

**Candidato:** Fabrizio Russo

**Relatore:** Prof.ssa Alessandra Poletti

**Titolo della tesi:** Carbonatazione accelerata diretta e indiretta di residui alcalini: confronto fra le efficienze di sequestro della CO<sub>2</sub>

**A.A.:** 2014/2015 Sessione Gennaio

### Abstract

Il presente lavoro è stato incentrato sul confronto tra le rese di sequestro della CO<sub>2</sub> di una particolare tipologia di residui derivanti dal processo di produzione dell'acciaio (scorie di tipo BOF) sottoposte a carbonatazione accelerata per via diretta e indiretta. Il processo di carbonatazione accelerata si inserisce nell'ambito dei sistemi di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica i quali possono essere impiegati negli impianti di produzione di energia o in altri settori industriali (cementifici, acciaierie, inceneritori di rifiuti, industrie di produzione della carta) al fine di ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera derivanti da tali attività. I sistemi di cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prevedono diverse fasi:

- Produzione di un flusso gassoso concentrato in CO<sub>2</sub>, che può avvenire mediante una cattura pre-combustione (in cui la CO<sub>2</sub> viene separata prima che il flusso di gas venga sottoposto a combustione), cattura post-combustione (separazione del gas a valle del processo di combustione), oppure combustione con ossigeno puro.
- Trasporto del gas separato fino al punto di accumulo.
- Sequestro o stoccaggio a lungo termine attraverso le tecniche del confinamento geologico (in giacimenti di idrocarburi esauriti o acquiferi salini), stoccaggio negli oceani oppure carbonatazione minerale.

La carbonatazione minerale rappresenta uno dei processi naturali più importanti che ha contribuito nell'arco di ere geologiche alla riduzione della quantità di anidride carbonica presente in atmosfera consentendo l'instaurarsi della vita sul nostro pianeta. Tale processo consiste nella reazione dei metalli alcalini presenti sulla crosta terrestre con il biossido di carbonio contenuto in forma disciolta nelle acque di pioggia per dar vita alla formazione dei rispettivi carbonati, prodotti più stabili di quelli di partenza e scarsamente solubili in acqua. La reazione di carbonatazione è la seguente:



Come si vede dalla reazione, si tratta di un processo esotermico che avviene spontaneamente ma si completa nell'arco di ere geologiche. La carbonatazione accelerata riproduce esattamente quanto accade in natura cercando di incrementare la cinetica delle reazioni per poterlo implementare su scala industriale. La carbonatazione è stata sperimentata inizialmente utilizzando minerali naturali contenenti metalli alcalini comunemente presenti sulla crosta terrestre. Quelli che risultano più idonei al processo sono i minerali contenenti calcio e magnesio (wollastonite, serpentino e olivina). Per accelerare le cinetiche di reazione si può intervenire sui parametri operativi del processo (temperatura, pressione, tempo di reazione, grado di agitazione e modalità di contatto solido/liquido), ed è possibile sottoporre i materiali a pretrattamenti di diversa natura. L'elevato costo di questi metodi ha spinto alla ricerca di nuovi materiali da impiegare nel processo, e fra tutti quelli considerati alcuni residui industriali alcalini sono risultati fra i più idonei soprattutto perché caratterizzati da elevate quantità di calcio.

I vantaggi relativi all'utilizzo di scorie industriali in questo processo riguardano la possibilità di operare in condizioni di temperatura e pressione meno intense ed eliminare i costi di estrazione che caratterizzano l'impiego dei minerali naturali, una maggior reattività che permette di accelerare il processo di carbonatazione, ma soprattutto da diverse sperimentazioni è emerso che in seguito al trattamento migliora il comportamento alla lisciviazione di alcuni metalli, aumenta la stabilità e diminuisce la solubilità dei prodotti finali, rendendo possibile un reimpiego dei prodotti stessi nell'ambito dell'edilizia o dell'ingegneria civile. L'obiettivo del presente lavoro è quello di confrontare le rese di sequestro della CO<sub>2</sub> di una particolare tipologia di residui derivanti dal

processo di produzione dell'acciaio (scorie di tipo BOF) sottoposte a carbonatazione accelerata per via diretta e indiretta, dopo separazione in diverse classi granulometriche. Relativamente al processo diretto, le condizioni operative alle quali sono stati eseguiti i test sono state determinate in seguito ad un confronto fra i risultati di letteratura riguardanti la carbonatazione accelerata applicata di questo tipo di scorie. I parametri operativi sono stati scelti in modo tale da ottenere risultati soddisfacenti in termini di efficienze di sequestro nonché di consumi energetici. Per quanto riguarda le prove di carbonatazione indiretta, data la scarsità di risultati pubblicati in materia, le condizioni ottimali a cui effettuare la fase di estrazione e la successiva reazione a contatto con il flusso di biossido di carbonio sono state oggetto specifico della campagna sperimentale condotta. I risultati ottenuti hanno mostrato che per questa tipologia di scorie il processo di carbonatazione diretta consente di ottenere valori massimi di efficienza di sequestro della CO<sub>2</sub> pari al 14% in 4h di reazione. Inoltre analizzando i risultati ottenuti è emerso che la classe granulometrica 63-38  $\mu$ m ha mostrato i valori più alti di efficienza di sequestro della CO<sub>2</sub>, in contrasto con quanto riportato in letteratura, secondo cui è la classe granulometrica più fine (<38  $\mu$ m) a determinare le migliori rese di sequestro. In particolare le prove condotte con un flusso gassoso costituito dal 40% in volume di anidride carbonica hanno mostrato risultati migliori rispetto alle prove eseguite utilizzando un flusso di biossido di carbonio puro. Per quanto riguarda i test di carbonatazione per via indiretta, la campagna sperimentale è stata suddivisa in due fasi. Inizialmente sono state ricercate le condizioni ottimali relative alla fase di estrazione dei componenti reattivi dalle scorie, successivamente si è tentato di ottimizzare il processo di carbonatazione mediante la modifica di alcuni parametri di processo. Per quanto riguarda la fase di estrazione, l'utilizzo di acido nitrico ad una concentrazione 0,5M per la durata di 1h a 50°C rappresentano le condizioni ottimali ai fini della successiva carbonatazione. L'utilizzo dell'acido a concentrazioni maggiori e/o durate superiori, pur determinando una maggiore percentuale di estrazione dei metalli potenzialmente coinvolti nella carbonatazione, comporta un peggioramento in termini di conversione in carbonati nella successiva fase di mineralizzazione a contatto con l'anidride carbonica.

Nella seconda fase della sperimentazione, per tentare di migliorare le rese di sequestro della CO<sub>2</sub>, è stata effettuata una separazione solido/liquido della miscela al termine dell'estrazione in modo da eliminare preventivamente composti interferenti. La carbonatazione della sola fase liquida ha mostrato, nelle migliori condizioni operative (classe granulometrica 63-38  $\mu$ m, flusso di CO<sub>2</sub> pura e 50°C), un'efficienza di sequestro della CO<sub>2</sub> di poco inferiore a quella riscontrata nelle prove precedenti di durata 4h. Tuttavia, analizzando i valori di concentrazione di carbonio inorganico e gli spettri derivanti dall'analisi XRD, risulta che i precipitati al termine delle prove sono costituiti quasi esclusivamente da carbonati (in prevalenza carbonato di calcio) caratterizzati da un'elevata purezza. Alla luce di quanto detto, la carbonatazione accelerata appare una tecnologia molto promettente per la riduzione delle emissioni di biossido di carbonio in atmosfera, e combattere la problematica connessa al cambiamento climatico in atto, in attesa di un più efficiente impiego delle energie rinnovabili. Inoltre a seguito della carbonatazione accelerata è possibile trasformare scarti altrimenti destinati allo smaltimento in discarica in prodotti caratterizzati da un valore economico (carbonato di calcio).