56	449.43	0.35
68	13.64	463.07	0.34

La prova è stata interrotta per valori del rapporto liquido/solido pari a 0.34, in cui il materiale mostrava una buona capacità a granulare.

Sulla base di questi risultati, si è proceduto con la fase sperimentale di granulazione, seguendo il range di x_w evidenziato in tabella e variabile tra 0.34 e 0.4.

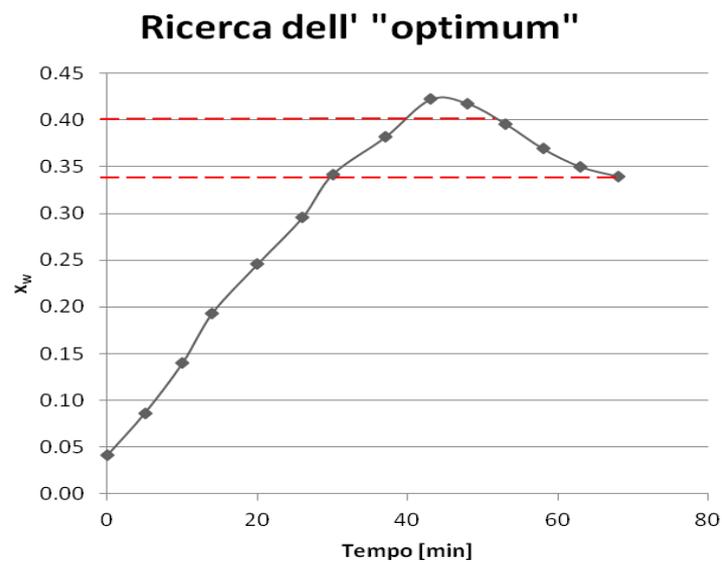


Figura 73. Variazione nel tempo del rapporto liquido/solido.

Prova di granulazione: $x_w = 0.34$ ($u=23$ rpm)

La prova di granulazione con rapporto liquido/solido x_w pari a 0.34 è stata condotta con le seguenti condizioni:

Tabella 24. Caratteristiche del granulatore e del materiale nella prova di granulazione con le scorie AOD, $x_w=0.34$.

Caratteristiche granulatore	
Velocità [rpm]	23
Inclinazione [°]	42
Lame	1
Caratteristiche materiale	
Peso scorie [g]	358.2
Peso acqua [g]	121.19
x_w reale	0.338

Durante la prova sono stati prelevati 5 campioni di materiale in tempi diversi (presenti nella tabella seguente) per verificarne la crescita durante il processo di granulazione.

Tabella 25. Tara, peso lordo, peso secco e tempo di prelievo dei campioni di materiale AOD granulato nella prova di granulazione a $x_w=0.34$, $u=23$ rpm.

N°	Tara [g]	Peso lordo [g]	Peso secco [g]	Tempo [min]
1	2.27	23.64	18.46	3
2	2.31	23.1	18.23	14
3	2.26	28.74	22.83	30
4	2.29	32.97	26.24	47
5	2.27	31.59	25.17	60

Di seguito si riporta la curva granulometrica dei 5 campioni analizzati.

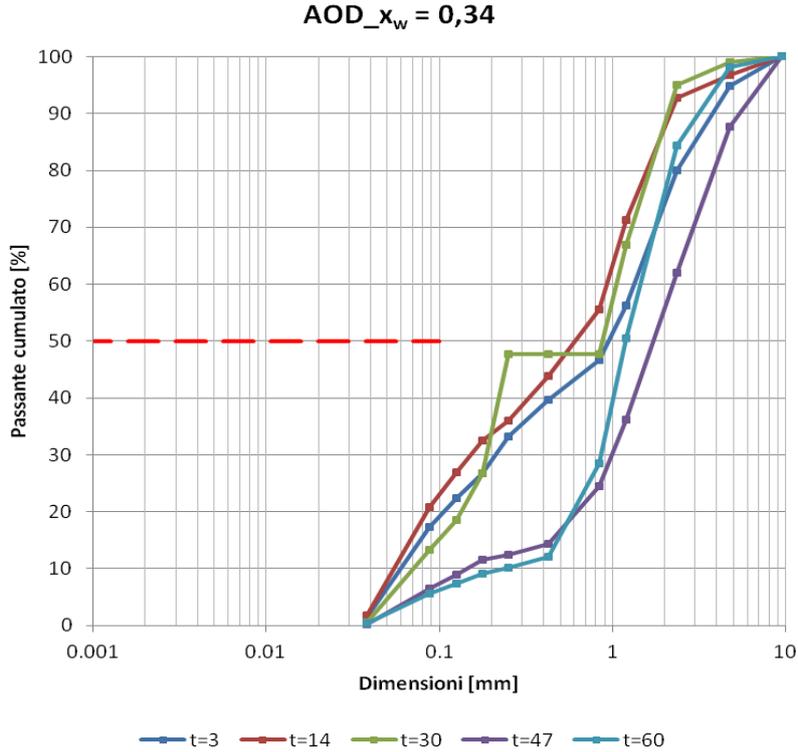


Figura 74. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuto dalla prova di granulazione con le scorie AOD, $x_w=0.34$.

Sulla base dell'analisi granulometrica, si osserva un andamento di crescita delle particelle che, considerando il 50% di passante cumulado, passano da una dimensione di 0.0006 mm a 0.002 mm. Questo trend di crescita presenta però una discontinuità temporale, in quanto la dimensione massima raggiunta dai granuli non avviene alla fine della prova (t=60'), ma nel penultimo intervallo temporale (t=47'). Il grafico seguente mostra quanto detto, riportando in ascissa il tempo [min], ed in ordinata i seguenti valori:

- L_{43} , definito come segue (Adetayo et al., 2000):

$$L_{43} = \frac{\sum_i N_i d_i^4}{\sum_i N_i d_i^3} = \frac{\mu_4}{\mu_3} \quad (30)$$

dove i rappresenta l'intervallo dimensionale, N_i è il numero totale di granuli e d_i è la dimensione dei granuli nell'intervallo i -esimo.

- Δx_w , ovvero la differenza dal valore nominale di x_w [%], pari a:

$$\Delta x_w(j) = \frac{m_{umido}(j) - m_{secco}(j)}{m_{secco}(j) - m_{tara}(j)} \quad (31)$$

$$\Delta x_w = \frac{\Delta x_w(j) - x_w^{supp}}{x_w^{supp}} \quad (32)$$

Dove j rappresenta il campione al tempo j -esimo, mentre $m_{umido}(j)$, $m_{secco}(j)$, $m_{tara}(j)$ sono rispettivamente la massa di campione j -esimo umido, secco e il peso della tara. X_{w_supp} è invece il valore del rapporto liquido/solido ottenuto realmente con i quantitativi di scorie e acqua utilizzati nell'esperimento.

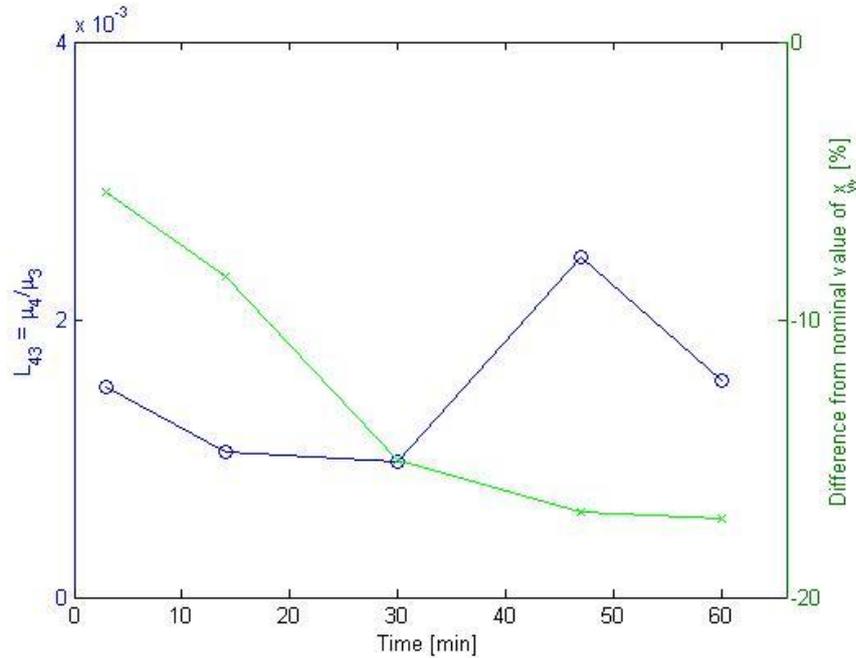


Figura 75. Variazione della dimensione media (L_{43}) e di Δx_w per i campioni di materiale granulato prelevati dalla prova di granulazione con scorie AOD, $x_w=0.34$.

Il grafico mostra quanto già osservato precedentemente nell'analisi granulometrica: si ha una crescita rapida delle particelle, preceduta da una possibile "fase di induzione" per un intervallo compreso tra il primo ed il 30° minuto e seguita dalla rottura delle particelle, evidente nella discontinuità temporale di crescita dei granuli riscontrata in Figura 74. Una possibile causa della rottura di particelle, nel caso di un granulatore a velocità costante e moderata, come quello utilizzato in laboratorio, è dovuta ai granuli che a seguito degli impatti diventano deboli e a causa degli urti riducono le proprie dimensioni. (Iveson et al., 2001)

In conclusione, la prova condotta con $x_w=0.34$ non ha mostrato buoni risultati perché i granuli, dopo un tempo sufficientemente lungo rispetto alle altre prove di granulazione condotte sempre con le scorie AOD, non riescono a consolidare a seguito di una bassa disponibilità di legante. Infatti, secondo Iveson et al., per bassi quantitativi di liquido nel sistema si riduce la velocità di consolidazione delle particelle e si osserva in genere una riduzione delle dimensioni finali delle particelle.

Prova di granulazione: $x_w = 0.38$ ($u=23$ rpm)

La prova di granulazione con rapporto liquido/solido pari a 0.38 è stata eseguita in doppio per verificare la riproducibilità dell'esperimento. Le condizioni sperimentali iniziali sono riportate nella tabella di seguito:

Tabella 26. Caratteristiche del granulatore e del materiale nella prova di granulazione eseguita in doppio, con le scorie AOD, $x_w=0.38$

Caratteristiche granulatore	
Velocità [rpm]	23
Inclinazione (°)	42
Lame	1
Caratteristiche materiale - I	
Peso scorie [g]	502.1
Peso acqua [g]	190.8
x_w reale	0.38
Caratteristiche materiale - II	
Peso scorie [g]	502.22
Peso acqua [g]	190.92
x_w reale	0.38

La prova è stata eseguita in un intervallo di tempo variabile da 0 a circa 8 minuti, in quanto si è osservato sperimentalmente che la formazione dei granuli era molto rapida, al punto tale da dover prelevare un campione al minuto.

Nella tabella di seguito si riportano i tempi e le quantità di materiale prelevato negli 8 campioni per entrambi gli esperimenti e le curve granulometriche per ogni campione:

○ Esperimento 1

Tabella 27. Tara, peso lordo, peso secco e tempo di prelievo dei campioni di materiale granulato durante la prima prova di granulazione delle scorie AOD, $x_w=0.38$.

ESPERIMENTO I				
N°	Tara [g]	Peso lordo [g]	Peso secco [g]	Tempo [min]
1	2,23	21,26	16,27	0
2	2,17	20,42	15,7	1
3	2,21	27,3	20,89	2
4	2,16	41,75	31,84	3,28
5	2,2	46,18	35,3	4,27
6	2,22	61,82	47,03	5,28
7	2,22	75	57,04	7,28
8	2,18	98,2	74,59	8,25

Andamento delle curve granulometriche per ogni campione:

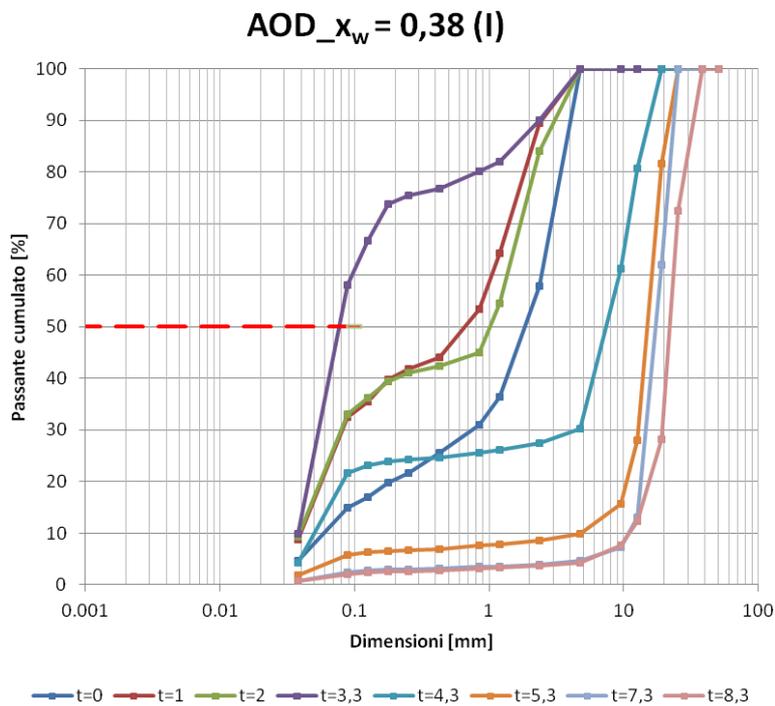


Figura 76. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuti dalla prima prova di granulazione delle scorie AOD, $x_w=0.38$.

○ Esperimento 2

Tabella 28. Tara, peso lordo, peso secco e tempo di prelievo dei campioni di materiale granulato durante la seconda prova di granulazione delle scorie AOD, $x_w=0.38$.

ESPERIMENTO 2				
N°	Tara [g]	Peso lordo [g]	Peso secco [g]	Tempo [min]
1	2,2	25,23	19,33	0
2	2,21	23,13	17,73	1
3	2,22	30,7	23,24	2
4	2,21	36,17	27,41	3,28
5	2,24	34,55	26,23	4,28
6	2,24	45,6	34,86	6,33
7	2,23	60,45	46,29	7,28
8	2,22	94,84	72,39	8,67

Andamento delle curve granulometriche per ogni campione:

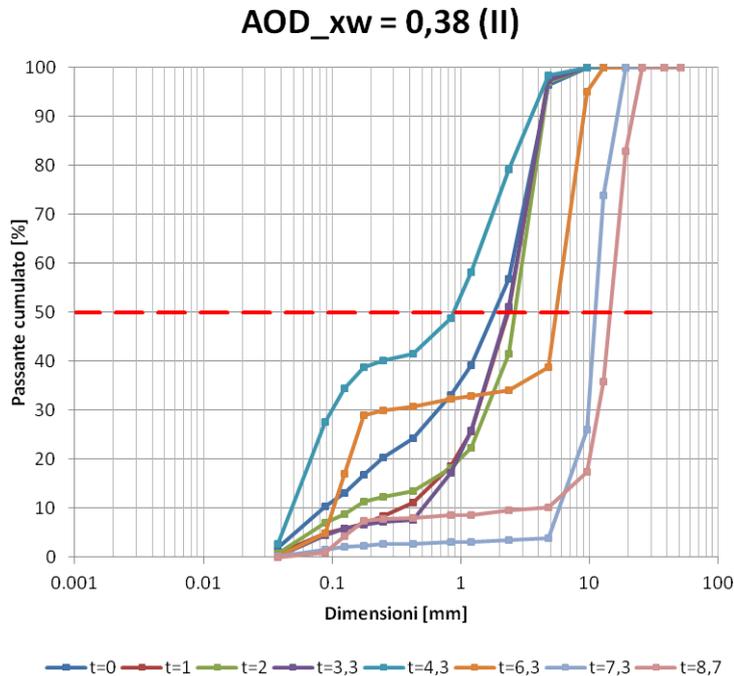


Figura 77. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuti dalla prima prova di granulazione delle scorie AOD, $x_w=0.38$.

Come nell'esperimento condotto per $x_w = 0.34$, anche in questo caso, analizzando le curve granulometriche si osserva una discontinuità temporale nella crescita delle particelle per i primi 4 minuti. In realtà però, dal quarto minuto fino alla fine dell'esperimento, si ha un andamento rapidamente crescente delle particelle che, in entrambe le prove, passano da dimensioni pari a circa 10^{-3} a 10^{-2} in due minuti.

In entrambe le prove si osserva inoltre che le dimensioni delle particelle per i primi quattro minuti circa si riducono, e nel primo caso si ha al minuto 3 una crescita rapida in assenza della fase di induzione, presente invece in tutte le distribuzioni granulometriche nel secondo caso. Confrontando pertanto le curve si deduce che l'esperimento non ha fornito in maniera rigorosa gli stessi risultati, a causa di differenze procedurali durante la fase di prelievo dei campioni dal granulatore in quiete, avvenuta in tempi più lunghi nella prima prova.

Le figure di seguito riportano sull'asse delle ordinate L_{43} e la differenza di x_w rispetto al valore nominale, rispetto all'asse dei tempi, mostrano chiaramente il trend di crescita delle particelle.

○ Esperimento 1

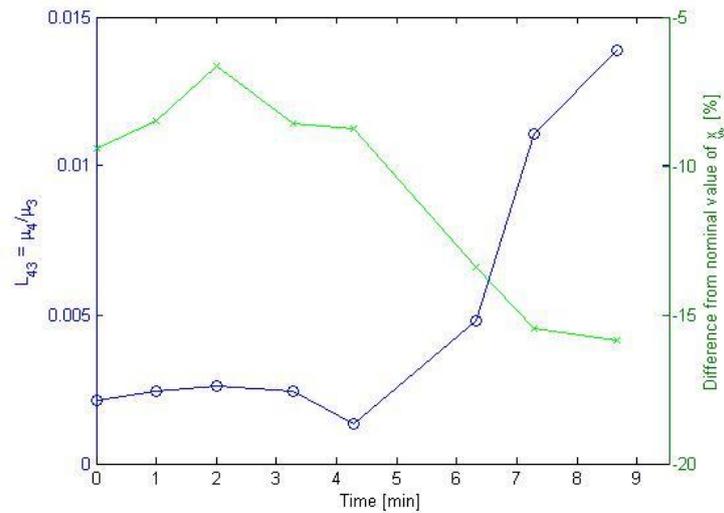


Figura 78. Variazione temporale della dimensione caratteristica L_{43} e di Δx_w nei campioni di materiale granulato ottenuto dalla prima prova di granulazione delle scorie AOD, $x_w=0.38$.

○ Esperimento 2

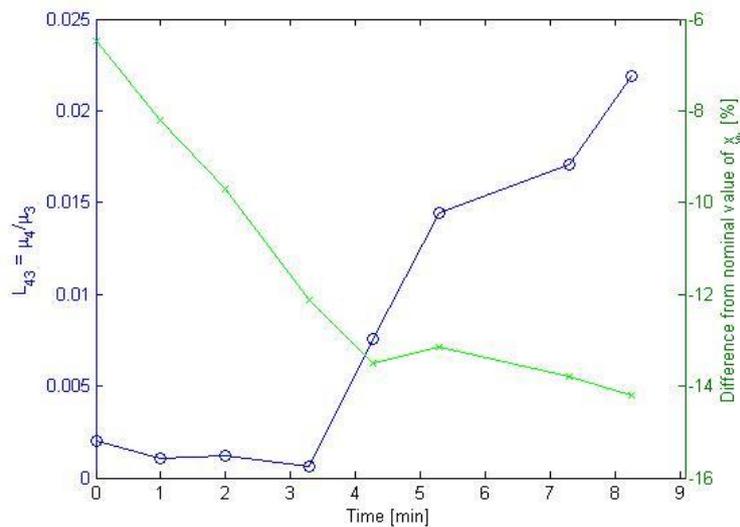


Figura 79. Variazione temporale della dimensione caratteristica L_{43} e di Δx_w nei campioni di materiale granulato ottenuto dalla seconda prova di granulazione delle scorie AOD, $x_w=0.38$.

In entrambi gli esperimenti, caratterizzati da x_w pari a 0.38, si osserva una fase iniziale di induzione seguita da una fase di rapida crescita. Sebbene l'andamento del valore L_{43} è lo stesso nelle due prove, la differenza del rapporto liquido-solido rispetto al valore nominale presenta un pattern differente. Infatti, a parità di condizioni iniziali, Δx_w decresce a partire dal minuto 4 nella prima prova, mentre decresce dal primo minuto nella seconda prova.

Prova di granulazione: $x_w = 0.40$ ($u=23$ rpm)

La prova di granulazione effettuata con x_w pari a 0.40 è stata ripetuta due volte, per ognuna delle quali si è verificata la riproducibilità dell'esperimento. Di seguito si riportano le tabelle con le condizioni iniziali di ciascuna prova.

Tabella 29. Caratteristiche del granulatore e del materiale nelle due prove di granulazione effettuate con le scorie AOD, $x_w=0.40$.

Caratteristiche granulatore	
Velocità [rpm]	23
Inclinazione (°)	42
Lame	1
Caratteristiche materiale – I	
Peso scorie [g]	430.8
Peso acqua [g]	172.28
x_w reale	0.4
Caratteristiche materiale - II	
Peso scorie [g]	473.88
Peso acqua [g]	189.56
x_w reale	0.4
Caratteristiche materiale - III	
Peso scorie [g]	473.1
Peso acqua [g]	189.37
x_w reale	0.4
Caratteristiche materiale - IV	
Peso scorie [g]	473.66
Peso acqua [g]	189.6
x_w reale	0.4

Gli esperimenti condotti con un rapporto liquido/solido pari a 0.40 hanno mostrato dei tempi di granulazione molto ridotti rispetto alle altre prove con un rapporto liquido/solido più basso (0.34 e 0.38). La formazione di granuli si verifica infatti già dopo circa 2 minuti dall'inizio della prova e soprattutto si osserva che, mentre nelle altre prove essa avviene con gradualità, in questo caso è stato necessario prelevare i campioni molto velocemente perché la formazione di granuli di dimensioni maggiori è quasi istantanea dopo i primi tre minuti.

A differenza degli altri esperimenti, in questo caso sono stati prelevati solo 4-5 campioni per i motivi suddetti (rapida formazione di granuli). Di seguito si riportano sia le curve granulometriche ottenute che le tabelle contenenti le masse cumulate per ogni campione prelevato a differenti tempi.

○ Esperimento 1

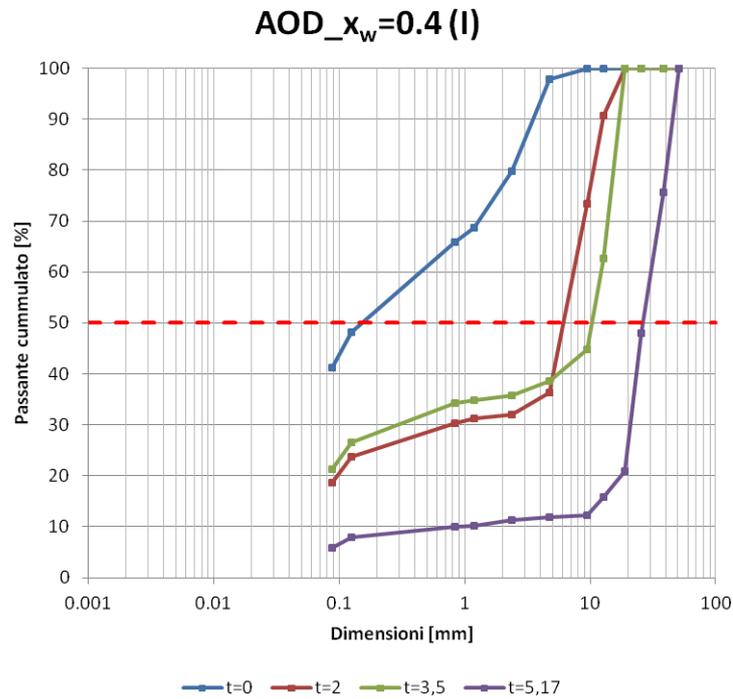


Figura 80. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuto dalla prima prova di granulazione con le scorie AOD, $x_w=0.40$.

○ Esperimento 2

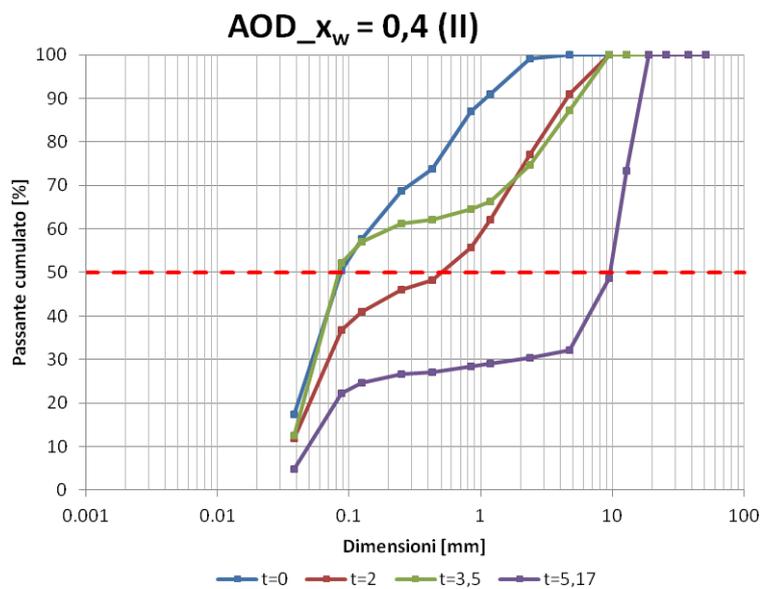


Figura 81. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuto dalla seconda prova di granulazione con le scorie AOD, $x_w=0.40$.

○ Esperimento 3

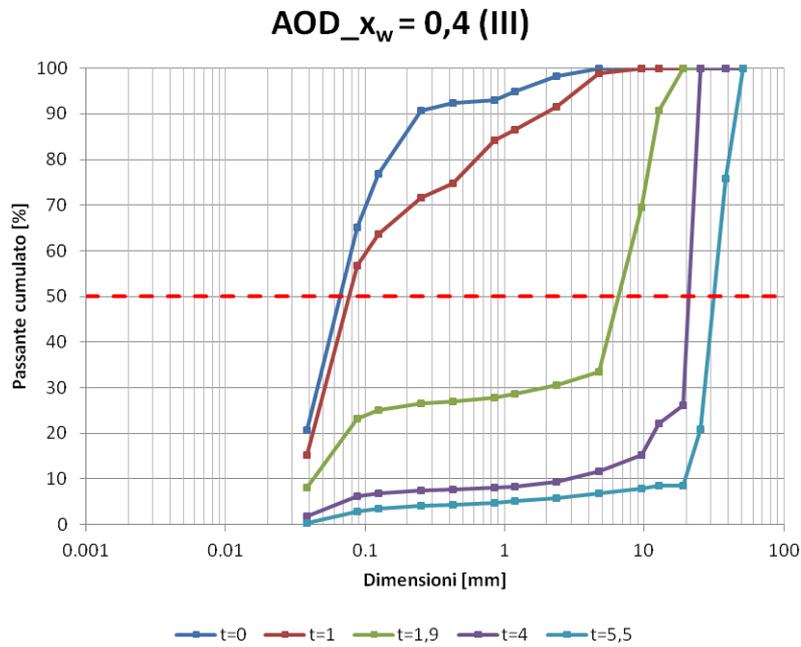


Figura 82. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuto dalla terza prova di granulazione con le scorie AOD, $x_w=0.40$.

○ Esperimento 4

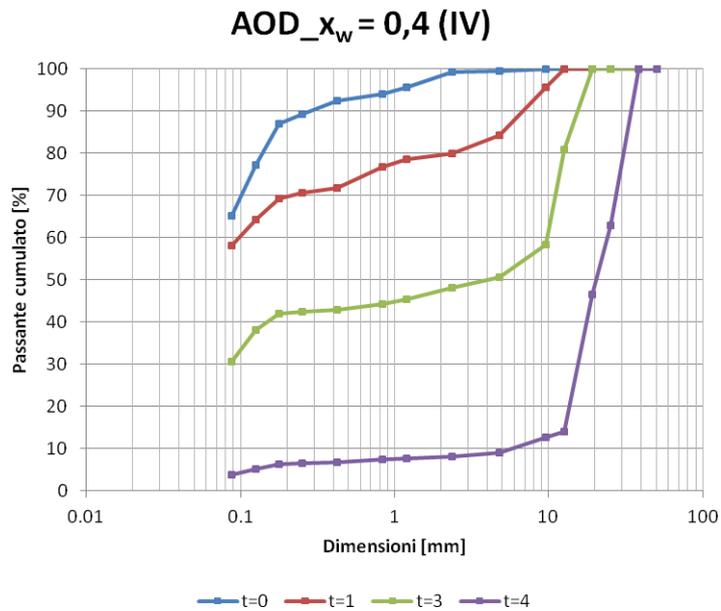


Figura 83. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuto dalla quarta prova di granulazione con le scorie AOD, $x_w=0.40$.

In tutti i grafici si osserva una crescita delle particelle che passano dalle dimensioni medie di circa 0.0001 mm a 0.01 mm. In particolare, le particelle prelevate al tempo 1 e 2 minuti mostrano una curva granulometrica confrontabile con quella delle AOD tal quali, mentre nei minuti successivi si osserva una fase di induzione iniziale seguita da una crescita rapida.

I risultati sono stati riportati anche nel grafico seguente, in cui è stata confrontata la dimensione media delle particelle in ogni campione nel tempo per le quattro prove effettuate. Si osserva dal grafico che, pur ripetendo diverse volte lo stesso esperimento e lasciando quindi inalterate le condizioni iniziali, non è possibile riprodurre esattamente il risultato in ogni prova, a causa di fattori quali, ad esempio, l'utilizzo, al tempo generico t , di diversi campioni poco rappresentativi del sistema o diversa continuità temporale di preparazione dell'esperimento.

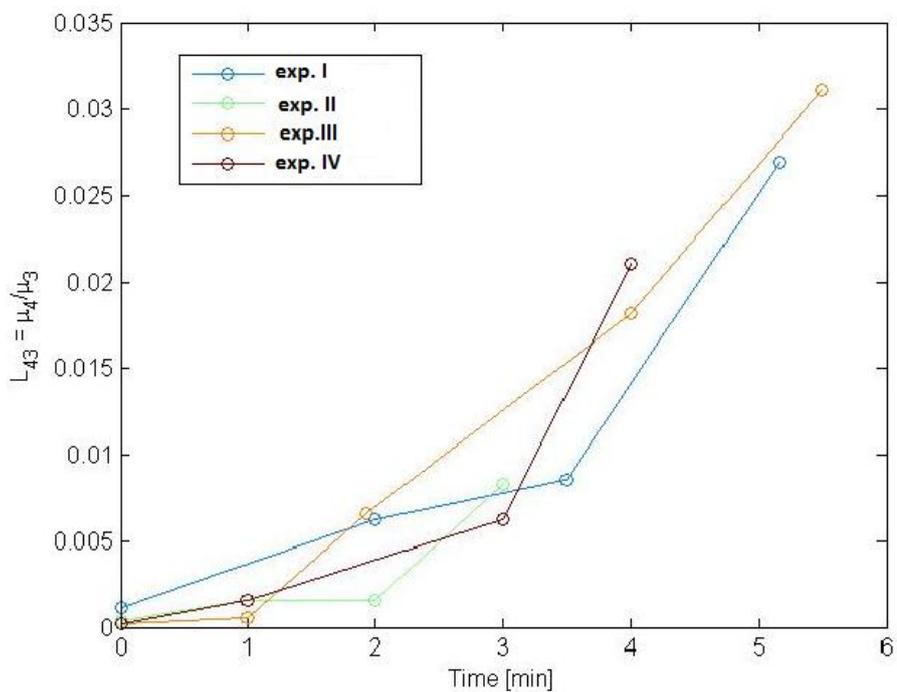


Figura 84. Confronto della variazione della dimensione caratteristica L_{43} per i campioni di materiale granulato ottenuto dalle quattro prove di granulazione condotte con le scorie AOD, $x_w=0.40$.

Come per le analisi granulometriche eseguite su ogni campione prelevato durante le prove, si rileva un' apparente fase di induzione seguita da un periodo di crescita quasi costante. L'ipotesi più accreditata per spiegare questo andamento è legata alla teoria della consolidazione, per cui i granuli, durante gli impatti nella fase iniziale, non si deformano a sufficienza in quanto non si è ancora formata una superficie liquida esterna. In assenza di una superficie liquida esterna, le particelle consolidano seguendo il modello di coalescenza di Tipo II, riscontrata nei granuli in assenza di superficie liquida (Gantt et al., 2007). Nel momento in cui si ha una consolidazione sufficiente e tale che si formi un contorno superficiale liquido, i granuli iniziano a deformarsi e a crescere secondo il modello di coalescenza di Tipo I (vedi Figura 85).

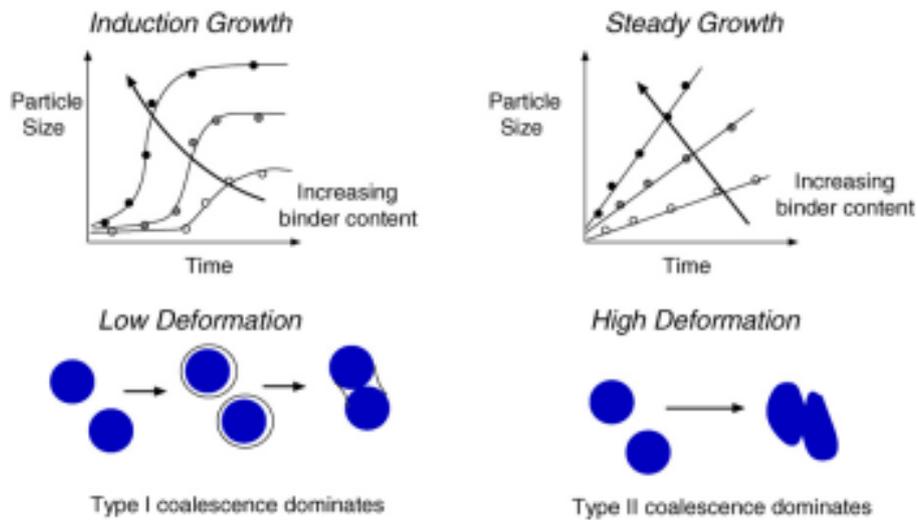


Figura 85. Tipologie di crescita e di coalescenza (Gantt et al., 2007)

Per verificare che la crescita delle particelle sia effettivamente dovuta ai due tipi di coalescenza, è stato necessario effettuare esperimenti con velocità ridotte, lasciando comunque inalterate tutte le altre condizioni. Infatti in questo caso, studi di letteratura (Iveson et al., 2001) affermano che, in sistemi in cui il comportamento di crescita dei granuli presenta la fase di induzione, riducendo la velocità del granulatore dovrebbe aumentare la lunghezza del periodo di induzione.

Confronti

Volendo trarre delle conclusioni sulle tre tipologie di prove affrontate sino ad ora, è stato riportato su un grafico la variazione nel tempo delle dimensioni medie ottenute su ogni campione per tre esperimenti significativi, condotti a x_w pari a 0.34; 0.38; 0.40.

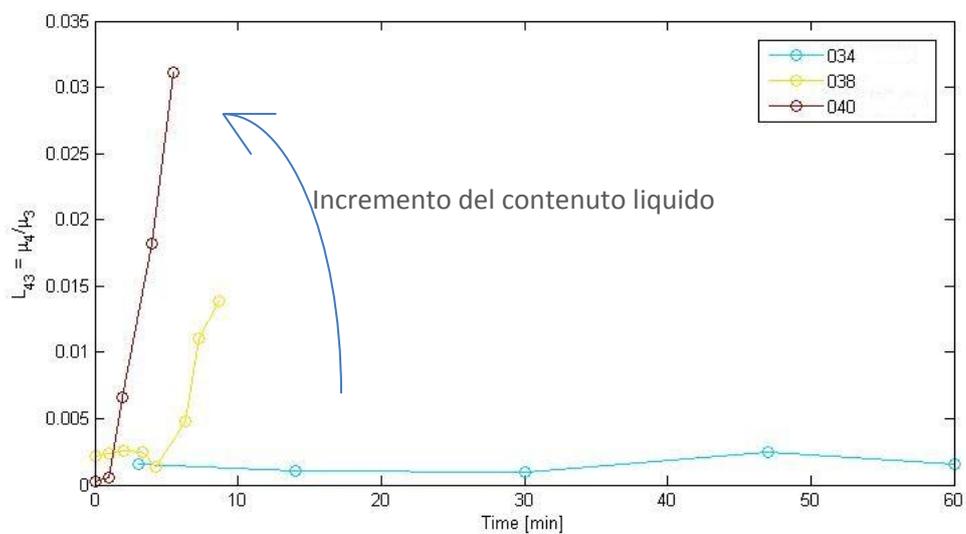


Figura 86. Confronto della dimensione caratteristica L_{43} per i campioni di materiale granulato ottenuto dalle prove di granulazione con le scorie AOD a diverso x_w , pari a 0.34, 0.38, 0.40.

Le osservazioni che si possono dedurre da questo grafico sono le seguenti:

- La prova condotta con x_w pari a 0.34, con il rapporto liquido/solido più basso, presenta un comportamento di crescita confrontabile con quanto riportato in letteratura (Iveson et al., 2001). Infatti, per un basso contenuto di liquido nel sistema, si ha solo la fase di nucleazione e non si osserva ulteriore crescita delle particelle.
- Incrementando il contenuto di liquido (da 0.38 a 0.40) si riduce la lunghezza della fase di induzione, in quanto, come mostrato anche in Figura 87, aumenta la velocità di consolidazione perché si riduce il tempo richiesto dai granuli per consolidare.
- Il tempo necessario alla granulazione è variabile; in particolare, si è visto che per $x_w = 0.34$ è necessario circa un'ora rispetto ai cinque minuti che occorrono per ottenere un prodotto granulato ad $x_w = 0.40$ (cfr. Figura 88).

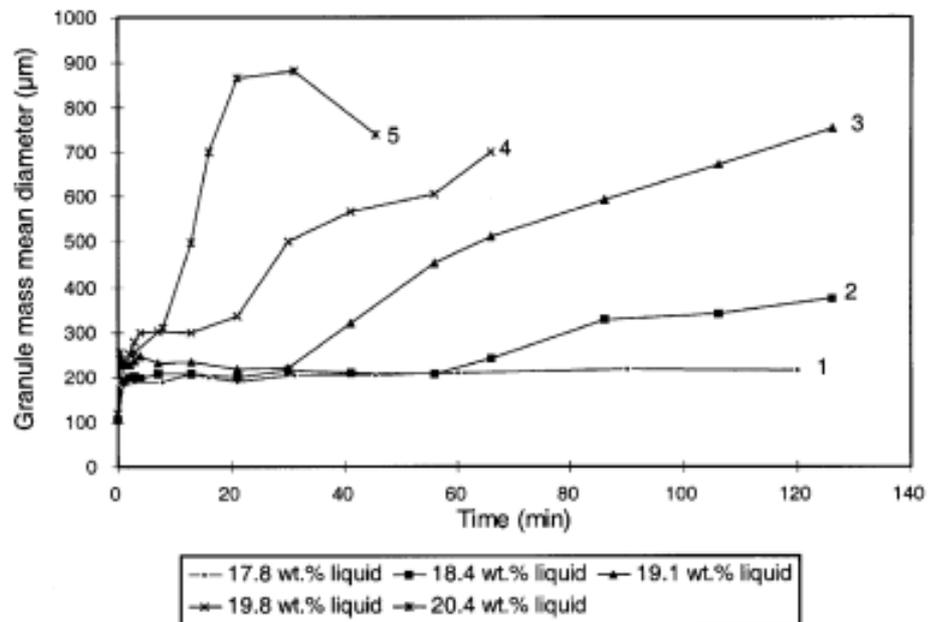


Figura 87. Variazione del diametro medio principale dei granuli in diverse prove sperimentali di granulazione condotte incrementando il contenuto liquido nel sistema (Iveson et al., 2001).

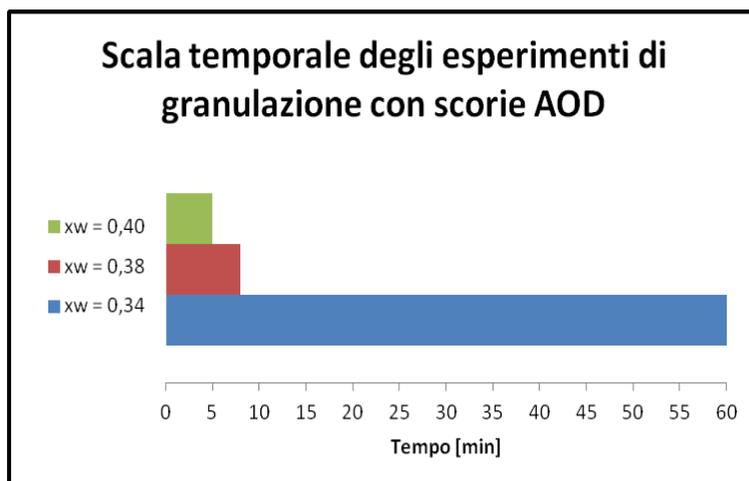


Figura 88. Scala dei tempi degli esperimenti di granulazione, con scorie di acciaieria AOD e acqua a differenti rapporti liquido/solido: $x_w=0.40$; 0.38 ; 0.34 .

Prova di granulazione $x_w = 0.4$ ($u=12$ rpm)

Sulla base dei risultati ottenuti nelle tre prove di granulazione analizzate nelle sezioni precedenti, i risultati migliori sono stati riportati nelle prove con il rapporto liquido/solido pari a 0.4. Infatti, in questo caso, si osserva una fase di induzione spiegata dalla teoria della consolidazione che, come detto anche in precedenza, può essere considerata l'unico effetto solo se comprovata mediante esperimenti condotti a velocità ridotte rispetto a quella adottata.

Di seguito si riportano i risultati della granulometria ottenuti da un esperimento, eseguito in doppio per valutarne la riproducibilità, con le seguenti caratteristiche iniziali:

Tabella 30. Caratteristiche del granulatore e del materiale tal quale usato nelle due prove di granulazione con le scorie AOD a $x_w=0.40$.

Caratteristiche granulatore	
Velocità [rpm]	12
Inclinazione [°]	42
Lame	1
Caratteristiche materiale - I	
Peso scorie [g]	471.76
Peso acqua [g]	188.82
x_w reale	0.4
Caratteristiche materiale - II	
Peso scorie [g]	471.73
Peso acqua [g]	188.72
x_w reale	0.4

In questi esperimenti si è osservato che, pur riducendo la velocità di granulazione e avendo il granulatore sempre la stessa inclinazione, molto materiale si addensava vicino la lama in quanto non aveva la spinta necessaria alla rotazione. A causa di questo, la formazione dei granuli avveniva ancora più velocemente tale che dopo circa tre minuti, il materiale non riusciva più a granulare a causa degli ostacoli presenti nel granulatore.

Di seguito si riportano le curve granulometriche ottenute per ogni campione prelevato in ogni prova, con le rispettive tabelle.

- Esperimento 1

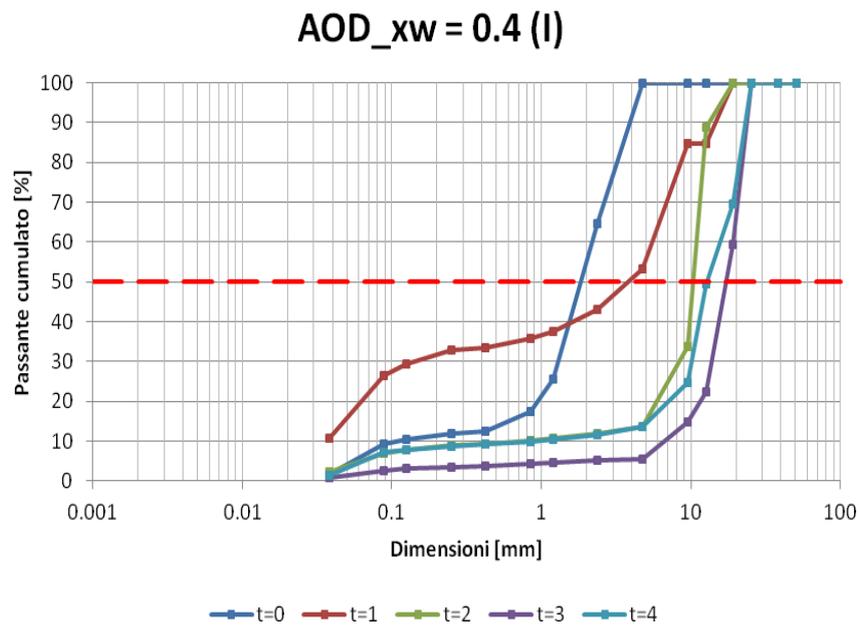


Figura 89. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuto dalla prima prova di granulazione con le AOD, $x_w=0.40$.

○ Esperimento 2

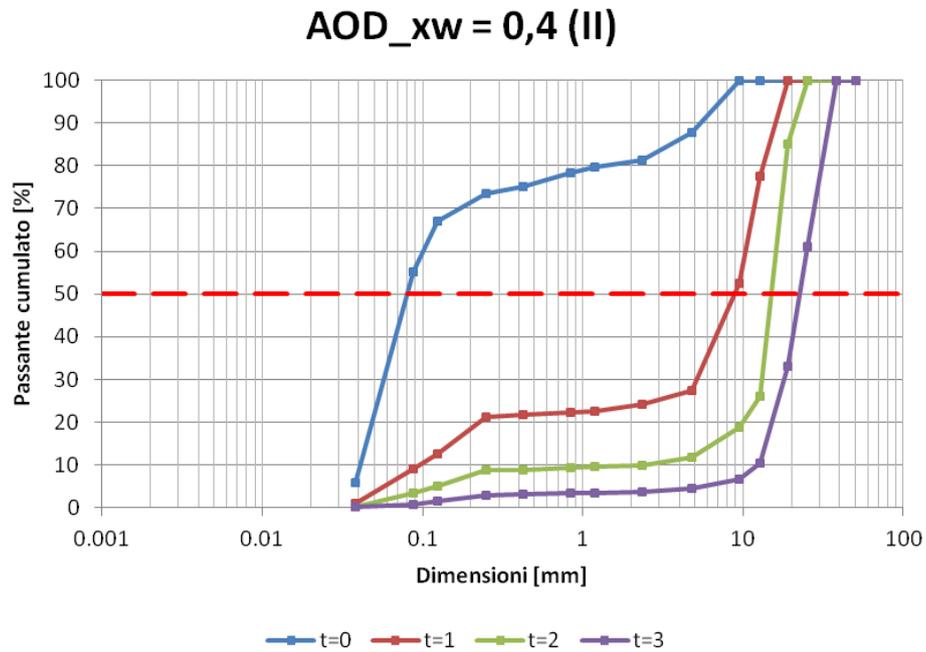


Figura 90. Curva granulometrica dei campioni di materiale granulato ottenuto dalla seconda prova di granulazione con le AOD, $x_w=0.40$.

Dai grafici si osserva che dopo il primo minuto, i granuli consolidano e crescono molto rapidamente nel tempo. Di seguito si riporta un grafico in cui è confrontata la dimensione media dei granuli nel tempo per entrambe le prove.

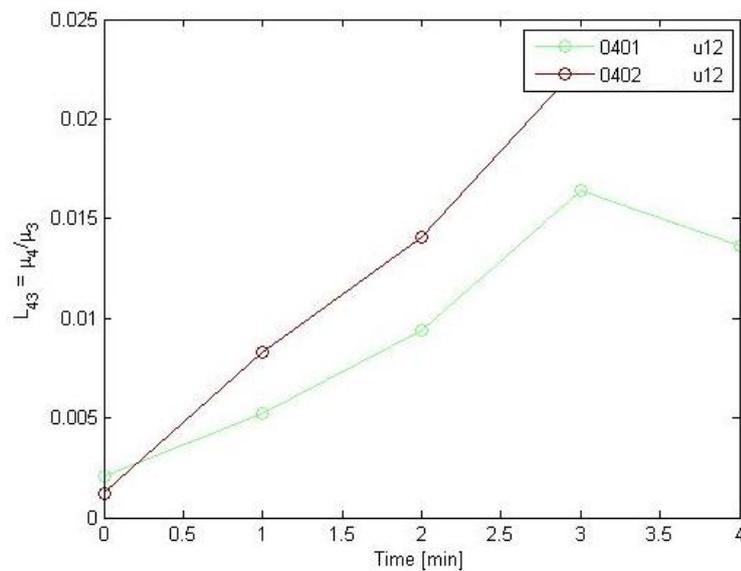


Figura 91. Confronto degli andamenti di L_{43} nel tempo tra le prove di granulazione condotte a velocità pari a 12 rpm e con un rapporto liquido/solido pari a 0.4.

Dal grafico si evince che la crescita delle particelle è lineare e non è caratterizzata da una fase iniziale di induzione, presente invece nelle prove condotte con le stesse condizioni iniziali, a velocità maggiori ($u=23$ rpm). In realtà, Iveson et al. hanno mostrato che, in assenza di fenomeni legati alla rottura, ridurre la velocità del rattore implica una riduzione della velocità di consolidazione delle particelle. Inoltre, in sistemi in cui è presente una fase di induzione, riducendo la velocità di rotazione delle particelle dovrebbe aumentare la lunghezza del periodo di induzione. Nell'esperimento condotto con le scorie AOD e con le suddette condizioni, si è osservato un andamento differente rispetto a quanto riportato in letteratura.

Sono state pertanto maturate alcune ipotesi che possono spiegare questo pattern di crescita. Una è legata agli effetti causati dalla geometria del granulatore che, a seguito della ridotta velocità, può non presentare lo spazio adeguato per una sufficiente fase di consolidazione delle particelle.

Analisi diffrattometrica ai raggi X

L'analisi XRD è stata condotta su due tipologie di scorie: le AOD tal quali, ovvero non sottoposte al processo di granulazione, e le scorie AOD "riciclate", ovvero adoperate nelle prove sperimentali di granulazione (in presenza di sola acqua) ed essiccate in stufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Di seguito si riportano i risultati sulle scorie AOD tal quali, il confronto delle stesse sia con le scorie riciclate che con le scorie ottenute a seguito di due esperimenti di granulazione.

- XRD_AOD tal quale

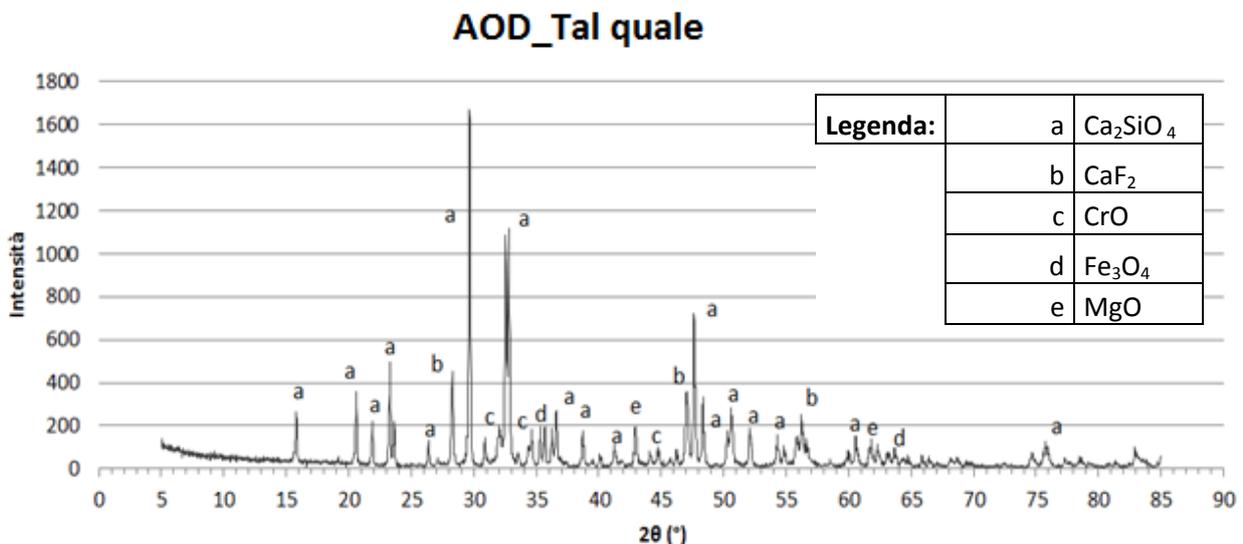


Figura 92. Analisi XRD sulle scorie AOD tal quali.

Sulla base dei risultati ottenuti dall'analisi XRD, si osserva che nelle scorie analizzate sono presenti le seguenti fasi, in accordo con i patterns riportati in letteratura:

- Silicato di dicalcio (Ca_2SiO_4), associato alla fase γ , in quanto durante la fase di raffreddamento delle scorie di acciaieria, si ha la trasformazione da $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ a $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, provocando la disintegrazione

delle scorie in una polvere sottile a seguito dell'incremento di volume in quest'ultima fase. Una caratteristica di scorie contenenti questa fase polimorfa del solfato di calcio in alte quantità è che mostrano poche proprietà simile al cemento, rispetto a scorie con alti valori. Questo comporta una loro riqualificazione e attenta valutazione per un potenziale riuso (Bacocchi et al., 2010b).

- Difluoro di calcio
- Ossido di cromo
- Magnetite
- Ossido di magnesio.

- XRD_AOD tal quale e AOD riciclato

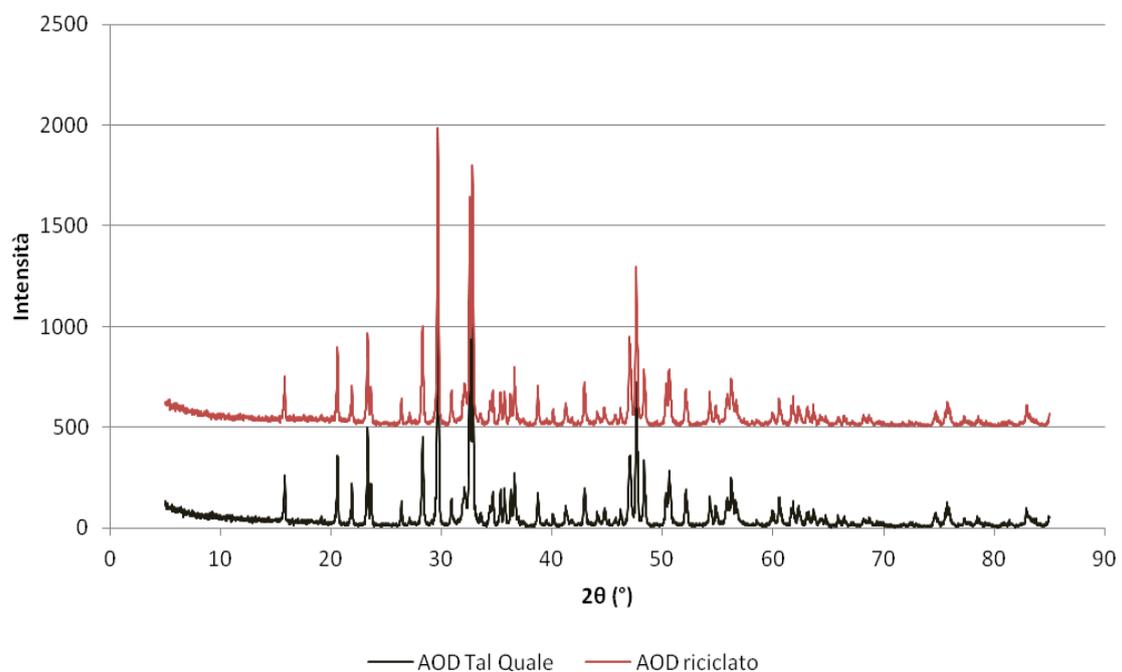


Figura 93. Confronto tra le analisi XRD delle scorie AOD tal quali e riciclate a seguito delle prove di granulazione.

Dall'analisi XRD risulta che le scorie AOD tal quali e le scorie riciclate presentano gli stessi picchi di intensità. Questo risultato implica che non vi sono cambiamenti nella composizione chimica a seguito di un trattamento di granulazione in presenza di sola acqua.

- XRD AOD tal quale; AOD con $x_w=0.4$ e $u=23$ rpm, AOD con $x_w=0.4$ e $u=12$ rpm

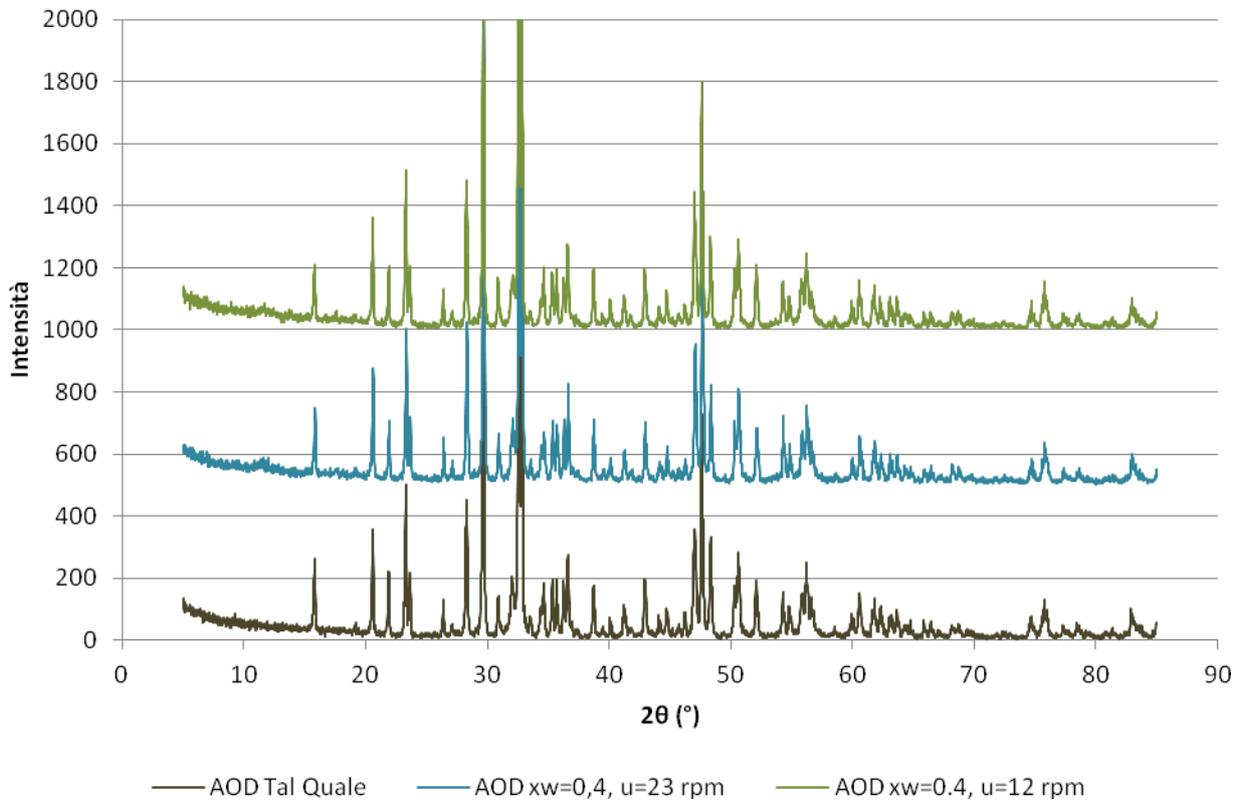


Figura 94. Confronto tra le analisi XRD condotte sulle scorie AOD tal quale, AOD sottoposte a granulazione con $x_w=0.4$ e velocità pari a 23 rpm e 12 rpm.

Anche in questo secondo confronto, non si ha alcun cambiamento nelle fasi mineralogiche tra le scorie prelevate in condizioni tal quali e due campioni di scorie AOD ottenuti dagli esperimenti precedentemente descritti.

Conclusioni

L'analisi diffrattometrica condotta sulle scorie AOD è stata effettuata a seguito di diversi risultati ottenuti negli esperimenti di granulazione. Infatti, si osserva un diverso comportamento delle scorie a seconda che queste siano o meno state riciclate; in particolare le scorie AOD, se riciclate con le modalità precedentemente definite, non forniscono, a parità di condizioni e parametri, gli stessi risultati ottenuti con esperimenti condotti sulle AOD tal quali. Pertanto, il confronto tra i diagrammi ottenuti dall'analisi XRD ha evidenziato che la causa di queste variazioni non è dovuta a cambiamenti nella struttura chimica delle scorie, ma tali cambiamenti dovranno essere quindi spiegati con altre ipotesi.

3.4 MODELLAZIONE DEL PROCESSO DI GRANULAZIONE

Il modello sviluppato per simulare il processo di granulazione è stato creato utilizzando il programma Matlab. In questa sezione verrà sinteticamente illustrato come è strutturato in modo da facilitare l'implementazione di eventuali modifiche, favorendo la gestione degli errori presenti nel sistema. La complessità del programma è dovuta essenzialmente ai seguenti motivi:

- ✓ Modellazione di differenti tipologie di esperimenti, in presenza quindi di numerose variabili in input da gestire.
- ✓ Utilizzo di diverse soluzioni tecniche per risolvere le equazioni alle derivate parziali (PDE).
- ✓ Utilizzo di differenti funzioni di agglomerazione per la valutazione dell'esatta corrispondenza tra i risultati del modello e quelli sperimentali.

3.4.1 IMPLEMENTAZIONE

A causa della complessità delle equazioni di agglomerazione e di conseguenza dell'eccessivo costo computazionale dei calcoli, è stato necessario sviluppare un set-up modellistico in grado di minimizzare il tempo di simulazione. In pratica questo significa che, ad esempio, la matrice di agglomerazione dovrebbe essere calcolata come il risultato di operazioni tra vettori e matrici, e non attraverso l'uso di cicli (for, while, etc.). In questo modo, da un lato si riduce di almeno un fattore cinque il tempo computazionale, mentre dall'altro si richiede una costruzione molto più attenta delle equazioni, a causa della loro natura multidimensionale. Di seguito verranno esposti alcuni dei problemi che si presentano durante la fase di implementazione, e verrà descritto il modo in cui sono stati gestiti.

L'identificazione e la localizzazione dei limiti di un'area specifica possono essere disturbate dalla presenza di errori numerici nei calcoli. Ad esempio si possono verificare errori dell'ordine della precisione di macchina ϵ , che causano l'inserimento nel programma di piccole e trascurabili sub-aree. Queste aree comportano sforzi computazionali non richiesti, nel peggiore dei casi possono essere dei confronti logici senza successo ('più grande di', 'più piccolo o uguale a') e possono provocare problemi alla fine del programma. L'unico modo per far fronte a questo tipo di difficoltà è attraverso l'introduzione di "errori di tolleranza", che pur causando piccoli errori numerici, riducono sia il costo computazionale che ulteriori problematiche.

Recenti pubblicazioni (Ramachandran et al., 2010) hanno evidenziato che per un dato processo (ad esempio, la granulazione), uno step fondamentale nella formulazione del processo è la stima dei valori dei parametri, in quanto è fondamentale per l'applicabilità del modello formulato sia nel design, che nel controllo e nell'ottimizzazione. Nel caso della granulazione, la difficoltà maggiore è legata molto probabilmente al numero di parametri che devono essere stimati per cercare di adattare il modello ai dati sperimentali. In funzione del materiale e delle tecniche usate, il numero di tali parametri può risultare anche abbastanza elevato (cfr. Tabella 31). In Tabella 31 sono stati esclusi i parametri che possono essere facilmente trovati o stabiliti dall'operatore, come la velocità e l'inclinazione del granulatore, il contenuto

liquido, mentre sono stati inclusi sia parametri non valutabili direttamente sperimentalmente, come la resistenza meccanica dei granuli, che valori teorici, come l'altezza delle asperità.

Tabella 31. Parametri caratteristici del modello di granulazione.

Costante	Definizione	Range	Unità	Sensibilità	Valore suggerito
μ	Viscosità dinamica	$[10^{-3} - 10]$	Pa*s	Molto Alta	10^{-3}
ϵ_0	Porosità iniziale	$[0 - 1]$	-	(Molto) Alta	Incognita
ϵ_{min}	Porosità minima	$[0 - 1]$	-	(Molto) Alta	Incognita
$(h_a)_{cost}$	Altezza delle asperità	$[10^{-8} - 10^{-5}]$	m	Alta	$5 \cdot 10^{-5}$ (Poon et al., 2009)
$(h_o/h_a)_{cost}$	Rapporto tra l'altezza delle asperità e lo spessore del liquido	$[10 - 100]$	-	Alta	40 (Liu et al., 2002)
ρ_s	Densità del solido	$[2000 - 3500]$	kg/m ³	Alta	2960 (Balonis et al., 2009)
k	Indice di consolidazione	$[10^{-5} - 10^{-1}]$	1/s o 1/rpm	Medio-Alta	$2 \cdot 10^{-3}$ (Iveson et Lister, 1998)
Y_d					$2 \cdot 10^6$ (Kristensen et al., 1985)
E	Modulo di elasticità	$[10 - 10^9]$	Pa	Medio	$8 \cdot 10^5$ (Kristensen et al, 1985)
β	Indice di agglomerazione	$[10^{-20} - 10^4]$	1/s	Basso	Incognita

La multidimensionalità del problema accompagnata da un vasto range di variabili a disposizione, rende difficile implementare gli esperimenti nel modello per ottenere manualmente un output finale. Dall'altro lato, le funzioni di ottimizzazione presenti in Matlab, usate nel programma, non sono in grado di far fronte ad un così consistente numero di variabili nel modello presentato. Questo limite è dovuto al design con il quale tali algoritmi di ottimizzazione sono stati creati, perché per essere utilizzabili da tutti, essi trattano la funzione modello come una "scatola nera" (cfr. Figura 95) in cui misurano e confrontano la differenza dei valori tra i dati sperimentali e gli output del modello, mediante la Somma dei Quadrati dei Residui (SSQ). L'algoritmo quindi, non lavora basandosi su un'analisi fisica, bensì cerca di trovare il minimo del valore n-dimensionale SSQ, e il lavoro che esso deve compiere si riduce drasticamente se le ipotesi iniziali si trovano in una regione "piatta", in cui cioè l'SSQ varia di poco al variare dei parametri.

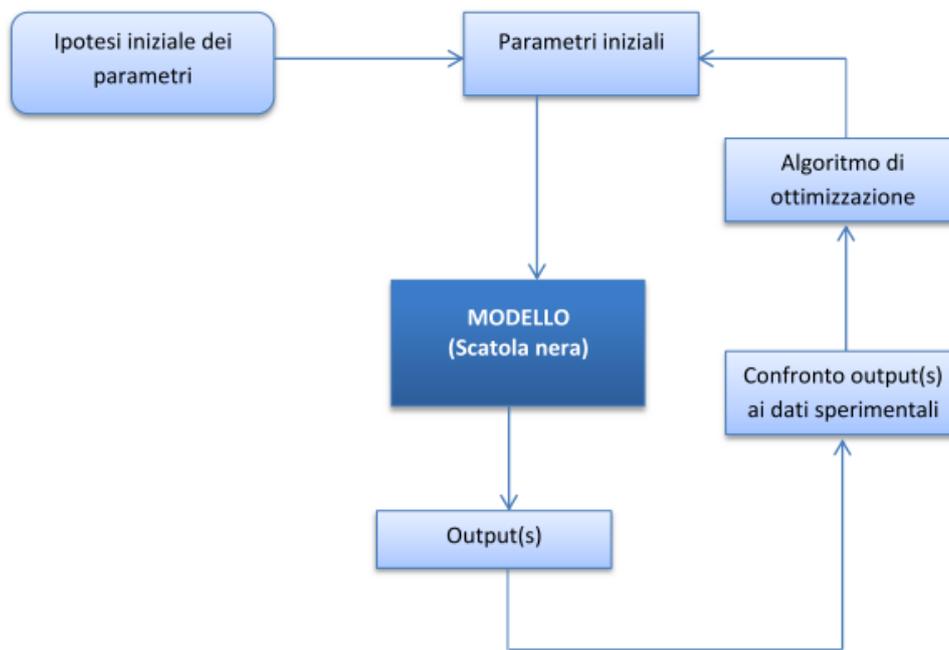


Figura 95. Immagine semplificata delle funzioni di un generico algoritmo di ottimizzazione.

In conclusione, esistono tre possibilità per ottenere dei buoni risultati per l'ottimizzazione:

1. Ridurre le variabili incognite mediante prove sperimentali. In questo caso lo svantaggio principale è dovuto al tempo e al costo necessari per effettuare diversi esperimenti di granulazione.
2. Utilizzare un'applicazione degli algoritmi di ottimizzazione "guidata dall'uomo", in cui le conoscenze sul processo di granulazione dell'utente possono migliorare l'abilità dell'algoritmo di trovare una buona forma.
3. Realizzare un algoritmo di ottimizzazione fatto su misura mediante un codice programma per usarlo direttamente nelle suddette conoscenze sui metodi di granulazione. Questa possibilità è accompagnata da un basilare lavoro di programmazione, che non dovrebbe essere svolto senza la certezza che il modello lavori correttamente e senza un'esperienza tale da riconoscere fino a che punto i parametri possono essere modificati per ottenere un risultato migliore.

Nell'ordine così riportato, questi tre steps sono probabilmente in grado di fornire l'equilibrio ottimale tra il tempo speso e il risultato ottenuto, nel seguente modo:

1. Riduce i gradi di libertà, dando priorità ai parametri di maggior sensibilità.
2. Inizia l'ottimizzazione "guidata dall'uomo" per verificare, in almeno un esperimento, l'applicabilità del modello.
3. Costruisce un ottimizzatore fatto su misura per essere in grado di eseguire automaticamente i compiti precedenti con un numero maggiore di dati sperimentali.

3.4.2 LA STRUTTURA DEL MODELLO

La struttura del modello è costruita a partire da un master-file che richiama, direttamente o indirettamente, un insieme di diversi moduli o sotto-funzioni che rappresentano delle funzioni autonome della simulazione. Questa costruzione piramidale e non interconnessa ha il vantaggio di lasciar modificare all'operatore ciascun modulo senza provocare alcun effetto sugli altri codici del sistema. I suddetti moduli hanno diverse frequenze di chiamata, che rappresentano il numero di volte in cui una funzione è richiamata in un certo intervallo di tempo. Ad esempio, la funzione *offline_auswertung.m* è richiamata solo una volta, alla fine della simulazione, per eseguire analisi di base dei risultati. Al contrario, la funzione *agglo_kernel_new.m* è richiamata numerose volte durante una simulazione, perché calcola la funzione di agglomerazione β per ogni integrazione in un certo intervallo di tempo, e riporta il risultato ottenuto alla corrispondente funzione ODE. La Tabella 32 elenca tutti i moduli che fanno parte del modello, con le rispettive descrizioni funzionali. E' inoltre importante sottolineare che, attualmente, solo una parte di tutto il programma riguarda l'applicazione delle equazioni teoriche della granulazione al sistema, in quanto le restanti funzioni sono impiegate nelle fasi di caricamento, gestione e memorizzazione dei dati forniti dagli esperimenti e dal modello e dalle soluzioni delle restanti equazioni.

Tabella 32. Descrizione delle funzioni del modello di granulazione.

Nome della FUNZIONE	DESCRIZIONE
MASTER_GRANULATION	-File principale del modello di granulazione -Utilizzo costante del file -Avvia tutte le altre funzioni -Chiama la GUI ¹ -Imposta i parametri iniziali
granulationgui	-File opzionale -Rappresenta il file Matlab GUI -Lavora in presenza del corrispondente file *.fig
evaluate_timeevo_exp	Legge l'evoluzione temporale delle variabili negli esperimenti
expeinlesen	Legge l'evoluzione nel tempo della variazione di legante negli esperimenti
granulation_main_hounslow	Funzione base per l'ODE nel caso della soluzione tecnica di Hounslow
granulation_main_doyle	Funzione base per l'ODE nel caso della soluzione tecnica di Doyle
hounslow_ode	File ODE che, nel caso della soluzione tecnica di Hounslow, richiama la funzione <code>agglo_kernel</code>
doyle_1D_ode	File ODE che, nel caso della soluzione tecnica di Doyle III, richiama la funzione <code>agglo_kernel</code>
doyle_integrals	Calcola le (sub)area nel caso di soluzioni tecniche semi-analitiche
agglo_kernel_liu	Calcolo della funzione di agglomerazione secondo
agglo_kernel_immanuel1D	
agglo_kernel_new	
optimizeprimelsq	Funzione usata per determinare i residui per <code>lsqcurvefit</code>
offline_auswertung	Analisi offline dei dati
represent1D	Funzione usata per disegnare i risultati finali

¹ GUI = Graphical User Interface, è l'interfaccia grafica utente.

La Figura 96 illustra i diversi compiti svolti dai moduli, rappresentati in box quadrati, raggruppandoli insieme. I riquadri aventi le dimensioni di un rombo rappresentano le decisioni da prendere, i parallelogrammi sono dei vettori definiti dall'utente, mentre gli esagoni definiscono delle funzioni ausiliarie di poca importanza per l'intero sistema.

In questa sezione verrà illustrata la componente on-line del modello di granulazione, in cui è incluso il complesso sistema di equazioni ordinarie differenziali. In sostanza, questa parte comprende tre funzioni (definite "funzioni genitore") che richiamano le funzioni in grado di risolvere le ODEs, l'attuale descrizione delle ODEs e la funzione di agglomerazione. Le prime due sono determinate in base al tipo di soluzione tecnica che si vuole utilizzare, mentre l'ultima funzione calcola e fornisce come output β , a seconda della situazione presente nel processo di granulazione simulato, i cui input sono: contenuto liquido, consolidazione e dimensioni delle particelle. A causa della natura modulare delle funzioni, non ci sono limiti di scelta per la soluzione tecnica e per le funzioni di agglomerazione.

Per quanto riguarda la scelta delle possibili combinazioni, il corso principale degli eventi è il seguente ed è sempre lo stesso: la funzione "genitore" inizia le integrazioni utilizzando le condizioni iniziali, derivanti dai dati sperimentali o determinate precedentemente, e individua il risolutore (che è una funzione costruita in Matlab e non la funzione "genitore") che deve essere usato. Il sistema calcola le velocità con le quali cambia il numero dei granuli in ciascun contenitore attraverso una chiamata della funzione di agglomerazione e la riporta nel risolutore di ODEs. Quest'ultimo quindi, stabilisce se lo step temporale dell'integrazione è possibile o meno e, in funzione del risultato ottenuto, procede o reitera con uno step temporale più piccolo. Il risultato finale ottenuto è utilizzato come condizione iniziale per il successivo step temporale e l'intero processo si ripete fino alla fine dell'integrazione. In alcuni casi, il termine dell'integrazione avviene quando alcune condizioni vengono superficialmente violate, ad esempio, se il tempo di integrazione supera una determinata soglia; questa accortezza è stata implementata per evitare simulazioni destinate a fallire.

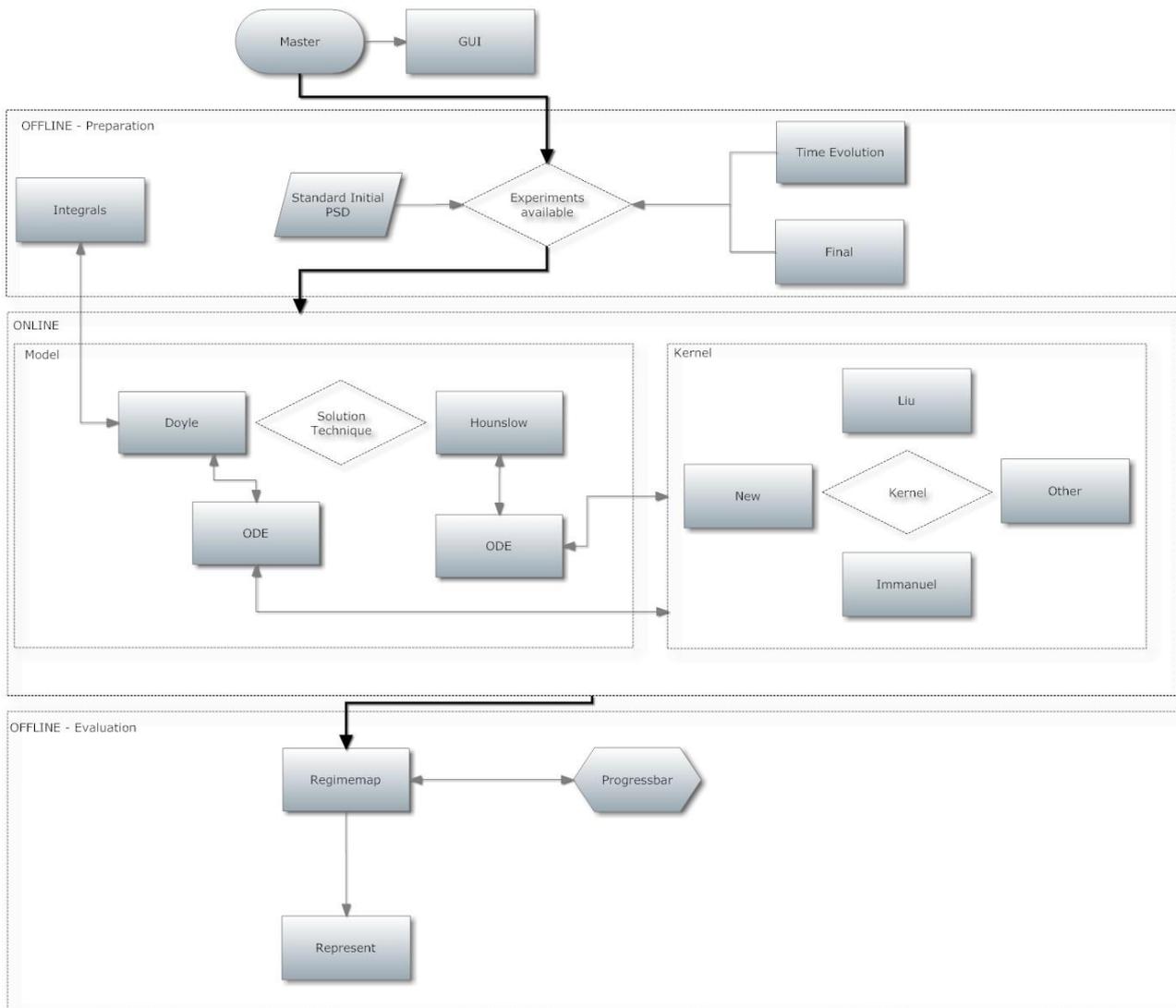


Figura 96. Diagramma di flusso del modello creato in Matlab

Focalizzando l'attenzione nella sezione del modello in cui sono implementate le funzioni di agglomerazione, il corso degli eventi è il seguente (vedi Figura 97): al tempo t , i parametri vengono caricati nella funzione ODE, che chiama la funzione *agglo_kernel_new.m*. Quest'ultima effettua i calcoli necessari per tutte le possibili collisioni tra le particelle che verificano le condizioni per la coalescenza di Tipo I o di Tipo II. Si verifica inoltre se le restanti collisioni provocano coalescenza in presenza o meno di effetti capillari. Per quelle collisioni che verificano le condizioni fondamentali, si passa a calcolare la perdita massima di energia, e questo valore è utilizzato per calcolare la funzione di agglomerazione. Questo step è ripetuto per tutte le situazioni in cui i parametri sono cambiati a causa di influenze dinamiche del sistema. Il motivo per cui sono stati presi in considerazione i due steps intermedi "classificazione" e "calcolo della perdita di energia" sono i seguenti: le informazioni dettagliate fornite in fase di classificazione, schematizzano attraverso una spiegazione meno complicata quello che succede all'interno del modello. Allo stesso modo, la separazione del calcolo della perdita di energia dalla funzione di agglomerazione consente di modificare più facilmente ed in maniera autonoma la relazione tra le due funzioni.

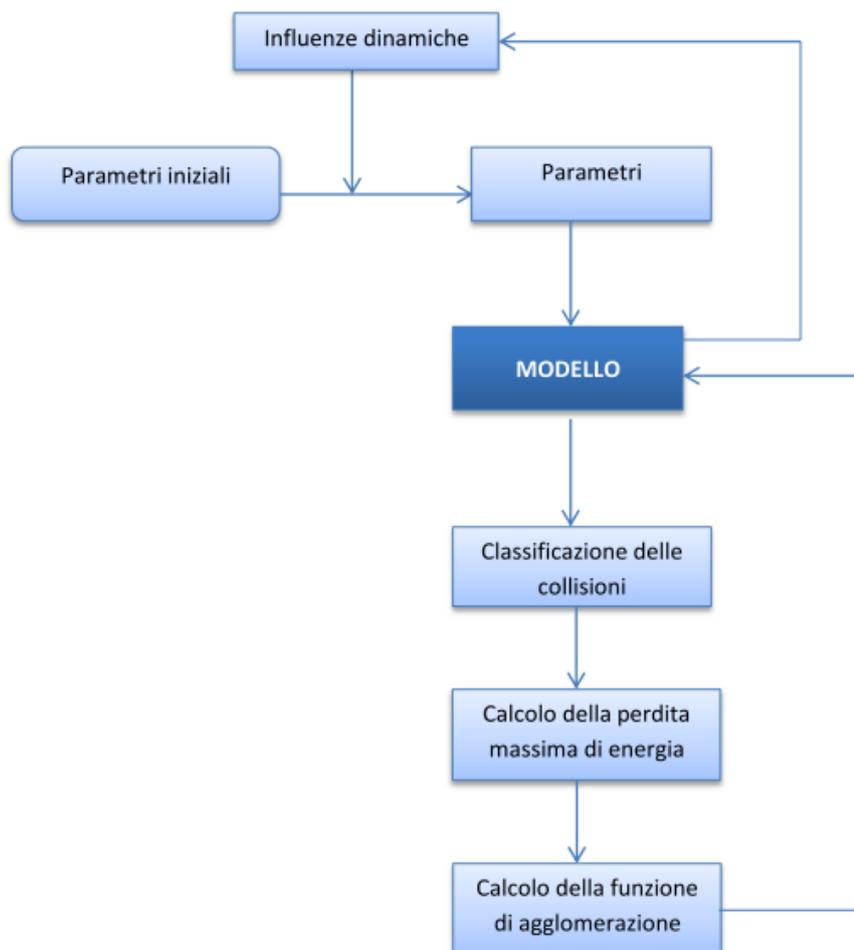


Figura 97. Sequenza di steps nella parte on-line del modello.

3.4.3 RISULTATI OTTENUTI DAL MODELLO

Nel modello di granulazione sviluppato in questo studio, è stata creata un'interfaccia grafica (GUI) mediante il programma Matlab, per facilitare l'utente nell'inserimento dei valori necessari alla simulazione, al fine di confrontare i risultati forniti con quelli ottenuti sperimentalmente.

Di seguito si riporta un'immagine della GUI visibile all'utente divisa in 7 settori, ognuno dei quali presenta diverse finestre operative e diversi box in cui l'operatore dovrà inserire il dato richiesto.

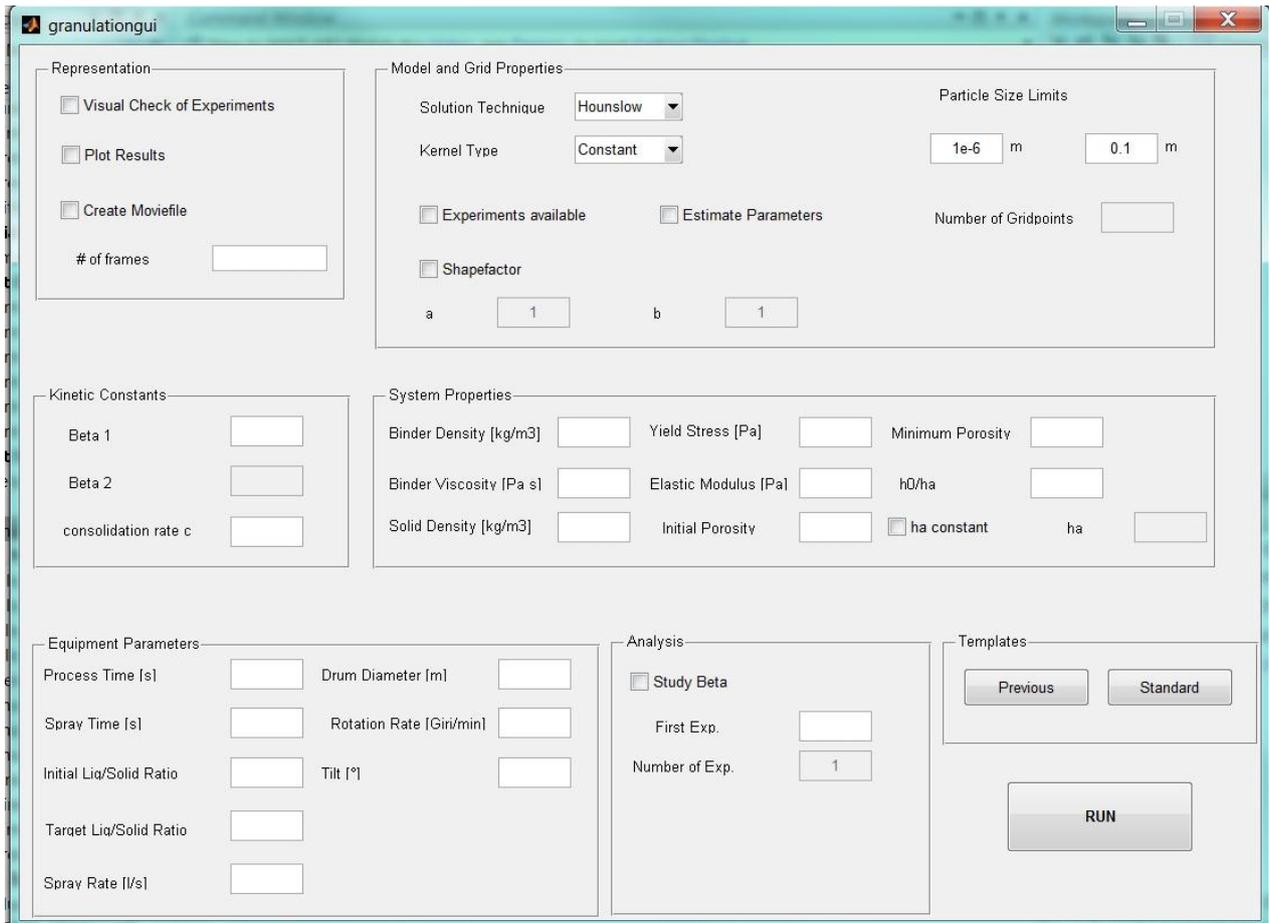


Figura 98. Interfaccia grafica del modello di granulazione.

Una volta inseriti tutti i parametri, il programma fornisce i seguenti grafici, che andranno confrontati con i valori sperimentali per verificare se il modello si adatta bene ai risultati reali.

In particolare, in blu è riportato il dato iniziale che il modello sviluppa sulla base dei dati in ingresso, mentre in verde è riportato il dato finale, ovvero dopo che il modello ha elaborato i dati in ingresso. L'obiettivo è quindi quello di effettuare prove sperimentali su un materiale di cui sono note le caratteristiche iniziali (ad esempio la distribuzione granulometrica) e valutare sempre sperimentalmente i risultati ottenuti attraverso le prove di granulazione. Questi dati poi andranno confrontati con i dati forniti dal modello elaborato, la cui implementazione risulterà esatta se i valori si adattano bene.

- Curva granulometrica di una distribuzione iniziale (blu) e finale (verde) elaborate entrambe dal modello di granulazione.

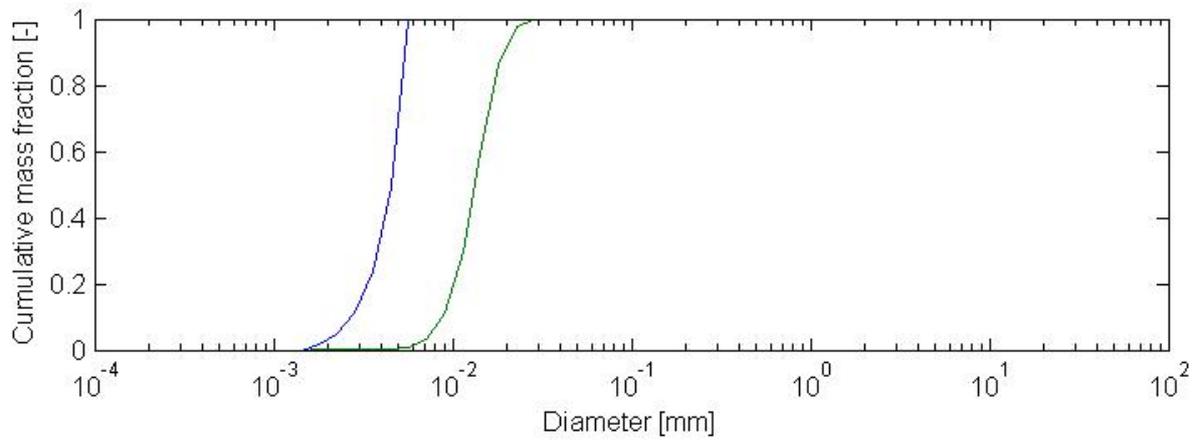


Figura 99. Curva granulometrica iniziale e finale elaborate dal modello di granulazione.

- Frazione in massa di una distribuzione iniziale (blu) e finale (verde) elaborate dal modello di granulazione.

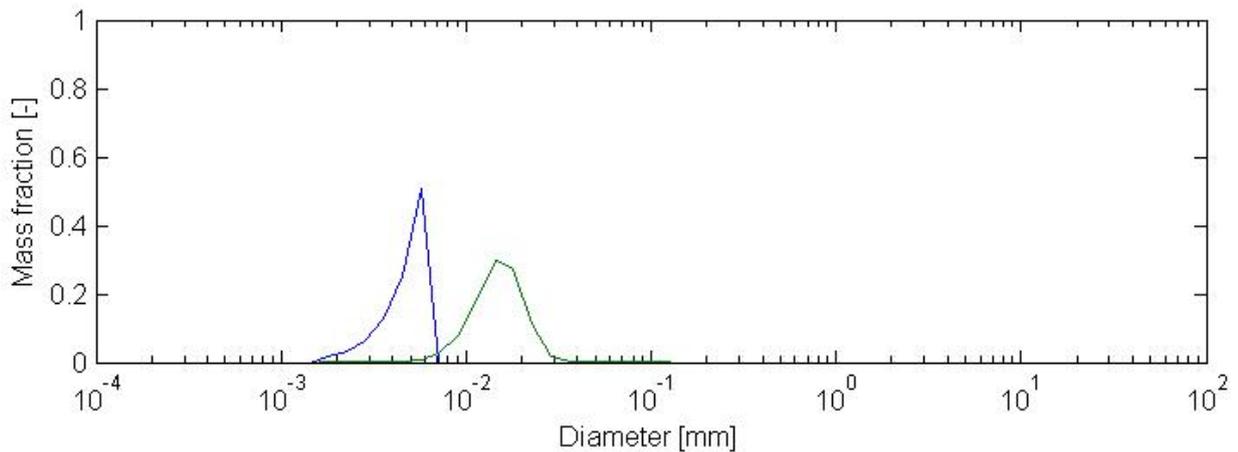


Figura 100. Frazione in massa di una distribuzione iniziale e finale elaborate dal modello di granulazione.

4 PROGETTAZIONE E COSTRUZIONE DEL REATTORE DI CARBONATAZIONE/GRANULAZIONE

Sulla base dei risultati ottenuti dalle attività sperimentali condotte per analizzare il processo di carbonatazione e quello di granulazione di scorie di acciaieria è stato progettato e costruito in scala di laboratorio un reattore in cui far avvenire entrambi i processi.

In *Figura 101* è riportata una fotografia dell'apparato sperimentale. Esso consta di:

- Corpo centrale cilindrico in acciaio inox con diametro = 31 cm ed altezza = 22 cm.
- Motore da 0.18 kW per mettere in rotazione il corpo centrale del reattore a velocità variabile (15-25 rpm) e controllabile dall'operatore mediante apposita manopola.
- Sistema di inclinazione del sistema fino a 45°.
- Una Lama in acciaio inox per favorire il processo di granulazione.
- Struttura di copertura in plexiglass sigillato per effettuare le prove di carbonatazione con CO₂ pura o miscele di CO₂/N₂ alla pressione di circa 1 bar.



Figura 101. Fotografia del reattore di carbonatazione-granulazione realizzato.

5 INDIVIDUAZIONE DELLO SCHEMA DI PROCESSO E ANALISI DEI BILANCI DI MATERIA E DI ENERGIA

In questa sezione vengono riassunti i principali risultati delle azioni del progetto mirate all'individuazione della route di carbonatazione più efficace, alla definizione delle condizioni operative, dello schema di processo e delle corrispondenti operazioni unitarie ed alla scrittura dei bilanci di materia ed energia, al fine di calcolare le penalità energetiche connesse all'implementazione di un impianto di carbonatazione di residui asservito ad una centrale di generazione di energia di piccola/media taglia (20 MW termici). A tale scopo, sono stati utilizzati i dati di letteratura e risultati sperimentali già discussi in precedenza.

5.1 SELEZIONE DEI MATERIALI E DELLE CONDIZIONI OPERATIVE

Attualmente nella carbonatazione diretta di residui industriali le route maggiormente studiate sono quelle in fase acquosa (route slurry) o con valori molto bassi del rapporto tra liquido e solido (route ad umido) (Baciocchi et al. 2010a). Queste due tipologie di processi di carbonatazione sono stati applicati a diverse tipologie di residui industriali, come ad esempio scorie di acciaieria, residui da incenerimento rifiuti e residui da centrali elettriche. Come detto in precedenza tra i residui presi in esame per tale processo quelli provenienti dalle diverse fasi della lavorazione dell'acciaio sono risultati più interessanti a causa delle loro caratteristiche qualitative e quantitative. Per questo motivo nel presente studio sono stati sviluppati i bilanci di materia ed energia soltanto per questa tipologia di residui. In particolare per la carbonatazione in fase acquosa sono stati utilizzati i dati sperimentali raccolti da ECN (Olanda) utilizzando delle scorie BOF (Huijgen et al., 2005). Per quanto riguarda, invece, il processo di carbonatazione ad umido sono state prese in considerazione tre tipologie di scorie di acciaieria: scorie AOD, EAF e BOF. I dati sperimentali riguardanti le scorie AOD e EAF sono stati ricavati da Baciocchi et al. 2010 a,b mentre per quanto riguarda le scorie BOF sono stati utilizzati i dati sperimentali riportati nel Paragrafo 2.1.2. Tra le varie condizioni operative riportate per ciascuna tipologia di processo sono state prese in esame le condizioni operative che per tempi inferiori o pari ad 1 ora hanno permesso di ottenere valori del CO₂ uptake intorno al 10%.

La Tabella 33 fornisce una sintesi delle condizioni operative del processo di carbonatazione in fase acquosa ed ad umido che sono state prese in considerazione. Tali condizioni sono state successivamente utilizzate per la valutazione dei bilanci di materia ed energia del processo di carbonatazione. Per ciascuna condizione elencata, sono riportate nell'ordine: tipologia di residuo utilizzata, route del processo, tipologia di gas utilizzato (CO₂ pura o gas di sintesi), temperatura, pressione di CO₂, pressione assoluta del gas, rapporto liquido-solido (L/S), velocità di agitazione, tempo, dimensione delle particelle, la frazione di Calcio laddove disponibile. Tenendo conto della mineralogia del materiale utilizzato, si riporta successivamente il parametro R_{CO_2} , che rappresenta la quantità in peso stechiometrica di residuo da utilizzare per unità di peso di CO₂ sequestrata (ton residuo / ton CO₂). Dai dati riportati nella tabella seguente si può notare che si registrano valori di R_{CO_2} inferiori per le scorie AOD ($R_{CO_2}=2.351$) rispetto a quelli ottenuti per le altre tipologie di residui ($R_{CO_2}=2.686-4.64$), indicando, perciò, una maggiore reattività delle prime rispetto alle scorie EAF o BOF. Va comunque sottolineato che il rapporto R_{CO_2} non esprime l'effettiva richiesta di minerale, in quanto non tiene conto dell'effettiva conversione di calcio a carbonati, indicata in tabella come Rx, che dipende dalle condizioni operative. Ad esempio confrontando i valori di Rx ottenuti per le prove TV7

e TV9, che sono state condotte utilizzando le stesse scorie AOD ma in condizioni differenti di pressione di CO₂ (rispettivamente pari a 1 e 10 bar) si può notare come la conversione ottenuta sia nettamente differente (Rx=0.38 contro 0.48). Questa differenza si ripercuote ovviamente nel calcolo della quantità effettiva di minerale per unità di CO₂ sequestrata, che è ovviamente superiore nel caso della prova TV7 (R_{eff}=10.091 ton residuo/ ton CO₂) rispetto alla prova TV9 (R_{eff}=8.055 ton residuo/ ton CO₂).

Tabella 33. Condizioni operative del processo di carbonatazione

ID	Residuo	Route	Gas	T K	P CO2 Mpa	P ASSOLUTA Mpa	L/S l/kg	V agitazione rpm	Tempo h	d Part m	Ca o Mg REAT adim	R _{CO2} ton RES/ton CO2	R _x adim	R _{eff} ton RES/ton CO2
TV1	AOD	U	CO ₂	323	0.1	0.2	0.40	17	1	0.00015	0.38668	2.351	0.496	4.740
TV2	AOD	U	CO ₂	323	0.3	0.4	0.40	17	1	0.00015	0.38668	2.351	0.473	4.970
TV3	AOD	U	CO ₂	323	1	1.1	0.40	17	1	0.00015	0.38668	2.351	0.504	4.665
TV4	EAF	U	CO ₂	323	0.1	0.2	0.40	17	1	0.00015	0.3384	2.686	0.2423	11.087
TV5	EAF	U	CO ₂	323	0.3	0.4	0.40	17	1	0.00015	0.3384	2.686	0.4	6.716
TV6	EAF	U	CO ₂	323	1	1.1	0.40	17	1	0.00015	0.3384	2.686	0.388	6.924
TV7	BOF	U	CO ₂	323	0.1	0.2	0.30	17	1	0.000125	0.234	3.885	0.385	10.091
TV8	BOF	U	CO ₂	323	0.3	0.4	0.30	17	1	0.000125	0.234	3.885	0.43846	8.861
TV9	BOF	U	CO ₂	323	0.9	1	0.30	17	1	0.000125	0.234	3.885	0.48228	8.055
H1	BOF	S	CO ₂	373	0.1	0.2	10.00	1000	0.5	0.000106	0.195862069	4.64	0.46	10.090
H2	BOF	S	CO ₂	373	0.9	1	10.00	1000	0.5	0.000106	0.195862069	4.64	0.51	9.101
H3	BOF	S	CO ₂	373	2	2.1	5	500	0.5	0.000106	0.195862069	4.64	0.59	7.867
H4	BOF	S	CO ₂	373	2	2.1	2	500	0.5	0.000106	0.195862069	4.64	0.61	7.609
TV10	BOF	U	Syngas	323	0.04	0.2	0.30	17	1	0.000125	0.234	3.885	0.3121	12.448
TV11	BOF	U	Syngas	323	0.2	0.6	0.30	17	1	0.000125	0.234	3.885	0.401	9.688
TV12	BOF	U	Syngas	323	0.4	1.1	0.30	17	1	0.000125	0.234	3.885	0.449	8.653

5.2 DEFINIZIONE DELLO SCHEMA DI PROCESSO

In *Figura 102* è riportato lo schema di un possibile processo di carbonatazione in fase acquosa, con le principali operazioni unitarie ed apparecchiature di processo necessarie, mentre in *Figura 103* viene mostrato lo schema di processo ipotizzato nel caso di un processo di carbonatazione ad umido.

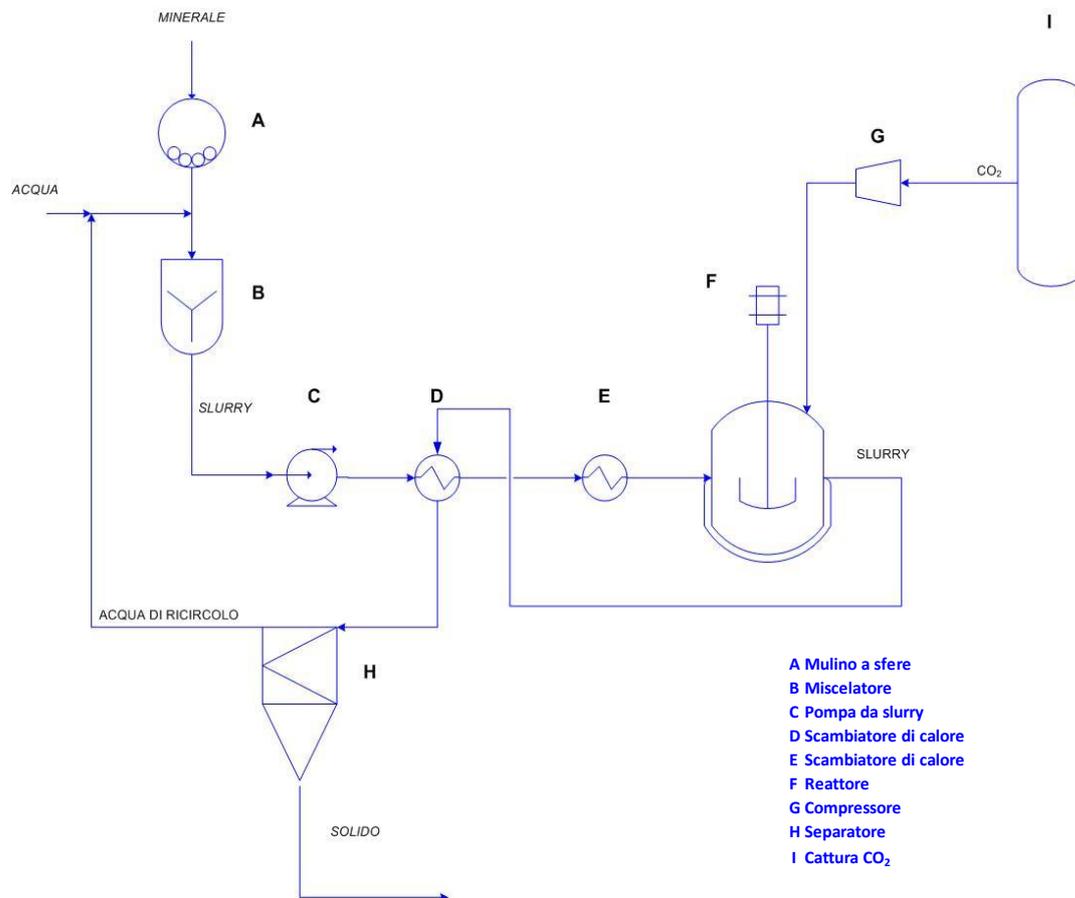


Figura 102. Schema del processo di carbonatazione minerale in fase acquosa.

Nello schema di processo proposto nel caso della carbonatazione in fase acquosa si può vedere che il residuo viene dapprima alimentato ad una sezione di attivazione meccanica tramite macinazione (A), il cui scopo è quello di operare una riduzione dimensionale del materiale, incrementando la frazione fine che è caratterizzata da una maggiore velocità di dissoluzione e quindi da una maggiore conversione (Rx più elevato). Successivamente, il materiale macinato viene inviato ad un Miscelatore (B) nel quale viene preparato lo slurry acqua-residuo da alimentare alla sezione di carbonatazione, mediante apposita pompa (C). Il calore dello slurry uscente dal reattore può essere utilizzato per preriscaldare lo slurry alimentato al reattore (Scambiatore D), il quale viene ulteriormente riscaldato fino alla temperatura del reattore di carbonatazione (F) tramite lo scambiatore E. Lo slurry contenente il minerale carbonatato, uscente dal reattore F, dopo il recupero termico nello scambiatore D, viene depressurizzato ed alimentato ad un'unità di separazione (H), ottenendo una soluzione liquida eventualmente da riciclare al reattore di miscelazione (B) ed una corrente solida che costituisce il prodotto carbonatato da inviare ad una sezione di essiccamento, non inclusa nello schema. Lo schema di processo è completato dalla linea di alimentazione dell'anidride carbonica. Questa, dopo una prima fase di cattura (I), viene sottoposta a compressione (unità G) ed inviata al reattore.

Nel processo ad umido, invece, il residuo viene inviato ad un'unità di macinazione (A) in modo da ottenere una riduzione del diametro del materiale e, conseguentemente, un incremento della reattività dello stesso con la CO₂. Il materiale così ottenuto, quindi, viene alimentato ad un forno rotante (K) nel quale, dopo aggiunta delle quantità d'acqua necessarie per ottenere il corretto valore del rapporto tra liquido e solido,

reagisce con la CO₂ precedentemente sottoposta ad uno step di cattura (I) e compressione (G) per raggiungere la pressione desiderata. Al termine del processo dal reattore di carbonatazione è possibile ottenere un prodotto solido da inviare a smaltimento o ad un successivo trattamento.

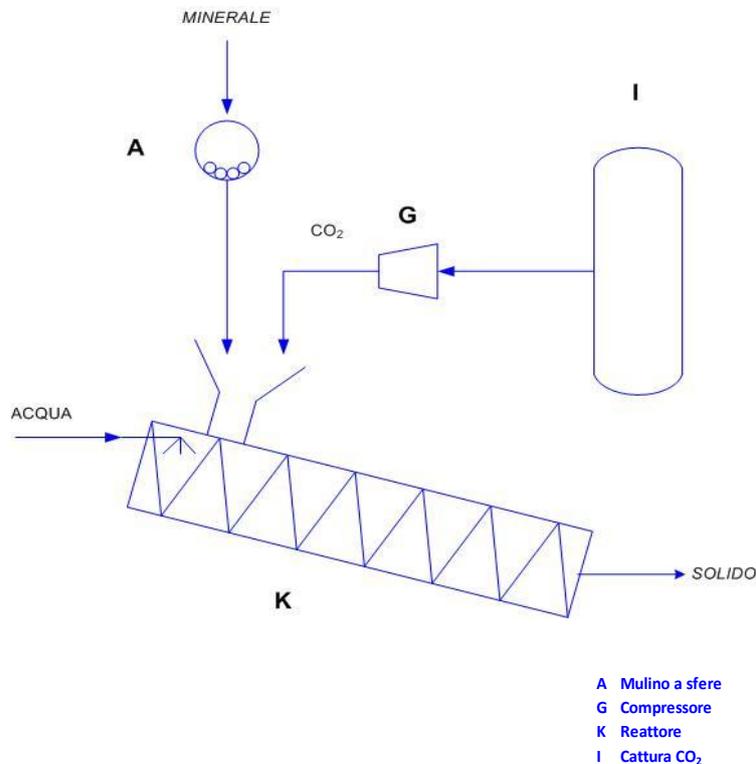


Figura 103: Schema del processo di carbonatazione ad umido

5.3 BILANCI DI MATERIA ED ENERGIA

Per ciascuna operazione unitaria/apparecchiatura prevista, si propone in questa sezione una breve descrizione corredata con la definizione dei corrispondenti bilanci materiali ed energetici. Tutti i valori stimati, per uniformità di calcolo, saranno tutti normalizzati ad una stessa unità funzionale, che nello specifico è riferita alla CO₂ emessa da un impianto di generazione di energia a gas naturale di potenza termica 20 MW, che, assumendo un'energia specifica prodotta di 20 GJ/t CO₂ emessa, risulta uguale a 1 kg/s (0.001 t/s).

5.3.1 STIMA DELLA COMPOSIZIONE DEL MATERIALE PRIMA E DOPO CARBONATAZIONE

Inizialmente è stata condotta una stima delle quantità delle diverse fasi presenti nel materiale di partenza in base alla composizione percentuale in peso di ciascun residuo considerato (vedi Tabella 34). In particolare, per le tre tipologie di scorie utilizzate nel processo ad umido, è stato possibile stimare una composizione percentuale in peso in base ai dati sperimentali ottenuti dalle analisi mineralogiche e

chimiche condotte sui residui nelle fasi di caratterizzazione descritte in precedenza. Per le scorie BOF utilizzate nel processo slurry, invece, è stata utilizzata la composizione riportata in Huijgens et al. 2006b. In Tabella 34 sono riportate le composizioni percentuali in peso utilizzate per ciascun residuo in esame.

Tabella 34. Composizione percentuale in peso dei residui in esame.

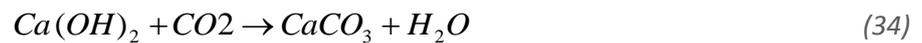
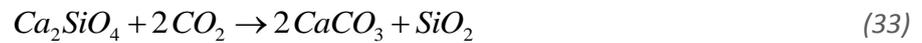
PROCESSO SLURRY			PROCESSO AD UMIDO		
BOF	57%	CaSiO ₃	AOD	92.6%	Ca ₂ SiO ₄
	36%	FeO		2.7%	MgO
	8%	CaCO ₃		4.6%	CaCO ₃
		0.1%		Fe ₃ O ₄	
		0.1%		CaF ₂	
			EAF	73.7%	Ca ₂ SiO ₄
				10.7%	SiO ₂
				5.8%	Fe ₃ O ₄
				5.3%	MgO
				4.4%	CaCO ₃
			BOF	0.1%	CaF ₂
				18.6%	Ca ₂ SiO ₄
				22.0%	Ca(OH) ₂
				27.5%	Fe ₃ O ₄
				23.7%	Mg(OH) ₂
				8.2%	CaCO ₃

Le quantità di ciascuna fase mineralogica, riportate in Tabella 35, sono state calcolate, quindi, moltiplicando la composizione percentuale del residuo per la portata di residuo necessaria, riportata in Tabella 33 e calcolata in base alle condizioni operative e al parametro R_{eff} .

Tabella 35: Quantità delle diverse fasi mineralogiche presenti nei residui

ID	Residuo	Ca ₂ SiO ₄	MgO	CaCO ₃	Fe ₃ O ₄	CaF ₂	SiO ₂	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	CaSiO ₃	FeO
		kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s
TV1	AOD	4.39	0.13	0.22	0.00	0.01					
TV2	AOD	4.60	0.13	0.23	0.00	0.01					
TV3	AOD	4.32	0.12	0.21	0.00	0.01					
TV4	EAF	8.17	0.59	0.49	0.64	0.01	1.19				
TV5	EAF	4.95	0.36	0.30	0.39	0.01	0.72				
TV6	EAF	5.10	0.37	0.30	0.40	0.01	0.74				
TV7	BOF	1.87		0.83	2.77			2.22	2.39		
TV8	BOF	1.64		0.73	2.44			1.95	2.10		
TV9	BOF	1.49		0.66	2.21			1.78	1.91		
H1	BOF			0.78						5.73	3.58
H2	BOF			0.70						5.17	3.23
H3	BOF			0.61						4.47	2.79
H4	BOF			0.59						4.32	2.70
TV10	BOF	2.31		1.02	3.42			2.74	2.95		
TV11	BOF	1.80		0.80	2.66			2.14	2.30		
TV12	BOF	1.61		0.71	2.38			1.91	2.05		

Per quanto riguarda il residuo ottenuto dopo la reazione di carbonatazione, invece, è stato possibile calcolare la composizione percentuale in peso del residuo considerando la portata di CO₂ stoccata (Q_{CO2}=1 kg/s) e le reazioni di carbonatazione che avvengono tra quest'ultima e le fasi presenti nei residui (Eq. 33-35).



In Tabella 36 sono riportate le portate così stimate, dove con il colore verde chiaro sono indicate le fasi che sono rimaste invariate durante il processo di carbonatazione mentre in verde scuro sono indicate le fasi per le quali c'è stata una variazione della quantità in seguito alle reazioni Eq. 33-35.

Tabella 36. Quantità delle diverse fasi presenti dopo carbonatazione nella fase solida dello slurry.

ID	Residuo	Ca ₂ SiO ₄ kg/s	MgO kg/s	CaCO ₃ kg/s	Fe ₃ O ₄ kg/s	CaF ₂ kg/s	SiO ₂ kg/s	Ca(OH) ₂ kg/s	Mg(OH) ₂ kg/s	CaSiO ₃ kg/s	FeO kg/s
TV1	AOD	2.43	0.13	2.49	0.004	0.01	0.68				
TV2	AOD	2.64	0.13	2.50	0.005	0.01	0.68				
TV3	AOD	2.36	0.12	2.49	0.004	0.01	0.68				
TV4	EAF	6.21	0.59	2.76	0.64	0.01	1.87				
TV5	EAF	2.99	0.36	2.57	0.39	0.01	1.40				
TV6	EAF	3.15	0.37	2.58	0.40	0.01	1.42				
TV7	BOF	0.98		3.10	2.77		0.31	1.31	2.39		
TV8	BOF	0.75		3.00	2.44		0.31	1.04	2.10		
TV9	BOF	0.60		2.94	2.21		0.31	0.86	1.91		
H1	BOF			3.05			0.92			3.09	3.58
H2	BOF			2.97			0.92			2.53	3.23
H3	BOF			2.88			0.92			1.83	2.79
H4	BOF			2.86			0.92			1.68	2.70
TV10	BOF	1.42		3.30	3.42		0.31	1.83	2.95		
TV11	BOF	0.90		3.07	2.66		0.31	1.22	2.30		
TV12	BOF	0.71		2.99	2.38		0.31	0.99	2.05		

5.3.2 STIMA DEI FABBISOGNI ENERGETICI DI OGNI UNITÀ

Unità A: Mulino a sfere

Il mulino a sfere consente di ridurre la dimensione granulometrica delle particelle di residuo, in modo da aumentarne la reattività nel processo di carbonatazione, in quanto, come descritto nei paragrafi precedenti, la cinetica del processo è funzione della superficie specifica esposta dal residuo alla fase acquosa. Tale unità, perciò, è presente sia nel processo di carbonatazione in fase acquosa che in quello ad umido (vedi Figura 102 e Figura 103).

L'energia W necessaria per la riduzione dimensionale viene comunemente stimata utilizzando la formulazione di Bond (Eq.36)

$$W = 0.01 W_i \left(\frac{1}{\sqrt{d_1}} - \frac{1}{\sqrt{d_0}} \right) \quad (36)$$

dove W_i rappresenta l'indice di lavoro standard di Bond, che è funzione della tipologia di materiale, d_0 il diametro iniziale delle particelle e d_1 il diametro finale obiettivo del trattamento.

Laddove il diametro finale del materiale risulti inferiore a 70 μm , l'equazione di Bond viene modificata con un termine correttivo, fornendo la seguente espressione:

$$W = 0.01 W_i \left(\frac{1}{\sqrt{d_1}} - \frac{1}{\sqrt{d_0}} \right) * \frac{10.6 * 10^{-6} + d_1}{1.145 d_1} \quad (37)$$

Per le scorie di acciaieria prese in considerazione nel presente studio, in base a quanto riportato da Perry e Green, 1985, è stato assunto un valore di W_i pari a 12.16 kWh/t residuo. La Tabella 37, invece, riassume i valori del diametro d_0 assunto come rappresentativo di ciascun materiale in ingresso all'impianto. Per quanto riguarda le scorie AOD, EAF e BOF utilizzate nei processi ad umido, il valore di tale parametro è stato ricavato in base ai risultati sperimentali ottenuti nelle fasi di caratterizzazione dei materiali mentre per le scorie BOF utilizzate nel processo acquoso è stato utilizzato il valore del diametro in ingresso riportato in Huijgen et al., 2006a.

Tabella 37. Parametri dell'equazione di Bond (Eq. 36 e 37)

do AOD	0.00084	m
do EAF	0.00476	m
do BOF TV	0.00236	m
do BOF H	0.02	m

In Tabella 38 sono riportati i risultati ottenuti per le diverse condizioni operative elencate in Tabella 37, dove la potenza assorbita dal mulino a sfere al netto dei rendimenti elettrici e termici (ultima colonna a destra) è stata stimata moltiplicando l'indice di Bond W_i per la portata di minerale Q_{RES} , stimata a partire dai dati di Rx corrispondenti alla specifica condizione operativa testata. Dall'esame incrociato di Tabella 33 e Tabella 38 si evince che i minori requisiti energetici sono legati alle condizioni operative che richiedono una minore portata di residuo (TV1).

Tabella 38. Potenza assorbita dall'unità mulino a sfere.

ID	Residuo	Route	d0 m	d1 m	Wi kj/t _{RES}	W kj/t _{RES}	Q _{RES} t _{RES} /s	P TH kW elet
TV1	AOD	U	0.00084	0.00015	43776	20638.80	0.00474	97.83
TV2	AOD	U	0.00084	0.00015	43776	20638.80	0.00497	102.58
TV3	AOD	U	0.00084	0.00015	43776	20638.80	0.00466	96.27
TV4	EAF	U	0.00476	0.00015	43776	29397.94	0.01109	325.94
TV5	EAF	U	0.00476	0.00015	43776	29397.94	0.00672	197.44
TV6	EAF	U	0.00476	0.00015	43776	29397.94	0.00692	203.55
TV7	BOF	U	0.00236	0.000125	43776	30143.30	0.01009	304.17
TV8	BOF	U	0.00236	0.000125	43776	30143.30	0.00886	267.09
TV9	BOF	U	0.00236	0.000125	43776	30143.30	0.00806	242.82
H1	BOF	S	0.02	0.000106	43776	39423.58	0.01009	397.79
H2	BOF	S	0.02	0.000106	43776	39423.58	0.00910	358.79
H3	BOF	S	0.02	0.000106	43776	39423.58	0.00787	310.14
H4	BOF	S	0.02	0.000106	43776	39423.58	0.00761	299.97
TV10	BOF	U	0.00236	0.000125	43776	30143.30	0.01245	375.22
TV11	BOF	U	0.00236	0.000125	43776	30143.30	0.00969	292.04
TV12	BOF	U	0.00236	0.000125	43776	30143.30	0.00865	260.82

Unità B: Miscelatore (route acquosa)

Questa unità presente nella route di processo acquosa (condizioni H1-H4) consente di formare lo slurry di residuo da inviare al reattore di carbonatazione mediante miscelazione del residuo con acqua, secondo un rapporto variabile a seconda della condizione operativa (rapporto L/S in Tabella 33). La potenza assorbita dall'unità di miscelazione è stata calcolata con la seguente equazione:

$$P = V * \mu * G^2 \quad (38)$$

Dove V è il volume della vasca di miscelazione, G il gradiente di velocità che dipende dall'intensità di miscelazione richiesta, μ la viscosità dello slurry (assunta pari a quella dell'acqua). La Tabella 39 riassume i parametri utilizzati in questo lavoro per dimensionare il comparto di miscelazione, dove τ è il tempo di residenza idraulico, v la velocità di rotazione dell'agitatore, ρ e μ rispettivamente densità e viscosità dello slurry, assunte in prima approssimazione pari a quella dell'acqua. Dall'applicazione dell'Eq. 38 si è stimata la potenza assorbita in corrispondenza di ciascuna condizione operativa elencata in Tabella 33, nella quale il volume totale delle vasche di miscelazione è stato stimato a partire dal tempo di residenza idraulico (vedi Tabella 39) e dalla portata di acqua, che varia a seconda della condizione operativa in quanto legata alla portata di residuo ed al rapporto liquido solido richiesti (Tabella 40).

Tabella 39. Parametri per il calcolo del volume delle vasche e per l'Eq. 38.

τ	0.1	h
v	2.5	giri/s
ρ	1000	kg/m ³
G	500	s ⁻¹
μ	0.001	Pa s
Vasche	4	--

Tabella 40. Potenza assorbita dall'unità di miscelazione

ID	Q _{ACQUA} l/h	V _{TOT} m ³	V _{MIXER} m ³	P _{MIXER} kW	P TH _{TOT} kW elett
H1	363246,67	36,32	9,08	2,27	9,08
H2	327634,25	32,76	8,19	2,05	8,19
H3	141604,64	14,16	3,54	0,89	3,54
H4	54784,74	5,48	1,37	0,34	1,37

Unità C: Pompa da slurry(route acquosa)

Questa unità consente di alimentare lo slurry di residuo alla pressione operativa prevista nel reattore di carbonatazione, il cui valore dipende dalla condizione operativa selezionata (vedi Tabella 33). La potenza corrispondente, calcolata utilizzando l'equazione per una pompa idraulica ideale, è riportata in Tabella 41 per le diverse condizioni operative di Tabella 33.

Tabella 41. Potenza richiesta per la pompa dello slurry (Unità C)

ID	Q _{RES} kg RES/s	Q _{ACQUA} kg/s	Q _{TOT} kg/s	Δp Mpa	P TH kW
H1	10,09019	100,9019	110,992	0,1	11,0992
H2	9,100952	91,00952	100,1105	0,9	90,09942
H3	7,866924	39,33462	47,20155	2	94,40309
H4	7,608992	15,21798	22,82698	2	45,65395

Unità D/E: Scambiatori di calore (route acquosa)

Assumendo che la compressione alla pressione operativa non abbia implicato alcun effetto sulla temperatura della corrente slurry, si prevede che la stessa debba essere riscaldata dalla temperatura ambiente fino alla temperatura di reazione, che dipende dalla condizione operativa scelta tra quelle di Tabella 33. Come illustrato in *Figura 102*, parte del calore necessario viene recuperato dalla corrente uscente dal reattore di carbonatazione mediante il primo scambiatore, etichettato con la lettera D e schematizzato in *Figura 104*. Si è assunto di preriscaldare lo slurry da 20°C ad una temperatura di 30 °C inferiore a quella del reattore di carbonatazione, di raffreddare la corrente di slurry uscente dal reattore di carbonatazione fino ad una temperatura di 20 °C superiore a quella della corrente entrante e di utilizzare uno schema in controcorrente.

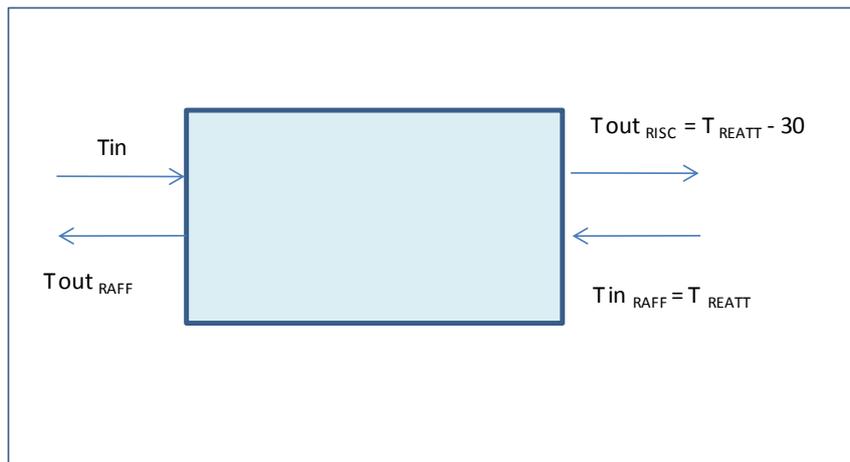


Figura 104. Schema di processo dello scambiatore D.

Il duty energetico richiesto per riscaldare lo slurry prima della carbonatazione è stato calcolato moltiplicando i valori delle portate contenute in Tabella 35 per il calore specifico massivo di ciascuna fase, ottenuto integrando le espressioni delle capacità termiche dei reagenti in funzione della temperatura ricavate da letteratura (Robie et al., 1978). Un ragionamento analogo è stato seguito per calcolare il calore sensibile recuperabile dallo slurry ottenuto in uscita dal reattore di carbonatazione.

Il duty energetico richiesto per preriscaldare i reagenti fino a 30 °C sotto la temperatura di carbonatazione e quello recuperato dalla corrente di prodotti sono riportati in Tabella 42, nella quale si possono notare anche i valori dell' efficienza di rendimento dello scambio termico. Si può osservare che per tutte le condizioni di carbonatazione in route acquosa lo scambiatore termico così progettato presenta delle efficienze pari a circa l'80%, che può ritenersi un valore ragionevole.

Tabella 42. Energia termica richiesta dai reagenti e rilasciata dai prodotti nello scambiatore (unità D).

ID	Residuo	Route	P RISCALD KW term	P RAFFRED KW term	η scamb1 %
H1	BOF	S	9823,31	11899,81	82,6
H2	BOF	S	8860,24	10737,16	82,5
H3	BOF	S	3977,15	4847,04	82,1
H4	BOF	S	1710,16	2112,95	80,9

Come detto in precedenza, nello schema di processo in fase acquosa il primo scambiatore (unità D) ha la funzione di preriscaldare lo slurry ad una temperatura inferiore di 30 °C rispetto a quella del reattore di carbonatazione mentre un secondo step di riscaldamento è necessario per raggiungere la temperatura finale. Il calore necessario per portare lo slurry alla temperatura di processo è stato calcolato con lo stesso metodo discusso in precedenza per ciascuna condizione operativa prevista in Tabella 33 per tale route.

Tabella 43. Energia termica netta da fornire nello scambiatore E.

ID	Residuo	T _{in RISC2} K	T _{out RISC2} K	Q _{ACQUA} kg/s	cp dT										P _{RISCALD} KW term	
					cp dT _{Ca2SiO4} kJ/kg	cp dT _{MgO} kJ/kg	cp dT _{CaCO3} kJ/kg	cp dT _{Fe3O4} kJ/kg	cp dT _{CaF2} kJ/kg	cp dT _{SiO2} kJ/kg	cp dT _{Ca(OH)2} kJ/kg	cp dT _{Mg(OH)2} kJ/kg	cp dT _{CaSiO3} kJ/kg	cp dT _{FeO} kJ/kg		cp dT _{H2O} kJ/kg
H1	BOF	343	373	100,90185	24,82	30,28	27,73	21,61	27,86	24,77	38,16	44,84	24,69	21,29	56,60	5950,86
H2	BOF	343	373	91,009515	24,82	30,28	27,73	21,61	27,86	24,77	38,16	44,84	24,69	21,29	56,60	5367,44
H3	BOF	343	373	39,334621	24,82	30,28	27,73	21,61	27,86	24,77	38,16	44,84	24,69	21,29	56,60	2413,12
H4	BOF	343	373	15,217985	24,82	30,28	27,73	21,61	27,86	24,77	38,16	44,84	24,69	21,29	56,60	1041,88

Unità F: Reattore di carbonatazione (route acquosa)

Per quanto riguarda il reattore di carbonatazione nel processo in fase acquosa si è assunto che tale unità sia adiabatica e, perciò, non è stato previsto alcun processo di scambio termico. L'unico requisito energetico è pertanto legato al lavoro richiesto per l'agitazione dello slurry all'interno del reattore. Partendo, perciò, dai dati di temperatura, pressione, tempo di residenza, densità del residuo e dell'acqua, per ciascuna condizione operativa è stato possibile calcolare il duty energetico associato all'unità F, che sono riportati in *Tabella 45*. La correzione della densità dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione è stata tenuta in conto mediante la seguente equazione:

$$\rho_1 = \frac{\rho_0}{1 - \frac{\beta(t_1 - t_0)}{E}} \quad (39)$$

dove ρ_0 rappresenta la densità a condizioni standard, β il coefficiente di espansione volumetrica, E il modulo di elasticità del fluido, i cui valori per l'acqua sono riportati in *Tabella 44*. I dati di portata volumetrica totale Q_{TOT} (somma di acqua e residuo) sono stati utilizzati per stimare il volume del comparto di carbonatazione (V_{TOT}). In particolare il valore della portata di residuo dopo carbonatazione è stato calcolato partendo dai valori riportati in *Tabella 36* e considerando le densità di ciascuna fase considerata.

Tabella 44. Parametri utilizzati nell'Eq. 39.

p_0	0,1	Mpa
β	0,0002	(m ³ /m ³ °C)
E	2150	Mpa
t_0	293	K
l/m^3	1000	
$N_{Reattori}$	6	--
G	500	s ⁻¹
μ	0,001	Pa s

Nella progettazione specifica dell'unità F, si è ipotizzato di suddividere questo comparto in sei reattori in parallelo, calcolando la potenza richiesta per l'agitazione di ciascun comparto (P_{MIXER}) mediante l'Eq. 38, utilizzando i parametri riportati in *Tabella 44* ed il volume del singolo comparto (V_{MIXER}), riportato in *Tabella 45*.

Tabella 45. Potenza richiesta per l'agitazione del reattore di carbonatazione (Unità F).

ID	Residuo	Q _{RES} l RES/s	Q _{ACQUA} l/s	Q _{TOT} l/h	V _{TOT} m ³	V _{MIXER} m ³	P _{MIXER} kW	P TH _{TOT} kW elett
H1	BOF	3,10	102,69	380861,05	190,43	31,74	7,93	47,61
H2	BOF	2,82	92,59	343485,26	171,74	28,62	7,16	42,94
H3	BOF	2,47	40,00	152896,72	76,45	12,74	3,19	19,11
H4	BOF	2,40	15,47	64352,79	32,18	5,36	1,34	8,04

Unità K: Reattore (route ad umido)

Il reattore da utilizzare nel processo ad umido ha la duplice funzione di scaldare il flusso di materiale che entra, dopo l'aggiunta di piccole quantità di acqua che conferiscano al materiale il rapporto L/S desiderato, e di permettere la granulazione del materiale trattato. Per quanto riguarda il duty energetico dovuto al riscaldamento del materiale, questo è stata calcolando con lo stesso metodo applicato per l'unità E del processo in fase acquosa, ovvero moltiplicando i valori delle portate contenute in Tabella 35 per il calore specifico massivo di ciascuna fase. Per calcolare invece il duty energetico associato alla fase di granulazione, invece, è stato preso come riferimento il consumo energetico di un granulatore a dischi in grado di trattare 3-5 ton/h di materiale. Le potenze termiche e elettriche richieste rispettivamente per ottenere il riscaldamento e la granulazione del materiale nell'unità di carbonatazione K sono riportati in .

Tabella 46. Potenza richiesta per il riscaldamento e la granulazione del materiale nell'unità K

ID	Residuo	T _{out} _{RISCZ} K	Q _{RES} kg/s	Q _{ACQUA} kg/s	τ h	cp dT										P _{RISCALD} KW term	P _{GRANUL} KW elet	
						cp dT _{Ca2SiO4} kJ/kg	cp dT _{MgO} kJ/kg	cp dT _{CaCO3} kJ/kg	cp dT _{Fe3O4} kJ/kg	cp dT _{CaF2} kJ/kg	cp dT _{SiO2} kJ/kg	cp dT _{Ca(OH)2} kJ/kg	cp dT _{Mg(OH)2} kJ/kg	cp dT _{CaSiO3} kJ/kg	cp dT _{FeO} kJ/kg			cp dT _{H2O} kJ/kg
TV1	AOD	323	5.74	1.90	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	217.5	62.0
TV2	AOD	323	5.97	1.99	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	228.1	64.5
TV3	AOD	323	5.66	1.87	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	214.0	61.2
TV4	EAf	323	12.09	4.43	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	507.8	130.5
TV5	EAf	323	7.72	2.69	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	307.6	83.3
TV6	EAf	323	7.92	2.77	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	317.1	85.6
TV7	BOF	323	10.87	3.03	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	466.9	117.4
TV8	BOF	323	9.64	2.66	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	410.0	104.1
TV9	BOF	323	8.83	2.42	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	372.7	95.4
TV10	BOF	323	13.23	3.73	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	575.9	142.8
TV11	BOF	323	10.47	2.91	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	448.3	113.0
TV12	BOF	323	9.43	2.60	1	23.23	28.19	25.55	19.89	26.67	23.00	35.93	40.75	22.55	20.92	56.05	400.3	101.8

Unità G: Compressore

Questa unità è dedicata alla compressione del gas (CO₂ pura o gas di sintesi), supposto disponibile a pressione atmosferica, fino alla pressione operativa del reattore di carbonatazione.

La stima dell'energia richiesta per la compressione del gas è stata effettuata utilizzando la seguente equazione, valida in condizioni subcritiche,

$$P = m * Z_s * \frac{R * T_{IN}}{M * \eta_{IS}} * \frac{k_s}{k_s - 1} * \left(C_R^{\frac{k_s - 1}{k_s}} - 1 \right) \quad (40)$$

i cui parametri sono riportati, unitamente alle conversioni utilizzate, in Tabella 47.

I risultati, ottenuti assumendo di suddividere la compressione in cinque stadi, ciascuno caratterizzato da un rapporto di compressione pari a circa 2.4, sono riassunti in Tabella 48. Si può notare che per tutte le condizioni operative subcritiche (pressione inferiore a 7.38 MPa) la potenza totale richiesta (P_{TOT}) è la somma della potenze associate ai diversi stadi richiesti.

Tabella 47. Parametri dell'Eq. 40.

M	44,01	kg/kmol		Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5
R	8,314	kJ/kmol K	Pin (Mpa)	0,1	0,24	0,56	1,32	3,12
Tin	313,15	K	Pfin (Mpa)	0,24	0,56	1,32	3,12	7,38
η_{is}	0,75		Zs	0,995	0,985	0,97	0,935	0,845
kg/t conv	1000		ks	1,277	1,286	1,309	1,379	1,704
h/d	24		CR	2,4	2,333	2,357	2,364	2,365
s/h	3600		P (kW)	75,6663	72,4407	72,7150	71,5664	68,9136
m	1	kg/s CO ₂						

Tabella 48. Potenza richiesta per la compressione della CO₂.

ID	Residuo	P _{co2} Mpa	Compression					Ptot kW
			Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	
TV1	AOD	0,2	58,702	0	0	0	0	58,702
TV2	AOD	0,4	75,666	42,030	0	0	0	117,7
TV3	AOD	1,1	75,666	72,441	55,998	0	0	204,11
TV4	EAF	0,2	58,702	0	0	0	0	58,702
TV5	EAF	0,4	75,666	42,030	0	0	0	117,7
TV6	EAF	1,1	75,666	72,441	55,998	0	0	204,11
TV7	BOF	0,2	58,702	0	0	0	0	58,702
TV8	BOF	0,4	75,666	42,030	0	0	0	117,7
TV9	BOF	1	75,666	72,441	47,542	0	0	195,65
H1	BOF	0,2	58,702	0	0	0	0	58,702
H2	BOF	1	75,666	72,441	47,542	0	0	195,65
H3	BOF	2,1	75,666	72,441	72,715	36,523	0	257,35
H4	BOF	2,1	75,666	72,441	72,715	36,523	0	257,35
TV10	BOF	0,2	58,702	0	0	0	0	58,702
TV11	BOF	0,6	75,666	72,441	5,322	0	0	153,43
TV12	BOF	1,1	75,666	72,441	55,998	0	0	204,11

Unità H: Separatore (route acquosa)

I consumi energetici di questa unità che è inserita nel processo in fase acquosa sono stati assunti in prima approssimazione ipotizzando di utilizzare un separatore centrifugo, in grado di trattare 30 m³/h di sospensione (vedi Tabella 49). Pertanto, una volta stimata la portata di slurry da separare per ciascuna condizione operativa (vedi Tabella 50), è stato possibile definire il numero di unità di separazione da utilizzare e la potenza complessivamente richiesta, riportata nell'ultima colonna di Tabella 50. Sebbene si tratti di una stima molto approssimata, si rileva che l'entità della potenza richiesta è senz'altro trascurabile rispetto alle altre operazioni unitarie.

Tabella 49. Parametri per il calcolo della potenza associata al separatore L/S.

$\rho_{Ca_2SiO_4}$	3,33806202	kg/l
ρ_{MgO}	3,5832	kg/l
ρ_{CaCO_3}	2,7092	kg/l
$\rho_{Fe_3O_4}$	5,20031893	kg/l
ρ_{CaF_2}	3,18136256	kg/l
ρ_{SiO_2}	2,91090548	kg/l
$\rho_{Ca(OH)_2}$	2,24149927	kg/l
$\rho_{Mg(OH)_2}$	2,36784409	kg/l
ρ_{CaSiO_3}	2,908	kg/l
ρ_{FeO}	5,987	kg/l
ρ_{H_2O}	1	kg/l
$Q_{TRATTATA}$	30000	l/h
$P_{SEPARATORE}$	30	kW

Tabella 50. Potenza associata all'unità di separazione L/S.

ID	Residuo	Route	Q_{ACQUA} kg/s	Q_{RES}	Q_{TOT} l/h	P_{SEP} kW
TV1	AOD	U	1,90	1,92	13736,27	---
TV2	AOD	U	1,99	1,99	14318,85	---
TV3	AOD	U	1,87	1,90	13546,10	---
TV4	EAF	U	4,43	3,81	29698,17	---
TV5	EAF	U	2,69	2,50	18681,72	---
TV6	EAF	U	2,77	2,57	19205,21	---
TV7	BOF	U	3,03	3,67	24121,81	---
TV8	BOF	U	2,66	3,26	21299,55	---
TV9	BOF	U	2,42	2,99	19452,83	---
H1	BOF	S	100,90	3,10	374420,64	390
H2	BOF	S	91,01	2,82	337800,33	360
H3	BOF	S	39,33	2,47	150513,41	180
H4	BOF	S	15,22	2,40	63430,72	90
TV10	BOF	U	3,73	4,47	29528,50	---
TV11	BOF	U	2,91	3,54	23198,23	---
TV12	BOF	U	2,60	3,19	20822,44	---

5.3.3 CONSUMI ENERGETICI COMPLESSIVI

La Tabella 51 e

Tabella 52 riassumono i contributi ai consumi energetici delle diverse operazioni unitarie discusse singolarmente in precedenza per i due processi di carbonatazione analizzati. Per alcune unità sono previste due colonne che riportano rispettivamente la potenza netta richiesta per ciascuna operazione unitaria e la potenza termica richiesta, assumendo un'efficienza media delle apparecchiature elettriche del 90% ed una efficienza media di produzione di energia elettrica da combustibile fossile pari al 35%. Nella penultima colonna di Tabella 51 e

Tabella 52 viene riportata, per ciascuna condizione operativa, la potenza termica richiesta per il processo di carbonatazione mentre nell'ultima colonna viene riportata il duty termico totale tenendo conto anche del contributo dovuto alla fase di cattura della CO₂. Per quanto riguarda il calcolo del duty energetico associato alla cattura della CO₂, in base al Report IPCC 2005, è stato ipotizzato che tale fase per un impianto integrato di gassificazione del carbone a ciclo combinato sia pari al 20% della potenza prodotta, e ,perciò, nel nostro caso è stata assunto pari a 4000 KW.

Tabella 51. Potenza elettrica e termica totale ed associata a ciascuna unità del processo in fase acquosa.

ID	Residuo	Route	Cattura CO ₂		Mulino		Miscelatore		Pompa Slurry		Scambiatore 1		Scambiatore 2		Reattore		Compressore		Separatore		PTOT	PTOT con cattura
			kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW term	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW term		
H1	BOF	S	4000	397.79	1262.83	9.08	28.83	11.10	35.24	0	5950.9	47.61	151.14	58.70245	186.36	390	1238.10	8853	12853			
H2	BOF	S	4000	358.79	1139.02	8.19	26.00	90.10	286.03	0	5367.4	42.94	136.30	195.6486	621.11	360	1142.86	8719	12719			
H3	BOF	S	4000	310.14	984.58	3.54	11.24	94.40	299.69	0	2413.1	19.11	60.67	257.3453	816.97	180	571.43	5158	9158			
H4	BOF	S	4000	299.97	952.30	1.37	4.35	45.65	144.93	0	1041.9	8.04	25.54	257.3453	816.97	90	285.71	3272	7272			

Tabella 52. Potenza elettrica e termica totale ed associata a ciascuna unità dello schema ad umido.

ID	Residuo	Route	I: Cattura CO ₂		A: Mulino		F: Reattore			G: Compressore		PTOT	PTOT con cattura
			kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW term TOT	kW elett	kW term		
TV1	AOD	U	---	4000	97.8	310.6	62.0	217.5	414.3	58.7	186.4	911	4911
TV2	AOD	U	---	4000	102.6	325.7	64.5	228.1	432.8	117.7	373.6	1132	5132
TV3	AOD	U	---	4000	96.3	305.6	61.2	214.0	408.2	204.1	648.0	1362	5362
TV4	EAF	U	---	4000	325.9	1034.7	130.5	507.8	922.2	58.7	186.4	2143	6143
TV5	EAF	U	---	4000	197.4	626.8	83.3	307.6	572.1	117.7	373.6	1573	5573
TV6	EAF	U	---	4000	203.5	646.2	85.6	317.1	588.8	204.1	648.0	1883	5883
TV7	BOF	U	---	4000	304.2	965.6	117.4	466.9	839.5	58.7	186.4	1991	5991
TV8	BOF	U	---	4000	267.1	847.9	104.1	410.0	740.4	117.7	373.6	1962	5962
TV9	BOF	U	---	4000	242.8	770.9	95.4	372.7	675.5	195.6	621.1	2068	6068
TV10	BOF	U	---	0	375.2	1191.2	142.8	575.9	1029.4	58.7	186.4	2407	2407
TV11	BOF	U	---	0	292.0	927.1	113.0	448.3	807.1	153.4	487.1	2221	2221
TV12	BOF	U	---	0	260.8	828.0	101.8	400.3	723.6	204.1	648.0	2200	2200

Da queste tabelle è stato possibile selezionare, per ciascun residuo e per ciascun processo oggetto di valutazione, le condizioni operative ottimali, che sono riassunte in Tabella 53 e in Tabella 54, dove viene anche riportata la potenza totale assorbita considerando o meno la fase di cattura della CO₂.

Tabella 53. Condizioni operative ottimali per la carbonatazione in fase acquosa

Residuo	BOF
Minor richiesta di energia	H4
FABBISOGNI ENERGETICI (kW term)	
A Mulino a sfere	952.30
B Miscelatore	4.35
C Pompa da slurry	144.93
D Scambiatore di calore	0
E Scambiatore di calore	1041.88
F Reattore	25.54
G Compressore	816.97
H Separatore	285.71
I Cattura	4000.00
TOTALE	3271.68
TOTALE (con cattura)	7271.68

Come si può osservare nel caso del processo in fase acquosa la condizione operativa ottimale per la carbonatazione delle scorie BOF è risultata la H4 (CO₂ pura a p_{CO2}=2 Mpa; T=100 °C, L/S=2 l/kg; t=30 minuti, d=106 µm) con una potenza totale necessaria di 7271.68 kW, dei quali il 55% è da associare alla fase di cattura.

Tabella 54. Condizioni operative ottimali per la carbonatazione ad umido.

Residuo	AOD	EAF	BOF
Minor richiesta di energia	TV1	TV5	TV12
FABBISOGNI ENERGETICI (kW term)			
A Mulino a sfere	311	627	828
G Compressore	186	374	648
K Reattore	414	572	724
I Cattura CO₂	4000	4000	0
TOTALE	4911	5573	2200
TOTALE (senza cattura)	911	1573	2200

CONDIZIONE OTTIMALE	TV12
----------------------------	-------------

Il processo ad umido, invece, comporta generalmente fabbisogni energetici minori a causa della maggior semplicità dello schema impiantistico, che prevede soltanto 3 unità operative, e dei ridotti quantitativi di acqua da trattare. Tra le tipologie di residuo studiate quelle che consentono di ottenere i minori consumi energetici sono risultate le scorie AOD, che nella condizione TV1 (CO₂ pura a p_{CO2}=0.1 Mpa; T=50°C, L/S=0.4 l/kg; t=1 ora, d=150 µm) presentano un duty energetico al netto della cattura della CO₂ pari a 911 kW. Considerando, invece, il fabbisogno energetico totale del processo, comprensivo anche fase di cattura della CO₂, tra tutte le condizioni studiate quelle che permettono di ottenere le minori richieste energetiche sono quelle nelle quali è stato utilizzato un gas di sintesi al posto della CO₂ pura. In questi ultimi casi, infatti, se da un lato si osserva un maggiore quantitativo di residuo BOF da utilizzare dall'altro non si ha la necessità di catturare la CO₂, perciò, si ottengono dei duty energetici complessivi inferiori. In particolare, quindi, la migliore condizione osservata nel processo ad umido è la TV12 (syngas con 40 %CO₂, p_{SYNGAS}=1 Mpa,

$p_{CO_2}=0.4$ Mpa; $T=50^\circ C$, $L/S=0.4$ l/kg; $t=1$ ora, $d=125$ μm) che comporta un consumo energetico pari a 2200 kw, corrispondente circa al 10 % dell'energia prodotta dall'impianto. Se, inoltre, si considera che generalmente la pressione totale del syngas in uscita dal trattamento di water-gas shift è compresa tra 2 e 7 MPa (IPPC,2005) il duty energetico della fase di compressione potrebbe essere evitato.

CONCLUSIONI

I temi sviluppati nel presente progetto di ricerca hanno riguardato la valutazione della fattibilità di un processo di carbonatazione di diverse tipologie di residui industriali alcalini finalizzato allo stoccaggio di CO_2 da impianti di produzione di energia di piccola/media taglia e all'ottenimento di un prodotto finale con caratteristiche fisiche, meccaniche ed ambientali idonee a poter essere utilizzato come aggregato nell'ingegneria civile. Inoltre, è stata valutata la possibilità di applicare tale processo direttamente a sorgenti diluite di anidride carbonica, quale gas di sintesi evitando il processo intermedio di cattura normalmente previsto nella filiera del CCS per la concentrazione della CO_2 .

Sulla base dei risultati ottenuti nel corso delle attività svolte nel corso della precedente annualità, si è deciso di concentrare l'attenzione su scorie di acciaieria, che rappresentano sia da un punto di vista quantitativo che qualitativo la tipologia di residui con le migliori potenzialità di applicazione. Ad integrazione dei dati già disponibili, è stata svolta una accurata caratterizzazione di diversi flussi di scorie da convertitore a ossigeno (BOF) che attualmente a livello nazionale non trovano alcuna applicazione e sono pertanto smaltite in discarica. Le scorie BOF sono state sottoposte a test di carbonatazione utilizzando la route ad umido (rapporto Acqua/Scoria= $0.3-0.4$ l/kg) a condizioni operative relativamente blande ($T=50^\circ C$, $P=1-10$ bar), risultata la più efficace a seguito dei risultati ottenuti nella prima annualità. Le prove sono state condotte utilizzando sia CO_2 pura che una miscela costituita dal 40% di CO_2 e 60% di N_2 , finalizzata a simulare la composizione tipica di un Syngas a valle del water-gas shift. I risultati ottenuti hanno mostrato che le rese di carbonatazione ed il sequestro di CO_2 si mantengono su valori piuttosto elevati anche operando con una miscela di composizione analoga a quella del syngas. Tale risultato sembra suggerire che la capacità di sequestro sia legata alla pressione parziale di CO_2 indipendentemente dalla sua concentrazione in fase gas, e rende pertanto fattibile l'integrazione degli step di cattura e sequestro di CO_2 in una unica fase.

Allo scopo di integrare il processo di carbonatazione con il processo di granulazione necessario per l'ottenimento di materiale in forma granulare, utile per la produzione di aggregati artificiali, è stato realizzato un reattore di granulazione. Tale reattore è stato utilizzato per condurre prove di granulazione di diverse tipologie di scorie di acciaieria, che hanno consentito di individuare i principali parametri operativi

critici: rapporto acqua/scoria, velocità di rotazione, quantità di materiale, inclinazione del reattore e configurazione del sistema. Alcuni di tali effetti sono stati valutati mediante l'elaborazione di un modello del processo di granulazione, che include i diversi possibili meccanismi di aggregazione delle particelle. Inoltre, le prove di carbonatazione sono state interpretate mediante un modello cinetico basato sul modello "Shrinking Core", che ha consentito di valutare l'effetto della distribuzione granulometrica sulla resa del processo e di determinare le corrispondenti costanti cinetiche. Tale modello potrà essere incluso nel modello di granulazione per l'interpretazione dei risultati delle prove di granulazione-carbonatazione. Infine, è stato elaborato lo schema del processo di carbonatazione/granulazione, per il quale sono stati effettuati i bilanci di materia ed energia basandosi sui dati raccolti nel corso delle attività, che hanno evidenziato la sostenibilità del processo, soprattutto alla luce della possibilità di evitare lo step preliminare di cattura, concentrando cattura e sequestro in un singolo processo.

BIBLIOGRAFIA

Adetayo A.A., Ennis B.J. (2000). A new approach to modeling granulation processes for simulation and control purposes. *Powder Technology*, 108, 927-934.

Bacocchi R., Costa G., Di Bartolomeo E., Poletti A. e Pomi R. (2009). The effects of accelerated carbonation on CO₂ uptake and metal release from incineration APC residues. *Waste Management*, 29, 2994-3003.

Bacocchi R., Costa G., Falasca M., Mazzotti M., Poletti A., Pomi R., Werner M. e Zingaretti D. (2010a). Studio sulle potenzialità della carbonatazione di minerali e residui industriali per lo stoccaggio di anidride carbonica prodotta da impianti di piccola/media taglia. Report annuale ENEA relativo all'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico.

Bacocchi R., Costa G., Di Bartolomeo E., Poletti A. e Pomi R. (2010b). Carbonation of Stainless Steel Slag as a Process for CO₂ Storage and Slag Valorization. *Waste and Biomass Valorization*, 1, 467-477.

Bacocchi R., Costa G., Di Bartolomeo E., Poletti A., Pomi R. (2011). Wet versus slurry carbonation of stainless steel slag. *Greenhouse Gases Science And Technology*, 1; 1-8; DOI: 10.1002/ghg.

Baiker. A. (2008). Vorlesungsskript: Heterogene reaktionstechnik.

Balonis M., Glasser F. P. (2009). The density of cement phases. *Cement and Concrete Research*, 39, 733-739.

Cussler E. L. (1997). *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition.

Ennis B. J., Tardos G., Pfefer. R. (1991). A microlevel-based characterization of granulation phenomena. *Powder Technology*, 65, 257-272.

Federacciai (2011). *La siderurgia italiana in cifre, the Italian steel industry key statistics*.

- Gantt J.A., Thomas P., Edward P.G. (2007). Analysis of the multidimensional behavior of granulation. *Journal of Materials Processing Technology*, 183.
- Hapgood K.P., Litster J.D., Smith R. (2003). Nucleation Regime Map for Liquid Bound Granules. *AIChE Journal*, 49, 350-360.
- Huijgen W.J.J., Witkamp G.J. and Comans, R.N.J. (2005). Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. *Environmental Science and Technology*, 39, 9676-2682.
- Huijgen W.J.J. and Comans R.N.J. (2006a). Carbonation of steel slag for CO₂ sequestration: leaching of products and reaction mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 40, 2790-2796.
- Huijgen W.J.J., G.J. Ruijg, Comans R.N.J., Witkamp G.J. (2006b). Energy consumption and Net CO₂ Sequestration of Aqueous Mineral Carbonation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 9184-9194.
- IPCC (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Iveson S.M., Lister J.D., Ennis B.J. (1996). Fundamental studies of granule consolidation 1. effects of binder content and binder viscosity. *Powder Technology*, 88, 15-20.
- Iveson S.M., Lister J.D. (1998). Fundamental studies of granule consolidation. Part 2: Quantifying the effects of particle and binder properties. *Powder Technology*, 99, 243-250.
- Iveson S.M., Lister J.D., Hapgood K., Ennis B.J. (2001), Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technology*, 117, 3-39.
- Kapur P.C. e Fuerstenau D.W. (1969). A coalescence model for granulation. *Ind. Engng Chem. Process Des. Dev.*, 8, 56-62.
- Kristensen H. G., Holm P., Schaefer T. (1985). Mechanical-properties of moist agglomerates in relation to granulation mechanisms .1. deformability of moist, densified agglomerates. *Powder Technology*, 44, 227-237.
- Liu L. X., Litster J. D. (2002). Population balance modelling of granulation with a physically based coalescence kernel. *Chemical Engineering Science*, 57, 2183-2191.
- Papadakis V. G., Vayenas C. G., Fardis M. N. (1989). A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. *AIChE Journal*, 35 1639-1650.
- Magdalinovic N. (1988). A procedure for Rapid Determination of the Bond Work Index. *International Journal of Mineral Processing*, 27, 125-132.
- Papadakis V.G., Vayenas C.G., Fardis M.N. (1991). Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chemical Engineering Science*, 46, 1333-1338.
- Perry R., Green D. (1985). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw Hill U.S.A.
- Poon J.M.-H., Ramachandran R., Sanders C.F.W., Glaser T., Immanuel C.D., Doyle III F., Lister J.D., Stepanek F., Wang F-Y., Cameron I.T. (2009). Experimental validation studies on a multidimensional and multi-scale population balance model of batch granulation. *Chemical Engineering Science*, 64, 775-786.

- Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. (1978). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and higher temperatures, US Geological Survey Bulletin, 1452.
- Sastry K. V. S. e Fuerstenau D. W. (1973). Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization. Powder Technology 7, 97.
- Shi C. (2004). Steel slag- its production, processing, characteristics, and cementitious properties. Journal of Materials in Civil Engineering, 16, 230-236.
- Stolaroff J.K., Lowry G.V., Keith D.W. (2005). Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. Energy Conversion and Management, 46, 687–699.
- Szekeley J., Evens J.W., Sohn H.Y. (1976). Gas solid reactions 1st Edition, New York Academic Press.
- Tardos G.I., Khan M.I., Mort P.R. (1997). Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. Powder Technology, 94, 245-258.
- Teir S., Eloneva S., Fogelholm C.J., Zevenhoven R. (2007). Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production. Energy, 32, 528-539.
- Teir S. (2008). Fixation of carbon dioxide by producing carbonates from minerals and steelmaking slags. Doctoral dissertation, Helsinki University of Technology.