

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, MINERARIA E DELLE TECNOLOGIE
AMBIENTALI

INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO M

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

in

Tecnologie per la protezione ambientale M

CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DELL'OSSIDO DI STRONZIO PER
L'ADSORBIMENTO DEL DIOSSIDO DI CARBONIO DA CORRENTI GASSOSE
AD ALTA TEMPERATURA E CONSIDERAZIONI SULLA SUA
APPLICAZIONE INDUSTRIALE IN PROCESSI CCS

CANDIDATO

Giorgio MONACO

RELATORE:

Prof. Ing. Carlo STRAMIGIOLI

CORRELATORI

Ing. Francesco MICCIO (CNR ISTECC)

Dr. Elena LANDI, PhD (CNR ISTECC)

Anno Accademico 2014/2015

Sessione I

*"La Terra su cui viviamo non l'abbiamo ereditata dai nostri padri,
l'abbiamo presa in prestito dai nostri figli"*

(Nord America 1852, Capo Indiano Seattle)

Sommario

1	Introduzione.....	3
1.1	CO ₂ ed Effetto Serra	5
1.2	Tecnologie CCS	7
1.3	I principali materiali sorbenti.....	9
1.4	Stronzio [Sr] ₃₈	12
1.5	Obiettivi della tesi	14
2	La sperimentazione.....	16
2.1	Materiali e preparazione campioni.....	16
2.2	Analisi termica in termobilancia	17
2.3	Sperimentazione in impianto a letto fisso	20
2.3.1	Sistema di calcolo delle quantità di diossido di carbonio.....	25
2.3.2	Procedura sperimentale.....	27
2.3.3	Acquisizione dati	30
2.4	Caratterizzazione degli strumenti.....	33
2.4.1	Flussimetri Brooks.....	33
2.4.2	Analizzatore Uras26 ABB AO2020	35
2.4.3	Test di bianco.....	38
3	Risultati	41
3.1	Risultati analisi termiche.....	41
3.2	Risultati in impianto a letto fisso	46
3.3	Altri risultati.....	55
3.3.1	XRD.....	55
3.3.2	SEM	60
4	Valutazione in applicazioni industriali.....	66
4.1	Scelta del reattore	68

4.2	Confronto e valutazione economica.....	70
4.3	Dimensionamento degli stadi di cattura e rilascio di CO ₂	73
4.4	Stoccaggio nel sottosuolo	75
4.4.1	EOR	76
4.4.2	EGR	78
5	Conclusioni.....	80
6	Bibliografia.....	82
	Appendice A	86

1 Introduzione

L'energia da fonti fossili ormai sovrasta tutti gli aspetti dello sviluppo della moderna società e degli stili di vita attuali, e probabilmente rimarrà ancora per molto tempo la scelta energetica negli anni a venire.

La combustione di tali fonti porta alla produzione massiva di diossido di carbonio (CO₂) come uno dei principali prodotti, ormai una delle cause principali del surriscaldamento globale. Per avere un'idea quantitativa: le emissioni annuali di CO₂ causate dall'uso dei combustibili fossili e dalla produzione cementifera sono state di circa 8 GtC/anno mediamente nel periodo 2002-2011 e di circa 9,5 GtC/anno nel 2011, il 54% al di sopra del livello del 1990 (IPCC, 2007).

Da qui la necessità di studiare nuovi metodi e tecniche che permettano la riduzione massiva di tali emissioni dove possibile. Le tecnologie di tipo CCS, *Carbon Capture & Storage*, sono state indicate esplicitamente, con una relazione completa ed esaustiva dell'IPCC, come una delle strade percorribili per l'obiettivo della riduzione massiva delle emissioni di diossido di carbonio, in sinergia con la riduzione di emissioni date da un modello economico industriale di crescita con fonti energetiche “*low carbon*” e dall'aumento dell'efficienza energetica di industrie, trasporti e riscaldamento domestico. (IPCC, 2005)

Secondo uno studio del 2008, la quantità di diossido di carbonio stoccabile con tecnologie di tipo CCS è approssimativamente calcolabile come il 47% di emissioni totali della comunità Europea nell'anno di riferimento. In termini quantitativi si parla di 2 GtCO₂ con riferimento all'anno 2007 (McKinsey&Company, 2008). Mentre a scala globale si sono stimati valori stoccabili con tecnologie CCS tra minimo 1,4 GtCO₂ (Stern, 2006) e un massimo 4 GtCO₂ (IEA, 2007) al 2030. A fronte di questi dati si confermano una delle tecnologie valide per combattere il surriscaldamento globale. (IPCC, 2007).

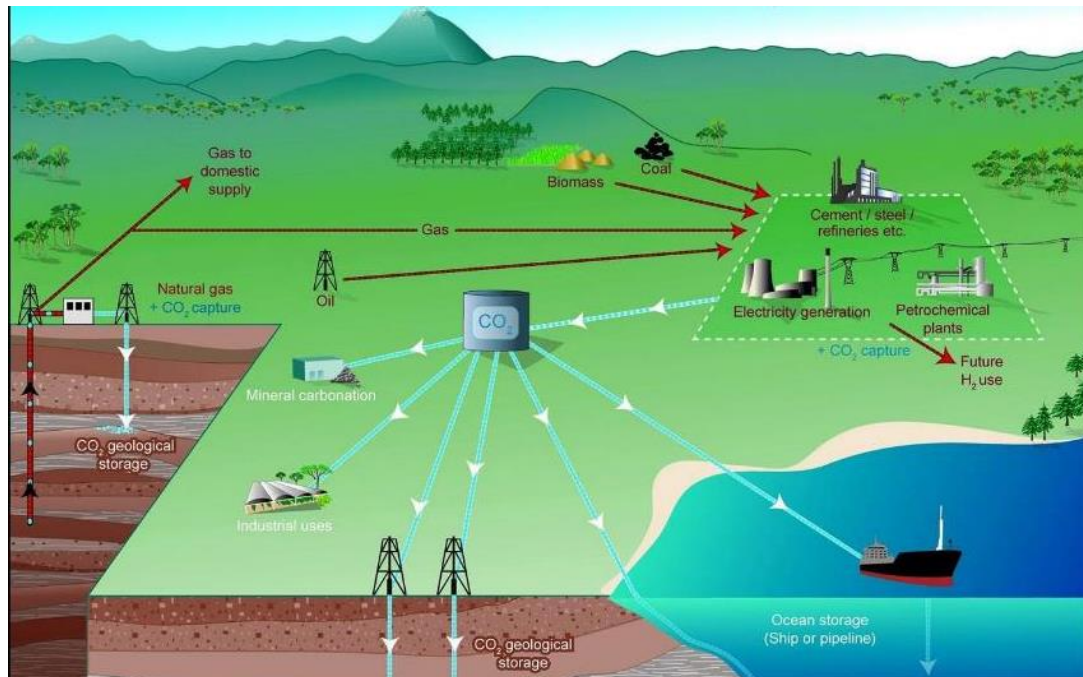


Figura 1-1 - Possibile diagramma di un sistema CCS (IPCC, 2005).

I passaggi fondamentali della tecnologia CCS si possono riassumere in tre fasi: cattura, trasporto e stoccaggio.

Nel complesso, le tecnologie sono abbastanza mature per un loro sviluppo su larga scala nel prossimo futuro. L'ostacolo principale è di tipo economico, per i costi che rappresentano le novità tecnologiche di cattura non essendo industrialmente sviluppate. Per il lato normativo europeo, la tecnologia CCS può essere facilmente implementata tramite regolamenti già esistenti che riguardano le attività industriali energetiche. Per ora le fasi con problemi normativi sono le attività *offshore* di stoccaggio geologico e il trasporto del gas separato (BOUZALAKOS, 2010).

1.1 CO₂ ED EFFETTO SERRA

Il fenomeno dell'effetto serra è necessario al pianeta terra per mantenere le temperature accettabili per la vita. Svolge una importante leva climatica, andando a compensare termicamente qualsiasi variazione: trattasi di un cuscinetto climatico che dà equilibrio al sistema meteorologico mondiale. Il diossido di carbonio ne è la componente principale, come prodotto della maggior parte della produzione energetica biogenica nell'ultimo secolo e come prodotto delle reazioni di combustione per gli usi a cui tutt'oggi siamo abituati, quali riscaldamento nelle case, produzione industriale, autotrasporto, etc etc.

Tale produzione antropogenica ha portato negli ultimi decenni ad un aumento costante delle concentrazioni in atmosfera di CO₂. Nel 2004, sulle emissioni totali di diossido di carbonio mondiali, la componente da combustibili fossili è stata stimata incidente per il 56,6% di CO_{2 eq}¹, mentre per un 17,3% derivante da attività di deforestazione e di cambio uso dei suoli, il 14,3% di CO_{2 eq} legato alla liberazione di metano (CH₄) in atmosfera, ad esempio dagli allevamenti intensivi di ovini, bovini e suini, e il restante 7,9% di CO_{2 eq} dalla liberazione di N₂O in atmosfera. (IPCC, 2007)

La comunità scientifica non ha dubbi sul legame tra l'aumento delle concentrazioni di CO₂ e l'aumento medio delle temperature sul pianeta. L'unica incertezza è di tipo quantitativo, poiché non sappiamo esattamente di quanto aumenterà la temperatura media globale a seconda della concentrazione in ppm di CO_{2 eq} in futuro. La cosa certa è che tutti i modelli climatici proposti portano senza alcun dubbio verso un surriscaldamento globale. (IPCC, 2007).

Un dato attuale riferisce un aumento di temperatura medio effettivo di circa 0,78°C nel l'ultimo decennio, 2003-2012. (IPCC, 2013)

La maggior parte delle emissioni in atmosfera è legata alla produzione energetica, dalla Figura 1-2 è possibile desumere il livello di emissioni di CO₂ nel 2006 per attività riferite alla produzione energetica che si attesta al 29% sul totale di 3,46 GtCO₂ delle 15 nazioni della comunità Europea (EIA, 2008).

¹ Quantità equivalente di CO₂.

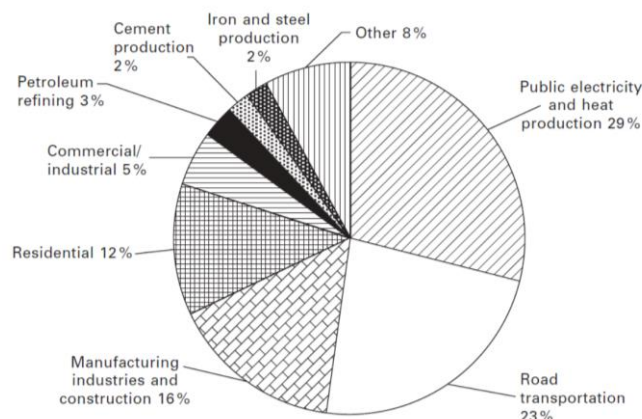


Figura 1-2 - Principali fonti di diossido di carbonio EU-15 (EIA, 2008).

La concentrazione di diossido di carbonio in ppm è aumentata vertiginosamente, raggiungendo livelli mai raggiunti prima nella storia umana. Tale dato è stato desunto dal carotaggio dei ghiacci delle calotte polari, reservoir naturali delle condizioni atmosferiche nei secoli passati. In Figura 1-3 è ben visibile il picco dal 1700 in poi: con l'avvento delle tecnologie di trasporto ed energetiche si è verificata un'impennata delle concentrazioni.

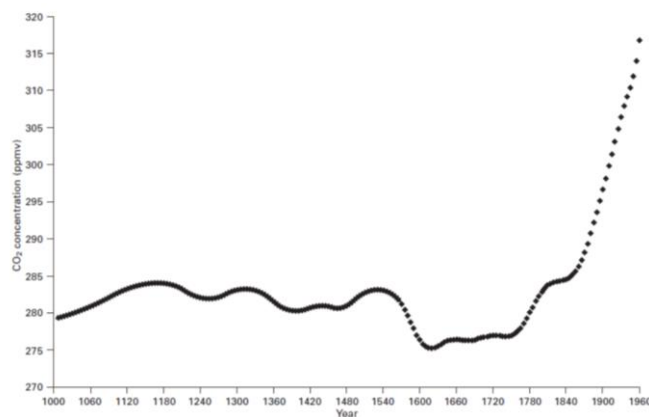


Figura 1-3 - Aumento concentrazioni in atmosfera di CO₂ in ppm negli ultimi 1000 anni. (IPCC, 2013)

L'aumento è stato esponenziale nel breve periodo (ultimi 50 anni) come mostrato in Figura 1-4.

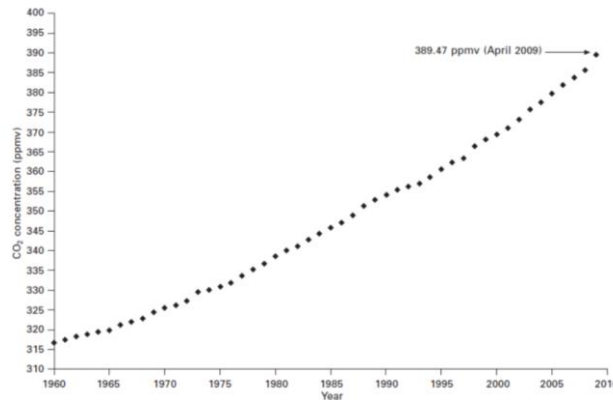


Figura 1-4 - Aumento concentrazioni in atmosfera di CO₂ in ppm negli ultimi 50 anni. (IPCC, 2013)

Alla luce dei rischi ambientali che il nostro ecosistema corre, la necessità è quella di sviluppare una economia ambientale a impatto 0, grazie alla quale si possa rendere le nostre necessità di sviluppo compatibili con le biocapacità del pianeta, cercando di non compromettere in modo irrimediabile gli equilibri ecosistemici.

1.2 TECNOLOGIE CCS

Ad oggi la cattura del diossido di carbonio da correnti gassose (ad esempio fumi di combustione da centrali elettriche) sono state ipotizzate e sperimentate in diverse modalità. La più efficace al momento utilizzata è rappresentata dai processi di assorbimento chimico ad umido, subito seguita dall'assorbimento tramite composti solidi (Samanta A., 2012), assorbimento fisico (Samanta A., 2012), separazione per mezzo di membrane (Luis, 2012) e la separazione per sublimazione (che prevede l'abbassamento dei fumi in uscita a temperature di 194,7 K).

La fattibilità della cattura della CO₂ dai fumi delle centrali elettriche ormai è stata resa possibile negli ultimi anni con molti piccoli impianti pilota che sono stati sviluppati in tutto il mondo.

L'avvio di progetti come il *SaskPower's Boundary Dam*, centrale termoelettrica a carbone, nell'Ottobre del 2014 sono un importante passo avanti nello sviluppo tecnologico.

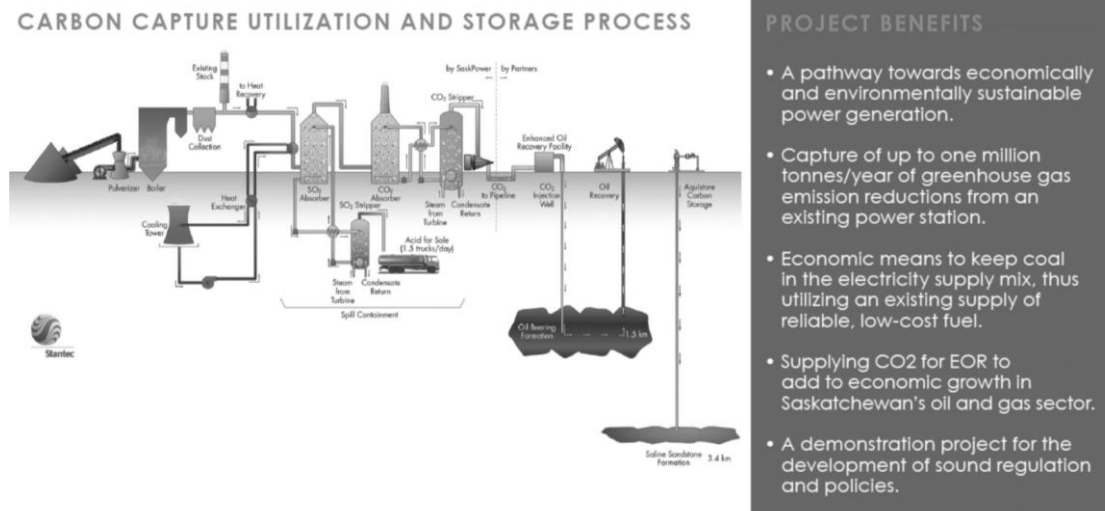


Figura 1-5 - SaskPower's Boundary Dam Integrated Carbon Capture and Sequestration Demonstration Project (SaskPower, 2015).

In Figura 1-5 è illustrato lo schema sintetico del *The Boundary Dam Integrated Carbon Capture and Sequestration Demonstration Project*, primo progetto Canadese su larga scala che utilizza la tecnologia CCS, con cattura della CO₂ tramite ammine e stoccaggio in reservoir per EOR¹, o in acquiferi salini ad elevata profondità. Questo impianto provvede ai bisogni energetici di 100.000 case emettendo solo il 10% del diossido di carbonio di qualsiasi altra centrale elettrica di simile potenza. Essa è la prima realtà funzionale su larga scala ad operare con tecnologia CCS (Global Carbon Capture and Storage Institute, 2014).

Il numero di impianti su larga scala effettivamente operanti o anche solo in cantiere è arrivato ormai a 55 in tutto il mondo (riassunti nella Figura 1-6), dove la concentrazione geografica di progetti effettivi in nord America si spiega con l'interesse sviluppato dalle tecnologie CCS per i sistemi EOR. Si può pensare che lo stesso interesse possa essere sviluppato anche in altre regioni dove attualmente non vi è alcun progetto, ad esempio nei paesi con grandi riserve di greggio in medio oriente.

¹ Enhanced Oil Recovery.

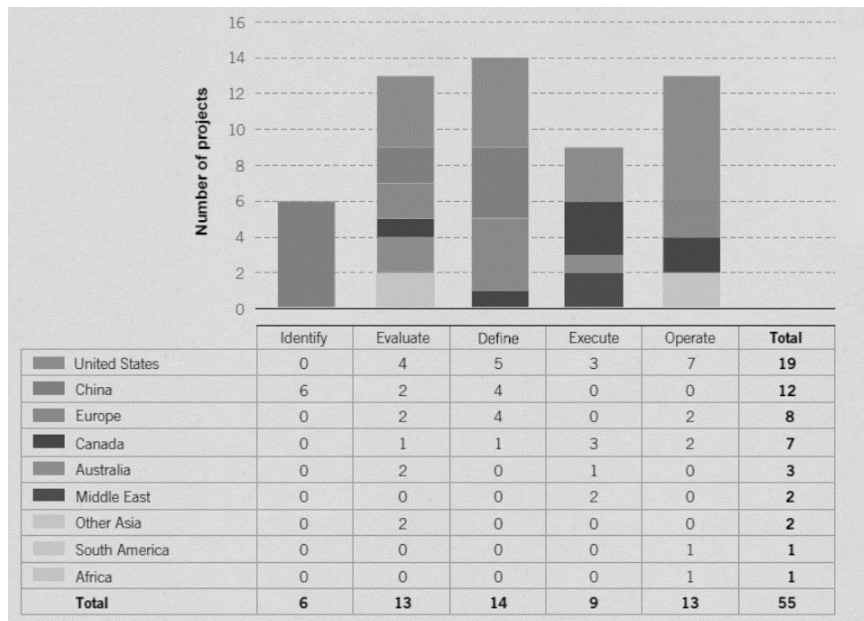


Figura 1-6 - Numero di impianti in progetto o operanti nel mondo (Global Carbon Capture and Storage Institute, 2014).

Siamo ormai agli albori di una nuova potenziale civiltà, che nei prossimi 50 anni, se la politica avrà riconosciuto l'emergenza climatica globale nel quale versiamo, potrebbe veder ridurre sensibilmente le quantità di emissioni in atmosfera, fino al possibile raggiungimento dello "0 emission".

1.3 I PRINCIPALI MATERIALI SORBENTI

Attualmente i principali materiali testati ed utilizzati per la cattura della CO₂ sono diversi, il più importante, per quanto riguarda la cattura ad alta temperatura è sicuramente il **carbonato di calcio**, a seguire possiamo trovare genericamente:

- ammine;
- K₂O;
- Na₂CO₃;
- Li₂CO₃;
- carboni attivi;
- idrotalciti;
- Fe₂O₃;

- Co;
- Cu;
- Ni;
- Mn.

(Abanades, 2004)

Attualmente è possibile annoverare anche l'HA (idrossido apatite), come risulta del precedente lavoro di tesi svolto da Sara Riccobelli proprio all'Istec CNR di Faenza.

La presenza di metalli come composti capaci di contribuire alla separazione del diossido di carbonio da fenomeni di combustione legati alla produzione energetica è legata principalmente al principio del “*chemical looping combustion*”. Si tratta dell'uso di ossidi metallici come fonte ossidante per il flusso di combustibile, che è in grado di produrre un gas in uscita puro in CO₂ ed H₂O (McGlashan, 2008).

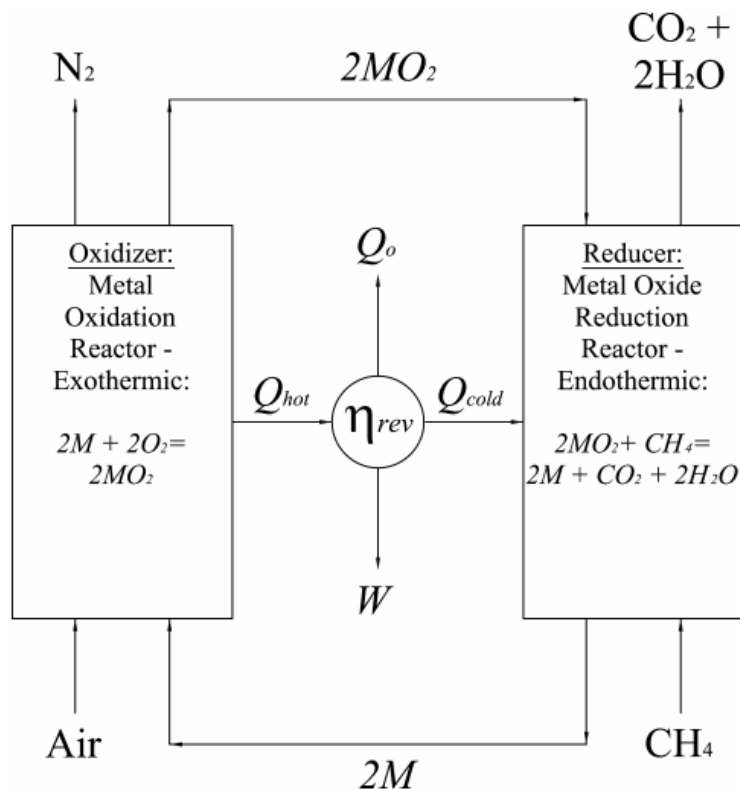


Figura 1-7 - Schema ideale di un Chemical Looping Combustion per produzione energetica (McGlashan, 2008). Si rimanda al testo bibliografico per ulteriori informazioni al riguardo.

Lo schema generale della cattura del diossido di carbonio può essere riepilogato sinteticamente dalla Figura 1-8, dove i flussi sono rappresentati in termini di massa (F). Il flusso di CO_2 è rappresentato da F_{CO_2} , il flusso di sorbente nel ciclo chimico adsorbimento/desorbimento è rappresentato da F_R , infine il ricambio di sorbente esausto è rappresentato da F_0 . (Abanades, 2004)

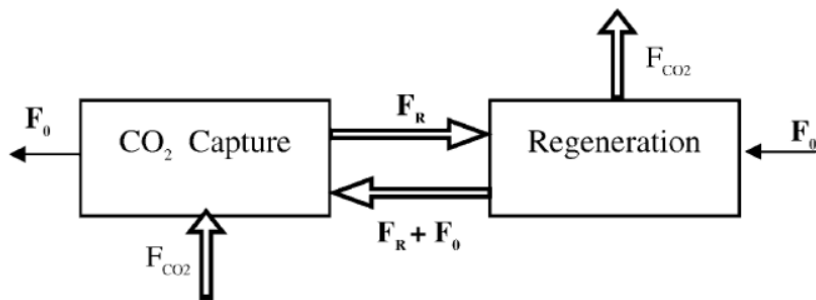


Figura 1-8 - Schema generale di cattura del diossido di carbonio da cicli di adsorbimento desorbimento (Abanades, 2004).

Le quantità di diossido di carbonio sono molto più elevate rispetto agli inquinanti trattati normalmente. Per averne un'idea i flussi molari in gioco di CO_2 sono due ordini di grandezza superiori rispetto ai flussi molari di SO_2 negli impianti di desolfurazione in processi ad alta concentrazione solforosa. (Abanades, 2004). Le nostre necessità di avere un buon sorbente possono essere riassunte in 3 punti fondamentali:

- I. lunga vita utile, ovvero alto numero di cicli [n cicli/ t_{sorbente}];
- II. basso costo [$\text{€}/t_{\text{sorbente}}$];
- III. alto rendimento % in massa di sorbente [$t_{\text{CO}_2}/t_{\text{sorbente}}$].

Quindi, usando lo schema rappresentato in Figura 1-8, il rapporto F_0/F_R , ovvero il rapporto tra nuovo sorbente e il sorbente operativo, deve essere il più basso possibile. Allo stesso tempo anche il costo per mol di CO_2 assorbito deve avere valori bassi.

1.4 STRONZIO [Sr]₃₈

Lo stronzio è un catione divalente posto esattamente sotto l'elemento **Ca** nella tavola periodica. Ha quindi proprietà e interazioni simili ad esso. (Luis, 2012) Da questo supposto è nata l'ipotesi che potesse avere un comportamento simile anche per l'adsorbimento/desorbimento di diossido di carbonio nei processi CCS.

È un elemento relativamente comune nella crosta terrestre, con contenuti dai 260 ai 740 mg/kg. E' molto spesso concentrato in rocce femiche¹ (circa 140-460 mg/kg) e sedimenti calcarei (circa 460-600 mg/kg). Possiede proprietà lipofile² come il Ca, e non si presenta come singolo elemento. (Alina Kabata-Pendias, 2015)

Lo stronzio forma diversi minerali tipici, partendo dalla stronzianite (carbonato di stronzio SrCO₃) e celestine (solfato di stronzio SrSO₄).

Sono noti 5 isotopi naturali:

- ⁸⁴Sr;
- ⁸⁶Sr;
- ⁸⁷Sr;
- ⁸⁸Sr;
- ⁹⁰Sr.

L'ultimo è un isotopo radioattivo prodotto dalla fissione nucleare dell'uranio, con una emivita³ radioattiva di 28,7 anni. (EPA, 2015)

Globalmente la produzione mineraria di Sr avviene tramite la coltivazione di riserve di celestine, con 100.000 t in Cina, 165.000 t in Spagna, 45.000 t in Messico ed in maniera molto minore in Argentina e Marocco, con trend stabili (U.S. Geological Survey, 2015).

Questo minerale veniva ampiamente utilizzato nei tubi catodici delle televisioni prima dell'avvento delle nuove tecnologie a cristalli liquidi e poi, con l'evoluzione

¹ Rocce silicee ad alto contenuto di Mg e Fe.

² Lipofilo è inteso come solubilità nei grassi. La sostanza lipofila è conseguentemente idrofoba e viceversa.

³ Emivita radioattiva ovvero il tempo di dimezzamento, cioè il tempo necessario perché la metà degli atomi di un campione puro dell'isotopo decada (ossia si trasformi) in un altro elemento. (**Treccani, 2015**)

industriale, negli schermi LED. Attualmente viene ampiamente utilizzato nell'industria ceramica e del vetro, nei fanghi di perforazione della produzione petrolifera e nell'industria pirotecnica (Alina Kabata-Pendias, 2015).

Essendo lo stronzio molto simile al calcio, viene facilmente assimilato nelle ossa in tutti e 4 gli isotopi naturali esistenti. La quantità di assimilazione del tale isotopo è caratteristica dalla zona geografica di provenienza (Alina Kabata-Pendias, 2015).

1.5 OBIETTIVI DELLA TESI

Obiettivo della presente tesi è stato quello di ampliare le conoscenze sui possibili materiali utilizzabili nelle tecnologie di cattura con particolare riferimento all'adsorbimento chimico ad alta temperatura, ovvero superiore a 800 °C.

E' stato pertanto selezionato l'ossido di stronzio (SrO) quale nuovo materiale sorbente per alte temperature, mai testato in questo ambito, in alternativa al più comune ossido di calcio (CaO), che tuttavia è utilizzabile a temperature più basse (700-800 °C). La cattura del diossido di carbonio con SrO è un processo reversibile ed esotermico che porta alla formazione del carbonato di stronzio.

La tesi ha avuto prevalentemente carattere sperimentale e sono stati utilizzati due tecniche alternative: la termobilancia gravimetrica per una caratterizzazione fondamentale delle proprietà sorbenti del materiale, ed un reattore a letto fisso, assemblato ad hoc, su scala di laboratorio per i test di cattura ad elevate temperature su campioni di maggior volume.

Ulteriori analisi sono state svolte sui campioni prima e dopo i test, tramite microscopia SEM¹ e diffrazione XRD². E' stata anche sondata la possibilità di usare un flusso di vapore surriscaldato per la fase di calcinazione atto a produrre una miscela H₂O-CO₂, facilmente separabile per condensazione del vapor acqueo.

La presente tesi costituisce il resoconto delle attività svolte presso l'Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici (ISTEC) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Faenza, durante un periodo di tirocinio della durata di 6 mesi. Tutti gli strumenti e le analisi sono state condotte nei laboratori del centro. Il lavoro è stato svolto in continuità ad una precedente attività di tesi (Riccobelli, 2013) relativa allo studio di sorbenti solidi per alta temperatura con modalità simili, ma di diverso materiale.

Tuttavia è stato svolto un accurato lavoro di messa a punto dell'impianto a letto fisso per l'adsorbimento ad alta temperatura di CO₂, basato su componenti e strumentazione di nuova generazione rispetto a quanto utilizzato nel precedente studio. A tal fine

¹ SEM - Microscopio Elettronico a Scansione.

² XRD - X-Ray Diffraction.

l'impegno richiesto è stato considerevole, coprendo una frazione significativa del periodo di tirocinio presso il centro ISTEK.

La strumentazione e gli impianti utilizzati, nonché le analisi di laboratorio eseguite nel corso delle attività, sono da considerarsi sotto la responsabilità tecnica e scientifica del personale dell'istituto, caldamente ringraziato del tempo dedicatomi.

2 *La sperimentazione*

2.1 MATERIALI E PREPARAZIONE CAMPIONI

E' stata utilizzata una polvere commerciale micronica di carbonato di stronzio come materiale di partenza, dalla quale, tramite granulazione ad umido, sono stati prodotti i campioni di maggiore pezzatura utilizzati per le analisi e la sperimentazione.

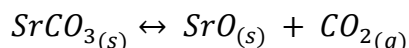
La granulazione ad umido è stata effettuata spruzzando una soluzione idroalcolica di PEG (poli-etilen-glicole) su un letto di polveri uniformemente sparso sopra ad una superficie piana ricoperta da un foglio di carta impermeabile. La blanda movimentazione del foglio ha permesso la formazione di agglomerati particellari di forma quasi sferica per azione delle forze capillari dovute al legante. Il risultato finale è stato la generazione di una distribuzione di agglomerati di vario diametro ma significativamente maggiore a quello della polvere di partenza; successivamente, i campioni sono stati sottoposti ad essiccazione a 90 °C per circa 1 ora al fine di eliminarne il contenuto d'acqua. Si è proceduto, infine, alla setacciatura dei campioni, ottenendo così due frazioni granulometriche principali: la classe 400-600 µm e la classe > 600 µm.

Tale procedura permette di conservare le proprietà fisico-chimiche e morfologiche delle polveri di partenza, pur conferendo caratteristiche al materiale tali a renderlo più idoneo ai processi a cui è destinato.

Su tutti i campioni è stato poi effettuato un *debonding* a 600 °C per 3 ore in forno a cappa aspirata, per permettere l'eliminazione dei composti organici volatili e mantenere la struttura di carbonato di stronzio in forma granulare.

Ultimo trattamento effettuato per due campioni su tre è stata una calcinazione spinta a 1200 °C della durata di 4 ore, per separare completamente il diossido di carbonio legato chimicamente al materiale (circa il 29,8% in massa).

La reazione in gioco è la seguente:



Reazione reversibile esotermica in un senso, verso sinistra, ed endotermica nell'altro con entalpia di reazioni $\Delta H^\circ = + 231 \text{ kJ/mol}^1$ (Perry's, 1999).

Pertanto la carbonatazione, ovvero l'adsorbimento di diossido di carbonio, libera energia, mentre la calcinazione ne richiede. Quindi sarà necessario tenerne opportunamente conto nella fase di progettazione di reattori di adsorbimento e desorbimento di CO_2 .

2.2 ANALISI TERMICA IN TERMOBILANCIA

L'analisi termica permette la misurazione di una variazione di massa di una sostanza in funzione della temperatura e del tempo: il campione viene sottoposto ad un programma controllato, durante il quale perde o guadagna massa in una atmosfera stabilita in precedenza ed alternata programmaticamente. Permette inoltre di valutare:

- la cinetica e l'entalpia di reazione;
- la reattività del materiale;
- gli effetti sul materiale dovuti all'atmosfera programmata;
- le trasformazioni chimico-fisiche subite dal materiale durante il trattamento termico.

Ciò permette la stima dei parametri ottimali di lavoro per la carbonatazione e la calcinazione, determinando le prestazioni del materiale al variare della temperatura e della composizione del gas saturante l'atmosfera interna dello strumento.

L'analisi termica impiegata è stata la Termo-Gravimetrica (TG), dove il campione è stato sottoposto a cicli di carbonatazione/calcinazioni alternati a una data temperatura in un certo lasso temporale. Ciò ha permesso di valutare la capacità del materiale come sorbente di diossido di carbonio, inoltre permette di valutare:

- contenuto di umidità e composti volatili in %;

¹ A condizioni standard.

- stabilità termica;
- temperatura caratteristica di decomposizione;
- cinetiche e meccanismi di reazione, tramite le velocità di calcinazione e carbonatazione ottenute tramite la variazione di massa del campione.

Lo strumento utilizzato è stato l'analizzatore termico simultaneo STA 449 Jupiter Netzsch Geratebau, con asta di misura TG con singolo alloggiamento per un crogiolo con un volume di riempimento massimo di 100 μ L di campione.

Le ridotte dimensioni volumetriche non permettono la sperimentazione su quantitativi molto grandi di materiale, ma lo strumento garantisce un'ottima risoluzione (fino a 1 μ g) ed una bassa deriva, che si mantiene nel range di pochi μ g per più ore. L'apparato presenta un sistema di alimentazione dei gas, con bombole, flussimetri elettronici e tubi di alimentazione connessi alla bilancia termogravimetrica, permettendo l'operabilità e la programmabilità alle atmosfere richieste; sono presenti 3 linee di ingresso del gas, uno dei quale è definito di "protezione" (argon), necessario alla corretta utilizzazione dello strumento e ad evitare possibili danneggiamenti dei sensori di misura.

Il tutto è collegato ad un PC dal quale si possono organizzare e programmare i test da effettuare, impostando i gradini di temperatura, anche alternati nel tempo, la scala di riscaldamento e raffreddamento del campione, i gas presenti nell'atmosfera controllata ed altre opzioni.

Un software provvede alla trasduzione visiva delle prove in grafici in funzione del tempo, temperatura e variazione percentuali di massa. Riferisce anche altri dati ricavati quali, ad esempio: le entalpie di reazione, le derivate prime e seconde della variazione di massa rispetto al tempo, ed altre proprietà più specifiche.

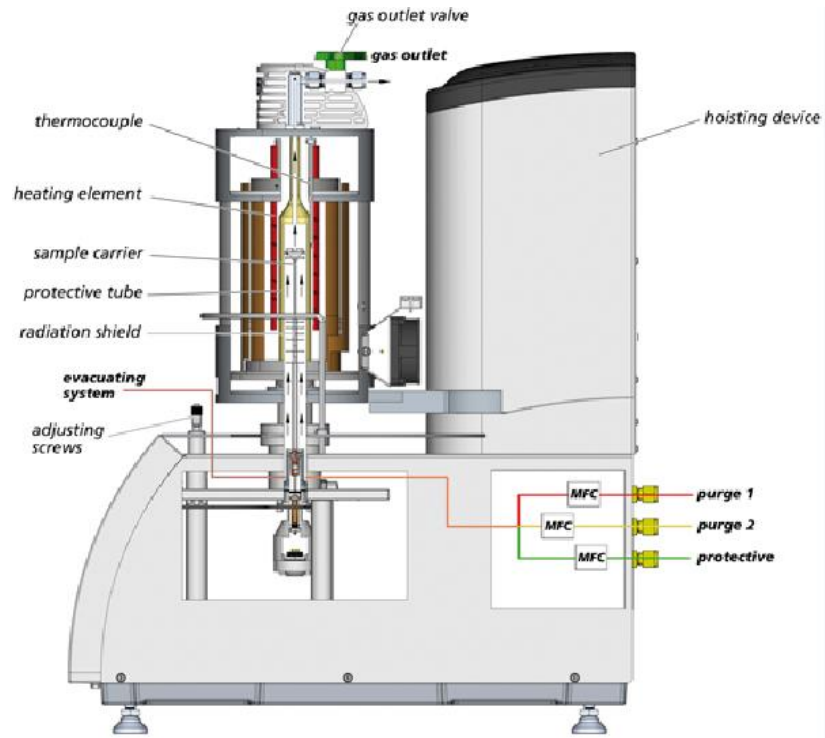
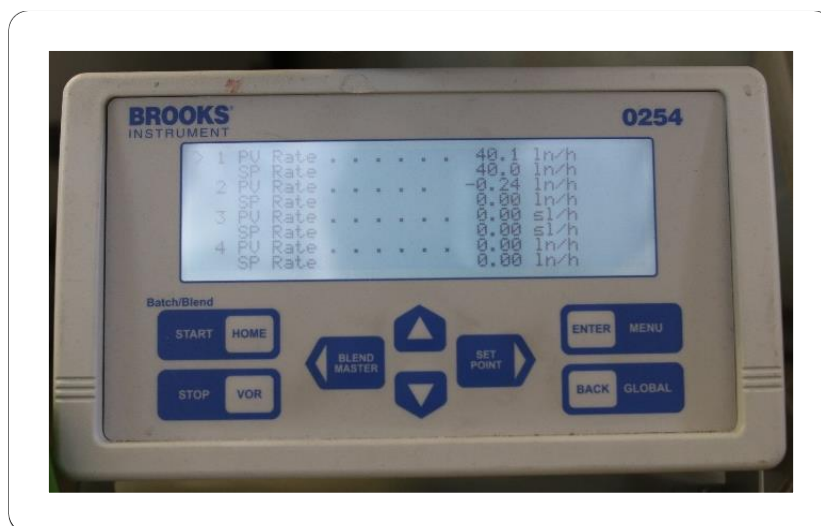


Figura 2-1 – Termobilancia STA 449 Jupiter Netzsch Geratebau.

2.3 SPERIMENTAZIONE IN IMPIANTO A LETTO FISSO

Per le prove di adsorbimento/desorbimento¹ in letto fisso è stato assemblato un impianto da laboratorio composto da:

- una rampa di alimentazione di gas compressi in bombole. I gas adottati sono stati Ar e CO₂ con una variante data dall'uso di una bombola premiscelata di N₂/CO₂ in rapporto 66/34 vol.;
- due flussimetri digitali di marca Brooks Instruments con fondo scala di 600 L/h² collegati alla rampa per la misura e regolazione automatica delle portate di gas al reattore. La Figura 2-2 mostra il pannello di controllo dei suddetti flussimetri;



• *Figura 2-2 - Controllore dei flussimetri Brooks.*

- linee di adduzione dei gas composte da tubi flessibili in silicone e tubi in acciaio inossidabile con raccordi a compressione e diametro nominale 6 mm;
- misuratore analogico della pressione in ingresso al reattore;
- forno cilindrico a semigusci apribili di marca Carbolite (Figura 2-4), operante fino alla temperatura di 1200 °C e alimentato da una centralina di controllo elettronico della temperatura e/o delle rampe di riscaldamento e raffreddamento;
- reattore tubolare in allumina di dimensioni di 700 mm in lunghezza, 33 mm di diametro esterno e 30 mm di diametro interno, con riempimento parziale in fibra

¹ Cicli realizzati nello stesso reattore a letto fisso.

² Litri ogni ora considerati a condizioni di temperatura a 20°C e pressione atmosferica. Come si vede in figura 2-2 vengono chiamati normal litri.

di allumina e granuli di materiale refrattario alle estremità. Tale reattore è stato inserito e fissato verticalmente nel forno avendo cura di coibentare tramite lana di allumina l'imbocco e l'uscita;

- linea di uscita dei gas realizzata in tubo di acciaio inossidabile da 6 mm e provvista di un filtro per polveri sottili in lana di cellulosa;
- misuratore a rotametro del flusso di gas in uscita dal reattore;
- analizzatore multicomponente in continuo di concentrazione di gas con rilevatore a infrarosso per CO₂, CO e NO e cella elettrochimica per O₂, di marca ABB modello Uras 26 AO2020 (Figura 2-3);



Figura 2-3 - Analizzatore URAS 26, ABB AO2020.

- sistema di acquisizione dati tramite PC collegato via wireless all'analizzatore in protocollo TCP-IP.

Come ultima evoluzione del sistema è stato aggiunto un bypass in tubi metallici con un ulteriore misuratore di pressione di tipo digitale all'uscita dal reattore.

Il reattore è composto da un tubo ceramico cilindrico in allumina per alte temperature, dove si inserisce il sorbente ed è ben sigillato alle estremità con silicone per alte temperature e manicotti di congiunzione alle linee di alimentazione e scarico.

La massa del letto di sorbente è stata pari a 65 g di carbonato di stronzio.

Per il test di bianco è stato usato un materiale inerte, ovvero ossido di alluminio (Al₂O₃) in forma granulare simile ai campioni da analizzare in quantità valutata prima del test pari ad un valore di 89,8 g.

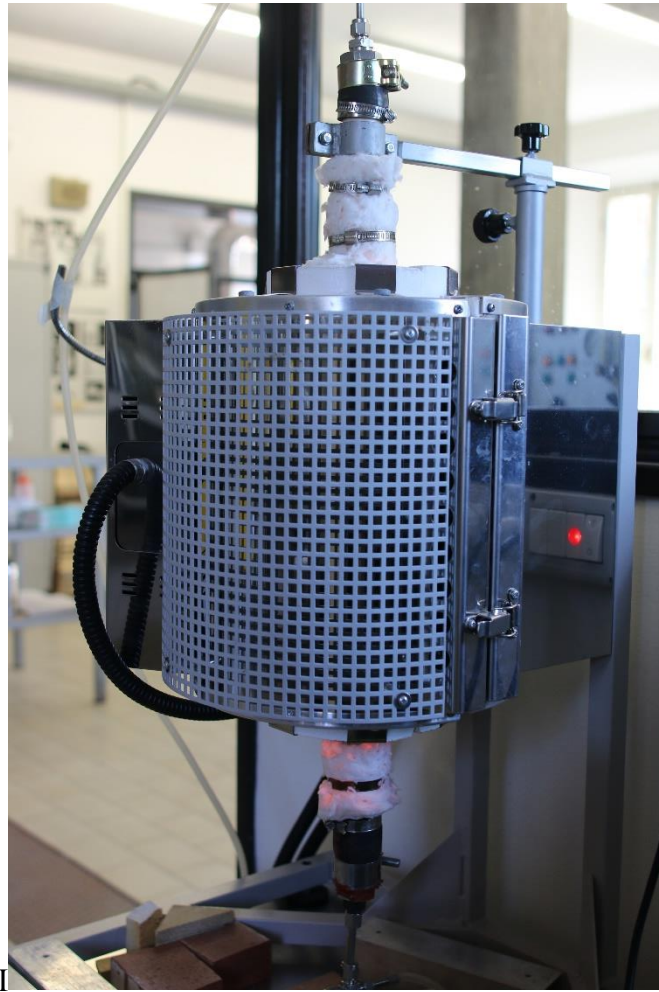


Figura 2-4 - Forno cilindrico Carbolite.

Pertanto, il campione sottoposto a studio è stato allocato nella zona centrale del forno, dove la temperatura era effettivamente corrispondente alle nostre necessità sperimentali, come rilevato da una misura effettuata appositamente con una sonda a termocoppia.

Il reattore in allumina è stato rivestito con fibra di allumina in ingresso ed uscita per evitare rotture dello stesso per la forte variazione termica forno/ambiente che provocherebbe zone di tensione per dilatazione del materiale. Esso è stato fissato dall'alto con una ganascia in acciaio solidale alla struttura portante del forno (Figura 2-5).



Figura 2-5 - Coibentazione reattore ceramico in allumina, a sinistra il sopra (uscita gas) e a destra il sotto (ingresso gas).

La distanza dei raccordi dalla zona calda ha permesso l'utilizzo di manicotti in gomma e silicone e giunture metalliche ordinarie, senza bisogno di particolari accorgimenti per il raffreddamento delle estremità.

In una seconda fase della sperimentazione è stata aggiunta una pompa peristaltica di acqua distillata (H_2O) in ingresso al reattore, per effettuare test di calcinazione in vapore surriscaldato. La corrente di acqua con una portata di circa 35,3 g/h è stata istantaneamente vaporizzata negli strati ceramici a monte del sorbente con lunghezza pari a circa 100 mm e riscaldati dal forno tubolare.

Durante i test con vapore sono stati esclusi sia i flussimetri Brooks, sia l'analizzatore Uras26 ABB AO2020. La quantificazione del diossido di carbonio in uscita è stata effettuata tramite indiretto adsorbimento chimico ad umido, inserendo il flusso in uscita dal reattore in un bagno di soluzione satura di idrossido di bario, il quale, reagendo, ha dato luogo ad un precipitato di carbonato di bario.



Figura 2-6 - Sistema completo per la sperimentazione in letto fisso.

2.3.1 Sistema di calcolo delle quantità di diossido di carbonio

L'equazione utilizzata per il calcolo della velocità molare di CO₂ adsorbita in carbonatazione e desorbita in calcinazione nel primo schema di impianto è la seguente:

$$n_{CO_2} = \frac{(Y_{in} \cdot Q_{in} - X \cdot Q_u) \cdot c^{-1}}{100}$$

Equazione 1 – Velocità molare diossido di carbonio.

Con:

- n_{CO_2} velocità molare in mol/s;
- Q_{in} portata in entrata al reattore L/s¹;
- Q_u portata in uscita dal reattore L/s ed in ingresso all'analizzatore;
- c come il volume molare normale a T° di **20°C** e **P a 1 atm²**, pari a **24,05 L/mol**;
- **X** la percentuale di CO₂ misurata all'**analizzatore**;
- **Yⁱⁿ** la percentuale **nota** di CO₂ inviata all'ingresso del **reattore**.

Essendo nota la portata in ingresso dobbiamo correggere il valore di portata in uscita con la seguente Equazione 2, considerando che una certa quantità di diossido di carbonio viene o catturato o rilasciato:

$$Q_u = Q_{in} \cdot \left(\frac{100 - Y^{in}}{100 - X} \right)$$

Equazione 2 – Portata in uscita per carbonatazione.

¹ Sempre riferita ai normal litri.

² Riferito al sistema di misura Brooks in normal litri, quindi a 20°C ed 1 atm.

In calcinazione $Y^{in}[\%]$ diventa pari a 0 e quindi si eliminano i termini dall'Equazione 1 e dall'Equazione 2 ottenendo un valore corretto della portata in uscita pari a:

$$Q_u^{calc} = Q_{in} \cdot \frac{100}{100 - X}$$

Equazione 3 – Portata in uscita per calcinazione.

L'area di sovrastima è rappresentata nella Figura 2-7: tutta la zona al di sopra della curva blu di calibrazione è la quantità di CO₂ sovrastimata in carbonatazione, viceversa, tutta l'area sottesa la curva blu di calibrazione è la CO₂ sovrastimata in calcinazione.

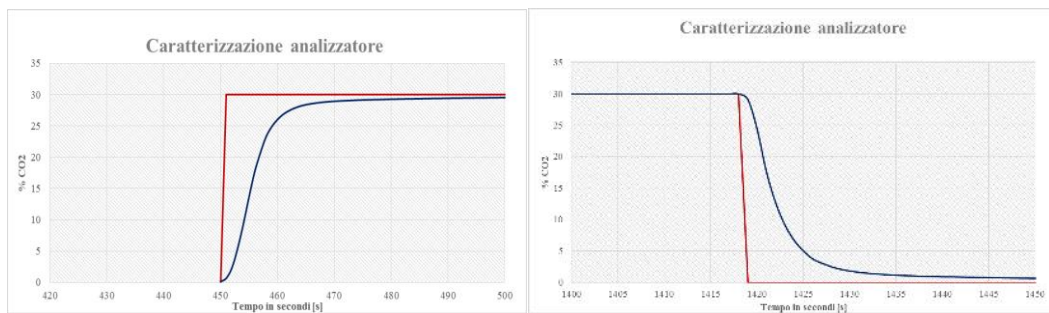


Figura 2-7 - Aree di sovrastima dovute ad effetti diffusivi e ritardi dell'analizzatore.

Una volta ottenuta la velocità di adsorbimento/desorbimento si integra nel tempo ottenendo la somma totale delle moli, moltiplicate poi per la massa molare di 44 g/mol del diossido di carbonio otteniamo i grammi totali.

$$m_{CO_2} = M_{CO_2} \cdot \int n_{CO_2}^m \cdot dt$$

Equazione 4 - Integrazione per la determinazione della massa di diossido di carbonio.

Con m_{CO_2} in grammi, M_{CO_2} massa molare di 44 g/mol e $n_{CO_2}^m$ (Equazione 1) velocità molare di adsorbimento/desorbimento.

2.3.2 Procedura sperimentale

Una volta caricato il reattore con il sorbente (SrCO_3 per il primo campione oppure SrO per il secondo e terzo campione) con massa pari a circa 65 g di carbonato equivalente, si procede alla chiusura del tubo in allumina, al suo inserimento nella fornace tubolare ed alla connessione con le linee di ingresso ed uscita dei gas.

Successivamente si programma la rampa di salita della temperatura del forno, si programma la temperatura di prova e si avvia il forno. La temperatura dei test è stata fissata a 1100 °C. Solo in un caso è stata effettuata una variazione di setpoint a 1200 °C per il primo campione nell'ultimo ciclo.

La massima scala di velocità di salita della temperatura è stata impostata a 180 C/ora, per evitare che il reattore in allumina subisse veloci variazioni di temperatura che potessero indurre rotture per dilatazione e shock termico.

Quando il forno si assesta alla temperatura operativa, si avvia il flusso in argon per una durata variabile tra 30 min e 60 min, registrando in uscita il valore del diossido di carbonio con frequenza di una misura per secondo. Tali dati consentono di eseguire i calcoli relativi al rilascio di CO_2 durante la calcinazione iniziale del campione.

Successivamente si invia all'impianto un flusso di gas contenente CO_2 , generato dalla miscelazione delle bombole collegate alla rampa di alimentazione dello stesso. La portata di gas è stata variata tra 40 e 70 L/h e comunque il valore adottato viene annotato nel registro di prova. In alternativa si invia un flusso direttamente dalla bombola al 34% di diossido di carbonio, nella variante di prova con bombola premiscelata. La durata della fase di carbonatazione del campione è stata variata tra 30 min e 45 min. La concentrazione di CO_2 misurata all'analizzatore viene registrata con la stessa frequenza di 1 Hz per consentire le elaborazioni *ex-post*.

Ricapitolando, i flussi utilizzati nei test in reattore sono stati:

- argon al 100% come gas inerte;
- miscela da bombole separate Ar/CO₂ in rapporto 70/30 per alta portata (70 L/h);
- miscela da bombola singola di N₂/CO₂ in rapporto 66/34 per bassa portata (40 L/h);
- vapore surriscaldato per calcinazione secondaria.

In Figura 2-8 è ben visibile lo schema di impianto generale utilizzato.

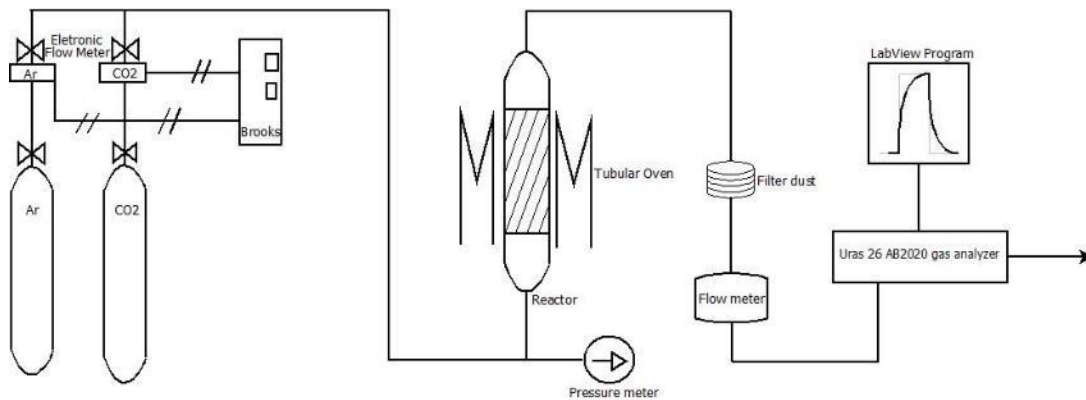


Figura 2-8 - Schema di impianto a flussi miscelati CO₂ e Ar.

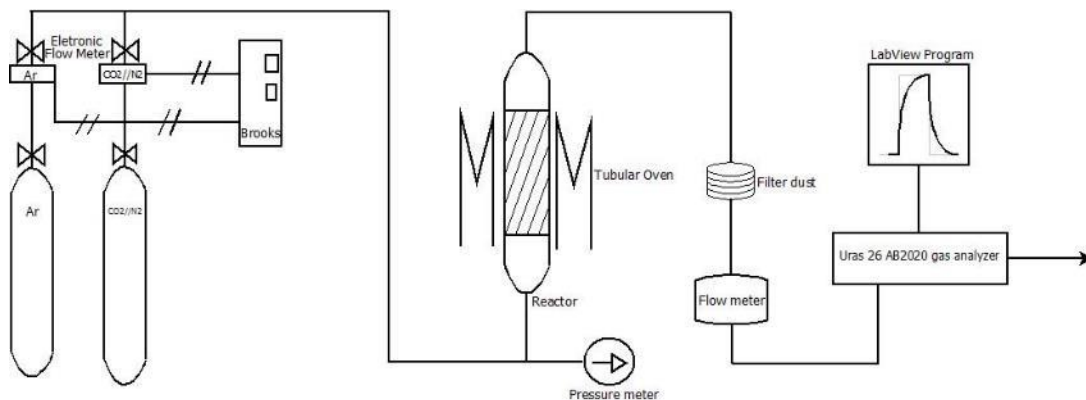


Figura 2-9 - Schema di impianto a flussi alternati CO₂/N₂ e Ar.

La variante di impianto è mostrata in Figura 2-9, con l'utilizzo della bombola premiscelata azoto/CO₂ per le basse portate.

Calcolando la differenza tra la concentrazione in uscita misurata con quella in ingresso, per integrazione nel tempo si ottiene la massa di CO₂ assorbita dal campione. In Figura 2-10 possiamo vedere una risposta tipo per un ciclo a 70 L/h.

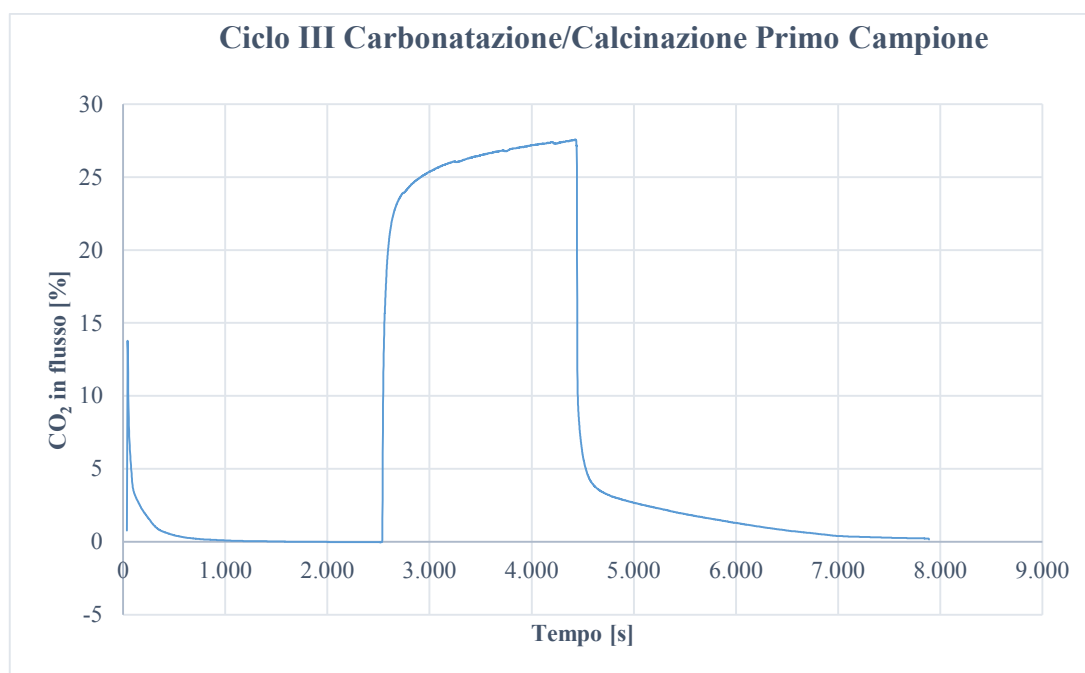


Figura 2-10 - Risposta tipo di un test in reattore a letto fisso a 70 L/h.

Nei test in presenza di vapore surriscaldato, la fase di calcinazione è stata eseguita avviando la pompa peristaltica al valore prefissato di portata, dopo aver commutato il sistema di valvole previsto sulla linea di alimentazione del reattore. Inoltre l'uscita dei gas è stata inviata al fondo di un becher da 2 L, contenente una soluzione satura di idrossido di bario.

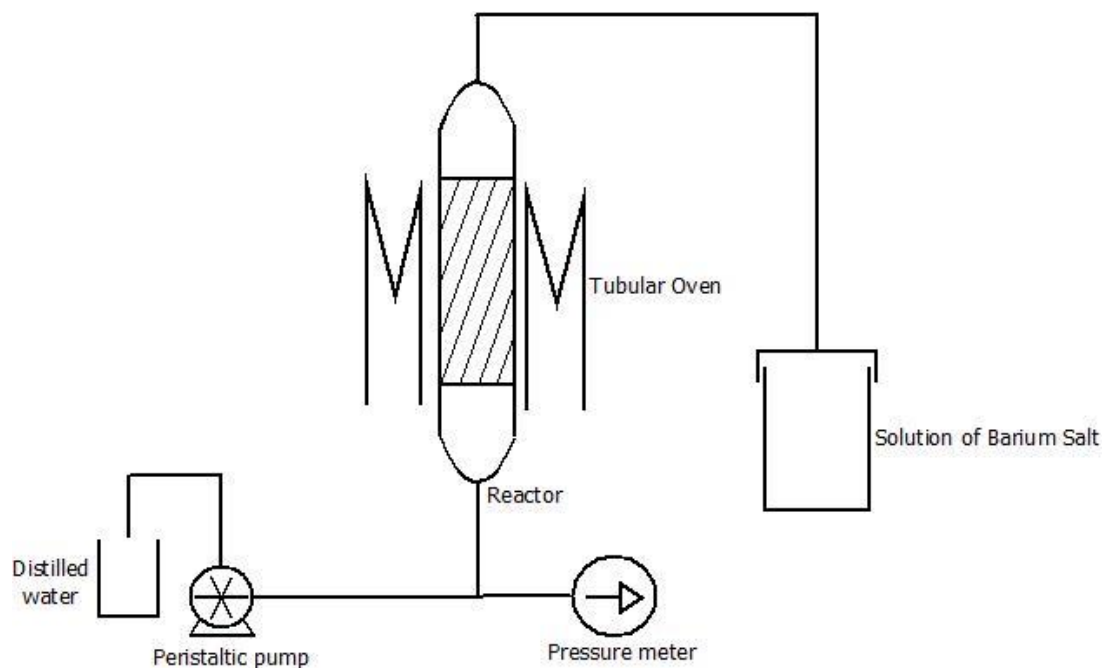


Figura 2-11 - Schema di impianto a vapore surriscaldato.

Dopo un tempo prefissato (es. 60 min) la prova viene interrotta e si procede alla separazione per filtrazione e centrifugazione del carbonato di bario eventualmente prodotto a seguito dell'adsorbimento ad umido del diossido di carbonio. A seguito di essiccazione del campione separato, si determina la massa di BaCO_3 prodotto e per bilancio stechiometrico, la massa di CO_2 rilasciata dal sorbente. Si noti che tale tecnica è comunque limitata dall'inefficiente contatto tra le bolle di gas e la soluzione di BaO , per cui il valore determinato potrebbe risultare sottostimato.

2.3.3 *Acquisizione dati*

Tramite programmazione LabView è stato possibile creare un semplice strumento software di acquisizione dati per l'analizzatore ABB AO2020, collegato in rete wireless con il computer in dotazione. L'acquisizione e memorizzazione delle misure può essere impostata per un qualsiasi periodo (1/10/100 secondi) in modo continuativo, salvo errori di connessione con lo strumento.

La Figura 2-12 mostra il pannello virtuale di controllo del programma LabView dove si può notare la presenza di un comando di avvio/stop dell'acquisizione, un campo per

impostare la frequenza di misura, una spia di presenza di connessione con l'analizzatore ed il diagramma temporale della misura di concentrazione.



Figura 2-12 - Sistema di acquisizione dati LabView – Interfaccia utente.

La Figura 2-13 mostra il programma LabView nella tipica struttura a blocchi. Si può facilmente notare il loop d'iterazione delle istruzioni (rettangolo esterno), i blocchi AO di colloquio con l'analizzatore ABB, i blocchi di I/O per la memorizzazione su file (in alto a destra), i blocchi di formattazione e visualizzazione delle misure (in basso). All'esterno del loop sono previsti i blocchi di inizializzazione delle variabili (es. acquisizione della data ed ora di sistema).

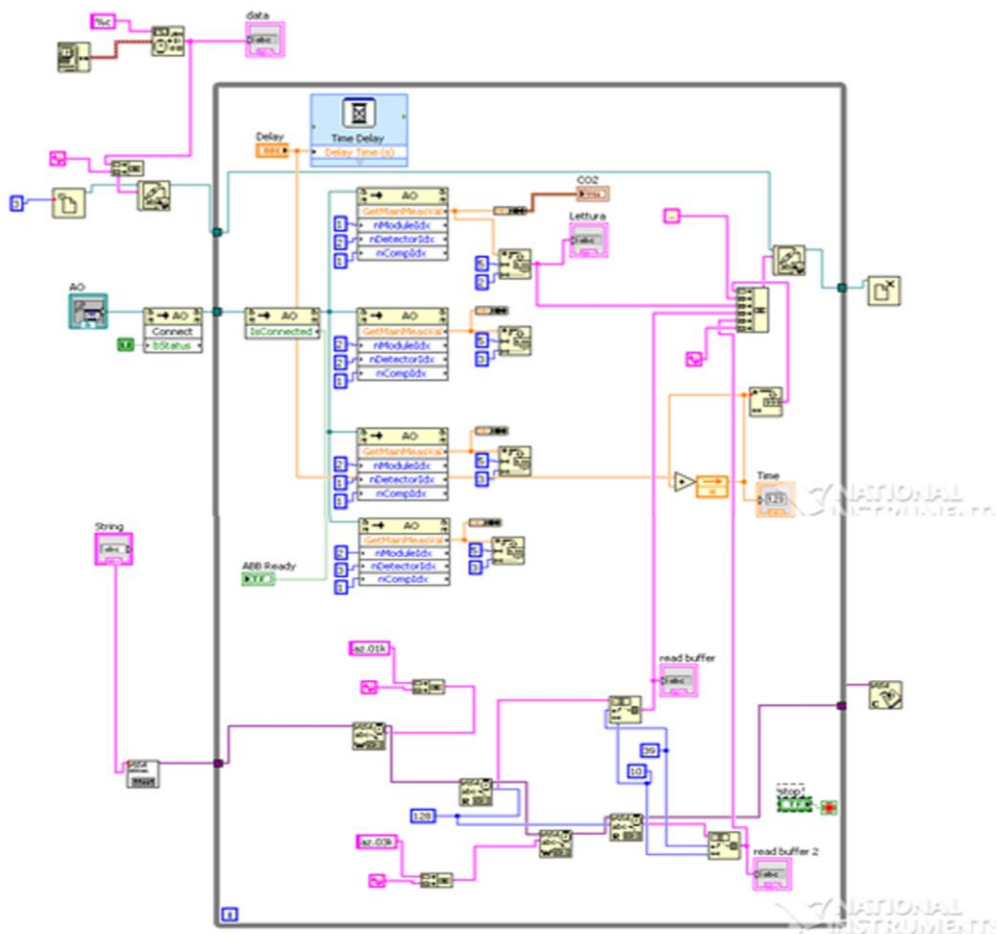


Figura 2-13 - Programmazione LabView.

2.4 CARATTERIZZAZIONE DEGLI STRUMENTI

Prima di avviare la sperimentazione è stata condotta una fase preliminare di verifica e calibrazione della strumentazione utilizzata. Infatti, per poter avere dei risultati affidabili è fondamentale la fase di calibrazione degli strumenti utilizzati, o almeno una verifica del corretto funzionamento di tali mezzi, al fine di individuare anche gli intervalli operativi migliori per precisione ed affidabilità.

Ad eccezione delle procedure standard di calibrazione della bilancia termogravimetrica eseguite dall'operatore CNR dedicato, le principali verifiche sono state effettuate per:

- 1) i flussimetri digitali Brooks collegati alle bombole dell'impianto a letto fisso;
- 2) la temperatura effettiva interna al reattore;
- 3) la risposta dinamica in termini di concentrazione di CO₂ dell'analizzatore Uras26, ABB AO2020 a valle del reattore.

2.4.1 *Flussimetri Brooks*

Per i flussimetri elettronici è stato utilizzato un semplice sistema di verifica basato sullo svuotamento di un contenitore d'acqua da 5 litri riempito completamente e poi chiuso.

Sul tappo del contenitore sono stati effettuati due fori nei quali sono stati inseriti due tubi in silicone, uno per la limitata profondità dell'ingresso gas, e l'altro lungo tutta l'altezza del contenitore per l'uscita del liquido. Il tutto fissato ermeticamente da silicone sigillante.

La verifica è stata condotta sulla portata totale di ognuno dei due flussimetri, insufflando il gas nella linea di ingresso e misurando in un intervallo di tempo preciso la quantità in uscita di acqua dal contenitore. I risultati dei test sono stati diagrammati nelle Figura 2-14 e Figura 2-15. In termini di scostamento percentuale tra il valore segnalato sul display dello strumento e il valore misurato per calibrazione.

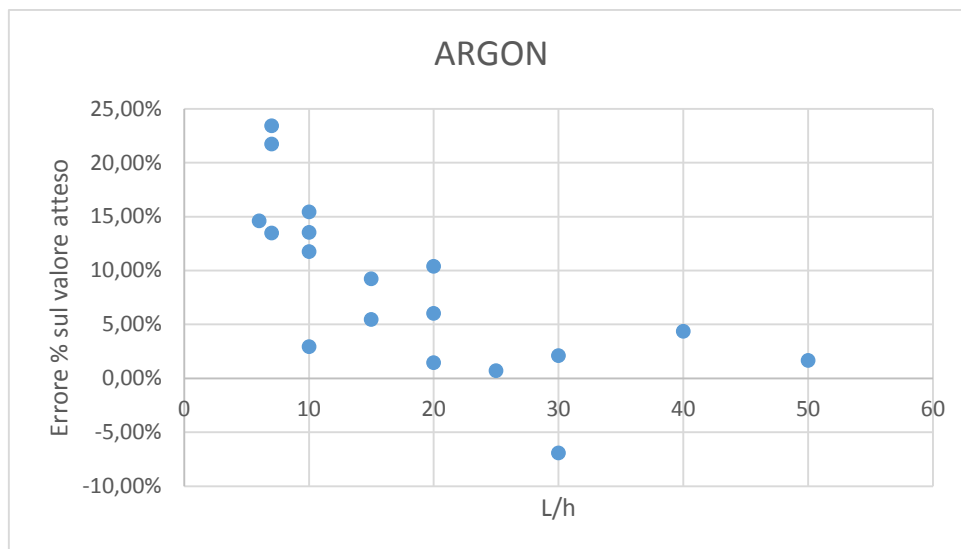


Figura 2-14- Grafico per l'errore percentuale sul valore atteso per il flussimetro in argon.

La deriva dello strumento per la misura della portata di argon, visibile in Figura 2-14, è univoca ed in forte eccesso per le basse portate. La determinazione dell'errore percentuale ci ha consentito di adottare coefficienti di correzione che sono state comunque inferiori al 10% per i valori di portata superiori a **20 L/h¹** impiegati nel corso della sperimentazione.

¹ Ricordiamo che in questi strumenti il L/h è da considerarsi a T° di 20°C e P atmosferica (normal litro).

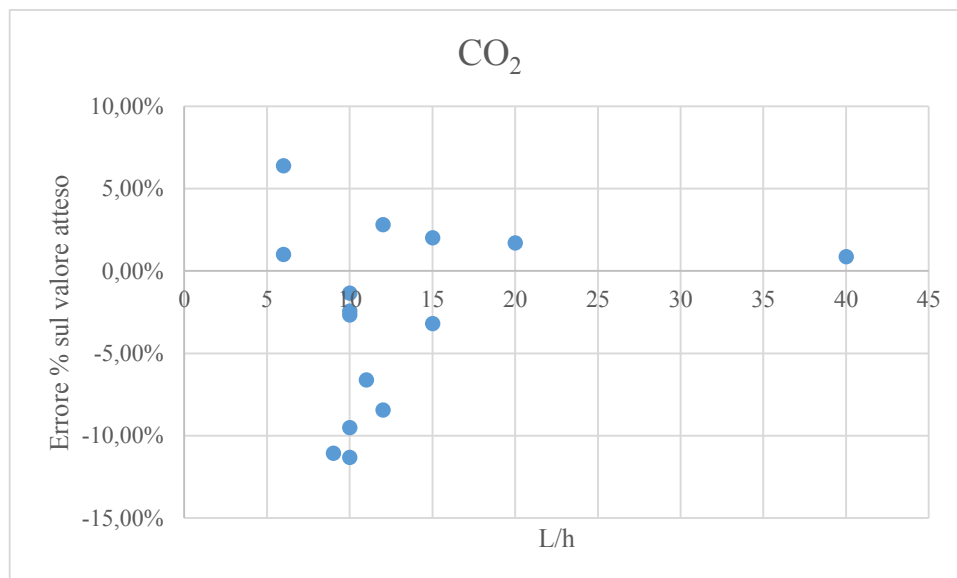


Figura 2-15 - Grafico per l'errore percentuale sul valore atteso per il flussimetro in CO₂.

Diversamente per il flussimetro del diossido di carbonio, a basse portate lo strumento ha segnato grosse fluttuazioni sui valori attesi, rimanendo in un range di errore ampiamente accettabile al di sopra di **15 L/h**.

Nella prima fase della sperimentazione è stato usato un flusso totale di 70 L/h al 30% di CO₂, quindi con 49 L/h di argon e 21 L/h di CO₂. Successivamente si è optato per dei flussi totali più bassi per poter dare al reattore il tempo di amplificare le risposte dinamiche attese. E' stato, quindi, preferito l'utilizzo di una terza bombola premiscelata al 34% di CO₂ e 66% di N₂ con una portata di 40 L/h per i test successivi in modo da non incorrere in eccessivi errori di misura della portata.

2.4.2 Analizzatore Uras26 ABB AO2020

Una volta appurata la reale portata in ingresso al reattore dai flussimetri, possiamo determinare il comportamento della risposta dell'analizzatore di concentrazione di CO₂ Uras 26 della ditta ABB.

Si premette che dai dati di fabbrica, l'analizzatore ha campi di misura tra 0-10 e 0-20% di concentrazione di CO₂ per flussi in ingresso tra 20 e 160 L/h. Tuttavia è stato

possibile verificare l'idoneità dello strumento di misura fino al 35% di concentrazione di CO₂ senza errori rilevanti.

Inviando poi due portate note di argon e di CO₂ possiamo conoscere la percentuale in ingresso di diossido di carbonio. Quindi determinare il comportamento dell'analizzatore, specialmente i ritardi di risposta all'impulso di inizio esperimento. Nei test eseguiti la portata totale rimane invariata e si sono modificate solamente le singole portate dei due flussimetri.

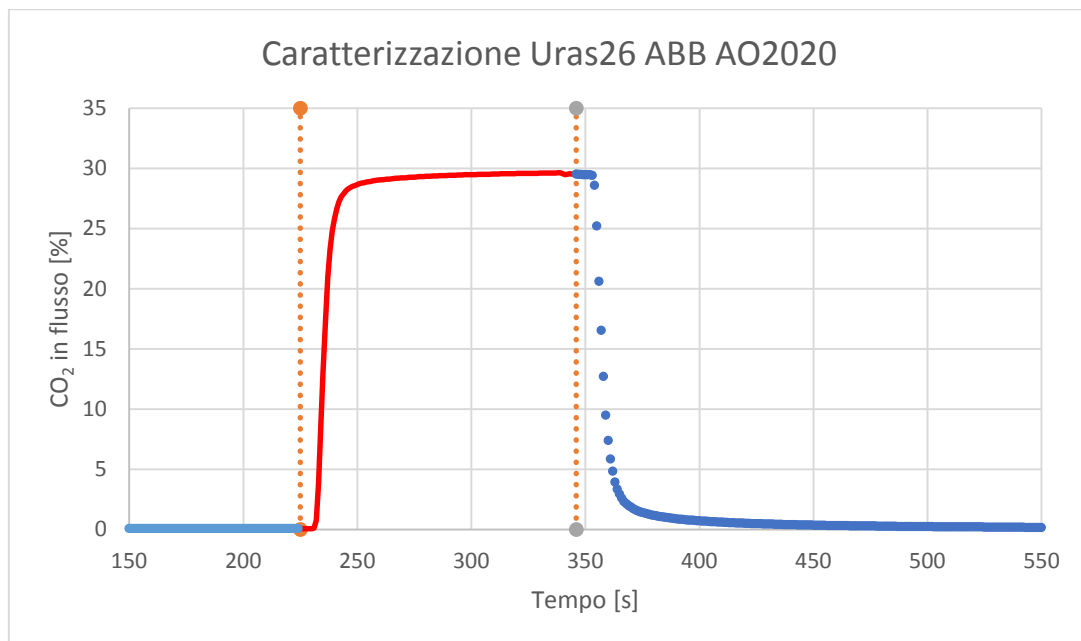


Figura 2-16 -Caratterizzazione della risposta per l'analizzatore Uras26 ABB AO2020.

In Figura 2-16 possiamo notare il ritardo della risposta dello strumento di circa 10 secondi, che provoca un errore nella stima successiva della quantità di CO₂ adsorbita dal campione. Le linee arancioni tratteggiate segnano l'inizio e lo stop del flusso misto argon / diossido. In rosso il ritardo di risposta per il flusso al 30% e in blu scuro il ritardo di risposta alla commutazione ad Ar.

In tutte le elaborazione dei risultati della sperimentazione, come spiegato nei prossimi paragrafi, si è eliminata tale quantità caratteristica tramite un test di bianco con riempimento del reattore in polvere di alluminio (Al₂O₃).

La portata totale è strettamente legata alla dinamica di tale comportamento. Portate elevate accelerano la risposta dell'analizzatore, variando anche il massimo ed il minimo

registrato, come illustrato in Tabella 1. Di contro, bisognava comunque mantenere un flusso più basso possibile, per poter permettere al materiale di reagire in modo controllato e massimizzare lo scostamento tra i valori misurati in uscita ed ingresso al reattore.

Tabella 1 - Variazione risposta analizzatore in base alla portata con il mixaggio delle due bombole.

Flusso totale	Ar [L/h]	CO₂ [L/h]	Min () [%]	Max [%]
70 L/h	(70) ¹ 49	(0) 21	-0,13	30,9
60 L/h	(60) 42	(0) 18	-0,03	30,3
50 L/h	(50) 35	(0) 15	0,01	30,03

I dati in Tabella 2 si riferiscono alla bombola premiscelata. Tra parentesi sono indicati i flussi per il calcolo del minimo all'analizzatore.

Tabella 2 - Variazione risposta analizzatore in base alla portata con bombola premiscelata.

Flusso totale	Ar [L/h]	CO₂/N₂ [L/h]	Min () [%]	Max [%]
60 L/h	(60) 0	(0) 60	- 0,03	34,31
50 L/h	(50) 0	(0) 50	0,02	34,27
40 L/h	(40) 0	(0) 40	0,09	34,03

Tale caratterizzazione ci ha permesso di impostare i migliori parametri operativi per i test sperimentali da effettuare.

¹ La parentesi indica il flusso in assenza di diossido di carbonio per la misura del minimo.

2.4.3 Test di bianco

Per poter valutare l'errore indotto dalla retro-miscelazione dei gas nelle curve di registrati adsorbimento e desorbimento, è stato necessario generare un test di bianco con riempimento di materiale inerte, ovvero un granulato di allumina.

La procedura del test di caratterizzazione è stata del tutto simile a quella adottata per la sperimentazione con sorbente, riassumibile in 10 fasi principali, ad una portata prefissata di 50 L/h intermedia rispetto alle portate poi utilizzate nei test successivi:

1. pesatura materiale in ingresso;
2. apertura e caricamento dall'alto;
3. test di tenuta delle estremità;
4. accensione forno a temperatura prefissata in flusso di argon;
5. a temperatura raggiunta inizio di una fase di precalcinazione in argon per 10 minuti;
6. fase di carbonatazione per 10 minuti in flusso di CO₂ in mix argon/CO₂ al 70% e 30%.
7. fase di calcinazione in flusso di argon;
8. ripetizione dei punti 6 e 7 per due volte;
9. termine e spegnimento del forno;
10. svuotamento reattore e pesatura materiale in uscita.

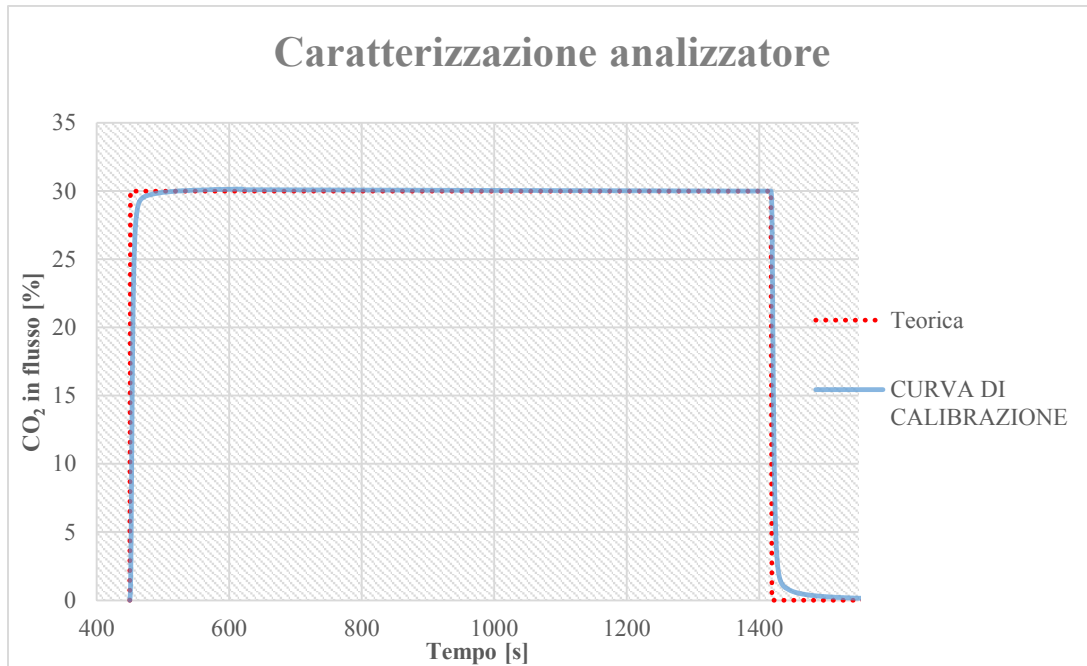


Figura 2-17 - Prova in bianco per il sistema a letto fisso.

In Figura 2-17 è ben visibile lo scostamento della misura di concentrazione dovuto al ritardo di trasporto e retro-miscelazione. Quindi il ritardo di risposta dell'analizzatore genera un errore che è stato calcolato integrando le aree tra la curva di risposta reale (blu continua) e la curva di risposta teorica (rossa punteggiata), pari ai valori riassunti in Tabella 3.

$\text{CO}_2^{\text{carb}}$	0,076	g
$\text{CO}_2^{\text{calc}}$	0,092	g

Tabella 3 – Correzioni in carbonatazione e calcinazione.

Successivamente è stata effettuata un'ulteriore prova di verifica del sistema con sabbia silicea come riempimento del volume di reazione, il quale è un materiale inerte e non poroso. In flusso premiscelato a 50 L/h di Argon e CO_2 a temperatura di 950 °C otteniamo valori corretti quasi pari a 0 in carbonatazione e calcinazione, confermando di fatto la correzione valutata con il riempimento di allumina.

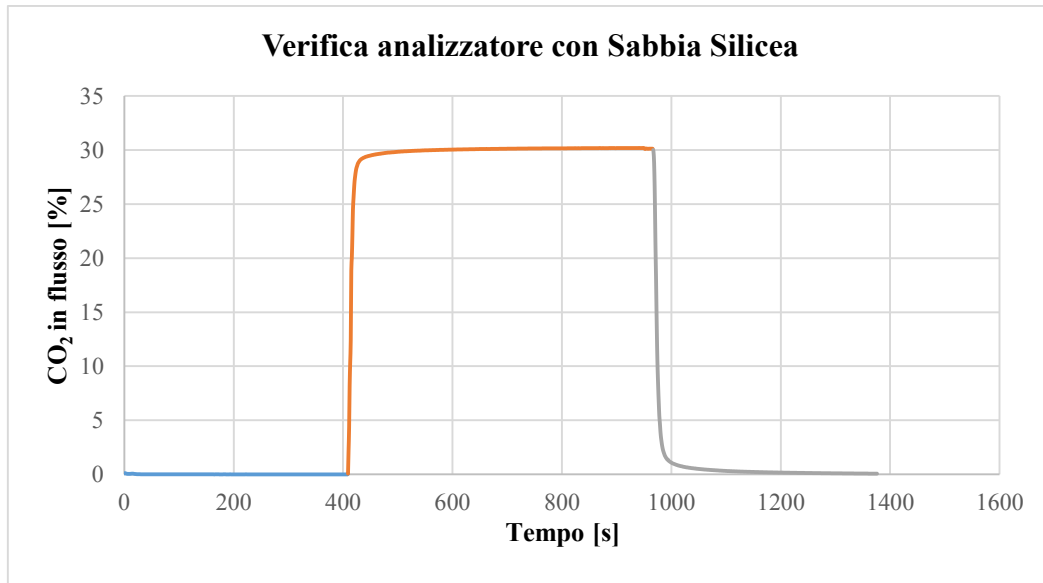


Figura 2-18- Verifica analizzatore con sabbia silicea.

La sabbia silicea è stata precedentemente caratterizzata da una test XRD per determinarne la composizione chimica, in modo da confermare l'assenza di calcari i quali avrebbero potuto inficiare la prova.

3 Risultati

E' stata condotta una campagna sperimentale preliminare con ossido di stronzio come sorbente di CO₂ utilizzando la bilancia termogravimetrica e l'impianto a letto fisso. Sono stati svolti in più dei test di calcinazione, anche in vapore surriscaldato, utilizzando il sorbente sia in forma di polvere micronica sia in forma di granuli di pezzatura 400-600 µm.

L'obiettivo delle prove sperimentali è stato quello di determinare le prestazioni e la vita utile dei campioni di carbonato di stronzio e dell'ossido di stronzio, sottoposti ad un processo ciclico di carbonatazione e calcinazione. Sono state valutate le capacità di adsorbimento e il grado di conversione del sorbente al variare delle condizioni operative di esecuzione dei cicli. Parametri operativi, come la temperatura, sono stati dedotti dalle prove TG e dalla caratterizzazione degli strumenti utilizzati.

3.1 RISULTATI ANALISI TERMICHE

Il carbonato di stronzio ha un massa molare di 147,6 g/mol mentre l'ossido di stronzio ha massa molare di 103,6 g/mol. Ciò permette di conoscere la percentuale stechiometrica di CO₂ presente nel carbonato che è esattamente pari a 29,8% in massa.

Pertanto dall'analisi termica ci aspettiamo al più una diminuzione in massa dello stronzio campione (SrCO₃) pari a 29,8%. Un valore più elevato potrebbe, eventualmente, essere imputato ad un residuo contenuto di umidità nel campione o ad altri composti volatili presenti, come il legante usato per la granulazione. Nel nostro caso i campioni sono stati preventivamente trattati per debonding a temperatura idonea (600 °C) per almeno 1 ora, con lo scopo di eliminare tali composti.

I campioni caricati per l'analisi TG hanno massa di circa 100 mg e le condizioni di flusso usate: argon al 100% per la rampa di salita della temperatura e per la prima ora

di test e successivamente i cicli sono stati effettuati in flusso al 50% di CO₂/Ar per la carbonatazione e al 100% di Ar per la calcinazione, ognuna della durata di 60 minuti. La strumentazione disponibile non è invece equipaggiata per l'esecuzione di prove in atmosfera di vapore. La cella è a pressione atmosferica.

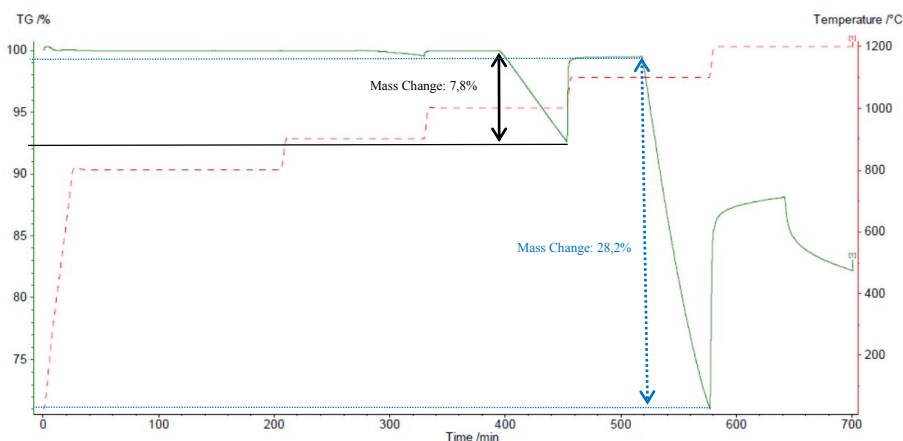


Figura 3-1 - Prova TG per il campione di SrCO₃ in step alternati di Carbonatazione in 50% CO₂ e Calcinazione in Argon tra 800 e 1200°C (Miccio, 2015).

Da esperienze già pubblicate in bibliografia (Miccio, 2015) si ricava che la temperatura ottimale per le fasi di calcinazione e carbonatazione è sicuramente maggiore a 900 °C. La Figura 3-1 tratta da Miccio (2015) dimostra che la calcinazione comincia lentamente a 900 °C e la perdita di massa è progressivamente più rapida a temperature maggiori. Infatti alla temperatura di 1000° si nota un calo di massa del 7,8% in fase di calcinazione in argon e un successivo aumento del 7% in carbonatazione in CO₂ al 50/50 con argon. Con l'aumento della temperatura a 1100°C la calcinazione in Ar è nettamente superiore, arrivando al 28,2% dal punto iniziale e al 29% del campione totale.

Nella parte finale del grafico si attesta un fenomeno che vedremo bene nella figura successiva, a 1200°C il campione non perde la totalità di diossido di carbonio immagazzinato nella precedente carbonatazione.

Tale fenomeno si vede bene nel confronto tra due test separati realizzati durante il periodo di tirocinio: uno condotto tra la temperatura di partenza dei primi cicli¹ di

¹ Per cicli si intendono fasi di carbonatazione in Ar/CO₂ al 50/50 e calcinazione in 100% Ar alternati.

1100°C ed una successiva fase di cicli a 1200°C, e il secondo invertendo le 2 fasi di temperatura; quindi iniziando i cicli a 1200°C e completando il test a 1100°C.

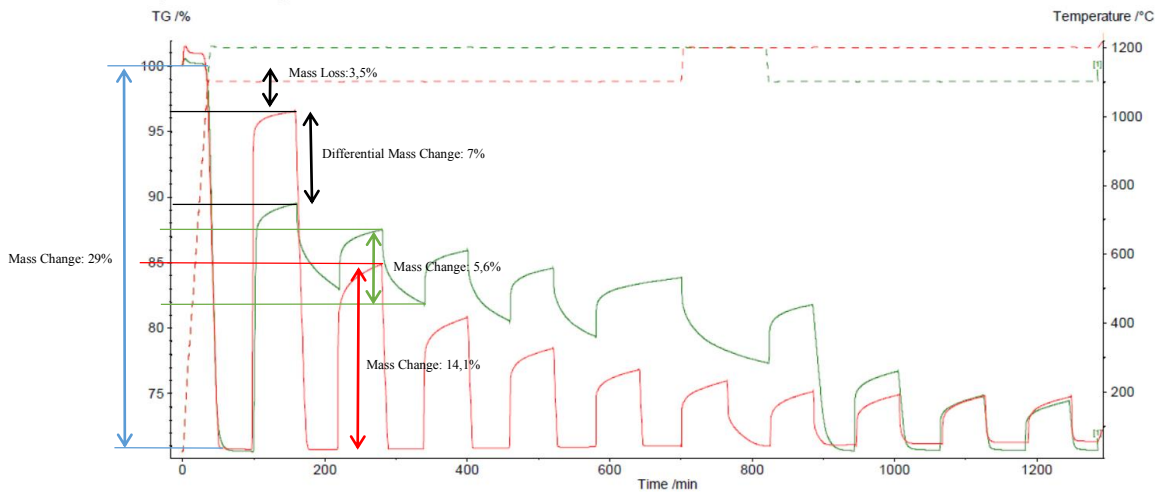


Figura 3-2 - Prova TG SrCO₃ in step di calcinazione/carbonatazione al 50% di CO₂ con variazioni di temperatura da 1100 a 1200°C (linee rosse) e da 1200 a 1100°C (linee verdi).

In Figura 3-2 è rappresentato il comportamento raffrontato tra due campioni trattati a temperature alternate. Il grafico in rosso rappresenta il trattamento a 1100°C iniziale e la variazione a 1200°C successiva, il verde la situazione opposta.

Com'era prevedibile le perdite iniziali di massa dei campioni hanno rispettato la stechiometria prevista, andando leggermente al di sotto dei valori attesi. Le spiegazioni possono essere molte. Probabilmente una certa quantità di diossido di carbonio è rimasto in forma di carbonato perché non in grado di reagire, oppure si è trasformato in altro¹, rimanendo comunque intrappolato all'interno del crogiolo.

Le variazioni in massa di entrambi i campioni sono compatibili con il test precedente del solo carbonato: inizialmente si attestano entrambi sullo stesso valor minimo perdendo circa il 29% in massa. Nella successiva fase di carbonatazione abbiamo due diverse quantità di adsorbimento, nettamente diverse. A 1100°C il campione recupera in massa quasi la totalità del valore originale, attestandosi ad una perdita netta del 3,5% al primo ciclo, mentre il campione a 1200°C perde questa proprietà e recupera solo in

¹ Non possiamo escludere a priori minime quantità di prodotti come ad esempio del carbonato di alluminio Al₂(CO₃)₃.

parte il diossido separato in prima calcinazione, perdendo nettamente il 10,5% sulla massa totale.

Nei primi cicli successivi si nota un comportamento anomalo del sorbente. A 1200° C avviene una inibizione delle capacità di adsorbimento / desorbimento, a scapito quindi delle performance del sorbente.

L'ipotesi più plausibile proposta, come si evincerà anche nelle prove nella sperimentazione a letto fisso, è la chiusura della porosità interna con riduzione della superficie efficace. Le fasi finali dei cicli si attestano entrambe sullo stesso valore di circa 3,7% in massa indipendentemente dalla temperatura, valore di riferimento per il campione per un utilizzo ipotetico di lunga durata.

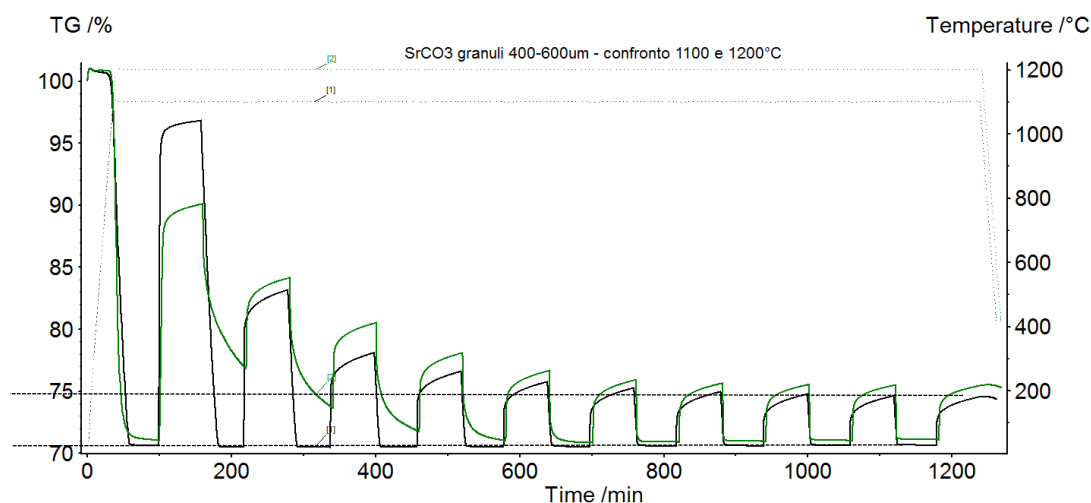


Figura 3-3 - Confronto tra comportamento a diverse temperature operative del carbonato di stronzio in cicli carb/calc..

La Figura 3-3 dimostra in modo più chiaro il comportamento precedentemente illustrato; in questo caso sono state mantenute invariate le temperature per ogni prova (1100 e 1200 °C). Anche in questo caso si ha una marcata riduzione della capacità sorbente ad entrambe le temperature, ma con più lenta calcinazione a 1200 °C. La capacità sorbente finale è del tutto comparabile con i dati riportati nella figura precedente. Tali valori minimi di carbonatazione e calcinazione in entrambi i casi si attestano sempre sul 3 ÷ 3,5% circa in massa del campione.

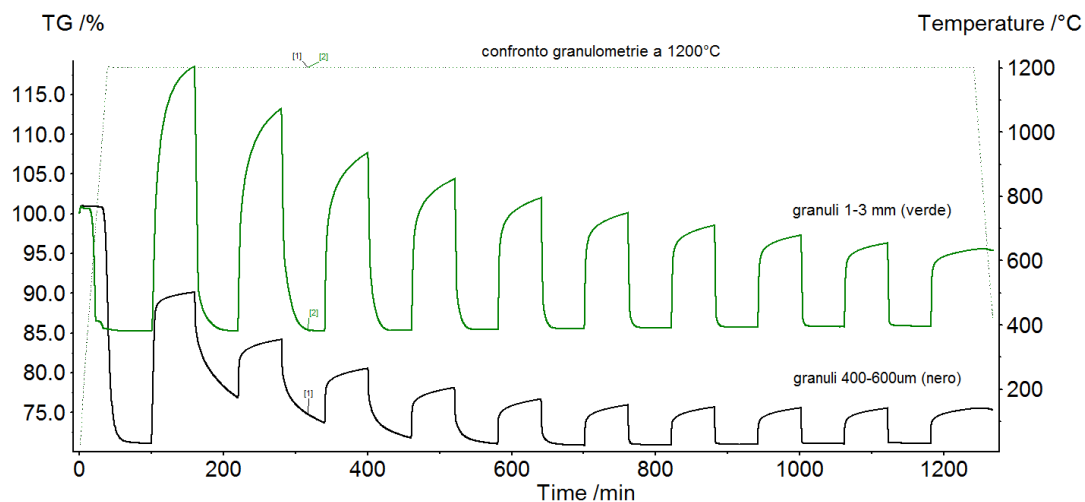


Figura 3-4 - Confronto di comportamento tra granulometrie diverse di $SrCO_3$, in nero granuli standard 400-600 μm , in verde granuli $>1000 \mu m$ a $1200^\circ C$.

La Figura 3-4 mostra un interessante effetto, dovuto alla dimensione del granulo nelle prove in termobilancia, fornendo il confronto delle risposte dei granuli standard (400-600 μm) e granuli di maggiore dimensione (1-3 mm). Pur essendo il materiale di partenza diversamente convertito (si nota una minore perdita di massa per i granuli piú grossi), appare evidente che la maggiore granulometria sia favorevole all'ottenimento di migliori prestazioni. Infatti alla fine dei 10 cicli la capacità sorbente è attestata intorno a 9% per i granuli 1-3 mm, contro un valore decisamente inferiore per i granuli standard. Questo aspetto merita maggior approfondimento in successive attività di ricerca.

3.2 RISULTATI IN IMPIANTO A LETTO FISSO

I risultati ottenuti dalle prove in reattore tubolare a letto fisso hanno confermato in linea di massima i comportamenti del materiale ottenuti tramite le prove termo gravimetriche, con valori assoluti più limitati per diverse condizioni operative e combinazioni di effetti macroscopici limitanti.

Il primo campione è stato caricato in reattore come carbonato di stronzio (SrCO_3) per una massa totale di 63,5 grammi.

Sono stati eseguiti 5 cicli Ar/ CO_2 a 70 L/h a 1100°C, un sesto ciclo variando la portata a 40 L/h con la variante di impianto illustrata nel capitolo 2, ed un settimo ed ultimo ciclo aumentando, con bassa portata, la temperatura a 1200°C.

Questo primo campione è stato fondamentale per determinare i parametri per raggiungere la miglior risposta in termini sperimentali per i campioni successivi.

La Figura 3-5 mostra i risultati ottenuti in termini di capacità sorbente percentuale rispetto alla massa di sorbente. Sono riportati i dati di sette test in sequenza. Si nota un deterioramento delle prestazioni. Si può anche notare una lieve variazione di comportamento tra il ciclo V e VI dovuta alla commutazione da miscelazione con flussimetri Brooks (Ar e CO_2) a bombola pre-miscelata CO_2/N_2 .

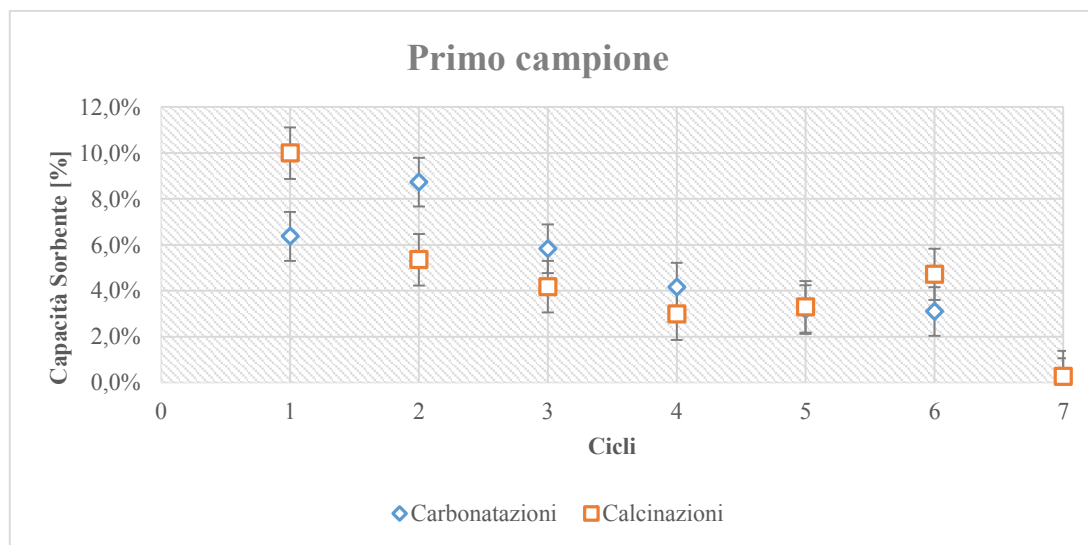


Figura 3-5 - Primo campione SrCO_3 .

Altro aspetto interessante è dato dalla quantità di CO₂ rilasciata durante la calcinazione, mediamente minore rispetto a quella assorbita in carbonatazione. Ciò fa supporre che il campione non abbia completamente esaurito la quantità di diossido di carbonio in 4 ore di precalcinazione ad inizio test ed è in linea con le valutazioni cinetiche di più lenta calcinazione riportate da Miccio (2015).

In teoria i valori in carbonatazione e calcinazione nello stesso ciclo dovrebbero coincidere o almeno avvicinarsi, mentre è ben visibile la differenza dei primi cicli, quindi un certo “ritardo” di adsorbimento e desorbimento dati dalle proprietà del campione utilizzato.

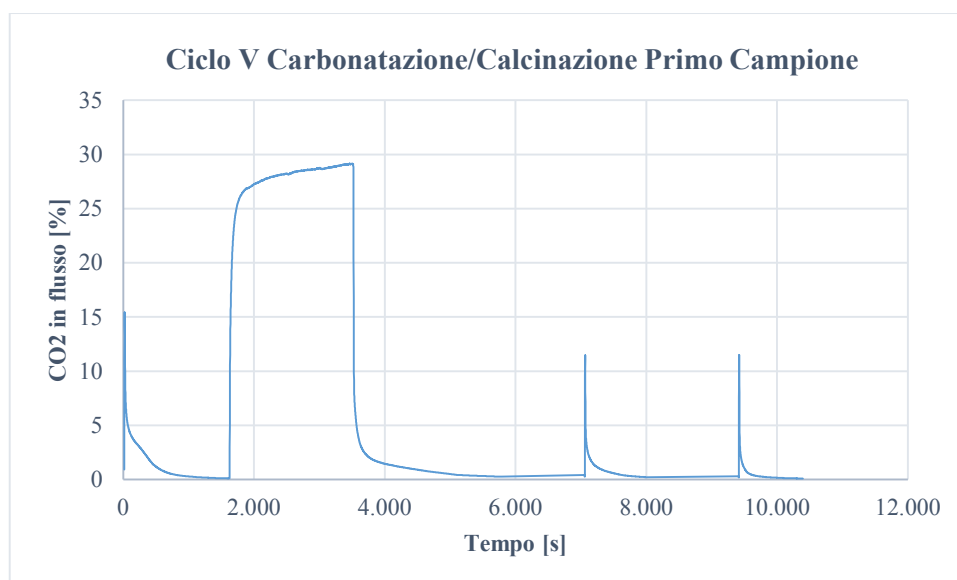


Figura 3-6 – V Ciclo per il primo campione a 70 L/h miscelati.

La Figura 3-6 mostra il profilo temporale di concentrazione di CO₂ ottenuto in sequenza di precalcinazione, carbonatazione, avvio e fermo del flusso appositamente imposto. Si nota rilascio di CO₂ non calcinata nel test precedente, così come a seguito del riavvio del flusso di Ar. Questo lento rilascio in flusso a 70 L/h denota come il materiale abbia un comportamento lento; questo è anche il motivo del picco in precalcinazione che si

avrà poi nel ciclo successivo. Pertanto si conferma che lo stadio di calcinazione è limitante ai fini di un'implementazione del processo.

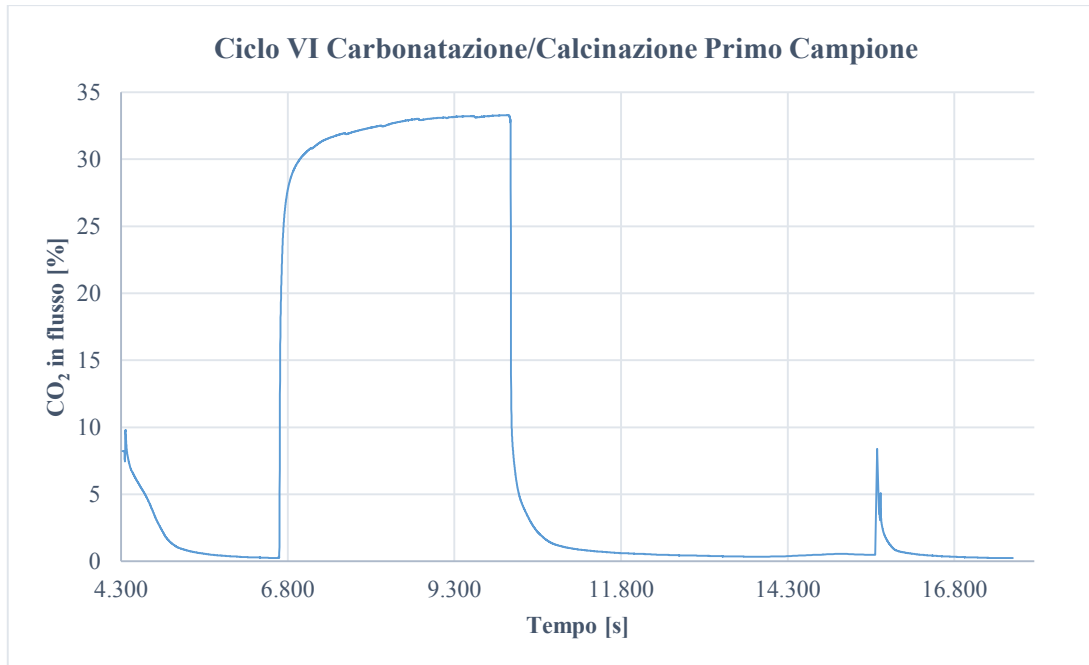


Figura 3-7 - VI ciclo primo campione, variazione a 40 nl/h con bombola N₂/CO₂.

Il profilo di concentrazione di CO₂ in Figura 3-7 dimostra come la variazione di flusso totale da 70 a 40 L/h abbia portato ad una risposta dell'analizzatore più lenta e pertanto spalmata su un periodo più ampio, con vantaggi ai fini della precisione delle misure ottenute.

Smontando il reattore il campione è stato estratto facilmente. Tuttavia l'ultimo ciclo ha determinato la completa agglomerazione del letto di granuli per sintering e densificazione. Infatti, il campione è stato estratto dal reattore in forma di un cilindro duro al tatto e con una buona resistenza meccanica.



Figura 3-8 - Primo campione di SrCO₃ trattato in reattore a letto fisso.

Com'è visibile in Figura 3-8, il materiale ha subito un ritiro isotropo in ogni direzione ed i granuli si sono reciprocamente legati. Il cilindro aveva un diametro di circa 17 mm (contro il diametro del reattore di 30 mm) e un'altezza di 90 mm con una massa di 41,67 g. Raggiungiamo una densità finale di 2,04 g/cm³ per l'agglomerato prodotto durante il test. La densità apparente è aumentata di circa 1,3 volte¹.

Date queste considerazioni si è optato per usare portate più basse, per garantire un maggior tempo di permanenza nel reattore dei gas, nonché per inserire un campione già completamente calcinato.

Il secondo e terzo campione sono stati infatti inseriti come ossidi di stronzio per quantitativi di massa equivalente a 65g di carbonato. La variazione dei campioni unita alle più basse portate ha portato ad una maggior affidabilità dei risultati.

¹ Densità granulato SrCO₃ = 1,55 g/cm³ calcolata a volume noto e massa nota.

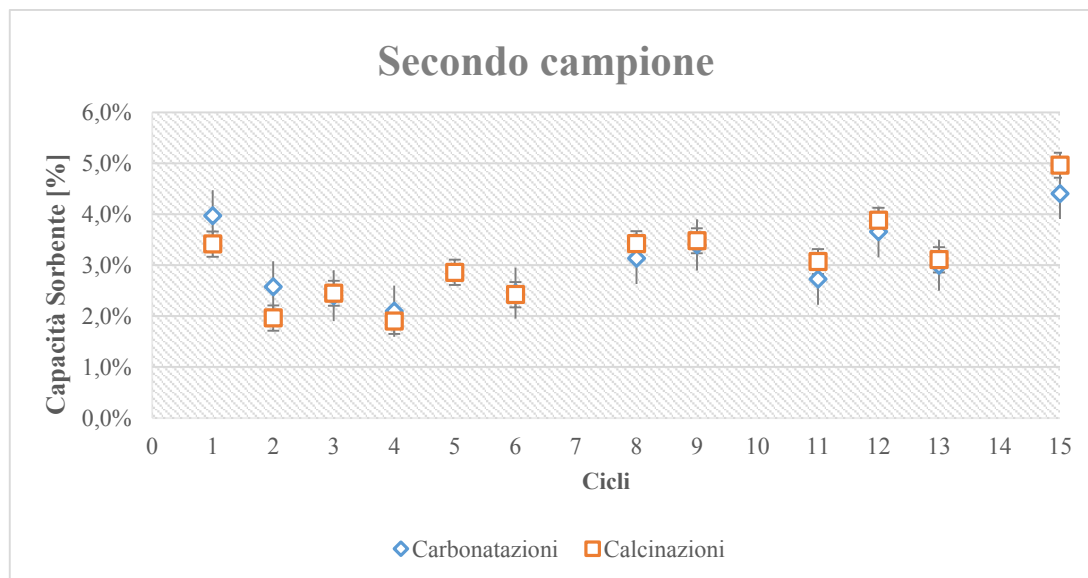


Figura 3-9 - Secondo campione SrO, con trattamento in vapore per i cicli 7, 10 e 14.

La Figura 3-9 mostra i risultati ottenuti in sequenza con questo secondo campione in termini di capacità sorbente percentuale. Il campione nei primi 6 cicli è stato trattato in flusso a 40 L/h con la singola bombola N_2/CO_2 premiscelata a 1100°C. Il calo non è stato netto come nel primo campione e le quantità di diossido di carbonio calcinate e carbonatate sono state nettamente inferiori, rispetto alle attese e al test precedente, nei primi 3 cicli con il campione $SrCO_3$. Si nota inoltre un aumento della capacità sorbente nei test finali eseguiti dopo il trattamento con vapore, il quale ha avuto un effetto rigenerante probabilmente aprendo la porosità che si era precedentemente occlusa.

Il settimo, il decimo e il quattordicesimo ciclo sono state calcinazioni in vapore surriscaldato. Per questa fase è stato necessario il distacco del sistema dei flussimetri e dell'analizzatore, come mostrato nello schema di impianto nel capitolo 2, vista l'impossibilità di analizzare flussi umidi dell'analizzatore.

In un possibile processo industriale tale pratica sviluppa un notevole interesse poiché consentirebbe di produrre una miscela di vapore e diossido di carbonio, separabili in due fasi diverse, nel momento dell'abbassamento di temperatura o innalzamento della pressione.

Il flusso di acqua distillata della pompa peristaltica è stato impostato in modo da poter imitare il flusso di gas utilizzato nei test precedenti, quindi a 40 L/h in condizioni di

vapore a 100°C e pressione atmosferica. Il calcolo ha spinto nell'impostare una portata di acqua pari a **0,55 ml/min**. Il forno è stato impostato alla temperatura di 1100°C. Per la determinazione analitica della CO₂ rilasciata, il volume della soluzione di idrossido di bario è stato stimato in base alla quantità di CO₂ massima attesa in uscita al reattore, in base ai test precedenti.

L'uscita del gas è stata convogliata tramite una bacchetta cava con un piccolo foro in punta, posta fino in fondo al becher pieno di soluzione, provocando un copioso gorgogliamento del gas in uscita, che visivamente ha reagito con il sale di bario, precipitando in carbonato di bario. Successivamente il precipitato è stato centrifugato, pressato ed essiccato per poi esser pesato.

La massa equivalente di CO₂ è stata pari a **1 g**.

La soluzione di barite ha effettivamente assorbito circa il 50% del diossido di carbonio in uscita. Questo è accaduto per il limitato contatto tra il gas e la soluzione, vista l'impossibilità di pressurizzare tutto il sistema creando un recipiente ermetico.

Dalle prove eseguite con il secondo campione possiamo ricavare le seguenti considerazioni:

1. il campione di carbonato di stronzio ha effettivamente rilasciato diossido di carbonio in calcinazione con vapore surriscaldato, come dimostrato dalla cattura e precipitazione di soluzione satura di ossido di bario;
2. il sorbente ha mostrato un netto miglioramento nelle performance di cattura successivamente al trattamento con vapore;
3. nell'ultimo ciclo si è rilevato un anomalo aumento di pressione con formazione di un agglomerato compatto, confermando il fenomeno di sintering del materiale. In questo caso il materiale ha indotto un aumento del volume apparente spingendo radialmente (quindi allargandosi) sulle pareti del reattore in allumina e comprimendosi lungo la verticale del cilindro, come illustrato in Figura 3-10.

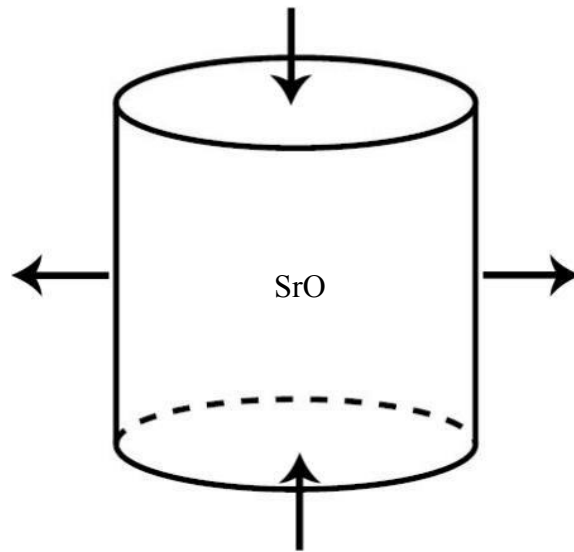


Figura 3-10 - Espansione isotropa laterale e compressione sulla normale verticale del cilindro.

Il secondo campione, una volta smontato il reattore, ha presentato una notevole durezza, e una certa difficoltà nella rimozione. Solo dopo numerosi tentativi si è riuscito a estrarlo dalla sede. Anche questa volta il campione si è presentato di forma cilindrica, non ritirato, molto duro al tatto e di notevole resistenza meccanica in confronto al campione precedente.

Il terzo ed ultimo campione utilizzato nel reattore tubolare, contrariamente al test precedente, già al quinto ciclo, ovvero nella calcinazione in vapore surriscaldato, ha mostrato segni di sintering per generazione di sovrappressioni anomale nella linea di alimentazione del reattore.

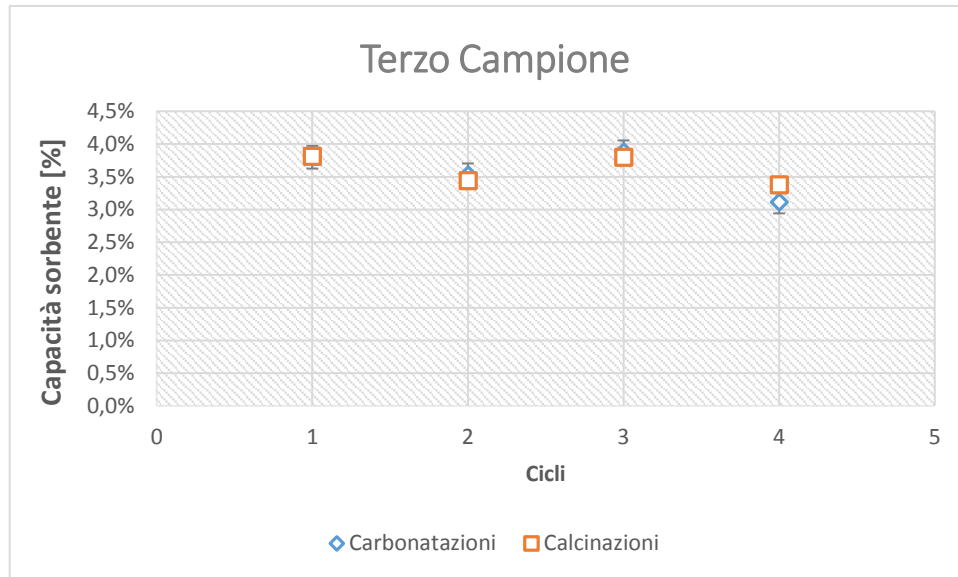


Figura 3-11 - Terzo campione SrO.

In questo caso, come illustrato in Figura 3-11, il campione ha mostrato il rapido raggiungimento di una capacità di adsorbimento/desorbimento pari al minimo previsto, oltre ad una estrema tendenza a sinterizzare e condensarsi in un solido poco poroso e molto coerente.

In estrazione, il campione ha confermato il fenomeno di densificazione e sintering di parte del materiale, con l'aggiunta di un possibile effetto "malta", creatasi con il vapore. Questa "malta" ha completamente otturato il volume della camera di reazione con un composto estremamente solidale con la struttura di allumina del reattore stesso e con il riempimento di fibra di allumina.

Non è stata possibile l'estrazione se non tramite rottura del reattore come mostrato in Figura 3-12



Figura 3-12 - Ultimo campione analizzato.

In Tabella 4 il riassuntivo di tutti e tre i campioni sottoposti a sperimentazione nel reattore a letto fisso.

Tabella 4 - Riassuntivo campioni in letto fisso.

	I CAMPIONE	II CAMPIONE	III CAMPIONE
Materiale di partenza	SrCO_3	SrO	SrO
Massa equivalente di SrCO_3	63,5g	65g	65g
Temperatura °C	1100 e 1200	1100	1100
Numero cicli	7	15	4
Media % di capacità sorbente ¹	6,3%	3,0%	3,6%
Stato finale del campione	Riduzione isotropa del volume	Preso ai lati del reattore e difficoltà di estrazione	Preso ai lati del reattore ed impossibilità nell'estrazione

¹ Capacità sorbente riferita su massa di ossido.

3.3 ALTRI RISULTATI

Alcuni campioni ottenuti dalla sperimentazione sono stati sottoposti a analisi XRD e SEM per individuare le cause che hanno indotto i fenomeni osservati di calo delle prestazioni e sintering. Tali campioni sono descritti sinteticamente nella Tabella 5 insieme alle condizioni del trattamento subito.

Tabella 5 - Riassuntivo campioni test XRD e SEM.

<i>Campione</i>	<i>Sr1</i>	<i>Sr2</i>	<i>Sr3</i>
<i>Trattato in reattore</i>	Si	No	Si
<i>T, °C</i>	1100	1200	1100
<i>N. Cicli</i>	6	0 ¹	15
<i>Vapore</i>	No	No	Si
<i>Figura XRD</i>	Figura 3-14		Figura 3-13
<i>Figura SEM</i>	Figura 3-18	Figura 3-19	Figura 3-20

3.3.1 XRD

La tecnica della diffrazione di raggi X si basa sul fenomeno macroscopico della diffrazione, ovvero dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano lungo una stessa famiglia di piani reticolari. Per manifestarsi richiede necessariamente la presenza di un ordine a lungo raggio, come si riscontra nei cristalli.

A seconda della natura del campione sotto esame si divide in diffrazione su cristallo singolo e diffrazione di polveri. La prima tecnica è in grado di dare informazioni tridimensionali sulla densità elettronica e sui moti termici di ogni atomo costituente il cristallo. Tuttavia, la difficoltà di ottenere cristalli singoli e la complessità dell'analisi dei dati la rendono una tecnica non usata. Estremamente più diffusa è invece la diffrazione di raggi X di polveri, che è molto più veloce ed economica: permette di

¹ Il campione "tal quale" ha subito solo la calcinazione a 1200° in forno per 3 ore e nessun ciclo Ar/CO₂.

quantificare le varie componenti di un campione solido, e di ricavare anche informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalliti (Doitpoms.ac.uk, 2015).

In generale, la tecnica su polveri può fornire le seguenti informazioni:

- caratteristiche dell'unità di ripetizione del reticolo cristallino di una sostanza (costanti reticolari);
- connettività chimica dell'unità asimmetrica¹.

Tramite la risposta dell'unità di ripetizione del reticolo cristallino possiamo dedurre le componenti delle polveri analizzate.

Due campioni ottenuti a seguito dello scarico del reattore, con una diversa storia di trattamento, sono stati sottoposti ad analisi XRD. La Figura 3-13 - XRD campione Sr3 trattato in vapore. La Figura 3-13 e la Figura 3-14 mostrano i diffrattogrammi ottenuti a seguito dell'analisi strumentale, il cui risultato principale è la determinazione qualitativa delle principali fasi cristalline presenti nel campione.

Il primo campione analizzato, denominato Sr3 il cui diffrattogramma è riprodotto in Figura 3-13, è stato prodotto a partire da ossido di stronzio granulato e caricato nel reattore a letto fisso, dove ha subito 15 cicli di trattamento di carbonatazione e calcinazione con 3 calcinazioni in vapore, il tutto a 1100 °C.

Il secondo campione, denominato Sr1, il cui diffrattogramma è riprodotto in Figura 3-14, è stato caricato nel reattore a letto fisso come granuli di ossido di stronzio ed è stato trattato per 6 cicli di carbonatazione e calcinazione a 1100°C senza utilizzo del vapore surriscaldato.

¹ L'unità asimmetrica è la più piccola unità strutturale che nessuna operazione di simmetria del cristallo, tranne l'identità, può rimandare a sé stessa (doitpoms.ac.uk, 2015).

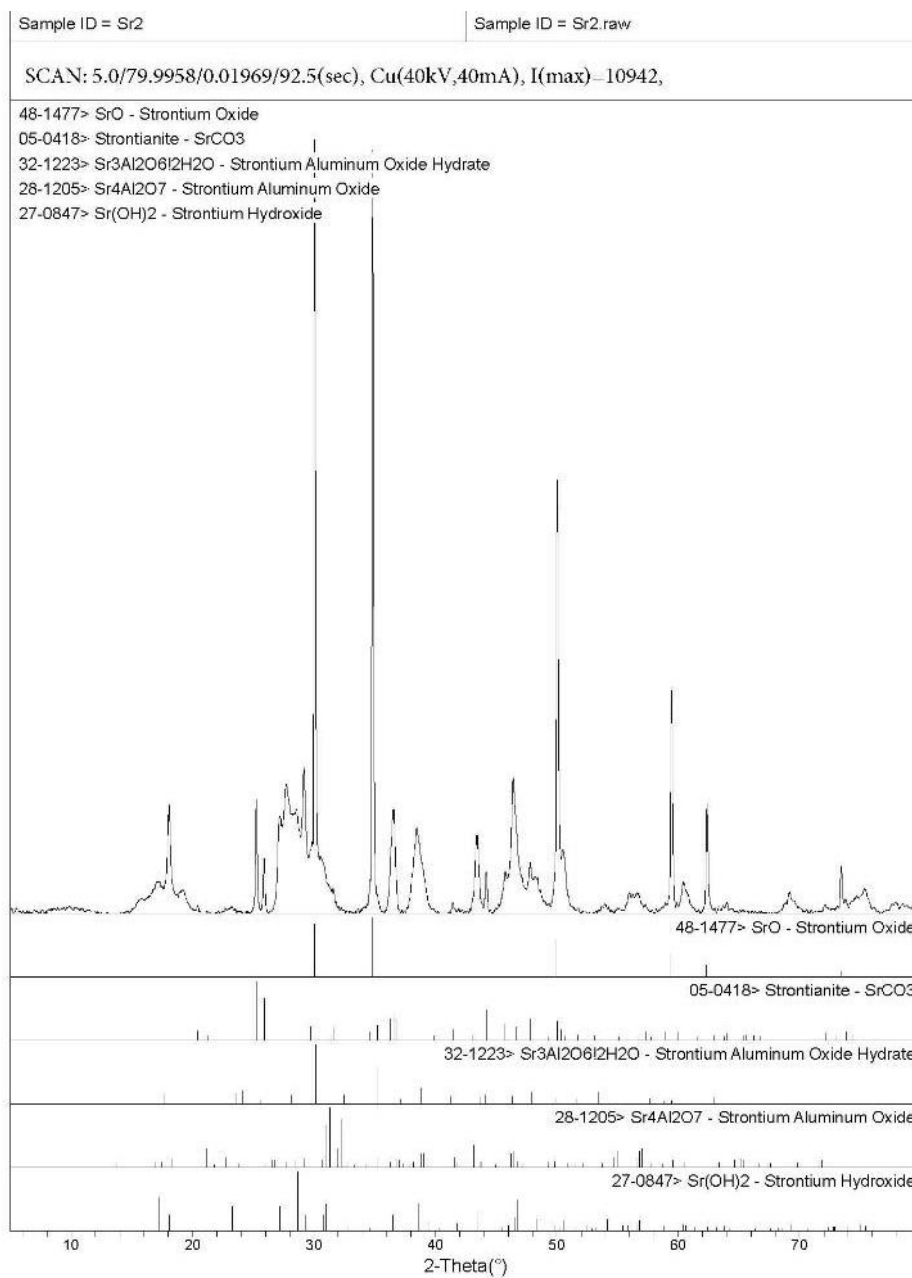


Figura 3-13 - XRD campione Sr3 trattato in vapore.

L'analisi XRD sul campione Sr3 mostra la presenza di 5 fasi principali:

- 1) ossido di stronzio;
- 2) carbonato di stronzio;
- 3) ossido di stronzio ed alluminio;
- 4) idrossido di stronzio;

5) ossido-idrato di stronzio ed alluminio.

Non essendo un'analisi quantitativa, non è possibile fornire le frazioni in massa ma è presumibile che la fase più abbondante sia ossido di stronzio. Seguono quantitativi non trascurabili di idrossido e carbonato di stronzio. La presenza delle altre fasi è possibile ma di incerta entità poiché i picchi a intensità massima di queste fasi si trovano ad angoli di 2θ in cui sono presenti segnali tipici delle fasi precedenti, e, nel contempo, risultano difficilmente rilevabili i segnali a minore intensità.

La formazione di fasi miste di Sr e Al è plausibile e da attribuire presumibilmente ad una reazione chimica favorita dall'ambiente umido. Quindi in condizioni fortemente basiche, ad alta temperatura, tra l'ossido di stronzio e l'allumina utilizzata per la realizzazione del reattore (tubo e fibra). È verosimile che la fibra di riempimento in allumina sia principalmente coinvolta nella formazioni di tali composti di Sr e Al. Pertanto, nel caso di una possibile applicazione del processo, si ritiene necessario individuare un materiale refrattario più inerte dell'allumina rispetto all'ossido di stronzio.

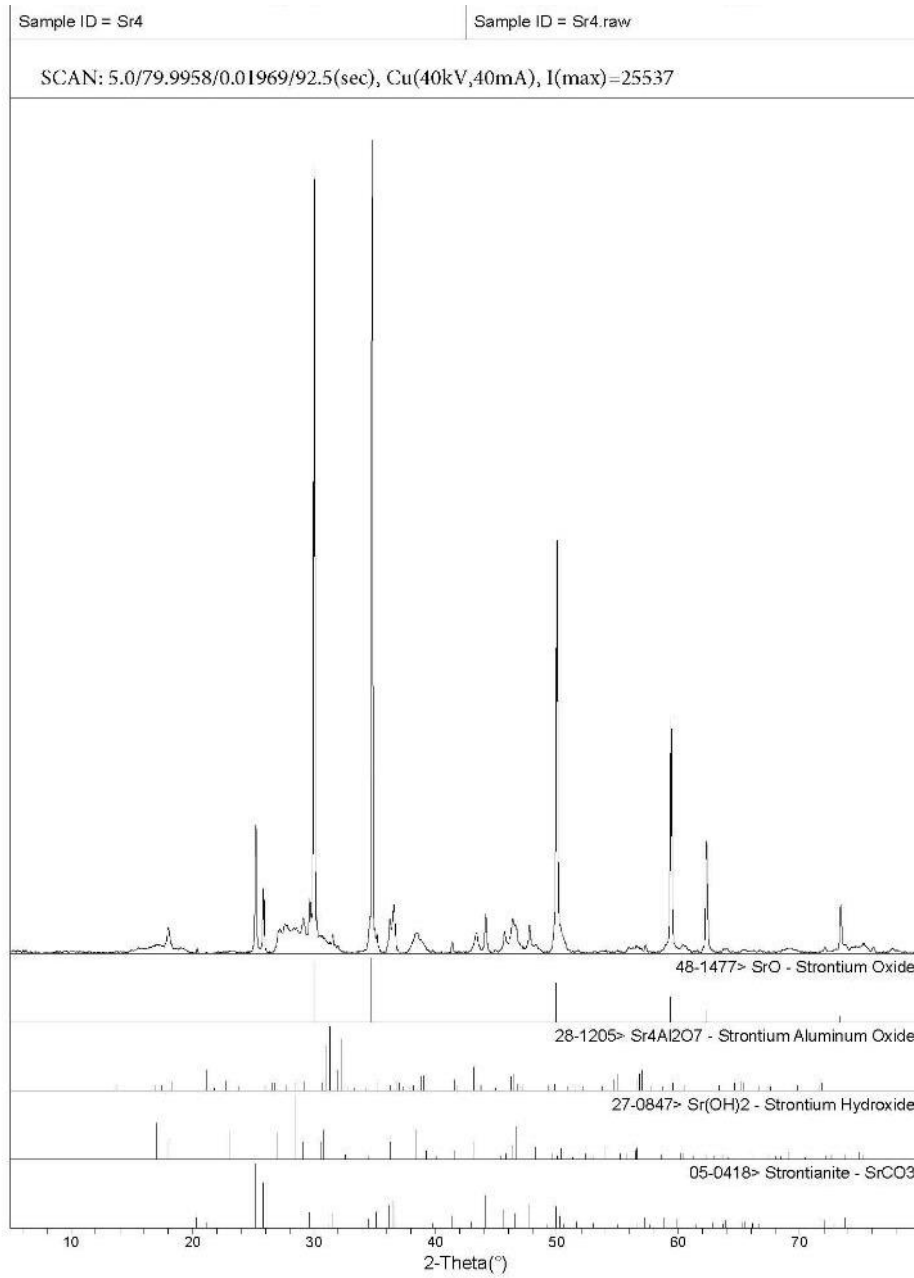


Figura 3-14 - XRD di un campione (Sr1) dopo 6 cicli dove non è stata utilizzato vapore.

L'analisi XRD sul campione Sr1 mostra la presenza di 4 fasi principali:

- 1) ossido di stronzio;
- 2) carbonato di stronzio;
- 3) ossido di stronzio ed alluminio;
- 4) idrossido di stronzio;

L'ossido di stronzio ed alluminio così come l'idrossido di stronzio sono decisamente, qualora effettivamente presenti, trascurabili. Ciò, unitamente alla mancanza dell'ossido-idrato di stronzio ed alluminio è giustificato dal mancato trattamento del campione in vapore surriscaldato.

Per entrambi i campioni analizzati, gli elevati picchi relativi all'ossido di stronzio dimostrerebbero che il sorbente è stato ben rigenerato nell'ultimo step di calcinazione, o in alternativa poco convertito durante la carbonatazione.

3.3.2 SEM

Nel microscopio elettronico a scansione (SEM) una "sonda" molto sottile di elettroni con energia fino a 30 keV viene focalizzata sulla superficie del campione all'interno del microscopio e viene indotta a esercitare una scansione in forma di successione di linee parallele. Alcuni fenomeni si verificano sulla superficie sottoposta all'impatto degli elettroni. I più importanti per la microscopia elettronica sono:

- 1) l'emissione di elettroni secondari con energie di qualche decina di eV;
- 2) la riemissione o riflessione di elettroni ad alta energia o retrodiffusi appartenenti al raggio primario.

La configurazione e la disposizione dei rivelatori dei due tipi di elettroni emessi è tale che vengano sfruttate al meglio le peculiarità del meccanismo di emissione.

In particolare gli elettroni secondari vengono utilizzati per la costruzione di immagini ingrandite fino a 200.000x e con risoluzione fino a 5 nm.

Il flusso elettronico emesso è raccolto dai rivelatori e amplificato contemporaneamente alla scansione del fascio elettronico sul campione. Le variazioni nella forza del segnale risultante sono usate per variare la brillantezza della traccia del raggio elettronico che fa una scansione su uno schermo fluorescente sincronica con il raggio elettronico sul campione (Università di Torino, 2015).

Le analisi effettuate con il SEM, ci permettono di ottenere informazioni visive di tipo morfologico e strutturale sui campioni su scala dimensionale dal nanometro al millimetro.

Il fenomeno di disattivazione di polveri di SrO (Figura 3-15 sinistra), sottoposte a cicli di carbonatazione e calcinazione a temperatura di 1200°C, viene confermato nella Figura 3-15 (destra), dove è ben visibile la perdita di porosità subita dopo il trattamento termico, essendo diventate meno permeabili al diossido di carbonio (Miccio, 2015).

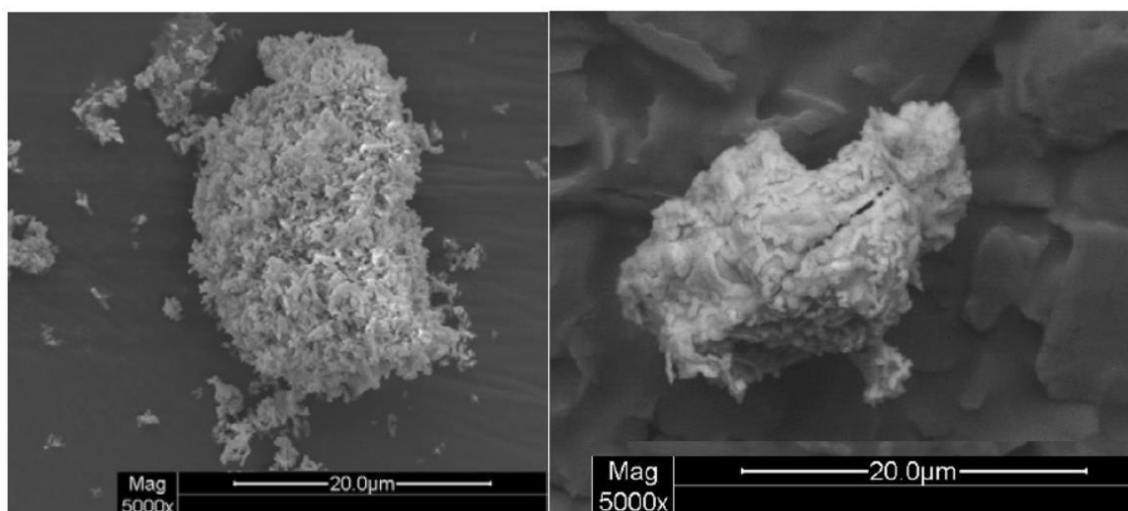


Figura 3-15 - Immagine SEM di un campione di SrCO₃ prima (a sinistra) e dopo (a destra) una ciclo in TG a 1200° (Miccio, 2015).

Da considerare anche i risultati SEM ottenuti da uno studio sulla trasformazione del carbonato di stronzio da una struttura ortorombica (α) ad una esagonale (β). (Ptacek Petr, 2014)

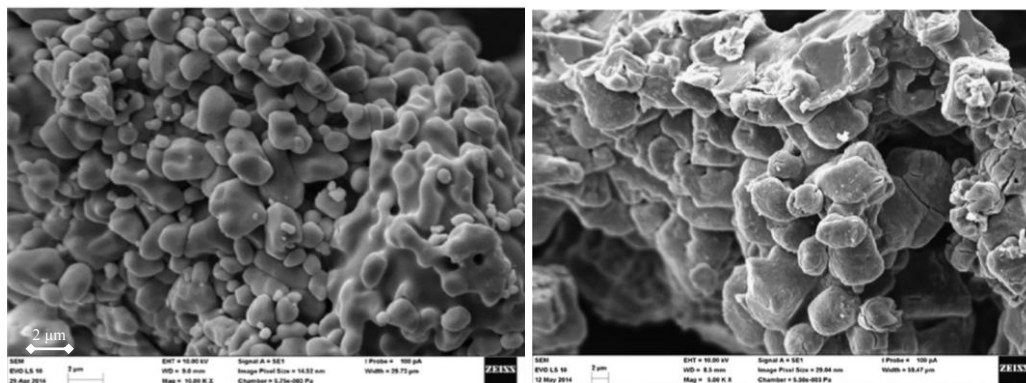


Figura 3-16 - Analisi SEM riportate nello studio (Ptacek Petr, 2014) a sinistra il carbonato di stronzio prima del trattamento termico a destra lo stesso campione dopo trattamento a 1100°C, quindi dopo calcinazione.

In Figura 3-16 è mostrata la variazione della struttura del carbonato di stronzio prima e dopo il trattamento termico a 1100°C, temperatura al di sotto della trasformazione della struttura cristallina da α a β . A sinistra si vede la struttura tipica del carbonato il quale consiste in un sistema aggregato di strutture granulari semi sferiche microniche. A destra il carbonato dopo il trattamento termico, che mostra una formazione di aggregati più grandi dei granuli di partenza. (Ptacek Petr, 2014)

La Figura 3-17 mostra l'immagine SEM (153x), realizzata dal laboratorio ISTECH, di un granulo facente parte del campione di SrCO_3 di dimensioni 400-600 μm , prima dell'utilizzo in reattore per i test di adsorbimento e desorbimento di CO_2 . Si osserva che il granulo ha un'approssimata forma sferica, è coeso ed è privo di asperità superficiali. Si nota anche la presenza di macroporosità dovuta agli interstizi presenti tra le particelle di polveri utilizzate per la granulazione, sebbene tale immagine sia stata realizzata con basso ingrandimento.

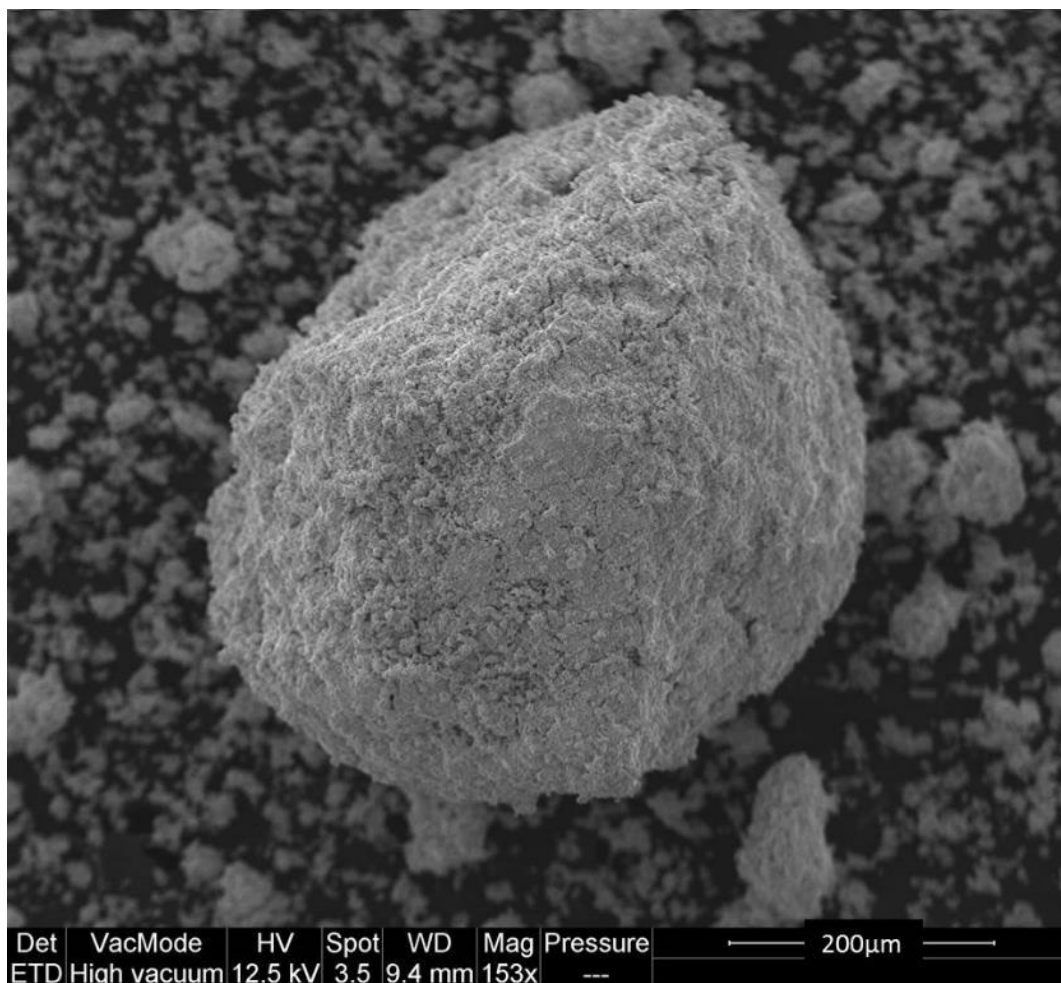


Figura 3-17 - Immagine SEM di un granulo di SrCO₃ prima dell'utilizzo in reattore.

Gli altri campioni sottoposti ad analisi SEM sono stati ottenuti a seguito della sperimentazione in letto fisso. In particolare essi sono:

- un ossido di stronzio trattato in reattore a letto fisso con 6 cicli senza calcinazioni in vapore a 1100°C (campione Sr1);
- tal quale dopo calcinazione a 1200°C in forno (campione Sr2);
- il materiale del secondo test in letto fisso con granuli di maggiore dimensione (millimetriche), trattato in vapore (campione Sr3).

Dalle indagini SEM, visivamente si rafforzano le teorie proposte di sintering e densificazione dei campioni.

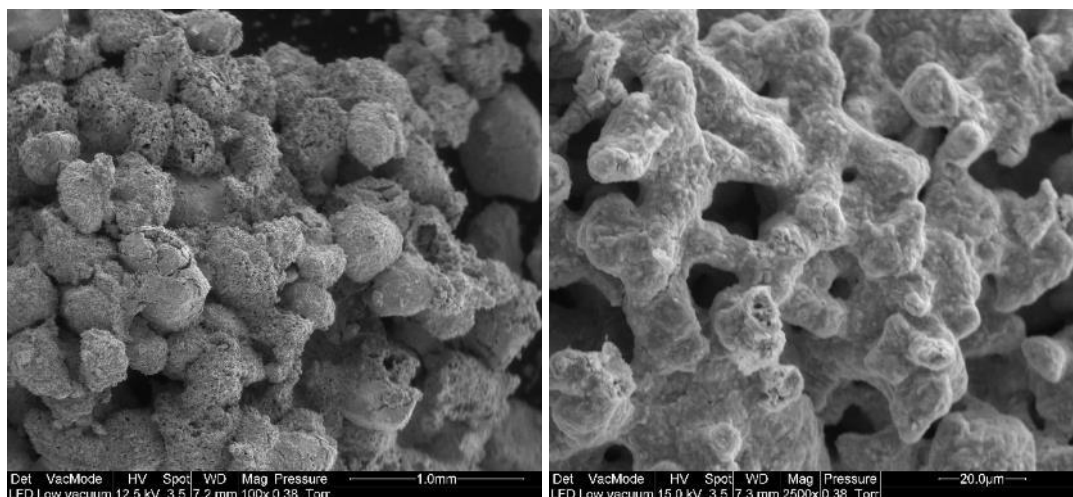


Figura 3-18 – Immagine SEM di campione SrO denominato Sr1 agglomerato dopo 6 cicli calc/carb; ingrandimento x100 a sinistra e x2500 a destra.

In Figura 3-18 è ben visibile l'agglomerato e la formazione di legami tra i granuli di sorbente, che risultano ancora ben identificabili nell'immagine di sinistra ottenuta a 100x. L'immagine a più alto ingrandimento (2500x) a destra della figura mostra chiaramente la presenza di stabili elementi di collegamento delle particelle costituenti il granulo, generati per sintering. È ancora ben evidente la presenza di macroporosità con una estesa rete di canali di dimensioni microniche che pervadono l'agglomerato.

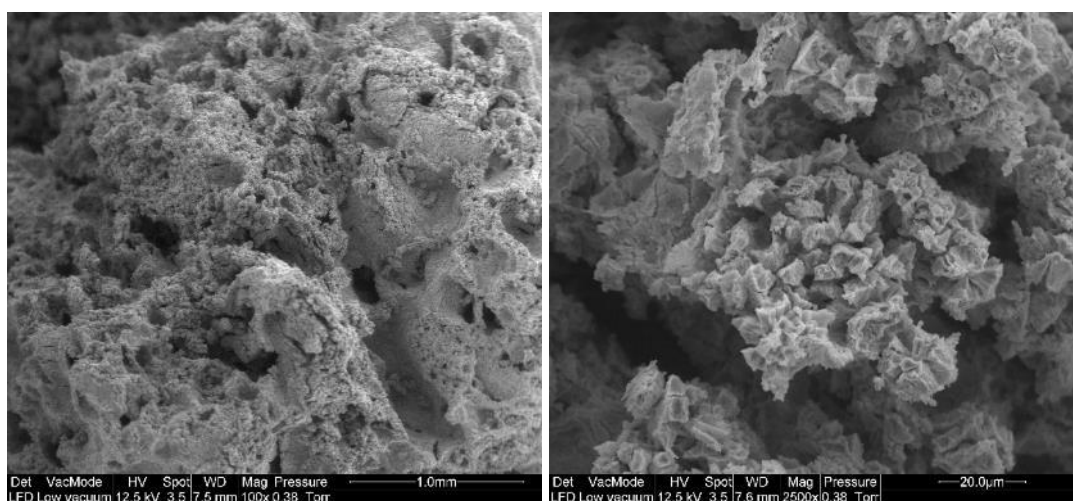


Figura 3-19 - Immagine SEM del campione di SrO denominato Sr2 agglomerato; ingrandimento x100 a sinistra e x2500 a destra.

Le immagini riprodotte Figura 3-19 forniscono un'evidenza di maggiore densificazione del materiale trattato in reattore fino a temperatura di 1200 °C. Sia l'immagine a basso ingrandimento (100x) che quella ad alto ingrandimento (2500x), mostrano una struttura più compatta e meno porosa, pertanto inefficace ai fini del processo in esame. A basso ingrandimento non risultano più evidenti i granuli originari mentre ad alto ingrandimento si nota la formazione di strutture dall'aspetto più cristallino e presumibilmente meno reattive.

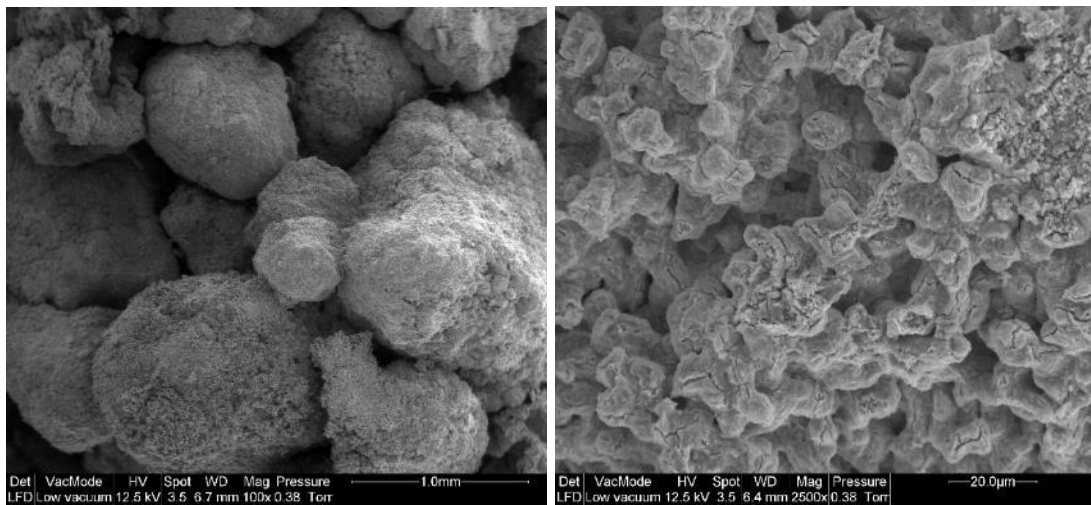


Figura 3-20 - Immagine SEM del campione di SrO denominato Sr3 trattato con vapore ed agglomerato; ingrandimento x100 a sinistra e x2500 a destra.

In Figura 3-20 sono mostrate le immagini a basso ed alto ingrandimento del terzo campione Sr3 trattato a 1100 °C anche in presenza di H₂O. In tal caso i legami tra i granuli appaiono piuttosto deboli (sinistra) e la struttura porosa è stata conservata, come evidente nell'immagine di destra. Dal confronto con i granuli di partenza, si nota un notevole rigonfiamento dello stesso granulo, il quale ora assume dimensioni anche superiori al millimetro, effetto probabilmente dovuto all'azione del vapore. Ciò spiegherebbe anche la rigenerazione della capacità sorbente del materiale trattato con H₂O.

4 Valutazione in applicazioni industriali

Nell'attuale panorama industriale le principali sorgenti di CO₂, su cui dovrebbe essere necessario intervenire per limitare le emissioni in atmosfera con tecniche di cattura, sono date da:

- centrali termiche per la produzione di energia elettrica da combustibili fossili;
- cementifici e stabilimenti per la calcinazione di minerali;
- acciaierie e industrie metallurgiche;
- industrie chimiche e raffinerie.

L'uso di aria atmosferica, formata per il 78% da azoto, 21% da ossigeno e l'1% da altri composti gassosi, come comburente in molti processi industriali, comporta il rilascio di elevate quantità di azoto, solo minimamente convertito a NO_x. Pertanto i valori di concentrazioni di CO₂ negli effluenti sono compresi tra 10 e 20% a seconda dell'efficienza del processo e delle scelte progettuali.

Altra considerazione importante riguarda la temperatura delle correnti gassose, da assoggettare a cattura/separazione di CO₂, che può variare da bassi (es. 150 °C) ad elevati valori (fino a 1500 °C). Ciò comporta la necessità di selezionare opportunamente il metodo di separazione del diossido di carbonio, ove non è possibile intervenire sullo schema generale di processo.

Tuttavia, in alcuni di casi si possono avere correnti gassose in uscita da componenti e reattori presenti nell'impianto, caratterizzate da concentrazioni elevate di CO₂ (> 20%) ed alta temperatura.

Ad esempio, impianti basati sull'uso di ossigeno puro nei processi di combustione generano effluenti a maggior concentrazione di diossido di carbonio, ma sono poco attraenti in considerazione del costo elevato dell'ossigeno puro e limitati a scale molto grandi.

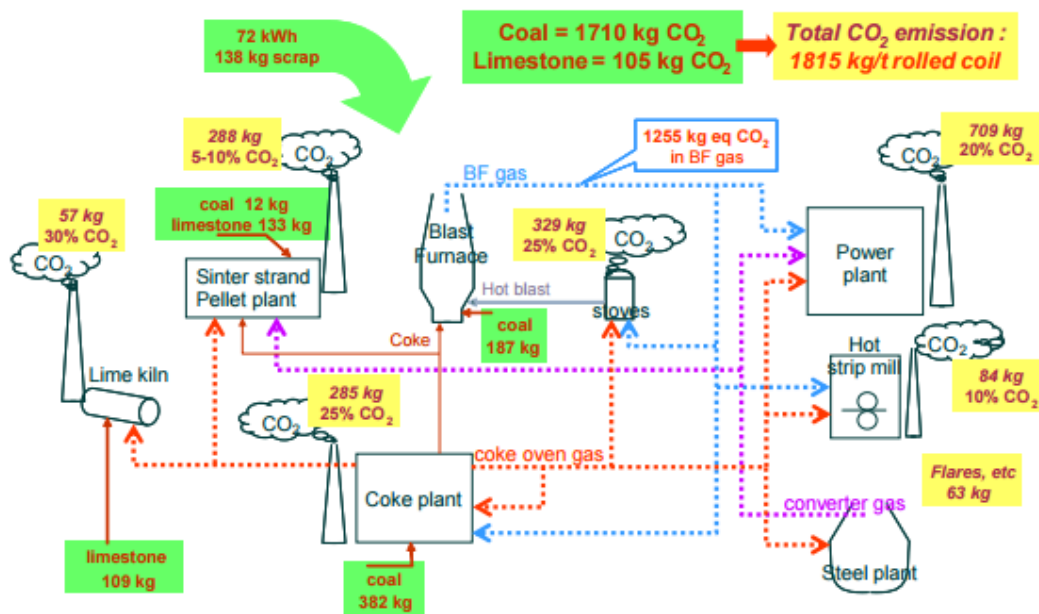


Figura 4-1 - Emissioni di CO₂ dal processo di produzione degli acciai (BIRAT, 2014).

La Figura 4-1 mostra un possibile schema di processo di un'acciaieria dove si possono individuare alcuni flussi caratterizzati da valori di concentrazione di CO₂ maggiori di 20%, per i quali si può ipotizzare l'adsorbimento ad alta temperatura con i materiali oggetto del presente studio.

Un altro processo che può avvicinarsi a emissioni di diossido di carbonio in concentrazioni sufficienti a quelle richieste dall'ossido di stronzio possono essere i gassificatori di carbone. La gassificazione è un processo di conversione termochimica nel quale un materiale carbonioso è parzialmente ossidato a elevata temperatura. A differenza della pirolisi, che avviene in completa assenza di ossigeno, la gassificazione ammette la presenza di ossigeno o aria allo scopo di generare il calore necessario ai processi endotermici di devolatilizzazione della biomassa attraverso una parziale combustione.

Il prodotto della gassificazione è un gas di sintesi definito "syngas", costituito da idrogeno (H₂), monossido di carbonio (CO), metano (CH₄), diossido di carbonio (CO₂) ed in presenza di aria anche azoto (N₂). Naturalmente sono presenti anche altri sottoprodotti quali tar, H₂S, NH₃, catrami e polveri. (Consorzio Biogas e Gassificatori, 2015)

Quindi con il processo di gassificazione si possono avere le condizioni necessarie per proporre come tecnica di cattura di CO₂ l'uso di sorbenti solidi porosi ad alte temperature operative. Ad esempio, l'adsorbimento con SrO potrebbe essere applicato al syngas in uscita da un gassificatore operante a medio-alta temperatura (800-900 °C) con alimentazione di carbone ad elevata reattività ed ossigeno, con concentrazione di CO₂ compresa tra 20 e 25% (Ruoppolo, 2013).

4.1 SCELTA DEL REATTORE

Per la realizzazione delle reazioni eterogenee combinate di carbonatazione e calcinazione del sorbente di CO₂ si può far riferimento a due principali tipologie di reattori, schematicamente rappresentati in Figura 4-2:

- 1) reattori a letto fisso;
- 2) reattori a letto fluido.

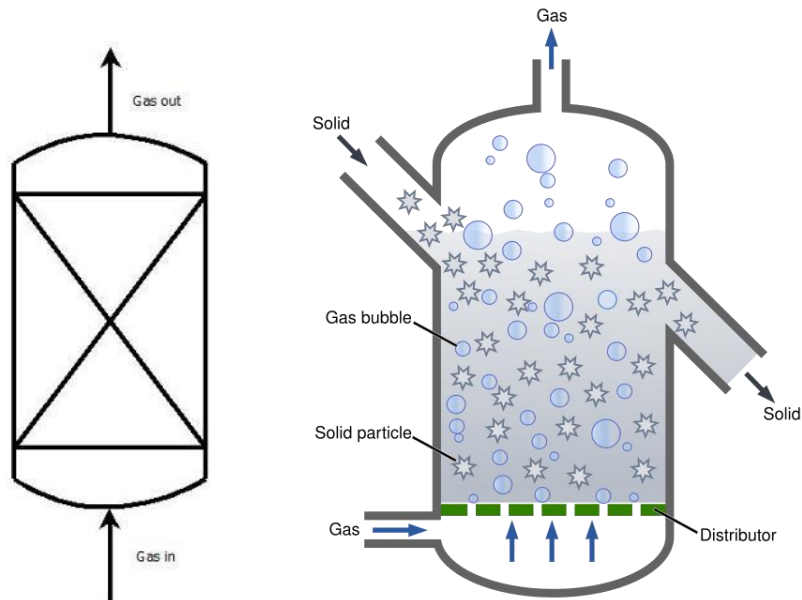


Figura 4-2 – Reattore a letto fisso (a sinistra nella notazione P&ID¹) e a letto fluido (a destra da (Mrabet, 2015)) per la conduzione di reazioni chimiche eterogenee.

¹ Piping and Instrumentation Diagram.

La prima opzione è di maggiore semplicità realizzativa, essendo costituita da una camera tubolare con riempimento totale del materiale reagente che viene attraversata dal flusso gassoso. Il riempimento deve essere preparato in forma e dimensioni idonee a consentire una omogenea distribuzione della portata di gas sulla sezione, un uniforme contatto e la miscelazione tra il gas in ingresso e il reagente. Pertanto il sorbente solido può essere preparato in forma di granuli e pellet le cui caratteristiche di dimensione, densità e porosità sono opportunamente selezionate.

Il reattore a letto fisso ha un funzionamento di tipo transitorio, perché il sorbente si esaurisce in corso di carbonatazione e si rigenera in corso di calcinazione; pertanto va prevista una periodicità di funzionamento. Il limite principale dei sistemi a letto fisso è dato dalla limitata capacità di trasferire il calore generato o richiesto dalle reazioni chimiche, poiché la trasmissione del calore è limitata dalla conduzione tra le particelle del letto stesso. Si possono pertanto avere situazioni di sovratemperatura o di eccessivo raffreddamento nei punti più distanti dalle superficie esterne di scambio termico.

Il reattore a letto fluido, consistente in una camera a sviluppo verticale parzialmente riempita con solido granulare che viene fluidizzato per azione di un corrente gassosa ascendente (Kunii & Levenspiel, 1991), consente di rimuovere i due principali svantaggi del sistema a letto fisso. Infatti è possibile operare in continuo i due reattori di carbonatazione e calcinazione, grazie alla circolazione del solido fluidizzato tra le due camere. Inoltre l'efficienza dello scambio termico è ben maggiore nel sistema a letto fluido, dove si raggiungono coefficienti dell'ordine di centinaia di $\left[\frac{W}{m^2 \cdot s \cdot K} \right]$ consentendo quindi di condurre agevolmente reazioni con forte termicità.

Di contro, il reattore a letto fluido è aggressivo nei confronti delle particelle di solido che sono soggette a reciproca abrasione e pertanto sono richieste elevate proprietà meccaniche, spesso incompatibili con la porosità del sorbente. Anche per gli aspetti fluidodinamici, il letto fluido risulta penalizzato per le maggiori perdite di carico subite dalla corrente fluidizzante e per la più ampia distribuzione del tempo di permanenza della fase gassosa nel reattore che determina un discostamento rispetto alla conversione media attesa.

Infine, la sinterizzazione e densificazione del sorbente può essere più efficacemente contrastata in letto fluido grazie all'azione meccanica della fluidizzazione, utile a disgregare gli incipienti agglomerati di particelle.

4.2 CONFRONTO E VALUTAZIONE ECONOMICA

Si procede alla proposta di un modello semplificato di stima economico per un ipotetico impianto di produzione di energia da combustibile carbonioso.

Le ipotesi fondamentali proposte in tale comparazione sono:

- si considera una potenza nominale di 10 MW_t ai fini del calcolo dei flussi di materia dell'impianto (combustibile, aria, sorbente);
- si assume che il combustibile sia formato da solo carbonio;
- si opera con eccesso d'aria del 10%;
- si applica un doppio stadio di cattura e rilascio di CO₂ a diversa temperatura in due letti fluidi accoppiati;
- la penalità energetica dell'adsorbimento con sorbente (es. SrO) è da attribuire al riscaldamento necessario per calcinare il carbonato prodotto dalla cattura;
- le entalpie di calcinazione/carbonatazione, pur essendo rilevanti, sono recuperate nel doppio stadio;
- il sorbente ha capacità di cattura della CO₂ pari al 10% in massa;
- la vita utile del sorbente (numero di cicli) di carbonatazione/calcinazione è fissata a 500 cicli;
- le condizioni operative ed i parametri dei letti fluidi accoppiati sono assegnate (velocità fluidizzazione, sezione, altezza, flusso di solido, etc.), come riportato in Tabella 6 Appendice A;
- ai prezzi dei combustibili e dell'energia sono assegnati i valori attuali (Enel, 2015).

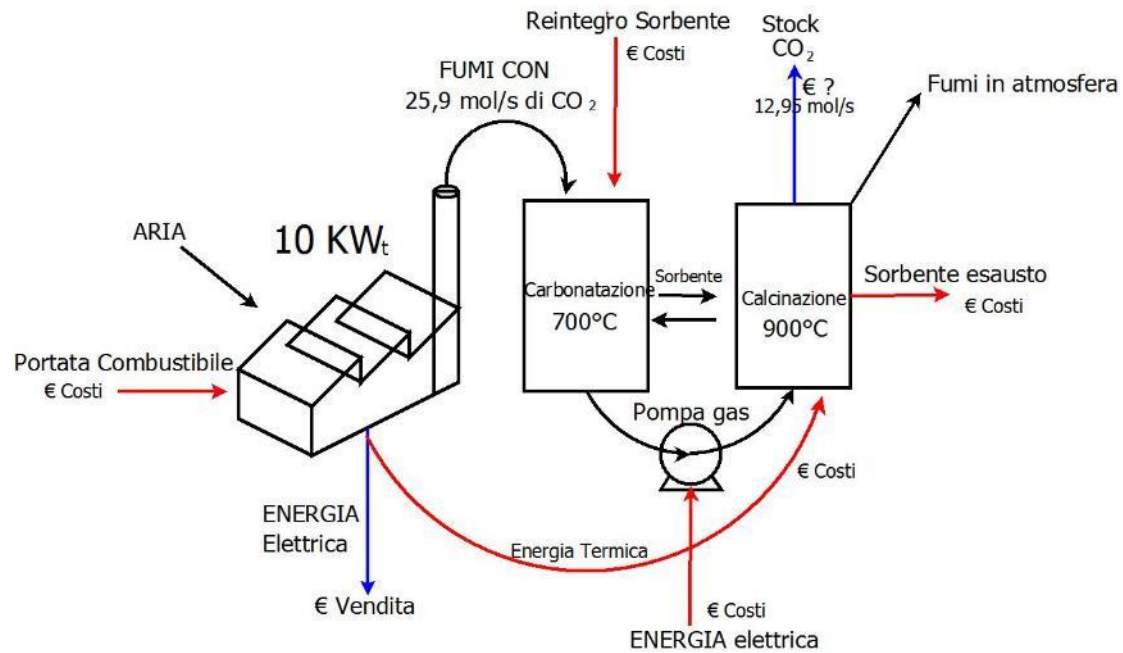


Figura 4-3 - Schema sintetico per la valutazione economica del processo CCS in termini generali (vedi Tabella 6 in appendice A).

Si stima che il costo ammonterebbe a circa il 23% dei ricavi per l'impianto, senza considerare altri costi come il trasporto e lo stoccaggio successivo o la possibilità di vendere la CO₂.

Il costo di tutta la catena (cattura, trasporto e stoccaggio) è attualmente stimato in 60-90 € per tonnellata di CO₂ evitata. L'85% di tale costo è dovuto ai processi di cattura ed ai processi di separazione e compressione della CO₂. Per fare in modo che queste operazioni siano economicamente competitive, il costo dovrebbe abbassarsi fino a raggiungere i 20-25 euro. (ENEA, 2011).

Le spese di trasporto sono invece relativamente economiche: trasportare in condotte la CO₂ per circa 100 km viene a costare da 1 a 4 €/ton di CO₂ evitata¹. I costi di stoccaggio della CO₂ dipendono fortemente dal tipo di *reservoir* naturali in cui essa viene iniettata. Nel caso siano utilizzate falde acquifere saline profonde o giacimenti esausti di petrolio e di gas, i costi variano da 10 a 20 €/ton di CO₂. (ENEA, 2011).

¹ Costi riferiti al 2011.

Nei casi in cui, grazie alla sua re-iniezione, sia possibile impiegare la CO₂ in processi, più avanti nel testo spiegati, di *Enhanced Oil Recovery* ed *Enhanced Gas Recovery*, i costi possono risultare molto bassi o addirittura nulli. Sostanzialmente, i benefici superano i costi, rendendo questa operazione conveniente. (ENEA, 2011)

Bisogna anche sapere che con l'introduzione del sistema ETS (Emission Trading System) è stato creato un mercato della CO₂ in cui viene stabilito un tetto massimo di emissioni per ogni paese e si concedono autorizzazioni (i cosiddetti "*carbon-credits*") a chi emette CO₂. Le compagnie che sono in grado di ridurre le emissioni, possono vendere sul mercato le quote rimanenti. La Direttiva 2009/29/CE *sull'Emission Trading* considera le tecnologie CCS tra i sistemi di non emissione e di conseguenza, per il sistema delle quote ETS, la CO₂ catturata, trasportata e stoccata in sicurezza è considerata come non emessa in atmosfera. (ENEA, 2011).

4.3 DIMENSIONAMENTO DEGLI STADI DI CATTURA E RILASCIO DI CO₂

Con riferimento al caso di studio riportato nel precedente paragrafo, si propone nel seguito una procedura di calcolo per il dimensionamento dei due reattori ideali per la carbonatazione e calcinazione del sorbente, operanti ciclicamente secondo lo schema della Figura 4-4.

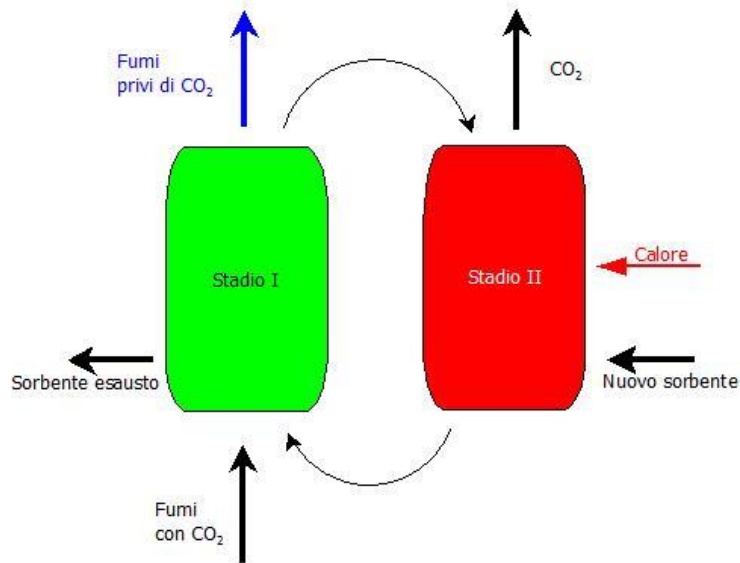


Figura 4-4 - Schema di impianto per cattura e rilascio di CO₂. Stadio I) carbonatazione, Stadio II) calcinazione.

I dati cinetici, ovvero la massima velocità di reazione del sorbente (SrO), sono ricavati da (Miccio, 2015). La velocità di carbonatazione R_{cb} è pari a 0.198 min^{-1} , mentre quella di calcinazione R_{cl} è pari a 0.02 min^{-1} , entrambe riferite al grado di conversione.

Si fissa l'obiettivo del 50% di cattura di diossido di carbonio. Pertanto, per la portata molare di CO₂ pari a $n_{CO_2} = 25.9 \text{ mol/s}$ (Tabella 6), la velocità di conversione del sorbente è pari a 50% n_{CO_2} ed il numero di moli di sorbente N_{sb} nel reattore 1 deve essere proporzionale a tale velocità di conversione ed inversamente proporzionale alla velocità di reazione, secondo l'Equazione 5.

Equazione 5 – Numero di moli di sorbente nel reattore allo stadio I

$$N_{sb} = \frac{50\% \cdot n_{CO_2}}{\left(\frac{R_{cb}}{60}\right)}$$

L'equazione ha dimensioni [mol].

Ne deriva che la massa di sorbente è pari a $0,147 N_{sb}$, introducendo la massa molare (**0.147 kg/mol**), ed infine che il volume del reattore di carbonatazione è pari a:

Equazione 6 - Volume reattore stadio I di carbonatazione.

$$V_{cb} = \frac{0,147 \cdot 50\% \cdot n_{CO_2}}{\left(\frac{R_{cb}}{60}\right) \cdot \Delta_{sb}}$$

$\Delta_{sb} = 1550 \text{ kg/m}^3$ è la densità apparente del nostro sorbente granulato di SrCO_3 .

Inserendo i dati della Tabella 6 il volume calcolato è pari a $V_{cb} = 0.37 \text{ m}^3$.

Il volume del reattore di calcinazione V_{cl} è invece ottenuto per proporzionalità rispetto alle velocità di reazione:

Equazione 7 – Conversione volumi reattori

$$V_{cl} = (R_{cb} / R_{cl}) \cdot V_{cb}$$

Che risulta essere pari a 3.68 m^3 , significativamente maggiore del reattore di cattura a causa della minore velocità di calcinazione R_{cl} .

Si tenga presente che tali volumi sono calcolati alla massima velocità di reazione, quindi ai fini di un'applicazione pratica si deve tener conto di un fattore pari almeno a 1,5 di maggiorazione del volume, considerando il decadimento della velocità di reazione.

4.4 STOCCAGGIO NEL SOTTOSUOLO

I pozzi petroliferi offrono un potenziale non indifferente per lo stoccaggio del diossido di carbonio, e sono il più probabile primo impiego futuro su larga scala per il gas separato in quantità industriali nei processi CCS. Il problema attuale dell'ottimizzazione della produzione di olio tramite iniezione di CO₂ è il costo economico del gas. Per questo motivo gli operatori attualmente riducono al minimo necessario la quantità di gas da utilizzare per migliorare la produzione petrolifera.

Le tecnologie CCS permetterebbero un abbattimento di questi costi e quindi un facile e immediato impiego del diossido di carbonio per gli usi di tipo “**EOR**” (*Enhanced Oil Recovery*) e “**EGR**” (*Enhanced Gas Recovery*) (Jessen, 2005).

Inoltre, il concetto di riduzione del diossido di carbonio nel Protocollo di Kyoto prevede l'introduzione nel mercato a livello mondiale dei crediti di carbonio, che potrebbero andare a coprire in parte o in toto i costi di stoccaggio della CO₂ nelle riserve esaurite di gas o in quelle in fase di coltivazione con tecniche EGR, rendendo il processo economicamente conveniente. (Chawarwan Khan, 2012)

Si stima che oltre l'80% dei reservoir in tutto il mondo possano essere trattati con sistemi di EOR-CO₂, visto che le infrastrutture già esistenti sono facilmente adattabili alle necessità. Bisogna solo differenziare bene gli attuali standard di impiego della tecnologia, molto limitati dal costo, ed i nuovi possibili obiettivi dell'uso del sistema in modalità di co-ottimizzazione, ossia quello di migliorare la resa produttiva del pozzo è di stoccare la maggior quantità di diossido di carbonio nel sottosuolo (Vega, 2010).

4.4.1 EOR

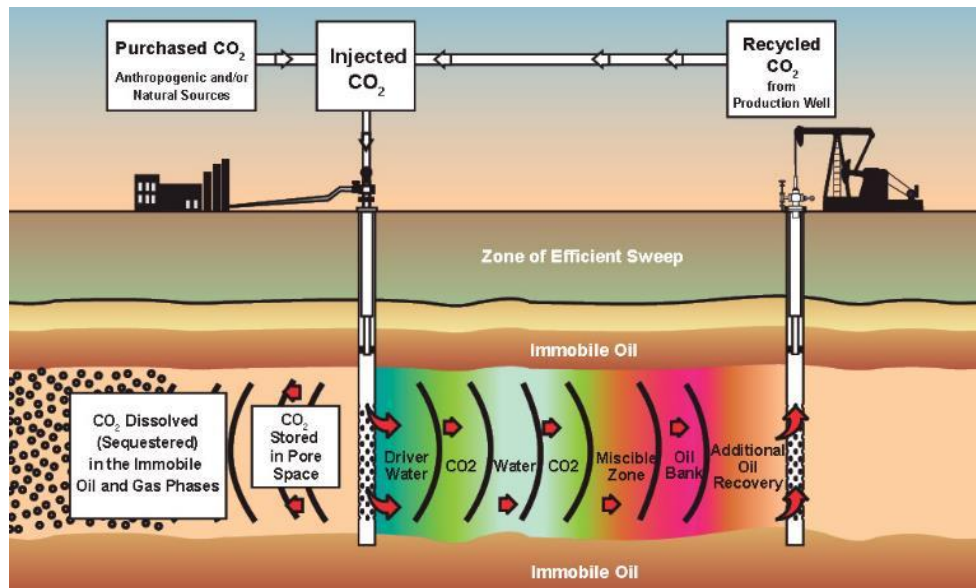


Figura 4-5 - Schema iniezione EOR-CO₂ (Vello Kuuskraa, 2015).

In Figura 4-5 è mostrato il meccanismo d'uso tipico di un sistema migliorato per la coltivazione del pozzo petrolifero ad alte pressioni, con la re-iniezione di diossido di carbonio alternata a volumi d'acqua in un ciclo chiuso. La CO₂, in aggiunta di altri gas, come del metano, in uscita dal pozzo di produzione insieme al greggio, vengono separati e immessi nuovamente dal pozzo di iniezione. Tipicamente un sistema EOR ad acqua migliora la resa del pozzo del 30-40%, mentre un sistema misto EOR-CO₂ potrebbe aumentare tale tasso di produttività fino al 30% in più (Vello Kuuskraa, 2015).

Nelle riserve di olio, altre importanti considerazioni da valutare nel uso di diossido di carbonio come spazzante possono essere:

- necessità di manodopera specializzata per progettare, monitorare e rimediare ai possibili problemi derivanti l'uso della tecnologia EOR-CO₂ con grandi quantità di gas;
- la possibilità di arrivare al *breakthrough*¹ in modo prematuro, dovendo di conseguenza diminuire sensibilmente la quantità di CO₂ immessa; eventualità

¹ Fuoriuscita massiva del gas spazzante dal pozzo di coltivazione.

possibile nel caso di sviluppo di vie preferenziali ad alta permeabilità nella formazione porosa che potrebbero by-passare la riserva di olio;

- la progettazione di impianti di superficie dedicati all'iniezione ed al controllo della CO₂ immessa, compresi sistemi di separazione di olio, gas, acqua e CO₂ dal pozzo di coltivazione nonché l'utilizzo di materiali, valvole, linee adeguate all'uso con la CO₂;
- progetti a lungo termine di almeno 25-40 anni.

I punti appena elencati sono stati discussi in uno studio di un caso reale in East Vacuum, New Mexico, USA (Vega, 2010).

L'efficienza locale di spiazzamento tra una miscela iniettata di gas (come la CO₂ o un composto di più gas) e un liquido in reservoir, dipende fortemente dal comportamento tra le fasi della miscela formatasi, ovvero tra gas di spiazzamento e liquido da spiazzare.

Si definisce come "*local displacement efficiency*" la frazione di olio presente all'interno dei pori della matrice rocciosa, che, in contatto con il gas, viene recuperato. (Jessen, 2005)

Come un gas viene iniettato all'interno del reservoir contenente acqua e olio, le componenti presenti nel gas spiazzante si dissolvono nell'olio (e molto poco nell'acqua), mentre alcune componenti presenti nell'olio sono trasferite alla fase di vapore. Visto che le fasi presenti occupano diverse frazioni all'interno dei pori ed hanno diverse affinità con la matrice rocciosa del reservoir, esse si muovono a diverse velocità se sottoposte ad un gradiente di pressione.

In questo mix di fasi si ristabilisce un nuovo equilibrio e le nuove miscele in fase di vapore e liquido si muovono interagendo tra loro. Questa interazione di equilibrio di fasi e flussi causa una separazione dei componenti lungo il percorso all'interno del reservoir in maniera simile alla separazione secondo il principio della "*Chromatography separations*"¹.

Quando la pressione di reservoir è bassa, il gas spiazza in modo inefficiente l'olio, mentre l'acqua viene spiazzata in modo inefficiente per qualsiasi pressione. (Jessen, 2005)

¹ Tecnica chimica di separazione di componenti all'interno di una miscela.

L'alta efficienza di spiazzamento dell'olio da parte di un gas è riferita principalmente al “*Multi-contact miscible*”, ovvero a tutte quelle interazioni dinamiche tra le fasi in equilibrio ed il loro flusso. (Jessen, 2005)

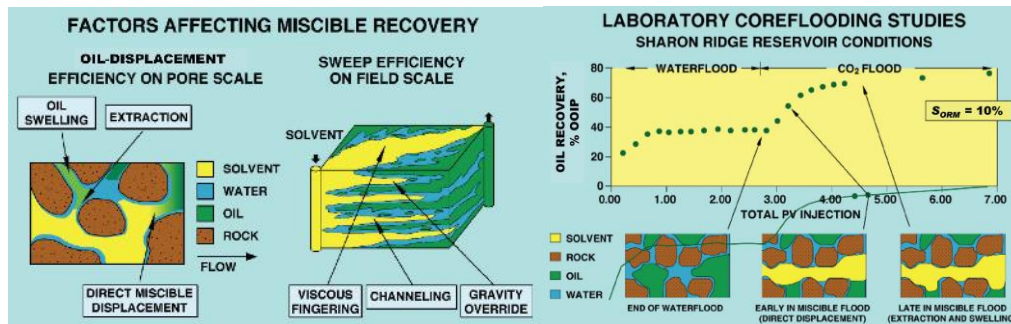


Figura 4-6 – Schema sintetic del principio di spiazzamento di olio tramite CO₂ (Hadlow, 1992).

4.4.2 EGR

L'iniezione di diossido di carbonio per migliorare la produttività di pozzi in reservoir di metano è, per ora, solo teorica. Ma la realizzazione pratica non è molto lontana. Questo perché, nonostante i due gas CH₄ e CO₂ siano miscibili, le loro proprietà fisiche reciproche rendono favorevole la ripressurizzazione del reservoir in visione di una EGR-CO₂. Per esempio, il diossido di carbonio è molto più denso del metano, da 2 a 6 volte in condizioni di reservoir¹ ed anche la viscosità aumenta sensibilmente, rendendo la CO₂ molto meno mobile rispetto all'idrocarburo in posto. Queste due proprietà rendono possibile la migrazione del diossido di carbonio verso il basso e, quindi, uno spiazzamento del gas metano originariamente in loco (Oldenburg, Pruess, & Benson, 2001).

Un'altra proprietà interessante del gas spiazzante è il suo fattore di solubilità nella formazione in condizioni di reservoir, essendo più solubile del gas metano. Potenzialmente questo potrebbe ritardare di molto il raggiungimento del *breakthrough* del gas spiazzante. (Chawarwan Khan, 2012)

¹ Elevate pressioni e temperature.

In conseguenza a tali proprietà, conviene il posizionamento del pozzo di iniezione il più in basso possibile nel reservoir, mentre il pozzo di produzione il più in alto possibile ed alla distanza planimetrica più elevata. Questo in modo da sfruttare l'effetto della gravità in sinergia con le proprietà reciproche dei gas appena spiegate, e ritardare così il *breakthrough* solitamente favorito dalle condizioni di eterogeneità della formazione (Oldenburg S. B., 2004).

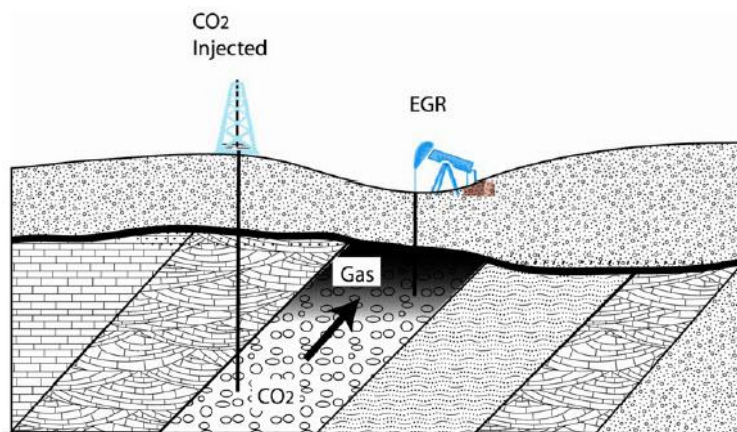


Figura 4-7 - Possibile schema di impianto per un EGR-CO₂ (APEC, 2015).

5 Conclusioni

Un nuovo sorbente a base di ossido di stronzio, opportunamente preparato sotto forma di macrogranuli compresi tra 400 e 600 μm , è stato sottoposto a caratterizzazione sperimentale per la determinazione della capacità di adsorbimento reale nella cattura di CO_2 e della sua stabilità, tramite prove termogravimetriche (TG) e in reattore a letto fisso in scala di laboratorio.

Tale materiale ha manifestato la capacità di adsorbimento e desorbimento a temperature più elevate dei convenzionali sorbenti ad oggi utilizzati per la cattura del diossido di carbonio, basati su ossido di calcio. Infatti il sorbente a base stronzio è stato efficace a temperature comprese tra 1100 e 1200 $^{\circ}\text{C}$, contro condizioni termiche operative di 500/700 $^{\circ}\text{C}$ per il carbonato di calcio (Calabrò, 2009), e di 1000 $^{\circ}\text{C}$ per l'ossi-apatite (Riccobelli, 2013).

La reattività iniziale del sorbente con il diossido di carbonio è stata in linea con i valori teorici attesi e prossima al 29% in massa. Di contro, la capacità sorbente del campione è velocemente scesa a valori intorno al 6% in massa dopo alcuni cicli di adsorbimento/desorbimento operati in termobilancia. Nella sperimentazione con l'impianto a letto fisso, i valori medi di adsorbimento/desorbimento sono stati attestati intorno al 4% in massa sul totale di ossido equivalente.

Alla temperatura di 1200 $^{\circ}\text{C}$ il materiale, nelle prove TG, ha evidenziato un comportamento inatteso per aspetti di natura cinetica (minore velocità di calcinazione) con negative ricadute sulle prestazioni. Ciò è probabilmente da attribuire a modifiche microstrutturali all'interno delle particelle. Nelle prove a letto fisso l'aumento di temperatura a 1200 $^{\circ}\text{C}$ ha portato il materiale a sinterizzare e densificare all'interno del reattore stesso, rendendolo inefficace.

La possibilità di operare la calcinazione in vapore surriscaldato è stata verificata tramite specifiche prove in reattore a letto fisso, con determinazione analitica della CO_2 in

uscita dal reattore. Tale misura si è basata sulla quantificazione del precipitato di carbonato di bario formatosi a seguito del gorgogliamento del flusso in uscita in una soluzione satura di $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Tale trattamento ha anche provato un effetto di rigenerazione del sorbente stesso con un aumento netto delle capacità adsorbitive fino al doppio dei valori minimi precedentemente ottenuti, riportando fino all' 5% in massa la capacità sorbente del campione.

Il carbonato di stronzio ha presentato un importante fenomeno di sinterizzazione e densificazione nel passaggio da 1100 a 1200 °C, rendendolo completamente inefficace. Un fenomeno simile è stato confermato in presenza di vapore surriscaldato a 1100 °C. In un'ipotetica applicazione reale tale fenomeno è assolutamente da evitare, perché creerebbe sovrappressioni nell'impianto non accettabili a livello operativo e perdita di affidabilità. Le cause dell'agglomerazione del materiale sono da attribuire alla contemporanea evoluzione termica e chimica del sorbente, poiché il solo trattamento termico del materiale ad alta temperatura non ha dato luogo a fenomeni di simile entità.

E' stato proposto un semplice modello di stima economica del costo da imputare al solo stadio di cattura di CO_2 con riferimento ad una centrale termoelettrica a carbone. La penalità è stata valutata in termini di minor ricavi dalla vendita dell'energia prodotta con riferimento agli attuali dati del mercato energetico. In condizioni verosimili di operazione dell'impianto, è stata stimata una perdita di circa il 23% dei ricavi rispetto a un impianto non provvisto di tecnologia CCS.

In conclusione abbiamo ampliato la sperimentazione sulle tecnologie CCS in corso da anni presso ISTE/CNR, aggiungendo e caratterizzando un nuovo materiale a base di SrO , efficace per la cattura del diossido di carbonio ad alta temperatura. Tuttavia, tale materiale ha manifestato problematiche quali il rapido decadimento della capacità sorbente e fenomeni di agglomerazione/densificazione che andranno investigati più approfonditamente nel corso della futura attività di ricerca.

6 Bibliografia

- Abanades, R. J. (2004). *Sorbet Cost and Performance in CO₂ Capture System*. USA: American Chemical Society.
- Alina Kabata-Pendias, B. S. (2015). Trace Elements in Abiotic and Biotic Enviroments. In B. S. Alina Kabata-Pendias, *Trace Elements in Abiotic and Biotic Enviroments* (pp. 307-314). New York: CRC Press Taylor and Fracis Book.
- APEC. (2015, 07 06). <http://decarboni.se/>. Retrieved from decarboni: http://decarboni.se/publications/building-capacity-co2-capture-and-storage-apec-region-training-manual-policy-makers-and-practitioners/module-5-co2-storage-options-and-trapping-mechanisms#fig_5.7
- BIRAT, J.-P. (2014). *CCS and Minearl Carbonation using Steelmaking Slang*. France: ULCOS Program.
- BOUZALAKOS. (2010). *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (Co₂) Capture and Storage Technology*. Nottingham, UK: Volume 2 in Woodhead Publishing Series in Energy.
- Calabrò. (2009). *Attività sperimentale da laboratorio sul ciclo CaO-CaCO₃ per la cattura della CO₂ ad alta temperatura*. Roma: Enea.
- Chawarwan Khan, R. A. (2012). Carbon dioxide injection for enhanced gas recovery. *Egyptian Journal of Petroleum*, 225-240.
- Consorzio Biogas e Gassificatori. (2015, 07 03). Retrieved from <http://www.consorziobiogas.it/tecnologie/gassificazione.htm>
- Doitpoms.ac.uk. (2015, 07 02). doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/index.php. Retrieved from doitpoms.ac.uk: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/index.php>
- EIA. (2008). *International Energy Outlook*. Washington, DC: US Department of Energy (DOE).
- ENEA. (2011). *Quaderno: Tecnologie di cattura e sequestro della CO₂*. Roma: Enea.

- EPA. (2015, 07 06). *Environmental Protection Agency*. Retrieved from <http://www.epa.gov/rpdweb00/radionuclides/strontium.html#environment>
- Global Carbon Capture and Storage Institute. (2014). *The global Status of CCS*. Docklands (Australia): Global CCS Institute.
- Hadlow. (1992). Update of Industry Experience With CO₂ Injection. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition* (pp. 1-10). Washington, D.C.: Society of Petroleum Engineers.
- IEA. (2007). *World Energy Outlook*. Paris: International Energy Agency, OECD/IEA.
- IPCC. (2005). *Carbon Dioxide Capture and Storage*. Geneva.
- IPCC. (2007). Climate Change: Mitigation. In W. G. III. Cambridge UK: IPCC.
- IPCC. (2013). Climate Change: The Physical Science Basis. In I. w. group, *Sintesi per i decisori politici* (p. 3).
- Jessen, K. O. (2005). *Increasing CO₂ storage in oil recovery*. Stanford USA: Elsevier.
- Kunii, & Levenspiel. (1991). *Fluidization Engineering*. USA: Elsevier Inc.
- Luis, V. G. (2012). Recent Developments in Membrane-based technologies for CO₂ capture.
- McGlashan. (2008). Chemical-looping combustion. In *Chemical looping combustion – a thermodynamic study* (pp. 1005–1019). London: Imperial College of Science.
- McKinsey&Company. (2008). *McKinsey & Company*.
- Miccio, D. L. (2015). *Insights into High Temperature Sorbents for Carbon Dioxide*. Bologna: AIDIC - The Italian Association of Chemicals Engineers.
- Mrabet, G. (2015, 07 8). *Wikipedia*. Retrieved from Fluidized Bed Reactor Graphic: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fluidized_Bed_Reactor_Graphic.svg#/media/File:Fluidized_Bed_Reactor_Graphic.svg
- Oldenburg, Pruess, & Benson. (2001). Process Modeling of CO₂ Injection into Natural Gas Reservoirs for Carbon Sequestration and Enhanced Gas Recovery. *Energy Fuels*, 293-298.

- Oldenburg, S. B. (2004, 9 10). Economic feasibility of carbon sequestration with enhanced gas recovery (CSEGR). *Earth Sciences Division*, pp. 1413-1422.
- Perry's. (1999). *Chemical Engineers' Handbook*. McGRAW-HILL.
- Ptacek Petr, B. E. (2014). *The Kinetic and mechanism of thermal decomposition of SrCO₃ polymorphs*. Brno (Czech Republic): Elsevier.
- Riccobelli, S. (2013). *Apatite come materiale assorbente di anidride carbonica ad alta temperatura: analisi e caratterizzazione delle proprietà e confronto con sorbenti convenzionali*. Bologna: Università di Bologna.
- Ruoppolo, M. B. (2013). Fluidized bed gasification of biomass and biomass/cola pelletes in oxygen and steam atmosphere. In *Vol. 32* (pp. 595-600). *Chemical Engineering Transactions*.
- Samanta A., Z. A. (2012). Post Combustion CO₂ capture using solid sorbents.
- SaskPower. (2015, 07 07). *saskpowerccs*. Retrieved from <http://saskpowerccs.com/ccs-projects/boundary-dam-carbon-capture-project/7913%20CSS%20Factsheet-Boundary%20Dam-newtense.pdf>
- Stern. (2006). *The economics of climate change: The Stern Review*.
- Treccani. (2015, 07 06). Retrieved from http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/resources/multimedia/Lezioni_di_Sienze/datazione/lezione_datazione.pdf
- U.S. Geological Survey. (2015). *Mineral commodity summaries 2015*. Virginia: U.S. Geological Survey.
- Università di Torino. (2015, 07 02). *LabSEM*. Retrieved from *Chimica & Industria*: <http://www.minerva.unito.it/Chimica&Industria/Dizionario/Supplementi01/LabSEM.htm>
- Vega, K. (2010). Carbon Dioxide (CO₂) sequestration in oil and gas reservoirs and use for enhanced oil recovery (EOR). In M. Maroto-Valer, *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology* (pp. 104-119). Edinburgh: Woodhead Publishing.

Vello Kuuskraa, P. D. (2015, 07 03). *Corner Stone Mag.* Retrieved from <http://cornerstonemag.net/co2-enhanced-oil-recovery-the-enabling-technology-for-co2-capture-and-storage/>

Appendice A

Tabella parametri valutazione economica cap 4.2 a pagina 70

Tabella 6

		No CCS	CCS
POTENZA	MW	10	10
COMBUSTIBILE		carbonio	carbonio
PCI	MJ/kg	32	32
ARIA STECHIOMETRICA	kg/kg	11,4	11,4
PORTATA COMBUSTIBILE	kg/s	0,313	0,313
ECESSO ARIA	%	10%	10%
PORTATA ARIA	kg/s	3,919	3,919
PORTATA FUMI	kg/s	4,231	4,231
CO₂ F. MOLARE		0,19	0,19
PM MEDIO FUMI	g/mole	31,13	31,13
PORTATA FUMI	Nm ³ /s	3,0446	3,0446
N MOL CO₂	mol/s	25,9	25,9
MASS CO₂	kg/s	1,14	1,14
SORB CAPACITY	kg_CO ₂ /kg_sorb	0,10	0,10
SORB FLUX	kg/s	0,00	11,41
ENTALPIA DI CALCINAZIONE	kJ/kg (completo)	0,00	1800,00
T CATTURA	°C	700,00	700,00
T RIGENERAZIONE	°C	900,00	900,00
CP SORB	kJ/kg	0,00	1,00
POTENZA CALCINAZIONE	kW	0,00	4335,93
POTENZA CATTURA	kW	0,00	2065,27
FLUIDIZED BED HEIGHT	m	1,00	1,00
GRADO DI VUOTO		0,50	0,50
DENSITY	kg/m ³	2800,00	2800,00
PRESS. DROP	Pa	13734	13734
FLUID. BED SECTION	m ²	3,00	3,00
FLUID. BED HOLDUP	kg	4200	4200
RESID. TIME	s	0	368

POWER (EL.) X LETTO FLUIDO	kW	0,00	46,98
SORBENT LIFE	cycle	500	500
SORBENT REFRESH	kg/s	0	0,022821
HEAT PRICE	Eur/MJ	0,01	0,01
ELECTR. PRICE	Eur/MJ	0,035	0,035
SORBENT PRICE	Eur/kg	0,1	0,1
REGEN. COST	Eur/s	0	0,022707
ELECT. COST	Eur/s	0	0,003289
SORBENT COST	Eur/s	0	0,002282
TOTAL COST	Eur/s	0	0,028277
NET THERMAL POWER	MW	10,00	7,73
EFFICIENZA ELETTRICA		33%	33%
ELECTR. POWER	MW	3,30	2,55
ELECTR. INCOME	Eur/s	0,116	0,089
INCOME LOSS	%	0,00	-22,71

Tutti i passaggi sono stati riprodotti in maniera sintetica in Figura 4-3 a pagina 71.

Ringraziamenti

Ai miei genitori.

A mio fratello e alla moglie con i bimbi che ormai crescono sempre più velocemente.

Alla mia ragazza che mi sopporta e supporta sempre.

A Francesco Miccio per la pazienza e per l'opportunità di lavorare all'interno di un centro di ricerca.

A Elena Landi per tutto il tempo dedicatomi.

Ai miei amici e compagni di eventi.

A Ruggero che ha letto parola per parola, virgola per virgola, correggendo ogni distorsione grammaticale e logica.

A Ivor per tutta l'amicizia e la simpatia che mi ha regalato in 6 mesi di tirocinio.

A Jan per la sua ospitalità ed anche alle sue eccezionali doti culinarie.

A Daniele, responsabile forni all'ISTEC, che è riuscito ad insegnarmi l'ordine e la pulizia con poche parole ed uno sguardo.

A Luca, che mi ha prestato la sua fantastica scrivania, senza saperlo.

A Silvia per le fantastiche valutazioni sulle XRD.

A Simone per le super partite di pallavolo.

A tutti i colleghi dell'ISTEC CNR di Faenza per la splendida esperienza di vita.