



Ricerca di Sistema elettrico

Valorizzazione delle ceneri prodotte dal processo ZECOMIX e integrazione del processo di carbonatazione per lo stoccaggio minerale di CO₂

R. Baciocchi, G. Costa, M. Morone, D. Zingaretti

VALORIZZAZIONE DELLE CENERI PRODOTTE DAL PROCESSO ZECOMIX E INTEGRAZIONE DEL PROCESSO DI CARBONATAZIONE PER LO STOCCAGGIO MINERALE DI CO₂

R. Baciocchi, G. Costa, M. Morone, D. Zingaretti (Laboratorio di Ingegneria Ambientale, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica, Università degli Studi di Roma "Tor Vergata")

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la rimozione permanente della CO₂

Responsabile del Progetto: ing. Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Valorizzazione delle ceneri prodotte dal processo ZECOMIX e integrazione del processo di carbonatazione per lo stoccaggio minerale di CO₂*"

Responsabile scientifico ENEA: Stefano Stendardo

Responsabile scientifico: Renato Baciocchi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI: VALORIZZAZIONE DELLE CENERI GENERATE DALL'UNITÀ DI GASSIFICAZIONE	7
2.1 CARATTERIZZAZIONE DEI REAGENTI E DEI RESIDUI SOLIDI DELLA GASSIFICAZIONE	7
2.1.1 <i>Metodi di caratterizzazione</i>	7
2.1.2 <i>Risultati della caratterizzazione</i>	11
2.2 SEPARAZIONE DELLE FRAZIONI VALORIZZABILI	23
2.2.1 <i>Procedura di separazione</i>	23
2.2.2 <i>Elaborazione dei risultati</i>	26
2.2.3 <i>Risultati</i>	26
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI: INTEGRAZIONE DEL PROCESSO DI CARBONATAZIONE PER LO STOCCAGGIO MINERALE DI CO ₂	35
3.1 METODOLOGIA ADOTTATA	37
3.2 LAYOUT ASSUNTO PER IL PROCESSO DI CARBONATAZIONE	37
3.2.1 <i>Schema di processo per la configurazione 1</i>	37
3.2.2 <i>Schema di processo per la configurazione 2</i>	38
3.3 STIMA DELLE RICHIESTE DI MATERIALI ED ENERGIA	39
3.3.1 <i>Reazione di carbonatazione di minerali o residui industriali</i>	39
3.3.2 <i>Riduzione dimensionale e pre-trattamento (unità A) del materiale</i>	45
3.3.3 <i>Miscelazione liquido/solido (unità B, F e H)</i>	46
3.3.4 <i>Pompaggio della soluzione slurry (unità C)</i>	46
3.3.5 <i>Riscaldamento (unità D ed E)</i>	46
3.3.1 <i>Compressione della CO₂ (unità G)</i>	48
3.3.2 <i>Rotazione del reattore di carbonatazione per la route ad umido (unità K)</i>	49
3.4 RISULTATI	49
3.4.1 <i>Configurazione 1</i>	49
3.4.2 <i>Configurazione 2</i>	50
4 CONCLUSIONI.....	54
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	57

Sommario

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e UTV hanno riguardato l'analisi di due aspetti specifici relativi all'impianto dimostrativo della tecnologia ZECOMIX (Zero Emissions COal MIXed technology) sviluppata e testata da ENEA per la produzione di energia elettrica e idrogeno da carbone senza emissioni di anidride carbonica. In particolare, sono state analizzate le opzioni di valorizzazione delle ceneri prodotte dall'unità di gassificazione del carbone e le possibilità di integrazione di un'unità di carbonatazione di minerali o residui alcalini nel processo ZECOMIX finalizzata allo stoccaggio definitivo della CO₂ emessa dal processo.

Per quanto concerne la prima tematica, sono state condotte attività sperimentali volte alla determinazione delle principali caratteristiche chimico-fisiche e mineralogiche dei reagenti solidi (olivina e carbone) utilizzati nel gassificatore e dei residui solidi risultanti (ceneri di fondo e ceneri dal ciclone). Per le ceneri di fondo e dal ciclone, che sono costituite principalmente da Mg, Si e Fe e presentano un contenuto di TOC (Carbonio Organico Totale) pari rispettivamente al 5% e al 28%, è stato anche analizzato il comportamento ambientale, risultato solo per le ceneri di fondo conforme ai limiti normativi per il conferimento in discariche per rifiuti non pericolosi e per il riutilizzo. Inoltre, essendo di natura molto eterogenea, i residui sono stati suddivisi, mediante vagliatura, in diverse classi granulometriche per ciascuna delle quali è stato misurato il contenuto di TOC, per valutare la possibilità di separare la frazione carboniosa dal resto del campione mediante separazione meccanica. Una seconda parte delle attività sperimentali è stata focalizzata all'applicazione di un processo di separazione per densità, con l'obiettivo di ottenere una frazione leggera (float), ricca di carbonio da rinviare in testa al processo di gassificazione, e una frazione pesante (sink) inorganica e prevalentemente costituita da olivina, riutilizzabile come materiale di supporto nella realizzazione di adsorbenti. La procedura di separazione è stata sviluppata in laboratorio e il campione da trattare è stato separato utilizzando una miscela di bromoformio e toluene con diverse densità, variabili tra 2000 e 2890 g/l. Per tutti i campioni analizzati è stato riscontrato un contenuto di TOC trascurabile nella frazione sink, indice di una quasi completa rimozione della frazione carboniosa, mentre la purezza del float, in termini di contenuto di TOC, è risultata decrescente al crescere della densità per tutte le classi.

Relativamente alla tematica riguardante l'integrazione di un'unità di carbonatazione di minerali o residui alcalini nel processo ZECOMIX per stoccare in forma solida la CO₂ emessa, è stata condotta un'attività modellistica finalizzata a stimare i fabbisogni associati di energia e materiali. In particolare, sono state ipotizzate due possibili configurazioni: nella prima, il processo di carbonatazione viene inserito a valle della gassificazione, con l'obiettivo di stoccare direttamente la CO₂ contenuta nel syngas; nella seconda opzione la carbonatazione viene inserita a valle della fase di calcinazione in modo da stoccare la CO₂ mediante carbonatazione minerale. A tale scopo è stato sviluppato un modello per la stima delle richieste di energia e materiali associate a ciascuna unità del processo, prendendo in considerazione test di carbonatazione condotti in laboratorio su quattro diverse tipologie di minerali e su nove diverse tipologie di residui industriali provenienti dall'industria siderurgica e dal trattamento termico dei rifiuti. Tra le due opzioni analizzate, la seconda è risultata maggiormente percorribile in quanto la fattibilità della prima configurazione è ostacolata dalla ridotta disponibilità di residui con caratteristiche idonee.

1 Introduzione

Nel presente report sono descritte le attività di ricerca condotte nel corso dell'annualità 2012 nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica dell'Università degli Studi di Roma Tor Vergata (UTV) riguardante la tematica di ricerca Cattura e Sequestro della CO₂, obiettivo C2 "Studi su tecnologie di fissaggio della CO₂ con metodi chimici" del "Progetto 2.2 - Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂", contenuto nel Piano Annuale di Realizzazione 2012-2014 dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico.

Nel corso delle annualità 2009 e 2010, il Dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università di Roma Tor Vergata ha svolto due studi per conto di Enea, nell'ambito dell'accordo quadro MSE-ENEA sulla ricerca per il sistema elettrico. Il primo degli studi, svolto nell'anno 2009 in collaborazione con il Politecnico di Zurigo (ETH) e l'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", è stato finalizzato a valutare la fattibilità del processo di carbonatazione di minerali e residui industriali come opzione per lo stoccaggio di anidride carbonica, con particolare riferimento alla possibilità di integrazione con impianti per la produzione di energia di piccola/media taglia. Il secondo studio, sempre condotto nello stesso ambito, ha consentito di estendere la valutazione sulla fattibilità del processo di carbonatazione applicato direttamente alla cattura e stoccaggio di CO₂ da gas di sintesi prodotto da processi di gassificazione di carbone o biomasse. Nel corso dell'annualità 2011, il Dipartimento di Ingegneria Civile ha invece svolto alcune attività relative al riutilizzo delle scorie prodotte da processi di gassificazione, concentrandosi su residui ottenuti da un processo di gassificazione a letto fisso.

Le attività di ricerca condotte nell'ambito dell'accordo di collaborazione ENEA-UTV 2012 sono state finalizzate all'analisi di due aspetti specifici relativi alla tecnologia ZECOMIX (Zero Emissions COal MIXed technology) sviluppata e testata da ENEA in una piattaforma sperimentale appositamente progettata e realizzata, finalizzata alla produzione di energia elettrica e idrogeno da carbone senza emissioni di anidride carbonica. Tale tecnologia si basa sull'integrazione di diversi processi che vanno dalla gassificazione del carbone con produzione di H₂, alla cattura e sequestro della CO₂, alla combustione di H₂ in una turbina a gas [1]. Nello specifico, la piattaforma sperimentale realizzata per testare il processo ZECOMIX è costituita, come mostrato in Figura 1, da un gassificatore di carbone a letto fluido, un reattore a letto fluido (carbonatore) per la decarbonatazione del syngas, una microturbina per la generazione di energia elettrica da syngas a base di idrogeno, una serie di unità per il trattamento del syngas (lavaggio, deumidificazione e compressione) prima del suo invio nella microturbina e da un generatore di vapore necessario per le diverse fasi del processo.

L'unità di gassificazione è progettata per un'alimentazione nominale di 50 kg/h di carbone mediante un sistema di caricamento continuo costituito da una tramoggia di stoccaggio da 2 m³ in grado di sostenere l'esercizio del gassificatore per 36 ore e da due coclee. La gassificazione avviene mediante l'utilizzo di una miscela di vapore e ossigeno, immessa sia nella parte inferiore della griglia di alimentazione che all'interno del letto fluido per ottimizzare l'instaurarsi del corretto regime fluidodinamico del letto stesso [1]. Inoltre, come materiale di sostegno del letto e agente catalizzante per il cracking del tar viene aggiunta olivina (circa 300 kg per carica di carbone). A valle dell'unità di gassificazione è posto un ciclone per la rimozione del particolato solido (ceneri volanti) dal syngas. Il syngas uscente è composto principalmente da H₂, CO, CO₂ e vapore e ha una temperatura di circa 850 °C. Prima di essere inviato al carbonatore attraversa uno scambiatore di calore per preriscaldare la miscela di ossigeno/vapore entrante nel gassificatore a 350 °C, portandosi a circa 670 °C.

Nel reattore di decarbonatazione del syngas (o carbonatore) vengono fatte avvenire le reazioni di reforming del metano per produrre idrogeno e di CO-shift mediante l'immissione di vapore; contemporaneamente, l'anidride carbonica generata viene catturata mediante assorbimento con un sorbente solido (ossido di calcio). Durante questa fase la temperatura di funzionamento del reattore è di circa 550-650 °C. La corrente gassosa in uscita costituita da idrogeno e vapore viene inviata a trattamento e successivamente in turbina. Il medesimo reattore viene utilizzato in una fase successiva nella quale,

mediante innalzamento della temperatura a 850 °C, il sorbente viene rigenerato tramite calcinazione per utilizzarlo in un nuovo ciclo di assorbimento. E' previsto che la CO₂ rilasciata durante quest'ultima reazione venga inviata a stoccaggio. Attualmente, l'ossido di calcio utilizzato come sorbente di CO₂ viene ottenuto mediante calcinazione di dolomite (CaMg(CO₃)₂), fornendone circa 400 kg all'inizio del ciclo di carbonatazione/calcinazione per carica di carbone alimentata al gassificatore.

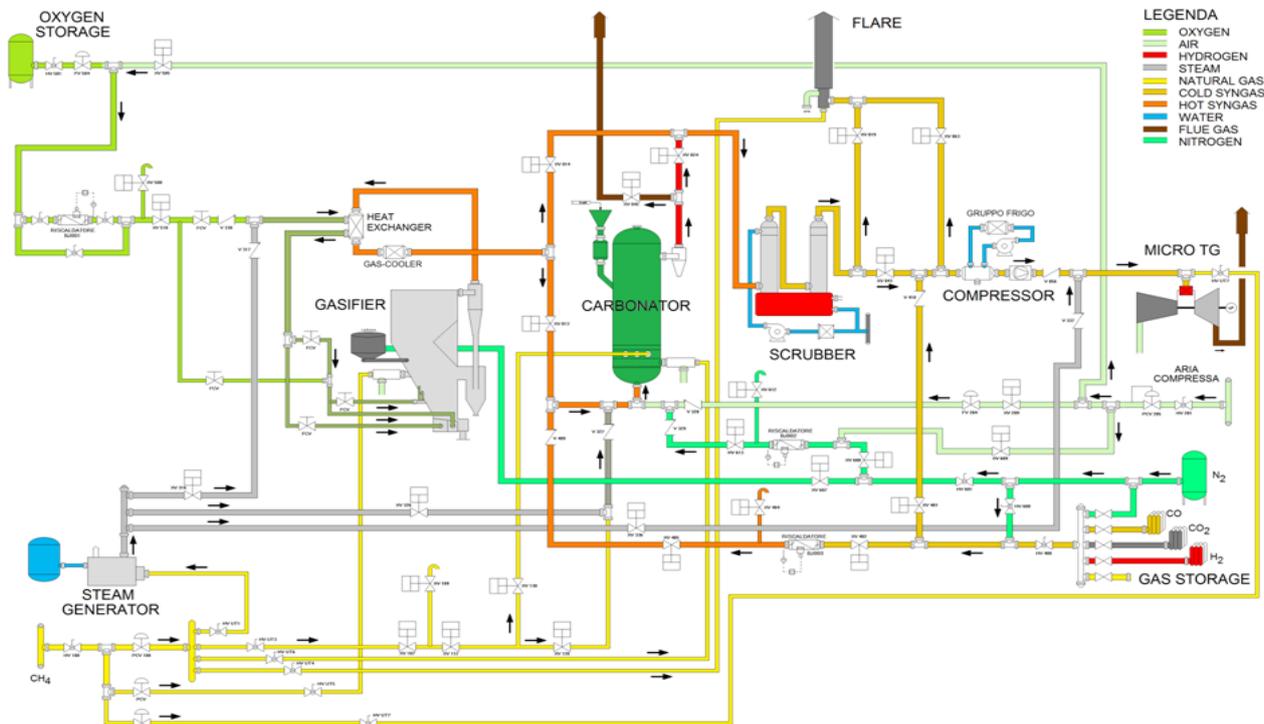


Figura 1: Schema di processo della piattaforma ZECOMIX

Facendo riferimento alla configurazione impiantistica appena descritta, i due temi selezionati per le attività di ricerca oggetto dell'accordo di collaborazione ENEA-UTV 2012 hanno riguardato:

1. La caratterizzazione delle ceneri di fondo e delle ceneri volanti raccolte nel ciclone di separazione, finalizzata alla valutazione delle opzioni di valorizzazione delle ceneri prodotte dall'unità di gassificazione;
2. La valutazione della fattibilità di integrare il processo ZECOMIX con un'unità di stoccaggio di CO₂ basata sul processo di carbonatazione di minerali o residui alcalini.

Per quanto concerne il primo tema, sono state condotte attività sperimentali finalizzate alla caratterizzazione chimico-fisica, mineralogica e ambientale sia dei reagenti solidi utilizzati nel processo di gassificazione (carbone e olivina), che dei flussi di residui solidi generati (ceneri di fondo e ceneri volanti). Inoltre, sono state eseguite prove in laboratorio per separare la componente inorganica delle ceneri da quella organica, finalizzate ad ottenere rispettivamente: un materiale da utilizzare come supporto per la realizzazione di adsorbenti e carbone non reagito da re-inviare a gassificazione. Per quanto attiene il secondo tema invece, è stata condotta un'attività modellistica utilizzando gli schemi aggiornati di diversi processi di carbonatazione sviluppati nel corso dell'annualità 2009, tenendo conto di nuovi dati emersi nell'ultimo biennio. Tali schemi con i relativi bilanci di materia ed energia sono stati accoppiati allo schema del processo ZECOMIX al fine di individuare e valutare le possibilità di integrazione, finalizzate a soddisfare i requisiti energetici della carbonatazione.

Nel Capitolo 2 è riportata una descrizione delle metodiche impiegate e dei risultati ottenuti relativamente al primo tema, sia per quanto riguarda la caratterizzazione dei materiali (Paragrafo 2.1), che la sperimentazione riguardante la separazione delle frazioni valorizzabili (Paragrafo 2.2). Infine, le opzioni di integrazione del processo di carbonatazione per lo stoccaggio minerale di CO₂ nella piattaforma ZECOMIX sono presentate e discusse nel Capitolo 3, insieme alla metodologia e alle assunzioni adottate.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati: valorizzazione delle ceneri generate dall'unità di gassificazione

2.1 Caratterizzazione dei reagenti e dei residui solidi della gassificazione

2.1.1 Metodi di caratterizzazione

Nel presente paragrafo vengono riportate le metodiche analitiche adottate per la determinazione delle principali proprietà dei materiali studiati. Le analisi di caratterizzazione sono state effettuate al fine di determinare le caratteristiche chimiche, fisiche e mineralogiche sia dell'olivina e del carbone che delle due tipologie di ceneri analizzate, ovvero le ceneri di fondo e le ceneri dal ciclone. Per questi ultimi due materiali è stato analizzato anche il comportamento ambientale. A tale scopo sono stati determinati i parametri riportati nella Tabella 1.

Tabella 1. Parametri determinati per ciascun campione analizzato.

Parametro/Materiale	INPUT		OUTPUT	
	Carbone	Olivina	Ceneri di fondo	Ceneri dal ciclone
Caratterizzazione fisica				
Umidità/Contenuto di ceneri	x/x	-	x/-	-
Distribuzione granulometrica	x	x	x	x
Caratterizzazione chimica				
Contenuto di Carbonio Organico (TOC)	x	x	x	x
Composizione elementale	-	x	x	x
Caratterizzazione mineralogica				
Analisi Diffrattometrica a raggi X (XRD)	x	x	x	x
Studio del comportamento ambientale				
Test di lisciviazione	-	-	x	x

- Umidità e contenuto di ceneri

L'umidità e il contenuto di ceneri sono state valutate seguendo norme ASTM. Di seguito si descrivono brevemente i metodi utilizzati:

- Umidità (norma ASTM D 3173)

Secondo questa norma, per determinare la percentuale di umidità si procede disponendo un grammo di campione, macinato e setacciato a 250 micron, all'interno di una capsula che va posizionata in stufa alla temperatura di 110 °C per 1 h. Al termine, si preleva il campione che viene raffreddato in essiccatore e successivamente pesato. La variazione in peso del campione rispetto al peso iniziale prima dell'essiccamento fornisce il valore di umidità.

- Contenuto di ceneri (norma ASTM D 3174)

Secondo questa norma, si dispone un grammo di campione, macinato e setacciato a 250 micron, in una capsula che va inserita in una muffola e sottoposta alle seguenti rampe di temperatura: da 25 a 450 °C nella prima ora; da 450 °C a 750 nella seconda ora; 750 °C costanti per due ore. Il peso del materiale rimasto nella capsula in seguito al trattamento termico rapportato al peso iniziale del campione fornisce la misura del contenuto di ceneri.

- **Distribuzione granulometrica**

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



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

Durante le operazioni di scuotimento il vaglio superiore è stato coperto in modo da evitare la sospensione in aria delle particelle più fini, con conseguente perdita di parte del campione. In Tabella 2 sono riportate le differenti luci dei vagli standard utilizzati per la determinazione della distribuzione granulometrica dei materiali in esame.

Tabella 2. Dimensione delle luci dei vagli utilizzati per l'analisi granulometrica.

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

Terminata la procedura di vagliatura, la quantità di campione trattenuta da ogni setaccio è stata pesata con una bilancia di precisione in modo da determinare la quantità di materiale trattenuta su ogni vaglio. Le informazioni ottenute dall'analisi granulometrica sono state utilizzate per rappresentare in forma grafica la

curva di distribuzione dimensionale del materiale, riportando in ascisse il diametro di ogni setaccio (in scala logaritmica) ed in ordinate la percentuale in peso della frazione di passante cumulato corrispondente. In seguito alla determinazione della distribuzione granulometrica, le ceneri di fondo e le ceneri dal ciclone sono state suddivise, in base al diametro delle particelle, nelle classi dimensionali riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Classi dimensionali e rispettivi diametri delle ceneri di fondo e delle ceneri dal ciclone.

Campione	Classe	Diametro (mm)
Ceneri di fondo	A	d<0.425
	B	0.425<d<0.5
	C	0.5<d<0.6
	D	0.6<d<0.84
	E	0.84<d<9.53
Ceneri da ciclone	Fine	d<0.25
	Intermedia	0.25<d<0.84
	Grossolana	0.84<d<9.53

- **Contenuto di Carbonio Organico Totale (TOC)**

Per la determinazione del contenuto di carbonio organico totale (TOC) dei materiali in esame è stato utilizzato un analizzatore Shimadzu TOC-5000A. Lo strumento permette la determinazione indiretta del TOC tramite la misura del carbonio totale (TC) e di quello inorganico (IC). Il carbonio totale (TC) è determinato mediante ossidazione catalitica ad alte temperature. Durante il processo di combustione il carbonio contenuto nel campione viene ossidato a CO₂ ad una temperatura di 900 °C. Il carbonio inorganico è determinato separatamente mediante acidificazione con acido orto-fosforico (diluito con acqua ultra pura in rapporto 1:3) e spurgo della CO₂ rilasciata. Il processo avviene a 200 °C. In entrambi i casi, si utilizza un flusso costante di ossigeno che funge anche da gas trasportatore (carrier gas) della CO₂ emessa. Quest'ultima viene quantificata mediante un analizzatore non-dispersivo a infrarossi e rapportata al peso del campione analizzato.

Le analisi sono state condotte in triplo seguendo la procedura standard EN 1313. Per effettuare le misure, i materiali sono stati omogeneizzati, essiccati all'aria e successivamente macinati con un mulino a vibrazione a dischi Retsch (Rs 200) fino ad ottenere una dimensione delle particelle inferiore a 177 µm. Il peso della porzione di prova è stato scelto in modo che la quantità di CO₂ liberata dal campione stesso rientrasse nell'intervallo operativo delle rette di calibrazione dello strumento, riportate in Figura 3.

Il TC misurato nei campioni analizzati è stato considerato coincidente con il contenuto di TOC, in quanto il contenuto di carbonio inorganico in tutti i campioni analizzati è risultato trascurabile.

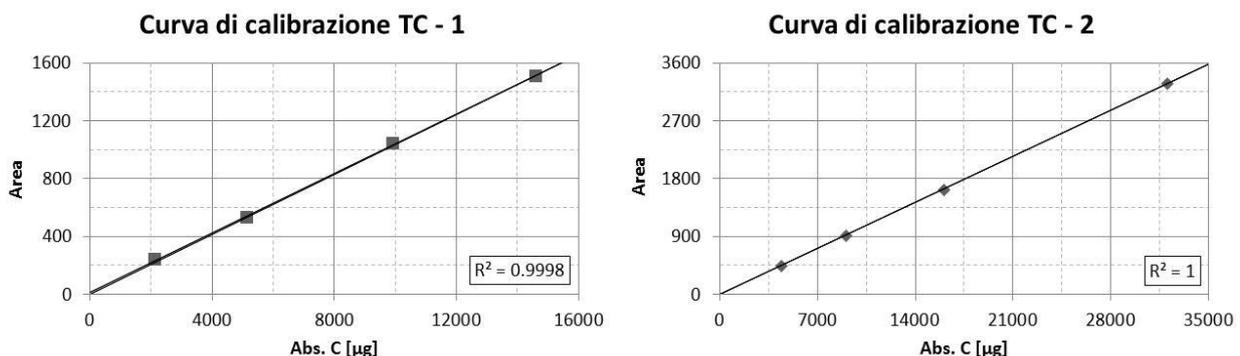


Figura 3. Curve di calibrazione del TC solidi per la lettura del contenuto di carbonio totale nei campioni.

- **Composizione elementale**

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

- **Analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD)**

La diffrattometria ai raggi X è una tecnica che permette di indagare la struttura di un materiale, identificando le principali fasi cristalline in esso presenti. L'analisi mineralogica dei campioni è stata effettuata mediante il diffrattometro Philips Expert PRO, che utilizza il goniometro Bragg-Brentano, con un intervallo angolare 2θ da 5° a 85°, passo angolare pari a 0.02° e intervallo di tempo pari a 2 s. L'analisi restituisce uno spettro di diffrazione (o diffrattogramma) costituito da una serie di picchi o riflessi aventi diversa intensità e posizione angolare e relativi alle varie fasi mineralogiche presenti nel campione indagato. Mediante il confronto con i diffrattogrammi di riferimento di fasi mineralogiche contenute nel database ICDD PDF, sono state individuate le fasi mineralogiche maggiormente presenti nei residui analizzati.

- **Test di cessione a pH naturale (EN 12457-2)**

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

La procedura prevede che il materiale venga posto in contatto con acqua deionizzata, con un rapporto liquido-solido (L/S) pari a 10 l/kg, per un tempo sufficiente a raggiungere le condizioni di equilibrio, ossia 24 h. Tali condizioni sono state raggiunte disponendo il materiale su di un tumbler in rotazione lenta, ad una velocità di circa 10 rpm. Nel caso in esame, il campione tal quale non è stato sottoposto ad alcuna frantumazione, in quanto il quantitativo di materiale avente dimensioni superiori a 4 mm era inferiore al 5 % in massa. Al termine della prova, dopo aver lasciato decantare il campione per alcuni minuti, è stato determinato il pH della soluzione, utilizzando un Microprocessor pH-Meter 213 (Hanna Instruments). In seguito, si è provveduto alla separazione delle fasi solida e liquida mediante una membrana filtrante da 0.45 μm e all'acidificazione di parte della soluzione attraverso l'aggiunta di alcune gocce di HNO_3 (diluito con acqua ultra pura in rapporto 1:1) in modo da ottenere una soluzione acida ($\text{pH} < 2$) per la successiva determinazione della concentrazione dei contaminanti in soluzione mediante spettrometria ottica di emissione al plasma (ICP-OES).

2.1.2 Risultati della caratterizzazione

In questo paragrafo si riportano i principali risultati ottenuti nella fase di caratterizzazione dei campioni di carbone, olivina, ceneri di fondo e ceneri dal ciclone forniti da ENEA ed analizzati presso il laboratorio di Ingegneria Ambientale dell'Università di Roma Tor Vergata. In particolare, si analizzano i risultati delle prove di caratterizzazione fisica (distribuzione granulometrica), chimica (contenuto di carbonio organico TOC e composizione elementale) e mineralogica, oltre al comportamento alla lisciviazione (test di cessione EN 12457-2), le cui metodiche sono state descritte nel paragrafo precedente dedicato ai metodi di caratterizzazione. Nel presente lavoro, il contenuto di TOC è stato considerato come il principale indicatore per stabilire il recupero della frazione carboniosa che costituisce le ceneri, ad esempio all'interno del ciclo stesso di gassificazione come combustibile. Inoltre, per poter stabilire il possibile riutilizzo di tale residuo oppure lo smaltimento in condizioni controllate, è stato preso in considerazione il comportamento alla lisciviazione del materiale come indicatore di qualità. In particolare, le concentrazioni degli elementi misurate negli eluati del test di cessione sono state confrontate con i limiti di legge che regolano il recupero in procedura semplificata di rifiuti non pericolosi e inerti (D.M. 186/2006) e con i limiti di accettabilità in discarica (D.M. 27/09/2010).

- Umidità e contenuto di ceneri

L'umidità nel carbone è risultata pari circa al 3%, mentre il contenuto di ceneri è risultato pari al 14 %, in accordo con i valori ottenuti in letteratura [2] su un carbone Sud Africano.

Per le ceneri di fondo l'umidità è risultata trascurabile e pari allo 0.24%.

- Distribuzione granulometrica

Nella presente sezione si riportano le curva granulometriche ottenute tramite setacciatura con vagli standard della serie ASTM e ISO dei campioni di carbone, olivina, ceneri di fondo e dal ciclone.

In Figura 4 e in Figura 5 sono riportate rispettivamente le distribuzioni granulometriche del carbone e dell'olivina. Come si può osservare, il carbone presenta una pezzatura abbastanza grossolana, tipica di questa tipologia di carbone, con una distribuzione dimensionale variabile tra 0.105 e 4 mm, con un diametro medio pari a circa 3 mm. L'olivina, al contrario, presenta una curva granulometrica più stretta rispetto al carbone, con una distribuzione dimensionale variabile tra 0.25 e 0.84 mm e un diametro medio pari a 0.5 mm circa.

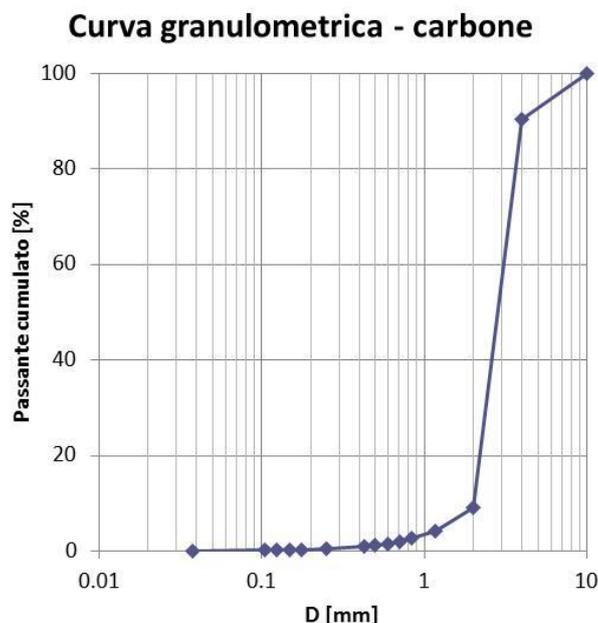


Figura 4. Curva granulometrica del carbone utilizzato nel gassificatore dell'impianto ZECOMIX.

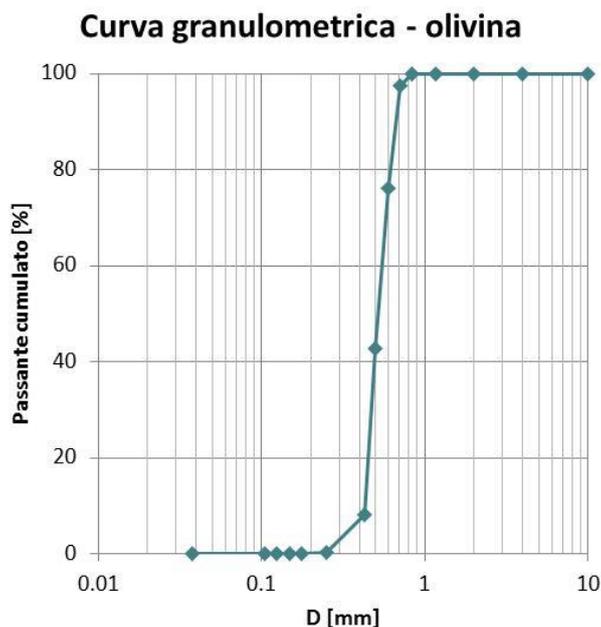


Figura 5. Curva granulometrica dell’olivina

I risultati dell’analisi granulometrica condotta sul campione di ceneri di fondo (del peso iniziale di circa 3700 g), ricevuto in laboratorio da ENEA e prodotto durante un test di gassificazione dall’impianto di gassificazione a letto fluido ZECOMIX, sono riportati in Figura 6. La dimensione delle particelle delle ceneri di fondo varia tra 0.105 e 4 mm, con un diametro medio di circa 0.5 mm, confrontabile con i valori ottenuti nello studio di Galhetas et al [3], in cui le dimensioni del residuo ottenuto dalla gassificazione a letto fluido di carbone risultavano comprese tra 0.5 e 1 mm.

Dal momento che il campione di ceneri di fondo analizzato si presentava molto eterogeneo, si è deciso di suddividerlo in cinque classi granulometriche, come mostrato in Figura 7.

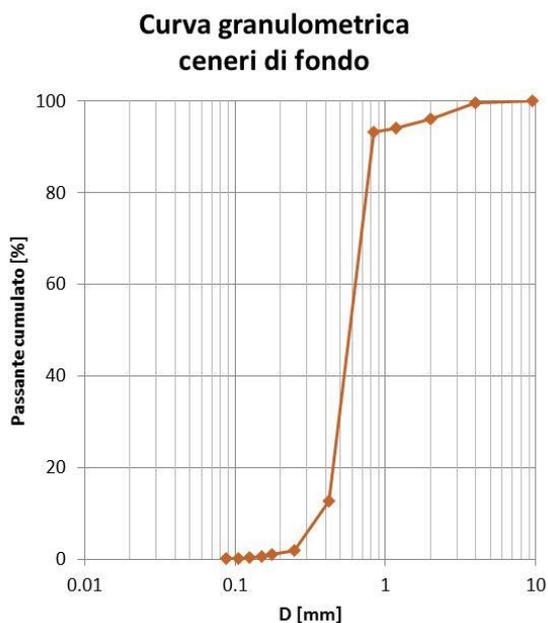


Figura 6. Curva granulometrica delle ceneri di fondo.



Figura 7. Immagini delle cinque classi granulometriche in cui è stato suddiviso il campione di ceneri di fondo.

Nella figura seguente (Figura 8) è riportata la distribuzione percentuale in peso delle diverse classi rispetto al campione totale. Come si può osservare, le classi granulometriche più abbondanti sono risultate le classi intermedie B e C, che rappresentano più del 60% in peso sul totale, seguite dalla classe D con il 20% in peso, dalla classe A e dalla classe E rispettivamente con circa il 12% e il 7% in peso. In particolare, sulla base della distribuzione in peso delle varie classi granulometriche e di un riscontro visivo delle stesse, si può osservare che circa il 93% in peso del campione di ceneri di fondo, rappresentato dalle classi A, B, C e D, è costituito da una miscela di olivina e particelle fini di carbone incombusto, mentre la frazione grossolana, essenzialmente costituita da carbone incombusto (classe E), rappresenta circa il 7% del campione analizzato.

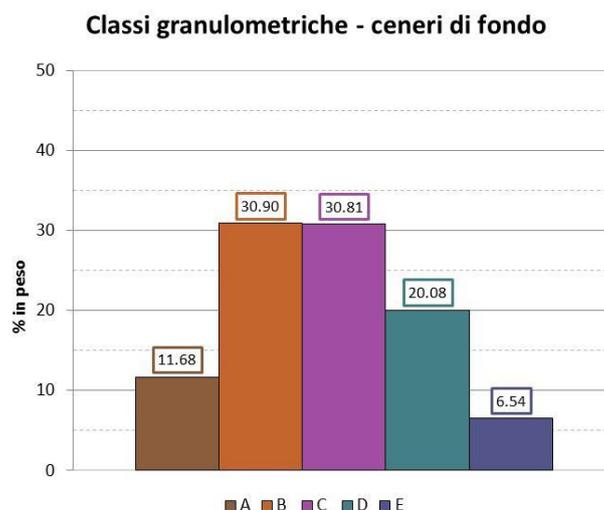


Figura 8. Distribuzione in peso delle classi granulometriche in cui è stato suddiviso il campione di ceneri di fondo.

Per quanto riguarda le ceneri dal ciclone, i risultati dell'analisi granulometrica condotta su un campione di circa 120 g fornito da ENEA sono mostrati in Figura 9. Come si può osservare, la distribuzione dimensionale di questo campione è risultata essere abbastanza variabile, con un diametro medio pari a circa 0.5 mm.

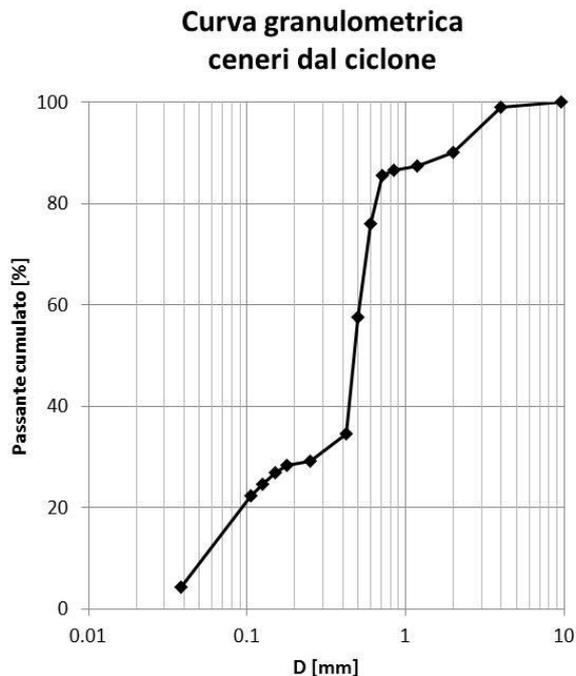


Figura 9. Curva granulometrica delle ceneri dal ciclone.

Per uno studio più accurato del materiale, data l'elevata eterogeneità, si è deciso di suddividerlo in tre classi granulometriche, come mostrato in Figura 10.



Figura 10. Immagini delle tre classi granulometriche in cui è stato suddiviso il campione di ceneri da ciclone.

In Figura 11 è riportata la distribuzione percentuale in peso delle diverse classi rispetto al campione di ceneri dal ciclone. La separazione in diverse frazioni dimensionali ha permesso di individuare una frazione intermedia più abbondante, costituita principalmente da una miscela di olivina e carbone incombusto, che rappresenta circa il 57 % in peso sul totale, e una frazione grossolana meno abbondante, costituita solo da carbone incombusto, pari al 13% in peso sul totale. In questo caso, a differenza delle ceneri di fondo, era presente anche una frazione fine, di dimensioni inferiori a 0.25 mm e pari al 29% in peso sul totale, che, come si può osservare dalla Figura 10, è costituita principalmente da particelle fini di carbone incombusto eliminate dal ciclone posto a valle del gassificatore.

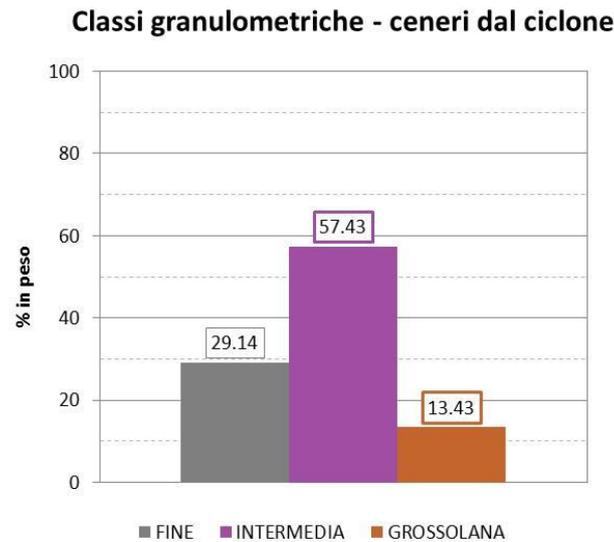


Figura 11. Distribuzione in peso delle classi granulometriche in cui è stato suddiviso il campione di ceneri dal ciclone.

- Contenuto di Carbonio Organico Totale (TOC)

I risultati relativi al contenuto di TOC nei campioni analizzati in questo studio sono riportati in Tabella 4. Il carbone, fornito da ENEA è un carbone Sud Africano, il cui tenore di Carbonio Totale è risultato pari a circa 82%, valore che è risultato in accordo con i risultati di letteratura [2] ottenuti per la stessa tipologia di carbone. L'olivina, essendo un minerale costituito da silicati di ferro e magnesio, presenta un basso tenore di Carbonio Organico, che è risultato inferiore al limite di rilevabilità dello strumento utilizzato per l'analisi. Per quanto riguarda i campioni di cenere, è stata effettuata l'analisi del TOC sia su un campione bulk che su ciascuna classe granulometrica in cui è stato suddiviso il campione.

Tabella 4. Contenuto di TOC (%) del carbone, dell' olivina e di un campione bulk di ceneri di fondo e di ceneri dal ciclone.

Campione	TOC (%)
Carbone	81.7 ± 1.9
Olivina	0.09*
Ceneri di fondo (bulk)	5 ± 0.04
Ceneri dal ciclone (bulk)	27.64 ± 0.4

* il valore non rientra nella retta di calibrazione utilizzata per l'analisi del TOC

Per le ceneri di fondo, il cui contenuto di TOC del campione bulk è risultato pari al 5%, simile ai valori riportati in uno studio precedente per residui da gassificazione a letto fluido di lignite[4], la distribuzione di tale contenuto nelle varie classi granulometriche analizzate è mostrata in Figura 12. Si può osservare che per la classe A e la classe D, le percentuali in peso di TOC sono confrontabili e pari a circa il 6%, mentre le classi intermedie B e C rappresentano ciascuna circa il 2% di TOC in peso sul campione di ceneri di fondo. Va comunque evidenziato che circa l' 84% in peso del TOC è concentrato nella classe E, che rappresenta la frazione costituita da solo carbone incombusto o char, in linea con quanto riportato in letteratura [5] relativamente al contenuto di carbonio fisso per il char (>75%). Questo risultato conferma la valutazione svolta in fase di setacciatura del campione, ossia che la frazione grossolana (classe E) rappresenta essenzialmente il char e contiene quantitativi trascurabili di olivina.

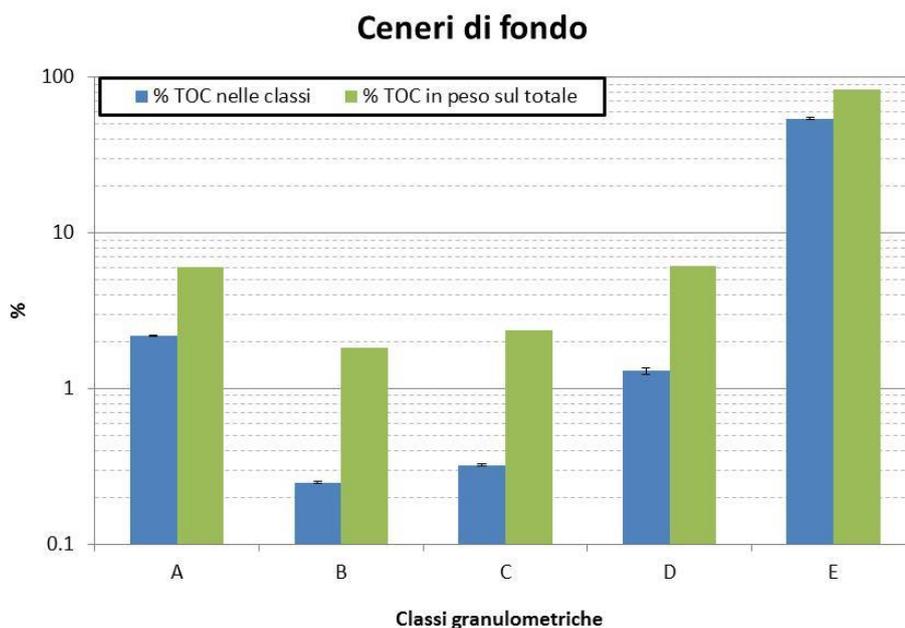


Figura 12. Contenuto di TOC (%) in ciascuna classe granulometrica e in peso sul totale delle ceneri di fondo.

A valle della separazione dimensionale, si è osservato che la classe E è risultata costituita da due frazioni di diverso colore, nero (probabilmente carbone incombusto) e bianco, come si può osservare in Figura 13. Pertanto, per stimare il contributo di TOC di ciascuna frazione sul campione totale, la classe E è stata parzialmente separata in due frazioni e per ciascuna è stato valutato il TOC.



Figura 13. Immagini della (a) Classe E, (b) frazione “bianca” e (c) frazione “nera” della classe E.

Come si può osservare in Figura 14, il contenuto di TOC nel campione tal quale della classe E è pari al 54%, nella frazione nera è risultato pari all’84%, confermando l’ipotesi che questo campione rappresenti carbone incombusto di pezzatura grossolana, mentre nella frazione bianca è pari soltanto a circa il 4% in peso.

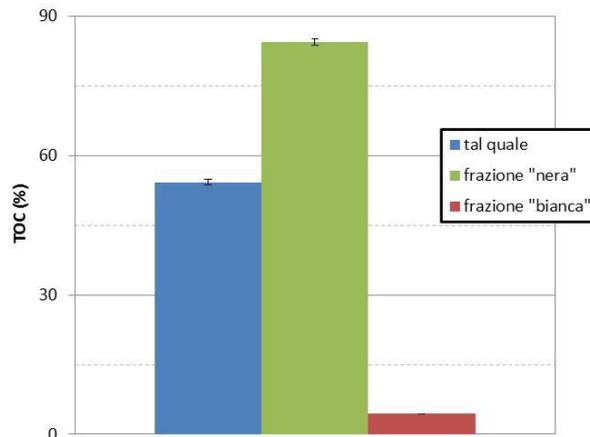


Figura 14. TOC(%) della classe E per il tal quale, la frazione "nera" e la frazione "bianca".

Il contenuto di TOC in un campione bulk di ceneri dal ciclone è risultato pari a circa il 28%, molto maggiore rispetto a quello ottenuto per il campione di ceneri di fondo. Questo risultato è probabilmente dovuto al fatto che il residuo di olivina presente in questo campione è inferiore rispetto al quantitativo complessivo del campione di ceneri di fondo. Infatti, in questo campione di ceneri dal ciclone, il residuo di olivina è presente solo nella classe intermedia, mentre la classe fine è costituita principalmente dalle polveri di carbone provenienti dal ciclone. A tal proposito è stato valutato il contenuto di TOC delle tre classi granulometriche in cui è stato suddiviso il campione di ceneri dal ciclone (vedi Figura 15). Sulla base del peso e delle percentuali di TOC di ciascuna frazione, si è osservato che la classe fine contiene circa il 66% di TOC in peso, la classe intermedia e la classe grossolana contengono invece rispettivamente circa il 3% e il 32% in peso. Come per le ceneri di fondo, anche per questo campione è stato possibile discriminare due frazioni (la classe fine e la grossolana) con un alto contenuto di TOC, facilmente recuperabili dopo vagliatura.

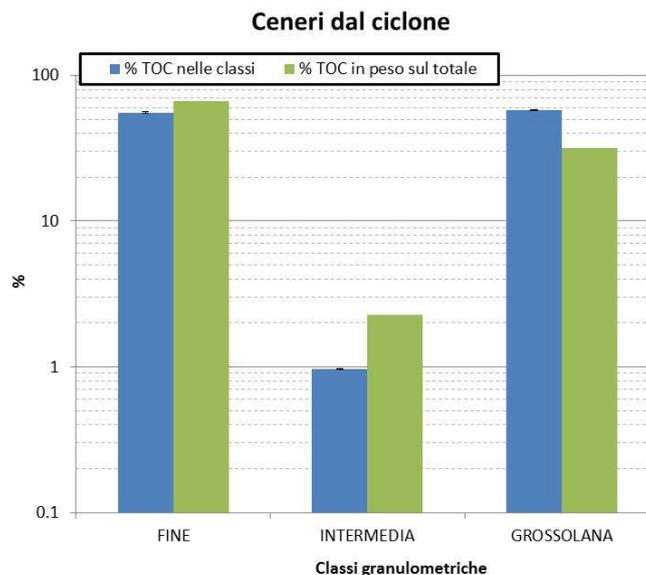


Figura 15. Contenuto di TOC (%) in ciascuna classe granulometrica e in peso sul totale delle ceneri dal ciclone.

- **Composizione elementale**

In Tabella 5 sono riportate le concentrazioni dei principali costituenti, espressi in g/kg, misurate per il campione di olivina, ceneri di fondo e ceneri dal ciclone.

Dai risultati si osserva che l'olivina è costituita principalmente da Magnesio (29% in peso), Silicio (18%), Ferro (5.4%), Calcio (0.6%) e Alluminio (0.3%). Le concentrazioni di Mg, Si, Fe e Al ottenute in questo lavoro, corrispondenti al 48%, 38.5%, 7.7% e 0.6% in termini di MgO, Fe₂O₃ e Al₂O₃ rispettivamente, risultano in linea con i valori tipici riportati in letteratura [6,7]. La concentrazione di Calcio invece, corrispondente allo 0.9% in termini di CaO, è risultata maggiore ai dati di CaO (0.05 e 0.1%) riportati in [6].

La composizione chimica delle ceneri prodotte dal processo di gassificazione del carbone è influenzata sia dai parametri operativi del processo di gassificazione che dalla natura del carbone e degli additivi (in questo caso olivina) in ingresso all'impianto [8,9]. Nel caso in esame si può osservare infatti che, per entrambi i campioni, le concentrazioni di Mg, Si e Fe risultano inferiori rispetto a quelle dell'olivina, mentre il contenuto di Ca e Al è risultato maggiore rispetto a quello riscontrato nel campione di olivina pura. Questo risultato può essere associato alla decomposizione e/o trasformazione di fasi contenenti questi metalli durante il processo di gassificazione, come riportato in altri studi di letteratura effettuati su residui da un processo di gassificazione a letto fisso [10].

Inoltre, dal confronto tra i risultati ottenuti per le due tipologie di campioni di cenere analizzati si evince che il contenuto di Ba, Cd, K, V e Zn nelle ceneri di fondo è inferiore rispetto a quello rilevato nelle ceneri dal ciclone, mentre le concentrazioni di Co, Cr, Cu, Mn e Na sono risultate più alte nel campione di cenere di fondo.

Tabella 5. Composizione elementale (g/kg su base secca) di un campione bulk di olivina, ceneri di fondo e ceneri dal ciclone.

	Olivina	Ceneri di fondo	Ceneri dal ciclone
Elementi			
Al	2.94	5.08	9.79
Ba	0.02	0.05	0.10
Ca	6.41	7.73	9.96
Cd	0.20	<0.002	0.38
Co	0.07	0.09	0.04
Cr	2.42	2.07	1.34
Cu	0.35	1.3	0.30
Fe	53.87	52.97	47.86
K	2.30	2.44	5.84
Mg	290.62	241.24	177.89
Mn	0.75	0.77	0.55
Mo	<0.04	<0.04	<0.04
Na	1.05	1.36	1.14
Ni	2.07	1.95	1.14
Si	178.4	161.35	125.84
V	0.02	0.02	0.04
Zn	0.29	0.07	0.40

- **Analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD)**

In Figura 16 è mostrato il diffrattogramma ottenuto per il carbone. Come si può osservare, tra le fasi identificate vi sono il quarzo e il carbonio, che presentano il picco più intenso, coerentemente con l'elevato contenuto di carbonio rilevato nel carbone. Sono inoltre stati riscontrati picchi di muscovite, solfuro di ferro e pirite. In altri studi di letteratura [10,11,12], condotti su un carbone Sud Africano, oltre alle fasi mineralogiche identificate in questo studio, si è osservata anche la presenza di caolinite.

In Figura 17 si riporta il diffrattogramma ottenuto per le ceneri dal carbone. Come riscontrato anche nel carbone, le fasi mineralogiche più abbondanti sono la muscovite e il quarzo, che presenta il picco più intenso. Nelle ceneri si osserva inoltre la presenza di ematite, formatasi a seguito dell'ossidazione della pirite alle alte temperature (> 500 °C) adottate nel trattamento termico previsto dalla procedura ASTM, come riscontrato anche in altri studi [13].

In Figura 18 si riporta il diffrattogramma ottenuto per l'olivina, in cui appare evidente l'abbondanza di picchi corrispondenti proprio a questo minerale. Si riscontrano inoltre, picchi di un ossido di ferro e alluminio e di enstatite, mentre si osservano anche picchi di quarzo di minore intensità.

In Figura 19 si può osservare il diffrattogramma di un campione bulk delle ceneri di fondo, in cui i picchi delle fasi mineralogiche sono confrontabili con quelli rilevati sia nel carbone che nell'olivina, in accordo con quanto riscontrato anche dall'analisi visiva di questo campione, costituito principalmente da carbone incombusto e dal residuo di olivina. In particolare, i picchi più intensi e abbondanti sono proprio quelli dell'olivina; si rilevano inoltre picchi di ossidi di ferro e alluminio e di enstatite, rilevati anche nel campione di olivina. I picchi identificativi invece della presenza di carbone incombusto nelle ceneri di fondo sono il quarzo, la muscovite e il carbonio. Si noti inoltre che a differenza del campione di carbone, nelle ceneri da gassificazione non è riscontrabile pirite o solfuro di ferro che si decompongono alla temperatura operativa del gassificatore (800 °C) e che, a differenza del campione di ceneri del carbone dopo prova ASTM, non sono presenti ossidi di ferro come l'ematite, dato il diverso trattamento termico applicato (gassificazione invece di combustione in aria).

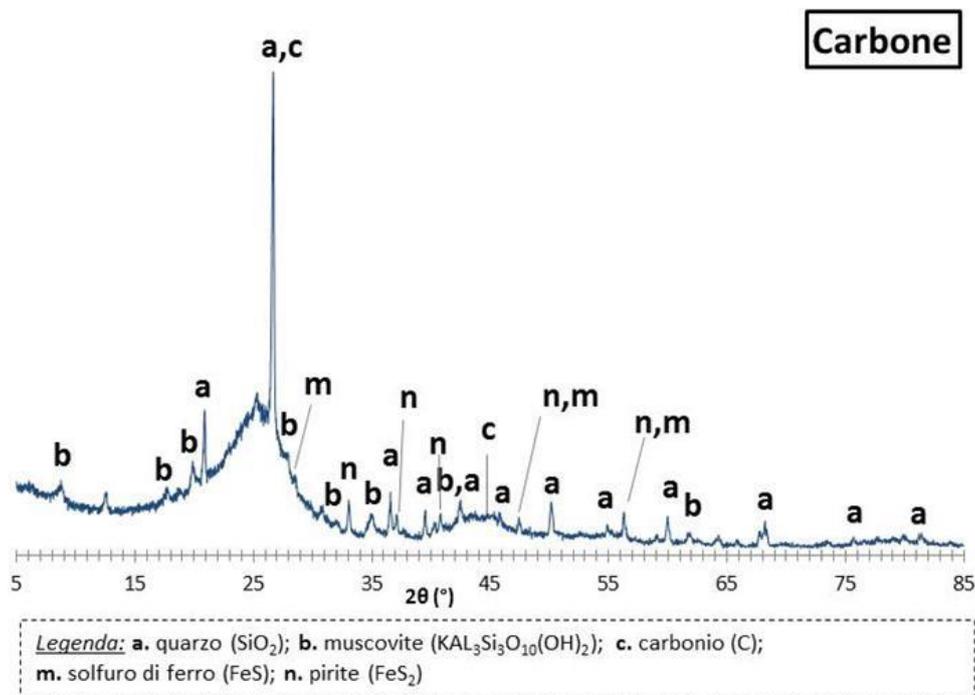


Figura 16. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sul carbone.

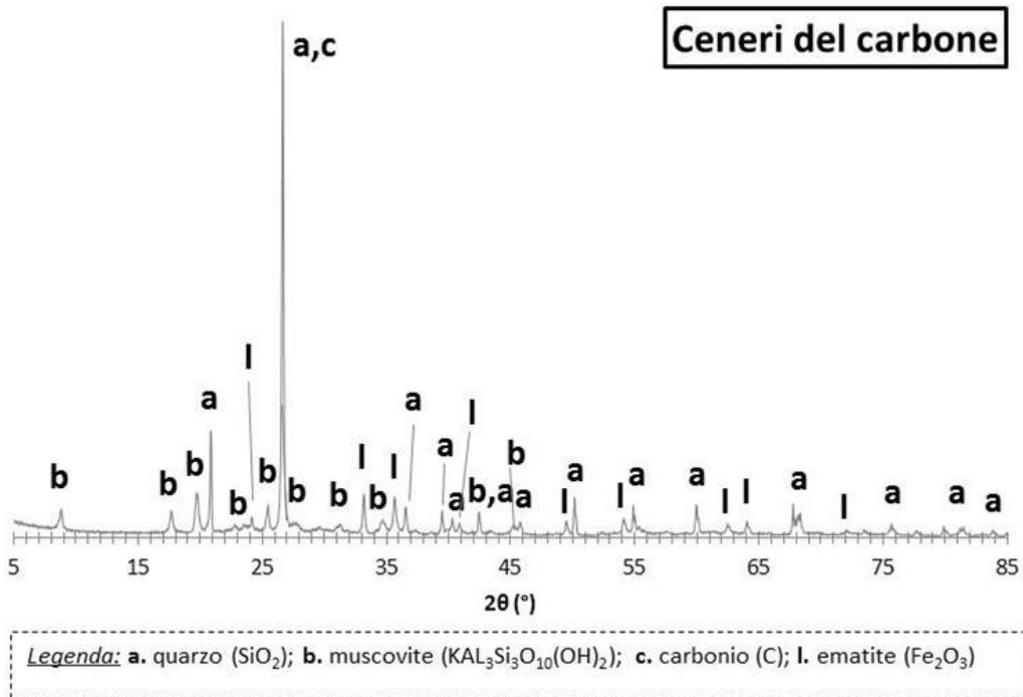


Figura 17. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle ceneri del carbone.

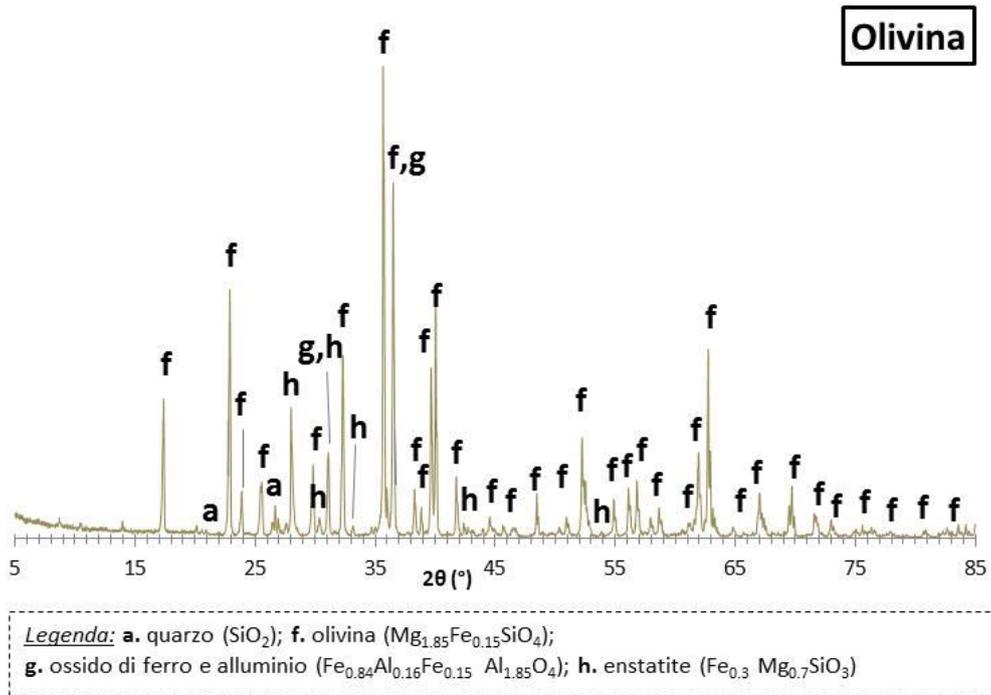


Figura 18. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sull'olivina.

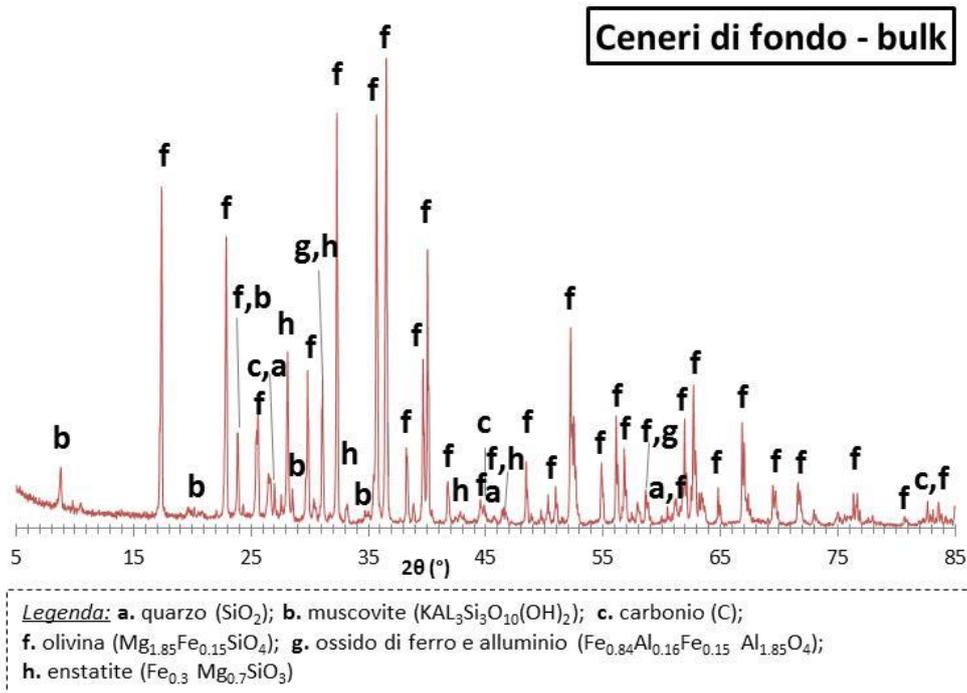


Figura 19. Risultati dell'analisi mineralogica condotta su un campione bulk di ceneri di fondo.

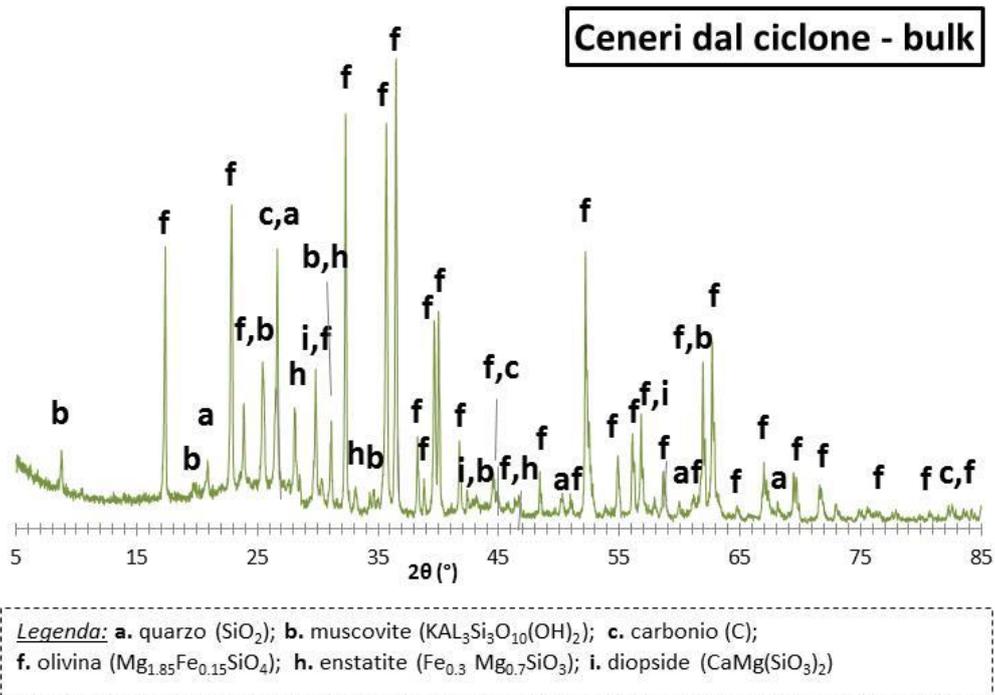


Figura 20. Risultati dell'analisi mineralogica condotta su un campione bulk di ceneri dal ciclone.

-
-
-
-

- **Test di cessione**

I risultati del test di lisciviazione a pH naturale condotto su un campione di ceneri di fondo e di ceneri dal ciclone sono riportati in Tabella 6, in cui vengono confrontati il pH e le concentrazioni degli elementi con i limiti per lo smaltimento in discarica (D.M. 27/09/2010) e con i limiti per il riutilizzo in procedura semplificata (D.M. 186/2006).

Come si può osservare, il pH naturale delle ceneri di fondo è circa pari a 10.6, in accordo con i valori riportati in [14], in cui è stato studiato il comportamento alla lisciviazione di residui ottenuti dalla gassificazione a letto fluido di carbone. Il valore del pH ottenuto per le ceneri dal ciclone è risultato leggermente inferiore e pari circa a 10. In entrambi i casi i valori di pH sono risultati conformi ai limiti stabiliti dal D.M. 186/2006 per il riutilizzo. Per quanto riguarda la composizione degli eluati, i principali elementi riscontrati in entrambe le tipologie di materiali sono Ca, K, Mg, Na e Si, che hanno mostrato concentrazioni superiori nelle ceneri dal ciclone. Il rilascio di potenziali contaminanti inorganici dalle ceneri di fondo si è dimostrato molto contenuto, risultando di rispettare i limiti stabiliti sia per il conferimento in discariche per rifiuti inerti che per il riutilizzo. Nel caso delle ceneri dal ciclone, invece, le concentrazioni di cromo e molibdeno hanno mostrato valori superiori sia ai limiti previsti per il conferimento in discariche per rifiuti inerti che per il riutilizzo nel caso del Cr, e maggiori del primo limite nel caso del Mo. In uno studio precedente [3], invece erano state riportate criticità per il rilascio di Mn e Pb da residui di gassificazione.

Tabella 6. pH e concentrazioni (esprese in mg/l) misurate nell’eluato del test di cessione per un campione bulk di ceneri di fondo e ceneri dal ciclone, confrontati con i limiti normativi. In corsivo sono riportate le concentrazioni risultate inferiori al limite di quantificazione dello strumento utilizzato per le analisi, mentre in grassetto i valori che superano uno o più limiti normativi.

	Ceneri di fondo	Ceneri dal ciclone	Conferimento in discarica D.M. 27/09/2010			Riutilizzo D.M. 186/2006
			Inerti	Non Pericolosi	Pericolosi	
pH	10.56	9.95	-	-	-	5.5 <> 12
Al	0.3	0.3				
Ba	0.03	0.06	2	10	30	1
Be	<0.01	<0.01	-	-	-	0.01
Ca	22.09	41.56				
Cd	<0.01	<0.01	0.004	0.1	0.5	0.005
Co	<0.05	<0.05				0.25
Cr	0.034	0.06	0.05	1	7	0.05
Cu	<0.01	<0.01	0.2	5	10	0.05
Fe	<0.09	<0.09				
K	1.47	3.08				
Li	<0.1	0.04				
Mg	3.03	10.55				
Mn	<0.008	<0.008				
Mo	0.03	0.08	0.05	1	3	-
Na	1.44	3.58				
Ni	<0.03	<0.03	0.04	1	4	0.01
Si	7.81	7.57				
Pb	<0.05	<0.05	0.05	1	5	0.05
V	0.022	0.10	-	-	-	0.25
Zn	0.012	<0.01	0.4	5	20	3

2.2 Separazione delle frazioni valorizzabili

Uno dei principali risultati ottenuti dalla fase di caratterizzazione delle ceneri di fondo e dal ciclone è consistito nella individuazione della possibilità di ottenere mediante sola separazione dimensionale una o più frazioni caratterizzate da un elevato contenuto di carbonio organico. In particolare, per le ceneri di fondo si è visto che la classe E ($d > 0.84$ mm) rappresenta circa l'84% in peso di TOC totale del campione, mentre per le ceneri dal ciclone le frazioni fine ($d < 0.25$ mm) e grossolana ($d > 0.84$ mm) rappresentano complessivamente circa il 98% in peso del TOC.

Per ottenere un'adeguata separazione delle altre classi granulometriche è stato applicato un processo di separazione per densità, con l'obiettivo di ottenere una frazione leggera (float), ricca di carbonio da rinviare in testa al processo di gassificazione, e una frazione pesante (sink) inorganica e prevalentemente costituita da olivina, eventualmente riutilizzabile come materiale di supporto per la realizzazione di adsorbenti.

In questa sezione viene prima discussa la procedura di separazione per densità adottata in laboratorio e sono mostrati i metodi utilizzati per valutarne l'efficacia sui campioni testati. Successivamente, vengono presentati i risultati ottenuti su ciascuna classe granulometrica, in termini di peso e contenuto di TOC delle frazioni float e sink, nonché il recupero del TOC nella frazione float e l'efficienza di rimozione del TOC nella frazione sink. Si riportano infine i risultati ottenuti applicando il processo di separazione sulla classe E, in termini di TOC delle due frazioni "bianca" e "nera" individuate e precedentemente discusse.

2.2.1 Procedura di separazione

In laboratorio è stata sviluppata una procedura per separare sulla base della diversa densità la frazione organica da quella inorganica dei residui del processo di gassificazione. In particolare, si è deciso di utilizzare come mezzo di separazione una miscela di bromoformio e toluene, seguendo la procedura descritta in [15]. Inoltre, è stata messa a punto una procedura per rimuovere completamente bromoformio e toluene eventualmente presenti sulle frazioni ottenute dalla separazione senza alterarne il contenuto di TOC. Per selezionare la procedura da adottare sono state effettuate prove preliminari contattando un campione macinato di ceneri di fondo ($d < 0.84$ mm) con una miscela a densità nota di bromoformio e toluene. Sono stati quindi effettuati diversi trattamenti per rimuovere la soluzione eventualmente rimasta sul materiale, tra cui lavaggi in acetone, essiccazione in stufa a 105 °C, su piastra a 200 °C o all'aria. Dopo ogni serie di trattamenti testati è stato analizzato il TOC del materiale risultante e messo a confronto con quello del materiale prima del lavaggio nella soluzione di bromoformio e toluene. Il contenuto di carbonio organico del campione bulk di cenere di fondo ($d < 0.84$ mm) utilizzato per queste prove, come mostrato in Tabella 7, variava tra 0.74% a 0.92%, con un valore medio di 0.85% e una deviazione standard di 0.072 %. I trattamenti testati sono riportati in Tabella 8.

Tabella 7. TOC (%) di un campione bulk di ceneri di fondo ($d < 0.84$ mm)

Ceneri di fondo ($d < 0.84$ mm)	
Campione (n°)	TOC (%)
1	0.897
2	0.888
3	0.899
4	0.917
5	0.741
6	0.755
Media	0.85
Dev. Std.	0.072

Tabella 8. Trattamenti testati per rimuovere l'eventuale residuo di soluzione di bromoformio e toluene dalle frazioni solide ottenute dopo la separazione.

Metodo	Peso campione (g)	Vb (ml)	Vt (ml)	Densità (g/l)	Lavaggi acetone n°	Procedura essiccazione
1	20.1	25	25	1900	5	105 °C (stufa)
2	20.22	25	25	1900	5	200 °C (piastra)
3	13.01	25	25	1900	0	Aria (24h)
4	13.07	25	25	1900	5	Aria (24h)

Sulla base dei risultati ottenuti (vedi Figura 21), si è visto che il TOC misurato nei campioni trattati essiccati all'aria era incrementato del 12% per il Metodo 3 e del 7% per il Metodo 4 rispetto al valore misurato nel campione di partenza. Questo risultato potrebbe essere attribuito ad una non completa evaporazione (a temperatura ambiente) della miscela usata. Il contenuto di TOC misurato nei campioni ottenuti applicando la procedura descritta nei metodi 1 e 2 è confrontabile a quello iniziale medio del campione, sebbene per il metodo 2 tale valore sia risultato leggermente inferiore, probabilmente a causa della procedura di essiccazione più spinta applicata.

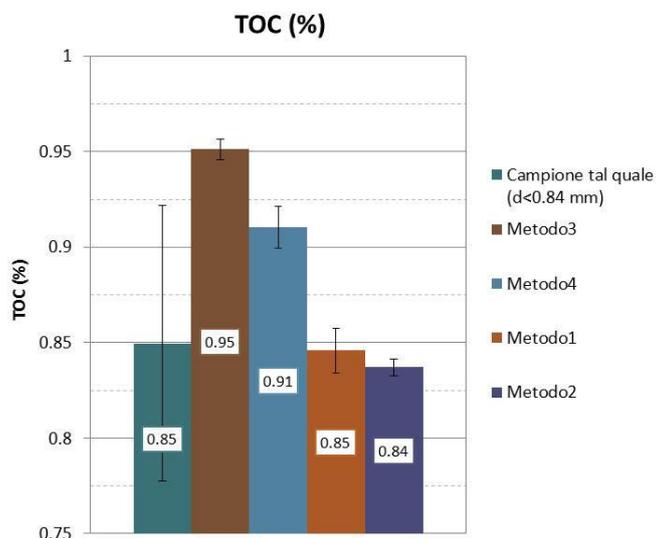


Figura 21. TOC (%) del campione tal quale (d<0.84 mm) di cenere di fondo e dei campioni ottenuti applicando i quattro trattamenti testati.

Di seguito si riporta la procedura adottata per effettuare le prove di densità e il metodo scelto per il trattamento dei campioni ottenuti (Metodo 1), che prevede la ripetizione di 5 lavaggi con acetone e la successiva essiccazione del campione in stufa a 105 °C:

- Si prepara in un beaker la miscela (75 ml) di Bromoformio (CHBr₃) e Toluene (C₇H₈) a diverse densità (vedi Figura 22a)
- Si aggiunge il campione (circa 20 g) da trattare alla miscela previa agitazione per uniformare le due soluzioni
- Si attende il tempo necessario affinché la frazione a densità maggiore (sink) si separi da quella a densità minore (float) (vedi Figura 22b)
- Si recupera il float (vedi Figura 22c) versando la miscela in un cristallizzatore, attraverso un filtro veloce. Dopo aver rimosso le particelle di float tramite il filtro, è possibile recuperare la miscela e riutilizzarla per effettuare una nuova prova in quanto priva di materiale solido.
- Si lascia la frazione sink nel beaker in cui è stata preparata la soluzione (vedi Figura 22d)
- Si effettuano 5 lavaggi in acetone sia per la frazione float che per la frazione sink
- Si essiccano i due campioni in stufa a 105 °C e pesano i campioni
- Si macinano i campioni (d<0.177mm) e si analizza il TOC

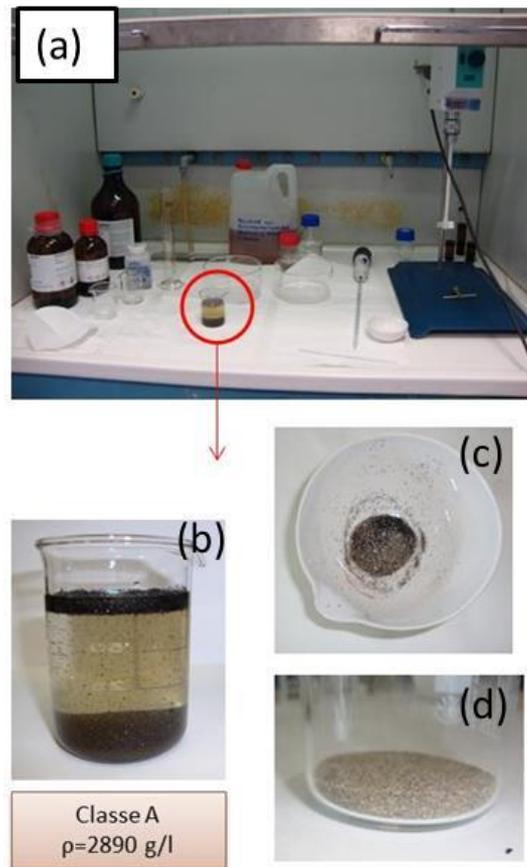


Figura 22. (a) Materiale utilizzato per effettuare le prove di densità; (b) campione separato nella miscela di bromoformio e toluene della classe A alla densità di 2890 g/l; (c) frazione float e (d) frazione sink dopo la procedura di separazione ed essiccamento.

Variando opportunamente i quantitativi di bromoformio e toluene, sono state testate miscele a diverse densità su ciascuna classe granulometrica delle ceneri di fondo (vedi Tabella 9). In particolare, è stata scelta una densità minima pari a 2000 g/l in quanto, prove effettuate a densità minore (1900 g/l) hanno mostrato uno scarso grado di separazione. La densità della miscela è stata inoltre incrementata in step da 200 g/l per studiarne l'effetto sul processo di separazione, fino al raggiungimento della densità massima applicabile, ovvero quella del bromoformio (2890 g/l).

Tabella 9. Densità delle miscele di bromoformio e toluene testate in laboratorio per ogni frazione granulometrica di ceneri di fondo.

Classe/Densità (g/l)	Ceneri di fondo				
	2000	2200	2400	2600	2890
A	x	x	x	x	x
B	x	x	x	x	x
C	x	x	x	x	
D	x	x	x	x	

2.2.2 Elaborazione dei risultati

A seguito di ciascuna prova di densità, per le frazioni float e sink è stato registrato il peso della frazione e il contenuto di TOC (%). A partire dalla misura di questi dati, sono stati calcolati i seguenti parametri:

- Contenuto in peso di TOC (g)

$$TOC (g) = TOC (\%) \times \text{Peso della frazione (g)} \quad (1)$$

- Recupero di TOC (%) nella frazione float, in cui $TOC (g)_{o\text{-float}}$ e $TOC (g)_{o\text{-sink}}$ rappresentano rispettivamente il contenuto in peso di TOC della frazione float e sink dopo la prova di separazione per densità.

$$\text{Recupero } TOC_{float}(\%) = \frac{TOC (g)_{o\text{-float}}}{TOC (g)_{o\text{-float}} + TOC (g)_{o\text{-sink}}} \times 100 \quad (2)$$

- Efficienza di rimozione del TOC (%) nella frazione sink, in cui $TOC (g)_i$ rappresenta il contenuto di TOC in peso del campione tal quale prima della prova di separazione.

$$\eta (\text{efficienza di rimozione} - TOC_{sink})(\%) = 100 - \left(\frac{TOC(g)_{o\text{-sink}}}{TOC(g)_i} \times 100 \right) \quad (3)$$

2.2.3 Risultati

In questa sezione si riportano i risultati ottenuti dalle prove di separazione per densità ed elaborati come precedentemente descritto per tutte le classi granulometriche delle ceneri di fondo e per la classe intermedia delle ceneri volanti.

- Ceneri di fondo (classi A, B, C e D)

I risultati ottenuti per la classe A (vedi Figura 23) mostrano che il peso della frazione float, ottenuta nelle prove a densità comprese tra 2000 g/l e 2600 g/l, varia tra 0.3 g e 0.4 g e, in questo range di densità, i valori di TOC sono risultati compresi tra il 90% e il 55%. Al contrario, per la miscela di densità pari a 2890 g/l, pur recuperando un maggior quantitativo della frazione float (> 1g), si ottiene un contenuto di TOC (circa il 20%) significativamente minore rispetto a quello ottenuto in campioni trattati con soluzioni a densità più basse. Per la frazione sink invece, il TOC è trascurabile in tutti i campioni ottenuti dalle prove a diversa densità, in quanto questa frazione è composta essenzialmente da olivina. Comunque, all'aumentare della densità della soluzione di bromoformio e toluene aumenta il recupero di TOC nella frazione float e l'efficienza di rimozione del TOC nella frazione sink, a causa del maggiore quantitativo di float separato.

Quindi, le prove di separazione effettuate a densità variabile per la classe A hanno dimostrato che, se si vuole ottenere una frazione float pura, ovvero con alti contenuti di TOC (%), è opportuno lavorare con soluzioni con valori di densità inferiori tra quelli testati, sebbene a queste densità, il quantitativo di frazione float recuperato corrisponda circa al 2% del campione iniziale. Inoltre, per tutte le densità testate, il contenuto di TOC (%) della frazione sink è trascurabile, indice di una buona efficienza di rimozione della frazione organica dal sink.

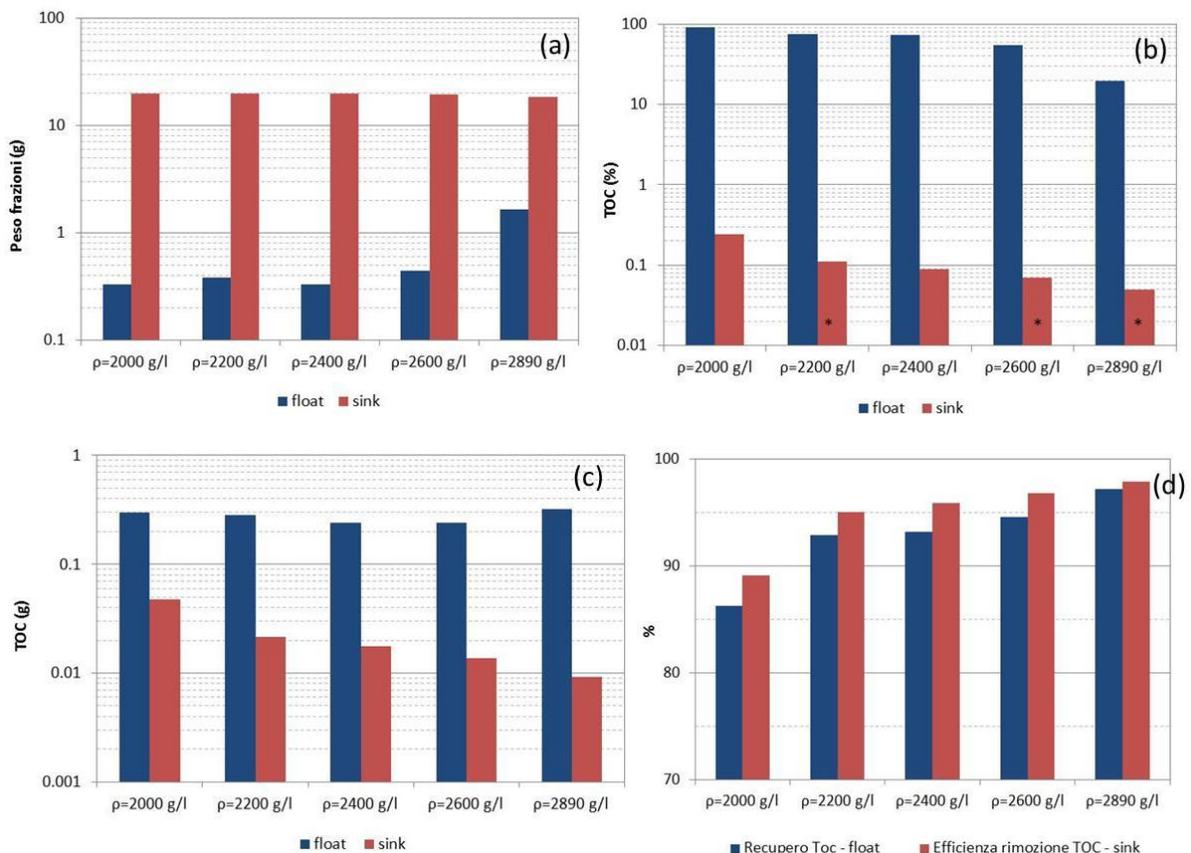


Figura 23. Risultati delle prove condotte al variare della densità per la classe A delle ceneri di fondo in termini di (a) peso (g), (b) contenuto di TOC (%) e (c) contenuto di TOC (g) delle frazioni float e sink, (d) recupero % del TOC nella frazione float ed efficienza di rimozione del TOC (%) nella frazione sink. I valori con l' asterisco non rientrano nella retta di calibrazione dello strumento.

Di seguito (vedi Figura 24) si riportano i risultati ottenuti per le frazioni float e sink della classe B, ottenute dopo il processo di separazione per densità della soluzione di bromoformio e toluene variabili tra 2000 g/l e 2890 g/l. In Figura 24 a e b si osserva che, al crescere della densità, ad un incremento del peso della frazione float corrisponde una riduzione in termini di contenuto di TOC (%). Tale variazione è molto più evidente per i due valori di densità estremi; infatti, a 2000 g/l, il peso del float è pari a 0.05 g cui corrisponde un TOC dell'85%, mentre a 2890 g/l, il peso è risultato 10 volte maggiore (circa 0.6 g) con un TOC dell'8% circa. Questo risultato implica che, per alti valori di densità (> 2400 g/l), la frazione float non risulta costituita solo da carbone incombusto ma si arricchisce di particelle inorganiche più leggere che ne riducono il contenuto di TOC. Il sink invece, per tutte le prove, costituisce la frazione più abbondante (maggiore del 95%) con un contenuto di TOC (%) trascurabile in quanto è composto da olivina. Infine, il recupero del TOC nella frazione float è risultato massimo alla densità di 2890 g/l, sulla base della variazione del peso di TOC riscontrato in entrambe le frazioni, mentre l'efficienza di rimozione del TOC nel sink è maggiore alla densità di 2600 g/l in quanto, a parità di peso del TOC in ingresso, il peso del TOC nel sink a questa densità è risultato minore.

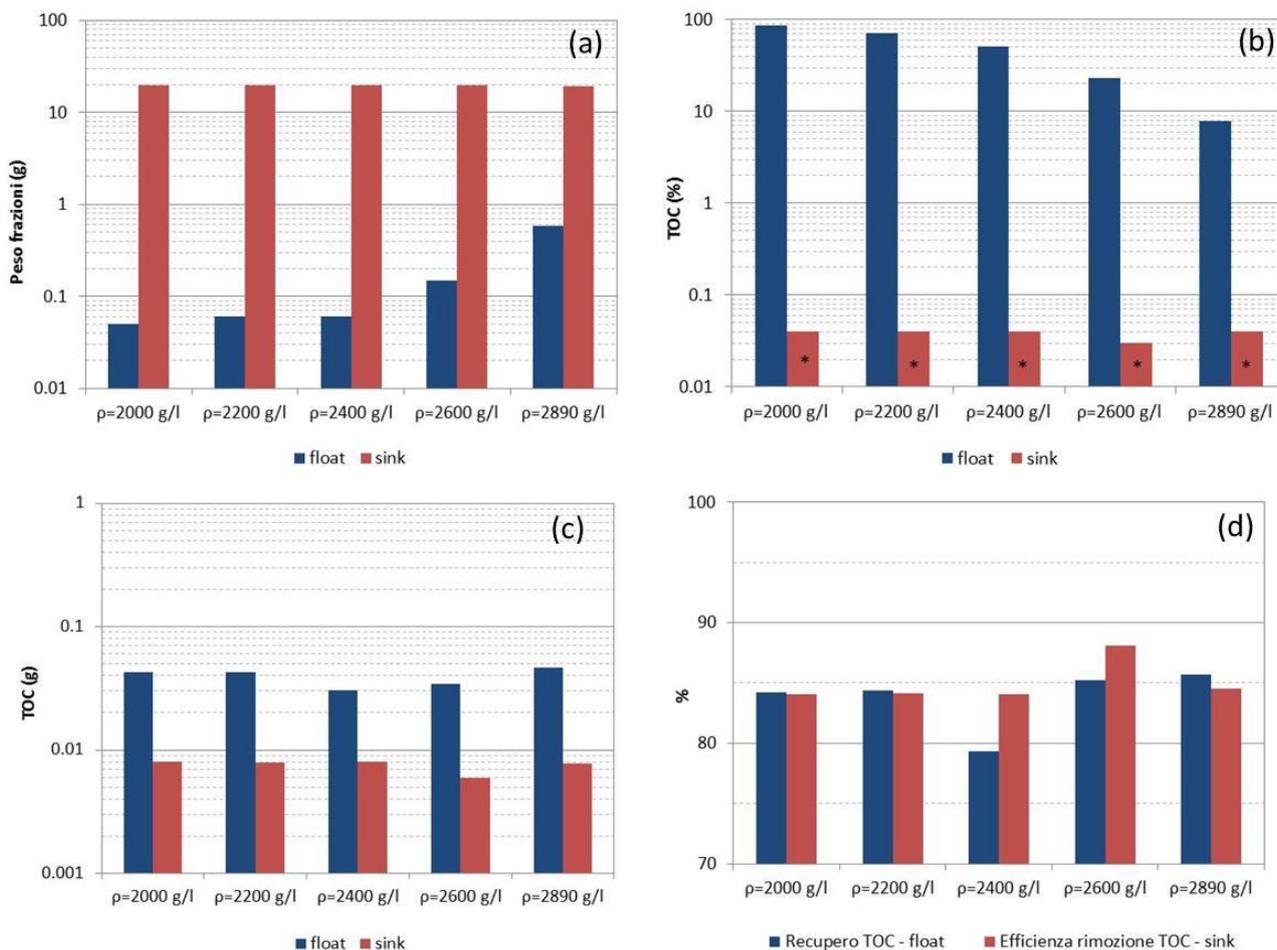


Figura 24. Risultati delle prove condotte al variare della densità per la classe B delle ceneri di fondo in termini di (a) peso (g), (b) contenuto di TOC (%) e (c) contenuto di TOC (g) delle frazioni float e sink, (d) recupero % del TOC nella frazione float ed efficienza di rimozione del TOC (%) nella frazione sink. I valori con l' asterisco non rientrano nella retta di calibrazione dello strumento.

In Figura 25 si riportano i risultati ottenuti per le frazioni float e sink della classe C, ottenute dopo il processo di separazione con densità variabili tra 2000 g/l e 2600 g/l. In primo luogo si osserva che, per il peso e il contenuto di TOC (%) della frazione float si hanno gli stessi andamenti ottenuti per le classi A e B analizzate in precedenza. In particolare, all'aumentare del peso del float si riduce il contenuto di TOC nella frazione, variando tra il 75% e il 34%. Tale risultato può essere attribuito alla presenza nel float di particelle inorganiche più leggere che incrementano il peso della frazione e ne riducono il contenuto complessivo di carbonio organico. La frazione sink invece, che rappresenta in tutte le prove circa il 99% del quantitativo di campione iniziale, presenta un TOC trascurabile, in quanto costituita principalmente da olivina. Anche in questo caso, come per la classe B, non si osservano degli andamenti netti in funzione della densità del recupero e dell'efficienza di rimozione del TOC nel float e nel sink, rispettivamente. In particolare, il recupero di TOC nel float è maggiore a 2600 g/l (circa 85%) rispetto ai campioni ottenuti a densità inferiori, in quanto a questa densità è maggiore il peso di TOC nella frazione. La maggiore efficienza di rimozione del TOC dal sink è stata riscontrata in campioni ottenuti sia applicando una densità di 2000 g/l che di 2200 g/l, in quanto in queste due prove è risultato più basso il contenuto di TOC del sink.

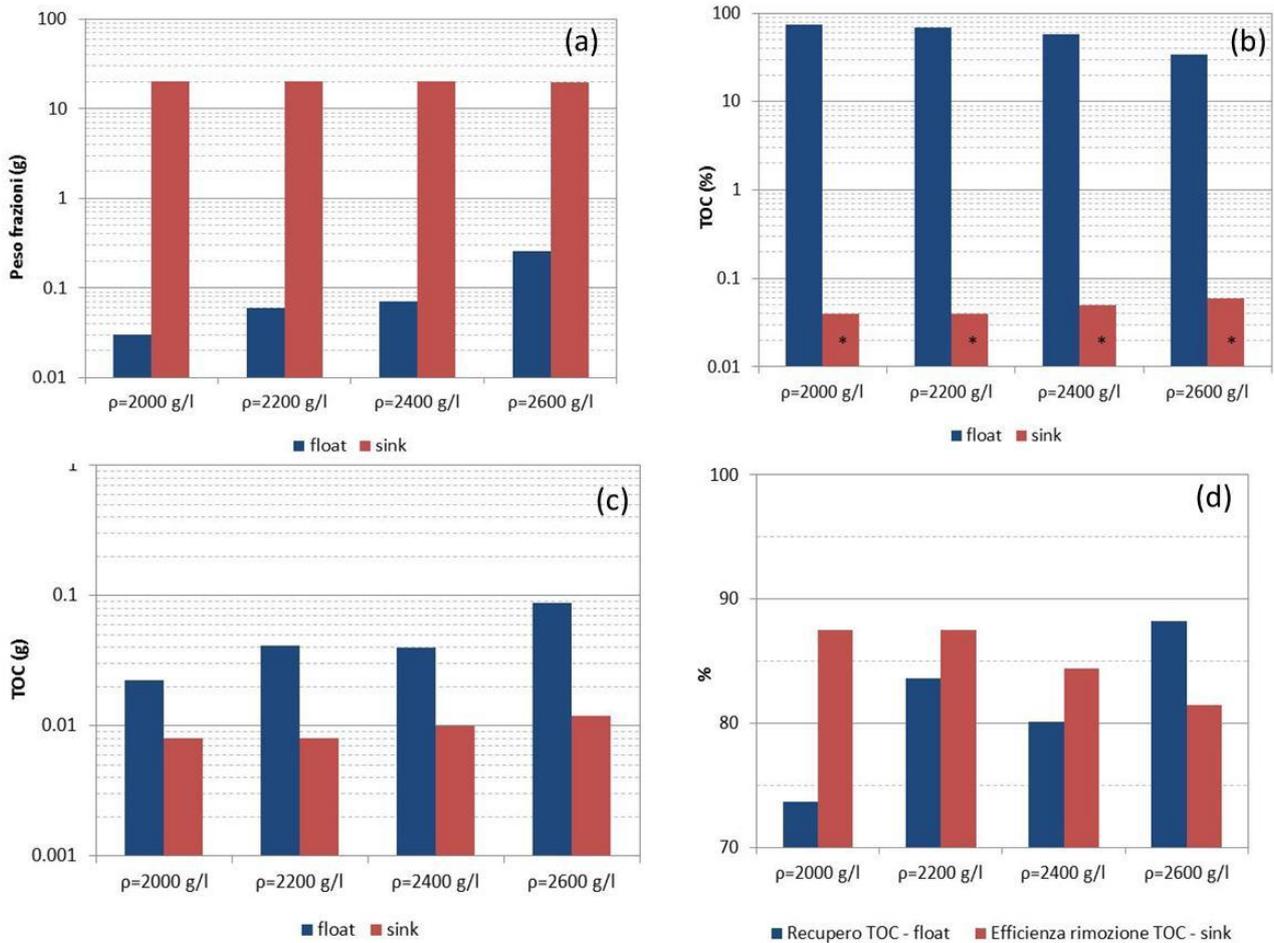


Figura 25. Risultati delle prove condotte al variare della densità per la classe C delle ceneri di fondo in termini di (a) peso (g), (b) contenuto di TOC (%) e (c) contenuto di TOC (g) delle frazioni float e sink, (d) recupero % del TOC nella frazione float ed efficienza di rimozione del TOC (%) nella frazione sink. I valori con l' asterisco non rientrano nella retta di calibrazione dello strumento.

I risultati ottenuti per le frazioni float e sink della classe D sono riportati in Figura 26, per valori di densità compresi tra 2000 g/l e 2600 g/l. Per questa classe, il peso della frazione float è risultato poco variabile al variare della densità, in quanto la frazione float dei campioni ottenuti da prove condotte alle densità di 2200 g/l e 2400 g/l pesava circa 0.3 g, mentre il peso della frazione ottenuta con prove condotte a 2000 g/l e 2600 g/l era pari a 0.4 g. Al contrario di quanto riscontrato per le altre classi granulometriche, si osserva un moderato andamento decrescente del contenuto in peso di TOC al crescere della densità; questo risultato può essere correlato alla rilevante diminuzione osservata nel contenuto % di TOC del float da 77% e il 52% all'aumentare della densità accompagnato dalla sostanziale invariabilità del quantitativo di float separato. Come per le altre classi, la frazione sink ha mostrato di essere costituita solo da olivina, caratterizzata da un contenuto trascurabile di TOC.

Sia il recupero di TOC nel float che l'efficienza di rimozione del TOC nel sink risultano crescenti all'aumentare della densità fino a 2400 g/l, mentre per la miscela di densità pari a 2600 g/l, si osserva una riduzione di entrambi i parametri, dovuta al contributo di entrambe le frazioni in termini di peso di TOC.

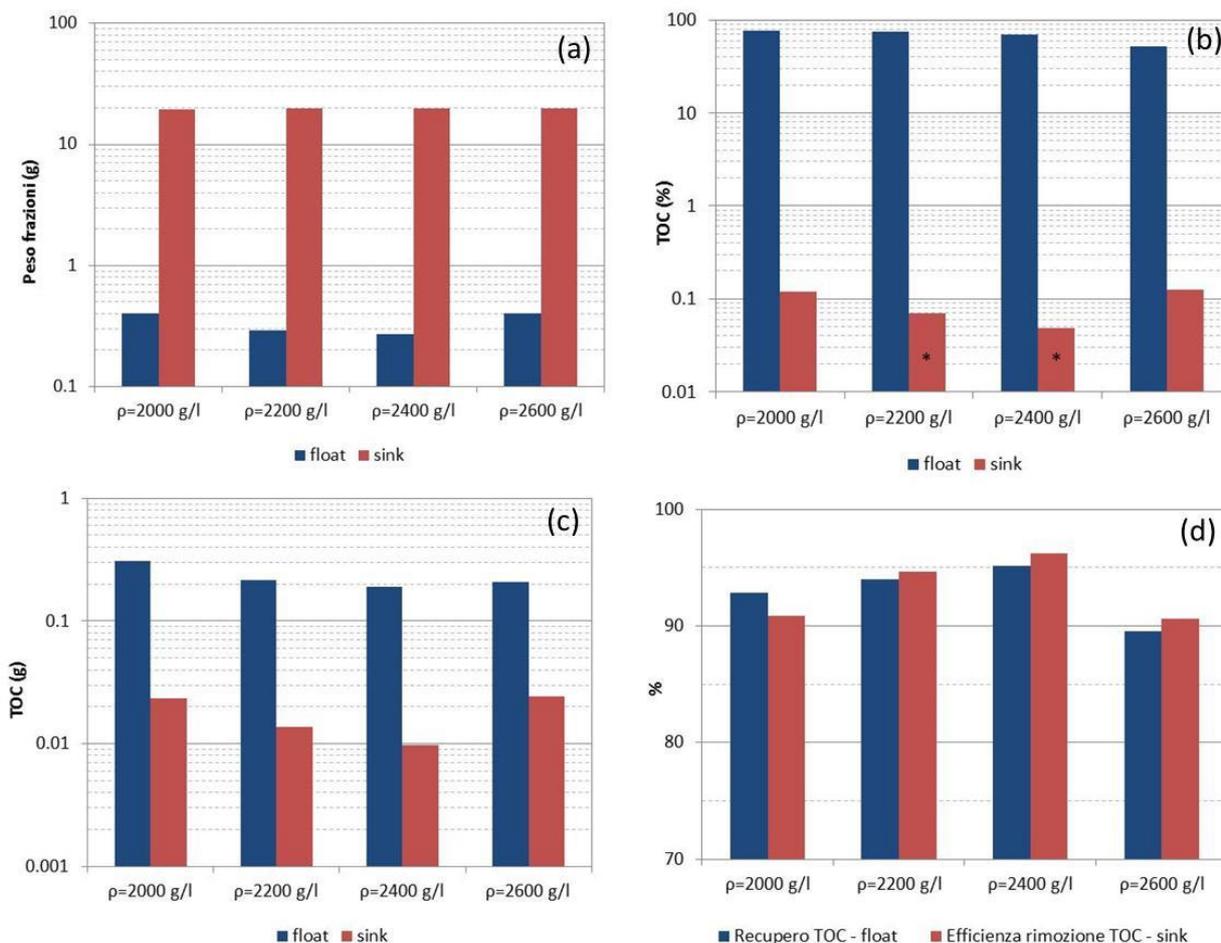


Figura 26. Risultati delle prove condotte al variare della densità per la classe D delle ceneri di fondo in termini di (a) peso (g), (b) contenuto di TOC (%) e (c) contenuto di TOC (g) delle frazioni float e sink, (d) recupero % del TOC nella frazione float ed efficienza di rimozione del TOC (%) nella frazione sink. I valori con l' asterisco non rientrano nella retta di calibrazione dello strumento.

Per uno studio più accurato della composizione di un campione tal quale dopo il trattamento di separazione, sono state effettuate analisi mineralogiche sulla classe D e sulla frazione sink ottenuta dopo una prova condotta con una densità della soluzione di bromoformio e toluene di 2200 g/l.

Come si evince dalla Figura 27, la fase mineralogica più abbondante nella classe D delle ceneri di fondo è l'olivina, in quanto, come riscontrato anche nel campione bulk delle ceneri di fondo, questo campione è costituito prevalentemente da olivina utilizzata durante il processo di gassificazione del carbone. Sono stati individuati infatti picchi delle fasi determinate nel campione tal quale di olivina utilizzata nelle prove di gassificazione (olivina, quarzo, ossidi di ferro e alluminio ed enstatite). Si riscontra poi, la presenza, sebbene con picchi di intensità minore rispetto agli altri, di carbonio e muscovite, dovuti alla presenza di tracce di carbone incombusto all'interno di questo campione.

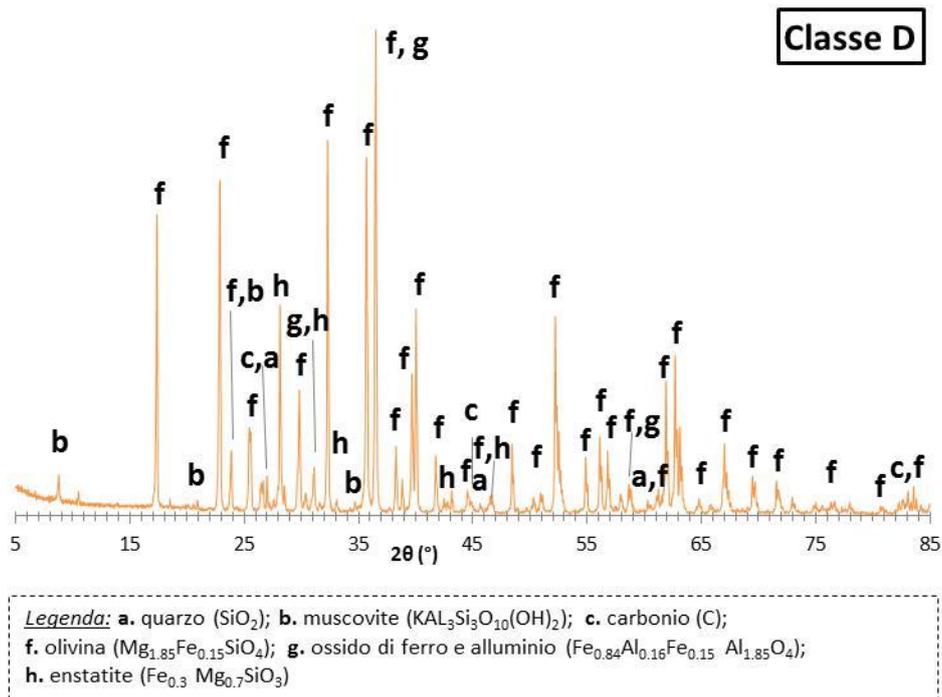


Figura 27. Risultati dell'analisi mineralogica condotta su un campione bulk della classe D delle ceneri di fondo.

La composizione mineralogica della frazione sink della classe D, ottenuta con una prova di separazione effettuata con una soluzione di densità pari a 2200 g/l, è riportata in Figura 28. Come si può osservare, questa frazione presenta le stesse fasi mineralogiche della classe D, sebbene i picchi dell'olivina siano presenti con un'intensità più elevata. Si riscontrano inoltre, picchi di intensità minore di carbonio e muscovite, tipici del carbone, indici della presenza, seppur minima, di parti di carbone incombusto nella frazione sink.

La purezza del float, in termini di contenuto di TOC (%), è stata considerata come un ulteriore parametro di valutazione dell'efficacia del processo di separazione ed è stata confrontata in ciascuna classe, per densità comprese tra 2000 g/l e 2600 g/l, come mostrato in Figura 29. In primo luogo si può osservare che il contenuto massimo di TOC recuperabile nella frazione float varia sia in funzione della classe dimensionale che della densità della miscela. Infatti, considerando una densità di 2000 g/l, il contenuto di TOC decresce al crescere delle dimensioni della classe granulometrica, variando dal 90% per la classe A al 75% e 77% per le classi C e D, rispettivamente. Utilizzando invece miscele con densità maggiori di 2000 g/l, i valori di TOC sono più alti per la classe più fine A e per la più grossolana D.

Questo risultato è, da un lato, molto interessante in quanto ottenuto su classi granulometriche il cui contenuto di TOC nel campione varia tra il 2.2% (classe A) e lo 0.3% (classe C), dall'altro, implica che per ottenere una frazione float "pura" con valori di TOC prossimi a quelli del carbone (circa 85%), è opportuno utilizzare per tutte le classi granulometriche una miscela di separazione caratterizzata da una densità di 2000 g/l.

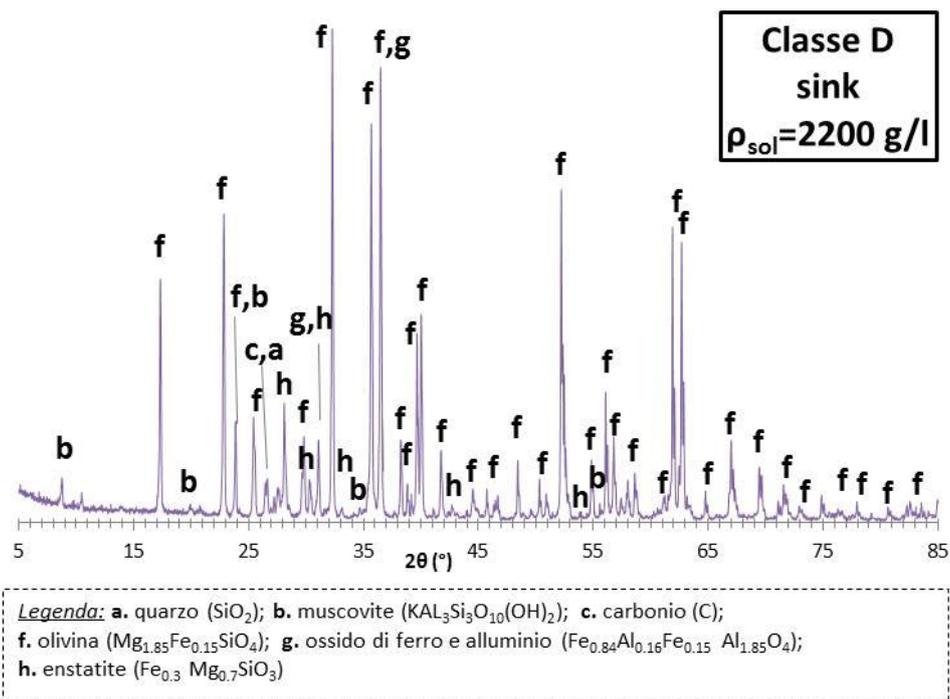


Figura 28. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sulla frazione sink ottenuta dopo una prova di separazione alla densità di 2200 g/l per la classe D delle ceneri di fondo

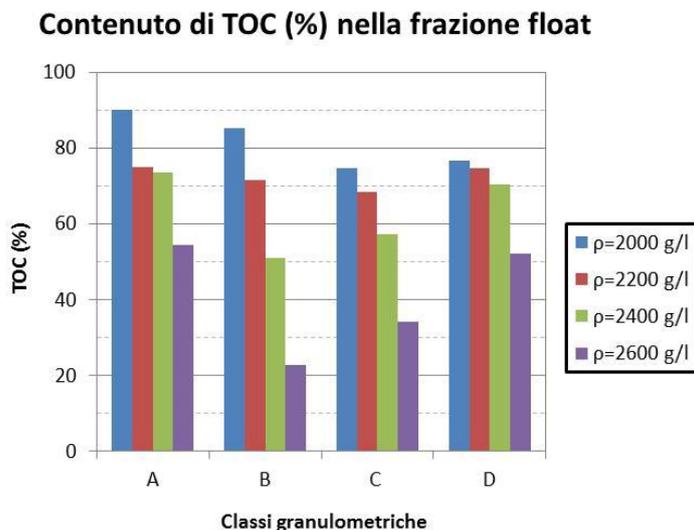


Figura 29. Distribuzione del TOC (%) nelle classi granulometriche delle ceneri di fondo per la frazione float, per densità comprese tra 2000 g/l e 2600 g/l.

- Ceneri di fondo (Classe E)

Come discusso in precedenza, sulla base di una valutazione sia visiva che in termini di contenuto di TOC, la classe E è risultata costituita da due frazioni denominate bianca e nera. Pertanto, per valutare la possibilità di separare per densità queste due frazioni, è stata effettuata una singola prova di densità a 2000 g/l, con un campione di circa 20 g (vedi Figura 30).

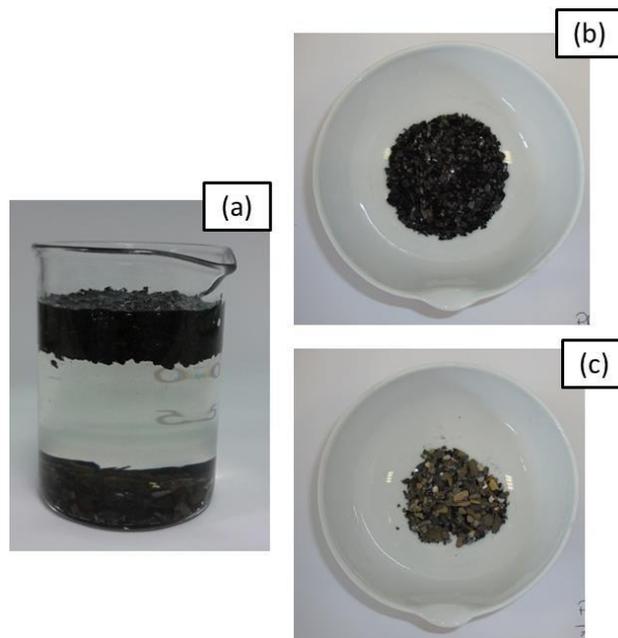


Figura 30. (a) Campione della classe E separato nella miscela di bromoformio e toluene di densità pari a 2000 g/l, (b) float e (c) sink del campione dopo trattamento.

Dal risultato ottenuto, mostrato in Figura 31, si evince che è possibile separare una frazione carboniosa, ossia il float, dal resto del campione, in quanto il valore di TOC di questa frazione è risultato pari a circa il 90%, confrontabile proprio con quello misurato in un campione separato manualmente nella classe E. Per quanto riguarda il sink invece, il TOC è risultato pari a circa il 10%, maggiore di quello misurato nel campione separato manualmente dalla classe E (4%), indice di una presenza all'interno del sink di parti carboniose non separate completamente a causa della bassa densità adottata.

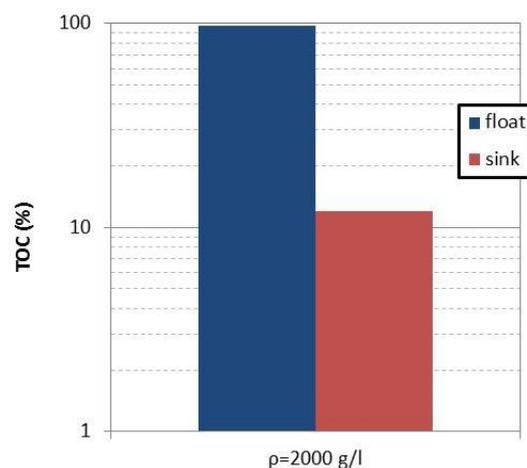


Figura 31. TOC (%) delle frazioni float e sink dopo una prova di densità a 2000 g/l.

E' stata inoltre effettuata l'analisi diffrattometrica della frazione "bianca" della classe E, per comprendere meglio la natura di questo campione. Come si evince in Figura 32, il campione ha mostrato di essere costituito da quarzo. Sono riscontrabili inoltre carbonio e muscovite, oltre che tracce di calcite e montmorillonite fasi non individuate nel campione bulk delle ceneri di fondo.

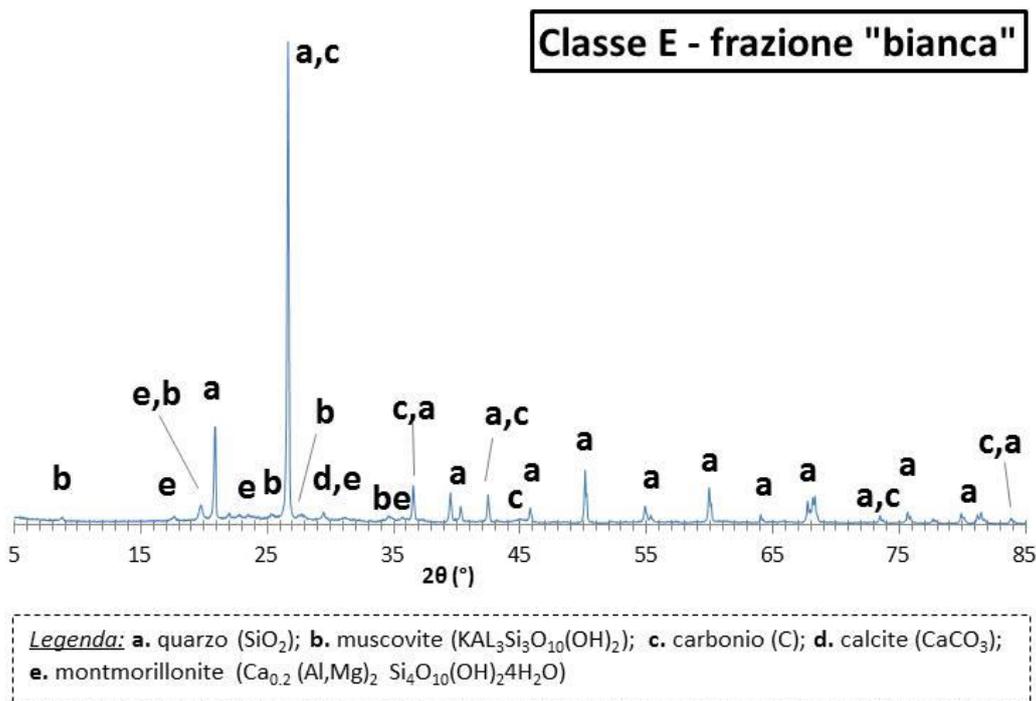


Figura 32. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sulla frazione "bianca" che costituisce la classe E delle ceneri di fondo

- *Frazione intermedia delle ceneri volanti*

In questa prima fase di studio è stata effettuata una singola prova di densità con una miscela a 2000 g/l per valutare l'efficacia del metodo anche sulla frazione intermedia delle ceneri dal ciclone, di pezzatura variabile tra 0.25 mm e 0.84 mm. Come si può notare in Figura 33, il peso della frazione float è risultato pari a circa 0.3 g, confrontabile con il risultato ottenuto per le classi A e D delle ceneri dal ciclone, mentre la frazione sink costituisce circa il 98% del campione iniziale. Il contenuto di TOC delle frazioni è inoltre indice di una buona separazione per densità, in quanto si è ottenuto un valore pari al 90% per la frazione float e trascurabile per la frazione sink.

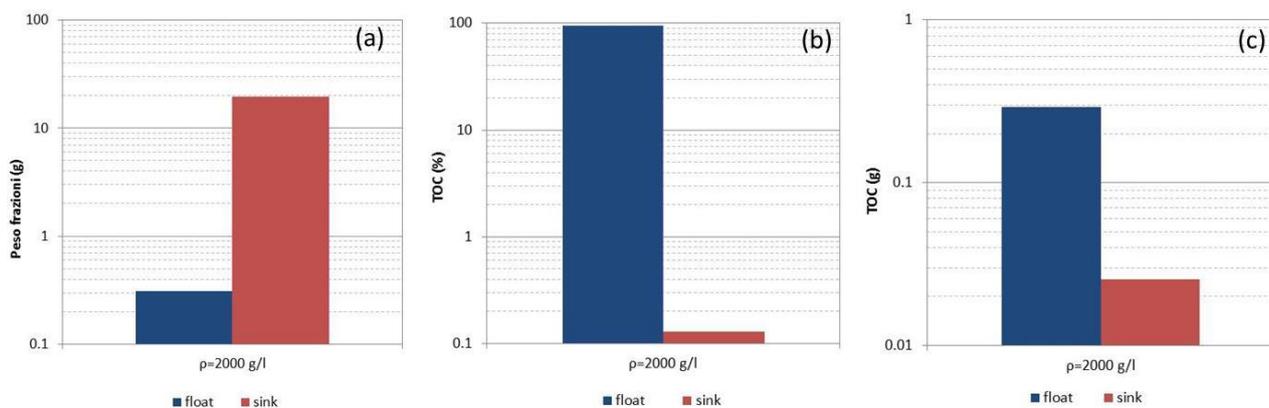


Figura 33. Risultati della prova di densità a 2000 g/l per la frazione intermedia delle ceneri dal ciclone in termini di (a) peso (g), (b) contenuto di TOC (%) e (c) contenuto di TOC (g) delle frazioni float e sink.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati: integrazione del processo di carbonatazione per lo stoccaggio minerale di CO₂

La seconda parte delle attività svolte all'interno del presente accordo di collaborazione ha avuto come obiettivo la stima dei fabbisogni di energia e di materiali associati ad un processo di carbonatazione accelerata basato sull'utilizzo di minerali o residui industriali integrato nella piattaforma ZECOMIX per stoccare in forma solida la CO₂ generata.

Le unità della piattaforma ZECOMIX, sinteticamente descritte nel Capitolo 1 e considerate per l'integrazione del processo di stoccaggio minerale della CO₂ sono il gassificatore a carbone e il carbonatore alimentato da ossido di calcio periodicamente rigenerato mediante calcinazione nello stesso reattore, come mostrato nello schema di processo semplificato riportato in Figura 34. E' da notare che attualmente non è stato ancora implementato un processo di stoccaggio della CO₂ emessa durante la fase di rigenerazione del carbonatore e che, quindi, essa viene rilasciata in atmosfera.

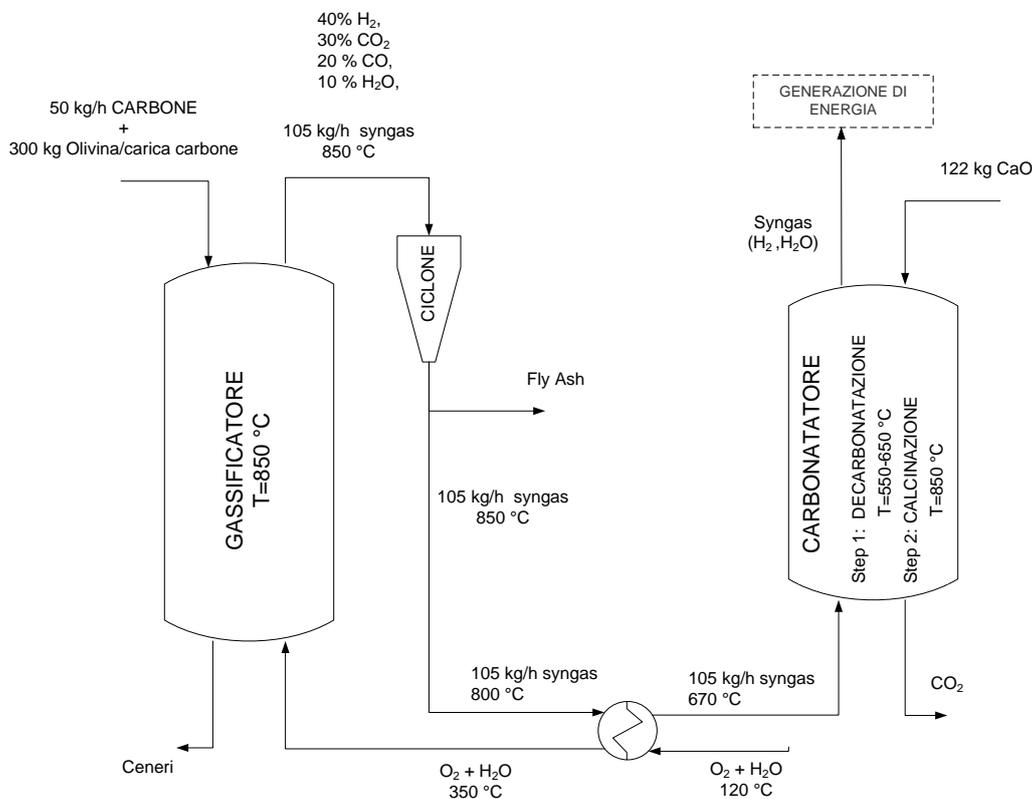


Figura 34: Schema semplificato dell'attuale processo implementato nella piattaforma ZECOMIX

Analizzando le caratteristiche attuali del processo ZECOMIX sono state ipotizzate due possibili configurazioni per l'integrazione di un processo di carbonatazione di minerali o residui industriali finalizzato allo stoccaggio della CO₂ generata:

- CONFIGURAZIONE 1: il processo di carbonatazione verrebbe inserito a valle della gassificazione congiuntamente al reforming e al CO-shift, come mostrato in Figura 35, con l'obiettivo di separare la CO₂ dal syngas e stoccarla direttamente in forma solida in un unico processo;
- CONFIGURAZIONE 2: il processo di carbonatazione verrebbe inserito a valle del carbonatore esistente, come mostrato in Figura 36, in modo da stoccare in forma solida la CO₂ emessa durante la fase di calcinazione che attualmente viene rilasciata in atmosfera.

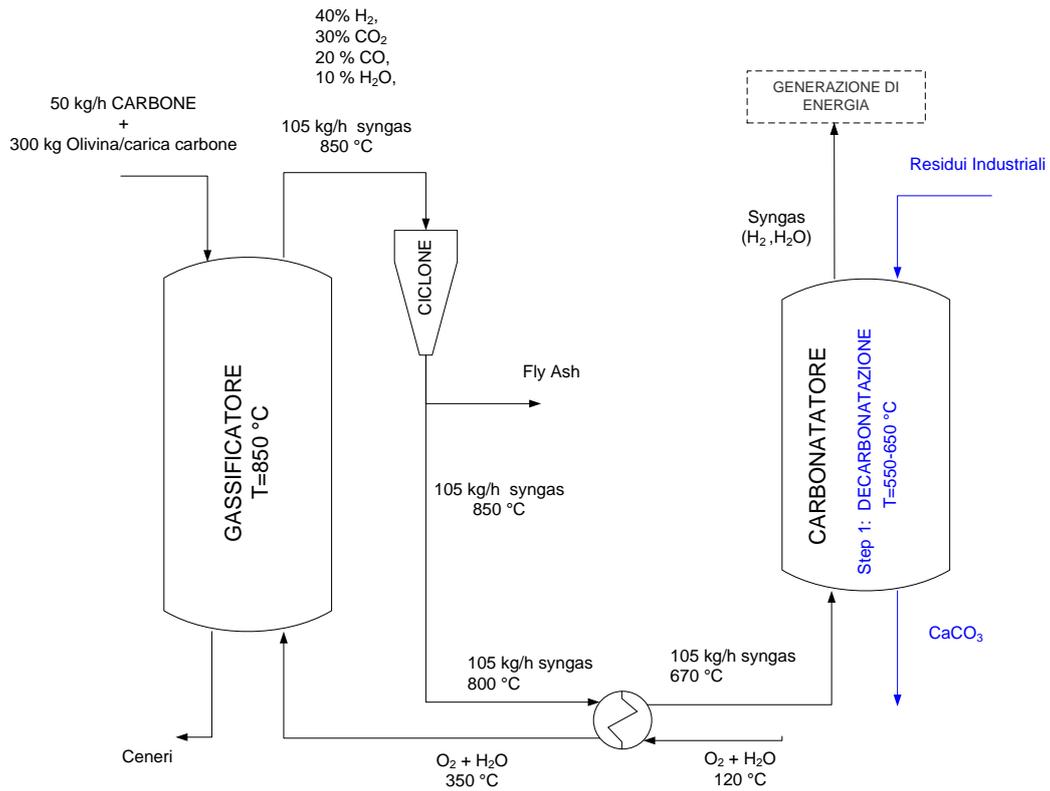


Figura 35: Schema semplificato del processo ZECOMIX integrato con un trattamento di carbonatazione per lo stoccaggio minerale di CO₂ secondo la configurazione 1.

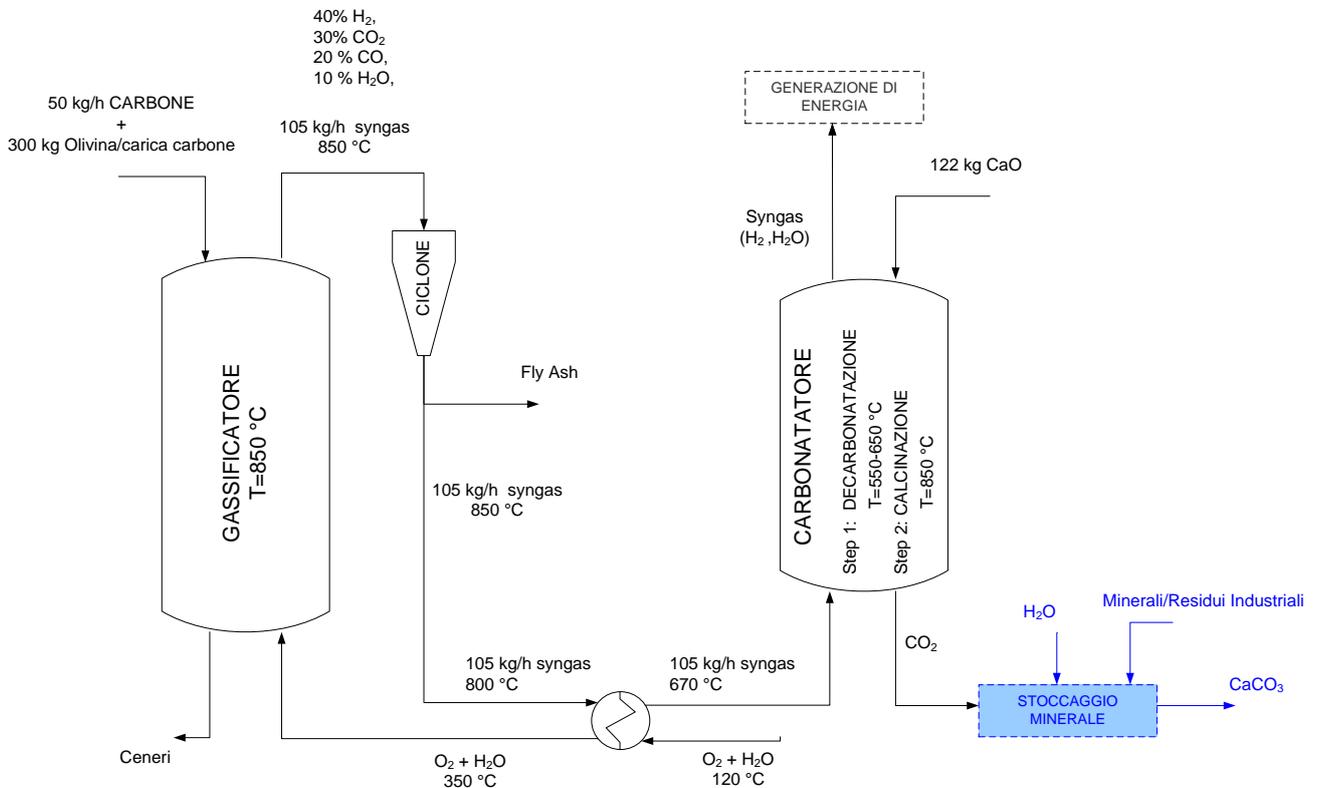


Figura 36: Schema semplificato del processo ZECOMIX integrato con un trattamento di carbonatazione per lo stoccaggio minerale di CO₂ secondo la configurazione 2.

La prima configurazione potrebbe essere implementata utilizzando come sorbente nel carbonatore un residuo industriale alcalino ricco di ossidi e idrossidi di calcio al posto dell'ossido di calcio impiegato attualmente. In questo modo, infatti, si avrebbe un notevole risparmio dal punto di vista energetico in quanto si potrebbero evitare sia la fase di produzione che di rigenerazione del sorbente effettuate tramite calcinazione di dolomite e calcite e si otterrebbe in un unico processo lo stoccaggio permanente di CO₂ sottoforma di CaCO₃.

Nella seconda configurazione, invece, il processo di carbonatazione verrebbe inserito nell'impianto ZECOMIX con l'obiettivo di stoccare permanentemente la CO₂ che attualmente viene rilasciata in atmosfera durante la fase di calcinazione necessaria per rigenerare l'ossido di calcio. Per l'implementazione di questa opzione potrebbero essere impiegati sia minerali silicatici come olivina, serpentino e wollastonite, per i quali (olivina e serpentino, in particolare) è stata riportata un'elevata disponibilità in natura, sia residui generati da processi industriali quali industrie metallurgiche, cementifici e processi termici come l'incenerimento di rifiuti [16]. In quest'ultimo caso, inoltre, il trattamento di carbonatazione potrebbe determinare un miglioramento del comportamento ambientale dei residui, permettendone il riutilizzo per specifiche applicazioni o lo smaltimento in discariche per rifiuti non pericolosi o inerti. Per quanto concerne le modalità di reazione, dato che i materiali alcalini di gran lunga più disponibili sono costituiti da silicati di Ca, Mg e Fe, per ottenere elevate rese di carbonatazione in tempi di reazione tecnicamente accettabili (al massimo di 1-2 ore) il trattamento dovrebbe essere condotto in presenza di acqua. Questa modalità di reazione può essere ottenuta adottando una route di carbonatazione acquosa, nella quale si applicano dei rapporti liquido/solido (L/S) maggiori di 2 l/kg che creano la sospensione (o slurry) del materiale alcalino in una soluzione mantenuta ad una determinata temperatura (in genere >50 °C) in cui viene insufflata CO₂ ad una pressione generalmente superiore a 10 bar. In alternativa si può applicare una route di carbonatazione ad umido nella quale il materiale alcalino viene umidificato applicando un L/S <1 l/kg e ottenendo delle rese di carbonatazione significative in condizioni di temperatura e pressione di CO₂ meno spinte rispetto a quelle del processo acquoso [16-17].

3.1 Metodologia adottata

I fabbisogni di energia e materia di ciascuna configurazione sono stati stimati utilizzando un modello sviluppato negli anni scorsi all'interno degli accordi di collaborazione con l'ENEA, che aveva l'obiettivo di studiare la fattibilità di un processo di carbonatazione di minerali e residui industriali per lo stoccaggio di anidride carbonica prodotta da impianti di piccola/media taglia [17-18]. Tale modello, partendo da diverse prove di carbonatazione condotte in laboratorio su minerali e residui industriali, permetteva una stima di massima dei fabbisogni energetici del processo. Nel presente lavoro si è provveduto a modificare il foglio di calcolo sviluppato in precedenza in modo da migliorare la stima delle richieste energetiche associate a ciascuna unità del processo e aggiornare il database sperimentale per tener conto di nuovi materiali e nuove condizioni operative di carbonatazione testate negli ultimi anni.

3.2 Layout assunto per il processo di carbonatazione

3.2.1 Schema di processo per la configurazione 1

La prima configurazione integrata, come spiegato in precedenza, prevede di stoccare la CO₂ contenuta nel syngas mediante l'utilizzo di residui industriali al posto del CaO attualmente in uso. In questa opzione, considerando il fatto che il processo si baserebbe comunque sulla reazione di carbonatazione gas-solido tra l'ossido di calcio e la CO₂ contenuta nel syngas, si avrebbe il vantaggio di poter utilizzare il carbonatore esistente senza la necessità di inserire delle unità supplementari. Bisogna considerare, inoltre, che in tale configurazione si eviterebbe la necessità di rigenerare i carbonati di Ca e Mg prodotti durante la

decarbonatazione del syngas (si veda Figura 35) che comporta un elevato duty energetico. Il fabbisogno energetico del processo, perciò, in questa prima configurazione sarebbe associato esclusivamente all'eventuale riduzione dimensionale del residuo industriale impiegato e al riscaldamento necessario per raggiungere temperature di reazione superiori a quelle del syngas.

3.2.2 Schema di processo per la configurazione 2

Per quanto riguarda la seconda configurazione di integrazione, al fine di stimare le richieste di energia e materia associate al processo di carbonatazione, sono state prese in considerazione entrambe le modalità di reazione sopra menzionate, ossia la route acquosa, caratterizzata da L/S superiori a 2 l/kg, e quella ad umido, che presenta L/S inferiori a 1 l/kg. Gli schemi di processo considerati per ciascuna modalità di reazione sono riportati in Figura 37 e Figura 38.

Lo schema di processo che è stato adottato per schematizzare la route di carbonatazione acquosa è simile a quello proposto da [19] e [20]. Nella route acquosa (vedi Figura 37) il materiale alcalino, dopo essere stato macinato per raggiungere la dimensione granulometrica stabilita (unità A), viene miscelato con acqua per ottenere uno specifico rapporto liquido/solido (unità B); attraverso una pompa (unità C) la soluzione slurry così ottenuta viene inviata ad uno scambiatore di calore (unità D) dove viene scaldata fino a raggiungere una temperatura di 30 gradi inferiore a quella di reazione e viene inviata poi al reattore di carbonatazione (unità F) dopo essere stata ulteriormente riscaldata nell'unità E per raggiungere la temperatura di reazione richiesta. La CO₂ viene compressa in un compressore multi-stadio (unità G) e poi inviata al reattore F nel quale ha luogo la reazione di carbonatazione. Il calore della soluzione slurry che esce dal reattore di carbonatazione viene recuperato nell'unità D; dopo raffreddamento, la soluzione slurry viene sottoposta a separazione (unità H) ottenendo un prodotto solido e un flusso liquido che in teoria potrebbe essere riciclato nell'unità B, sebbene questa opzione di processo non sia stata considerata nel presente lavoro. Lo schema di processo considerato per la route ad umido (vedi Figura 38), invece, comprende un numero inferiore di operazioni unitarie e la richiesta energetica in questo caso è associata principalmente alla compressione della CO₂ (unità G), alla riduzione dimensionale del materiale (unità A) e all'attività del reattore di carbonatazione (unità K) che nel nostro caso è stato schematizzato come un forno rotante.

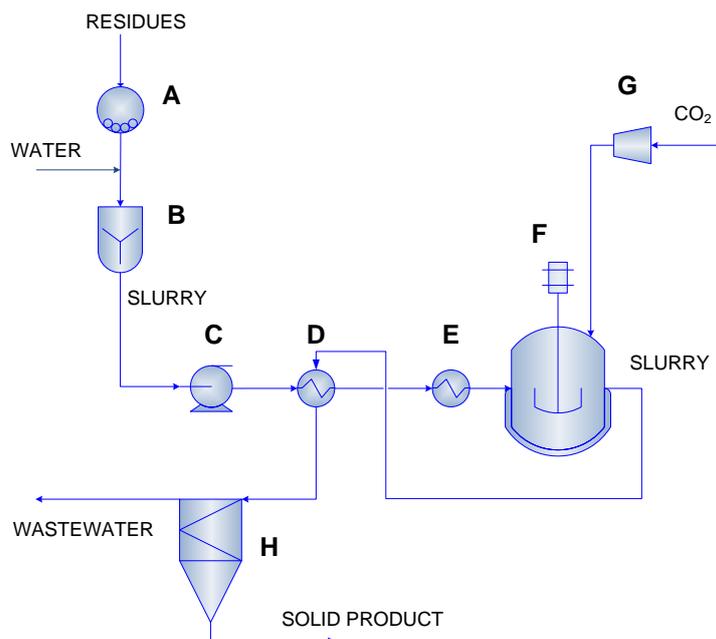


Figura 37: Layout del processo di carbonatazione considerato per la route acquosa.

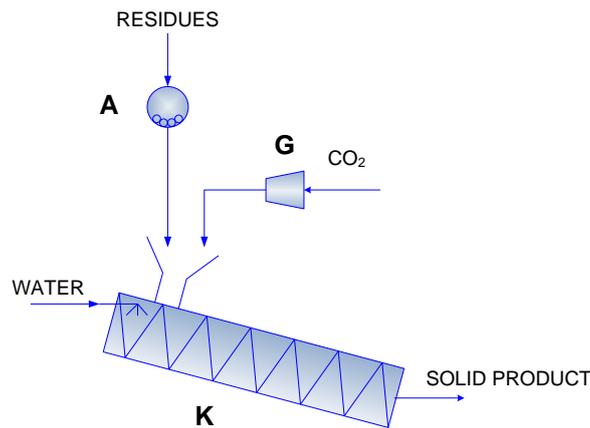


Figura 38: Layout del processo di carbonatazione considerato per la route ad umido.

3.3 Stima delle richieste di materiali ed energia

Le richieste di materiale per un processo di carbonatazione finalizzato allo stoccaggio di CO₂ sono state stimate facendo riferimento agli schemi di processo sopra citati. La richiesta totale di energia del processo è stata calcolata sulla base delle specifiche richieste di ciascuna unità presente nello schema di processo esaminato, considerando le efficienze di conversione dell'energia elettrica in energia meccanica per ciascuna unità e ipotizzando un'efficienza di conversione di energia termica in elettrica del 35%. I fabbisogni energetici e di materiali stimati nel presente lavoro sono riportati in funzione del quantitativo di CO₂ sequestrata e sono, quindi, espressi rispettivamente in MJ/kg CO₂ e kg/kg CO₂.

Per stimare le richieste di energia e materiali associate alla piattaforma ZECOMIX integrata con un processo di carbonatazione sono state considerate le caratteristiche del syngas prodotto dal gassificatore e le condizioni operative adottate in ciascuna fase del processo. In particolare, facendo riferimento ai dati forniti dall'ENEA, il processo di carbonatazione da inserire nella prima configurazione (vedi Figura 35) è stato dimensionato considerando una produzione di syngas di 105 kg/h composto per il 40 % vol. da H₂, 30 % vol. CO₂, 20 % vol. di CO e 10 % vol. di H₂O. In base a questi dati è stato possibile stimare la portata di anidride carbonica da stoccare in forma solida in questa prima ipotesi progettuale, che è risultata pari a 64.7 kg/h.

Per dimensionare, invece, il processo di carbonatazione da inserire nella seconda configurazione progettuale, ossia nel caso in cui tale processo venga utilizzato per stoccare le emissioni di CO₂ attualmente rilasciate in atmosfera durante la fase di rigenerazione dell'ossido di calcio, sono stati presi in considerazione i dati relativi alle fasi di carbonatazione e calcinazione del CaO nel carbonatore a letto fluido. In particolare la portata di anidride carbonica da stoccare in questo caso è stata stimata considerando un'efficienza di rimozione del contenuto di CO₂ del syngas pari al 75% e aggiungendo la CO₂ prodotta durante la combustione del metano necessario per scaldare la dolomite durante la fase di calcinazione. Sommando i due contributi, perciò, è stato possibile stimare la portata di CO₂ da stoccare in tale configurazione, che è risultata pari a 92.9 kg/h.

3.3.1 Reazione di carbonatazione di minerali o residui industriali

Per calcolare i fabbisogni di energia e materiali associati al processo di carbonatazione applicato secondo una specifica route e in una delle due configurazioni di integrazioni proposte, sono stati selezionati i risultati di alcuni studi sperimentali pubblicati in letteratura [19-26] e sono state prese in considerazione le informazioni riguardanti la tipologia di minerale o residuo industriale trattato, la tipologia di pre-trattamento applicato, la dimensione iniziale delle particelle (d_0) e quella del materiale utilizzato nel

reattore di carbonatazione (d_1), la temperatura di reazione (T), il contenuto di CO_2 del gas trattato (CO_2), la pressione di CO_2 (P_{CO_2}), il rapporto liquido-solido (L/S) e la durata della prova (Tempo).

In particolare, per stimare i fabbisogni di energia e materiali associati alla reazione di carbonatazione selezionata per la prima configurazione integrata sono stati presi in considerazione i risultati degli esperimenti di carbonatazione con route gas-solido condotti in laboratorio su un residuo caratterizzato da un elevato contenuto di idrossidi di calcio [21]. In particolare, in questi esperimenti è stata testata la capacità di sequestro della CO_2 di un campione di ceneri raccolte a valle della sezione di trattamento fumi di un impianto di incenerimento rifiuti ospedalieri, definite per brevità ceneri da APC (Air Pollution Control), la cui composizione mineralogica iniziale è riportata in Tabella 13, sotto la voce APC2. Per tali stime sono stati considerati gli esperimenti condotti a temperature comprese tra 623 e 773K e pressioni di CO_2 tra 0.01 e 0.05 MPa ottenute da miscele con un contenuto di anidride carbonica pari a 10, 22 e 50 % vol. (vedi Tabella 10).

Tabella 10: Condizioni operative considerate per la route di carbonatazione gas-solido

ID	Materiale	Pre-Trattamento	d_0	d_1	T	CO_2	P_{CO_2}	Tempo	R_{CO_2}	R_x	R_{EFF}	Rif
			mm	mm	K	% vol.	Mpa	h	t_{RES}/t_{CO_2}	--	t_{RES}/t_{CO_2}	
R64	APC2	--	0.075	0.075	623	10	0.01	0.08	3.75	0.52	7.21	[21]
R65	APC2	--	0.075	0.075	673	10	0.01	0.08	3.75	0.74	5.06	[21]
R66	APC2	--	0.075	0.075	723	10	0.01	0.08	3.75	0.48	7.81	[21]
R67	APC2	--	0.075	0.075	773	10	0.01	0.08	3.75	0.68	5.51	[21]
R68	APC2	--	0.075	0.075	623	22	0.02	0.08	3.75	0.48	7.81	[21]
R69	APC2	--	0.075	0.075	673	22	0.02	0.08	3.75	0.68	5.51	[21]
R70	APC2	--	0.075	0.075	723	22	0.02	0.08	3.75	0.64	5.86	[21]
R71	APC2	--	0.075	0.075	773	22	0.02	0.08	3.75	0.72	5.20	[21]
R72	APC2	--	0.075	0.075	623	50	0.05	0.08	3.75	0.60	6.25	[21]
R73	APC2	--	0.075	0.075	673	50	0.05	0.08	3.75	0.71	5.28	[21]
R74	APC2	--	0.075	0.075	723	50	0.05	0.08	3.75	0.56	6.69	[21]
R75	APC2	--	0.075	0.075	773	50	0.05	0.08	3.75	0.64	5.86	[21]

Per quanto concerne la seconda configurazione di integrazione, invece, il fabbisogno energetico associato al processo di carbonatazione con route acquosa o ad umido è stato stimato facendo riferimento ai risultati di test di carbonatazione condotti in laboratorio e pubblicati nei seguenti studi: [19, 20, 22-26]. Si noti che nella seconda modalità di integrazione si è ipotizzato di applicare il processo di carbonatazione al flusso concentrato di CO_2 generato dal trattamento di rigenerazione del CaO e per questo motivo si è fatto riferimento soltanto a test di carbonatazione condotti utilizzando flussi gassosi contenenti 100 % CO_2 .

In Tabella 11 e Tabella 12 sono riportate rispettivamente la composizione mineralogica iniziale e le condizioni operative considerate per la carbonatazione di minerali. I minerali presi in esame per valutare i fabbisogni energetici del processo sono stati il campione di wollastonite testato da Huijgen et al.[20] (WOLL2) e tre minerali estratti negli USA e studiati da O'Connor [19]: un campione di olivina raccolto dai depositi Twin Sisters nello stato di Washington (OLIV), un campione di serpentino raccolto alla linea di confine tra Maryland e Pennsylvania (SERP) e la wollastonite raccolta a Willsboro New York (WOLL1). Come si può notare dalla Tabella 12, gli esperimenti di carbonatazione di minerali considerati nel presente studio sono stati condotti a temperature comprese tra 373-473 K, pressioni di CO_2 da 0.5-15 MPa e rapporti liquido-solido compresi tra 2.3-10 l/kg.

Tabella 11: Composizione chimica iniziale dei minerali considerati.

	OLIV1	SERP1	WOLL1	WOLL2
Mg ₂ SiO ₄	88.7%	---	---	---
Fe ₂ SiO ₄	11.3%	---	---	---
CaSiO ₃	---	---	100%	84.3%
SiO ₂	---	---	---	13.9%
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	---	95.4%	---	---
Fe ₂ O ₃	---	4.5%	---	---
CaCO ₃	---	---	---	1.8%

Tabella 12: Condizioni operative considerate per la carbonatazione di minerali tramite la route acquosa (M=pre-trattamento meccanico, H=pre-trattamento termico).

ID	Materiale	Pre-Trattamento	d ₀	d ₁	T	P _{CO2}	L/S	Tempo	R _{CO2}	R _x	R _{EFF}	Rif
			mm	mm	K	Mpa	l/kg	h	t _{RES} /t _{CO2}	--	t _{RES} /t _{CO2}	
M1	OLIV1	--	20	0.037	458	15	2.3	2	1.80	0.65	2.77	[19]
M2	OLIV1	--	20	0.075	458	15	5.7	1	1.80	0.16	11.25	[19]
M3	OLIV1	--	20	0.038	458	15	5.7	1	1.80	0.61	2.95	[19]
M4	OLIV1	M	20	0.037	458	15	5.7	1	1.80	0.81	2.22	[19]
M5	SERP1	H	20	0.038	428	15	5.7	1	2.10	0.92	2.28	[19]
M6	SERP1	H	20	0.037	428	15	5.7	1	2.10	0.82	2.56	[19]
M7	WOLL1	M	20	0.037	473	4	5.7	1	2.80	0.82	3.41	[19]
M8	WOLL1	--	20	0.038	458	4	5.7	1	2.80	0.43	6.51	[19]
M9	WOLL2	--	20	0.038	373	2	5.0	0.25	3.13	0.35	9.00	[20]
M10	WOLL2	--	20	0.038	423	2	5.0	0.25	3.13	0.64	4.88	[20]
M11	WOLL2	--	20	0.038	473	2	5.0	0.25	3.13	0.73	4.26	[20]
M12	WOLL2	--	20	0.106	423	2	3.0	0.25	3.13	0.35	8.90	[20]
M13	WOLL2	--	20	0.106	423	2	5.0	0.25	3.13	0.36	8.62	[20]
M14	WOLL2	--	20	0.106	423	2	10.0	0.25	3.13	0.37	8.43	[20]
M15	WOLL2	--	20	0.500	473	2	5.0	0.25	3.13	0.24	13.29	[20]
M16	WOLL2	--	20	0.106	373	0.5	5.0	0.25	3.13	0.16	19.00	[20]
M17	WOLL2	--	20	0.106	373	1	5.0	0.25	3.13	0.24	13.29	[20]
M18	WOLL2	--	20	0.106	373	2	5.0	0.25	3.13	0.24	13.29	[20]
M19	WOLL2	--	20	0.106	373	4	5.0	0.25	3.13	0.27	11.50	[20]
M20	WOLL2	--	20	0.106	473	0.5	5.0	0.25	3.13	0.15	21.22	[20]
M21	WOLL2	--	20	0.106	473	1	5.0	0.25	3.13	0.33	9.53	[20]
M22	WOLL2	--	20	0.106	473	2	5.0	0.25	3.13	0.42	7.40	[20]
M23	WOLL2	--	20	0.106	473	4	5.0	0.25	3.13	0.47	6.69	[20]

Per quanto riguarda, invece, la carbonatazione di residui industriali, nel presente studio sono stati presi in considerazione i test condotti su nove diversi campioni, ossia due campioni di ceneri provenienti dal trattamento fumi (APC) di un impianto di incenerimento di rifiuti ospedalieri e sette diversi campioni di residui provenienti dall'industria siderurgica. In particolare, per quest'ultima tipologia di residui industriali sono stati presi in considerazione un campione di scorie da Basic Oxygen Furnace (BOF1) utilizzato da [26] e quattro diversi campioni di scorie BOF (BOF2, BOF3, BOF4 and BOF5) campionate da un impianto Italiano per la produzione dell'acciaio con ciclo integrato [25], un campione di scorie da forno ad arco elettrico (EAF) e dall'unità di affinazione dell'acciaio (AOD) di un impianto per la produzione di acciaio inossidabile. In Tabella 13 è riportata la composizione mineralogica percentuale di ciascuna tipologia di residuo mentre in Tabella 14 e Tabella 15 sono riportate rispettivamente le condizioni operative di carbonatazione considerate per tali materiali per il processo con route acquosa e ad umido.

La composizione mineralogica dei residui AOD, EAF, BOF2, BOF3, BOF4, BOF5, APC1 e APC2 è stata stimata in base ai risultati delle analisi di caratterizzazione pubblicati in [22-25], mentre per le BOF1 è stata considerata la composizione percentuale riportata in [26]. Come si può notare in Tabella 14 e Tabella 15, per la route acquosa sono stati presi in considerazione gli esperimenti condotti a $T=323-473$ K, $p_{CO_2}=0.1-2$ MPa e $L/S=2-10$ l/kg mentre per la route ad umido le condizioni operative considerate sono state $T=303-323$ K, $p_{CO_2}=0.1-1$ MPa e $L/S=0.02-0.4$ l/kg.

Tabella 13: Composizione mineralogica iniziale dei residui industriali considerati.

	AOD	EAF	APC1	APC2	BOF1	BOF2	BOF3	BOF4	BOF5
Ca ₂ SiO ₄	92.6%	75.5%	---	---	---	19.8%	17.2%	30.9%	12.1%
CaSiO ₃	---	---	---	---	56.8%	---	---	---	---
Ca ₃ SiO ₅	---	---	---	---	---	26.3%	---	---	32.1
SiO ₂	---	2.9%	---	---	---	---	---	---	---
Ca(OH) ₂	---	---	40.0%	24.4%	---	6.5%	28.0%	26.6%	17.1%
CaOHCl	---	---	30.6%	51.0%	---	---	---	---	---
Mg(OH) ₂	---	---	---	---	---	---	11.5%	17.0%	---
MgO	2.7%	4.20%	---	---	---	6.4%	---	---	7.9%
CaCO ₃	4.6%	3.60%	19.1%	10.8%	7.7%	0.9%	8.4%	5.9%	4.0%
Fe ₃ O ₄	0.1%	4.60%	---	---	---	---	34.9%	19.6%	22.1
CaF ₂	0.05%	0.03%	---	---	---	---	---	---	---
FeO	---	---	---	---	35.5%	37.6%	---	---	---
NaCl	---	---	10.3%	13.8%	---	---	---	---	---
Cr ₂ O ₃	0.06%	5.1%	---	---	---	---	---	---	---
Al ₂ O ₃	---	4.0%	---	---	---	2.4%	---	---	---
MnO	---	---	---	---	---	---	---	---	4.6%

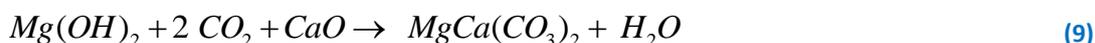
Tabella 14: Condizioni operative considerate per la carbonatazione di residui tramite la route acquosa.

ID	Residuo	d_0	d_1	T	P_{CO_2}	L/S	Tempo	R_{CO_2}	R_x	R_{EFF}	Rif
		mm	mm					K		Mpa	
S1	EAF	1.19	0.15	373	1.0	10	1	2.31	0.12	20.00	[24]
S2	EAF	1.19	0.15	323	1.0	10	1	2.31	0.16	14.29	[24]
S3	EAF	1.19	0.15	423	1.0	10	1	2.31	0.09	25.00	[24]
S4	EAF	1.19	0.15	323	1.9	10	1	2.31	0.09	25.00	[24]
S5	EAF	1.19	0.15	373	1.0	5	0.5	2.31	0.49	4.76	[25]
S6	EAF	1.19	0.15	373	1.0	5	1	2.31	0.44	5.26	[25]
S7	BOF1	20	0.052	373	0.1	10	0.5	4.65	0.53	8.71	[26]
S8	BOF1	20	0.052	373	0.9	10	0.5	4.65	0.58	8.01	[26]
S9	BOF1	20	0.052	373	2.0	5	0.5	4.65	0.63	7.33	[26]
S10	BOF1	20	0.052	373	2.0	2	0.5	4.65	0.66	7.00	[26]
S11	BOF1	20	0.052	373	1.9	10	0.5	4.65	0.60	7.77	[26]
S12	BOF1	20	0.052	373	2.0	10	0.5	4.65	0.57	8.17	[26]
S13	BOF1	20	0.052	323	1.9	10	0.5	4.65	0.55	8.52	[26]
S14	BOF1	20	0.052	423	1.9	10	0.5	4.65	0.76	6.14	[26]
S15	BOF1	20	0.023	473	2.0	5	0.25	4.65	0.66	7.00	[26]
S16	BOF2	1.19	0.15	373	1.0	5	1	2.76	0.66	4.12	[25]
S17	BOF2	1.19	0.15	373	1.0	5	0.5	2.76	0.50	5.56	[25]
S18	BOF3	1.19	0.15	373	1.0	5	1	2.93	0.73	4.00	[25]
S19	BOF3	1.19	0.15	373	1.0	5	0.5	2.93	0.75	3.92	[25]

Tabella 15: Condizioni operative considerate per la carbonatazione di residui tramite la route ad umido.

ID	Residuo	d_0	d_1	T	P_{CO_2}	L/S	Tempo	R_{CO_2}	R_x	R_{EFF}	Rif
		mm	mm					K		Mpa	
W1	AOD	0.15	0.15	323	0.1	0.4	1	1.99	0.42	4.74	[23]
W2	AOD	0.15	0.15	323	0.3	0.4	1	1.99	0.40	4.97	[23]
W3	AOD	0.15	0.15	323	1	0.4	1	1.99	0.43	4.66	[23]
W4	EAF	1.19	0.15	323	0.1	0.4	1	2.31	0.21	11.10	[23]
W5	EAF	1.19	0.15	323	0.3	0.4	1	2.31	0.35	6.72	[23]
W6	EAF	1.19	0.15	323	1	0.4	1	2.31	0.33	6.92	[23]
W7	EAF	1.19	0.15	323	1	0.3	0.5	2.31	0.29	8.00	[23]
W8	BOF2	1.19	0.15	323	1	0.3	1	2.76	0.33	8.33	[25]
W9	BOF2	1.19	0.15	323	1	0.3	1	2.76	0.26	10.53	[25]
W10	BOF3	1.19	0.15	323	1	0.3	1	2.93	0.29	10.00	[25]
W11	BOF3	1.19	0.15	323	1	0.3	0.5	2.93	0.25	11.77	[25]
W12	APC1	0.075	0.075	303	0.3	0.02	1	3.22	0.26	12.50	[22]
W13	APC1	0.075	0.075	303	0.3	0.1	1	3.22	0.68	4.72	[22]
W14	APC1	0.075	0.075	303	0.3	0.2	1	3.22	0.69	4.65	[22]
W15	APC1	0.075	0.075	303	0.3	0.4	1	3.22	0.72	4.44	[22]
W16	APC1	0.075	0.075	303	0.3	0.6	1	3.22	0.67	4.79	[22]
W17	APC1	0.075	0.075	313	0.3	0.02	1	3.22	0.68	4.76	[22]
W18	APC1	0.075	0.075	323	0.3	0.02	1	3.22	0.77	4.17	[22]
W19	APC1	0.075	0.075	303	1	0.02	1	3.22	0.23	14.29	[22]
W20	APC1	0.075	0.075	303	0.1	0.02	1	3.22	0.24	13.33	[22]

Per stimare la composizione mineralogica e le proprietà fisiche dei prodotti finali ottenuti dopo carbonatazione, si è assunto che nel reattore di carbonatazione abbiano luogo una o più delle reazioni riportate in Eq.(4)-(13) in base alle principali fasi mineralogiche presenti inizialmente nel materiale considerato.



La quantità di materiali alcalini (minerali o residui) da alimentare in ciascuna delle condizioni di carbonatazione considerate è stata calcolata sulla base della portata in massa di CO₂ da stoccare, m_{CO₂}, (pari a 64.7 kg/h per la configurazione di integrazione 1 e a 92.9 kg/h per configurazione 2). Il rapporto in massa di minerali o residui necessari per convertire un'unità in massa di CO₂ in carbonati (R_{CO₂}) è stata stimata seguendo l'approccio riportato in [19]. La reattività del materiale alle specifiche condizioni di carbonatazione testate è stata espressa, inoltre, in termini della resa di conversione di (idr)ossidi o silicati di Ca e/o Mg nelle corrispondenti fasi di carbonati (R_x) ottenuta nelle prove sperimentali. Quindi, in base ai valori di R_{CO₂} e R_x, è stato stimato il quantitativo effettivo di materiali alcalini da impiegare per ciascuna delle condizioni di carbonatazione prese in esame (R_{EFF}). I valori di R_{CO₂}, R_x e R_{EFF} risultanti per ciascuna delle condizioni di carbonatazione considerate nella configurazione 1 è riportata in Tabella 10, mentre per la configurazione 2, i valori corrispondenti sono presentati in Tabella 12 per i minerali e in Tabella 14 e Tabella 15 per i residui. Confrontando i risultati ottenuti, si può notare che tra i materiali testati, l'olivina (OLIV) per i minerali e le scorie AOD ed EAF per i residui, sono i materiali che presentano i minori valori di R_{CO₂} (circa 1.8 ton di minerale/ton CO₂ e 2 e 2.31 ton residui/ton CO₂, rispettivamente), indicando, perciò, che questi materiali sono i più reattivi tra quelli considerati in questo studio. Bisogna considerare, tuttavia, che l'effettiva quantità di materiale alcalino da impiegare in ciascuna condizione per unità di CO₂ stoccata varia significativamente in funzione delle specifiche condizioni operative adottate.

3.3.2 Riduzione dimensionale e pre-trattamento (unità A) del materiale

Le richieste energetiche associate ai trattamenti di frantumazione e macinazione necessari per raggiungere le dimensioni granulometriche desiderate per la reazione di carbonatazione (d_1) sono state valutate applicando l'approccio descritto in [19] e [27]. In primo luogo, per ottenere una dimensione di 50 μm , si è assunta una prima fase di frantumazione a cui è associata una richiesta energetica di circa 2.0 kWh/ton di materiale trattato secondo i dati riportati dall'U.S. Bureau of Mining [19]. Successivamente è stato considerato un trattamento di macinazione e la richiesta energetica associata è stata determinata sulla base del quantitativo di minerali o residui industriali da trattare (R_{EFF}) e sul lavoro di macinazione stimato applicando l'equazione di Bond riportata in Eq. (14), in cui d_0 rappresenta la dimensione iniziale del materiale, d_1 la dimensione teorica delle maglie del setaccio attraverso il quale passerebbe l'80% del materiale dopo il trattamento di macinazione e W_i è lo standard Work Index di Bond specifico per ciascun materiale trattato [28].

$$W = 10 W_i \left(\frac{1}{\sqrt{d_1}} - \frac{1}{\sqrt{d_0}} \right) \quad (14)$$

Nel caso di dimensioni granulometriche finali (d_1) inferiori a 70 μm , all'equazione di Bond è stato applicato un fattore moltiplicativo empirico, come suggerito da [28], che porta alla relazione mostrata nell'Eq. (15).

$$W = 10 W_i \left(\frac{1}{\sqrt{d_1}} - \frac{1}{\sqrt{d_0}} \right) \cdot \frac{10.3 + d_1}{1.145 \cdot d_1} \quad (15)$$

Nei casi in cui il diametro finale delle particelle era inferiore a 37 μm , inoltre, è stato incluso un trattamento di macinazione terziaria per il quale si è assunta una richiesta energetica associata di 150 kWh/ton di materiale trattato, sulla base delle misurazioni dirette effettuate sui minerali da O'Connor et al. [19].

Dai valori di d_0 e d_1 dei materiali presi in esame in questo studio, si è deciso di considerare tutti e tre gli stadi di frantumazione/macinazione per stimare le richieste energetiche associate alla riduzione dimensionale dei minerali, mentre per i residui, tali valori sono stati calcolati applicando soltanto l'equazione di Bond riportata in Eq. (14). Per i valori dei Work Index relativi a ciascun materiale preso in esame sono stati considerati i valori riportati in [28]. In particolare, per l'olivina e il serpentino come W_i è stato assunto 14 kWh/ton, ottenuto dalla media dei valori dei Work Index riportati per l'arenaria e la sabbia silicea, mentre il valore di W_i per la wollastonite (14.04 kWh/ton) è stato stimato come media dei valori riportati per il calcare e la sabbia silicea, seguendo l'approccio riportato in [20]. Per i residui invece, il W_i è stato assunto pari a 12.16 kWh/ton per le sette tipologie di scorie d'acciaieria, mentre per le ceneri da APC, facendo riferimento al valore riportato per le materie prime utilizzate nella produzione del cemento in [28], si è scelto il valore di 10.57 kWh/ton.

Per alcuni esperimenti riportati da O'Connor [19], è stato considerato il pre-trattamento meccanico (casi M4 e M7) o termico (casi M5 e M6) dei minerali. Le richieste energetiche associate a questi pre-trattamenti sono state stimate in accordo con le valutazioni effettuate da O'Connor et al. [19]. In particolare, per il trattamento termico, che consiste nello scaldare il minerale fino a 630 °C, è stata assunta una richiesta energetica di 326 kWh/ton di materiale, mentre per quello meccanico è stata considerata la richiesta energetica associata alla macinazione ultra-fine dei minerali effettuata mediante un mulino scalabile della tipologia Stirred-Media Detritor (SMD), ipotizzata pari a quella associata alla fase di macinazione terziaria (150 kWh/ton di materiale trattato).

3.3.3 Miscelazione liquido/solido (unità B, F e H)

L'energia richiesta nelle unità B, F e H per miscelare l'acqua con i minerali o i residui industriali, espressa per unità di massa di CO₂ da stoccare (m_{CO_2}), è stata stimata applicando l'Eq. (16), in cui V rappresenta il volume totale di acqua e materiale da miscelare, μ la viscosità dinamica della soluzione slurry ottenuta e G il gradiente medio di velocità.

$$E_{MIX} = \frac{V \cdot \mu \cdot G^2}{m_{CO_2}} \quad (16)$$

In particolare, stabilendo le dimensioni di un'unità di miscelazione, sulla base del volume della soluzione slurry da miscelare, è stato stimato il numero di unità di miscelazione necessarie e la richiesta energetica associata. Per la miscelazione iniziale (unità B) e quella condotta nel reattore di carbonatazione (unità F), il valore del gradiente medio di velocità G da trasferire alla soluzione slurry è stato selezionato considerando un processo di miscelazione rapida ($G=500 \text{ s}^{-1}$), mentre per il processo di separazione liquido-solido applicato a valle del reattore di carbonatazione (unità G), è stato selezionato un valore caratteristico dei trattamenti di flocculazione ($G=60 \text{ s}^{-1}$).

3.3.4 Pompaggio della soluzione slurry (unità C)

L'energia richiesta per pompare la soluzione slurry di acqua e materiale alcalino è stata stimata moltiplicando la portata della soluzione per la prevalenza totale da applicare in ciascuna condizione di carbonatazione considerando la pressione finale richiesta nel reattore di carbonatazione e le perdite di carico per attrito nelle tubazioni. Nello specifico, come già fatto da Huijgen et al. [20], la pressione totale da applicare nel pompaggio è stata stimata partendo dalla pressione parziale di CO₂ e tenendo in conto anche la pressione di vapor acqueo riportata in letteratura alle specifiche condizioni operative applicate in ogni test di carbonatazione.

3.3.5 Riscaldamento (unità D ed E)

Nelle diverse configurazioni e route di processo considerate, l'energia richiesta per riscaldare o raffreddare i reagenti (acqua e minerali o residui industriali) fino a una determinata temperatura è stata calcolata per unità di massa di CO₂ da stoccare applicando l' Eq. (17), in cui m e c_p rappresentano rispettivamente la portata in massa e il calore specifico dei reagenti e ΔT è la differenza tra la temperatura iniziale e finale.

$$E_{HEAT} = \frac{m \cdot C_p \cdot \Delta T}{m_{CO_2}} \quad (17)$$

Il calore specifico dei reagenti da riscaldare o raffreddare è stato stimato considerando la composizione chimica del materiale solido prima e dopo la reazione di carbonatazione (stimato come descritto nella sezione 3.3.1) e la quantità di acqua alimentata, e tenendo conto della variazione del calore specifico con la temperatura secondo le equazioni mostrate in Tabella 16.

Tabella 16: Equazioni per il calcolo del calore specifico (J/mol K) utilizzato per stimare il calore specifico dei materiali alcalini [29-32].

Fase	Equazione per il calcolo del calore specifico	Ref
Ca ₂ SiO ₄	$c_p^0 = 2.4871 \cdot 10^2 - 8.3145 \cdot 10^{-4} T - 2.0521 \cdot 10^3 T^{-0.5} - 9.0774 \cdot 10^4 T^{-2}$	[29]
MgO	$c_p^0 = 65.211 - 1.2699 \cdot 10^{-3} T - 387.24 T^{-0.5} - 4.6185 \cdot 10^5 T^{-2}$	[29]
CaCO ₃	$c_p^0 = 99.715 + 2.6920 \cdot 10^{-2} T - 2.1576 \cdot 10^6 T^{-2}$	[29]
Fe ₃ O ₄	$c_p^0 = -3.5580 \cdot 10^3 + 3.3473 \cdot 10^2 T^{0.5} - 9.3090 T + 2.5388 \cdot 10^{-3} T^2 + 1.4273 \cdot 10^5 T^{-1}$	[29]
CaF ₂	$c_p^0 = -24.692 + 5.8095 \cdot 10^{-2} T + 1.8706 \cdot 10^3 T^{-0.5} - 2.8774 \cdot 10^6 T^{-2}$	[29]
SiO ₂	$c_p^0 = 2.3306 - 7.7765 \cdot 10^{-2} T + 1.9237 \cdot 10^{-5} T^2 - 3.3753 \cdot 10^3 T^{-0.5} + 2.6036 \cdot 10^6 T^{-2}$	[29]
Ca(OH) ₂	$c_p^0 = 1.8667 \cdot 10^2 - 2.1911 \cdot 10^{-2} T - 1.5998 \cdot 10^3 T^{-0.5}$	[29]
Mg(OH) ₂	$c_p^0 = 1.0222 \cdot 10^2 + 1.5107 \cdot 10^{-2} T - 2.6172 \cdot 10^6 T^{-2}$	[29]
CaSiO ₃	$c_p^0 = 1.1125 \cdot 10^2 + 1.4373 \cdot 10^{-2} T + 16.936 \cdot T^{-0.5} - 2.7779 \cdot 10^6 T^{-2}$	[29]
FeO	$c_p^0 = 67.352 + 3.7580 \cdot 10^{-3} T - 3.8167 \cdot 10^2 T^{-0.5} + 3.1570 \cdot 10^5 T^{-2}$	[29]
NaCl	$c_p^0 = 45.151 + 1.7974 \cdot 10^{-2} T$	[29]
CaOHCl	$c_p^0 = 18.181 + 8.345 \cdot 10^{-3} T + 0.216 \cdot 10^6 T^{-2} + 0.166 \cdot 10^{-6} T^2$	[30]
Ca ₃ SiO ₅	$c_p^0 = 161.317 + 0.14234 T - 5.9152256 \cdot 10^{-5} T^2 - 2390270 T^{-2}$	[31]
Cr ₂ O ₃	$c_p^0 = 1.1902 \cdot 10^2 + 9.4964 \cdot 10^{-3} T - 3.4045 T^{-0.5} - 1.4419 \cdot 10^6 T^{-2}$	[29]
MnO	$c_p^0 = 59.749 + 3.6 \cdot 10^{-3} T - 2.8265 \cdot 10^2 T^{-0.5} - 3.1362 \cdot 10^4 T^{-2}$	[29]
Al ₂ O ₃	$c_p^0 = 1.5736 \cdot 10^2 + 7.1899 \cdot 10^{-4} T - 9.8804 \cdot 10^2 T^{-0.5} - 1.8969 \cdot 10^6 T^{-2}$	[29]
CaCl ₂	$c_p^0 = 76.846 + 6.6490 \cdot 10^{-6} T^2 - 1.2847 \cdot 10^6 T^{-3}$	[29]
MgCa(CO ₃) ₂	$c_p^0 = 5.4788 \cdot 10^2 - 0.16759 T + 7.7076 \cdot 10^{-5} T^2 - 6.5479 \cdot 10^3 T^{-0.5}$	[29]
Mg ₂ SiO ₄	$c_p^0 = 2.2798 \cdot 10^2 + 3.4139 \cdot 10^{-3} T - 1.7446 \cdot 10^3 T^{-0.5} - 8.9397 \cdot 10^5 T^{-2}$	[29]
Fe ₂ SiO ₄	$c_p^0 = 1.7276 \cdot 10^2 - 3.4055 \cdot 10^{-3} T + 2.2411 \cdot 10^{-5} T^2 - 3.6299 \cdot 10^6 T^{-2}$	[29]
Mg ₃ SiO ₅ (OH) ₄	$c_p^0 = 8.9960 \cdot 10^2 - 0.14476 T - 1.0932 \cdot 10^4 T^{-0.5} + 4.4999 \cdot 10^6 T^{-2}$	[29]
MgCO ₃	$c_p^0 = 81.119 + 5.2254 \cdot 10^{-2} T - 1.8320 \cdot 10^6 T^{-2}$	[29]
Fe ₂ O ₃	$c_p^0 = -838.61 + 86.525 T^{0.5} - 2.3434 T + 6.0519 \cdot 10^{-4} T^2 + 2.7821 \cdot 10^4 T^{-1}$	[29]
FeCO ₃	$c_p^0 = 257.38 - 0.04620 T - 3081.9 T^{-0.5} + 1.523 \cdot 10^6 T^{-2}$	[32]
H ₂ O	$c_p^0 = 75.19$	[29]

Per la configurazione di integrazione 1, si è assunto che parte del calore venga fornito al solido dal syngas in ingresso al carbonatatore che presenta una temperatura di 943 K. Nello specifico si è ipotizzato di poter recuperare il calore rilasciato dal raffreddamento del syngas da 943 a 473 K, stimato applicando l' Eq. (17).

Quindi, la richiesta totale associata al riscaldamento dei residui da APC per la reazione di carbonatazione gas-solido prevista nella configurazione 1, è stata calcolata considerando l'energia necessaria per raggiungere la temperatura finale di carbonatazione al netto di quella recuperata dal syngas.

Per la configurazione 2, invece, si è assunto di poter recuperare parte del calore della CO₂ emessa durante la fase di calcinazione del sorbente solido, condotta a 1123 K. In particolare si è ipotizzato di recuperare il calore rilasciato dal raffreddamento della CO₂ da 1123 a 473 K, calcolato applicando l' Eq. (17).

Nello specifico, per quanto riguarda la route di carbonatazione in fase acquosa applicata nella seconda configurazione, la richiesta energetica totale associata al riscaldamento della soluzione slurry è stata stimata considerando l'energia necessaria per raggiungere la temperatura finale di carbonatazione, l'energia recuperata dal raffreddamento della CO₂ prodotta durante la fase di calcinazione, l'energia recuperata nello scambiatore di calore dal raffreddamento della soluzione uscente dal reattore di carbonatazione, il calore liberato dalla reazione di carbonatazione e le perdite di calore subite dal reattore di carbonatazione. Come indicato precedentemente nel paragrafo 3.2.2, per questa route di

carbonatazione si è assunto che il calore necessario per raggiungere la temperatura di reazione sia fornito in due fasi distinte, ovvero mediante uno scambiatore di calore (unità D) e un riscaldatore (unità E). In particolare, nello scambiatore di calore si è assunto di scaldare la soluzione slurry da 293 K ad una temperatura inferiore di 30 gradi rispetto a quella finale richiesta per la carbonatazione e di raffreddare la soluzione uscente dal reattore di carbonatazione fino a 313 K, mentre nell'unità E si è assunto di fornire il calore supplementare richiesto per raggiungere la temperatura finale di carbonatazione.

Il calore rilasciato dalle reazioni di carbonatazione considerate in questo processo (Eq. (4)-(13)), è stato stimato sulla base dell'entalpia di reazione calcolata per le specifiche condizioni operative applicate e considerando l'equazione di stato dell'anidride carbonica sviluppata da Peng-Robinson. Le perdite di calore dalle pareti del reattore di carbonatazione utilizzato nella route acquosa verso l'ambiente circostante sono state stimate assumendo che il reattore, realizzato in acciaio inossidabile, sia coibentato da uno strato di lana di vetro e che il trasferimento di calore avvenga per convezione naturale dalla parete esterna all'ambiente circostante e per conduzione all'interno del reattore.

Infine, per la modalità di carbonatazione ad umido applicata nella seconda configurazione, la richiesta energetica totale associata al riscaldamento dei reagenti è stata stimata secondo l' Eq. (17), considerando soltanto l'energia richiesta per raggiungere la temperatura finale di carbonatazione al netto di quella recuperata dal raffreddamento della CO₂. In questo caso, infatti, non si è tenuto conto del calore prodotto dalla reazione di carbonatazione che è stato considerato difficilmente recuperabile, dal momento che, a differenza del processo acquoso, il prodotto uscente dalla reattore di carbonatazione è costituito essenzialmente da una fase solida.

3.3.1 Compressione della CO₂ (unità G)

La compressione della CO₂ è un'operazione unitaria prevista soltanto nella seconda configurazione di integrazione, dato che nella prima si è supposto che la reazione di carbonatazione venga condotta in modalità gas-solido a pressione ambiente.

La richiesta energetica associata alla compressione della CO₂ è stata stimata assumendo di utilizzare un compressore multistadio per incrementare la pressione dell'anidride carbonica da 0.1 a 7.38 MPa e una boosting pump per comprimere la CO₂ a valori maggiori di pressione, seguendo il procedimento adottato da McCollum et al.[33]. In particolare, ipotizzando di utilizzare un compressore a 5 stadi, la richiesta energetica per ogni stadio ($E_{STADIO,i}$) è stata stimata applicando l'Eq. (18), in cui Z_s rappresenta il fattore di comprimibilità media della CO₂ per ogni stadio, R la costante universale dei gas, T_{in} la temperatura della CO₂ all'ingresso del compressore, M il peso molecolare della CO₂, η_{is} l'efficienza isoentropica del compressore, k_s il rapporto medio tra il calore specifico a pressione costante e quello a volume costante della CO₂ per ogni stadio e CR il rapporto di compressione applicato in ogni stadio.

La richiesta energetica associata alla boosting pump è stata invece calcolata mediante l' Eq. (19), in cui P_{fin} e P_{in} rappresentano la pressione finale e iniziale della CO₂, rispettivamente e ρ la densità della CO₂ in seguito alla compressione.

I valori dei coefficienti da impiegare per il compressore e la boosting pump sono stati selezionati facendo riferimento a quanto riportato da McCollum et al. [33].

$$E_{STAGE,i} = \left(\frac{Z_s \cdot R \cdot T_{in}}{M \cdot \eta_{is}} \right) \cdot \left(\frac{k_s}{k_s - 1} \right) \cdot \left[(CR)^{\frac{k_s - 1}{k_s}} - 1 \right] \quad (18)$$

$$E_{BOOST.PUMP} = \frac{(P_{fin} - P_{in})}{\rho} \quad (19)$$

3.3.2 Rotazione del reattore di carbonatazione per la route ad umido (unità K)

Per stimare il consumo energetico associato alla movimentazione dei tamburi rotanti utilizzati come reattori di carbonatazione nella route ad umido, è stata inizialmente calcolata la richiesta energetica di un reattore considerando la coppia resistiva dovuta all'attrito e la velocità angolare costante del tamburo. La richiesta energetica totale relativa a quest'operazione unitaria è stato, quindi, stimata calcolando il numero totale di reattori richiesti in ogni condizione di carbonatazione, fissando la dimensione del tamburo e il volume di materiale alcalino da alimentare in ciascuna unità.

3.4 Risultati

3.4.1 Configurazione 1

Nella prima configurazione analizzata, come spiegato nel paragrafo 3.2.1, le richieste energetiche sono associate esclusivamente alla riduzione dimensionale del materiale da utilizzare e alla necessità di fornire calore per raggiungere la temperatura di reazione desiderata. In Figura 39 sono riportati i valori dei fabbisogni di energia (a sinistra) e di residui da APC (a destra) stimati per un processo di carbonatazione gas-solido inserito nella piattaforma ZECOMIX considerando la prima configurazione integrata. Come si può notare, le richieste energetiche stimate in questo caso specifico sono inferiori a 3 MJ/kg CO₂ e sono associate esclusivamente all'eventuale necessità di fornire calore per riscaldare il materiale. Le ceneri da APC, infatti, presentano un diametro iniziale già adatto per un processo di carbonatazione e non richiedono, perciò, una fase di macinazione. In base alle stime condotte nel presente studio, nell'ipotesi di inserire il processo di carbonatazione a valle del gassificatore per stoccare la CO₂ contenuta nel syngas si avrebbe bisogno di 5-8 kg di ceneri da APC per kg di CO₂.

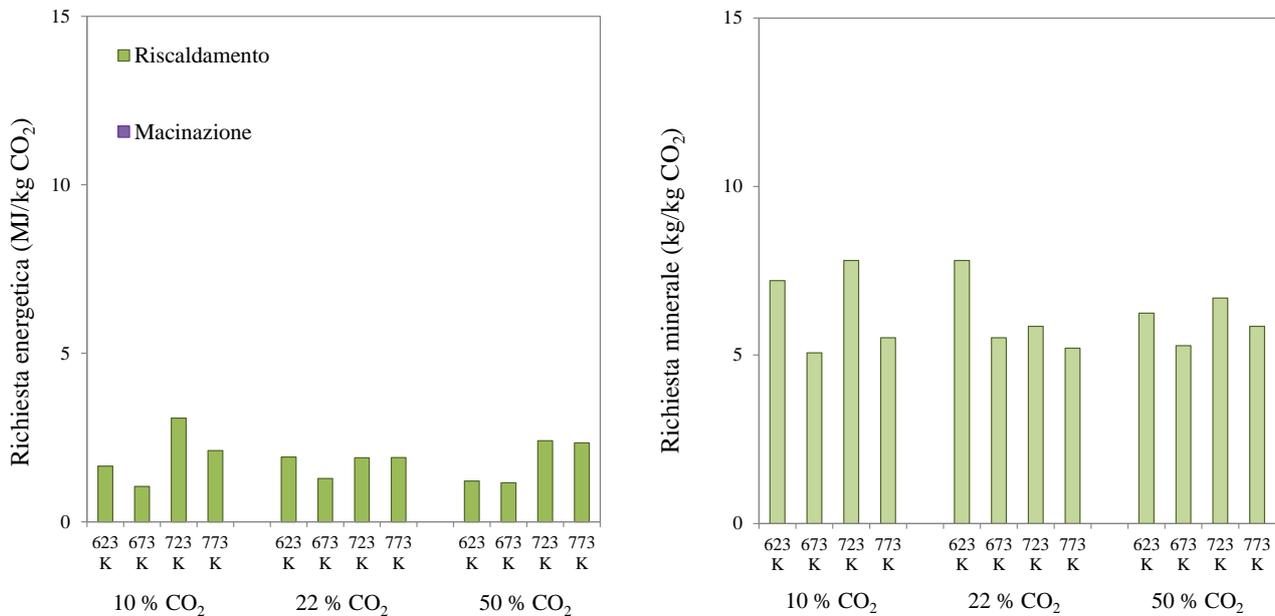


Figura 39: Richiesta di energia (sinistra) e di ceneri da APC (destra) nella prima configurazione considerata.

Bisogna osservare, tuttavia, che sebbene questa scelta progettuale comporterebbe una notevole riduzione del fabbisogno energetico del processo ZECOMIX data l'assenza della fase di rigenerazione mediante calcinazione, la sua fattibilità è ostacolata dalla ridotta disponibilità di residui idonei. In base alle stime condotte nel presente studio, infatti, per stoccare la CO₂ prodotta nella prima configurazione impiantistica (ovvero 64.7 kg/h) sarebbero necessari più di 320 kg/h di ceneri da APC mentre la produzione di residui dell'impianto di incenerimento rifiuti in cui sono stati raccolte le ceneri da APC utilizzate in questi test di carbonatazione non supera i 100 kg/h. Per questo motivo è risultata maggiormente percorribile la seconda configurazione di integrazione, poichè, sebbene in questo caso il quantitativo di CO₂ da stoccare sia maggiore (92.9 kg/h invece di 64.7 kg/h), per tale opzione progettuale esistono diverse tipologie di residui idonei che sono disponibili in quantità più elevate.

3.4.2 Configurazione 2

Nella seconda configurazione il processo di carbonatazione di minerali e residui industriali è stato inserito a valle dell'attuale configurazione della piattaforma Zecomix al fine di stoccare l'anidride carbonica in uscita dalla fase di calcinazione che attualmente viene rilasciata in atmosfera. In Figura 40 e Figura 41 per ciascun materiale testato sono riportate le minori richieste di energia (sinistra) e i relativi fabbisogni di materiali alcalini (destra) stimati considerando di applicare rispettivamente un processo di carbonatazione in fase acquosa di minerali (Figura 40) e residui industriali (Figura 41). Come si può notare in Figura 40, le richieste energetiche stimate nel caso di un processo di carbonatazione di minerali sono risultate pari a 4-8 MJ/kg CO₂ e sono principalmente associate alla macinazione, alla compressione della CO₂, al riscaldamento della soluzione slurry e al pre-trattamento termico del minerale. In base alle stime condotte, le minori richieste energetiche sono quelle ottenute nel caso di carbonatazione del campione di olivina testato da O'Connor e co-autori [19] (T=458 K, pCO₂=15 MPa, L/S=2.33 l/kg, t=2 ore) e del campione di wollastonite testato da Huijgen e co-autori [20] (T=473 K, pCO₂=2 MPa, L/S=5 l/kg, t=15 minuti). Le richieste di materiale stimate in questa configurazione integrata sono risultate pari a 2-7 kg/kg CO₂ in funzione delle diverse tipologie di minerali considerati. Confrontando i fabbisogni energetici stimati con le relative richieste di materiale si può notare che la richiesta di energia del processo è strettamente legata alla reattività dimostrata dal materiale nelle specifiche condizioni testate e, perciò, alla quantità di materiale necessaria per sequestrare un kg di CO₂. L'unica eccezione a tale relazione è costituita dal serpentino testato da O'Connor e co-autori [19] per il quale la richiesta totale di energia stimata per il relativo processo di carbonatazione è risultata tra le più elevate sebbene la quantità di minerale richiesta sia inferiore ad altri casi testati. Questo comportamento è spiegabile considerando che il serpentino, a differenza degli altri minerali studiati, prima di essere impiegato in un processo di carbonatazione deve essere sottoposto ad un pre-trattamento termico che ne aumenta la reattività. Tale trattamento, tuttavia, è fortemente energivoro e nel caso considerato comporta un duty energetico di 3 MJ/kg CO₂ che va ad aggiungersi ai circa 4 MJ/kg CO₂ necessari per condurre tutte le altre operazioni unitarie previste nel processo.

La richiesta di energia stimata, invece, per un processo di carbonatazione acquosa applicato a residui industriali è risultata lievemente inferiore, ovvero pari a 3-4 MJ/kg CO₂ (vedi Figura 41). Tali materiali, infatti, sono più reattivi con la CO₂ rispetto ai minerali, quindi, presentano una minore richiesta energetica associata alle fasi di macinazione del materiale, riscaldamento dello slurry e compressione della CO₂. Come si può notare, tuttavia, la richiesta di residui in un processo di carbonatazione acquosa è risultata pari a 4-7 kg/kg CO₂ ovvero mediamente superiore a quella stimata per i minerali. Questo aspetto può essere spiegato considerando la specifica composizione mineralogica e i rispettivi valori di R_{CO₂} di ciascuna tipologia di materiale (vedi Tabella 12 e Tabella 14). I minerali, infatti, sono costituiti quasi esclusivamente da fasi reattive con la CO₂ (ovvero silicati di calcio e magnesio) come indicato dai bassi valori di R_{CO₂}, mentre i residui industriali sono caratterizzati da elevate percentuali di altre fasi mineralogiche che non reagiscono con l'anidride carbonica e, quindi, devono essere forniti in quantità maggiore per stoccare la stessa quantità di CO₂ (ovvero presentano valori di R_{CO₂} maggiori).

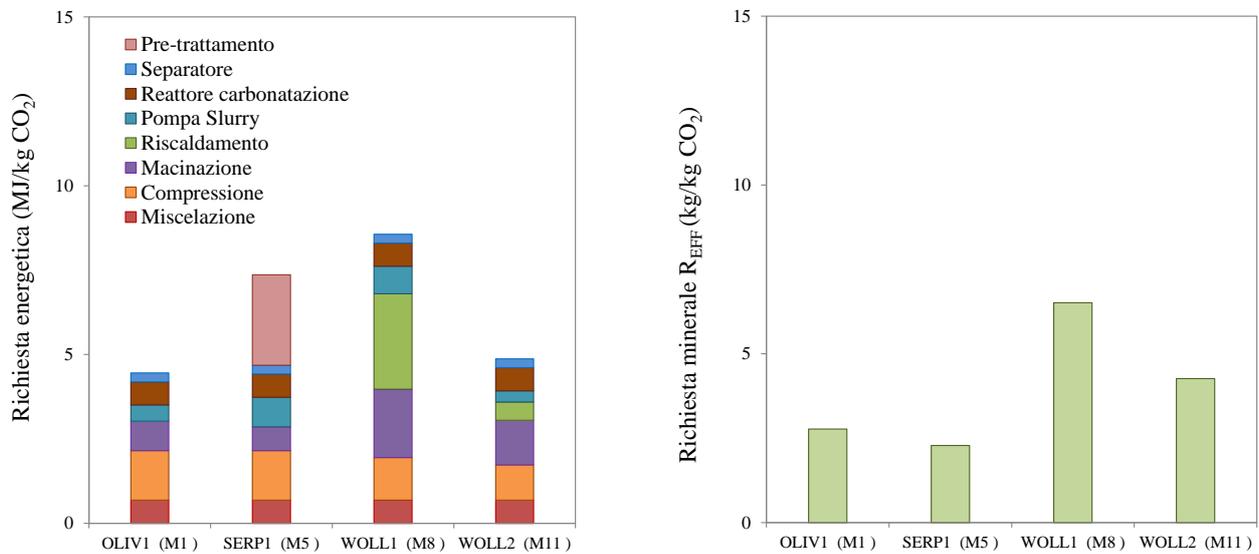


Figura 40: Richiesta di energia (sinistra) e minerali (destra) nella seconda configurazione con route acquosa.

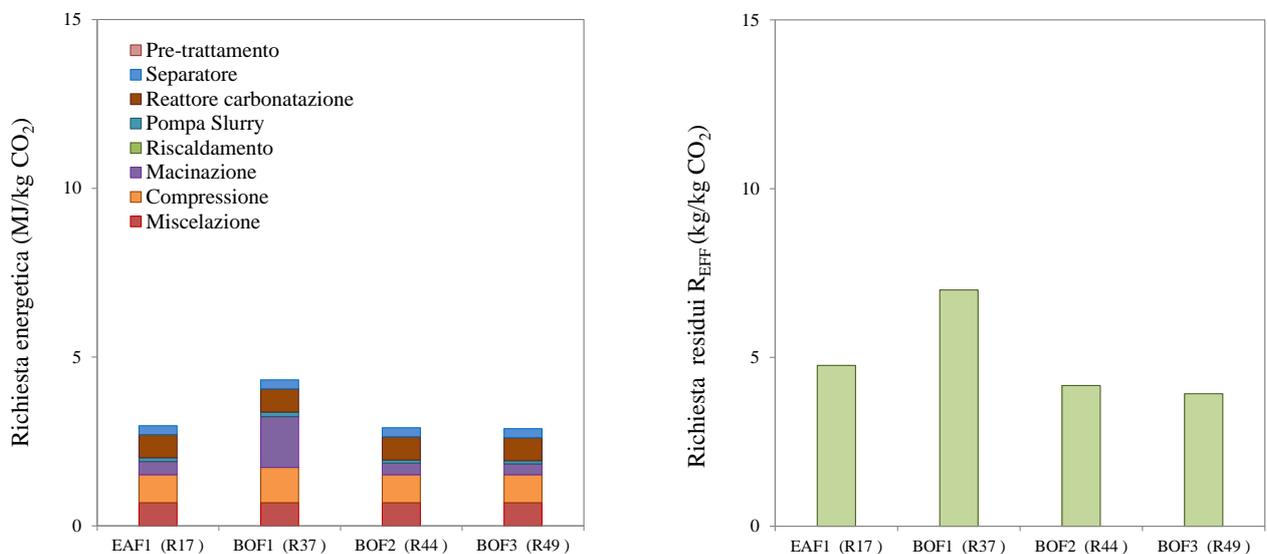


Figura 41: Richiesta di energia (sinistra) e residui (destra) nella seconda configurazione con route acquosa.

Per quanto riguarda, invece, la route ad umido, in Figura 42 e Figura 43 sono riportate le minime richieste di energia (a sinistra) e le relative richieste di residui (a destra) stimate considerando la carbonatazione di scorie da AOD, scorie da EAF, due campioni di ceneri da APC e quattro diverse tipologie di scorie da BOF. Confrontando i risultati ottenuti in questo caso con quelli ottenuti applicando la route acquosa si può notare che, indipendentemente dalla tipologia di residuo utilizzato, le richieste di energia stimate applicando la route ad umido risultano mediamente inferiori, mentre le richieste di materiale sono evidentemente superiori rispetto alla route acquosa.

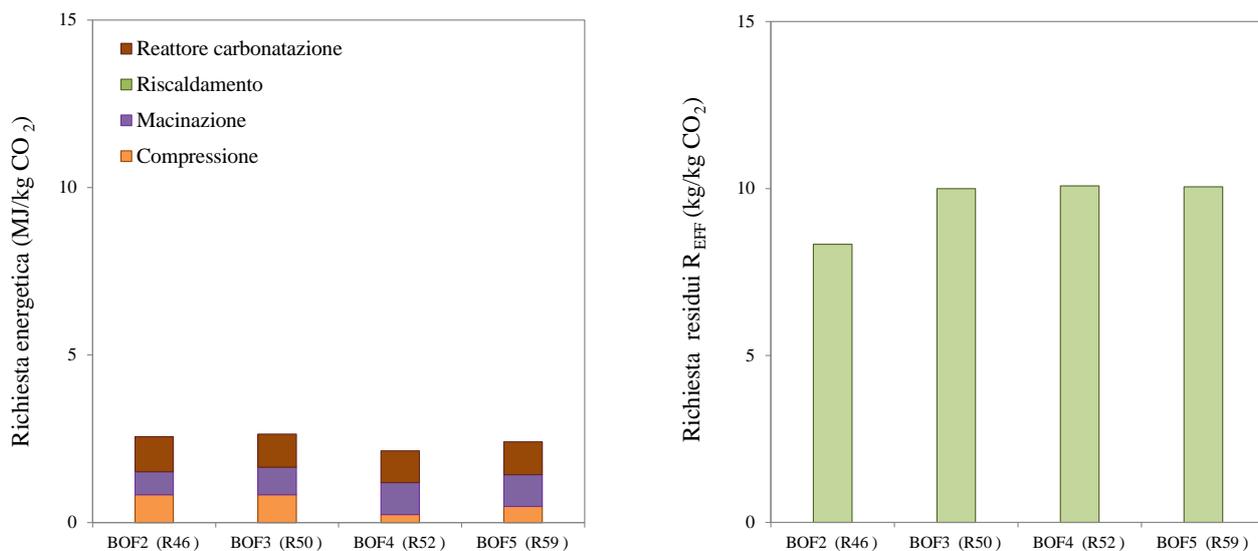


Figura 42: Richiesta di energia (sinistra) e scorie BOF (destra) nella seconda configurazione con route ad umido.

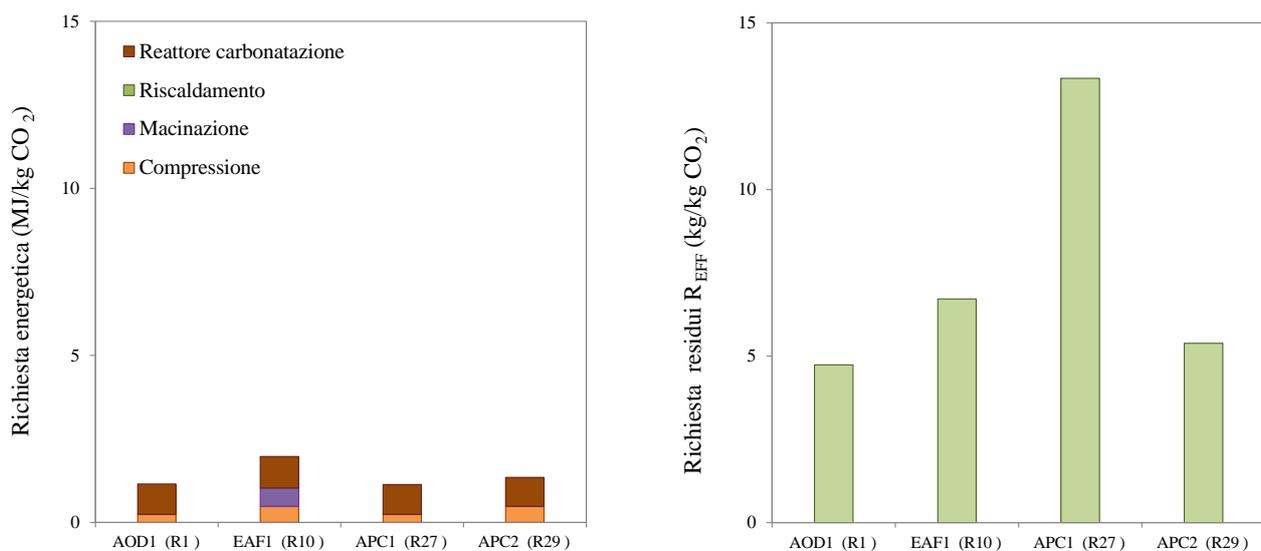


Figura 43: Richiesta di energia (sinistra) e residui (destra) nella seconda configurazione con route ad umido.

In particolare le richieste di energia stimate sono risultate pari a 2.2-2.6 MJ/kg CO₂ per le diverse tipologie di scorie da BOF e 1-2 MJ/kg CO₂ per le altre tipologie di residui. Come si può osservare in Figura 42 e Figura 43 le richieste energetiche sono associate esclusivamente all’operatività del reattore di carbonatazione, all’eventuale macinazione del residuo e alla compressione della CO₂. Tale risultato può essere spiegato considerando che le temperature richieste nella route di carbonatazione ad umido non superano mai i 323 K e, quindi, per tutte le condizioni testate il calore recuperato dai fumi in uscita dal reattore di carbonatazione si è dimostrato sufficiente a riscaldare i reagenti fino alla temperatura desiderata. Osservando i risultati ottenuti per ciascun residuo nella route di carbonatazione ad umido si può notare che tra le scorie da BOF la minor richiesta energetica è quella stimata per le BOF4 nella condizione di carbonatazione R52 (ovvero T=323 K, pCO₂=0.1 MPa, L/S=0.3 l/kg, t=1 ora), mentre tra gli altri residui le minori richieste energetiche sono state ottenute per le AOD nella condizione R1 (T=323 K, pCO₂=0.1 MPa, L/S=0.4 l/kg, t=1 ora) e per le APC2 nella condizione R27 (T=303 K, pCO₂=0.1 MPa, L/S=0.02 l/kg, t=1 ora) e

sono risultate pari a 1.1 MJ/kg CO₂. Tuttavia le richieste di residui stimate per l'applicazione della route di carbonatazione ad umido sono risultate abbastanza elevate, ovvero pari a 8-10 kg/kg CO₂ per le scorie da BOF e 4.7-13.3 kg/kg CO₂ per le altre tipologie di residui industriali. Questo aspetto costituisce un fattore importante da considerare per l'effettiva applicabilità del processo. Bisogna considerare, infatti, che sebbene il processo di carbonatazione ad umido delle scorie da AOD e le ceneri da APC permetterebbe di ottenere minori richieste energetiche, la fattibilità di utilizzare tali residui in questa opzione impiantistica è fortemente ostacolata dalla loro limitata disponibilità. Per quanto riguarda le ceneri da APC, ad esempio, in base ai dati attuali relativi al trattamento termico di rifiuti in Italia [34], è stata stimata una produzione annuale complessiva di residui da APC a base di ossido di calcio, ossia caratterizzati da una composizione simile a quelli utilizzati come riferimento in questo studio, pari soltanto a circa 70 000 t/anno. Per questo motivo le stime condotte nella configurazione 2 applicando la route di carbonatazione ad umido suggeriscono di utilizzare le BOF4 nella condizione operativa R52 (T=323 K, pCO₂=0.1 MPa, L/S=0.3 l/kg, t=1 ora) per la quale è stata calcolata una richiesta energetica di 2.1 MJ/kg CO₂ e una richiesta di residui di 10.1 kg/kg CO₂. Come riportato in [35], infatti, la produzione di scorie da BOF in Italia è notevolmente superiore a quella delle ceneri da APC, ovvero è pari a 1 500 000 t/anno, consentendo quindi l'impiego di tali residui per stoccare le emissioni di CO₂ di piccoli impianti.

Confrontando, infine, i risultati ottenuti nella configurazione 2 per la stessa tipologia di residuo (BOF2 e BOF3) si può osservare che le richieste di energia stimate per le due route di carbonatazione risultano essenzialmente uguali mentre le richieste di materiali sono molto maggiori nel caso del processo di carbonatazione ad umido (8.3-10 kg/kg CO₂ invece di 3.9-4 kg/kg CO₂).

4 Conclusioni

Le attività svolte nell'ambito di questo progetto hanno riguardato da un lato la caratterizzazione dei residui di gassificazione della piattaforma ZECOMIX e dall'altro le opportunità di integrazione di un processo di carbonatazione con quest'impianto.

Per quanto attiene al primo punto, la caratterizzazione svolta ha evidenziato che le ceneri di fondo sono caratterizzate da un contenuto di carbonio organico del 5% e costituite principalmente da Mg, Si e Fe, derivanti dall'olivina utilizzata nell'unità di gassificazione come materiale di sostegno del letto e catalizzatore. L'analisi XRD ha confermato la presenza di fasi mineralogiche tipiche dell'olivina (olivina, ossidi di ferro e alluminio, enstatite) e del carbone (carbonio, quarzo e muscovite). È stato inoltre verificato che il contenuto di carbonio varia a seconda della classe dimensionale considerata. Le classi B ($0.425 < d < 0.5$ mm) e C ($0.5 < d < 0.6$ mm), che sono risultate le più abbondanti (circa il 60% in peso sul totale), hanno presentato il minore contenuto di TOC, pari a circa il 4% in peso sul totale. La classe E ($0.84 < d < 9.53$ mm), che costituisce circa il 7% in peso del campione di ceneri di fondo, ha presentato invece il più alto contenuto di TOC, pari a circa l'84% in peso sul totale. Dal punto di vista del comportamento ambientale, i risultati dei test di cessione applicato, hanno mostrato che le concentrazioni dei principali elementi presenti nell'eluato del campione medio delle ceneri di fondo rispettano i limiti previsti per il riutilizzo.

Il campione di ceneri dal ciclone è risultato costituito principalmente da Mg, Si e Fe, come nel caso delle ceneri di fondo, e da un contenuto di TOC pari al 28%. I risultati del test di cessione hanno mostrato che i principali elementi lisciviati sono Ca, Mg e Si, mentre si è osservato che le concentrazioni di Cr e Mo sono superiori ai limiti per il conferimento in discarica di rifiuti inerti, mentre quelle di Cr ai criteri per il riutilizzo. Dall'analisi XRD si è osservata la presenza di fasi tipiche dell'olivina (olivina e enstatite) e del carbone (quarzo, carbonio e muscovite); anche in questo caso questo risultato è indice di un'eterogeneità del campione, costituito da olivina e da carbone incombusto. Il campione di ceneri di fondo inoltre, a causa dell'alta eterogeneità, è stato a sua volta suddiviso in tre classi granulometriche (grossolana, intermedia, fine) per ciascuna delle quali è stato valutato il contenuto di TOC. Anche in questo caso, mediante separazione meccanica, è stato possibile discriminare le frazioni a più alto contenuto di TOC, che sono risultate le frazioni fine e grossolana, caratterizzate rispettivamente dal 66 e 32% in peso di TOC sul totale.

Sulla base della prima fase di caratterizzazione è stato quindi possibile separare meccanicamente le frazioni granulometriche caratterizzate da alte percentuali di carbonio organico (classe E per le ceneri di fondo e classi fine e grossolana per le ceneri dal ciclone). Per le altre classi granulometriche, inclusa anche la frazione intermedia delle ceneri dal ciclone, è stato applicato un processo di separazione per densità, con l'obiettivo di ottenere una frazione leggera (float), ricca di carbonio da rinviare in testa al processo di gassificazione, e una frazione pesante (sink) inorganica e prevalentemente costituita da olivina, riutilizzabile come supporto alla realizzazione di adsorbenti. La procedura di separazione è stata sviluppata in laboratorio e il campione da trattare è stato separato utilizzando una miscela di bromoformio e toluene con diverse densità, variabili tra 2000 e 2890 g/l. Per tutte le classi è stato riscontrato un contenuto di TOC trascurabile nella frazione sink, indice di una quasi completa rimozione della frazione carboniosa. La purezza del float, in termini di contenuto di TOC, è risultata decrescente al crescere della densità della soluzione per tutte le classi. Infatti, al crescere della densità, sebbene il quantitativo della frazione float recuperata dal campione di partenza risulti maggiore, il contenuto di carbonio organico recuperato diminuisce. Questo risultato implica che per ottenere una frazione float "pura" con valori di TOC prossimi a quelli del carbone (circa 85%), è opportuno utilizzare una miscela di separazione caratterizzata da una densità di 2000 g/l. In questa prima fase di studio è stata inoltre effettuata una singola prova di densità con una miscela a 2000 g/l per valutare l'efficacia del metodo anche sulla frazione intermedia delle ceneri dal ciclone, di pezzatura variabile tra 0.25 mm e 0.84 mm. Anche in questo caso si è ottenuta una buona separazione in due frazioni, di cui una ricca di TOC (float), con un valore pari al 90%, ed una frazione sink con un contenuto di TOC trascurabile.

In conclusione, i risultati ottenuti sui residui della gassificazione a letto fluido del carbone, hanno permesso di evidenziare che i residui solidi prodotti dal gassificatore e dal ciclone installati nell'unità ZECOMIX sono costituiti prevalentemente da olivina miscelata con particelle di pezzatura grossolana e fine di carbone

incombusto. Mediante semplice vagliatura è possibile ottenere frazioni ad alto contenuto di carbonio organico a partire da ceneri di fondo (classe E) e dal ciclone (frazioni fine e grossolana), che possono essere riutilizzate come fonte energetica e rinviate in testa al processo di gassificazione. Inoltre, mediante separazione per densità è possibile recuperare la frazione carboniosa anche dalle classi granulometriche più fini e al tempo stesso rimuovere eventuali residui di carbone dalla frazione inorganica, che potrebbe essere, oltre che reimpiegata per un nuovo ciclo di gassificazione, utilizzata come materiale di supporto del sorbente utilizzato nel calcinatore posto a valle del gassificatore nell'impianto ZECOMIX. Questa ipotesi di valorizzazione andrebbe confermata mediante prove mirate, come ad esempio l'analisi della microstruttura e porosità del materiale solido ottenuto.

La seconda parte delle attività svolte all'interno del presente accordo di collaborazione ha avuto come obiettivo la stima dei fabbisogni di energia e materiali associati ad un processo di carbonatazione integrato nella piattaforma Zecomix per stoccare in forma solida la CO₂ emessa. In particolare, considerando le caratteristiche attuali del processo ZECOMIX sono state ipotizzate due possibili configurazioni: nella prima, il processo di carbonatazione verrebbe inserito a valle della gassificazione, con l'obiettivo di separare la CO₂ contenuta nel syngas e stoccarla direttamente in forma solida in un unico processo; nella seconda opzione la carbonatazione verrebbe inserita a valle del carbonatore esistente in modo da stoccare in forma solida la CO₂ che viene emessa durante la fase di calcinazione e che attualmente viene rilasciata in atmosfera.

Le stime dei fabbisogni di energia e materia di ciascuna configurazione sono state condotte andando ad ottimizzare un modello sviluppato negli anni scorsi all'interno degli accordi di collaborazione con l'ENEA. Tale foglio di calcolo, partendo da diverse prove di carbonatazione condotte in laboratorio su minerali e residui industriali, permetteva una stima di massima dei fabbisogni energetici del processo di carbonatazione applicato per lo stoccaggio di anidride carbonica prodotta da impianti di piccola/media taglia. Nel presente lavoro si è provveduto a modificare il foglio di calcolo sviluppato in precedenza in modo da migliorare la stima delle richieste energetiche associate a ciascuna unità del processo e aggiornare il database sperimentale per tener conto di nuovi materiali e nuove condizioni operative di carbonatazione testate negli ultimi anni.

Dall'analisi condotta è emerso che la prima configurazione progettuale potrebbe essere implementata con un processo di carbonatazione gas-solido sostituendo il CaO impiegato nella configurazione attuale di ZECOMIX con dei residui ricchi in ossidi di calcio come le ceneri provenienti dal trattamento fumi di un impianto di incenerimento rifiuti. In tale ipotesi la minore richiesta energetica stimata è risultata pari a circa 1 MJ/kg CO₂ ed è dovuta esclusivamente alla necessità di riscaldare i residui (5 kg di ceneri da APC/kg CO₂) fino alla specifica temperatura di carbonatazione richiesta (ovvero 673 K). Sebbene questa scelta progettuale comporterebbe una notevole riduzione del fabbisogno energetico del processo ZECOMIX, evitando di condurre l'attuale step di rigenerazione del CaO, la sua fattibilità è ostacolata dalla ridotta disponibilità di residui idonei.

Per questo motivo è risultata maggiormente percorribile la seconda opzione che prevede l'inserimento del processo di carbonatazione a valle dell'attuale configurazione impiantistica della piattaforma ZECOMIX. In questo caso, nel modello di calcolo sono state prese in considerazione le route di carbonatazione acquosa (rapporto liquido/solido superiore a 2 l/kg) e ad umido (rapporto liquido/solido inferiore a 1 l/kg). In particolare le richieste di materiale ed energia sono state stimate considerando i test condotti su quattro diverse tipologie di minerali e su nove diverse tipologie di residui industriali provenienti dall'industria siderurgica (scorie da BOF, EAF AOD) e dal trattamento termico dei rifiuti (ceneri da APC). In base ai risultati ottenuti nella seconda configurazione è emerso che per quanto riguarda la route acquosa le minori richieste energetiche si ottengono utilizzando l'olivina (T=458 K, pCO₂=15 MPa, L/S=2.33 l/kg, t=2 ore) per i minerali e il terzo tipo di scorie da BOF (T=373 K, pCO₂=1 MPa, L/S=5 l/kg, t=30 minuti) per i residui. In queste due condizioni le richieste di materiale stimate sono risultate pari rispettivamente a 3 kg/kg CO₂ per l'olivina e 3.9 kg/kg CO₂ per le BOF3. Nel caso della route ad umido, invece, sebbene le minori richiesta energetica sono state stimate considerando un processo di carbonatazione di scorie da AOD (T=458 K, pCO₂=15 MPa, L/S=2.33 l/kg, t=2 ore) e ceneri da APC (T=323 K, pCO₂=0.1 MPa, L/S=0.4 l/kg, t=1 ora) ed è risultata in entrambi i casi pari a 1.1 MJ/kg CO₂, l'effettiva applicabilità del processo è fortemente ostacolata dalla limitata disponibilità di queste due tipologie di residui. Escludendo, perciò, i risultati

ottenuti per queste due tipologie di residui, la minor richiesta di energia (pari a 2.1) nella configurazione 2 con una route di carbonatazione ad umido è stata ottenuta per le scorie da BOF4 nella condizione operativa R52 ($T=323\text{ K}$, $p\text{CO}_2=0.1\text{ MPa}$, $L/S=0.3\text{ l/kg}$, $t=1\text{ ora}$) per la quale è stata calcolata una richiesta di residui di 10.1 kg/kg CO_2 .

Confrontando infine i risultati ottenuti nella configurazione 2 per la stessa tipologia di residuo (BOF2 e BOF3) si può osservare che le richieste di energia stimate per le due route di carbonatazione risultano essenzialmente uguali mentre le richieste di materiali sono molto maggiori nel caso del processo di carbonatazione ad umido ($8.3\text{-}10\text{ kg/kg CO}_2$ invece di $3.9\text{-}4\text{ kg/kg CO}_2$).

In conclusione, in base ai risultati ottenuti nel presente lavoro per quanto riguarda l'integrazione di un processo di carbonatazione nella piattaforma ZECOMIX, potrebbe essere interessante condurre prove sperimentali ad una scala maggiore di quella di laboratorio utilizzando il syngas attualmente prodotto dall'impianto. In quest'ottica si potrebbe condurre una campagna sperimentale utilizzando ad esempio dei reattori ENEA in scala bench per testare le rese di carbonatazione di diversi residui utilizzando il syngas prodotto nella piattaforma ZECOMIX in diverse configurazioni (ad es. prima o dopo il CO-shift) e valutare le relative richieste di materiale ed energia del processo integrato.

5 Riferimenti bibliografici

1. A. Calabrò, "Il ciclo "ZECOMIX": la sfida ENEA per l'energia zero emission da combustibili fossili", EAI Energia Ambiente e Innovazione, Speciale Le Tecnologie di Carbon Capture and Storage, 1-2 (2011), 77-92.
2. A. Pettinau, C. Frau, F. Ferrara, "Performance assessment of a fixed-bed gasification pilot plant for combined power generation and hydrogen production", Fuel Processing Technology, 92 (2011), 1946-1953.
3. M. Galhetas, H. Lopes, M. Freire, P. Abelha, F. Pinto, I. Gulyurtlu, "Characterization, leachability and valorization through combustion of residual chars from gasification of coals with pine", Waste Management, 32 (2012), 769-779.
4. F. Li, J. Huang, Y. Fang, Y. Wang, "Formation mechanism of slag during fluid-bed gasification of lignite", Energy fuels, 25 (2011), 273-280.
5. J.F. González, S. Román, J.M. Encinar, G. Martínez, "Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85 (2009), 134-141.
6. O.D. Beltramba, K. Gallucci, P.U. Foscolo, "Studio sperimentale delle proprietà catalitiche dell'olivina in un gassificatore a letto fluidizzato: influenza del trattamento termico", Report Ricerca di Sistema Elettrico, 186 (2012).
7. Z. Abu El-Rub, E.A. Bramer, G. Brem, "Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction", Fuel, 87 (2008), 2243-2252.
8. K.H. van Heek, H. J. Muhlen, "Aspects of coal properties and constitution important for gasification", 64 (1985), 1405-1414.
9. J.C. van Dyk, S.A. Benson, M.L. Laumb, B. Waanders, "Coal and coal ash characteristics to understand mineral transformations and slag formation", Fuel, 88 (2009), 1057-1063.
10. J.C. van Dyk, S. Melzer, A. Sobiecki, "Mineral matter transformation during Sasol-Lurgi fixed bed dry bottom gasification – utilization of HT-XRD and FactSage modelling", Minerals Engineering, 19 (2006), 1126-1135.
11. R.H. Matjie, C. van Alphen, P.C. Pistorius, "Mineralogical characterisation of Secunda gasifier feedstock and coarse ash", Minerals Engineering, 19 (2006), 256-261.
12. L.J. Moitsheki, R.H. Matjie, A. Baran, O.I. Mooketsi, H.H. Schobert, "Chemical and mineralogical characterization of a South African bituminous coal and its ash, and effect on pH of ash transport water", Minerals Engineering, 23 (2010), 258-261.
13. S.K. Falcone, H.H. Schobert, D.K. Rindt, S. Braun, "Mineral transformations during ashing and slagging of selected low-rank coals", American Chemical Society, 29 (1984), 76-83.
14. A.G. Kim, "Soluble metals in coal gasification residues", Fuel, 88 (2009), 1444-1452
15. R.H. Matjie, C. van Alphen, "Mineralogical features of size and density fractions in Sasol coal gasification ash, South Africa and potential by-products", Fuel, 87 (2008), 1439-1445.
16. E.R. Bobicki, Q. Liu, Z. Xu, H. Zeng, "Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes", Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012), 302-320.
17. R. Baciocchi, G. Costa, D. Zingaretti, M. Mazzotti, M. Werner, A. Poletti, R. Pomi, M. Falasca, "Studio sulle potenzialità della carbonatazione di minerali e residui industriali per lo stoccaggio di anidride carbonica prodotta da impianti di piccola/media taglia", Report ENEA- Ministero dello Sviluppo Economico Ricerca di Sistema Elettrico RDS/2010/48 (2010).
18. R. Baciocchi, G. Costa, M. Di Gianfilippo, M. Morone, D. Ochsenein, 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", Report ENEA- Ministero dello Sviluppo Economico Ricerca di Sistema Elettrico RSE/2011/288 (2011).

- 19.W.K. O'Connor, D.C. Dahlin, G.E. Rush, S.J. Gerdemann, L.R. Penner, D.N. Nilsen, "Aqueous mineral carbonation: mineral availability, pretreatment, reaction parametrics and process studies", Report DOE/ARC-TR-04-002 (2005), Albany Research Center.
- 20.W.J.J. Huijgen, G.J. Ruijg, R.N.J. Comans, G.J. Witkamp, "Energy consumption and net CO₂ sequestration of aqueous mineral carbonation", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006), 9184-9194.
- 21.V. Prigiobbe, A. Polettini, R. Baciocchi, "Gas–solid carbonation kinetics of Air Pollution Control residues for CO₂ storage", *Chemical Engineering Journal* 148 (2009), 270-278.
- 22.R. Baciocchi, G. Costa, E. Di Bartolomeo, A. Polettini, R. Pomi, "The effects of accelerated carbonation on CO₂ uptake and metal release from incineration APC residues", *Waste Management* 29(2009.), 2994-3003.
- 23.R. Baciocchi, G. Costa, E. Di Bartolomeo, A. Polettini, R. Pomi, "Carbonation of stainless steel slag as a process for CO₂ storage and slag valorization", *Waste and Biomass Valorization* 1 (2010), 467-477.
- 24.R. Baciocchi, G. Costa, E. Di Bartolomeo, A. Polettini, R. Pomi, "Wet versus slurry carbonation of EAF steel slag", *Greenhouse Gases: Science and Technology* 1 (2011), 312–319.
- 25.R. Baciocchi, G. Costa, M. Di Gianfilippo, A. Polettini, R. Pomi, A. Stramazzo, "Evaluation of the CO₂ storage capacity of different types of steel slag subjected to accelerated carbonation", in: *Proceedings of Crete 2012, 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*, 12-14 September 2012, Chania, Crete, Greece.
- 26.W.J.J. Huijgen, G.J. Witkamp, R.N.J. Comans, "Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation", *Environmental Science and Technology* 39 (2005), 9676-9682.
- 27.S.J.T. Hangx, C.J. Spiers, "Coastal spreading of olivine to control atmospheric CO₂ concentrations: A critical analysis of viability", *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3 (2009), 757-767.
- 28.R.H. Perry, D.W. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", McGraw-Hill, 1987, New York.
- 29.R.A. Robie, B.S. Hemingway, J.R. Fisher, "Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascal) pressure and at higher temperatures", United States Government Printing Office, 1978, Washington.
- 30.K.M. Allal, J.C. Dolignier, G. Martin, "Determination of thermodynamical data of calcium hydroxychloride", *IFP Institut francais du Petrole Journal* 52 (1997), 361–368.
- 31.C. Schmetterer, P.J. Masset, "Heat capacity of compounds in the CaO-SiO₂ System – A review", *Journal of Phase Equilibria & Diffusion* 33 (2012), 261-275.
- 32.R.A. Robie, H.T. Haselton, J. Hemingway, J.B.S. Hemingway, "Heat capacities and entropies of rhodochrosite (MnCO₃) and siderite (FeCO₃) between 5 and 600 K", *American Mineralogist* 69 (1984), 349-357.
- 33.D.L. McCollum, J.M. Ogden, "Techno-Economic models for carbon dioxide compression, transport and storage & correlations for estimating carbon dioxide density and viscosity". UC Davis: Institute of Transportation Studies (UCD), 2006.
- 34.ENEA, Federambiente, Rapporto sul recupero energetico da rifiuti urbani in Italia, 3° edizione, marzo 2012.
35. M. Morone, G. Costa, A. Polettini, R. Pomi, R. Baciocchi, "Valorization of steel slag by a combined carbonation and granulation treatment", in pubblicazione su *Minerals Engineering* (2013)

Appendice

Il gruppo di ricerca di Ingegneria Sanitaria Ambientale (ISA) del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica dell'Università degli studi di Roma "Tor Vergata", è formato da ricercatori che operano sia sul fronte della didattica universitaria, con diversi corsi di settore, sia su quello della ricerca scientifica, con risultati riconosciuti a livello nazionale ed internazionale.

I principali argomenti di ricerca sono:

- Cattura, stoccaggio e utilizzo della CO₂;
- Bonifica e gestione dei siti contaminati e dismessi;
- Valorizzazione dei residui industriali;
- Trattamento e gestione di rifiuti solidi;
- Analisi del Ciclo di Vita (LCA);
- Trattamento delle acque.

Il Laboratorio di Ingegneria Ambientale, struttura operativa del gruppo di ricerca, è dotato di strumentazioni di ultima generazione, che permettono di realizzare un'ampia gamma di analisi chimiche, fisiche e ambientali e di effettuare prove di fattibilità finalizzate allo sviluppo di processi di trattamento applicabili a diverse matrici ambientali. Tutto il personale strutturato fa parte dell'Associazione Nazionale di Ingegneria Sanitaria Ambientale (ANDIS) e del gruppo italiano di Ingegneria Sanitaria Ambientale (GITISA). Il gruppo è stato ed è tuttora coinvolto in numerosi progetti di ricerca nazionali ed internazionali. In particolare, partecipa o ha partecipato ai seguenti progetti: Progetto Europeo FP7 Holistic Management of Brownfield Regeneration (HOMBRE) (Gennaio 2011 – Gennaio 2015), Progetto Europeo Life+: UPGAS-LOW CO₂ (Gennaio 2010 – Giugno 2012) e Progetto PRIN: Processi innovativi biologici e chimico-fisici e tecniche di monitoraggio per la bonifica dei suoli inquinati (Novembre 2004 – Novembre 2006). Inoltre, si segnalano attività di ricerca applicata nell'ambito di numerosi progetti di ricerca su tecnologie di bonifica in-situ e approcci innovativi di analisi di rischio finanziati dal gruppo ENI, attività nel campo della gestione dei rifiuti finanziati da AMA e nel campo del trattamento delle acque, finanziate dal gruppo ACEA. Infine, il gruppo di ricerca è promotore della rete sulla gestione e bonifica di siti contaminati (www.reconnet.net) ed è membro del CO₂ club (www.co2club.it).