



Ricerca di Sistema elettrico

Applicazione in scala pilota del processo di carbonatazione di residui industriali alcalini per lo stoccaggio minerale di CO₂

R. Baciocchi, G. Costa, P. Librandi, M. Morone



APPLICAZIONE IN SCALA PILOTA DEL PROCESSO DI CARBONATAZIONE DI RESIDUI INDUSTRIALI ALCALINI PER LO STOCCAGGIO MINERALE DI CO₂

Renato Baciocchi, Giulia Costa, Paola Librandi, Milena Morone

(Laboratorio di Ingegneria Ambientale, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica, Università degli studi di Roma "Tor Vergata")

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta da combustibili fossili

Obiettivo: Sperimentazione del ciclo di assorbimento sull'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Sperimentazione del processo di 'mineral carbonation' come opzione tecnologica per lo stoccaggio della CO₂ (impianto VALCHIRIA)*"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Stefano Stendardo

Responsabile scientifico DICII: Prof. Ing. Renato Baciocchi

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
ATTIVITÀ A: SELEZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI	7
A.1. MATERIALI.....	7
A.1.1. Scorie BOF.....	7
A.1.2. Ceneri CFBC (Circulating Fluidized Bed Combustion)	8
A.2. METODI	9
A.2.1. Caratterizzazione fisica.....	9
A.2.2. Caratterizzazione chimica.....	11
A.2.3. Caratterizzazione mineralogica	12
A.2.4. Comportamento ambientale	12
A.3. RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE.....	13
A.3.1. Caratterizzazione fisica.....	13
A.3.2. Caratterizzazione chimica.....	15
A.3.3. Caratterizzazione mineralogica	17
A.3.4. Comportamento ambientale	17
A.4. SELEZIONE DEL MATERIALE	18
ATTIVITÀ B: PROVE DI CARBONATAZIONE IN UN REATTORE PILOTA A TAMBURO ROTANTE	20
B.1. METODI	20
B.1.1. Test preliminari su scala di laboratorio in condizioni statiche	20
B.1.2. Test preliminari su scala di laboratorio in condizioni dinamiche	21
B.1.3. Test condotti su scala pilota nel reattore a tamburo rotante della piattaforma "Valchiria"	22
B2. RISULTATI	23
B.2.1. Test preliminari su scala di laboratorio in condizioni statiche	23
B.2.2. Test preliminari a scala di laboratorio in condizioni dinamiche.....	26
B.2.3. Test condotti su scala pilota nel reattore a tamburo rotante della piattaforma "Valchiria"	31
CONCLUSIONI	36
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	37

Sommario

Le attività condotta nell'ambito del presente contratto di ricerca stipulato tra ENEA ed il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica (DICII) dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" hanno avuto come obiettivo l'applicazione in scala pilota del processo di carbonatazione accelerata (mineral carbonation) di residui industriali alcalini come opzione tecnologica per lo stoccaggio della CO₂. In accordo a quanto previsto nell'allegato tecnico al contratto di ricerca, le attività di ricerca sono state strutturate in due fasi:

- Fase A, finalizzata alla selezione e caratterizzazione dei residui industriali maggiormente idonei al trattamento di carbonatazione, che sono stati valutati in termini di distribuzione granulometrica, composizione elementare, contenuto di carbonio inorganico, composizione mineralogica e comportamento ambientale;
- Fase B, finalizzata alla valutazione delle prestazioni del processo di carbonatazione a scala pilota, durante la quale sono state effettuate prove di carbonatazione in un reattore a tamburo rotante disponibile nella piattaforma ENEA VALCHIRIA. I parametri operativi del processo di carbonatazione a scala pilota sono stati selezionati sulla base dei risultati di prove preliminari condotte in due dispositivi sperimentali; un reattore statico e un reattore rotante, di carbonatazione/granulazione che permette di ottenere anche l'accrescimento dimensionale del materiale sottoposto a trattamento con la possibilità di produrre un materiale di dimensioni idonee ad un eventuale utilizzo come aggregato nel settore delle costruzioni.

Per quanto concerne la prima fase, sono stati selezionati quali residui idonei per la sperimentazione sia da un punto di vista delle caratteristiche chimico-fisiche e mineralogiche, che della loro disponibilità a scala nazionale ed internazionale, le scorie generate dalle unità BOF (Basic Oxygen Furnace) di un'acciaieria a ciclo integrato. Le scorie analizzate, già sottoposte nell'impianto di provenienza a trattamento di macinazione per il recupero del ferro, presentavano una dimensione media pari a 0.5 mm e una dimensione massima inferiore a 2 mm. Sono risultate costituite prevalentemente da calcio (212.42 g/kg), ferro (178.7 g/kg), magnesio (44.1 g/kg) e silicio (39.1 g/kg), con un contenuto di carbonio inorganico pari allo 0.6%. Dal punto di vista del comportamento ambientale, i risultati dei test di cessione hanno mostrato che il pH dell'eluato è alcalino (superiore a 12), mentre si è osservato che le concentrazioni dei principali metalli rispettano i limiti previsti per il riutilizzo e per il conferimento in discarica per rifiuti inerti.

Nella seconda fase dell'attività di ricerca sono stati effettuati test di granulazione/carbonatazione su scala pilota nel tamburo rotante facente parte dell'impianto Valchiria. I test sono stati condotti alle temperature di 34, 37 °C e 50 °C con un contenuto di CO₂ nel gas flussato all'interno del reattore pari rispettivamente al 40%, 46% e 40%. Tutti i test sono stati effettuati mantenendo l'inclinazione del reattore nulla, velocità di rotazione pari a 8 rpm e adottando un tempo di reazione pari a 20-30 minuti circa. Tutte le prove sono state condotte miscelando preliminarmente le scorie con acqua, ad un rapporto liquido/solido pari a 0.17 l/kg, selezionato sulla base dei risultati ottenuti nei test sperimentali di granulazione/carbonatazione condotti a scala di laboratorio. Il campione ottenuto al termine di ciascuna prova è stato sottoposto a curing in aria a condizioni controllate (T=25 °C e RH=100%) per almeno 12 giorni ed analizzato in termini di distribuzione granulometrica, CO₂ uptake e comportamento ambientale. La dimensione media del prodotto del trattamento (D₅₀) è risultata variabile da circa 1 mm per temperature pari a 34 e 37 °C a 0.5 mm per T= 50 °C, quest'ultima paragonabile a quella del materiale tal quale. A valle del trattamento, la percentuale di CO₂ stoccata (CO₂ uptake) sotto forma di carbonato di calcio nei residui è risultata confrontabile e variabile tra il 4 e il 6%, mentre, per tutti i campioni analizzati, si è osservato un incremento pari circa al doppio dopo il periodo di curing. Tali valori sono risultati maggiori di quelli raggiunti a scala di laboratorio, sia nel reattore statico a 50°C, che nel reattore rotante di granulazione/carbonatazione. Infine, per quanto riguarda gli effetti del trattamento sul comportamento ambientale delle scorie, dalle prove condotte sia nell'unità pilota che nei reattori in scala di laboratorio è stato riscontrata una diminuzione del pH dell'eluato di oltre un'unità, una riduzione della lisciviazione del Ba e un aumento del rilascio di Cr e V rispetto alle scorie tal quali.

Introduzione

Per il settore energetico e altri comparti industriali, quali in particolare la siderurgia e l'industria del cemento, i processi di cattura e stoccaggio della CO₂ rappresentano allo stato attuale una strategia indispensabile per ottenere una riduzione significativa delle emissioni di questo gas serra. Tra le tecniche di stoccaggio dell'anidride carbonica attualmente investigate, appare di particolare interesse il processo di mineralizzazione ex-situ attraverso il quale la CO₂ viene fatta reagire con matrici contenenti ossidi o silicati di metalli alcalino terrosi formando un prodotto solido, insolubile in acqua e termodinamicamente stabile (carbonato di calcio o magnesio). Tale processo, detto di carbonatazione, può essere realizzato impiegando minerali puri o di scarto (in particolare silicati di magnesio come l'olivina e il serpentino o silicati di calcio come la wollastonite), nonché residui solidi alcalini prodotti da processi industriali di vario tipo. Questi ultimi presentano una serie di vantaggi rispetto ai minerali. In primo luogo sono tipicamente disponibili in grandi quantità negli stessi siti di emissione della CO₂, consentendo di evitare i costi connessi alla estrazione e trasporto del minerale. Inoltre, sono generalmente caratterizzati da una maggiore reattività rispetto alla CO₂, consentendo di operare a condizioni meno severe e senza necessità di pretrattamento. Infine, il processo di carbonatazione può rappresentare uno step di valorizzazione dei residui, migliorandone le proprietà ambientali e consentendone il riutilizzo per specifiche applicazioni. La potenziale idoneità di un residuo industriale ad essere utilizzato come feedstock del processo di carbonatazione dipende dai seguenti requisiti [1]:

- disponibilità in forma solida;
- natura inorganica;
- proprietà alcaline (pH>8);
- composizione caratterizzata da alti tenori di calcio e magnesio.
- elevata capacità di sequestro di CO₂ per unità di massa.

Esempi di residui solidi che verificano questi requisiti e che risultano pertanto potenzialmente adatti per la carbonatazione minerale sono le scorie di fondo da impianti di incenerimento di rifiuti solidi urbani [2], differenti tipologie di scorie di acciaieria [3] e residui da impianti per il trattamento fumi prodotti da centrali elettriche [4].

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 delle annualità 2011 e 2013, 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.

Nel presente report sono descritte le attività di ricerca condotte nel corso dell'annualità 2014 nell'ambito del contratto di ricerca sulla "Applicazione in scala pilota del processo di carbonatazione di residui industriali alcalini per lo stoccaggio di CO₂", stipulato tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica dell'Università degli Studi di Roma Tor Vergata (DICII) nell'ambito del tema 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 2014 dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico.

In particolare, la prima sezione del rapporto riporta i risultati delle attività sperimentali (Attività A) finalizzate alla caratterizzazione chimico-fisica, mineralogica e ambientale dei residui industriali presi in considerazione nel presente progetto: le scorie di acciaieria prodotte da convertitore a ossigeno (Basic Oxygen Furnace slags, BOF) e le ceneri derivanti da un letto fluido ricircolante (CFBC) impiegato per la combustione del carbone in una centrale termoelettrica.

La seconda sezione riporta invece le modalità di conduzione ed i risultati dei test di carbonatazione delle scorie BOF (Attività B), selezionate per il prosieguo delle attività al termine della fase A, condotti preliminarmente a scala di laboratorio e successivamente a scala pilota nel reattore a tamburo rotante della piattaforma ENEA Valchiria.

Attività A: selezione e caratterizzazione dei materiali

A.1. Materiali

Questa attività è stata finalizzata alla selezione dei residui da utilizzare per le prove di carbonatazione in scala pilota. A tale scopo, sono state in primo luogo individuate due tipologie di residui che possedessero i requisiti discussi in precedenza. Come già accennato, la scelta è caduta sulle scorie di acciaieria prodotte da convertitore a ossigeno (Basic Oxygen Furnace slags, BOF) e le ceneri derivanti da un letto fluido riciccolante (CFBC) impiegato per la combustione del carbone in una centrale termoelettrica.

A.1.1. Scorie BOF

Le scorie BOF costituiscono uno dei sottoprodotti della produzione dell'acciaio a ciclo integrale, realizzata attraverso una serie di processi correlati tra loro, di cui i principali sono: produzione del coke metallurgico, produzione di agglomerato di minerali di ferro, produzione di ghisa e produzione di acciaio con relativa colata continua. A questi processi possono seguire delle fasi di trasformazione dell'acciaio, nonché la produzione di energia elettrica e/o vapore attraverso anche l'utilizzo di gas siderurgici (gas di cokeria, gas di altoforno, gas di acciaieria). Il ciclo integrale fa quindi uso di un altoforno (Blast Furnace, BF), in cui gli ossidi di ferro, sotto forma di minerale, agglomerato e pellets, vengono caricati dall'alto. Lungo il forno, il materiale reagisce con i gas caldi riducenti costituiti da CO, CO₂ e N₂, sviluppati nella parte bassa del forno, a seguito della combustione tra l'aria calda insufflata e il coke, e si trasforma in ghisa. Le ghise di prima fusione, cioè quelle provenienti direttamente dall'altoforno, devono essere sottoposte a successivi trattamenti di conversione sia per rimuovere l'eccesso di carbonio, che per il controllo degli elementi in lega desiderati.

Il più importante processo di affinazione e trasformazione della ghisa, ed anche il più diffuso al mondo, è il convertitore ad ossigeno (Basic Oxygen Furnace, BOF). In genere, la ghisa deve essere pretrattata, mediante processi di de-solfurazione, de-fosforazione e de-silicizzazione, effettuati aggiungendo calce alla ghisa liquida. Nel convertitore ad ossigeno, il processo di affinazione della ghisa (dal 4% circa a meno dell'1%), avviene mediante una lancia che insuffla ossigeno dall'alto, posizionata ad una certa altezza rispetto alla superficie del bagno metallico. L'impatto dell'ossigeno con il bagno metallico fuso crea una zona di reazione a temperatura elevata per l'ossidazione diretta del materiale. A causa della forte turbolenza si ha la rapida diffusione e l'assorbimento dell'ossigeno flussato, favorendo così l'ossidazione del carbonio e di altri composti (ad es.: silicio, manganese e, fosforo). Terminata questa fase, l'acciaio viene colato ed inviato ad altri trattamenti per il raggiungimento della composizione chimica richiesta. La calce aggiunta, insieme ai metalli ossidati, forma le scorie all'interno del bagno metallico, che andranno eliminate e separate dall'acciaio. In genere, le scorie sono materiali alcalini costituiti da silicati di Ca, Al e Mg, contenenti Fe, Mn e altri costituenti. La composizione delle scorie BOF varia in funzione delle condizioni produttive, così come evidenziato nella tabella seguente.

Tabella 1. Composizione chimica delle scorie BOF riportata in diversi studi di letteratura, espressa come contenuto di ossidi (%)

Riferimenti	Contenuto di ossidi (% in peso)				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃
[5]	37.02	18.01	2.61	14.1	14.1
[6]	41.3	12.5	2.4	4.3	31.2
[7]	47.88	12.16	1.22	0.82	n.r.
[8]	47.5	11.8	2	6.3	22.6
[9]	40.1	17.8	2.04	6.32	6.58

Il campione di scorie BOF utilizzato in questo studio (vedi Figura 1) è stato raccolto da un sito di produzione dell'acciaio a ciclo integrale, a valle degli step di frantumazione e separazione magnetica necessari per il recupero del ferro (deferrizzazione).



Figura 1. Scoria da convertitore ad ossigeno (BOF)

A.1.2. Ceneri CFBC (Circulating Fluidized Bed Combustion)

Le ceneri CFBC derivano dalla combustione di carbone e biomasse in un letto fluido circolante, in cui il combustibile è bruciato in un letto di particelle (sorbente e cenere) fluidizzato tramite l'aria di combustione che è introdotta dal basso mediante una serie di ugelli, operando a velocità del gas abbastanza elevate (4-8 m/s) da trascinare una larga porzione di solidi, che sono in seguito separati dai fumi e riciclati al combustore a letto fluido. La circolazione dei solidi, non solo consente di recuperare i fumi, ma anche di controllare il processo di combustione.

Tale tecnologia risulta essere molto efficiente per bruciare combustibili con un elevato tenore di zolfo, in quanto determina basse emissioni di SO_2 . I residui ottenuti sono costituiti principalmente da calce (CaO) e solfato di calcio (CaSO_4). La presenza di CaO nelle ceneri deriva dal processo di calcinazione del carbonato di calcio, aggiunto sotto forma di calcare nel reattore, mentre il solfato di calcio deriva dalla reazione della calce con l'ossido di zolfo, SO_2 , rimosso dai fumi di combustione. Entrambi questi componenti delle ceneri reagiscono con l'acqua sviluppando calore in una reazione fortemente esotermica, dando luogo a potenziali reazioni di espansione, ostacolando il riutilizzo tal quale nell'industria del cemento Portland e del calcestruzzo e complicandone lo smaltimento in discarica. Pertanto, il trattamento standard applicato alle ceneri in uscita dall'impianto consiste nell'idratare il residuo prima del suo smaltimento o eventuale riutilizzo, al fine di permettere la reazione della calce viva (CaO) con l'acqua, riducendone drasticamente le proprietà esotermiche e di espansione volumetrica.

A tal proposito, le ceneri CFBC analizzate in questo studio preliminare selettivo sono state di due tipi (vedi Figura 2): CFBC attive, ovvero campionate in impianto prima dell'idratazione e quindi contenenti calce viva, e CFBC spente, ovvero idratate e contenenti idrossido di calcio.

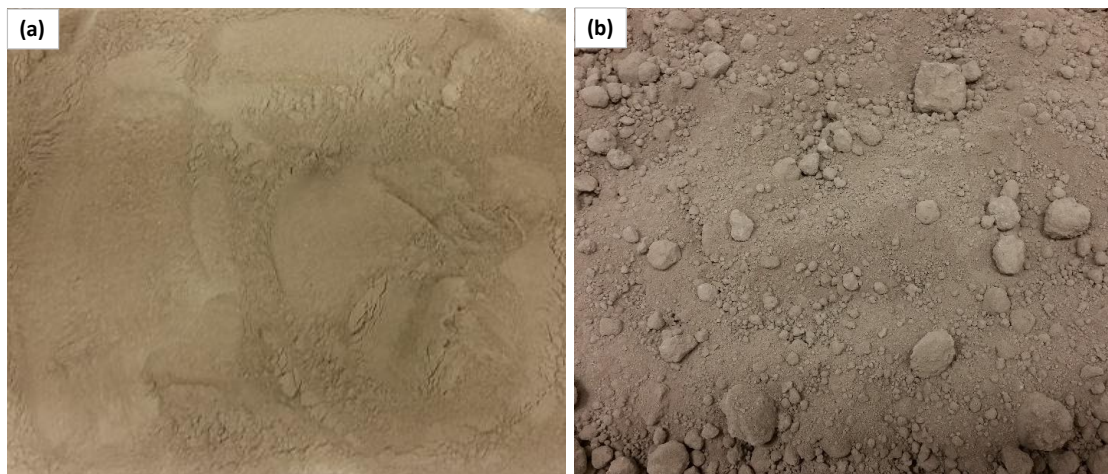


Figura 2. Scorie CFBC (a) attive e (b) spente

A.2. Metodi

La caratterizzazione fisica, chimica e mineralogica dei residui oggetto di studio ha riguardato la determinazione dei seguenti parametri: umidità e distribuzione granulometrica; composizione elementale e contenuto di carbonati; composizione mineralogica. Il comportamento ambientale delle scorie è stato valutato mediante test di cessione a pH naturale, secondo la procedura standard EN 12457-2.

A.2.1. Caratterizzazione fisica

Contenuto di umidità

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

$$U[\%] = \frac{P_i - P_f}{P_i} \cdot 100$$

Dove

- P_i [g] rappresenta il peso netto umido del campione;
- P_f [g] rappresenta il peso netto secco del campione.

Distribuzione granulometrica

L'obiettivo dell'analisi granulometrica è quello di determinare la distribuzione dimensionale delle particelle che compongono il materiale in esame. La curva di distribuzione dimensionale delle particelle solide componenti il materiale è stata determinata applicando la procedura standard ASTM D422. L'analisi granulometrica è stata condotta tramite vagliatura per mezzo di una serie di setacci di apertura via via decrescente, che sono stati sovrapposti e fatti vibrare tramite un vibrovaglio Retsch (As 200), separando i granuli in frazioni di diverse dimensioni, ognuna trattenuta dal corrispondente setaccio (Figura 3).



Figura 3. 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

A.2.2. Caratterizzazione chimica

Contenuto di carbonio totale

Per la determinazione del contenuto di carbonio organico totale (TOC) dei materiali in esame è stato utilizzato un analizzatore Shimadzu TOC-5000° (vedi Figura 4).

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

Le analisi sono state condotte in triplo seguendo la procedura standard UNI EN 13137.



Figura 4 Analizzatore Shimadzu TOC-5000A

Per effettuare le misure, i materiali sono stati omogeneizzati, essiccati all'aria e successivamente macinati con un mulino a vibrazione a dischi Retsch (Rs 200) fino ad ottenere una dimensione delle particelle inferiore a 177 µm. Il peso della quantità di campione da utilizzare per la prova è stato scelto in modo che la quantità di CO₂ liberata dal campione stesso rientrasse nell'intervallo operativo delle rette di calibrazione dello strumento (Figura 5).

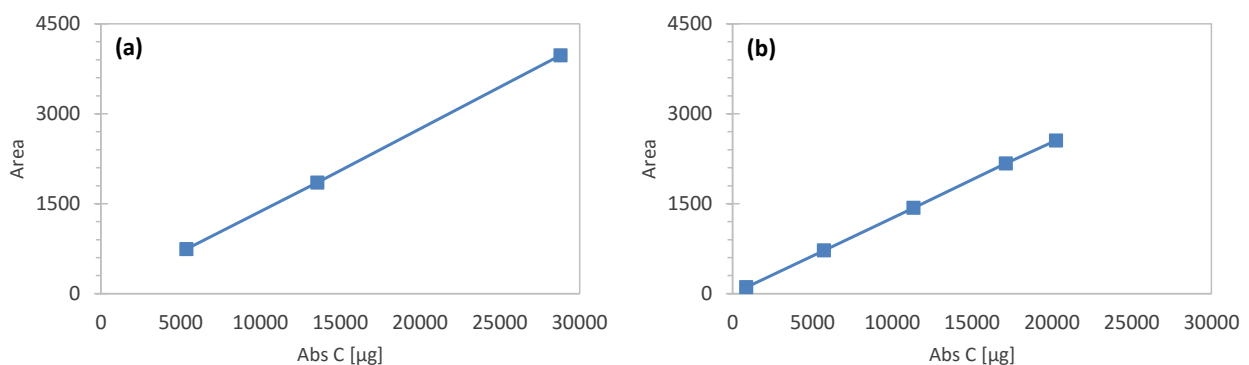


Figura 5 Curva di calibrazione utilizzata per la misura (a) del TC e (b) dell'IC

I campioni, pesati con una bilancia di precisione SI-234 della Denver Instrument, sono stati posti all'interno di navicelle in ceramica di allumina, precedentemente tarate. Per la misura del TC, la navicella contenente il campione del materiale da analizzare è stata adagiata, tramite opportune pinze, in un'apposita apertura che consente di introdurre il campione all'interno dello strumento attraverso una barra di scorrimento. La misurazione è stata avviata dopo alcuni minuti dall'istante in cui è stato introdotto il campione per evitare la presenza di CO₂ residua dovuta alle misurazioni precedenti o ad aria esterna. Analogamente, per la misura dell'IC, è possibile ripetere lo stesso iter seguito per la misura del TC, prestando cura al fatto che in questo caso, prima dell'inserimento della navicella nello strumento tramite la barra di scorrimento, occorre aggiungere una quantità adeguata di acido ortofosforico tale da coprire completamente il campione (circa 0.75 ml).

Analisi elementale

La composizione elementale 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 (basso fondente) 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.

A.2.3. Caratterizzazione mineralogica

L'analisi della mineralogia dei materiali esaminati è stata effettuata mediante diffrattometria a raggi X (X-ray diffraction, XRD). Il diffrattometro a raggi X usato per la sperimentazione è il Philips X'Pert PRO che utilizza il goniometro Bragg-Brentano, con un intervallo angolare 2θ iniziale 5°, finale 85°, quale passo angolare 0,02° e con un intervallo di tempo di 2 s.

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

A.2.4. Comportamento ambientale

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

La procedura prevede che il materiale venga posto in contatto con acqua deionizzata, con un rapporto liquido-solido (L/S) pari a 10 l/kg, per un tempo sufficiente a raggiungere le condizioni di equilibrio, ossia 24 h. Tali condizioni sono state raggiunte disponendo il materiale su di un tumbler in rotazione lenta, ad una velocità di circa 10 rpm. Nel caso in esame, il campione tal quale non è stato sottoposto ad alcuna frantumazione, in quanto il quantitativo di materiale avente dimensioni superiori a 4 mm era inferiore al 5 % in massa. 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).

A.3. Risultati della caratterizzazione

In questo paragrafo si riportano i principali risultati della caratterizzazione sia del campione di scorie BOF che dei campioni di scorie CFBC, analizzati presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università di Roma Tor Vergata. In particolare, sono stati analizzati i risultati delle prove di caratterizzazione fisica (umidità e distribuzione granulometrica), chimica (contenuto di carbonio organico TOC e composizione elementare) 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. In particolare, il comportamento alla lisciviazione del materiale è stato considerato un indicatore per poter stabilire la fattibilità del riutilizzo dei residui o del loro smaltimento in condizioni controllate. A tal proposito, le concentrazioni degli elementi misurate negli eluati del test di cessione sono state confrontate con i limiti di legge che regolano il recupero in procedura semplificata di rifiuti non pericolosi e inerti (D.M. 186/2006) e con i limiti di accettabilità in discarica (D.M. 27/09/2010).

A.3.1. Caratterizzazione fisica

Umidità

L'umidità iniziale del campione tal quale di scorie BOF è risultata pari a circa l'8%; pertanto, il materiale è stato essiccato sotto cappa per un periodo tale da ottenere un prodotto finale secco, con un'umidità pari all'1%.

Per quanto riguarda le ceneri CFBC attive, l'umidità iniziale del materiale è risultata circa pari allo 0.4%, per cui non è stato necessario eseguire la fase di essiccazione sotto cappa, mentre le CFBC spente, con un'umidità iniziale del 18%, hanno richiesto una fase preliminare di essiccazione per circa una settimana, al termine della quale l'umidità si è ridotta fino all'1.4%.

Distribuzione granulometrica

Il campione di scorie BOF pervenuto in laboratorio è risultato estremamente eterogeneo (come mostrato in Figura 1), con particelle di dimensioni comprese tra 0.5 mm e >10mm, probabilmente a causa della scarsa efficacia del trattamento di macinazione delle scorie, effettuato in impianto per il recupero del ferro. Pertanto, si è deciso di vagliare il materiale e di scartare la frazione avente dimensioni maggiori di 2 mm (rappresentante circa i 2/3 dell'intero campione) in quanto ritenuta non rappresentativa di un campione ottenuto in impianto a valle di un'efficace macinazione.

I risultati dell'analisi granulometrica condotta sulle scorie BOF sono riportati in Figura 6. Come si può osservare, il diametro medio delle scorie risulta pari a circa 0.5 mm, leggermente superiore rispetto a

quello riportato in [10]. Inoltre, è possibile descrivere l'andamento della curva mediante il coefficiente di uniformità C_U , definito come il rapporto fra il diametro corrispondente al 60% di materiale passante (D_{60}) ed il diametro corrispondente al 10% del passante (D_{10}). Un materiale può essere considerato uniforme per valori di $C_U \leq 1$ [11] e, nel caso in esame, il coefficiente di uniformità calcolato è risultato pari a 7.39, indice di una spiccata eterogeneità del materiale analizzato.

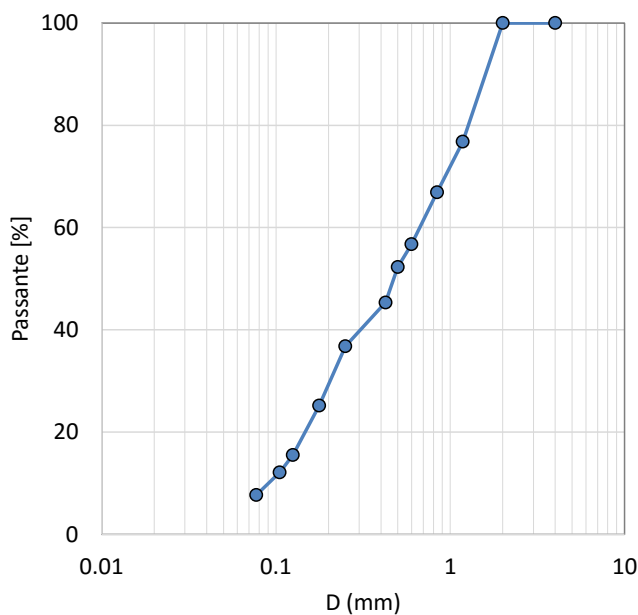


Figura 6. Curva granulometrica scorie BOF

I risultati dell'analisi granulometrica condotta sul campione di ceneri CFBC attive sono riportati in Figura 7a. La granulometria delle ceneri CFBC attive è risultata molto fine, con dimensioni variabili tra circa 0.1 mm a 1 mm, con un diametro medio pari proprio a 0.108 mm. Al contrario, le ceneri CFBC spente sono risultate estremamente eterogenee e grossolane dal punto di vista dimensionale (vedi Figura 7b), con particelle di dimensioni variabili tra 0.08 mm a circa 20 mm, con un diametro medio pari a 2 mm. Anche in questo caso, come per le scorie BOF, una volta eseguita la procedura per determinare la distribuzione granulometrica del campione, è stata separata dal resto del campione la frazione con dimensione caratteristica inferiore a 2 mm (pari a circa il 50% del totale), che è stata sottoposta a caratterizzazione.

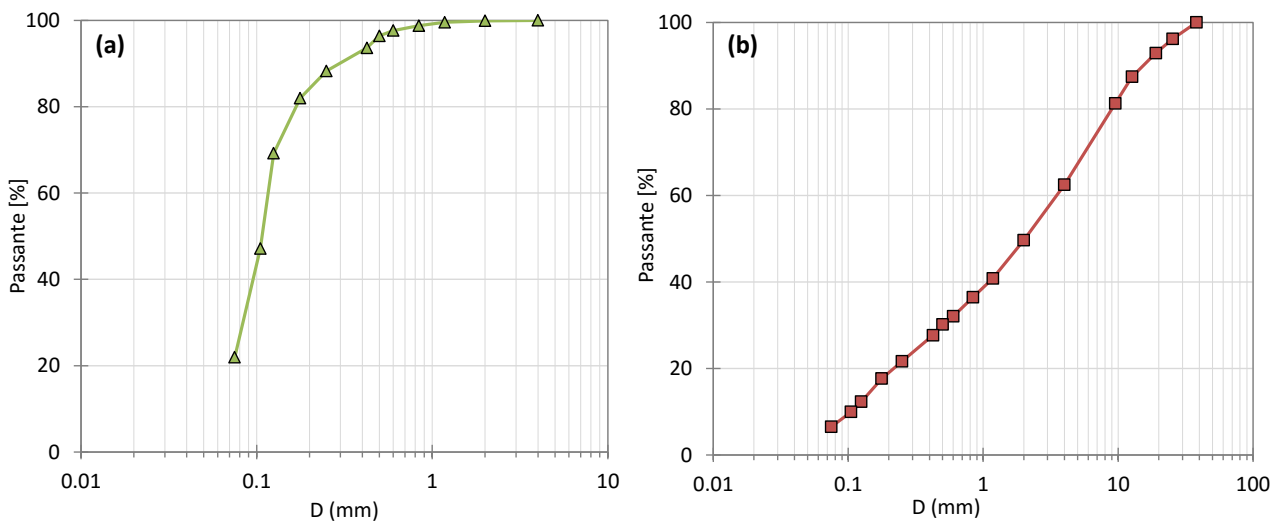


Figura 7. Distribuzione granulometrica di scorie CFBC (a) attive e (b) spente

A.3.2. Caratterizzazione chimica

Contenuto di Carbonio Totale

I risultati relativi al contenuto di Carbonio Totale (TC), dato dalla somma del Carbonio Inorganico (IC) e Organico (TOC) nel campione di scorie BOF sono riportati in Tabella 3. Si può osservare che il carbonio totale è pari a 1.3% circa, con un contributo confrontabile, pari a circa lo 0.6%, della frazione organica e di quella inorganica, quest'ultima riscontrata a concentrazione leggermente più alta di quella riportata in [10]. La presenza inattesa di una componente organica di carbonio può essere probabilmente legata al fatto che l'impianto dal quale provengono tali scorie è rimasto inattivo per un certo periodo di tempo e il campione di scorie ricevute è stato prelevato subito dopo la rimessa in funzione dell'impianto, che forse non aveva ancora raggiunto le condizioni di funzionamento a regime, determinando quindi solo una parziale ossidazione del carbonio presente nel carbon coke alimentato.

Tabella 3. Valori di TC, IC e TOC per le scorie BOF tal quali

	%
Carbonio totale TC	1.2563
Carbonio inorganico IC	0.6352
Carbonio organico totale TOC	0.6211

Per quanto riguarda entrambi i campioni di ceneri CFBC, i risultati ottenuti in termini di carbonio totale, riportati in Tabella 4, mostrano una percentuale confrontabile e pari a circa il 3%. Tale valore si ripartisce in maniera quasi equa in carbonio organico e inorganico per le CFBC attive, mentre per le ceneri spente risulta un contenuto di IC circa 3 volte maggiore rispetto al TOC.

Tabella 4. Valori di TC, IC e TOC per le ceneri CFBC attive e spente

	CFBC attive	CFBC spente
Carbonio totale TC [%]	2.7657	2.8877
Carbonio inorganico IC [%]	1.7513	2.2037
Carbonio organico totale TOC [%]	1.0143	0.6840

Composizione elementale

In Tabella 5 sono riportate le concentrazioni dei principali costituenti, espressi in g/kg, misurate per il campione di scorie BOF e per le ceneri CFBC attive e spente. Dai risultati si osserva che le scorie BOF sono costituite principalmente da Calcio (21.24%), Ferro (17.87%), Magnesio (4.4%) e Silicio (4%), in analogia a quanto riportato anche in altri studi condotti su questa tipologia di materiale [10, 12, 13].

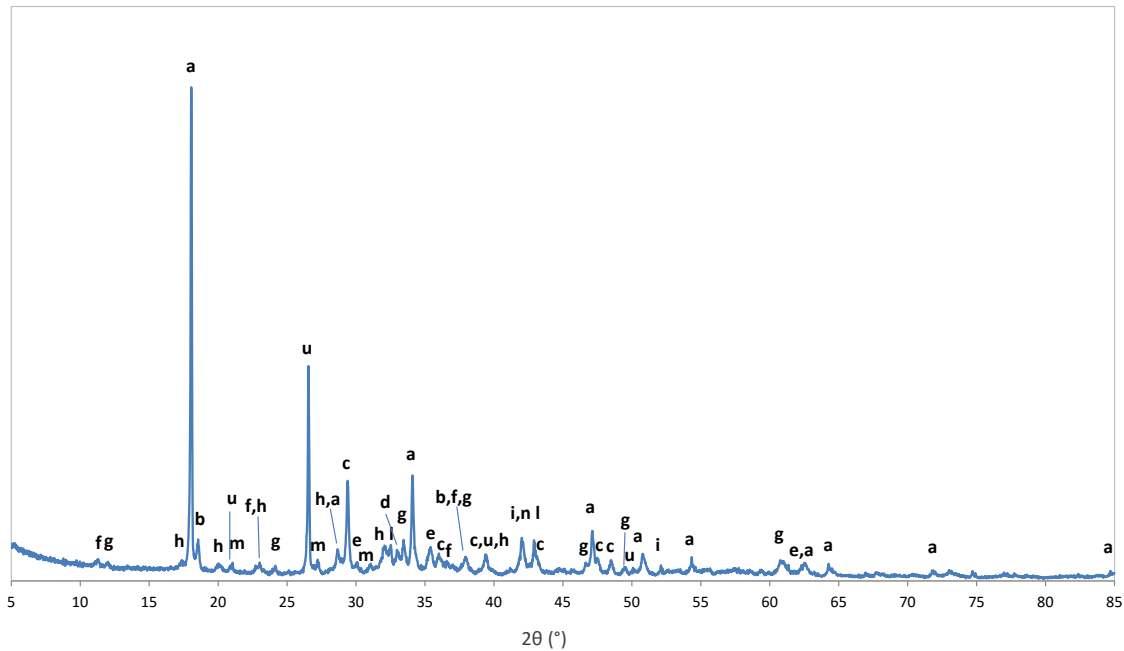
Per quanto riguarda invece le CFBC, non si osservano marcate differenze tra le due tipologie di ceneri e l'analisi elementale ha evidenziato che tali residui sono composti prevalentemente da Calcio (23.4% e 28.4%, rispettivamente per le ceneri attive e spente), silicio (circa 8%), alluminio (2.6%), ferro (2.4% e 3.3%, rispettivamente per le ceneri attive e spente) e magnesio (circa 2%).

Tabella 5. Composizione elementale (espressa in g/kg su base secca) del campione di scorie BOF e delle ceneri CFBC attive e spente

Elementi	Concentrazione (g/kg)		
	Scorie BOF	Ceneri CFBC attive	Ceneri CFBC spente
Al	21.23	26.93	25.22
Ba	0.07	1.86	1.47
Ca	212.42	233.53	284
Cd	0.1	0.09	0.15
Cr	2.5	0.04	0.05
Cu	0.18	0.15	0.16
Fe	178.68	24.4	32.67
K	1.77	10.52	7.17
Mg	44.11	22.5	20.43
Mn	15.5	0.77	0.71
Mo	0.01	0.02	0.05
Na	1.1	2.3	2.07
Si	39.1	84.6	79.72
V	0.377	0.09	0.1
Zn	0.27	0.22	0.22

A.3.3. Caratterizzazione mineralogica

I risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle scorie BOF sono espressi come spettro acquisito mediante analisi XRD. Come si può notare in Figura 8, i picchi più intensi appartengono alla portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), al quarzo (SiO_2) ed alla calcite (CaCO_3). Oltre all'idrossido di calcio, è stata rilevata la presenza dell'idrossido di magnesio sotto forma di brucite. Inoltre, sono stati identificati ossidi di silicio e di ferro, nonché diversi silicati di calcio (larnite) e di magnesio. Infine, diversamente da quanto atteso per tale tipologia di residui, è stata identificata una fase di carbonio che conferma quanto riscontrato nella misura del TOC.



Legenda: a) portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); b) brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); c) calcite (CaCO_3); d) larnite (Ca_2SiO_4); e) magnetite (Fe_3O_4); f) Calcium iron oxide (CaFe_2O_4); g) Srebrodolskite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$); h) Calcium iron silicon oxide hydrate ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{1.15}\text{O}_{4.6}(\text{OH})_{7.4}$); i) carbon (C); l) magnesite (MgCO_3); m) magnesium silicate ($\text{Mg}(\text{SiO}_3)$); n) wüstite (FeO); ; u) quartz (SiO_2)

Figura 8. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sul campione di scorie BOF

A.3.4. Comportamento ambientale

I risultati del test di lisciviazione a pH naturale condotto sia sulle scorie BOF che sui campioni di cenere CFBC attive e spente 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).

Si può osservare che il pH dell'eluato del test di cessione eseguito sulle scorie BOF è risultato pari a 12.6, in accordo con i valori riportati in letteratura [10] e con l'elevato contenuto di idrossido di calcio individuato tramite XRD. Tale valore risulta superiore al valore massimo ammissibile dai criteri nazionali sul riutilizzo dei rifiuti (DM 186/2006) che stabiliscono che il pH debba essere compreso fra 5.5 e 12. Al di là del pH, è possibile osservare che il rilascio di potenziali contaminanti organici dalle scorie BOF si è dimostrato molto contenuto, risultando inferiore ai limiti stabiliti sia per il conferimento in discarica per rifiuti inerti che per il riutilizzo, eccetto per il bario, la cui concentrazione è risultata esattamente pari al limite per il riutilizzo in procedura semplificata (1 mg/l).

Per quanto riguarda le ceneri CFBC, si può osservare in tabella che il pH dell'eluato del test di cessione è risultato fortemente alcalino (pH=12.67 per le ceneri attive e pH=12.95 per le spente) e superiore al valore massimo ammissibile dai criteri nazionali sul riutilizzo dei rifiuti (DM 186/2006). I principali elementi riscontrati in entrambe le tipologie di ceneri sono Ca, Na, K e Ba, mentre si osservano criticità per il rilascio di Mo che supera il limite per il conferimento in discarica per rifiuti inerti, in misura più rilevante per le ceneri CFBC attive.

Tabella 6. pH e concentrazioni (esprese in mg/l) misurate nell'eluato del test di cessione delle scorie BOF, CFBC spente e CFBC vive, confrontati con i limiti normativi. In corsivo sono riportate le concentrazioni risultate inferiori al limite di quantificazione dello strumento utilizzato per le analisi, mentre in grassetto i valori che superano uno o più limiti normativi.

	Scorie BOF	CFBC attive	CFBC spente	Conferimento in discarica D.M. 27/09/2010			Riutilizzo D.M. 186/2006
				Inerti	Non Pericolosi	Pericolosi	
pH	12.61	12.67	12.95	-	-	-	5.5 <> 12
Al	0.16	0.016	<0.03				
Ba	1	0.023	0.12	2	10	30	1
Ca	923.3	2194	1103.1				
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	0.004	0.1	0.5	0.005
Co	<0.003	<0.003	<0.003				0.25
Cr	<0.003	<0.003	<0.003	0.05	1	7	0.05
Cu	<0.02	<0.02	<0.02	0.2	5	10	0.05
Fe	<0.007	<0.007	<0.007				
K	9.1	23.24	187.31				
Mg	<0.06	<0.06	<0.06				
Mn	<0.001	<0.001	<0.001				
Mo	<0.005	0.2	0.12	0.05	1	3	-
Na	36.2	16.81	147.71				
Pb	0.014	<0.01	<0.01	0.05	1	5	0.05
Si	0.23	<0.1	<0.1				
V	<0.005	<0.005	<0.005	-	-	-	0.25
Zn	<0.01	<0.01	<0.01	0.4	5	20	3

A.4. Selezione del materiale

Il principale criterio utilizzato per selezionare il residuo più idoneo ad essere utilizzato nel trattamento di carbonatazione su scala pilota è consistito nella valutazione da un lato delle quantità di residuo prodotte e dall'altro della frazione di residuo effettivamente già inviata a riutilizzo. Per quanto riguarda le scorie di acciaieria, la produzione europea si attesta intorno ai 21,4 milioni di tonnellate (nel 2012), di cui il 46% costituito dalle scorie BOF. Di queste, in generale, solo poco più del 40% è riutilizzato per la realizzazione di sottofondi stradali, mentre più del 13% è smaltito in discarica (vedi Figura 9) in quanto, le caratteristiche

(ad es. dimensionali o relative al comportamento ambientale) possono non risultare idonee al riutilizzo nelle costruzioni dell'ingegneria civile [14].

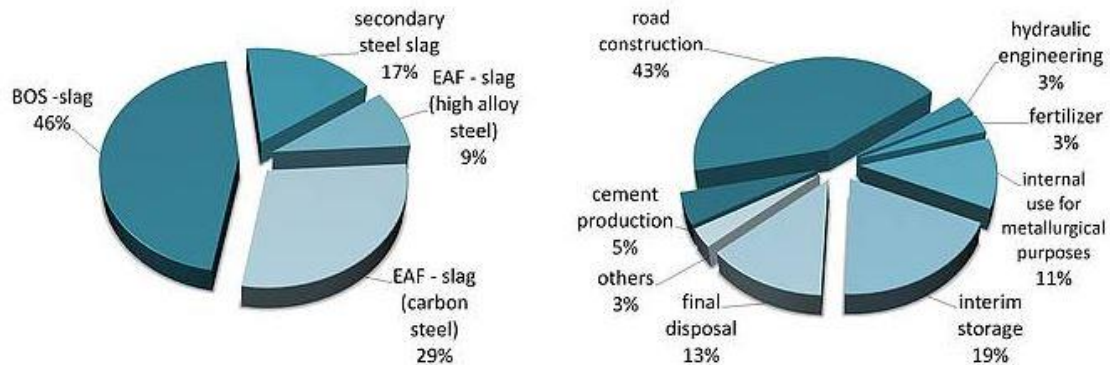


Figura 9. Produzione e riutilizzo di scorie di acciaieria [14]

Le ceneri di carbone invece, la cui produzione in Italia è di circa 1 Mt/a e sfiora in Europa i 40 Mt/a, rappresentano oggi un valido sottoprodotto del processo di generazione elettrica. Infatti, le centrali a carbone producono ogni anno in Italia circa 1 Mt di ceneri che per l'85% vengono destinate al riutilizzo. Il principale campo di impiego è nell'edilizia e nelle costruzioni come materia prima per la produzione di vari tipi di cemento, nella parziale sostituzione del cemento per la realizzazione di calcestruzzo e anche in altre applicazioni, come la produzione di leganti speciali [15]. Le ceneri CFBC ammontano in Italia solo a circa 0.1 Mt/y e la loro composizione, caratterizzata da un elevato contenuto di solfati, può ostacolarne un efficace riutilizzo, mentre lo smaltimento in discarica richiede comunque un pre-trattamento di idratazione per la riduzione del contenuto di calce viva.

Tenuto conto che entrambe le tipologie di residui attualmente presentano scarse opzioni di riutilizzo, la scelta del residuo da sottoporre a prove di carbonatazione in scala pilota è caduta sulle scorie di acciaieria BOF in considerazione dei maggiori quantitativi prodotti annualmente su scala nazionale e quindi della loro potenziale ricaduta in termini di CO₂ potenzialmente immagazzinabile e del fatto che gli ostacoli al riutilizzo delle CFBC legati al contenuto di solfati non potrebbero essere risolti dal processo di carbonatazione.

Attività B: PROVE DI CARBONATAZIONE IN UN REATTORE PILOTA A TAMBURO ROTANTE

B.1. Metodi

In questa sezione sono presentati e discussi i risultati delle prove di carbonatazione accelerata effettuate sulle scorie di acciaieria BOF. Prima di descrivere le modalità di conduzione delle prove pilota nel reattore a tamburo rotante della piattaforma sperimentale ENEA Valchiria, vengono descritte le prove preliminari in scala di laboratorio condotte al fine di individuare le condizioni operative più efficaci per la carbonatazione delle scorie BOF da utilizzare nei test in scala pilota.

B.1.1. Test preliminari su scala di laboratorio in condizioni statiche

Una prima tipologia di prove a scala di laboratorio è consistita in test di carbonatazione ad umido, condotti in un reattore in acciaio di capacità pari a 150 ml posto in un bagno termostatico per controllare la temperatura di reazione. Le prove sono state condotte inserendo nel reattore un certo quantitativo di scoria BOF, umidificata con una determinata quantità d'acqua demineralizzata. Successivamente il reattore è stato collegato ad una bombola di CO₂ (purezza del 99,99 %) mantenendo la pressione di CO₂ costante, regolando opportunamente il riduttore di pressione della bombola.

Una volta scelto il materiale da trattare e definite le condizioni operative, si è proceduto alla preparazione dei campioni. Per ogni prova sono stati realizzati 3 porta campioni ottenuti piegando opportunamente dei fogli di alluminio della misura di 5x5 cm². Ogni porta campione è stato poi pesato con una bilancia di precisione ottenendo così il peso della tara e sullo stesso è stato disposto il quantitativo di materiale prescelto essiccato. Per umidificare i campioni, sono state impiegate pipette o micropipette per aggiungere un determinato quantitativo di acqua distillata, in modo da fissare il rapporto L/S a determinati valori.

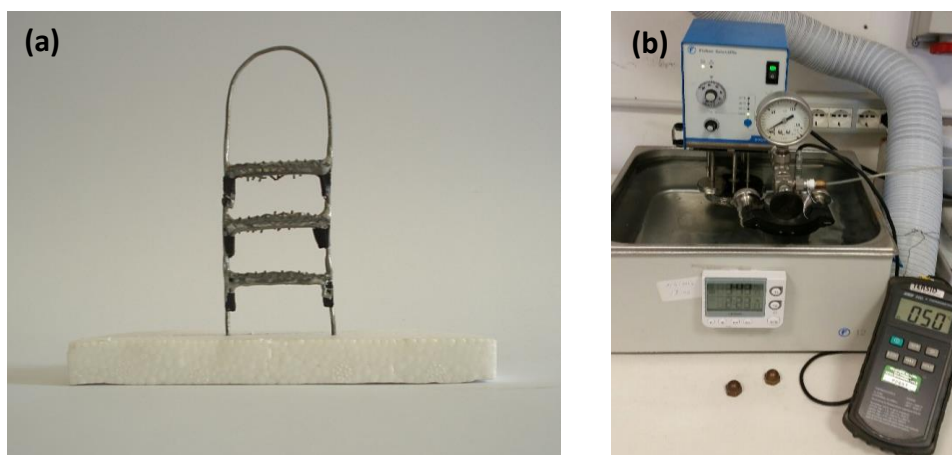


Figura 10 (a) Porta campioni in fil di ferro; (b) reattore in acciaio e bagno termostatico

Prima di inserire i campioni nel reattore, per fissare il valore dell'umidità della fase gassosa all'interno del reattore ad un valore di riferimento (75%), è stata aggiunta acqua distillata satura di cloruro di sodio (NaCl). Inseriti la soluzione salina e la struttura in fil di ferro con i tre campioni, si è provveduto a chiudere il reattore ermeticamente e ad immergere quest'ultimo in un bagno termostatico ad una temperatura prestabilita. Al raggiungimento della temperatura stabilita, misurata all'interno del reattore da una

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

A prova terminata, i campioni estratti dal reattore sono stati pesati e messi in stufa a 105 °C per non meno di 8 ore. Raffreddati in essiccatore, sono stati successivamente ripesati per determinarne il peso secco.

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

$$CO_{2uptake}[\%] = \frac{CO_{2fin}[\%] - CO_{2in}[\%]}{100 - CO_{2fin}[\%]} \cdot 100$$

Le percentuali di CO₂ presente inizialmente nel materiale e successivamente alla prova di carbonatazione sono state valutate tramite la percentuale di carbonio inorganico contenuto nel campione analizzato.

B.1.2. Test preliminari su scala di laboratorio in condizioni dinamiche

Un secondo setup di laboratorio utilizzato è un granulatore di diametro pari a 30 cm e altezza di 23 cm, con una velocità e inclinazione fissate pari a 24 rpm e 50°, rispettivamente. Con questo setup sperimentale sono state condotte due tipologie di prove sperimentali: prove di sola granulazione, operando a temperatura e pressione atmosferica (vedi Figura 11a); prove di granulazione-carbonatazione in atmosfera di CO₂, effettuate nel medesimo reattore, equipaggiato in questo caso con una copertura in Perspex dotata di un sistema di alimentazione della CO₂ alla pressione desiderata (vedi Figura 11b).



Figura 11. (a) Reattore di granulazione e (b) reattore di granulazione-carbonatazione

I test di granulazione e granulazione/carbonatazione sono stati eseguiti miscelando le scorie essiccate (500 g) con acqua deionizzata, in quantità tale da raggiungere un rapporto l/s idoneo per ottenere una efficace granulazione. Per garantire una distribuzione granulometrica iniziale omogenea del materiale evitando la formazione di agglomerati, le scorie umidificate sono state vagliate tramite un setaccio di apertura pari a 2

mm, come riportato in altri studi di letteratura [16, 17]. Tutte le prove hanno avuto durata pari a 30 minuti. I granuli ottenuti da ciascun test sono stati posti in curing per 28 giorni in condizioni controllate (T ambiente e umidità pari al 100%), in modo tale da garantire il completamento delle reazioni di idratazione. Al termine del periodo di curing, i granuli prodotti sono stati caratterizzati in termini di distribuzione granulometrica, uptake di CO₂ e comportamento ambientale.

B.1.3. Test condotti su scala pilota nel reattore a tamburo rotante della piattaforma “Valchiria”

I test sperimentali su scala pilota sono stati condotti nel tamburo rotante facente parte della piattaforma Valchiria, presente in ENEA-Casaccia. La realizzazione dell’impianto Valchiria nasce dall’esigenza di creare un sistema integrato di trattamento termico del carbone (pirolisi e gassificazione), attraverso l’utilizzo di due diversi reattori all’interno dei quali avvengono in modo separato i due processi chimico-fisici, realizzando la rimozione del tar dal syngas allo scopo di sviluppare tecnologie per l’utilizzo pulito di carbone. Infatti, il syngas prodotto dalla gassificazione del carbone contiene idrocarburi che condensando a bassa temperatura (tars) hanno un effetto estremamente dannoso sulle apparecchiature e sui condotti su cui si depositano [18].

La piattaforma Valchiria, di cui si riporta un’immagine in Figura 12, comprende:

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



Figura 12. Piattaforma Valchiria, vista d’insieme

Il pirolizzatore, di cui si mostrano alcuni dettagli in Figura 13, è stato impiegato come reattore rotante per effettuare le prove di carbonatazione in scala pilota con l’obiettivo primario di verificare la fattibilità e le prestazioni del processo in termini di sequestro di CO₂ ma anche di verificare l’effetto del trattamento sulla distribuzione dimensionale delle particelle di residuo. Il sistema di alimentazione del materiale nel reattore

rotante è costituito da una tramoggia con coclea, ma, per evitare l'impaccamento del materiale al suo interno, durante le prove il campione è stato introdotto manualmente dalla sezione di uscita del reattore.

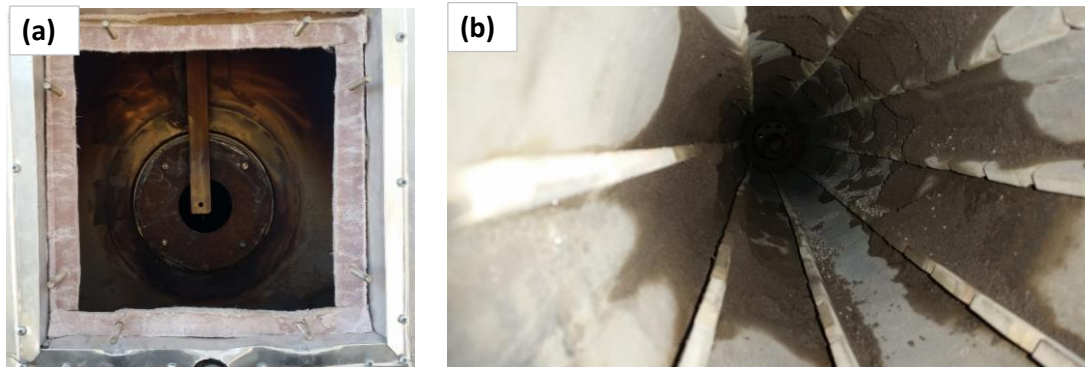


Figura 13. (a) Sezione terminale e (b) interna del pirolizzatore

Le prove sono state condotte miscelando il materiale con acqua allo stesso rapporto liquido/solido risultato ottimale nei test di granulazione in laboratorio per questa tipologia di scorie. La velocità del tamburo rotante è stata fissata pari a 8 rpm, la massima raggiungibile dal sistema, mentre per queste prove preliminari, si è deciso di fissare l'inclinazione del reattore pari a zero. Il materiale è stato quindi introdotto nel reattore e, dopo aver raggiunto la temperatura e pressione di CO₂ desiderate, sono state effettuate prove per un tempo fissato pari a 30 minuti, confrontabile con quello adottato in laboratorio nei test dinamici. Infine, il materiale ottenuto è stato sottoposto a curing per un periodo variabile da 12 a 28 giorni e caratterizzato in termini di distribuzione granulometrica, CO₂ uptake e comportamento ambientale.

B2. Risultati

B.2.1. Test preliminari su scala di laboratorio in condizioni statiche

Nell'ambito dell'attività sperimentale di laboratorio le scorie BOF sono state sottoposte a prove di carbonatazione accelerata ad umido in condizioni statiche, allo scopo di individuare le potenzialità di tale residuo in termini di sequestro di CO₂ a diverse condizioni operative. In particolare, è stata selezionata la route ad umido in quanto studi precedenti condotti dal gruppo di ricerca del DICII [19, 20] hanno dimostrato che è possibile ottenere risultati interessanti in termini di sequestro di CO₂ (anche fino al 20% in peso) adottando condizioni operative piuttosto blande (T=50 °C e p=1-10 bar). Sono stati quindi eseguiti test in batch in un reattore statico a diversi tempi di reazione per studiare gli effetti di alcuni dei principali parametri operativi (rapporto liquido/solido, pressione di CO₂ e dimensione granulometrica) sulla cinetica della reazione al fine di definirne le condizioni ottimali. Le prove sperimentali sono state eseguite sia con CO₂ pura che con una miscela costituita per il 40% da CO₂ e per il 60% da N₂, così da simulare la composizione tipica di un syngas.

Le prove in atmosfera di CO₂ pura sono state condotte a rapporti L/S variabili alle seguenti condizioni operative:

- T = 50 °C
- P = 10 bar

- CO₂ = 100%
- D = macinate (<0.177 mm)

In particolare, sono state investigate le cinetiche di reazione sia utilizzando un rapporto l/S pari a 0.3 l/kg, valore risultato ottimale per la carbonatazione in condizioni statiche delle scorie BOF (Bacocchi et al., 2015), che ad un rapporto pari a 0.2 l/kg, risultato ottimale invece per la carbonatazione e granulazione di tale residuo in condizioni dinamiche [10]. Il confronto tra tali cinetiche è riportato in Figura 14, da cui si osserva che la variazione del rapporto l/s da 0.3 a 0.2 l/kg, a parità di tutte le altre condizioni operative, non determina una variazione significativa della percentuale di CO₂ sequestrata, che risulta elevata (compresa tra il 10% e il 12%) anche per tempi molto brevi (<1 ora), raggiungendo il valore massimo del 15.3% dopo 4 ore. Tale risultato può essere legato all'elevato contenuto di Ca(OH)₂ riscontrato in questa tipologia di residui che, come dimostrato anche in altri studi (Bacocchi et al., 2009, 2015), a queste temperature presenta una elevata reattività con la CO₂.

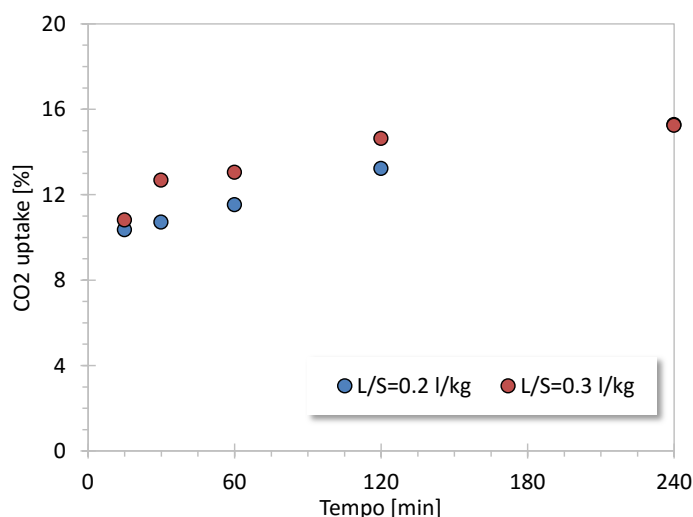


Figura 14. Cinetiche di carbonatazione al variare del rapporto l/s: T=50°C; p=10 bar; d<0.177 mm; 100% CO₂

Una volta appurato che la variazione del rapporto L/S da 0.3 a 0.2 l/kg non determina una variazione sostanziale della CO₂ sequestrata, si è analizzata l'influenza della distribuzione dimensionale delle particelle di scorie, confrontando il comportamento delle scorie BOF macinate con quello delle scorie BOF tal quali, che sono state successivamente utilizzate sia nei test dinamici in laboratorio che nei test pilota condotti nella piattaforma Valchiria. Il confronto tra le cinetiche di carbonatazione ottenute è riportato in Figura 15 e si può osservare che la percentuale di CO₂ sequestrata diminuisce drasticamente all'aumentare della dimensione delle scorie. Infatti, a parità di condizioni operative adottate, le BOF tal quali mostrano un andamento pressoché costante, con un CO₂ uptake di circa il 4% di per tempi pari a 15 minuti e del 5% dopo un tempo di reazione pari a 4 ore, che risulta pari a circa un terzo del valore ottenuto con le BOF macinate. Pertanto, come riportato anche in altri studi [21, 22], la dimensione delle particelle rappresenta un parametro rilevante nella variazione della percentuale di CO₂ catturata, che aumenta all'aumentare della superficie specifica, che a sua volta è inversamente proporzionale alla dimensione delle particelle di scoria.

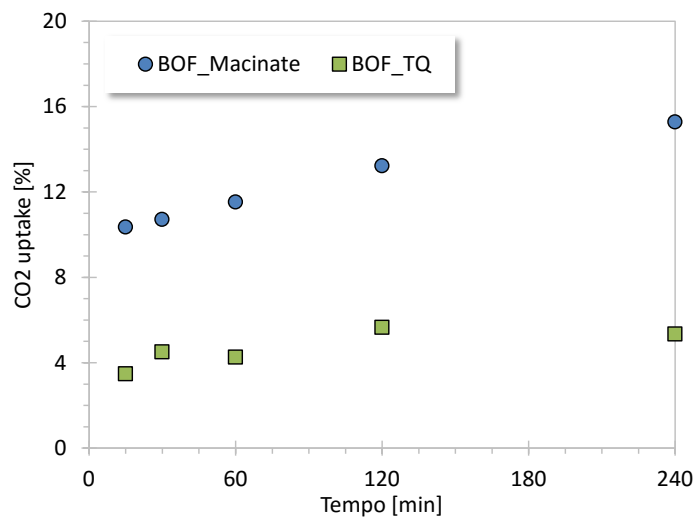


Figura 15. Cinetiche di carbonatazione al variare della dimensione: T=50 °C; p=10 bar; l/s=0.2 l/kg; 100% CO₂

Le prove di carbonatazione in atmosfera costituita dal 40% di CO₂ e dal 60% di N₂ sono state condotte con le stesse modalità seguite per le prove in atmosfera di CO₂ pura, fissando in questo caso il rapporto liquido/solido (0.2 l/kg), la pressione totale del gas (10 bar) e la temperatura (50 °C). La Figura 16 riporta i risultati ottenuti con le scorie BOF tal quali che sono stati messi a confronto con quelli ottenuti in atmosfera di CO₂ pura. Dall'esame di questa figura si può notare che il CO₂ uptake è caratterizzato da valori pressochè costanti nel tempo, con un valore massimo pari a 5.2% dopo un tempo di reazione pari a 4 ore, e valori sostanzialmente analoghi a quelli raggiunti in atmosfera di CO₂ pura.

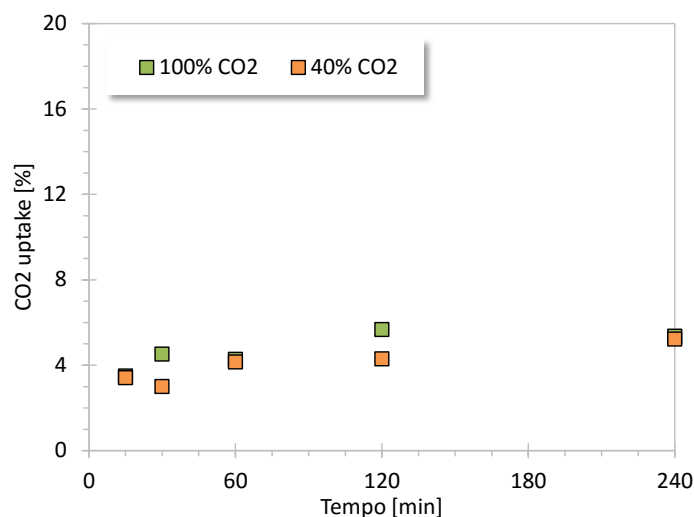


Figura 16. Cinetiche di carbonatazione al variare della miscela di gas: T=50°C; p=10 bar; l/s=0.2 l/kg; BOF tq

L'effetto della pressione del gas sul CO₂ uptake raggiunto nelle prove in atmosfera costituita dal 40% di CO₂ e dal 60% di N₂ sono riportati in Figura 17, dove sono messi a confronto i risultati ottenuti alla pressione totale di 1 e 10 bar. Si può osservare che, per tempi di reazione fino a 60 minuti, la diminuzione della pressione da 10 bar ad 1 bar comporta la riduzione di quasi due punti percentuale del valore di CO₂

sequestrata, che scende dal 4% al 2%. Per tempi di reazione maggiore, si ottengono invece valori di CO₂ uptake confrontabili e variabili tra 4.3% e 5%. Le differenze osservate non sembrano comunque rilevanti.

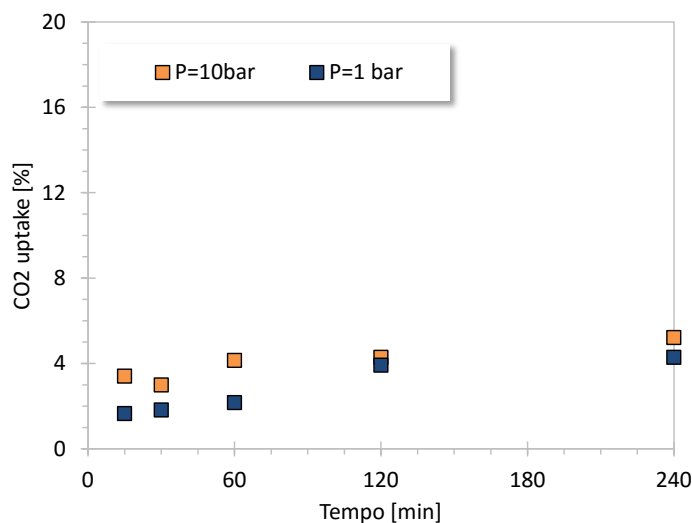


Figura 17 Cinetiche di carbonatazione al variare della pressione: T=50°C; I/s=0.2 I/Kg; BOF tq; 40% CO₂

B.2.2. Test preliminari a scala di laboratorio in condizioni dinamiche

In questa sezione si riportano i risultati ottenuti nei test di granulazione e di granulazione/carbonatazione eseguiti in laboratorio a diverse condizioni operative, in termini di distribuzione granulometrica, CO₂ uptake e comportamento ambientale.

Distribuzione granulometrica

Prendendo spunto da precedenti esperienze del gruppo di ricerca del DICII [10] sono state effettuate tre prove iniziali di granulazione a diversi rapporti liquido/solido, ovvero 0.12, 0.15 e 0.17 l/kg, per valutare quello più idoneo per la produzione di aggregati potenzialmente utilizzabili in applicazioni dell'ingegneria civile. I risultati della distribuzione granulometrica degli aggregati ottenuti effettuando le tre prove suddette sono riportati in Figura 18 e confrontati con la distribuzione granulometrica iniziale delle BOF. Si può osservare che, per rapporti pari a 0.12 e 0.15 l/kg, il materiale ottenuto presenta una distribuzione dimensionale molto simile, con lo stesso diametro medio pari a circa 2.5 mm. All'aumentare del quantitativo di acqua, si è osservato un generale incremento della dimensione dei granuli e il campione ottenuto è risultato caratterizzato dal 60% di particelle aventi dimensione maggiore di 6 mm con un diametro medio di 5mm.

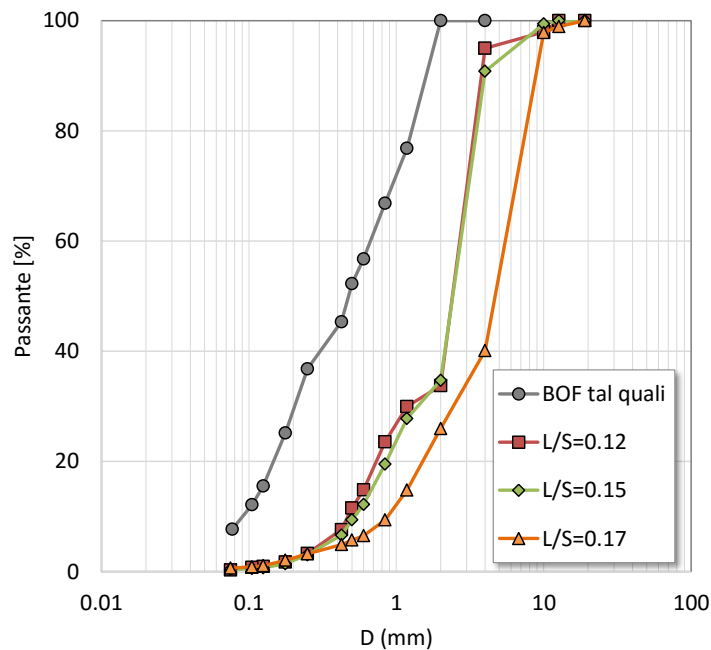


Figura 18. Distribuzioni granulometriche delle scorie BOF tal quali e dei granuli ottenuti dalle prove di granulazione al variare del rapporto liquido-solido (L/S)

Aumentando ulteriormente il rapporto liquido solido, già per valori pari a 0.18 l/kg, si è osservata la formazione di un materiale impaccato nel reattore, che non è in grado di granulare. Pertanto, le successive prove di granulazione e di granulazione/carbonatazione sono state effettuate mantenendo fisso il rapporto liquido/solido pari a 0.17 l/kg, secondo lo schema riportato di seguito:

Denominazione	Tipologia	L/S (l/kg)	P _{CO2}
G	Granulazione	0.17	-
G_C100%	Granulazione/Carbonatazione	0.17	100%
G_C40%	Granulazione/Carbonatazione	0.17	40%

La Figura 19 riporta la distribuzione granulometriche delle scorie BOF tal quali e dei granuli ottenuti dopo i test di granulazione e di granulazione/carbonatazione condotti alle condizioni sopra riportate. Le prove di granulazione/carbonatazione hanno condotto a distribuzioni dimensionali delle particelle analoghe, con diametro medio pari a 3.4 mm e a 3.2 mm rispettivamente nelle prove condotte al 40% e al 100% di CO₂. Si evidenzia anche una diminuzione delle dimensioni dei granuli rispetto alla prova di sola granulazione (vedi anche Figura 20 c, d), caratterizzata da diametro medio di 5.0 mm.

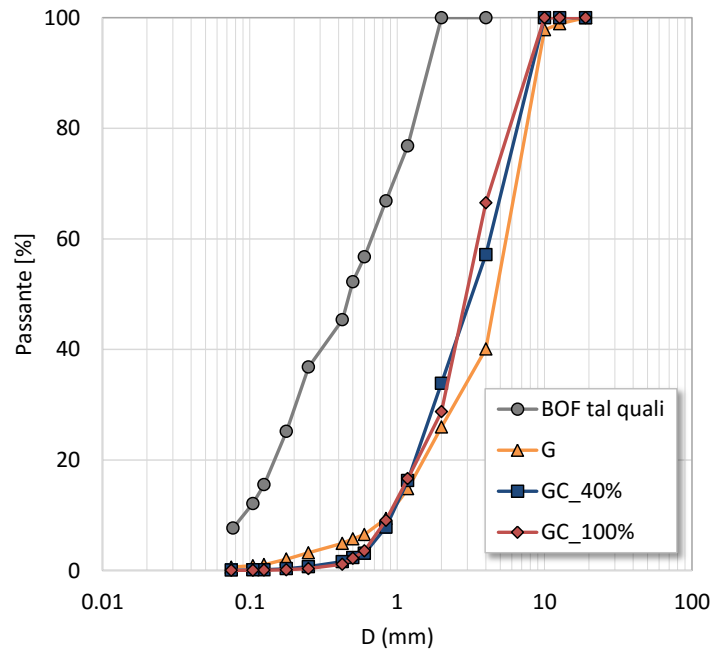


Figura 19. Distribuzioni granulometriche delle scorie BOF tal quali e dei granuli ottenuti dalle prove di granulazione e di granulazione/carbonatazione al variare della percentuale di CO₂

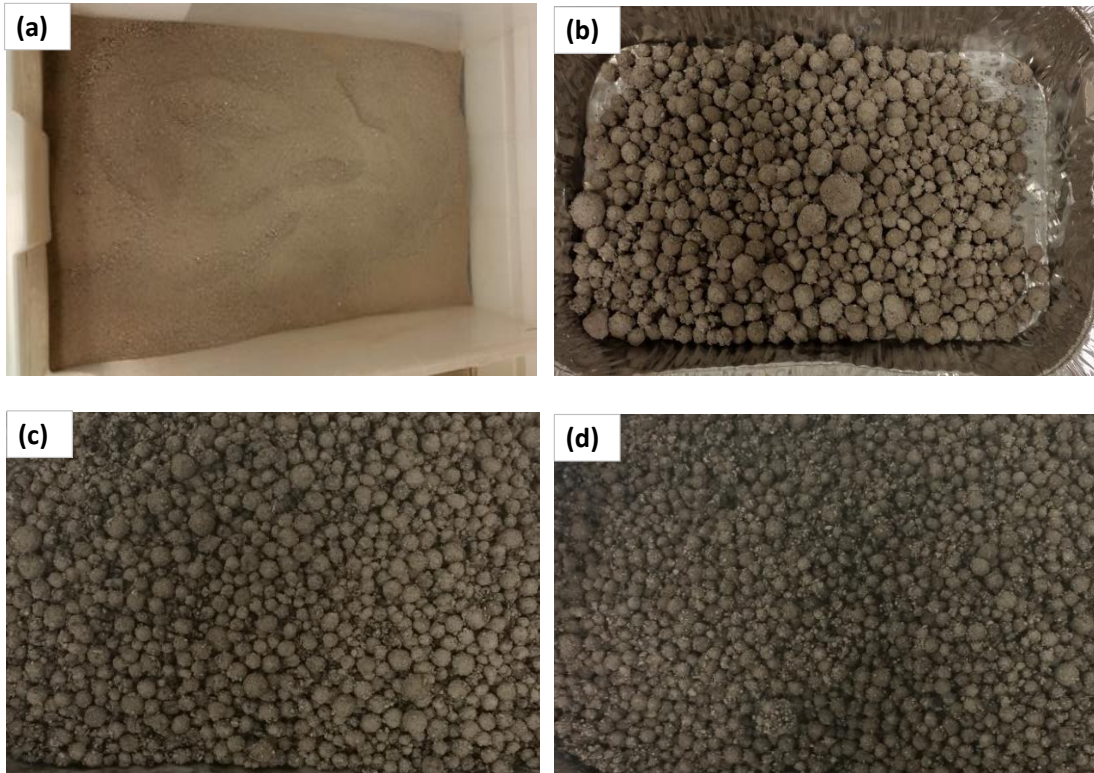


Figura 20. Immagini di: (a) scorie BOF tal quali; granuli ottenuti dopo (b) granulazione e granulazione/carbonatazione al (c) 40% di CO₂ e (d) 100% di CO₂.

CO₂ uptake

L'uptake dei granuli ottenuti sia dopo il test di granulazione che quelli di granulazione/carbonatazione misurato dopo 28 giorni di curing è riportato in Figura 21, dove per i test di granulazione/carbonatazione è riportato anche il risultato misurato immediatamente al termine della prova (t=0 d). Si può osservare che il massimo valore medio ottenuto in assenza di CO₂ è pari al 2.7%, che è risultato cinque volte maggiore rispetto a quello riportato in [23], a parità di tempo di reazione e per la stessa tipologia di residuo. In presenza di CO₂, si è ovviamente osservato un maggiore CO₂ uptake rispetto a quello ottenuto dopo il test di sola granulazione, con valori pressochè analoghi operando al 40 o al 100% di CO₂. Inoltre, il curing di 28 giorni ha determinato un sostanziale incremento del CO₂ uptake rispetto al dato misurato subito dopo la prova di granulazione/carbonatazione, consentendo di raggiungere un valore medio del 5.5%. Anche in questo caso, l'uptake ottenuto per i granuli è maggiore di quello riportato in [23], ovvero circa il doppio. Il diverso grado di reattività con la CO₂ si può attribuire alla mineralogia delle scorie BOF trattate; infatti, quelle analizzate in questo lavoro presentano un maggiore contenuto di portlandite, che presenta un'alta reattività verso la CO₂ in condizioni blande, mentre quelle impiegate nello studio precedente [23] sono caratterizzate da un'elevata prevalenza di silicati di Ca, meno reattivi alle condizioni operative applicate.

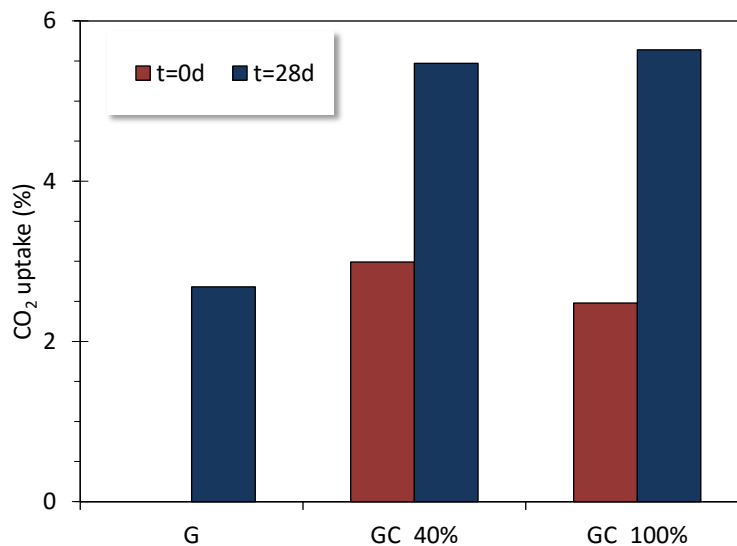


Figura 21. CO₂ uptake (%) dei granuli ottenuti dai processi di granulazione (G) e di granulazione/carbonatazione con il 40% (GC_40%) e il 100% (GC_100%) di CO₂

Comportamento ambientale

L'applicazione dei diversi trattamenti alle scorie BOF può determinare una variazione del comportamento ambientale del materiale rispetto al materiale non trattato. Per questo motivo, dopo il periodo di curing, sono stati eseguiti dei test di lisciviazione a pH naturale sui prodotti ottenuti dai vari esperimenti. In base alle dimensioni dei granuli, è stato stabilito di eseguire il test di lisciviazione standard, che prevede di macinare il materiale in modo da ottenere un materiale di dimensione inferiore a 4mm, e il test sui granuli non macinati, considerando che essi vengano riutilizzati tal quali in applicazioni dell'ingegneria civile.

In Figura 22 si riportano i risultati del test di lisciviazione, eseguito secondo la procedura standard, relativi ai granuli ottenuti sia dal processo di granulazione che da quelli di granulazione/carbonatazione e delle scorie BOF tal quali. Gli elementi non riportati in figura presentano una concentrazione inferiore al limite di quantificazione dello strumento.

Il pH dei granuli è risultato leggermente inferiore rispetto alle scorie tal quali, sebbene i valori ottenuti rimangano sempre maggiori del limite previsto dalla normativa per il riutilizzo in procedura semplificata. Per i test di granulazione/carbonatazione si è osservata una riduzione della concentrazione di bario anche

del 50% rispetto alle scorie non trattate, mentre un aumento della concentrazione di cromo, inferiore al limite per il riutilizzo, è stato ottenuto solo per i granuli prodotti dal processo di granulazione, come riportato anche in [10]. Per quanto riguarda gli elementi non normati, si osserva in generale una riduzione della lisciviazione di calcio e sodio, soprattutto per i granuli carbonatati, e un aumento di alluminio e silicio, rispetto alle scorie BOF non trattate. In particolare, per i granuli carbonatati, la riduzione del pH, in linea con la lisciviazione del Ca, può essere associata alla formazione di fasi meno solubili contenenti calcio, come la calcite, mentre l'aumento di Si e, in modo più accentuato, dell'Al, alla formazione di fasi più solubili, come ad esempio SiO₂ amorfo o idrossidi contenenti alluminio [24].

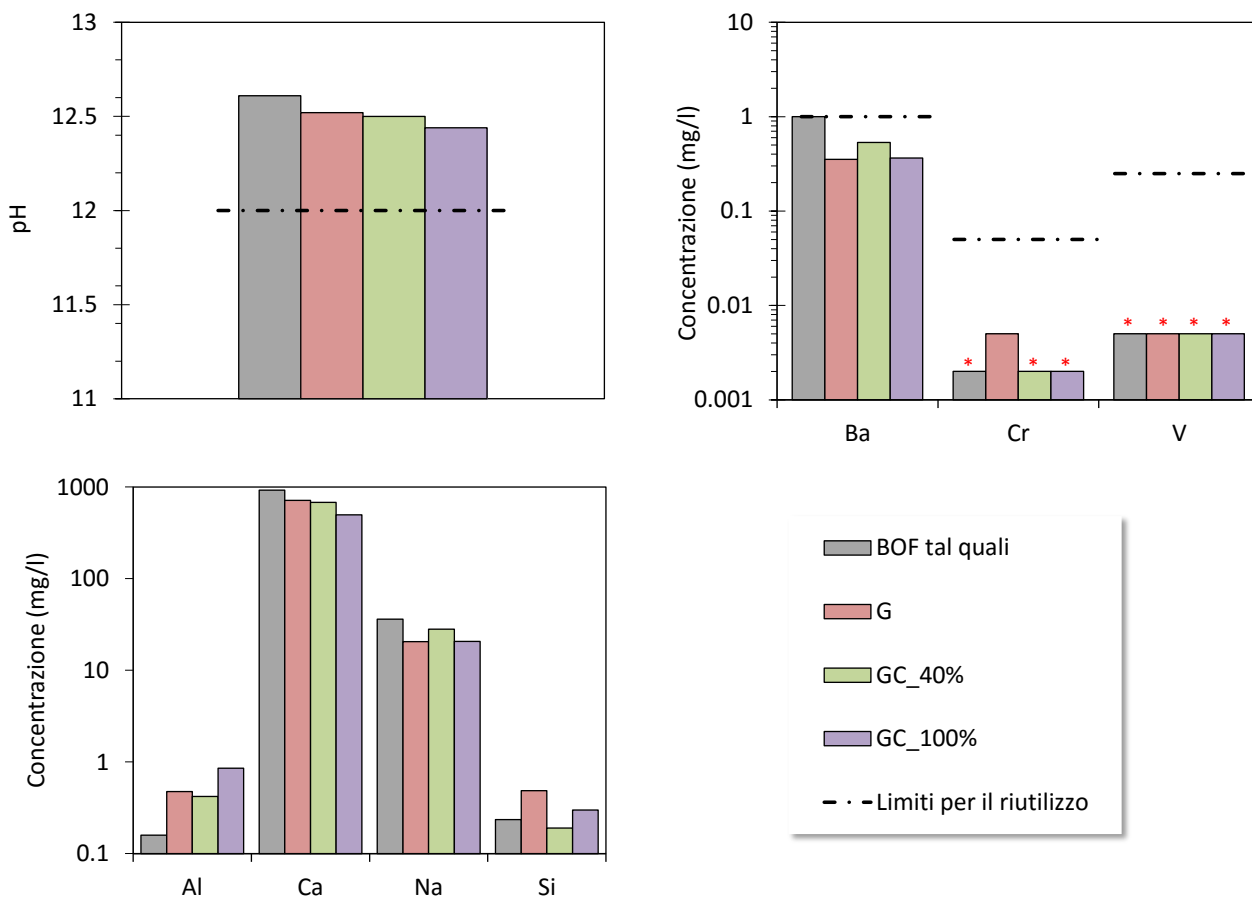


Figura 22. Risultati del test di lisciviazione (EN 12457-2) per le scorie BOF tal quali e per i granuli (macinati) ottenuti dopo gli esperimenti di granulazione (G) e granulazione/carbonatazione (GC). L'asterisco indica che le concentrazioni sono inferiori al limite di quantificazione dello strumento, mentre la linea tratteggiata indica il limite per il riutilizzo, secondo il D.M. 186/06.

I risultati ottenuti effettuando il test di lisciviazione sui granuli tal quali (non macinati) sono riportati in Figura 23 e confrontati con quelli ottenuti per le scorie BOF tal quali. Innanzitutto, si può osservare una diminuzione di un punto del pH per i granuli ottenuti dopo il processo di granulazione/carbonatazione all'aumentare della percentuale della CO₂ rispetto alle scorie BOF tal quali, passando da un valore di 12.61 a 11.77, e quindi inferiore al limite per il riutilizzo. Per quanto riguarda gli elementi normati, si osserva una riduzione delle concentrazioni di bario dopo i trattamenti e una sostanziale invarianza di quelle di cromo e vanadio. Infine, come riportato anche nei grafici ottenuti seguendo la procedura standard, la concentrazione di calcio diminuisce dopo carbonatazione, raggiungendo concentrazioni confrontabili per entrambe le miscele utilizzate (468 mg/l e 508 mg/l per il 100% e il 40% di CO₂, rispettivamente). Infine, si

osserva un aumento delle concentrazioni di silicio e alluminio nell'eluato, indice anche in questo caso, della formazione di fasi più solubili dopo entrambi i trattamenti.

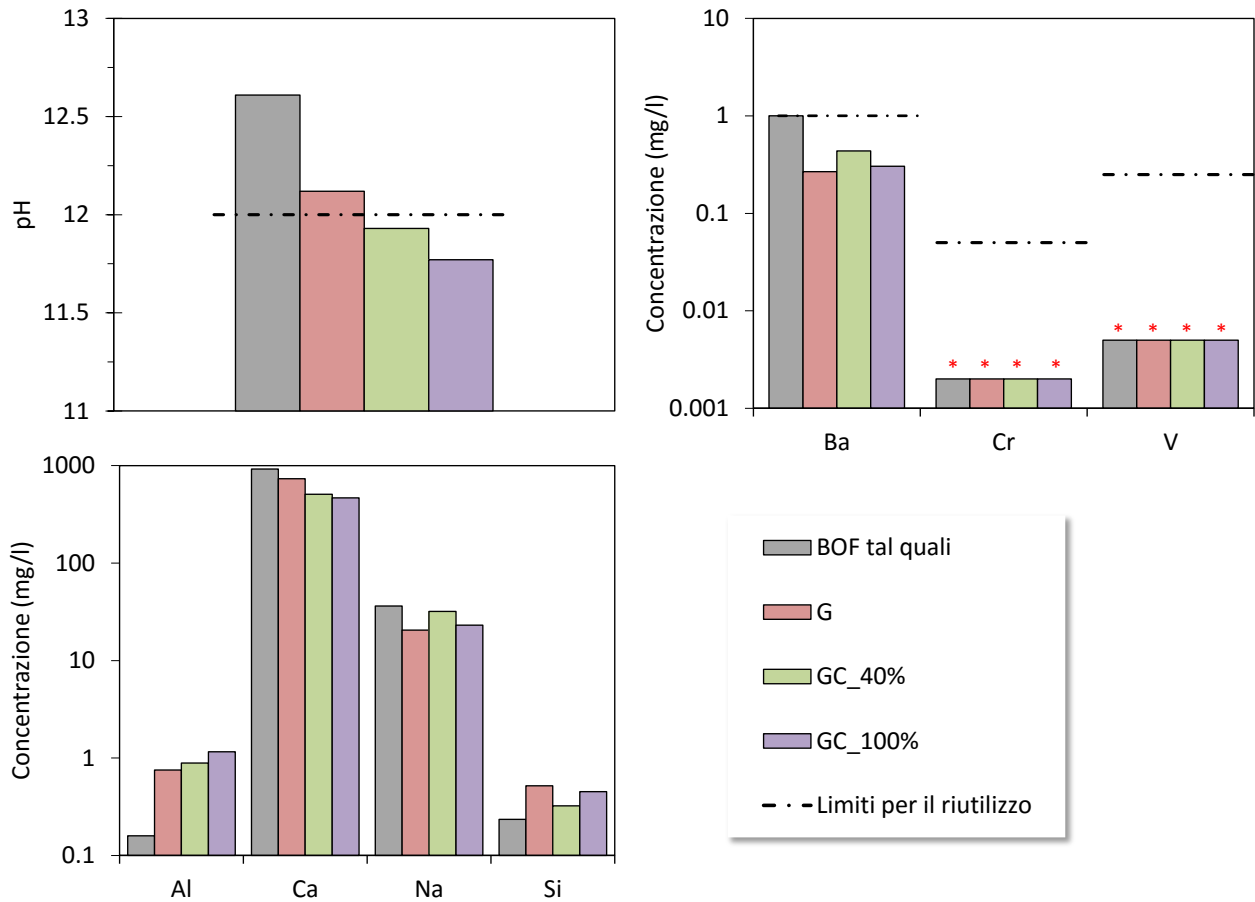


Figura 23. Risultati del test di lisciviazione (EN 12457-2) per le scorie BOF tal quali e per i granuli (non macinati) ottenuti dopo gli esperimenti. L'asterisco indica che le concentrazioni sono inferiori al limite di quantificazione dello strumento, mentre la linea tratteggiata indica il limite per il riutilizzo, secondo il D.M. 186/06.

B.2.3. Test condotti su scala pilota nel reattore a tamburo rotante della piattaforma "Valchiria"

In questa sezione vengono discussi i risultati delle prove di carbonatazione condotte a scala pilota nel reattore a tamburo rotante della piattaforma Valchiria, di cui si riportano i principali parametri operativi nella Tabella 7. In particolare, si discutono i risultati ottenuti in termini di distribuzione granulometrica, capacità di CO₂ sequestrata e comportamento ambientale del materiale prodotto a seguito delle prove effettuate.

Tabella 7. Esperimenti condotti su scala pilota

Codice Esperimento	Tempo di reazione [min]	Rapporto L/S [l/kg]	CO ₂ [%]	Temperatura [°C]
V40%_34°C	30	0.17	40	34

V40%_37°C	30	0.17	46	37
V40%_50°C	30	0.17	40	50

Distribuzione granulometrica

In Figura 24 si riportano le curve granulometriche dei materiali ottenuti a seguito delle tre prove condotte nel reattore a tamburo rotante, che sono messe a confronto con quella delle scorie BOF tal quali. In generale, si può osservare che, per temperature operative inferiori (T=34 e 37 °C) si ottengono curve granulometriche sovrapponibili, con un diametro medio dei granuli prodotti pari a circa 1mm, il doppio rispetto a quello delle scorie non trattate. Alla temperatura operativa di 50 °C, si è osservata invece un valore inferiore del diametro medio del materiale ottenuto, risultato pari a circa 0.6 mm e quindi quasi confrontabile con quello delle scorie non trattate. Tale risultato è probabilmente da imputare alla maggiore perdita d’acqua avvenuta durante la prova condotta a 50°C rispetto a quelle condotte a temperatura inferiore, che può aver influenzato negativamente la tendenza delle particelle ad aggregarsi.

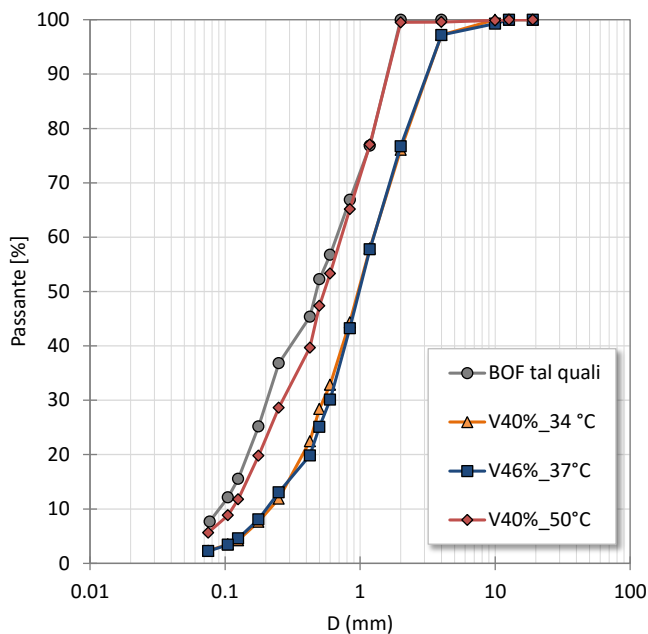


Figura 24. Distribuzione granulometrica delle scorie BOF tal quali e dei campioni ottenuti dopo i test nel reattore a tamburo rotante della piattaforma Valchiria

Infine, va osservato che il materiale ottenuto dal reattore pilota è risultato generalmente molto più fine rispetto a quello ottenuto nelle prove sperimentali a scala di laboratorio condotte nel reattore dinamico a condizioni operative analoghe (confronta Figura 25 e Figura 20). Tale differenza è probabilmente da ascrivere alla configurazione del tamburo rotante della piattaforma Valchiria, in cui, la presenza di setti lungo l’asse, potrebbe aver sfavorito l’aggregazione delle particelle e la crescita dimensionale dei granuli.

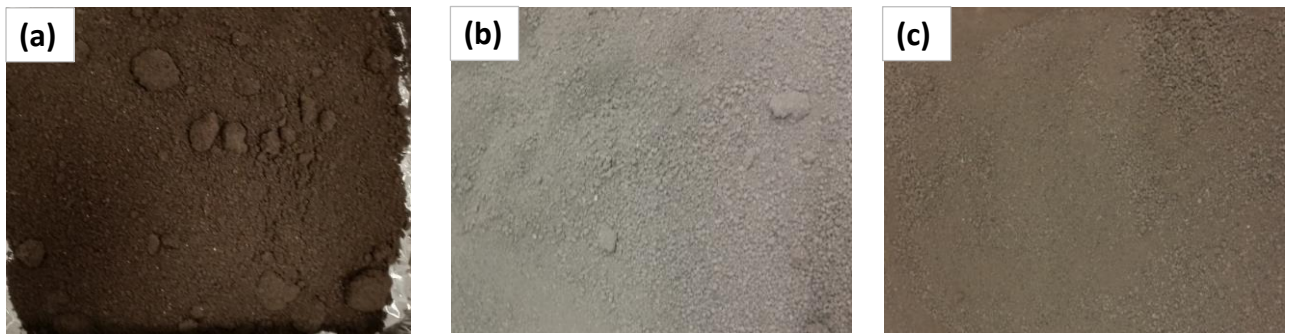


Figura 25. Immagini di campioni di scorie BOF trattate nel reattore a tamburo rotante Valchiria dopo le prove di carbonatazione alle seguenti condizioni: (a) $P_{CO_2}=40\%$, $T= 34\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $P_{CO_2}=46\%$, $T=37\text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $P_{CO_2}=40\%$ e $T=50\text{ }^\circ\text{C}$.

CO₂ uptake

La capacità di sequestro di CO₂ delle scorie BOF trattate nel tamburo rotante della piattaforma Valchiria è stata valutata sia immediatamente a seguito del trattamento che dopo un periodo di curing di almeno 12 giorni. I risultati, mostrati in Figura 26, evidenziano che la percentuale di CO₂ sequestrata al termine delle prove risulta pari circa al 4% nelle prove condotte a $T=37$ e $50\text{ }^\circ\text{C}$, mentre è risultata maggiore e pari al 6% nella prova condotta a $T=34\text{ }^\circ\text{C}$. Dopo il periodo di curing, è stato registrato un incremento della percentuale di CO₂ catturata fino a circa due volte rispetto ai valori misurati subito dopo il trattamento, raggiungendo un valore massimo del 9.9% in corrispondenza della prova eseguita alla temperatura di $34\text{ }^\circ\text{C}$.

Va inoltre rilevato che il CO₂ uptake ottenuto nelle prove condotte a scala pilota nel tamburo rotante della piattaforma Valchiria, sono risultati pari circa al doppio di quelli ottenuti nelle prove statiche o dinamiche condotte a scala di laboratorio. La differenza rispetto al trattamento di granulazione eseguito in condizioni dinamiche a scala di laboratorio può essere legata alla maggiore superficie specifica del materiale ottenuto a valle della granulazione e quindi esposto al flusso di CO₂. La differenza rispetto ai risultati ottenuti in condizioni statiche a scala di laboratorio può essere invece tentativamente spiegato con l'attivazione gata, probabilmente di tipo meccanico, subita dal materiale nel reattore a tamburo rotante.

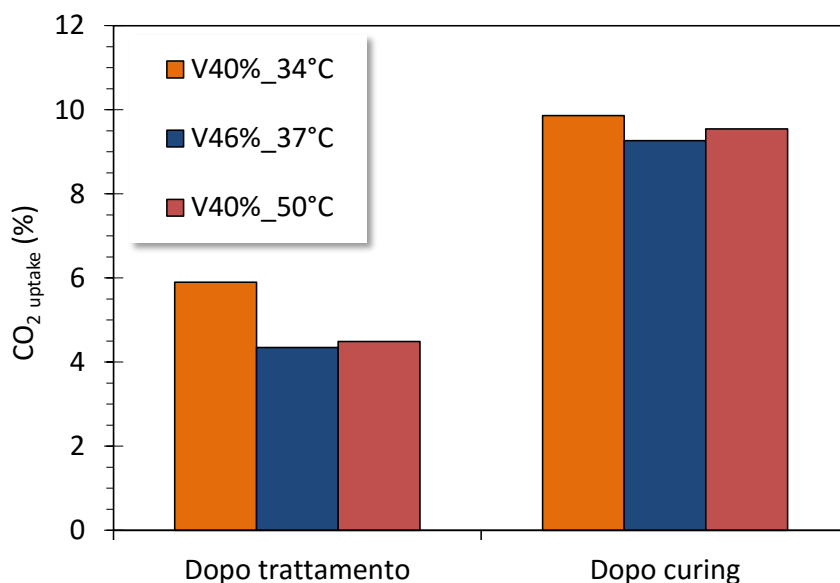


Figura 26. CO₂ uptake dei campioni ottenuti dopo i test su scala pilota e dopo curing

Comportamento ambientale

I risultati relativi al comportamento ambientale delle scorie, ottenute a seguito delle prove a scala pilota condotte nel reattore a tamburo rotante, sono riportati in Figura 27. Innanzitutto, rispetto alle scorie tal quali, si può osservare una riduzione del pH all'aumentare della temperatura operativa. In particolare, alla temperatura di 37 °C si è ottenuto un pH pari a 11.6, mentre a 50 °C il pH è risultato pari a 11.34, oltre un punto più basso rispetto a quello delle scorie non trattate (12.6). Tale risultato è molto promettente, visto che a valle del trattamento, sono stati ottenuti dei valori inferiori al limite stabilito dalla normativa per il riutilizzo in procedura semplificata, pari a 12.

Per quanto riguarda le concentrazioni degli elementi normati risultate maggiori del limite di quantificazione dello strumento, si è osservata, all'aumentare della temperatura, una graduale riduzione della concentrazione di bario nell'eluato, fino ad un ordine di grandezza rispetto alle scorie non trattate, a fronte di un aumento della concentrazione di vanadio e cromo. Per quest'ultimo, in particolare, si sono ottenute concentrazioni pari a circa 0.4, 0.8 e 2 mg/l relativamente ai campioni trattati rispettivamente alle temperature di 34, 37 e 50 °C, valori che risultano superiori di oltre un ordine di grandezza rispetto al limite previsto per il riutilizzo (pari a 0.05 mg/l). L'aumento della solubilità di questi metalli va correlato alla diminuzione del pH per effetto della carbonatazione, ed alla conseguente formazione di fasi più solubili rispetto a quelle presenti nelle scorie tal quali.

Per quanto riguarda gli effetti del processo sulle concentrazioni nell'eluato degli altri metalli, si è osservato che la concentrazione di calcio nelle scorie trattate diminuisce all'aumentare della temperatura e presenta un andamento confrontabile con quello del pH e del bario. Anche la lisciviazione di potassio e sodio, seppure in maniera meno marcata, si riduce dopo il processo, mentre le concentrazioni di alluminio, molibdeno e silicio aumentano, anche di un ordine di grandezza.

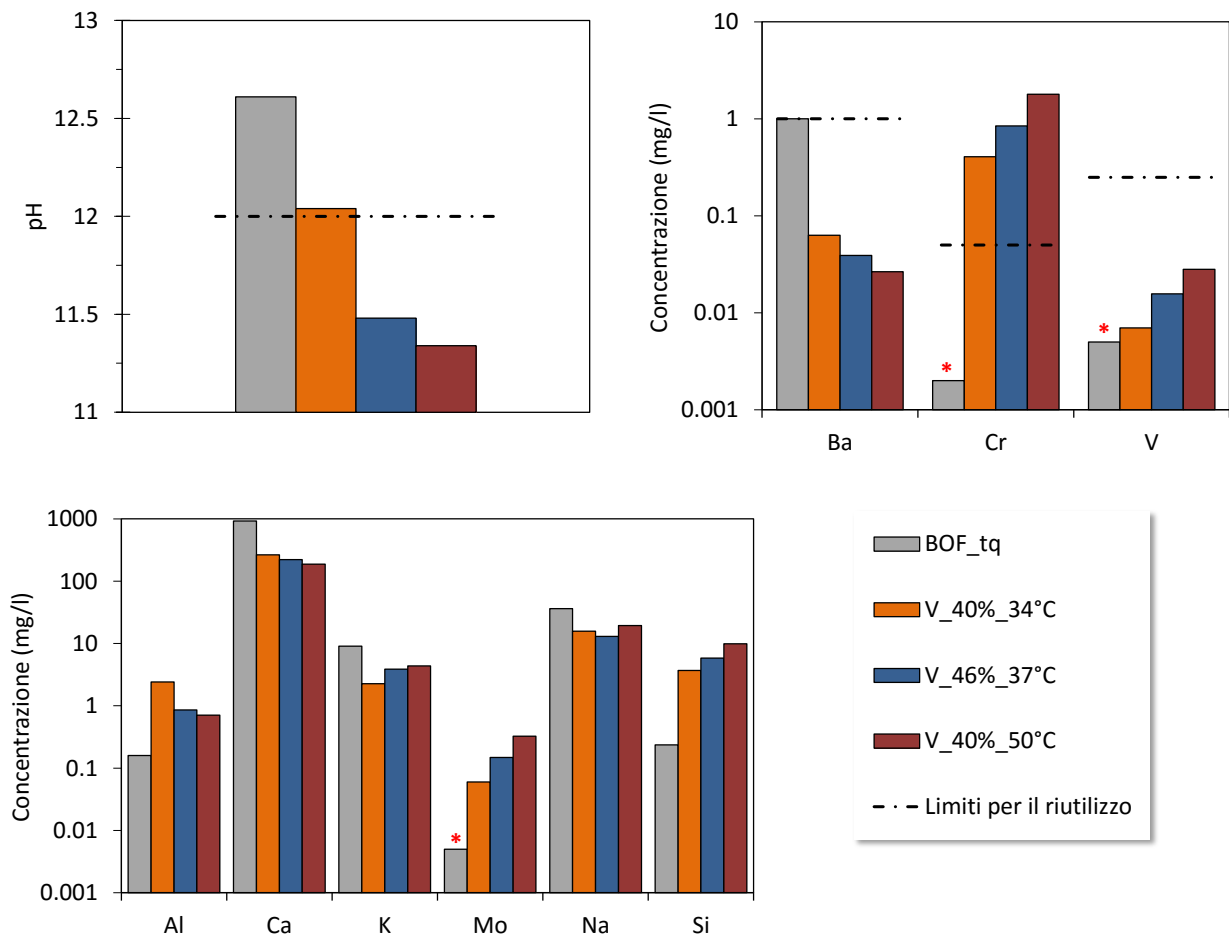


Figura 27. Risultati del test di lisciviazione (EN 12457-2) per le scorie BOF tal quali e per i granuli ottenuti dopo i test condotti nel reattore a tamburo rotante. L'asterisco indica che le concentrazioni sono inferiori al limite di quantificazione dello strumento, mentre la linea tratteggiata indica il limite per il riutilizzo, secondo il D.M. 186/06.

Conclusioni

Le attività svolte nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e UTV sono state finalizzate a valutare le prestazioni del processo di carbonatazione di residui industriali alcalini in scala pilota.

Sono state dapprima caratterizzate due tipologie di residui, ovvero scorie di acciaieria BOF e ceneri da carbone CFBC, quest'ultime sia attive che spente. I risultati hanno evidenziato che entrambe le tipologie di scorie sono costituite principalmente da calcio e silicio, con un contenuto di carbonio inorganico pari a 0.6% per le scorie BOF e pari circa al 2% per le ceneri CFBC. Dal punto di vista del comportamento ambientale, i risultati dei test di cessione hanno mostrato che il pH dell'eluato di entrambi i materiali è alcalino, mentre si è osservato che le concentrazioni dei principali metalli rispettano i limiti previsti per il riutilizzo e per il conferimento in discarica per rifiuti inerti, eccetto in quest'ultimo caso per il molibdeno nelle ceneri CFBC.

A valle della caratterizzazione, le scorie di acciaieria BOF sono state selezionate per condurre le prove di carbonatazione in scala pilota, in considerazione dei maggiori quantitativi prodotti annualmente su scala nazionale e quindi della loro potenziale ricaduta in termini di CO₂ potenzialmente immagazzinabile.

Tali scorie sono state preliminarmente testate in reattori a scala di laboratorio (in condizioni statiche e dinamiche) al fine di individuare le condizioni operative più efficaci da utilizzare nei test in scala pilota. I test statici di carbonatazione sono stati effettuati utilizzando la route ad umido (rapporto acqua/scoria pari a 0.2 l/kg), a condizioni operative relativamente blande (T=50 °C e p=1-10 bar) in atmosfera di CO₂ pura o costituita da una miscela al 40% di CO₂ e 60 % di N₂, finalizzata a simulare la composizione tipica di un syngas. I risultati hanno mostrato che il sequestro di CO₂ si mantiene su valori piuttosto elevati (circa il 16%) solo per le scorie macinate, mentre per le scorie tal quali, gli uptake raggiunti hanno presentato valori confrontabili (circa il 4-5%) per i diversi tempi di reazione e alle diverse condizioni operative.

I test in condizioni dinamiche, condotti sulle scorie tal quali in un reattore rotante di granulazione/carbonatazione a fissati rapporto liquido/solido (0.17 l/kg) e tempo di reazione (30 minuti), hanno consentito di ottenere granuli di dimensioni superiori di un ordine di grandezza rispetto alle scorie tal quali e CO₂ uptake del 5% dopo curing di 28 giorni, in linea con quelli ottenuti nelle prove statiche. Inoltre, i test di cessione, condotti sia seguendo la procedura standard (macinando i granuli con diametro maggiore di 4 mm) che sui granuli non macinati, hanno evidenziato che le concentrazioni dei contaminanti nell'eluato sono compatibili con quelle previste dalla normativa per il riutilizzo in procedura semplificata.

Lo scale-up del processo a scala pilota è stato condotto nel reattore a tamburo rotante della piattaforma Valchiria - ENEA utilizzando il medesimo rapporto liquido solido individuato come ottimale nei test di granulazione e variando la temperatura operativa tra 34 e 50°C. Il trattamento in scala pilota non ha condotto ad un incremento sostanziale della dimensione media delle particelle di scorie, probabilmente a causa della configurazione del reattore, ma ha consentito di raggiungere (dopo curing) valori di CO₂ uptake pari quasi al 10% in peso e quindi circa doppi rispetto a quelli ottenuti in laboratorio, sia in condizioni statiche che dinamiche. Tale risultato è stato spiegato da un lato con la maggiore superficie specifica dei materiali ottenuti nel reattore pilota rispetto a quelli ottenuti nelle prove dinamiche a scala di laboratorio, ma anche con una probabile attivazione meccanica delle scorie indotta dalla rotazione del tamburo rotante. Infine, il test di lisciviazione condotto sul materiale trattato ha messo in evidenza da un lato, la riduzione del pH e della concentrazione di bario e calcio, rispetto alle scorie tal quali, all'aumentare della temperatura operativa, e dall'altra l'aumento soprattutto della concentrazione di cromo, risultato in tutti i test superiore al limite per il riutilizzo. Tale risultato è stato associato all'effetto della carbonatazione sul materiale, e quindi alla conseguente formazione di fasi più solubili rispetto a quelle presenti nelle scorie tal quali.

In conclusione, i risultati ottenuti per le scorie BOF sottoposte ad un processo di granulazione/carbonatazione su scala pilota nell'impianto Valchiria hanno mostrato che tale trattamento è efficace per lo stoccaggio di CO₂, con percentuali di uptake anche maggiori di quelle riscontrate in test di laboratorio alle stesse condizioni operative, mentre la configurazione del tamburo rotante testata in questo progetto non sembra favorire particolarmente il processo di aggregazione. Sebbene tali risultati siano già promettenti, ulteriori test sono necessari per individuare le condizioni operative che permettano di ottimizzare il processo in termini sia di CO₂ uptake che di incremento dimensionale dei granuli prodotti.

Riferimenti bibliografici

1. W.J.J. Huijen, R.N.J. Comans, "Mineral CO₂ sequestration by carbonation of industrial residues. Literature overview and selection of residue", Energy research Center of Netherlands (ECN), 2005.
2. P.J. Gunning, C. D. Hills, P.J. Carey, "Accelerated carbonation treatment of industrial wastes", Waste Management, 30 (2010), 1081-1090.
3. D.C. Johnson, C.L. Macleod, P.J. Carey, C.D. Hills, "Solidification of stainless steel slag by accelerated carbonation", Environmental Technology, 24 (2003), 671-678.
4. K.J. Reddy, S.P. Gloss, L. Wang, "Reaction of CO₂ with alkaline solid wastes to reduce contaminant mobility", Water Research, 28 (1994), 1377-1382.
5. J.A. Altun, I. Yilmaz, "Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement", Cement and Concrete Research, 32 (2002), 1247-1249.
6. P. Chaurand, J. Rose, J. Domas, J.Y. Bottero, "Speciation of Cr and V within Bof steel slag reused in road construction", Journal of Geochemical Exploration, 88 (2006), 10-14.
7. B. Das, S. Prakash, P.S.R. Reddy, V.N. Misra, "An overview of utilization of slag and sludge from steel industries", Resources, Conservation and Recycling, 50 (2007), 40-57.
8. P.Y. Mahieux, J.E. Aubert, G. Escadillas, "Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders", Construction and building materials, 23 (2009), 742-747.
9. M. Nicolae, I. Vilciu, F. Zaman, "X-ray diffraction analysis of steel slag and blast furnace slag viewing their use for road construction" UPB Scientific Bulletin Series B, 69 (2007), 99-108.
10. M. Morone, G. Costa, A. Polettini, R. Pomi, R. Baciocchi, "Valorization of steel slag by a combined carbonation and granulation treatments", Minerals Engineering, 59 (2014), 82-90.
11. G. Vannucchi, J. Facciorusso, C. Madiari, Dispense di Geotecnica. Dipartimento di Ingegneria Civile-Sezione Geotecnica, Università degli Studi di Firenze (2006).
12. E. Belhadj, C. Diliberto, A. Lecomte, "Characterization and activation of Basic Oxygen Furnace slag", Cement and concrete Composite, 34 (2012), 34-40.
13. D.M. Proctor, K.A. Fehling, E.C. Shay, J.L. Wittenborn, J. Green, C. Avent, R.D. Bigham, M. Connolly, B. Lee, T.O. Shepker, M.A. Zak, "Physical and chemical characterization of blast furnace, basic oxygen furnace and electric arc furnace steel industry slags", Environmental Science Technology, 34 (2000), 1576-1582.
14. Euroslag statistics (2012) <http://www.euroslag.com/products/statistics/2012/> (accesso Settembre 2015)
15. Enel News (2012) <http://www.enel.com/it-IT/media/news/la-nuova-vita-delle-ceneri-del-carbone> (accesso Settembre 2015).
16. S.M. Iveson, J.D. Litster, B.J. Ennis, "Fundamental studies of granule consolidation. Part 1: Effects of binder content and binder viscosity", Powder Technology, 88 (1996), 15-20.
17. P.A.L. Wauters, R. van de Water, J.D. Litster, G.M.H. Meesters, B. Scarlett, "Growth and compaction behavior of copper concentrate granules in a rotating drum", Powder technology, 124 (1992), 230-237.
18. S. Cassani, A. Assettati, L. Pagliari, M. Nobili, S. Stendardo, "Realizzazione di un prototipo sperimentale per lo studio di tecnologie low carbon: la piattaforma Valchiria", Report ENEA-Ministero dello Sviluppo Economico Ricerca di Sistema Elettrico, RDS/2013/203 (2013).
19. R. Baciocchi, "Evaluation of the CO₂ storage capacity of different types of steel slag subjected to accelerated carbonation", 3rd International conference on industrial and hazardous waste materials, Crete 2012.

20. R. Baciocchi, G. Costa, M. Di Gianfilippo, A. Poletini, R. Pomi, A. Stramazzo, "Thin-film versus slurry phase carbonation of steel slag: CO₂ uptake and effects on mineralogy", *Journal of hazardous materials*, 283 (2015), 302-313.
21. R. Baciocchi, G. Costa, A. Ploettini, R. Pomi, "Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage", *Energy Procedia*, 1 (2009), 4859-4866.
22. M.F. Berots, S.J.R. Simons, C.D.Hills, P.J. Carey, "A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂", *Journal of hazardous materials*, B112 (2004), 193-205.
23. M. Morone, "Carbonation-granulation of alkali activated BOF slag for the production of recycled aggregates and CO₂ storage", 5th International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and material engineering, New York 21-24 Giugno 2015.
24. W.J.J. Huijgen, R.N.J. Comans, "Carbonation of steel slag for CO₂ sequestration: leaching of products and reaction mechanisms", *Environmental Science Technology*, 40 (2006), 2790-2796.

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).