



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



Ministero delle Attività Economiche

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione della dolomite come sorbente della CO₂: esperimenti in TGA

Carlos Herce, Roberta Mecozzi, Andrea Di Annunzio, Antonio Calabrò

Report RdS/2011/212

CARATTERIZZAZIONE DELLA DOLOMITE COME SORBENTE DELLA CO₂: ESPERIMENTI
IN TGA

Carlos Herce (CIRCE), Roberta Mecozzi, Andrea Di Annunzio, Antonio Calabrò (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

SOMMARIO

Questo rapporto presenta l'analisi della capacità sorbente della dolomite sotto diverse condizioni operative. Si è stabilito un metodo per analizzare la composizione del sorbente e la sensibilità della TGA. Posteriormente si è realizzata una campagna sperimentale con lo scopo di ottenere l'effetto del tempo di carbonatazione, temperatura di calcinazione, diametro di particelle, massa di campione, atmosfera di prima calcinazione, e, rampa di riscaldamento. Ottenendo interessanti risultati che permettono ottimizzare l'operazione nell'impianto Zecomix.

1.- CICLO CaO-CaCO₃ DI SEPARAZIONE DELLA CO₂; MATERIALI E METODI DELLE PROVE SPERIMENTALI

Premessa

In questo capitolo vengono mostrati i materiali e metodi delle prove sperimentali, eseguite presso il C.R. Casaccia ENEA, riguardanti il ciclo CaO-CaCO₃ di separazione della CO₂ da syngas. Come sorbente solido a base di calcio è stata utilizzata la dolomite calcinata. Una volta compiuta la reazione di calcinazione, la dolomite calcinata viene avviata ad un processo di cattura dell'anidride carbonica da una corrente gassosa. Il prodotto solido inerte è carbonato di calcio che può essere rigenerato ad ossido di calcio attraverso un nuovo processo di calcinazione liberando CO₂. L'obiettivo di queste prove sperimentali è la determinazione della conversione del solido e la vita utile dello stesso se sottoposto ad un processo ciclico separazione-rigenerazione.

1.1 Termogravimetria

Per studiare la reazione di calcinazione della dolomite e la successiva reazione tra dolomite calcinata ed anidride carbonica è stata impiegata la *tecnica termogravimetrica* in cui la variazione in peso di un certo campione solido è acquisita istante per istante. L'apparato sperimentale consiste di una bilancia termogravimetrica, un modulo automatico di acquisizione ed un sistema di alimentazione dei gas.

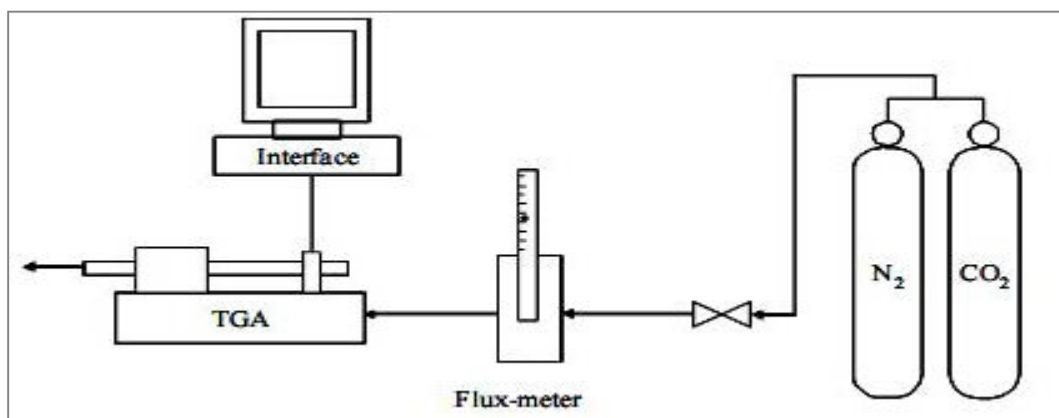


Figura 1.1 – Apparato sperimentale

E' una tecnica nella quale il cambio in peso di una sostanza è registrato in funzione della temperatura o tempo. Lo strumento di base fondamentale per la termogravimetria è una bilancia di precisione ed un forno programmati per valutare un aumento lineare della temperatura con il tempo. I risultati possono essere forniti come:

- curva termo-gravimetrica (TG), nella quale la variazione di peso è riportata in funzione della temperatura o del tempo;
- curva termo-gravimetrica derivata (DTG), dove la derivata prima della curva TG è tracciata rispetto alla temperatura o al tempo.

Le prove sono state effettuate su una Termobilancia **Mettler Toledo modello TG/DSC1 Star System** raffreddata con un criostato PolyScience modello 107A00647 tenuto ad una temperatura di 22°C, fornace di 20mm, Gas Controller GC200 Star System e sensore DSC HSS2. Il blocco bilancia è stato mantenuto permanentemente sotto un flusso di N₂ di 30 mL/ min. Sono stati utilizzati crogioli di allumina da 30 µL sia per il campione che per il riferimento, ed un flusso in fornace di N₂ o CO₂ a seconda della prova. Quindi, esponendo il reagente solido in atmosfera, questo strumento misura il peso del campione solido in funzione del tempo a temperatura fissa o variabile.



Figura 1.2: Mettler-Toledo TG/DSC1 Star System

Una piccola quantità di dolomite viene inserita all'interno del crogiolo di allumina prima di essere pesata da una bilancia di precisione. Una volta raggiunta la quantità desiderata, il crogiolo con all'interno della massa di dolomite viene introdotto nella camera di reazione. Poi, attraverso, il calcolatore vengono inviate alla camera di reazione tutti i parametri della prova che inizia automaticamente il suo lavoro. Il campione viene lambito da una portata di azoto o anidride carbonica, pari a 30 ml/min, appena il processo viene avviato. Il campione è sospeso su un braccio orizzontale che si estende per tutta la lunghezza della camera di reazione, il quale ha anche un crogiolo identico vuoto che fa da riferimento. Una termocoppia di tipo R (platino 13 % rodio/platino) è usata per registrare la temperatura nelle immediate vicinanze del campione.

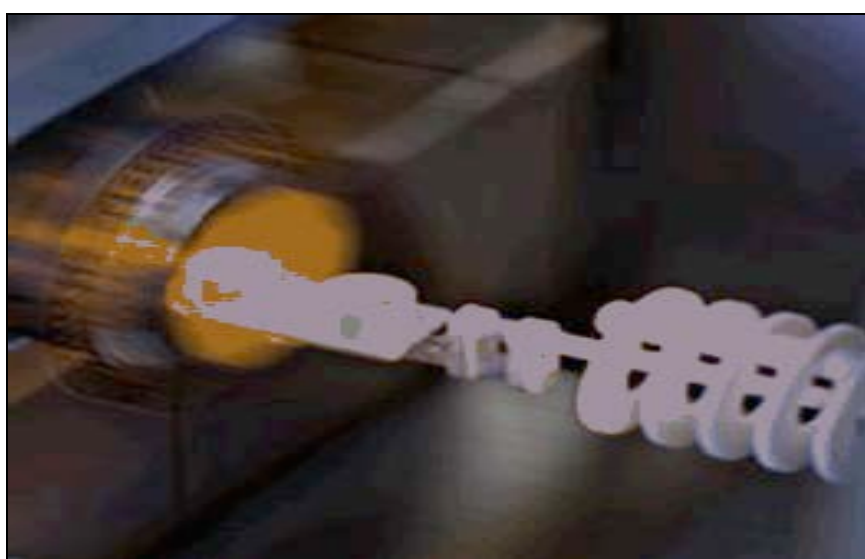


Figura 1.3 – Crogioli e termocoppia

Il campione è scaldato all'interno del forno da una temperatura di 50°C ad una massima di 900°C, calcinazione, per poi essere raffreddato fino ad una temperatura di 600°C cioè alla temperatura di carbonatazione, che rimane costante durante tutta la durata della stessa. La temperatura varia a seconda delle diverse rampe di riscaldamento e raffreddamento. Le variazioni di peso indicano quanta CO₂ è stata persa nella calcinazione e catturata in carbonatazione.

Durante la calcinazione, la curva termogravimetrica subisce una brusca variazione di pendenza corrispondente alla perdita di peso del campione utilizzato. Durante la successiva carbonatazione, che avviene a temperatura costante, il campione riacquista peso e la curva termogravimetrica subisce una variazione di pendenza contraria, che corrisponde al riacquisto di peso del campione e alla cattura della CO₂.

Di seguito sono riportati alcuni accorgimenti tecnici sulla termogravimetria, cioè dei fattori che durante la fase termogravimetrica influiscono sul campione in esame [1]:

- **velocità di riscaldamento** del forno della bilancia. Quando una sostanza è sottoposta ad un'alta velocità di riscaldamento, la temperatura di decomposizione sarà superiore a quella ottenuta ad una velocità di riscaldamento più lenta;

- **atmosfera del forno**. La natura dell'atmosfera circostante può avere un profondo effetto sulla temperatura nella fase di decomposizione della sostanza. Nel nostro caso, per la decomposizione del carbonato di calcio occorre una temperatura più alta se l'anidride carbonica, anziché l'azoto, occupa l'atmosfera che circonda il campione. Normalmente la funzione dell'atmosfera è quella di rimuovere i gas prodotti evoluti durante la termogravimetria, al fine di garantire che la natura dei gas circostanti rimanga costante più possibile;

- **geometria del crogiolo**. La geometria del crogiolo può alterare l'inclinazione della curva termogravimetrica. Generalmente una forma bassa del crogiolo è preferibile alla forma più alta per problemi di diffusione;

- **caratteristiche del campione**. Il peso e la granulometria del campione influiscono sui risultati termogravimetrici. Un campione di grandi dimensioni può spesso creare una deviazione dalla linearità della curva con l'aumento della temperatura del forno. Inoltre, inserito nel crogiolo, può impedire la diffusione del gas attraverso i pori delle particelle. Anche un campione di piccole dimensioni può generare dei problemi di conversione della particella.

Il risultato finale della Mettler viene visualizzato dal calcolatore dalla *Figura 1.4*. Si nota infatti la prova start e le prove pending con i relativi risultati numerici.

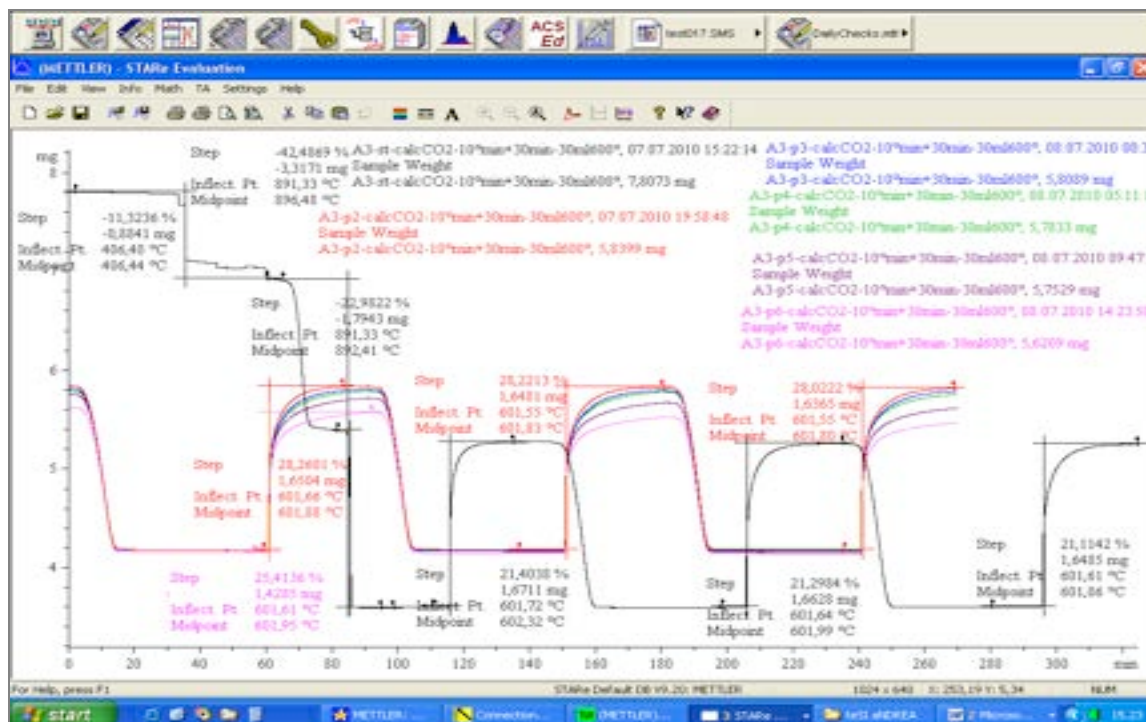


Figura 1.4 – Programma Mettler

1.2 Sorbente utilizzato

Il sorbente utilizzato per le sperimentazioni è la dolomite, che in natura si trova sotto forma di bicarbonato di calcio e magnesio $MgCa(CO_3)_2$. Le quantità di carbonati e anidride carbonica presenti in 100 g di minerale sono [2]:

CaCO₃	54,35%
MgCO₃	45,65%
CO₂	47,62%

Tabella 1.1: valori percentuali delle sostanze presenti nella dolomite pura

La “dolomite” utilizzata in termogravimetria, fornita dalla società “F.lli Bianchi (Bg)”, è composta, secondo i dati da forniti dalla stessa società, dalle seguenti sostanze, divise in ossidi e minerali, calcolate in percentuale e utilizzando campioni di dimensioni elevate:

Presenza ossidi

SiO₂	0,12%
FeO₂	0,016%
CaO	31,16%
MgO	21,13%
CO₂	47,53%

Tabella 1.2: presenza ossidi nella dolomite fornita

Presenza minerali

SiO₂	0,12%
FeO₃	0,016%
CaCO₃	55,61%
MgCO₃	44,20%

Tabella 1.3: presenza minerali nella dolomite fornita

Al fine di realizzare un confronto con i valori fornitici dal produttore, è stata eseguita una valutazione delle sostanze presenti all'interno di un campione di dolomite attraverso delle analisi termogravimetriche. Pertanto è stata eseguita una reazione di calcinazione della dolomite in atmosfera di CO₂ per valutare la quantità di anidride carbonica, ossidi di magnesio e di calcio, carbonato di magnesio e carbonato di calcio presenti all'interno del campione.

Le analisi seguenti, condotte nel laboratorio ENEA, sono state effettuate utilizzando campioni dell'ordine di alcuni mg a due differenti granulometrie.

- **Prima prova:** calcinazione dolomite in atmosfera di CO₂, flussata a 80 ml/min utilizzando un campione di circa 26 mg di granulometria 0,4 – 0,6 mm con temperatura che varia da T = 50°C a T = 1000°C con una rampa di T = 10°C/min.

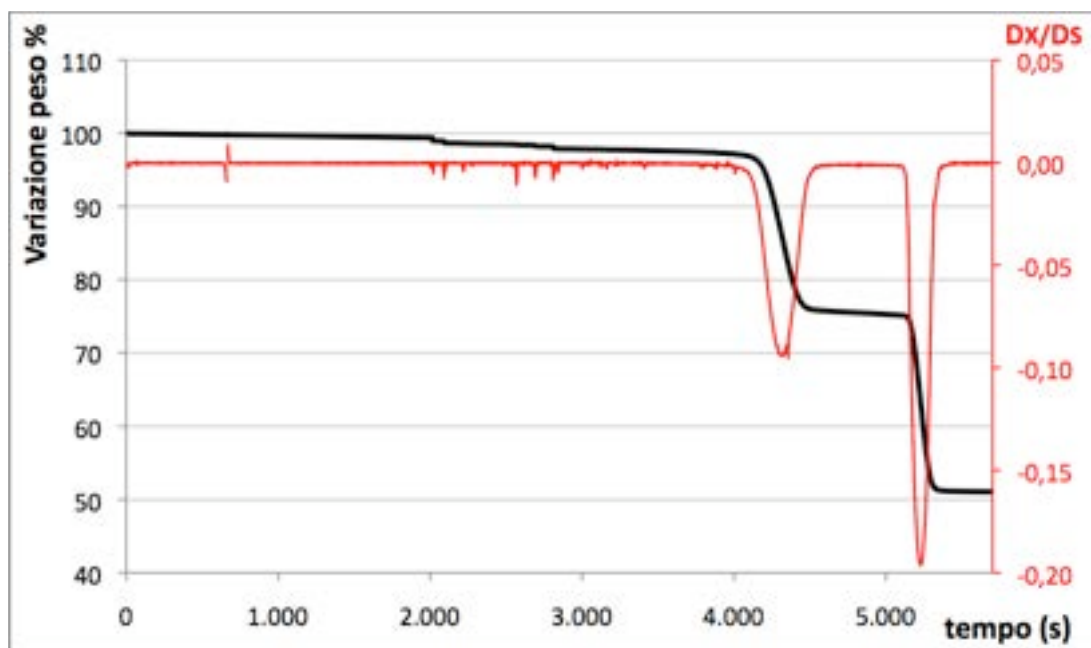
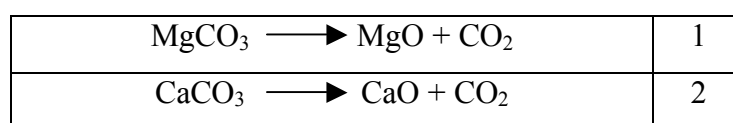


Grafico 1.1: calcinazione dolomite in atmosfera di CO₂ granulometria 0,4-0,6 e derivata reazione calcinazione nel tempo

Il Grafico 1.1 corrisponde alla reazione di calcinazione della dolomite. L'asse verticale coincide alla variazione di peso totale del campione inserito nella camera di reazione rispetto al tempo ed alla temperatura, che in questo caso è tradotto percentualmente. Per

quanto riguarda la sua decomposizione, questo è sottoposto a due processi: decomposizione iniziale dovuta al MgCO_3 , che avviene a temperature più basse ed una seconda decomposizione dovuta al CaCO_3 . Per il resto della reazione l' MgO , già decomposto, non presenta nessun effetto sulla curva termogravimetrica anche se presente, e non partecipa più alla reazione, mentre il carbonato di calcio viene rigenerato in carbonatazione [3].

Pertanto, della perdita totale, una percentuale corrisponde alla decomposizione del MgCO_3 ed una percentuale corrisponde alla decomposizione del CaCO_3 nei rispettivi ossidi MgO e CaO . Il salto quindi corrisponde alla perdita della CO_2 dal carbonato di magnesio secondo le reazioni:



La curva della derivata della reazione di calcinazione DTG, mostra l'andamento della variazione della calcinazione rispetto al tempo e quindi gli intervalli in cui si ha effettivamente perdita di peso e decomposizione. I risultati hanno evidenziato una piccola differenza tra i valori di laboratorio ottenuti e i valori della società fornitrice:

CaCO₃	54,98%
MgCO₃	41,46%
CO₂	45,92%
CaO	30,78%
MgO	20,30%

Tabella 1.4: composizione percentuale dolomite calcinata granulometria 0,4-0,6

- **Seconda prova:** calcinazione dolomite in atmosfera di CO_2 , flussata a 80 ml/min utilizzando un campione di circa 26 mg di granulometria 0,6 – 1,6 mm con temperatura che varia da $T = 50^\circ\text{C}$ a $T = 1000^\circ\text{C}$ con una rampa di $T = 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le considerazioni sono le stesse della granulometria inferiore.

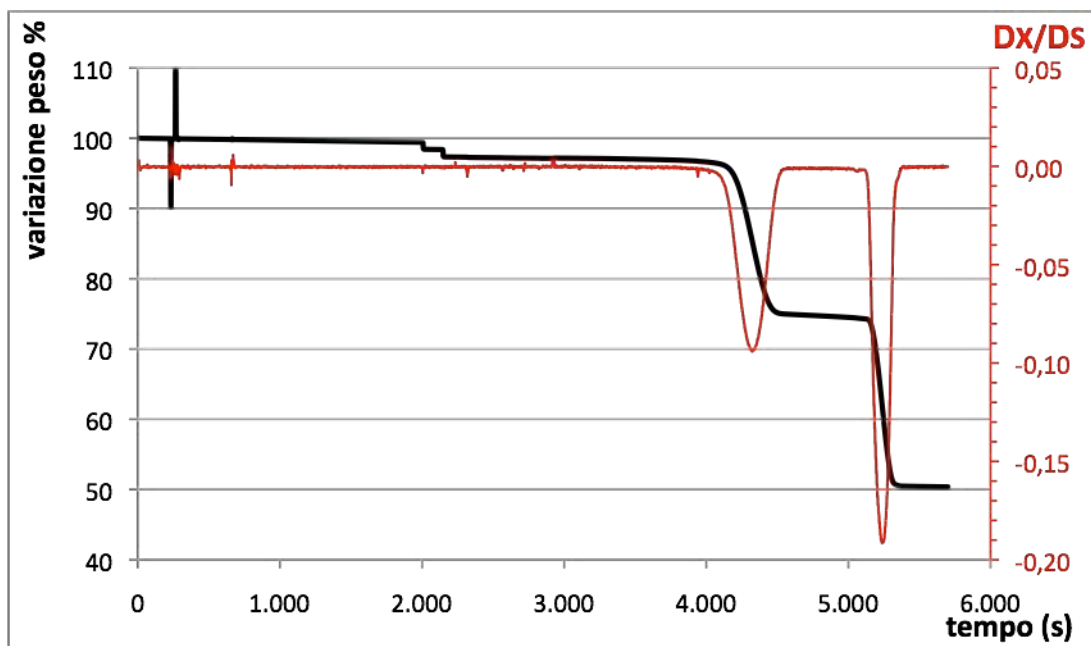


Grafico 1.2: calcinazione dolomite in atmosfera di CO₂ granulometria 0,6-1,6 e derivata reazione calcinazione nel tempo

La curva termogravimetrica presenta nella prima fase di calcinazione dei piccoli “salti” dovuti a delle impurezze presenti all’interno del campione. La presenza di impurezze ha prodotto quindi una perdita di peso ulteriore. L’identità esatta di questa impurezza non può essere determinata [3].

Anche in questo caso i risultati hanno dimostrato valori simili a quelli della società fornitrice:

CaCO₃	54,70%
MgCO₃	41,78%
CO₂	45,69%
CaO	30,63%
MgO	19,81%

Tabella 1.5: composizione percentuale dolomite calcinata granulometria 0,6-1,6

Le due prove a diversa granulometria hanno fornito presenza di carbonati e anidride carbonica simili. Si considerano quindi i valori medi, che saranno i valori di riferimento delle successive prove:

CaCO₃	54,84%
MgCO₃	41,62%
CO₂	45,80%
CaO	30,70%
MgO	20,05%

Tabella 1.6: valori medi percentuali delle sostanze presenti nella dolomite calcinata

Il salto medio riferito alle prove di diversa granulometria in CO₂, dichiarano che, considerato un campione di 100 g di dolomite, la percentuale attribuita alla decomposizione del MgCO₃ è del 47,33%, mentre per il CaCO₃ è del 52,67%. Queste percentuali serviranno per la determinazione della quantità massima di CO₂ che potenzialmente può reagire in ogni prova e quindi alla determinazione della conversione delle particelle di dolomite per la cattura dell'anidride carbonica.

1.3 Prove sperimentali

Le prove sperimentali, condotte in TGA nel laboratorio analisi ENEA, corrispondono a diversi cicli calcinazione-carbonatazione e sono suddivise mediamente in 15/20 cicli. L'obiettivo è quello di riuscire a stabilire la quantità di CO₂ catturata in ogni ciclo e la successiva rigenerazione della particella all'aumentare degli stessi.

Pertanto è stata calcolata quanta CO₂ è stata persa in calcinazione e catturata in carbonatazione in ogni ciclo e confrontato con il valore massimo disponibile, sia quello dell'analisi dalla società fornitrice, che quello medio calcolato dalla prova di calcinazione a diversa granulometria. Per ogni ciclo sono stati analizzati i "salti" della reazione, che corrispondono alla perdita di peso in calcinazione e alla cattura successiva in carbonatazione della CO₂. I risultati sono acquisiti e riportati in TGA attraverso un calcolatore. Le analisi seguenti sono state tradotte in mg di CO₂ persa e recuperata. Alla fine dei cicli si arriva alla determinazione della ***conversione della particella***, ottenuta come rapporto tra la quantità di CO₂ reagita, quindi catturata in carbonatazione, e la quantità di CO₂ totale persa nel primo ciclo di calcinazione dalla decomposizione della CaCO₃ che corrisponde alla massima quantità catturabile:

□ =natazione, quindi all'isoterma durante la quale il CaO cattura la CO₂ persa nella fase di calcinazione. Le prove sono state effettuate tutte in isoterma di carbonatazione di 600°C.

- ***rampa di riscaldamento e raffreddamento***, ossia la velocità con la quale la camera di reazione, partendo ad una T di 50°C, raggiunge i 900°C per poi scendere ai 600°C. Le prove sono state realizzate secondo due rampe di riscaldamento e raffreddamento cioè 10°C/min (prove I, II, III, V, VII, VIII, IX, X, XIII) e 50°C/min (prove IV, VI, XI, XII). Nella prova XIII, condotta a 10°C/min, il picco di temperatura di carbonatazione è stata interrotta a 800°C per verificare se l'abbassamento della temperatura di carbonatazione abbia avuto effetto sul campione in esame.

- **massa del campione.** Il peso dei campioni di dolomite sono stati dell'ordine di pochi milligrammi. Questi sono stati suddivisi in 3 tipologie a seconda della massa:

- **Campioni A:** massa compresa tra i 2,5 e 3,5 mg;
- **Campioni B:** massa compresa tra i 7,5 e 8,5 mg;
- **Campioni C:** massa compresa tra i 15,5 e 16,5 mg;

Per le prove I e VIII è stato utilizzato il campione A, per la prova II il campione C e per il resto delle prove, ossia prova III, IV, V, VI, VII, IX, X, XI, XII, XIII, il campione B.

- **granulometria del campione,** ossia la grandezza dei grani delle particelle della dolomite che formano il campione. Come precedentemente visto nelle prove in calcinazione, le granulometrie a disposizione sono state 3:

- **Granulometria 0,125 - 0,18 mm;** ottenuta macinando un campione di granulometria 0,4-0,6 in un mortaio in agata vagliato con setacci certificati ENDECOTTS LTD ISO 565; utilizzato per la prova ...
- **Granulometria 0,4 - 0,6 mm,** fornita dalla società "F.lli Bianchi"; per la prova I, II, III, IV, V, VI, VIII, IX, X, XI, XII, XIII
- **Granulometria 0,6 - 1,6 mm,** fornita dalla stessa società; utilizzata per la prova VII;

- **atmosfera di reazione;** ossia l'atmosfera all'interno della camera di reazione in cui il campione reagisce. Le sostanze sono state flussate all'interno della stessa in quantità variabili e possono essere N₂ o CO₂. Le prove in atmosfera di N₂ sono state: prova I, II, III, IV, VIII, X, XII; mentre le prove in CO₂ sono state: prova V, VI, VII, IX, XI, XIII. In questo caso il flussaggio è avvenuto in quantità di 30 ml/min tranne che per la prova V dove il flusso in calcinazione è stato di 60ml/min per poi proseguire la normale reazione a 30 mL/min.

In definitiva, riassumendo tramite la tabella, le prove eseguite sono state:

Macro cicli

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
I	30	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)
II	30	600°C	10°C/min	C	0,4-0,6	N ₂ (30)
III	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

IV	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
V	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (60)
VI	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
VII	30	600°C	10°C/min	B	0,6-1,6	CO ₂ (30)

Tabella 1.7 – prove cicli calcinazione-carbonatazione da 30 minuti

Microcicli

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Campione	Granulometria mm	Atmosfera
VIII	5	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)
IX	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
X	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
XI	5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
XII	5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
XIII	5+2	600°C*	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

Tabella 1.8 – prove cicli calcinazione-carbonatazione da 5 minuti

2.- RISULTATI PROVE SPERIMENTALI

Premessa

In questo capitolo verranno mostrati i risultati delle 13 prove sperimentali, composte, come detto nel capitolo precedente, da almeno 17 cicli calcinazione-carbonatazione, effettuate utilizzando metodi differenti.

2.1 Cicli calcinazione-carbonatazione da 30 minuti

Le prove da 30 minuti, Macro cicli, sono state effettuate a diverse condizioni di durata, rampa di riscaldamento e raffreddamento, massa, granulometria e atmosfera nel quale il campione viene fatto reagire, in modo tale da avere delle basi su cui confrontarle tra loro e analizzare gli effetti della conversione a lungo termine sulla particella di CaO del letto fisso del carbonatore dell'impianto Zecomix. Ogni prova è composta da almeno 17 cicli calcinazione-carbonatazione.

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
I	30	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)
II	30	600°C	10°C/min	C	0,4-0,6	N ₂ (30)
III	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
IV	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
V	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (60)
VI	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
VII	30	600°C	10°C/min	B	0,6-1,6	CO ₂ (30)

Tabella 2.1 - prove cicli calcinazione-carbonatazione da 30 minuti

Prova n° I

Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
30	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)

tabella 2.2 - valori parametri prova I

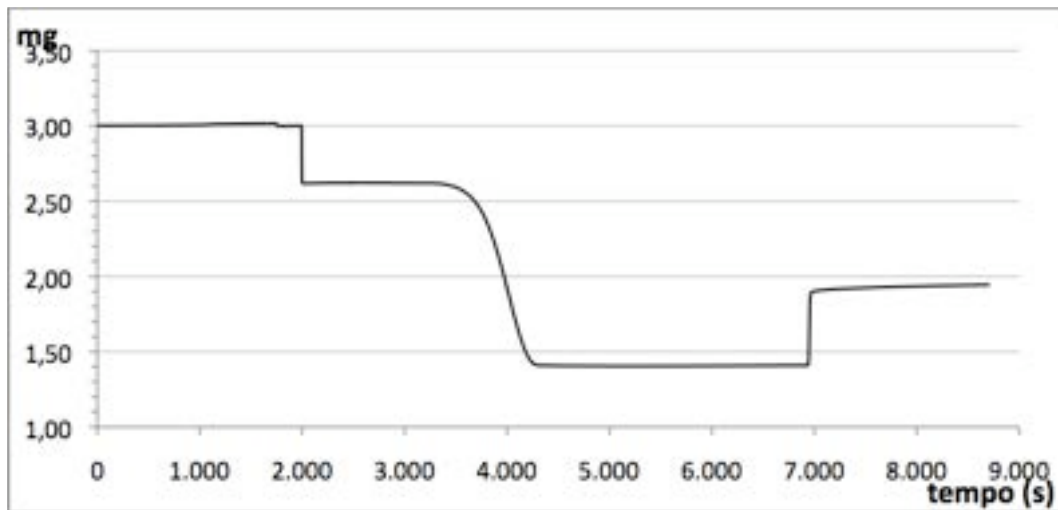


Grafico 2.1: calcinazione-carbonatazione in start 1 prova I

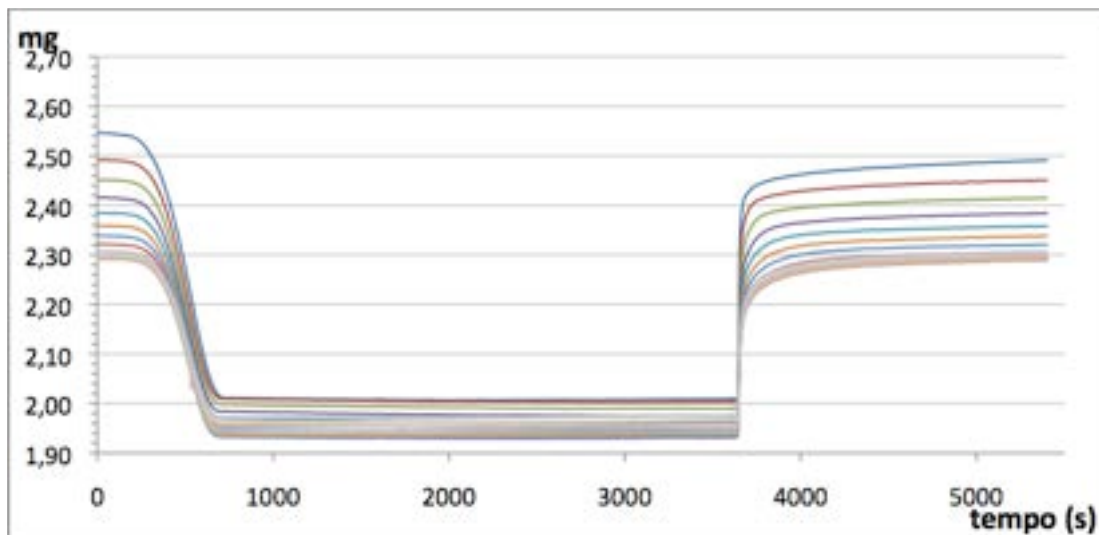


Grafico 2.2: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova I

I Calcinazione CO₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO₃ (mg)
3,00018	40,4	1,2118	0,6381 (21,2%)

Tabella 2.3 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova I

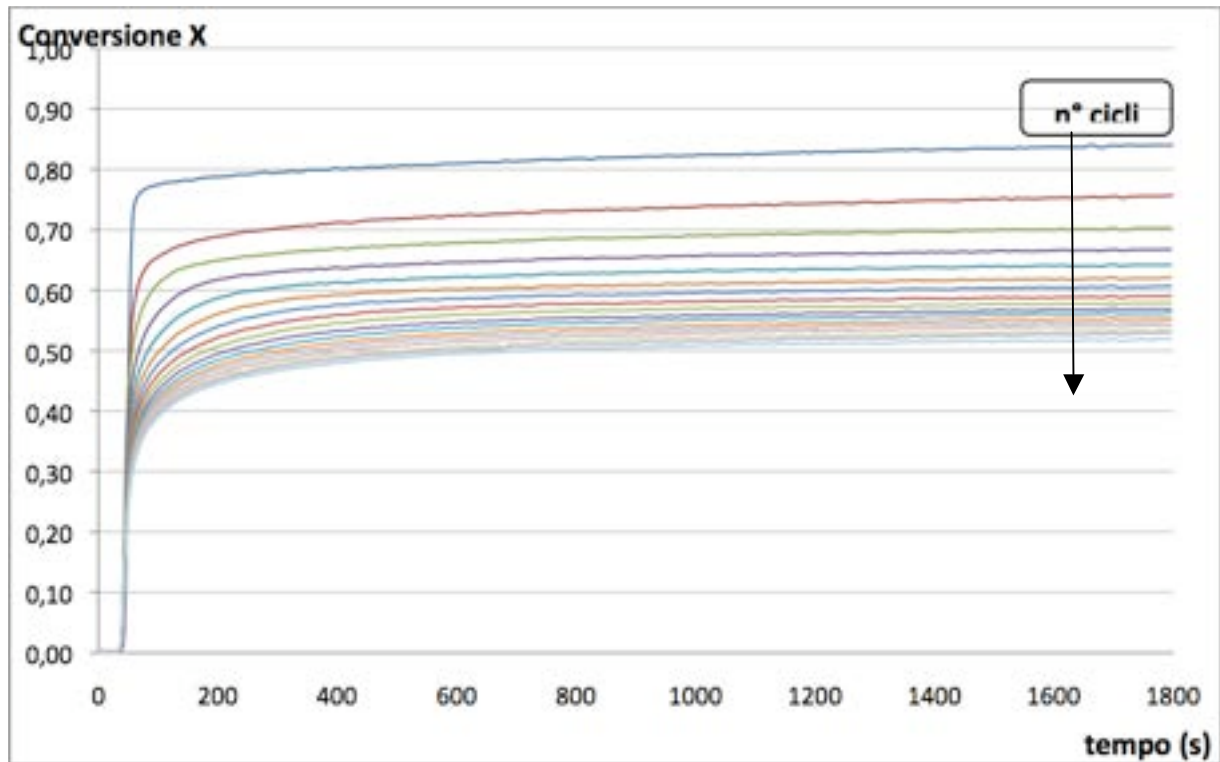


Grafico 2.3: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova I

Il *Grafico 2.1*, che rappresenta la prova start, mostra un abbassamento improvviso nei primi minuti di calcinazione che indica la presenza di impurezze, che, come studiato ampiamente in letteratura, si decompongono a temperature più basse. L'esatta identificazione delle impurezze nei cicli calcinazione-carbonatazione non può essere individuata [3]. Il *Grafico 1.2* mostra l'andamento dei cicli in pending, dove il predetto problema pending non sussiste.

Il *Grafico 2.3* invece mostra l'andamento della conversione durante i cicli ed il suo abbassamento all'aumentare degli stessi. I 17 cicli totali, hanno avuto una rigenerazione del CaO dall' 85% del 1° ciclo fino al 52% del 17° ciclo. Si nota che nei primi cicli, la degenerazione della particella di CaO e quindi la diminuzione della sua conversione è stata più netta rispetto alle ultime fasi della prove, che hanno avuto un comportamento pressoché simile, tendendo ad una valore finale del 55% circa.

Prova n° II

Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
30	600°C	10°C/min	C	0,4-0,6	N ₂ (30)

tabella 2.4 - valori parametri prova II

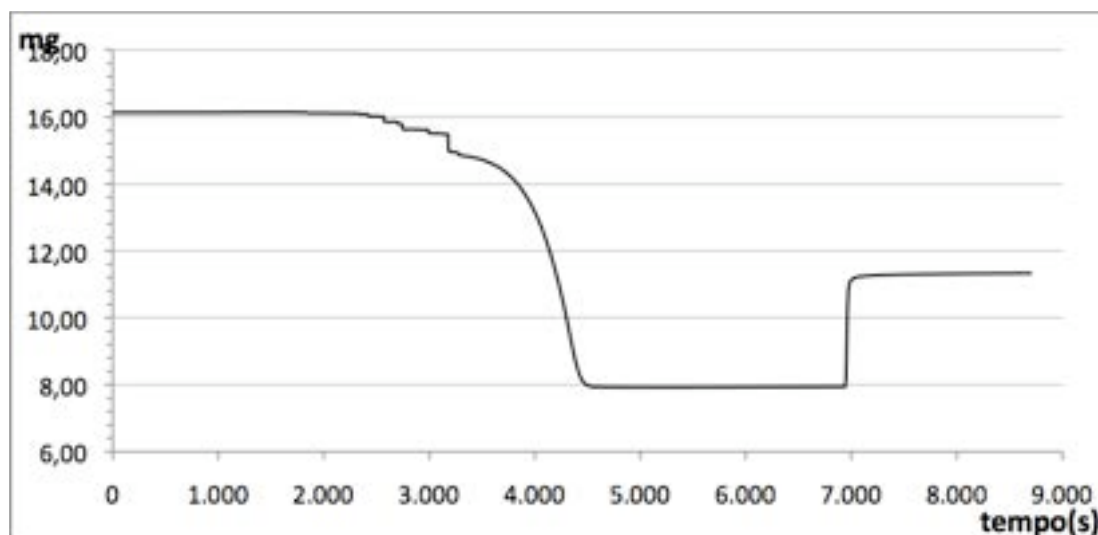


Grafico 2.4: calcinazione-carbonatazione in start I prova II

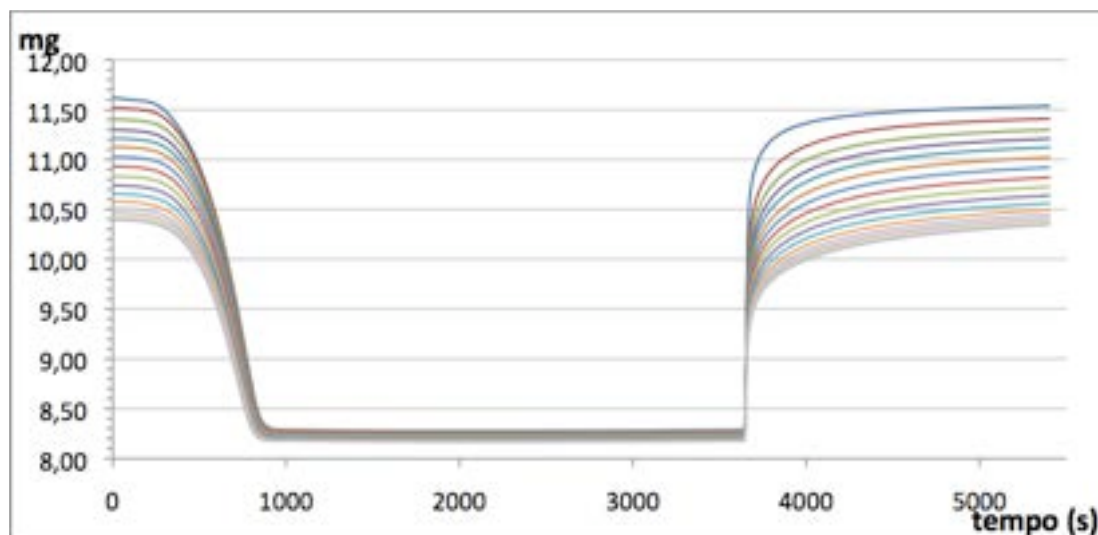


Grafico 2.5: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova II

I Calcinazione			
CO₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO₃ (mg)
16,1279	43,0	8,19	3,6526 (19,7%)

Tabella 2.5 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova II

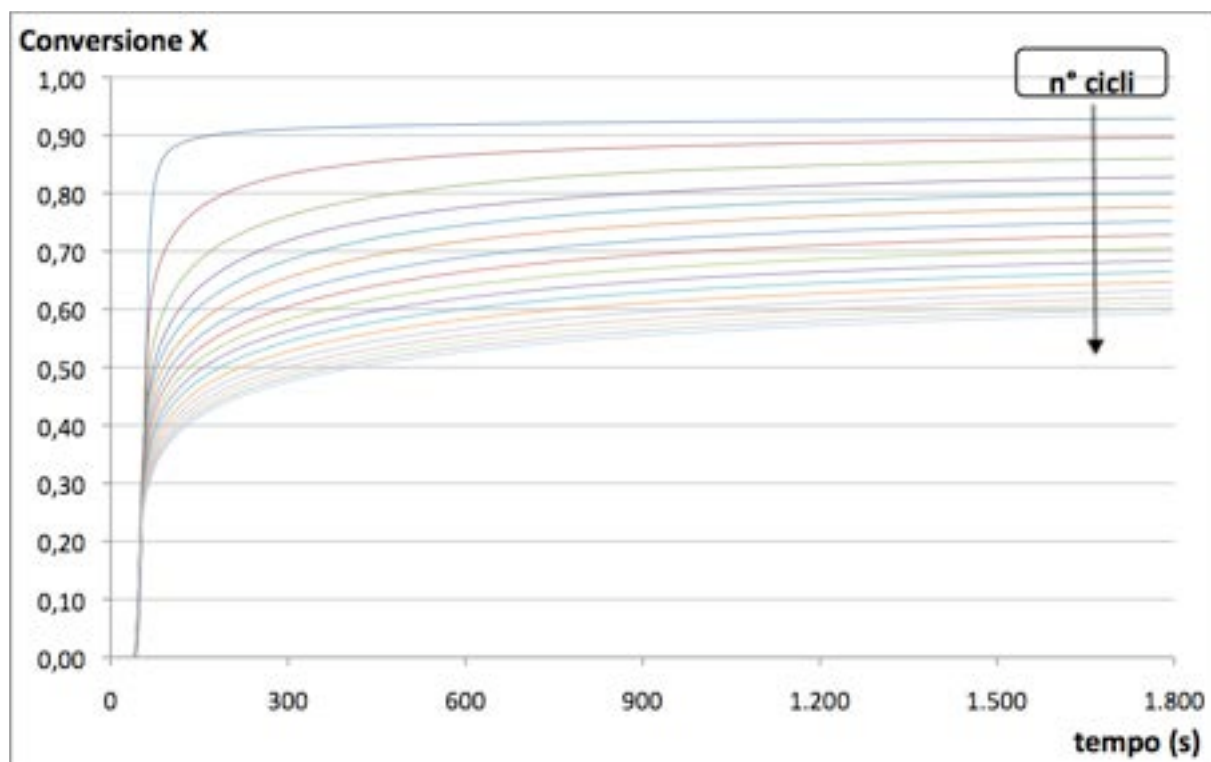


Grafico 2.6: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova II

Il *Grafico 2.4* mostra il primo ciclo “start”. Anche in questo caso sono presenti dei piccoli “salti” iniziali dovuti ad impurezze, ma di minore intensità. Questo è dovuto probabilmente alla differente massa del campione di questa prova, ossia di circa 16 mg, maggiore rispetto al campione di 3 mg della prova precedente. Anche in questo caso, dal *Grafico 2.5* si nota che le prove in pending presentano masse finali dei cicli uguali alle masse dei cicli successivi.

Il *Grafico 2.6* mostra l’andamento della conversione della particella e la vita utile della stessa. La conversione va da un massimo del 93% fino ad un minimo del 60% circa, risultati migliori rispetto alla prova precedente. Il degrado della particella è piuttosto regolare, che perde, per ogni ciclo, il 3% della sua efficacia. I risultati, dunque, sono molto positivi.

Prova n° III

Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

tabella 2.6 - valori parametri prova III

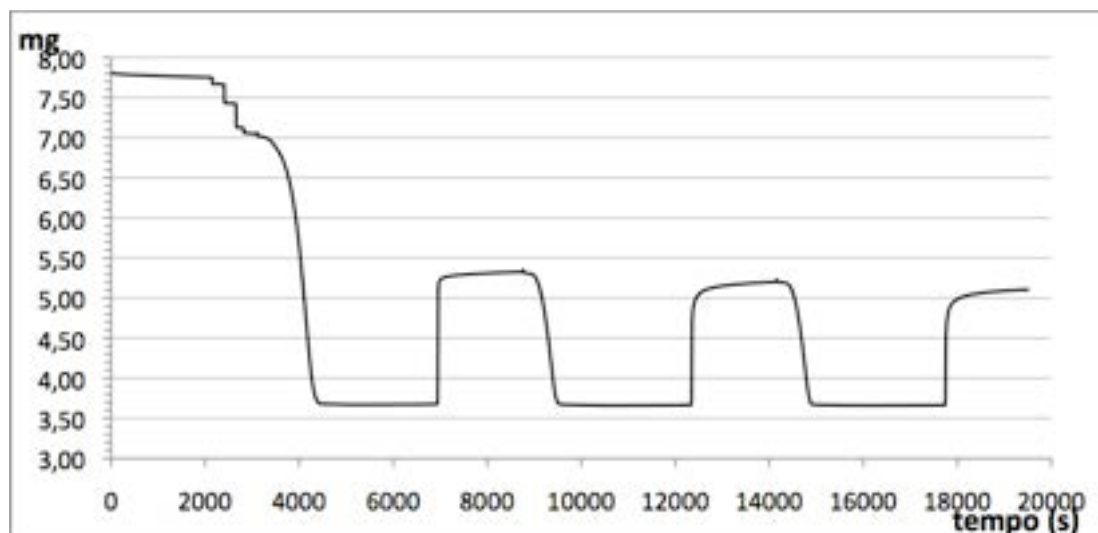


Grafico 2.7: calcinazione-carbonatazione in start 1 prova III

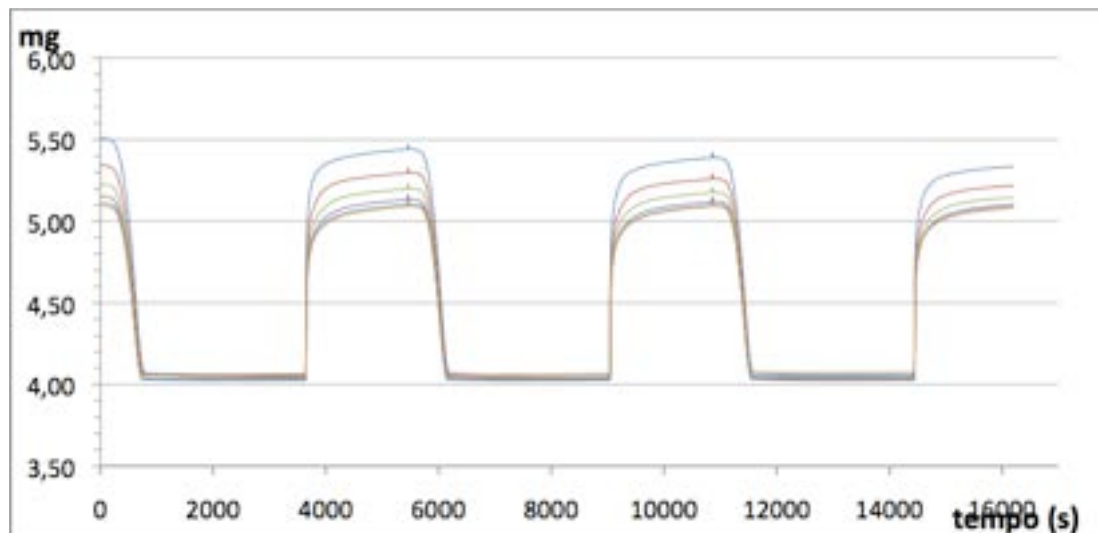


Grafico 2.8: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova III

I Calcinazione			
CO₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO₃ (mg)
7,80707	43,0	3,3600	1,7655 (22,6%)

Tabella 2.7 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova III

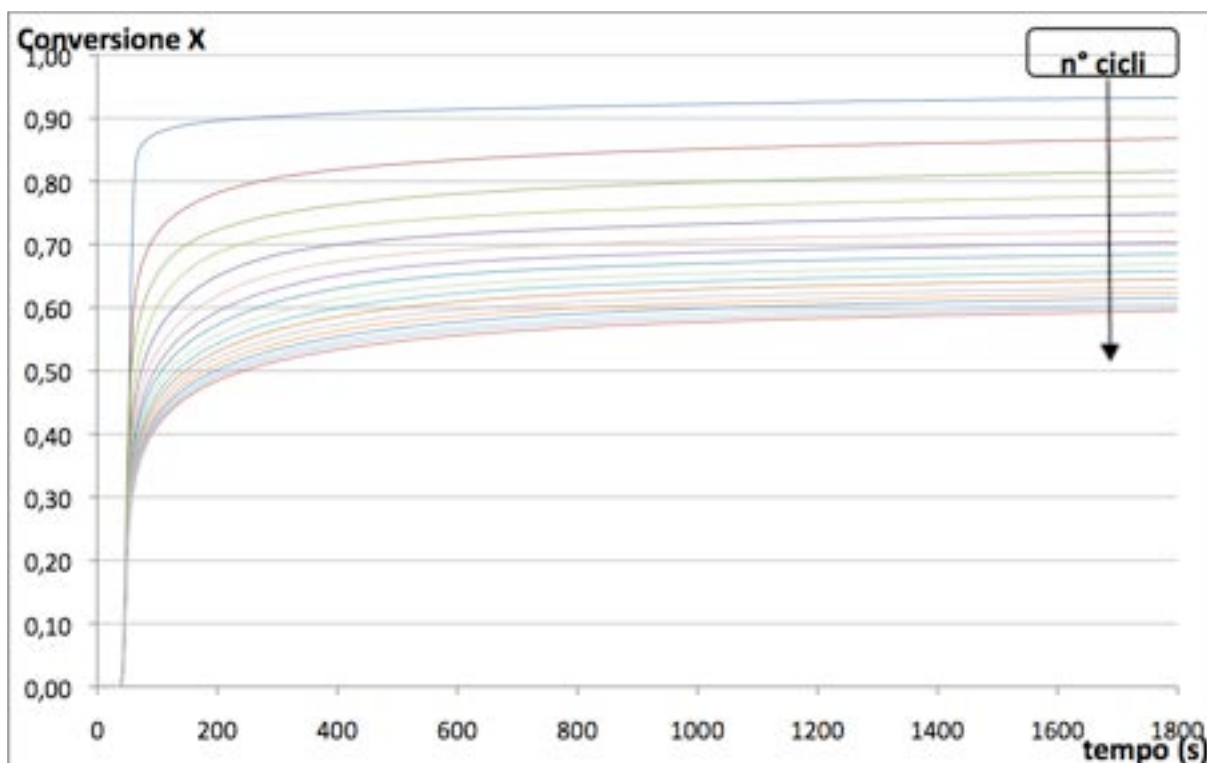


Grafico 2.9: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova III

La prova III di 18 cicli, si differenzia dalle precedenti, oltre che per la massa del campione, cioè di 8 mg, anche dalla modalità di esecuzione, che in questo caso è di 3 cicli di seguito per ogni pending. Il *Grafico 2.7* mostra ancora la decomposizione iniziale, a temperature più basse, delle impurezze presenti nel campione ed i successivi cicli di rigenerazione della particella di CaO in CaCO₃. Il *Grafico 2.9* della Conversione mostra un andamento piuttosto regolare, che va dal 93% del primo ciclo al 60% del diciottesimo. La particella si degrada maggiormente nei primi cicli, fino ad un comportamento simile nelle ultime prove.

Prova n° IV

Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

tabella 2.8 - valori parametri prova IV

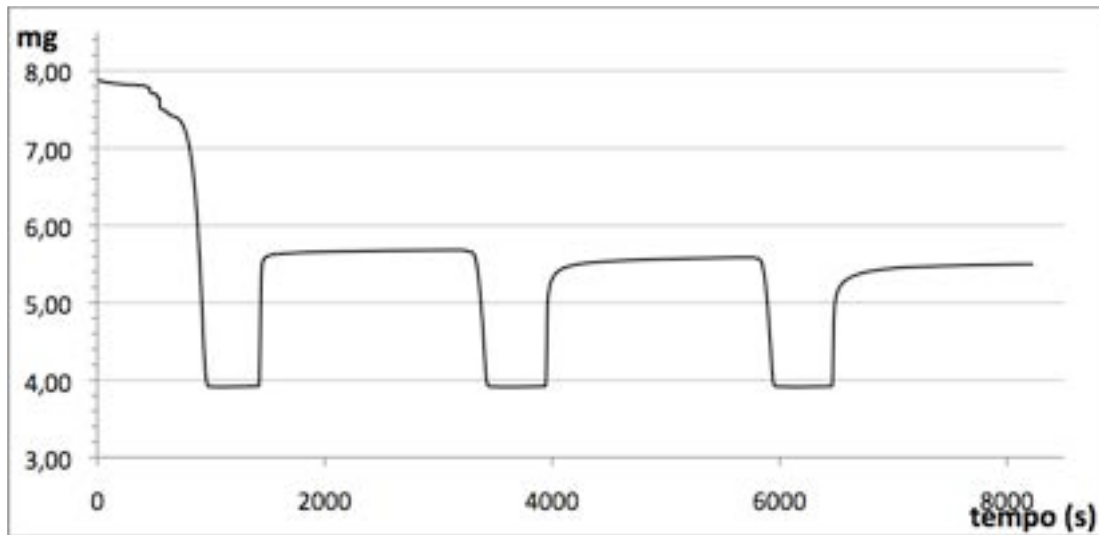


Grafico 2.10: calcinazione-carbonatazione in start I prova IV

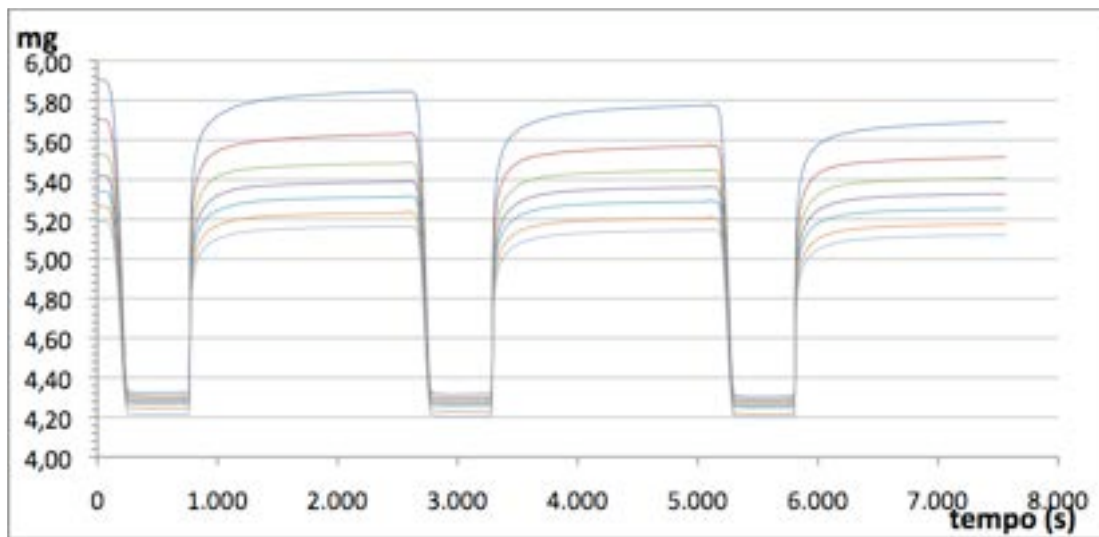


Grafico 2.11: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova IV

I Calcinazione CO₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO₃ (mg)
7,87232	45,3	3,57734	1,8841 (23,8%)

Tabella 2.9 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova IV

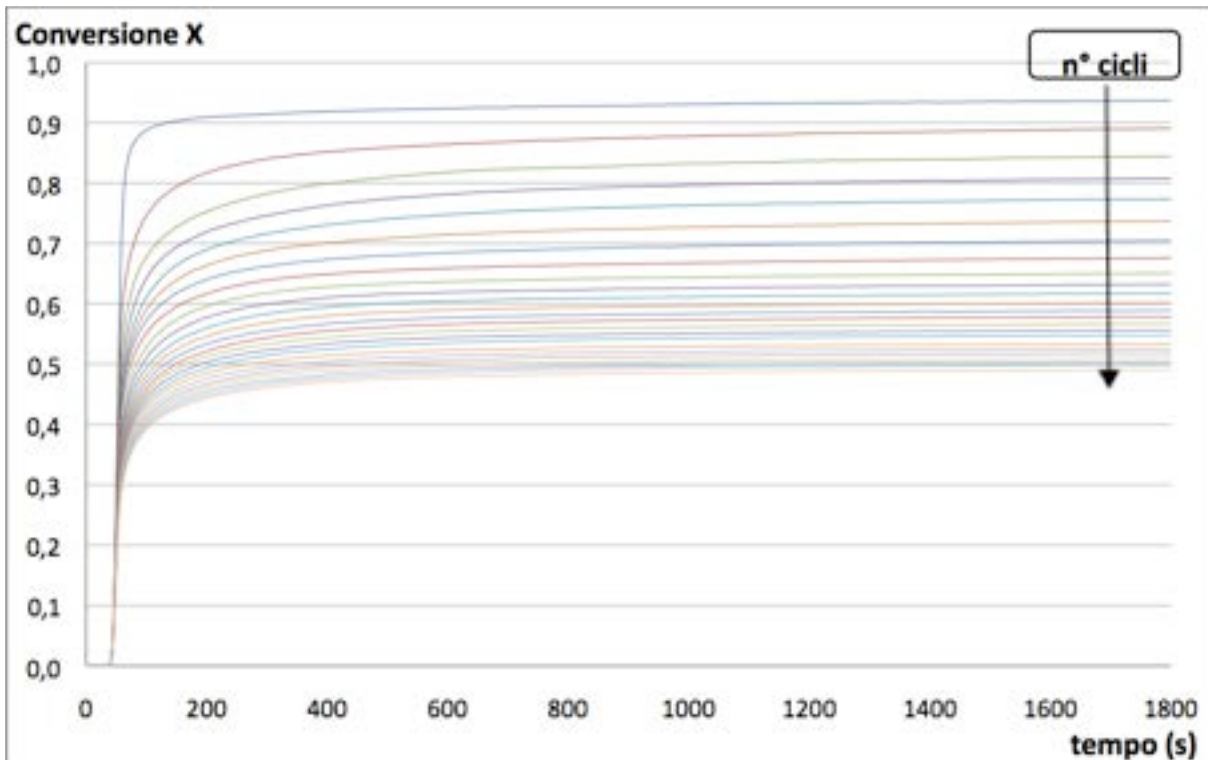


Grafico 2.12: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova IV

La prova IV, di 24 cicli, si differenzia dalla prova III per la rampa di riscaldamento e raffreddamento, che in questo caso è di 50°C/min. Il campione della prova, come si nota dal *Grafico 2.10*, non presenta impurezze particolari. Dal *Grafico 2.11* si nota il regolare andamento della variazione di peso del campione con l'aumentare dei cicli. Ciò si nota anche dal *Grafico 2.12* della Conversione, che diminuisce in intervalli regolari. Nonostante il fatto che questa prova sia stata di 24 cicli, molti di più rispetto alle precedenti, la prova presenta dei risultati molto positivi, con la Conversione che varia da un massimo del 94% ad un minimo di circa 50% nel 24° ciclo. Il 17° ciclo di riferimento ha avuto una Conversione ultima del 55% circa.

Prova n° V

Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (60)

tabella 2.10 - valori parametri prova V

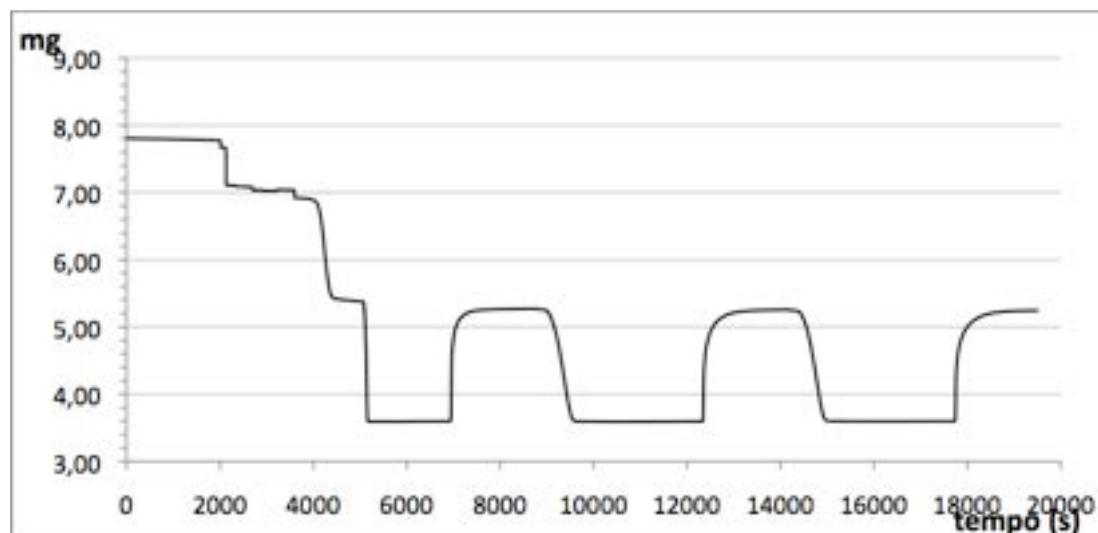


Grafico 2.13: calcinazione-carbonatazione in start 1 prova V

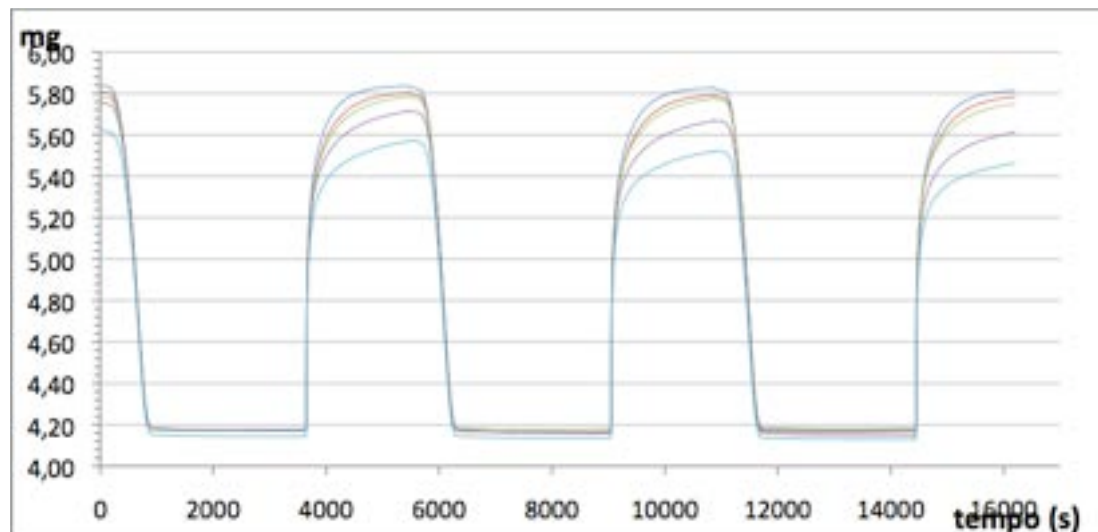


Grafico 2.14: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova V

I Calcinazione CO₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO₃ (mg)
7,80734	42,7	3,3438	1,7611 (22,5%)

Tabella 2.11 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova V

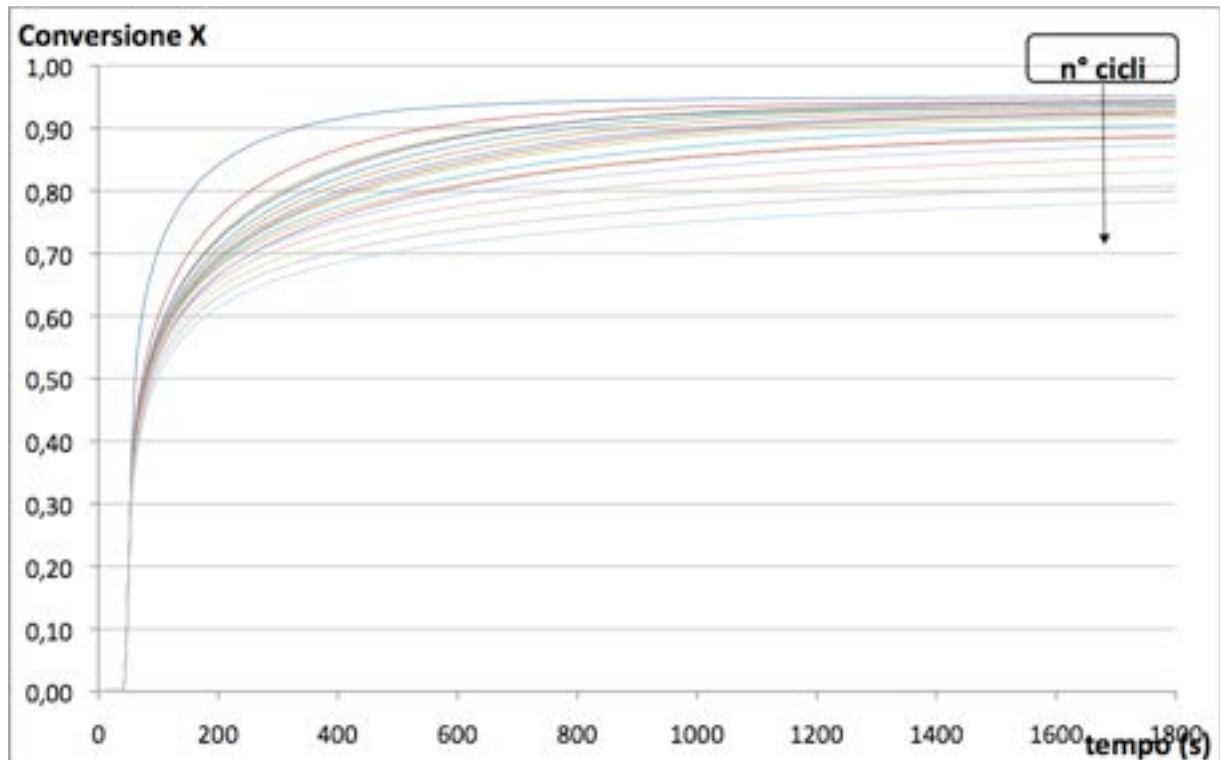


Grafico 2.15: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova V

Questa prova si differenzia dalle altre per l'atmosfera di reazione del campione di dolomite, che in questo caso è in CO_2 . La diversità viene evidenziata nel *Grafico 2.13*, che presenta un "gradino" in calcinazione, che indica la decomposizione differente tra MgCO_3 in MgO e CaCO_3 in CaO . Come detto nel capitolo precedente, il MgCO_3 si decompone a temperature più basse rispetto al CaCO_3 , quindi il primo "gradino" corrisponde alla decomposizione del MgCO_3 . Questo metodo è utile per sapere esattamente quanta CO_2 viene persa dal CaCO_3 , che corrisponde quindi alla massima catturabile in carbonatazione, nonché al denominatore della formula analitica della Conversione. Il *Grafico 2.15* della Conversione mostra risultati molto positivi, da un massimo del 95% del primo ciclo ad un minimo del 78% del 18° ciclo. Il degrado sembra non avere effetto nei primi cicli, che si mantengono a conversioni elevate. Si nota poi una leggera diminuzione negli ultimi cicli, ma comunque poco significativa. La prova, dunque, è molto positiva.

Prova n° VI

Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (Ml/min)
30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

tabella 2.12 - valori parametri prova VI

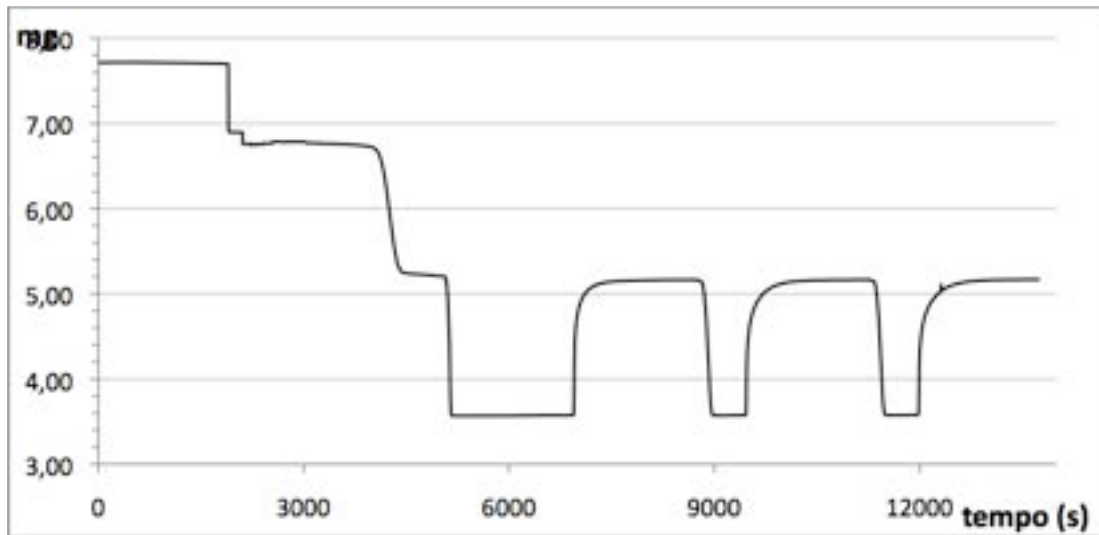


Grafico 2.16: calcinazione-carbonatazione in start Iprova VI

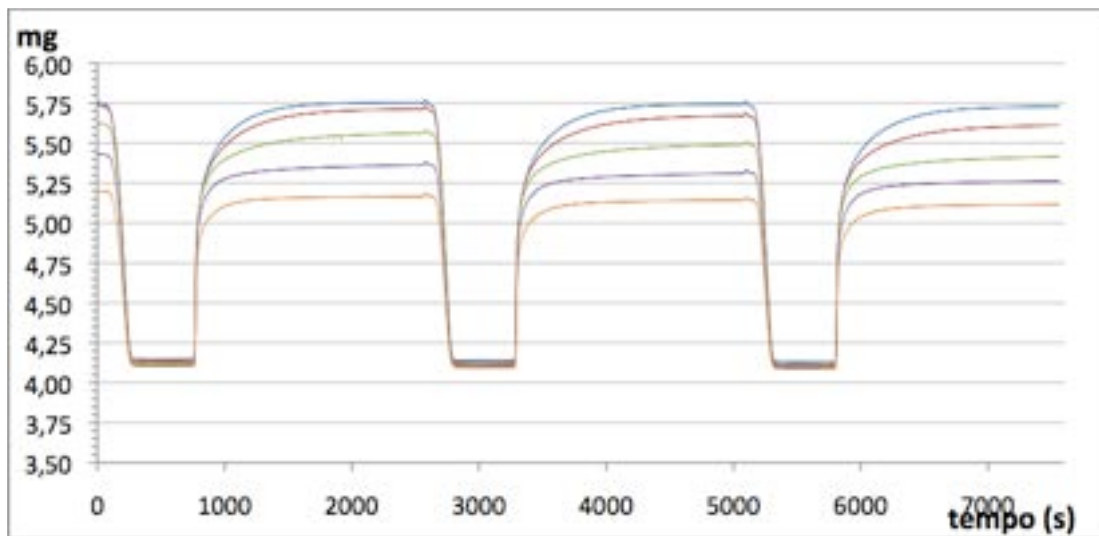


Grafico 2.17: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova VI

I Calcinazione CO₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO₃ (mg)
7,7145	41,4	3,1960	1,6663 (21,6%)

Tabella 2.13 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova VI

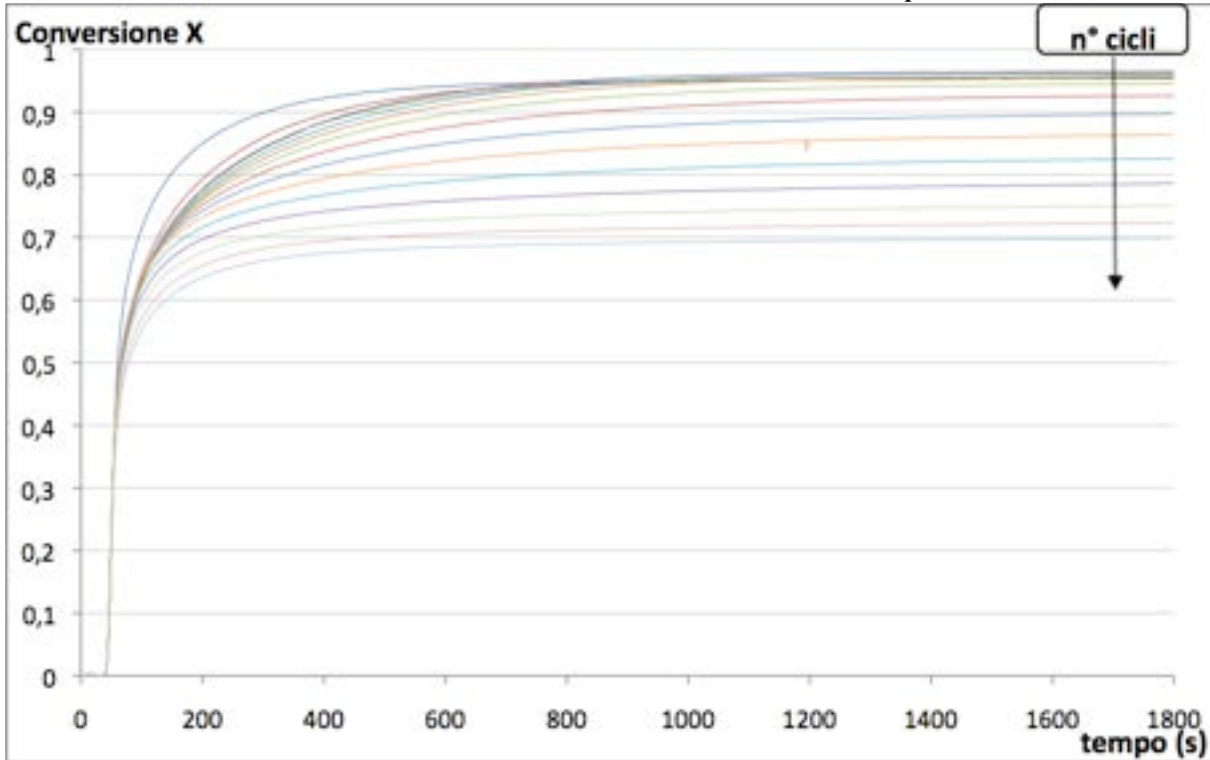


Grafico 2.18: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova VI

La prova VI, simile alla precedente, si differenzia solo per la rampa di riscaldamento e raffreddamento, che in questo caso è di 50°C/min. Il *Grafico 2.16* mostra la presenza robusta di impurezze. La Conversione della prova, *Grafico 2.18*, è molto simile alla precedente, ma in questo caso, si ha una Conversione ultima del primo ciclo maggiore, cioè di circa 96%. I cicli successivi tendono a portarsi allo stesso valore, per poi diminuire sensibilmente fino ad un valore del 70% del 18° ciclo. Anche questa prova è comunque molto positiva.

Prova n° VII

Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
30	600°C	10°C/min	B	0,6-1,6	CO ₂ (30)

tabella 2.14 - valori parametri prova VII

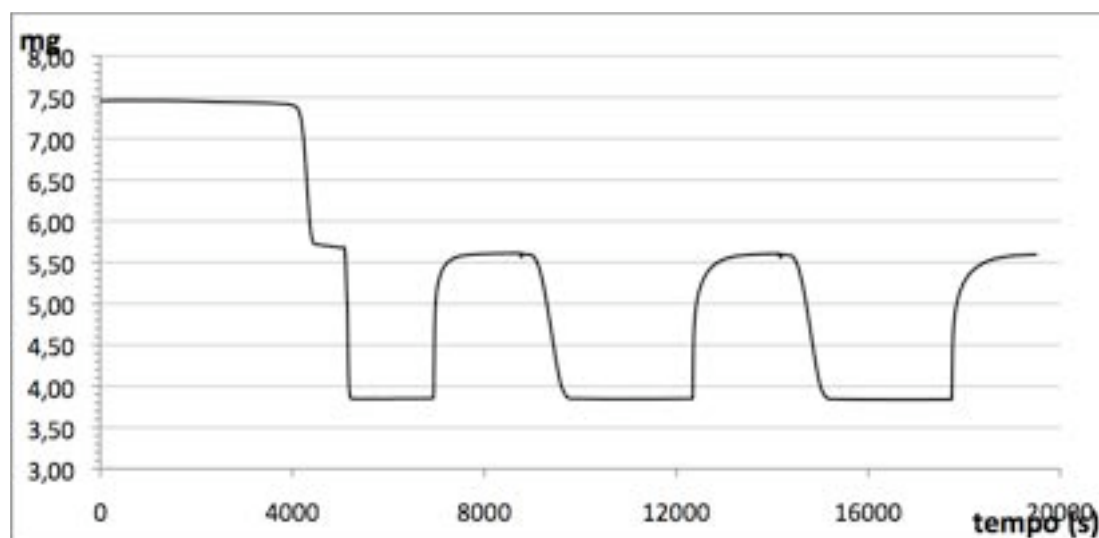


Grafico 2.19: calcinazione-carbonatazione in start I prova VII

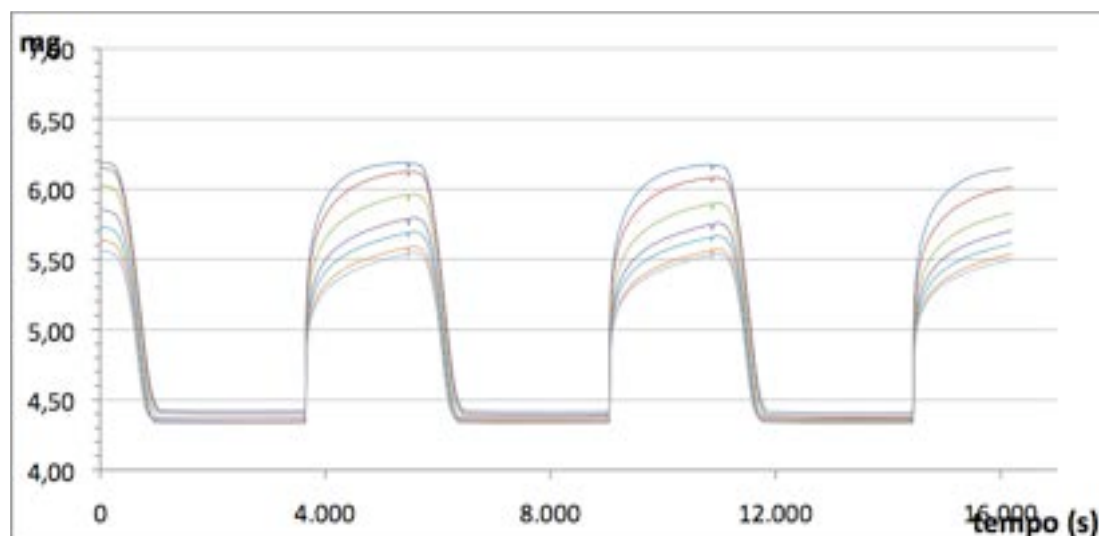


Grafico 2.20: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova VII

I Calcinazione CO₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO₃ (mg)
7,45578	47,5	3,54405	1,81595 (24,3%)

Tabella 2.15 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova VII

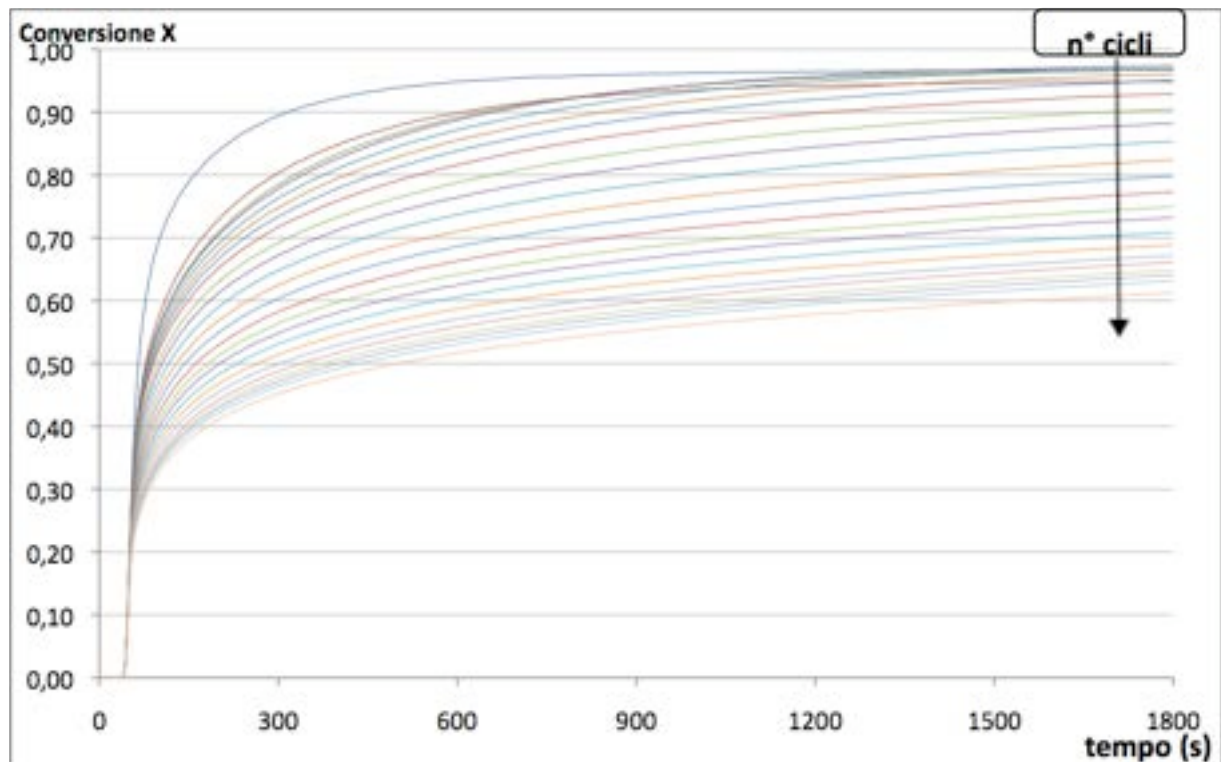


Grafico 2.21: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova VII

L'ultima prova da 30 minuti, comprende 24 cicli e si differenzia dalle precedenti dalla granulometria del campione che è di 0,6 - 1,6 mm. In questo caso il campione non presenta impurezze, come si nota dal *Grafico 2.19*. L'andamento della Conversione, *Grafico 2.21*, va da un massimo del 98%, valore più alto di Conversione di tutte le prova, ad un minimo del 60% circa del 24° ciclo. Anche in questo caso l'andamento appare simile nei primi cicli, per poi avere una diminuzione ad intervalli regolari dell'efficacia della particella negli ultimi. Il 17° ciclo di riferimento presenta una Conversione ultima del 70% circa. Anche questa prova è molto positiva.

2.2 Cicli brevi calcinazione-carbonatazione 5 minuti

Le prove seguenti, cosiddette brevi, si differenziano dalle precedenti per la durata della carbonatazione, cioè 5 minuti. Le prove sono state eseguite in un crogiolino piccolo di allumina con capacità di 30 microlitri. Durante la prova, nella camera di reazione, è stato immesso un flusso di 30 ml/min di CO₂ o 30 ml/min di N₂. La carbonatazione è effettuata sempre in isoterma a 600°C.

Sono state divise in ulteriori prove:

n° prova	Durata (min)	T. carbonatazione	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
VIII	5	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)
IX	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
X	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
XI	5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
XII	5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
XIII	5+2	600°C*	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

Tabella 2.16 - prove cicli calcinazione-carbonatazione da 5 minuti

Prova n° VIII

Durata (min)	T. carbonatazione	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
5	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)

tabella 2.17 - valori parametri prova VIII

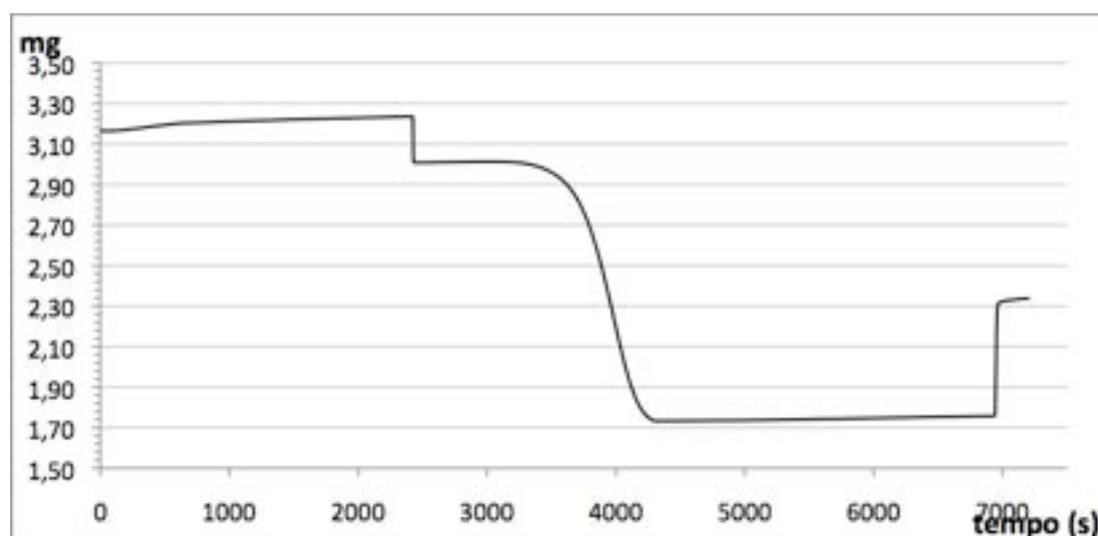


Grafico 2.22: calcinazione-carbonatazione in start VIII

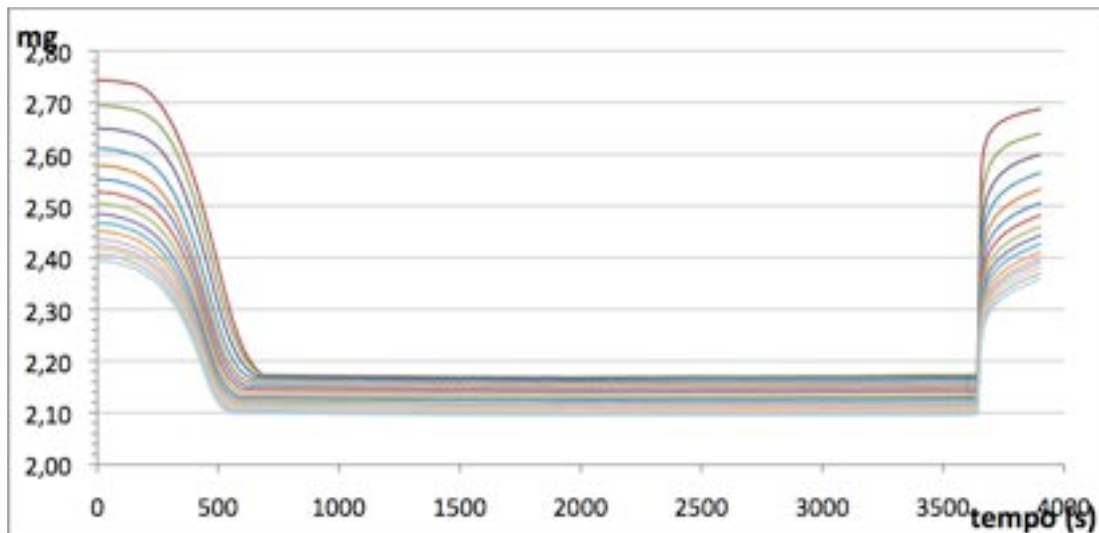


Grafico 2.23: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova VIII

Nel primo “salto” start è presente una brusca perdita di peso dovuta ad una impurezza della dolomite che non si considera ai fini del calcolo di quantità di CO₂ persa e catturata. Quindi:

I Calcinazione			
CO ₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO ₃ (mg)
3,16317	40,4	1,27884	0,6735 (21,2%)

Tabella 2.18 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova VIII

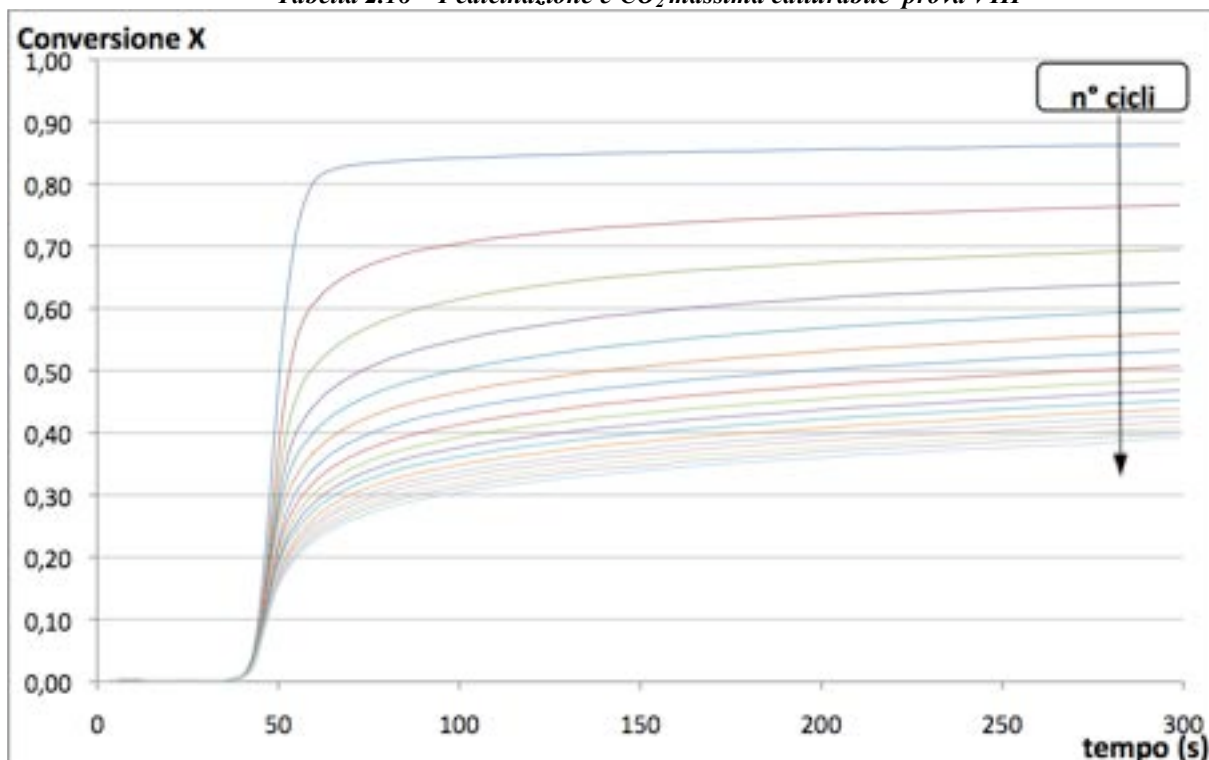


Grafico 2.24: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova VIII

La prima prova da 5 minuti non ha portato a buoni risultati. I 5 minuti di carbonatazione di ogni ciclo hanno avuto un range di conversione dal 87% al 40% circa, risultati bassi che non si sono mai verificati nelle prove a 30 minuti. Anche in questo caso c'è presenza di impurezze, come si nota dal *Grafico 2.23*. Come è stato fatto in precedenza, il salto relativo alla decomposizione del CaCO_3 , è del 52,67% del salto complessivo. Il *Grafico 2.24* mostra che la conversione, all'aumentare dei numeri di cicli, diminuisce rapidamente nei primi, per poi avere un comportamento simile negli ultimi, che dal 10° ciclo fino al 17° hanno circa il 10% di differenza, cioè dal 50% al 40%.

Prova n° IX

Durata (min)	T. carbonatazione	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

tabella 2.19 - valori parametri prova IX

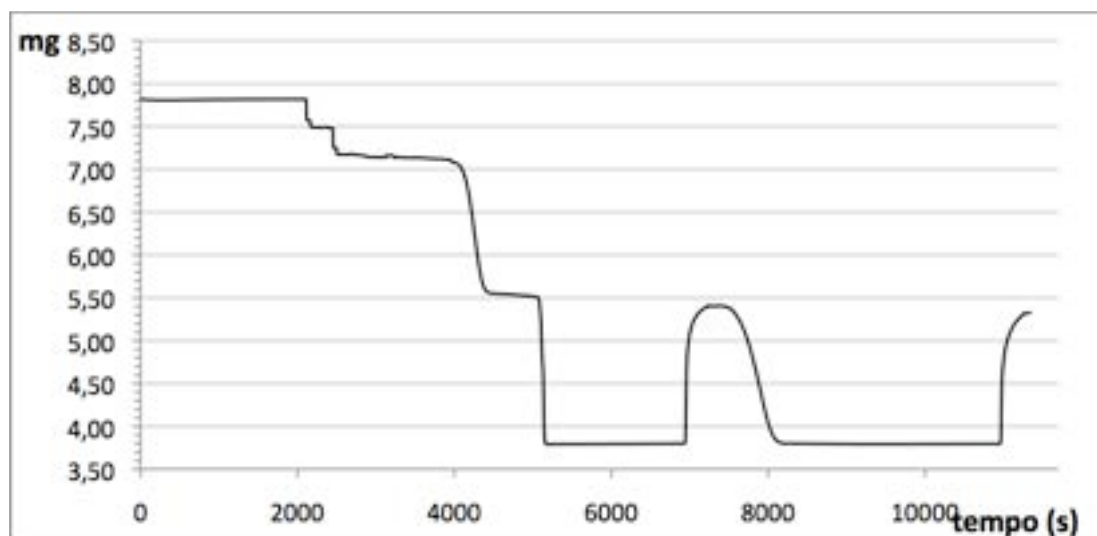


Grafico 2.25: calcinazione-carbonatazione in start Iprova IX

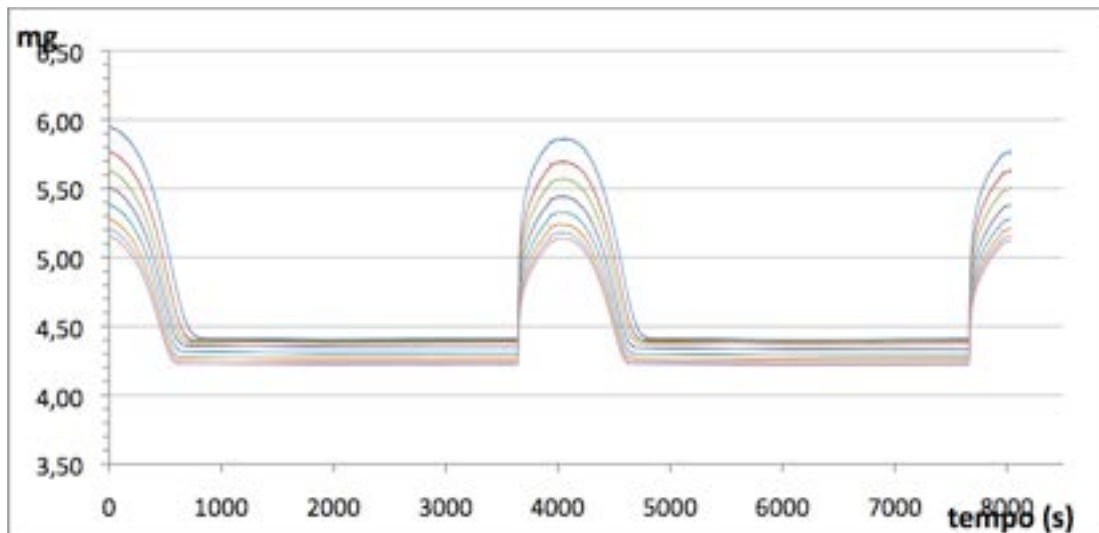


Grafico 2.26: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova IX

I Calcinazione			
CO ₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO ₃ (mg)
7,81941	42,5	3,32653	1,74137 (22,3%)

Tabella 2.20 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova IX

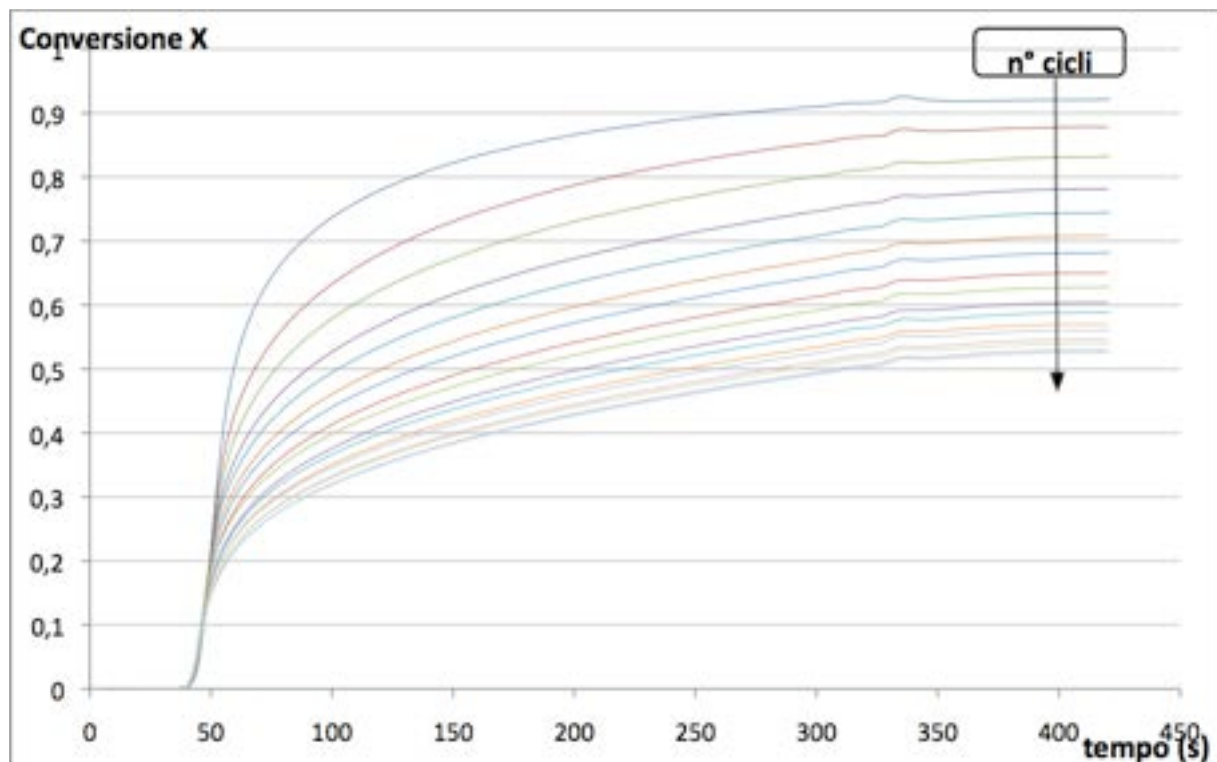


Grafico 2.27: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova IX

Questa prova, è stata effettuata in cicli da 5 minuti più 2 minuti di flussaggio di N₂ per “pulire” l’atmosfera residua ed effettuata con calcinazione in atmosfera di CO₂. Nel *Grafico 2.27* si nota la presenza di piccoli picchi nelle curve di conversione che dimostra proprio il passaggio del flusso di N₂. La conversione va da un massimo del 92% fino ad un minimo del 52%, che, rispetto ai risultati precedenti, è molto positiva. Nei primi cicli la diminuzione della Conversione è regolare, con differenza tra un ciclo e l’altro del 5%, mentre per gli ultimi il comportamento è simile. Anche in questo caso, dal *Grafico 2.25* c’è una presenza importante di impurezze.

Prova n° X

Durata (min)	T. carbonatazione	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

tabella 2.21 - valori parametri prova X

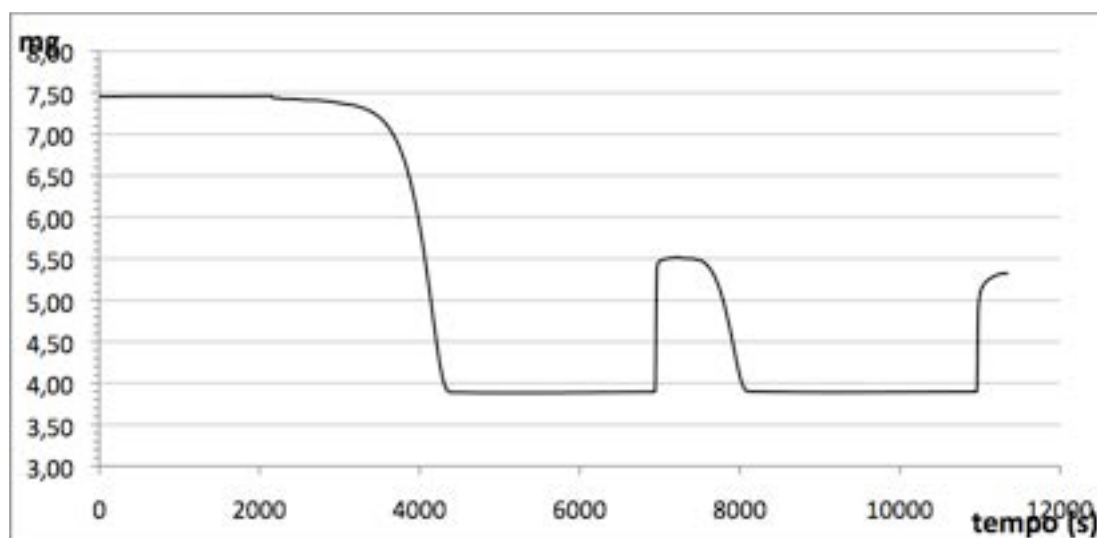


Grafico 2.28: calcinazione-carbonatazione in start Iprova X

La prova X, simile alla XIII ma con massa di dolomite diversa, cioè 8 mg, ha avuto dei risultati di Conversione, come si nota dal *Grafico 2.30*, che vanno dal 87% al 38%. Il comportamento della Conversione all’aumentare dei cicli è pressoché uguale alla prova XIII. Anche in questo caso si nota il flusso di N₂ al termine dei 5 minuti di carbonatazione, intono ai 300 secondi. I risultati delle prove in atmosfera di N₂ però sembrano non avere effetti positivi come quelle che hanno calcinazione in atmosfera di CO₂, come visto in precedenza.

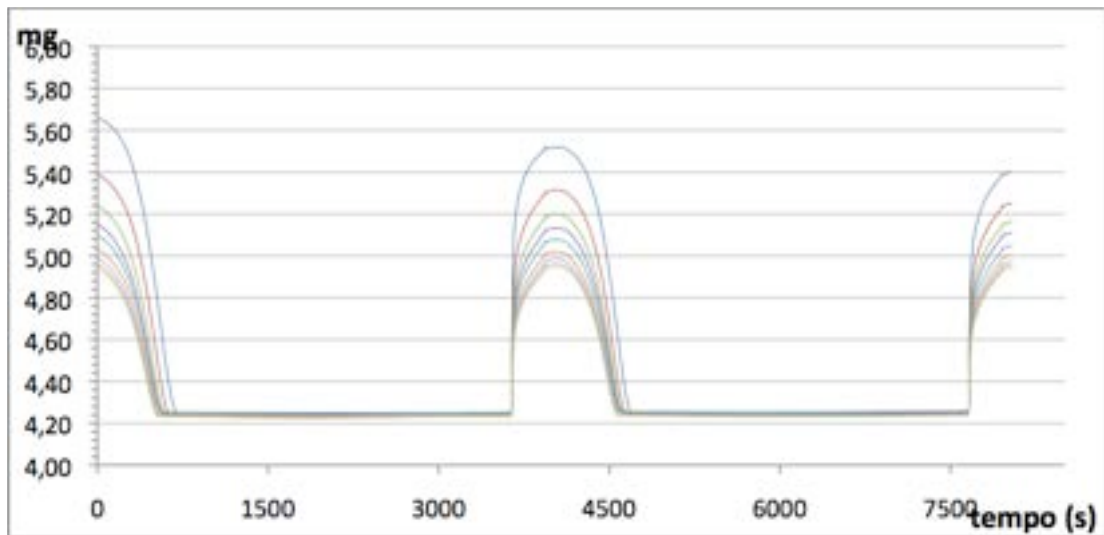


Grafico 2.29: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova X

I Calcinazione			
CO ₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO ₃ (mg)
7,45196	47,2	3,51854	1,8532 (24,9%)

Tabella 2.22– I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova X

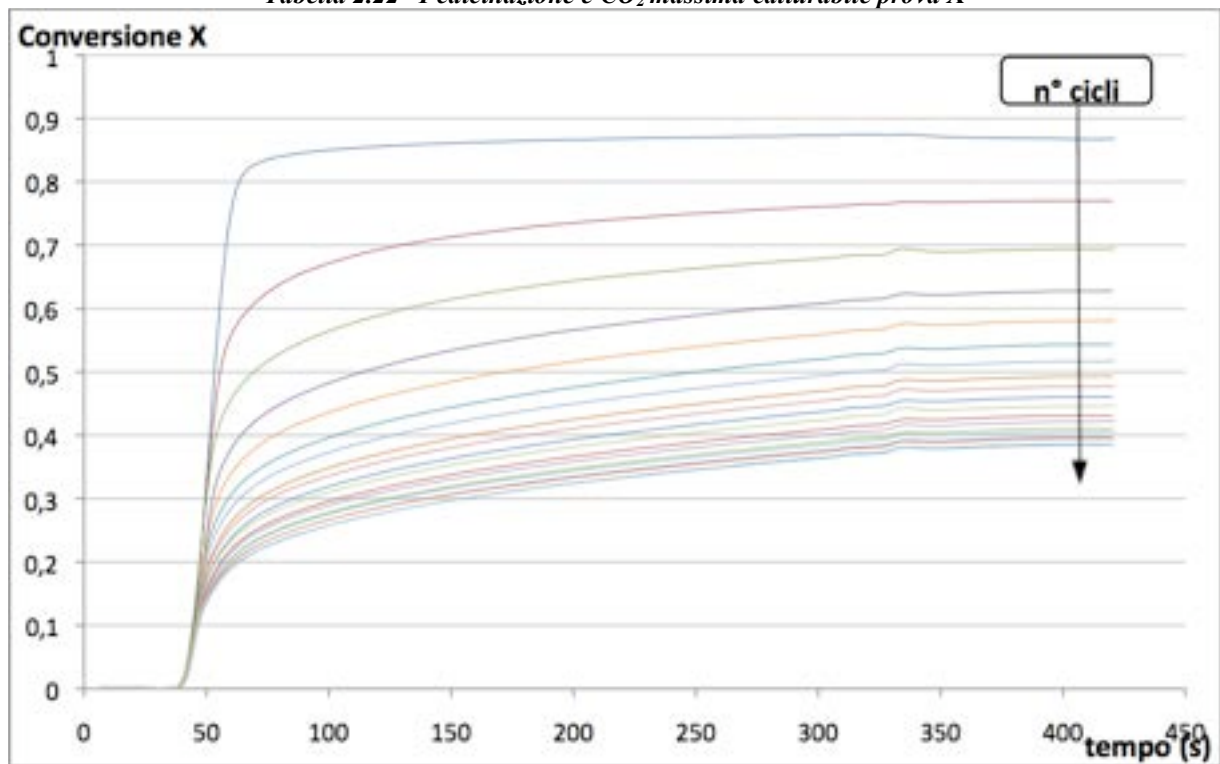


Grafico 2.30: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova X

Prova n° XI

Durata (min)	T. carbonatazione	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

tabella 2.23 - valori parametri prova XI

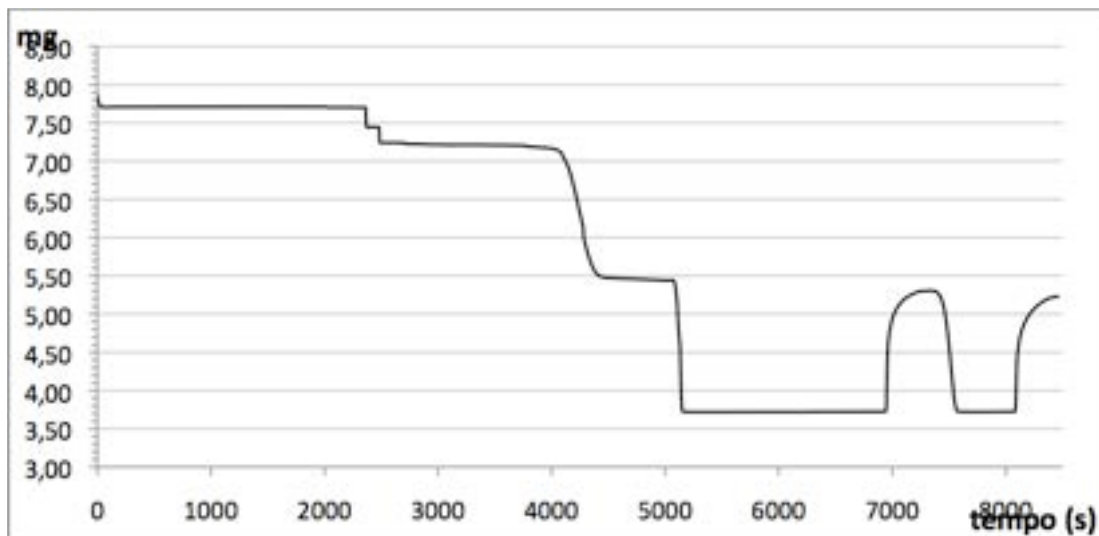


Grafico 2.31: calcinazione-carbonatazione in start Iprova XI

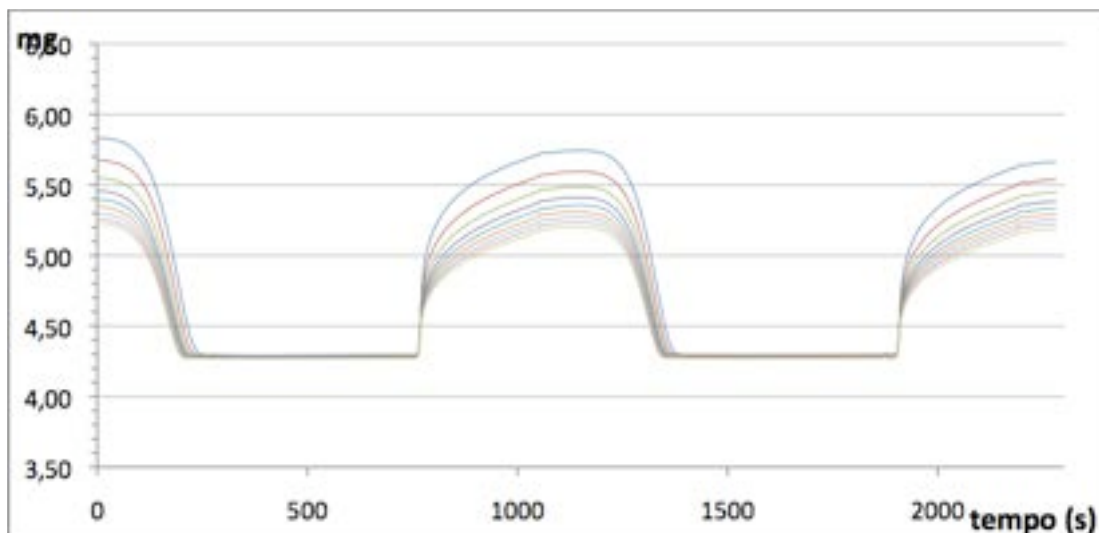


Grafico 2.32: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova XI

I Calcinazione			
CO₂ persa			
mi (mg)	%	mg	da CaCO₃ (mg)
7,8567	44,3	3,4842	1,69373 (21,5%)

Tabella 2.24 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova XI

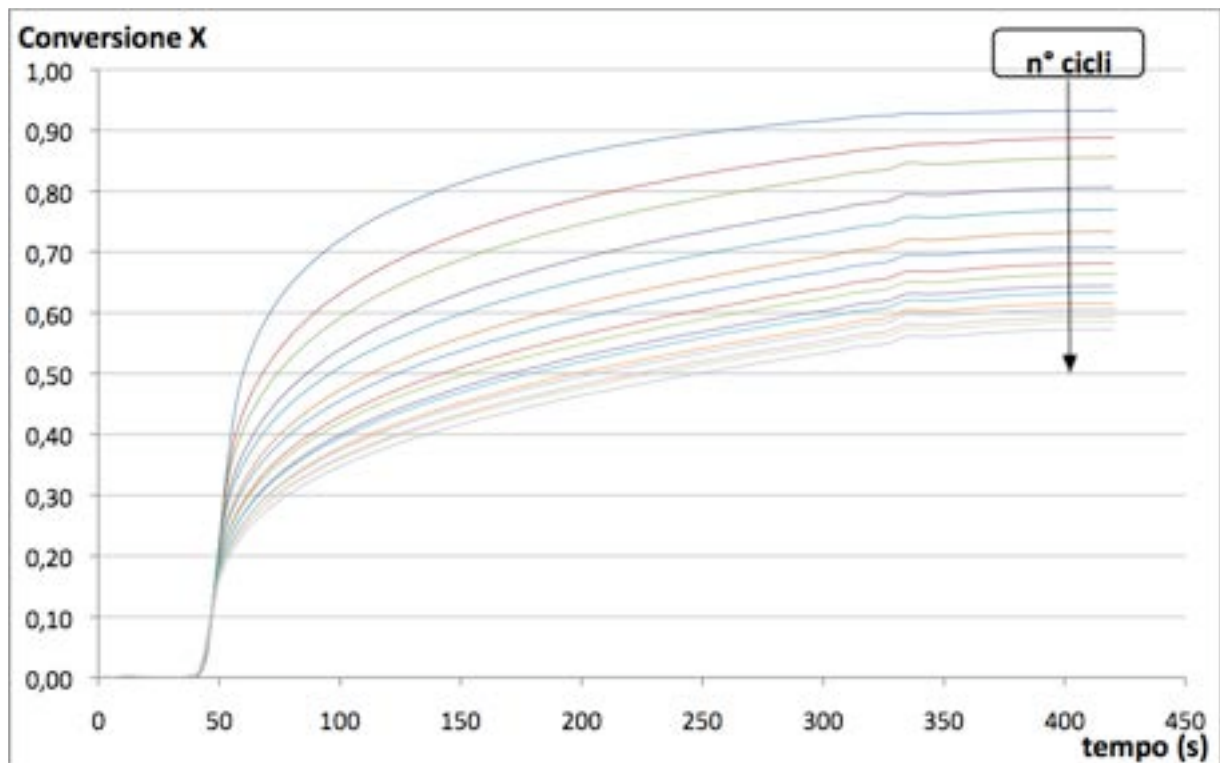


Grafico 2.33: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova XI

La prova XI è la migliore delle prove a 5 minuti. Dal *Grafico 2.31* si notano ancora impurezze. La Conversione del *Grafico 2.33* presenta un intervallo che va dal 92% del primo ciclo al 58% circa del diciottesimo la diminuzione avviene in intervalli piuttosto regolari. Anche in questo caso si nota il punto in cui avviene il flussaggio di N₂ per due minuti.

Prova n° XII

Durata (min)	T. carbonatazione	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

tabella 2.25 - valori parametri prova XII

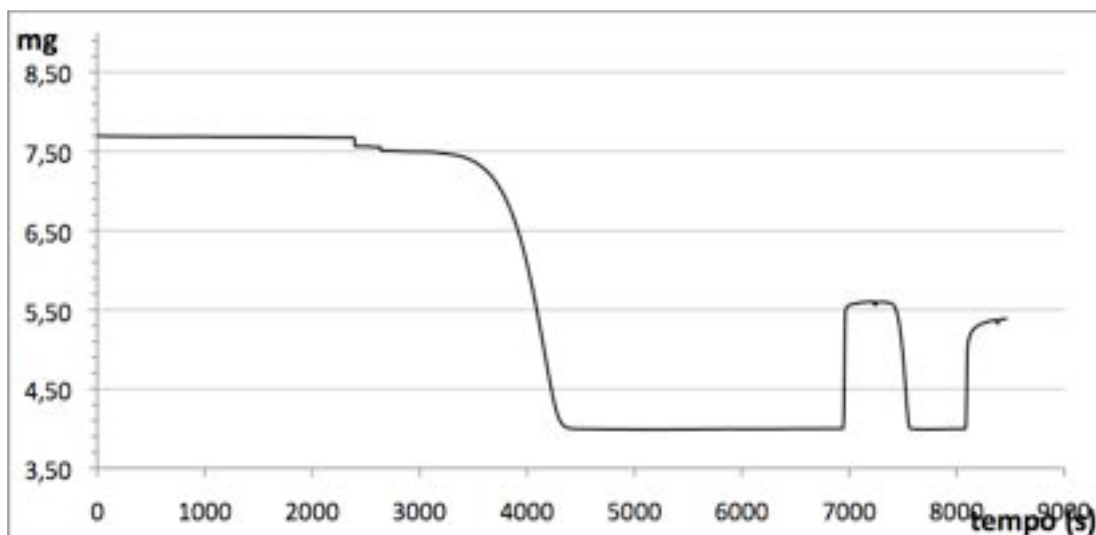


Grafico 2.34: calcinazione-carbonatazione in start Iprova XII

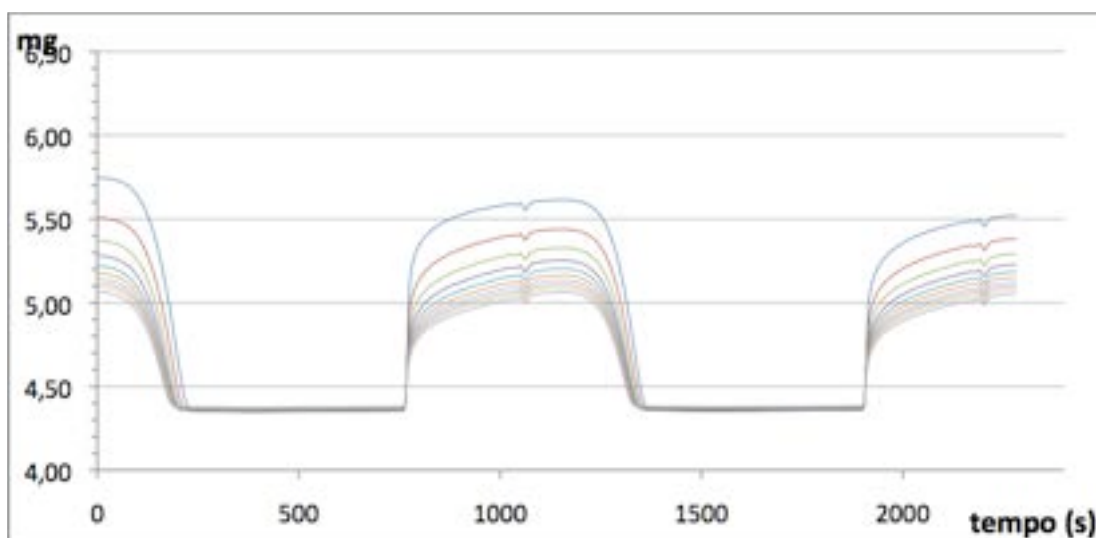


Grafico 2.35: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova XII

	I Calcinazione CO ₂ persa		
mi (mg)	%	mg	da CaCO ₃ (mg)
7,69502	45,6	3,49207	1,83927 (24%)

Tabella 2.26 – I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova XII

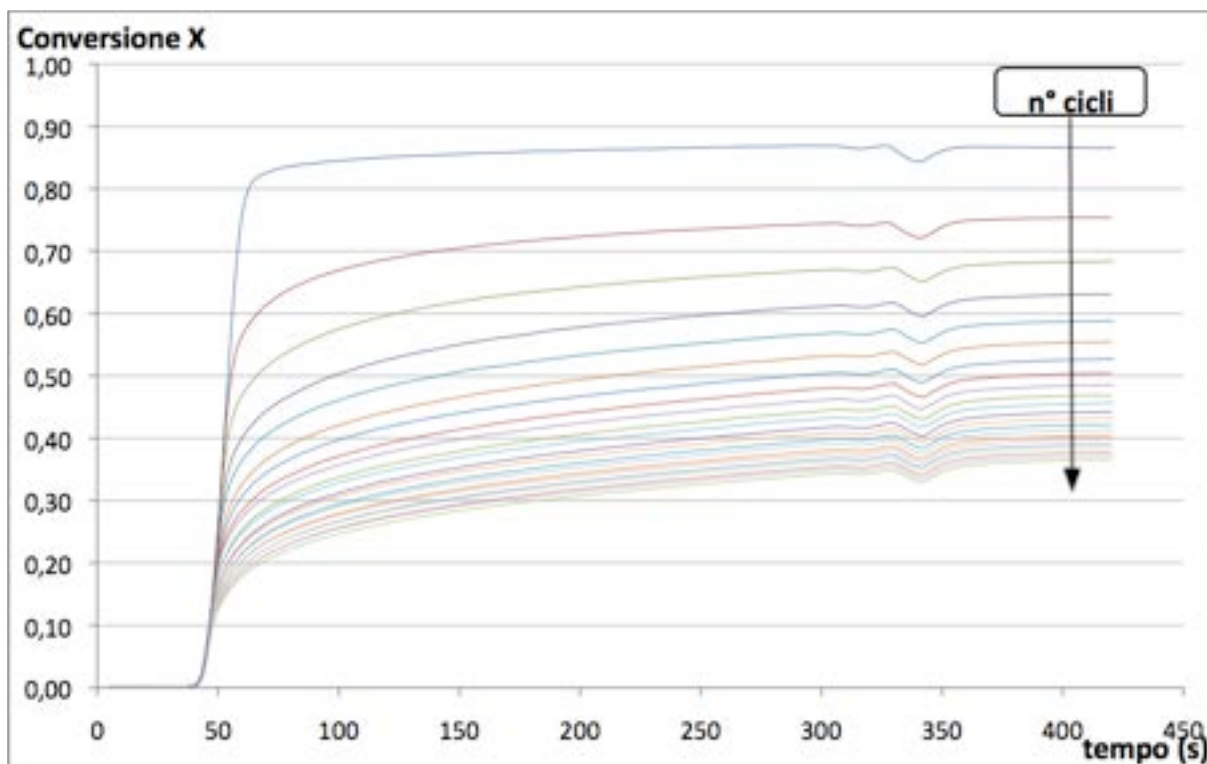


Grafico 2.36: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova XII

La prova XII, condotta a 50°C/min in atmosfera di N₂, presenta, dal *Grafico 2.34*, poche impurezze. La Conversione non offre un risultato molto positivo, in quanto il primo ciclo presenta un risultato del 87% fino ad un minimo del 37% del ventiquattresimo ciclo. Il ciclo diciassettesimo di riferimento mostra una Conversione del 40% circa. Come avviene per le prova in N₂ la diminuzione dell'efficacia della particella è più evidente nei primi cicli fino ad avere un comportamento simile negli ultimi.

Prova n° XIII

Durata (min)	T. carbonatazione	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
5+2	600°C*	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

tabella 2.27 - valori parametri prova XIII

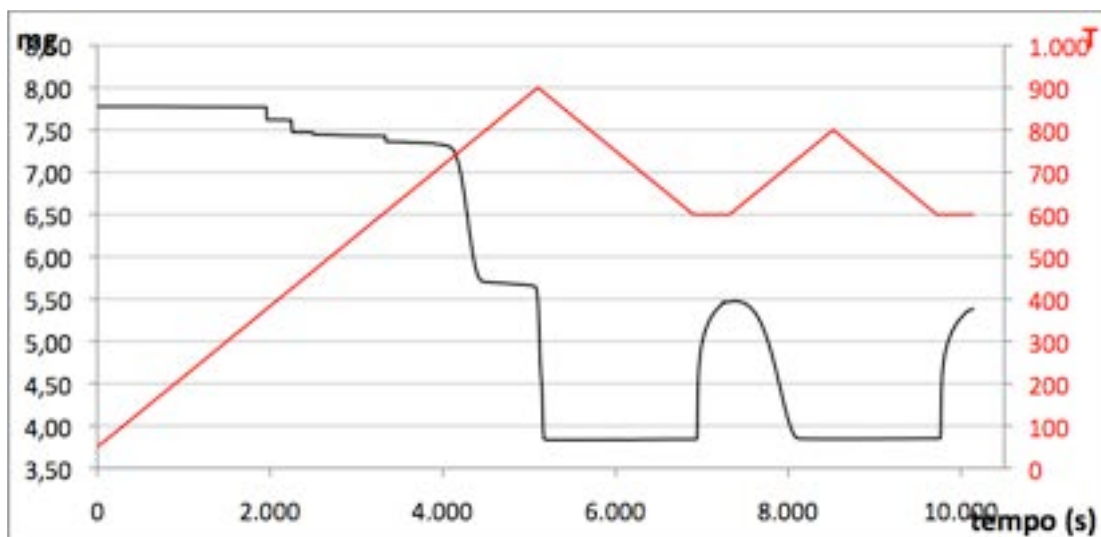


Grafico 2.37: cicli calcinazione-carbonatazione in pending prova XIII

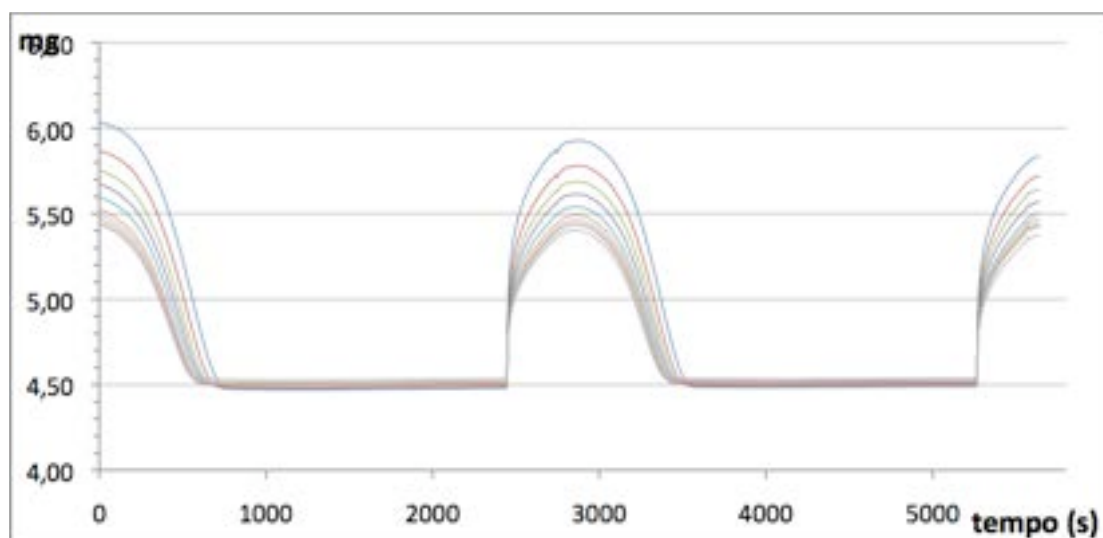


Grafico 2.38: calcinazione-carbonatazione in start I prova XIII

	I Calcinazione CO ₂ persa		
mi (mg)	%	mg	da CaCO ₃ (mg)
7,77484	45,2	3,51268	1,84107(23,7%)

Tabella 2.28– I calcinazione e CO₂ massima catturabile prova XIII

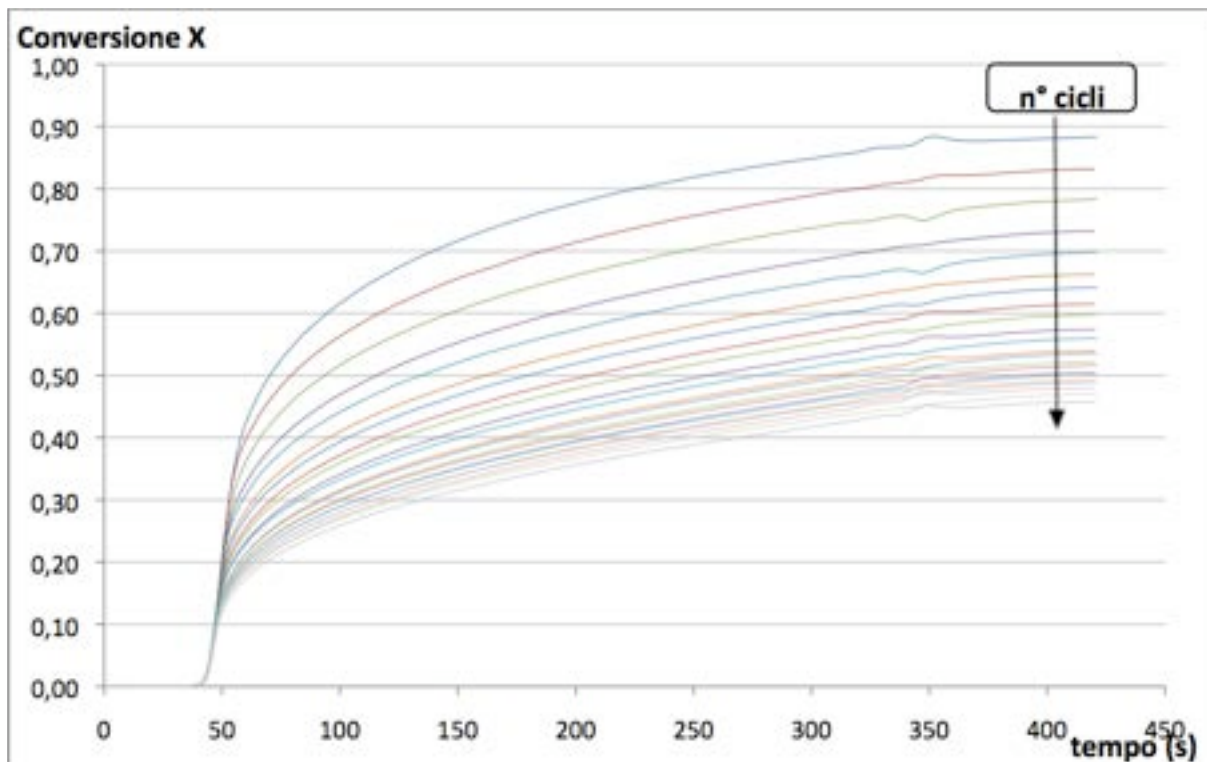


Grafico 2.39: conversione cicli calcinazione-carbonatazione start e pending prova XIII

L'ultima prova sperimentale è stata condotta diversamente da tutte le altre in quanto la calcinazione dei cicli è stata fermata ad una temperatura inferiore, cioè a 800°C. Dal *Grafico 2.37* si nota l'andamento della temperatura durante la prova. Dopo la prima calcinazione a 900°C, tutte le successive hanno avuto una temperatura massima di 800°C, al fine di verificare se temperature minori abbiano avuto effetto sulla Conversione. Dal *Grafico 2.39* si nota che la Conversione ha un intervallo che va dal 89% del primo ciclo al 45% del ventiquattresimo, con il diciassettesimo ciclo di riferimento che si ferma a circa il 50%. Sono comunque risultati positivi.

2.3 Conversione ultima

2.3.1 Conversione ultima dei Macro cicli

La Conversione ultima rappresenta un il valore ultimo di Conversione per ogni ciclo, in modo da illustrare qual è il decadimento della prova al crescere dei cicli.

Si riassumono le prove da 30 minuti nel *Grafico 2.40*.

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
I	30	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)
II	30	600°C	10°C/min	C	0,4-0,6	N ₂ (30)
III	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
IV	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
V	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (60)
VI	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
VII	30	600°C	10°C/min	B	0,6-1,6	CO ₂ (30)

Tabella 2.40 - prove cicli calcinazione-carbonatazione da 30 minuti

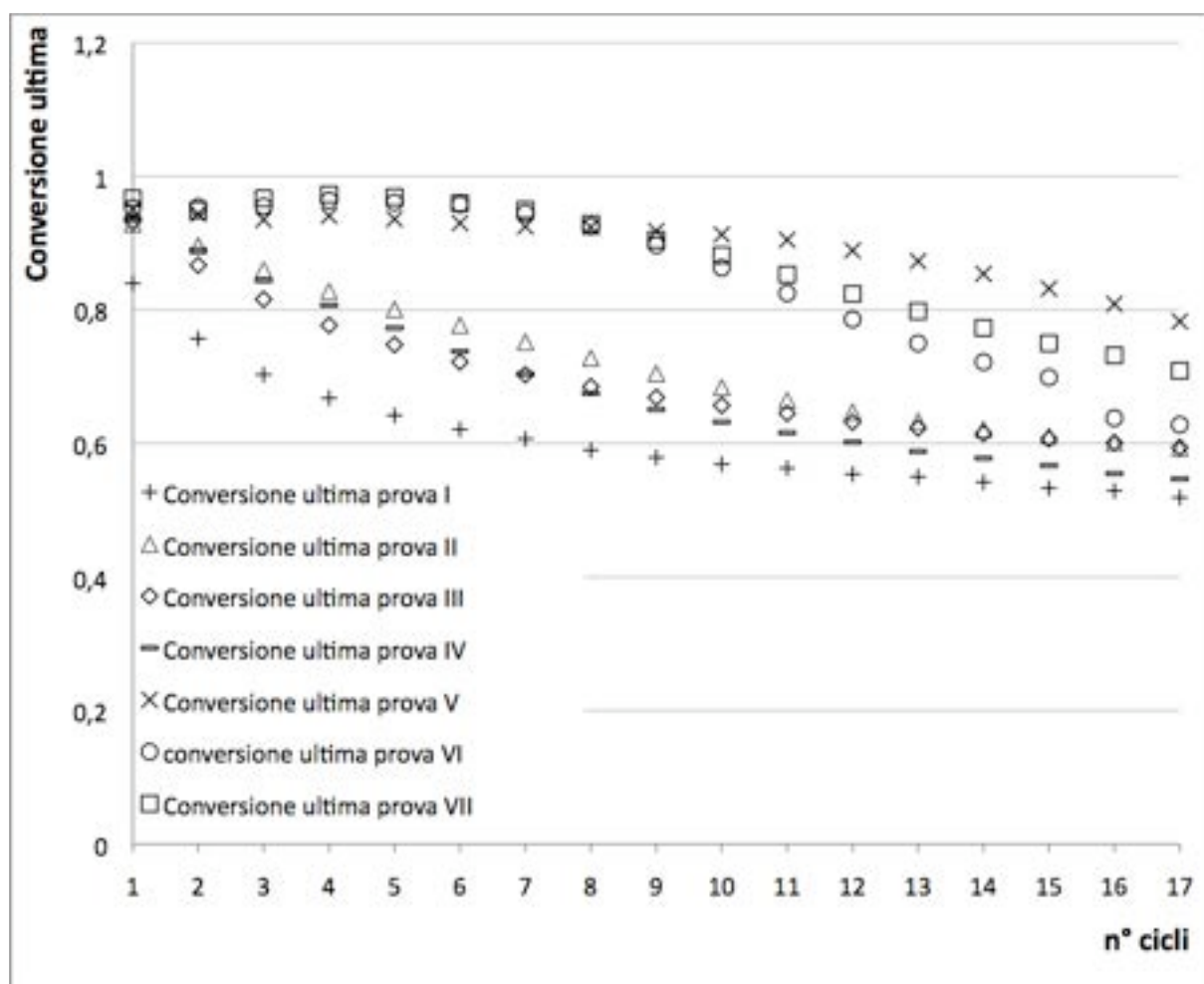


Grafico 2.41 – Conversione ultima delle prove a 30 minuti

Dal *Grafico 2.41* si nota nettamente la disuguaglianza tra le prove I, II, III, IV e le prove V, VI, VII. La differenza sta nella diversa atmosfera di calcinazione delle prove, ossia le prime sono state effettuate in N₂ e le seconde in CO₂.

L'andamento della Conversione ultima delle prove in I, II e III in N₂ è simile. Infatti, tranne la prova I che mostra risultati più bassi rispetto alle altre, la Conversione ultima va da un massimo del 95% ad un minimo del 55% circa del diciassettesimo ciclo di riferimento. Le prove V, VI e VII hanno invece valori che vanno dal 98% del primo ciclo al 63% del diciassettesimo. Ma la differenza sostanziale si vede nell'andamento della Conversione ultima delle prove. Infatti, nelle prove in CO₂, soprattutto nei primi cicli, l'andamento appare quasi lineare o addirittura con un leggero aumento, fino a diminuire gradualmente negli ultimi cicli. Mentre le prove in N₂ mostrano un andamento simile, con una graduale diminuzione in tutti i cicli, quasi esponenziale.

2.3.2 Conversione ultima dei Microcicli

Lo stesso procedimento vale per i Microcicli. Si riassumono nel *Grafico 2.41* le prove effettuate a 5 minuti di carbonatazione, per poi confrontarle nella Conversione ultima.

n° prova	Durata (min)	T. carbonatazione	velocità di risc. e raffr.	Campione	Granulometria (mm)	Atmosfera (mL/min)
VIII	5	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)
IX	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
X	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
XI	5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
XII	5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
XIII	5+2	600°C*	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

Tabella 2.41 - prove cicli calcinazione-carbonatazione da 5 minuti

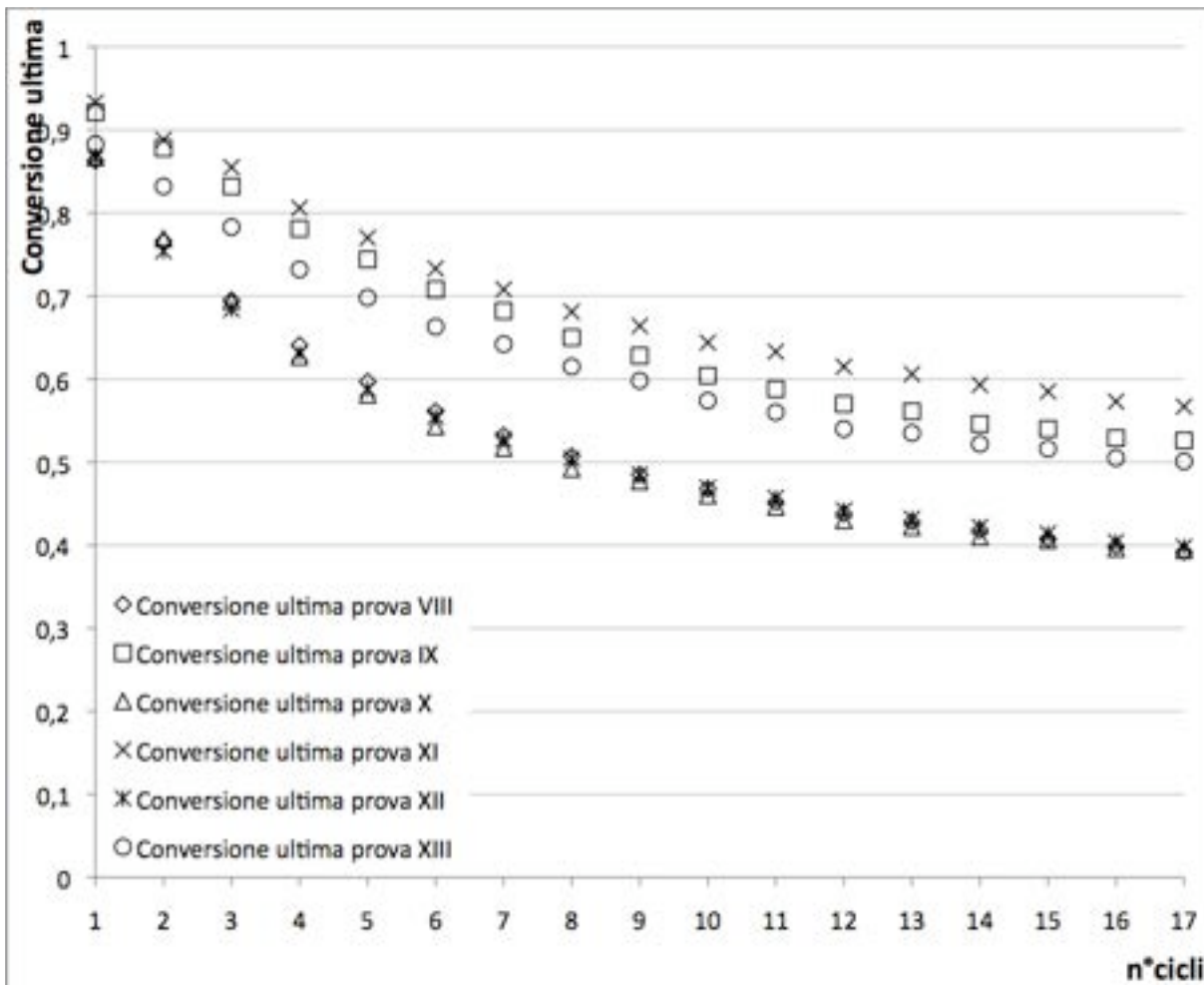


Grafico 2.42 – Conversione ultima delle prove a 5 minuti

Anche in questo caso le prove con calcinazione in atmosfera di CO₂ hanno rendimenti sicuramente maggiori rispetto a quelle in N₂. Infatti per le prove in N₂, che sono la VIII, X e XII il cui andamento è simile, la Conversione ultima va da un massimo di 87% circa ad un minimo del 40%, mentre per le prove IX, XI, XIII il range va dal 93% circa al 50%. L'andamento comunque appare simile per tutte le prove da 5 minuti.

3.- ANALISI E CONFRONTI DELLE PROVE SPERIMENTALI

Premessa

In questo capitolo si illustrano i confronti delle prove sperimentali condotte in termogravimetria e gli effetti che la variazione dei parametri che compongono le prove stesse hanno sulla Conversione della particella di sorbente. In ordine si è studiato l'influenza della massa del campione, l'influenza della velocità di riscaldamento e raffreddamento, l'influenza dell'atmosfera di prima calcinazione, l'influenza della granulometria del campione e l'influenza della temperatura di carbonatazione. Poi sono stati messi a confronto i macrocicli con i microcicli nei primi 5 minuti di carbonatazione, quindi per la durata dei microcicli stessi. Prima di mostrare i suddetti confronti si individuano due parametri responsabili dell'intero processo di decadimento della Conversione, ossia la *sinterizzazione* e la *diffusione*.

3.1 Sinterizzazione della particella di sorbente e diffusione.

La *sinterizzazione* è un processo spontaneo che avviene in seguito ad un'esposizione ad alta temperatura di un solido compatto di grani. La forza motrice di questo fenomeno è la minimizzazione delle superfici dei granuli. Il sistema iniziale è costituito da grani slegati con elevata energia superficiale solido vapore con un solido formato da cristalli ben organizzati e con una minore energia superficiale solido vapore. Il risultato diretto del processo di sinterizzazione è, quindi, la densificazione del solido accompagnata sia dalla diminuzione della porosità tra i grani che compongono la particella di sorbente sia dalla crescita della dimensione dei grani stessi. Durante il processo di sinterizzazione si riconosce, quindi, una prima fase in cui si ha un riarrangiamento dei granuli e la formazione di robusti legami tra di essi (denominati colli), una fase intermedia in cui cresce la dimensione dei colli e la porosità risulta racchiusa entro la superficie dei granuli (porosità chiusa) ed una terza fase finale in cui si ha un aumento della densificazione del compatto accompagnato da una graduale diminuzione della porosità chiusa. Tale fase si conclude quando la pressione dai gas intrappolati all'interno della porosità chiusa uguaglia la forza motrice della sinterizzazione dei granuli arrestando in tal modo la sinterizzazione del compatto.

Inoltre la incompleta conversione dell'ossido di calcio è stata messa in relazione ad un cambiamento strutturale del sorbente solido in maniera tale che la *diffusione* attraverso lo strato di CaCO_3 diventi il meccanismo controllante dell'intero processo di decarbonizzazione del syngas [4].

3.1 Confronto prova I - II – III e VIII - X ed influenza della massa del campione

Le prove sperimentali a confronto sono le prove I, II, III per i macrocicli, mentre per i microcicli le prova a confronto sono la VIII e la X.

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
I	30	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)
II	30	600°C	10°C/min	C	0,4-0,6	N ₂ (30)
III	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

Tabella 3.1 – Macrocicli a differente massa a confronto

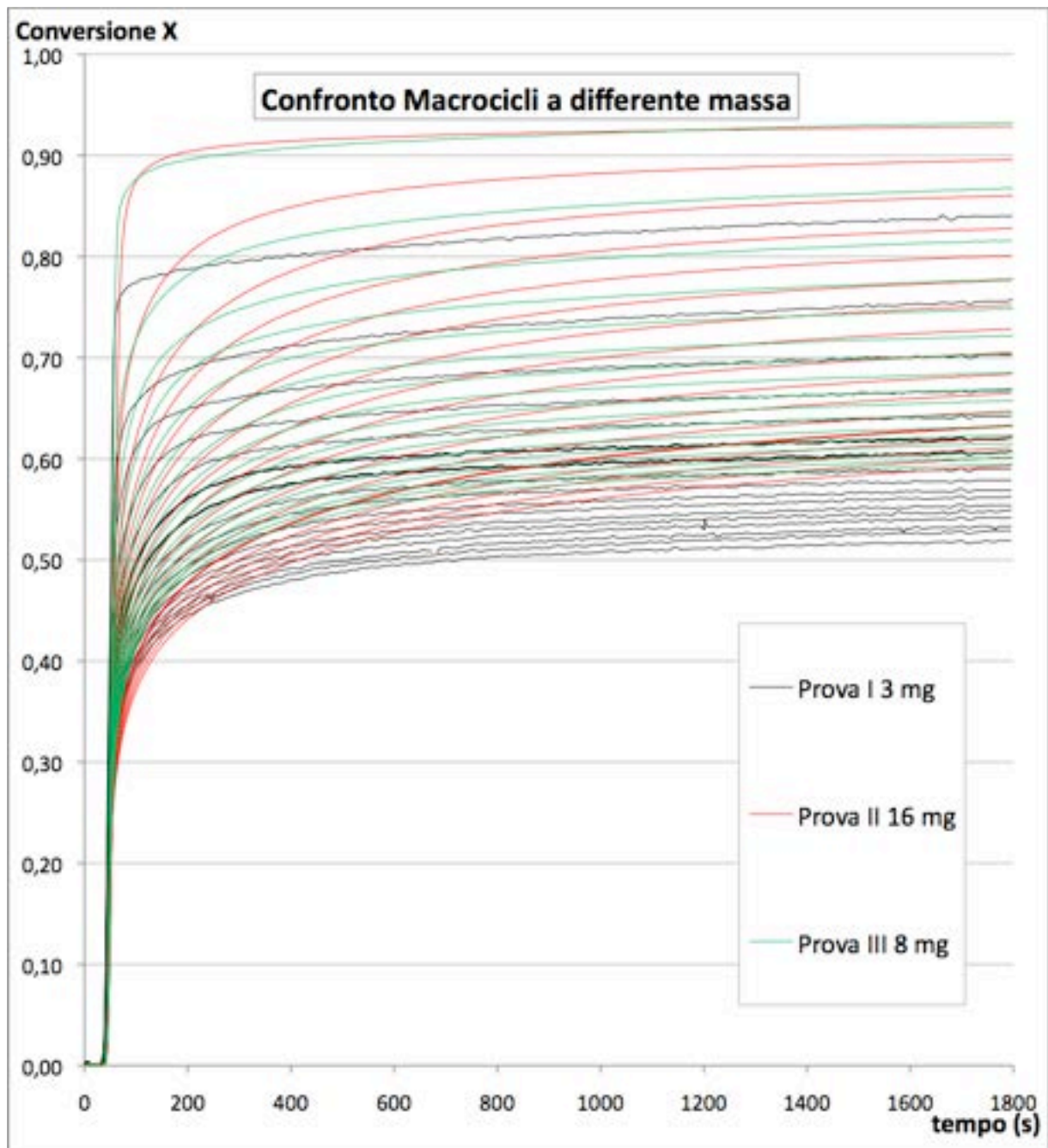


Grafico 3.1 – Confronto macro cicli prova I, prova II, prova III a differente massa

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
VIII	5	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)
X	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

Tabella 3.2 – Micro cicli a differente massa a confronto

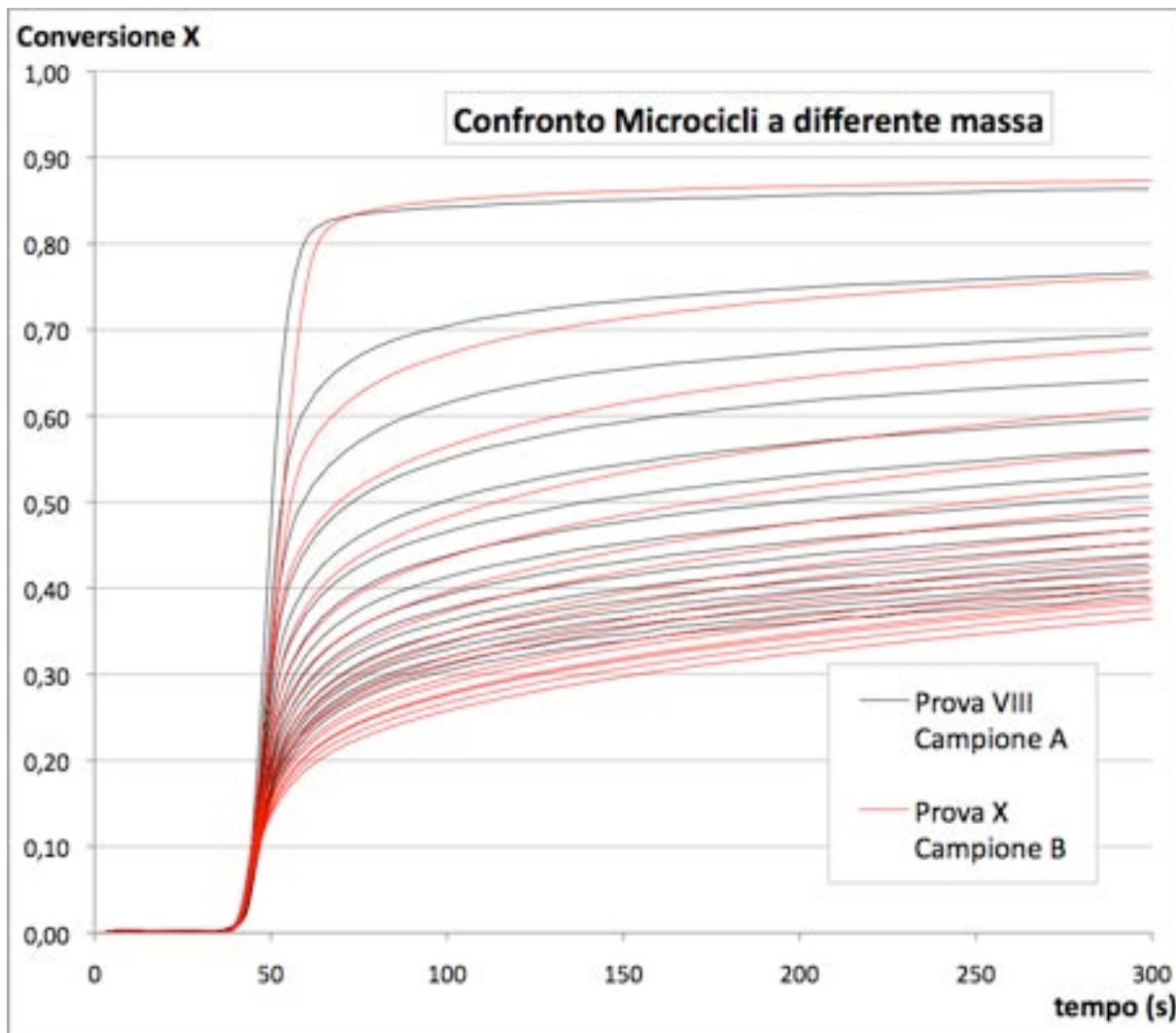


Grafico 3.2 – Confronto microcicli prova VIII, prova X a differente massa del campione

Le prove I, II, III e le prove VIII e X sono state effettuate nelle stesse condizioni di durata, temperatura di carbonatazione, rampa, granulometria e atmosfera di calcinazione, ma con massa differente. Il comportamento di campioni di diversa massa nella TGA, come studiato in letteratura [5] evidenziano che i campioni di massa più grande hanno conversione ultima maggiore in tutti i cicli calcinazione-carbonatazione. Il primo ciclo di conversione della prova I con massa 3 mg arriva a circa 85% di cattura della CO_2 a differenza delle prove II (16 mg) e III (8 mg) che arrivano a circa 93%. Il comportamento dei campioni di queste due ultime prove hanno un comportamento simile nei primi cicli. Nei cicli intermedi il campione di 16 mg presenta una conversione maggiore. Nei primi momenti di carbonatazione, le curve mostrano un breve periodo di nucleazione seguito da un rapido aumento della conversione della particella. L'andamento delle curve hanno una pendenza iniziale paragonabile tra loro, suggerendo che la massa dei campioni non ha influenza sulla resistenza alla diffusione in queste determinate condizioni [6]. Per quanto riguarda le prove VIII e X da 5 minuti di carbonatazione, l'effetto della massa sulla Conversione sembra non avere nessun effetto, tranne negli ultimi cicli dove, per la prova VIII (massa 3 mg), si ha minore rigenerazione del

sorbente. La diffusione, in questo caso, non sembra avere effetti sulla reazione di adsorbimento gas – solido.

3.2 Confronto prova III - IV e IX – XI ed influenza della v di riscaldamento e raffreddamento

Le prove sperimentali a confronto sono la III con la IV e la IX con la XI. Le prove III e IV da 30 minuti sono state effettuate nelle stesse condizioni di durata, temperatura di carbonatazione, massa, granulometria e atmosfera di calcinazione, ma con differente velocità di riscaldamento e raffreddamento. La stessa cosa vale per le prova IX e XI condotte a 5 minuti di carbonatazione.

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
III	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
IV	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

Tabella 3.3 – Macrocieli a differente v di riscaldamento e raffreddamento a confronto

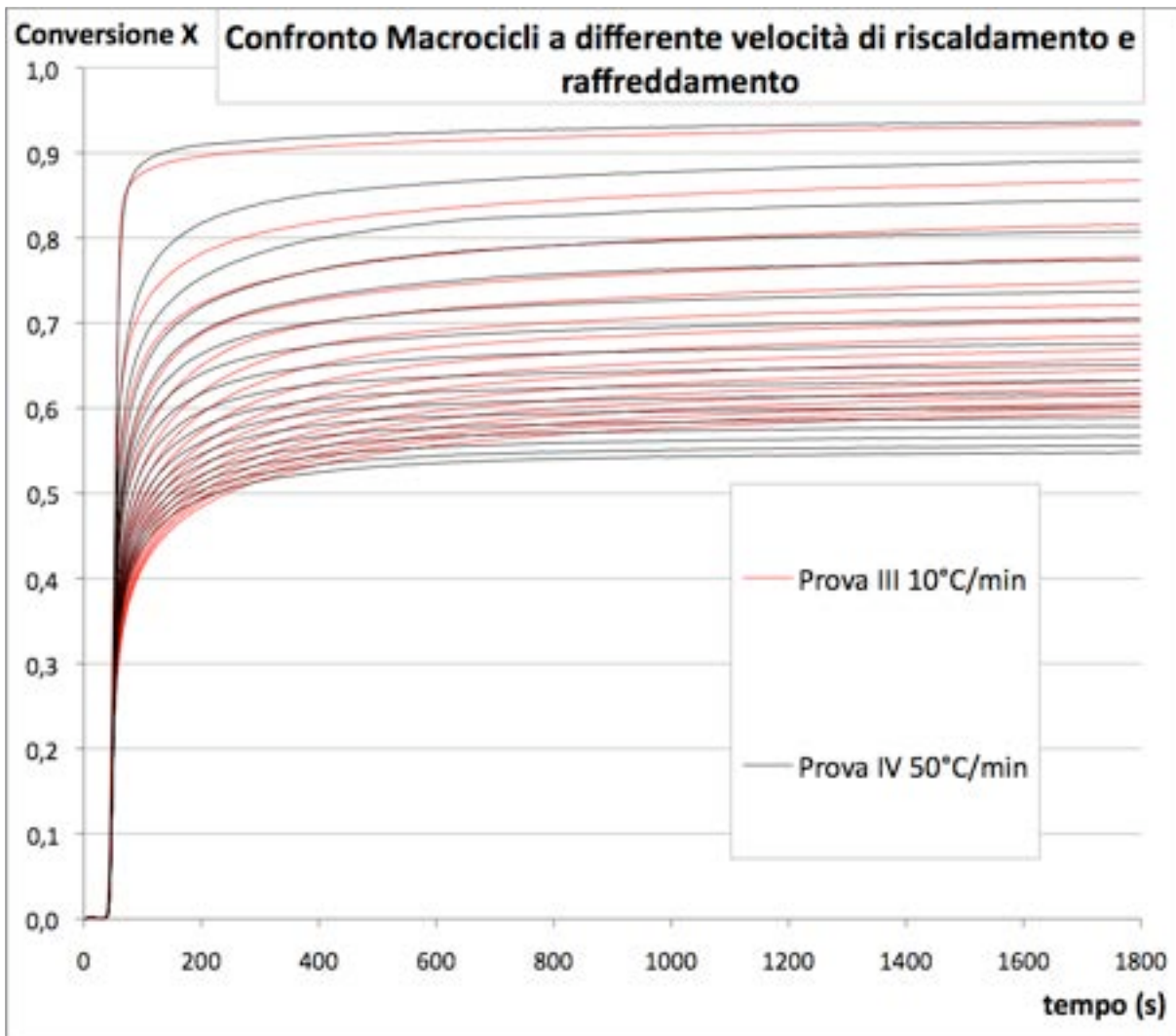


Grafico 3.3 – Confronto macro cicli prova III e prova V a differente velocità di riscaldamento e raffreddamento

Il comportamento della rigenerazione della particella di CaO, al variare della temperatura di riscaldamento e raffreddamento, come studiato in letteratura [5], non assume particolare rilevanza, in questo caso, a meno di una diversa rigenerazione negli ultimi cicli delle prove. I primi cicli hanno infatti fornito risultati molto simili. La prova III a 10°C/min ha avuto dei risultati complessivamente migliori perché negli ultimi cicli la Conversione presenta valori superiori. Infatti la Conversione ultima dell'ultimo ciclo per la prova III si ferma a circa 58% mentre la Conversione ultima dell'ultimo ciclo della prova IV si ferma al 53% circa. Anche in questo caso, dopo qualche minuto di nucleazione, il gas viene adsorbito dal solido senza effetto della resistenza alla diffusione.

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
IX	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
XI	5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

Tabella 3.4 – Microcicli a differente v di riscaldamento e raffreddamento a confronto

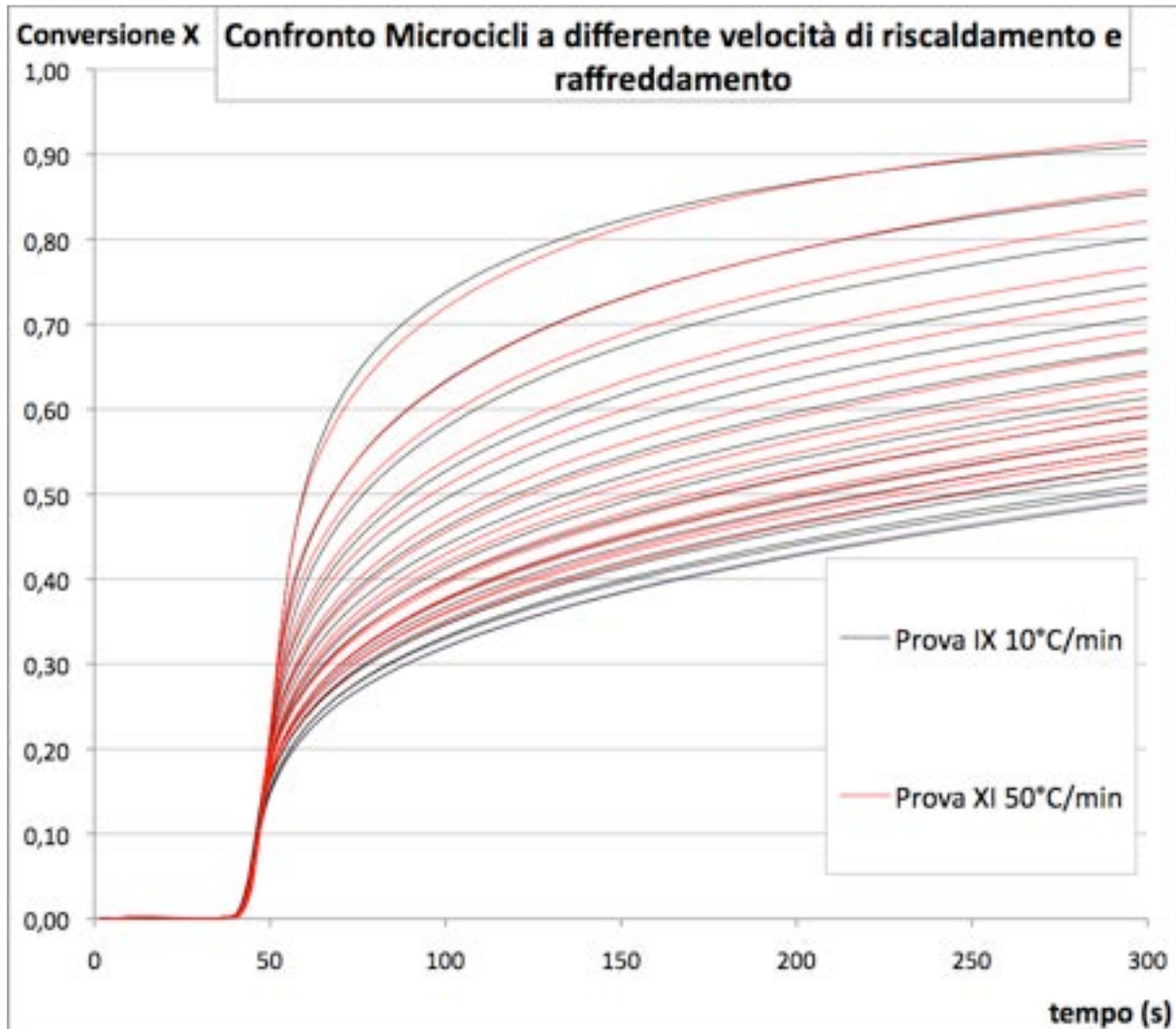


Grafico 3.4 – Confronto micro cicli prova IX, prova XI a differente velocità di riscaldamento e raffreddamento

Lo stesso confronto è stato effettuato per i Microcicli, precisamente per le prove IX e XI. Come si può notare dal Grafico 2.3, La Conversione delle due prove non presenta particolari differenze, a meno dell'andamento degli ultimi cicli. Infatti la prova XI a 50°C/min sembra avere Conversione ultima maggiore, circa 53%, rispetto agli ultimi cicli della prova IX, che si ferma al 50%. In questo caso però, a differenza del caso dei Macro cicli, dopo circa un minuto di nucleazione, la resistenza alla diffusione ha maggiore effetto sulla reazione.

3.3 Confronto prova III – V, IV – VI e IX - X ed influenza dell'atmosfera di calcinazione

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	v di risc. e raffr.	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
III	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
V	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (60)

Tabella 3.5 – Macroцили a differente atmosfera di calcinazione a confronto

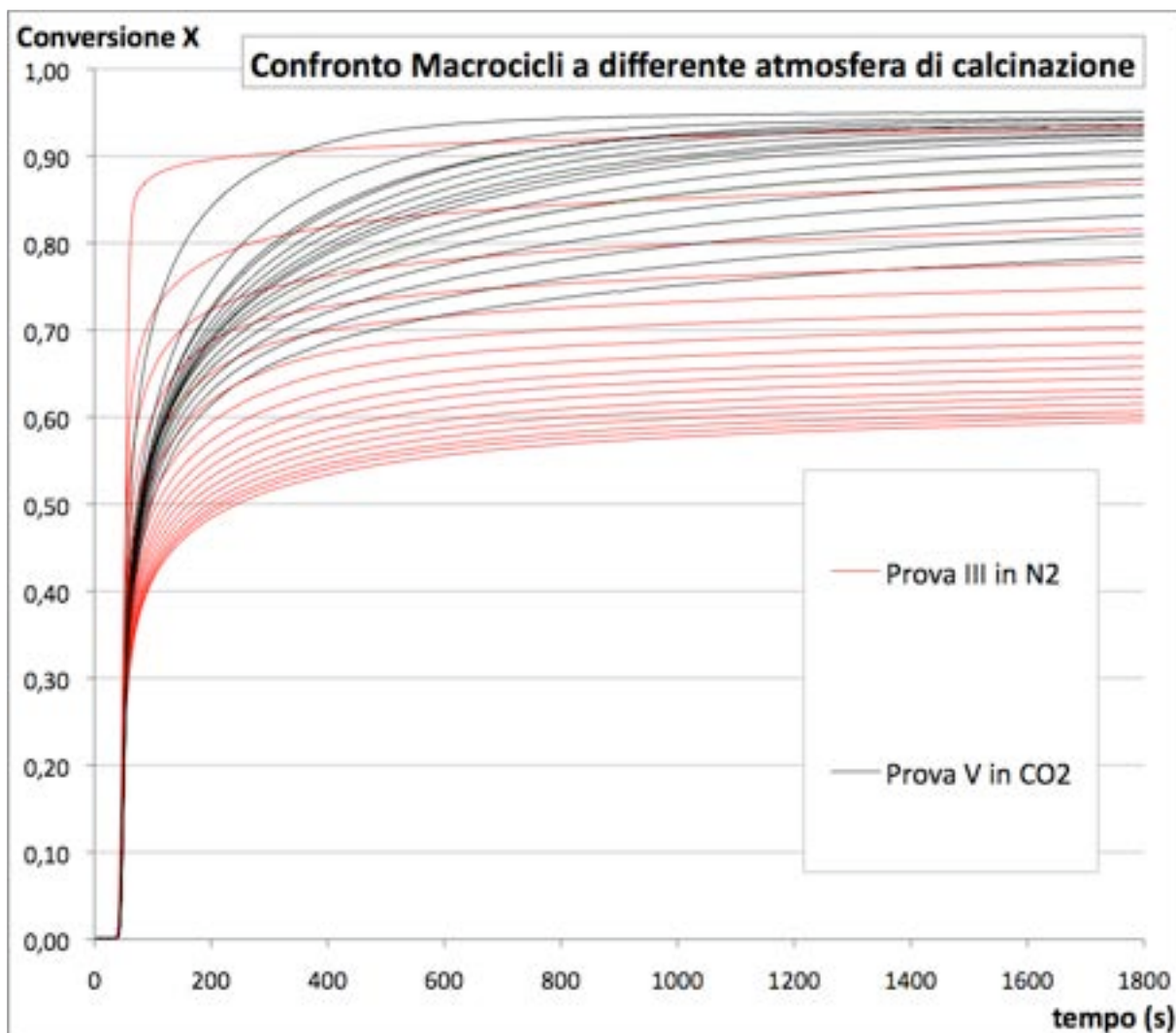


Grafico 3.5 – Confronto macroцили prova VIII, prova X a differente atmosfera di calcinazione

In questo caso sono state messe a confronto le prove da 30 minuti di carbonatazione a differente atmosfera di calcinazione.

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
IV	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
VI	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

Tabella 3.6 – Macro cicli a differente atmosfera di calcinazione a confronto

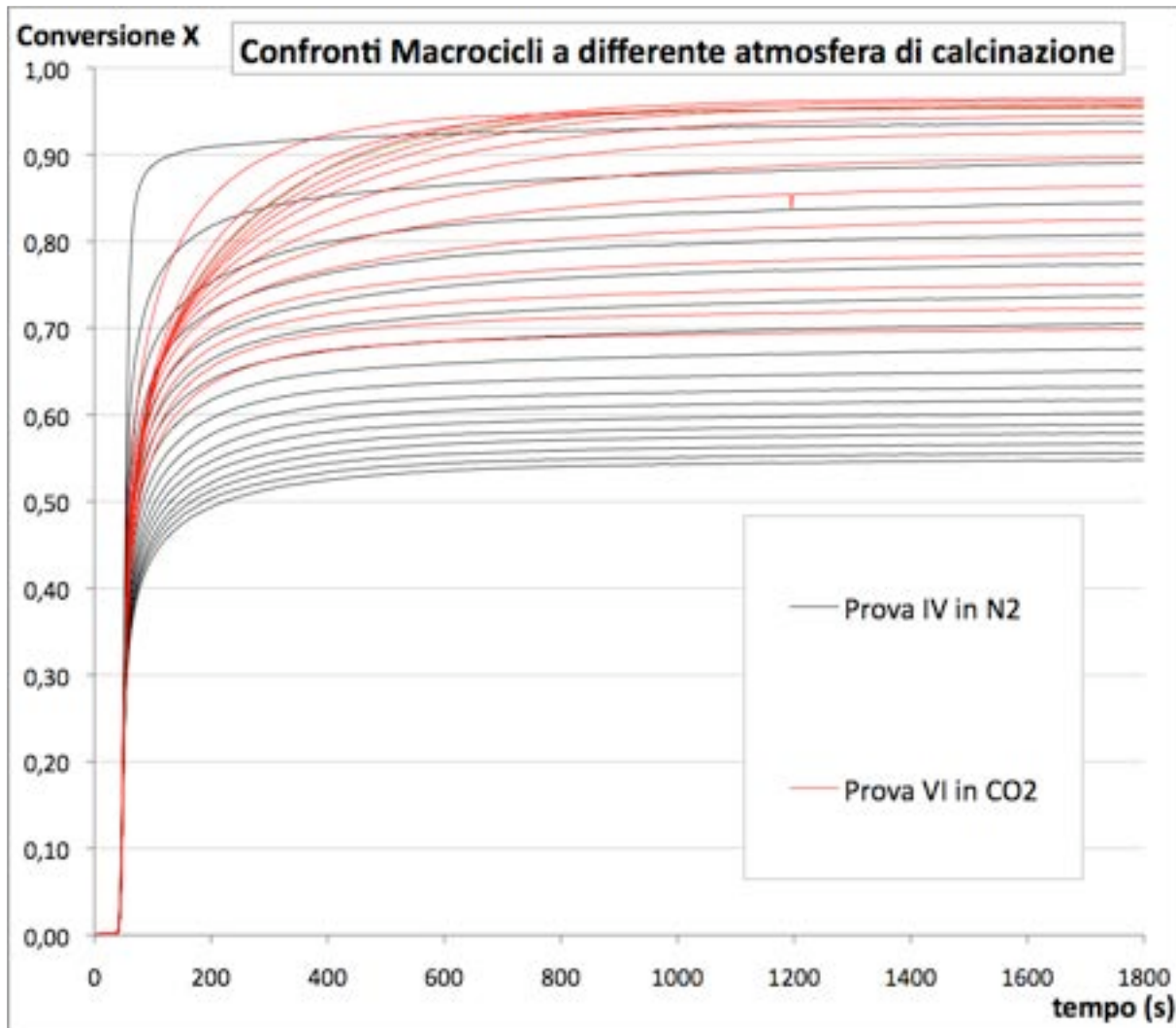


Grafico 3.6 – Confronto macro cicli prova VIII, prova X a differente atmosfera di calcinazione

Dal Grafico 3.5 e dal Grafico 3.6 e come studiato in letteratura [7] si nota una importante differenza tra i risultati della prove in N₂ e delle prove in CO₂. Infatti si hanno difformità notevoli sia nei valori di Conversione sia nell'andamento della stessa. Infatti i valori di Conversione ultima della prova V e prova VI in CO₂ vanno rispettivamente da un massimo del 97% e 95% fino ad un minimo del 75% e del 62% del 17° ciclo, dove i primi 8 cicli presentano valori al di sopra del 90% con addirittura un leggero guadagno tra il ciclo 3 e il 5, a differenza della Conversione delle prove III e IV che invece hanno un range rispettivamente che va dal 93% al 53% e dal 93% al 58% e che

decadono ad intervalli quasi regolari a meno di una leggera differenza negli ultimi cicli dove il decadimento è più attenuato. Un'altra importante differenza si nota nella resistenza alla diffusione. Dal *Grafico 3.5* e dal *Grafico 3.6*, infatti, per la prova IV, l'andamento della Conversione presenta subito un aumento improvviso. Ciò sta a significare che la resistenza alla diffusione è trascurabile rispetto all'andamento della Conversione delle prove V e VI in CO₂ che aumenta gradualmente. Ciò significa che la resistenza alla diffusione è notevole.

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
IX	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
X	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

Tabella 3.7 – Microcicli a differente atmosfera di calcinazione a confronto

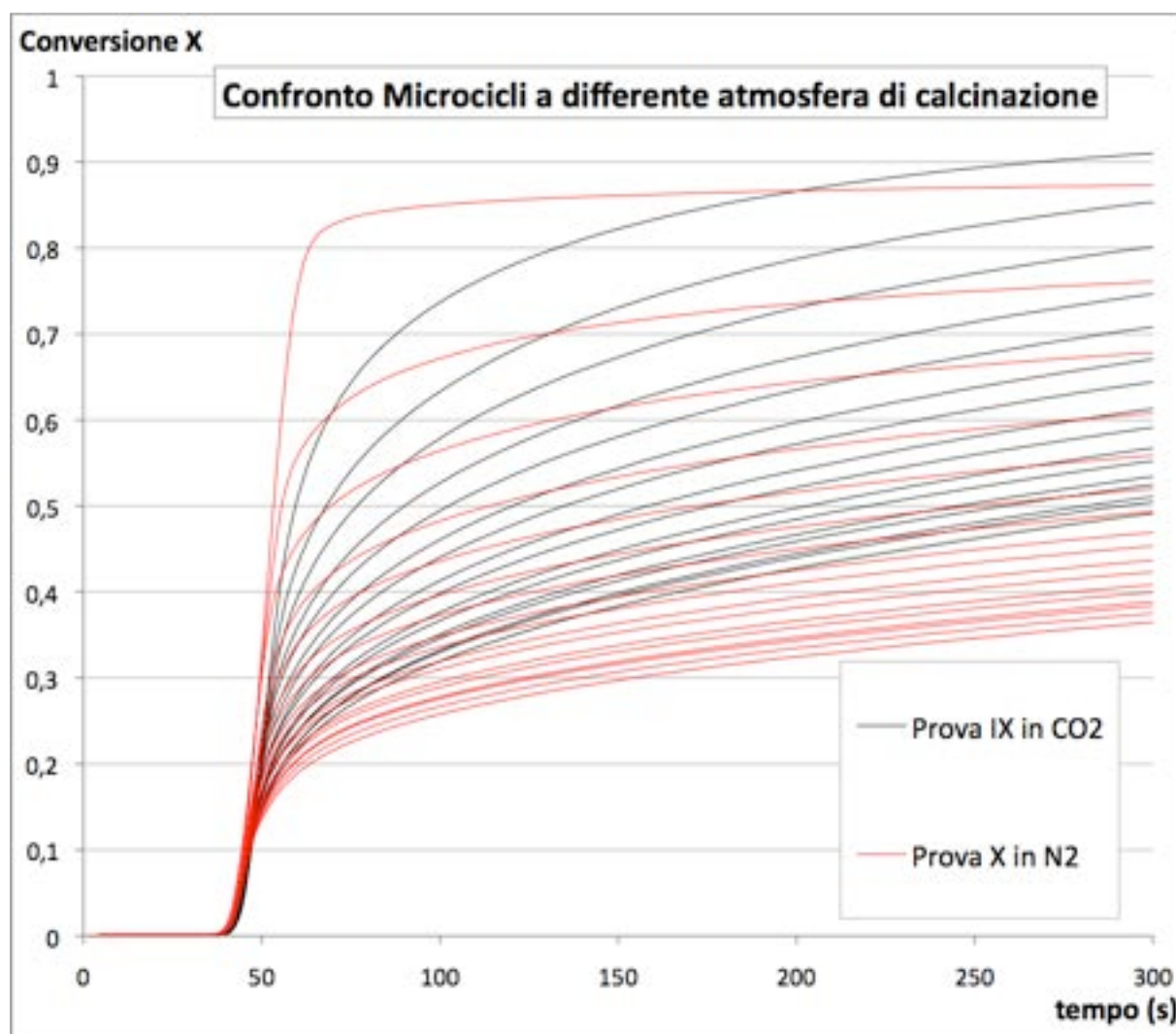


Grafico 3.7 – Confronto microcicli prova IX, prova X a differente atmosfera di calcinazione

Stesso comportamento si nota dal confronto tra prova IX in atmosfera di calcinazione in CO₂ e la prova X in atmosfera di calcinazione in N₂ per quanto riguarda i Microcicli. Anche in questo caso la prova IX in CO₂ presenta risultati migliori, ossia dal 93% al 52% in 17 cicli a differenza della prova X in N₂ che ha valori di Conversione ultima che vanno dal 86% del 1° ciclo al 38% del 17°. La differenza si nota anche dall'andamento della stessa che rileva resistenza alla diffusione per la prova IX maggiori rispetto alla prova in N₂.

3.4 Confronto prova V - VII ed influenza della granulometria

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
V	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (60)
VII	30	600°C	10°C/min	B	0,6-1,6	CO ₂ (30)

Tabella 3.8 – Macro cicli a differente granulometria del campione a confronto

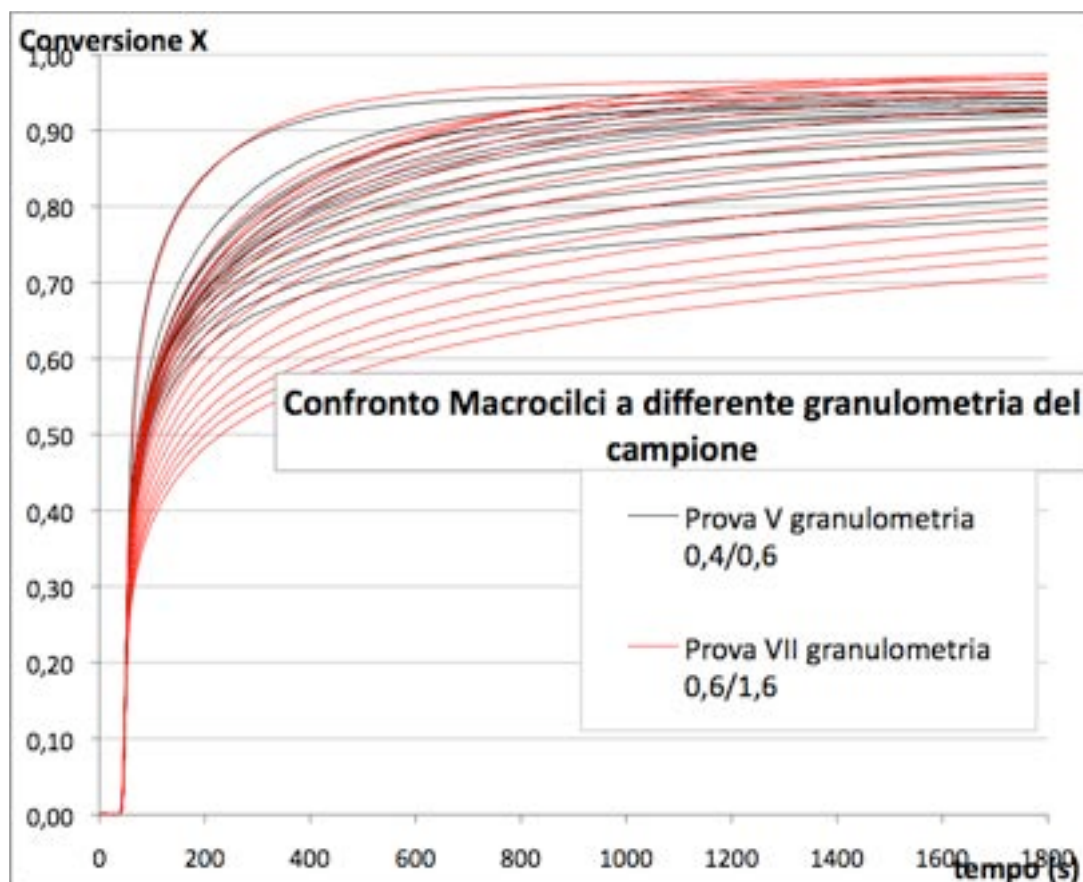


Grafico 3.8 – Confronto macro cicli prova V, prova VII a differente granulometria del campione

In questo caso la dimensione media dei grani di CaO influenza fortemente l'aumento della superficie attiva disponibile per la reazione. La CO₂ si diffonde tra i vuoti dell'ossido di calcio reagendo contemporaneamente sulla superficie dei grani per formare carbonato di calcio; a causa dell'aumento di volume molare associato a questa reazione, la frazione vuota della particella diminuisce progressivamente, in modo che la diffusione e la reazione sono sempre più ostacolati e quindi la superficie di CaO attiva diventa progressivamente ricoperta da uno strato CaCO₃, che si infittisce con il tempo [8]. Infatti, nonostante valori di Conversione ultima della prova VII di granulometria 0,6 – 1,6 mm superiori rispetto alla prova V di granulometria 0,4 – 0,6 mm nei primi cicli, questa diminuisce progressivamente fino ad avere valori molto inferiori negli ultimi cicli, ossia circa il 70% della prova VII rispetto al 80% circa della prova V. Questo risultato dimostra infatti quanto detto in letteratura. Per quanto riguarda la resistenza alla diffusione, non si notano particolari differenze tra le due prove.

3.5 Confronto prova IX - XIII ed influenza della temperatura di carbonatazione

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
IX	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
XIII	5+2	600°C*	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

Tabella 3.9 – Microcicli a differente temperatura di carbonatazione a confronto

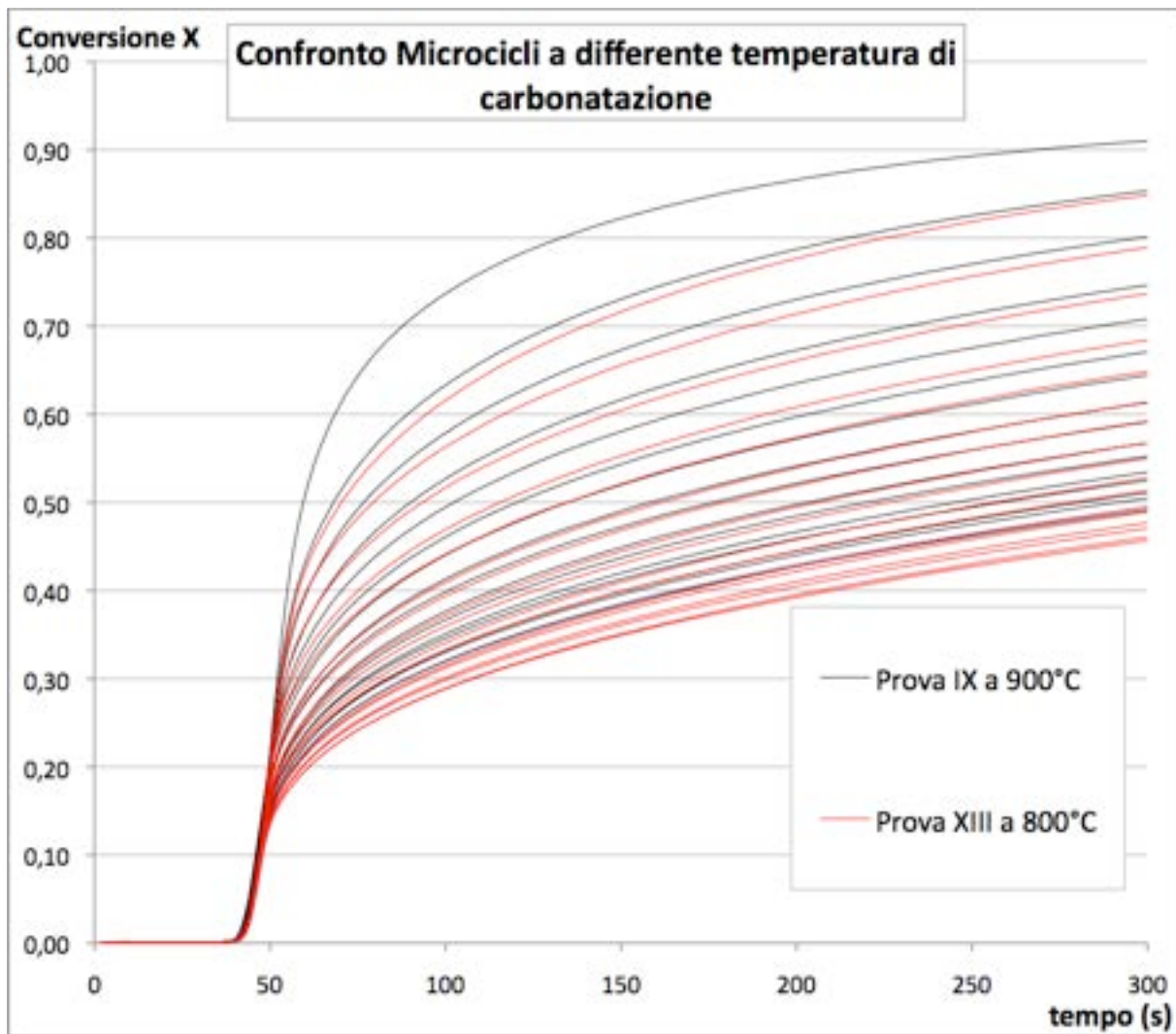


Grafico 3.9 – Confronto microcicli prova IX, prova XIII a differente temperatura di carbonatazione

Il *Grafico 3.9* mostra per il primo ciclo di separazione-rigenerazione, l'effetto della temperatura sulla conversione della particella di dolomite in funzione del tempo. Come è facile notare a temperature più alte si ha Conversione maggiore.

Per studiare l'influenza che la temperatura esercita sulla reazione dell'ossido di calcio con l'anidride carbonica, sono state condotte prove sperimentali a due differenti temperature (800°C – 900°C). Si vede che all'inizio della reazione gas-solido, le resistenze alla diffusione possono essere trascurate. Per le due temperature analizzate, la reazione gas-solido mostra, nella parte iniziale del processo una curva conversione-tempo con una pendenza che cresce all'aumentare della temperatura. Quindi in conclusione, l'effetto della resistenza alla diffusione può essere trascurato a differenza dei valori di Conversione ultima, che per la prova IX a 900°C varia da 92% al 52% mentre per la prova XIII si ha variazione che va dal 88% del primo ciclo al 46% dell'ultimo. Ciò è in totale accordo con la letteratura.

3.6 Confronto Macro cicli – Micro cicli

Questo paragrafo illustra i confronti tra Conversione dei Macro cicli e Conversione dei Micro cicli. I parametri delle prove a raffronto sono gli stessi tranne la durata della carbonatazione. Tutti i confronti sono stati analizzati a 5 minuti di carbonatazione, anche per i Macro cicli. In generale, dai seguenti confronti si nota una differenza notevole tra i Macro cicli ed i Micro cicli. Infatti, in tutti i confronti le prove a 30 minuti presentano risultati più alti di Conversione ultima, rispetto alle prove a 5 minuti, soprattutto negli ultimi cicli. Gli andamenti delle curve di Conversione, invece, sono molto simili, sia per l'effetto della nucleazione sia per l'effetto della resistenza alla diffusione.

3.6.1 Confronto prove I – VIII

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
I	30	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)
VIII	5	600°C	10°C/min	A	0,4-0,6	N ₂ (30)

Tabella 3.10 – Confronto prova I - VIII

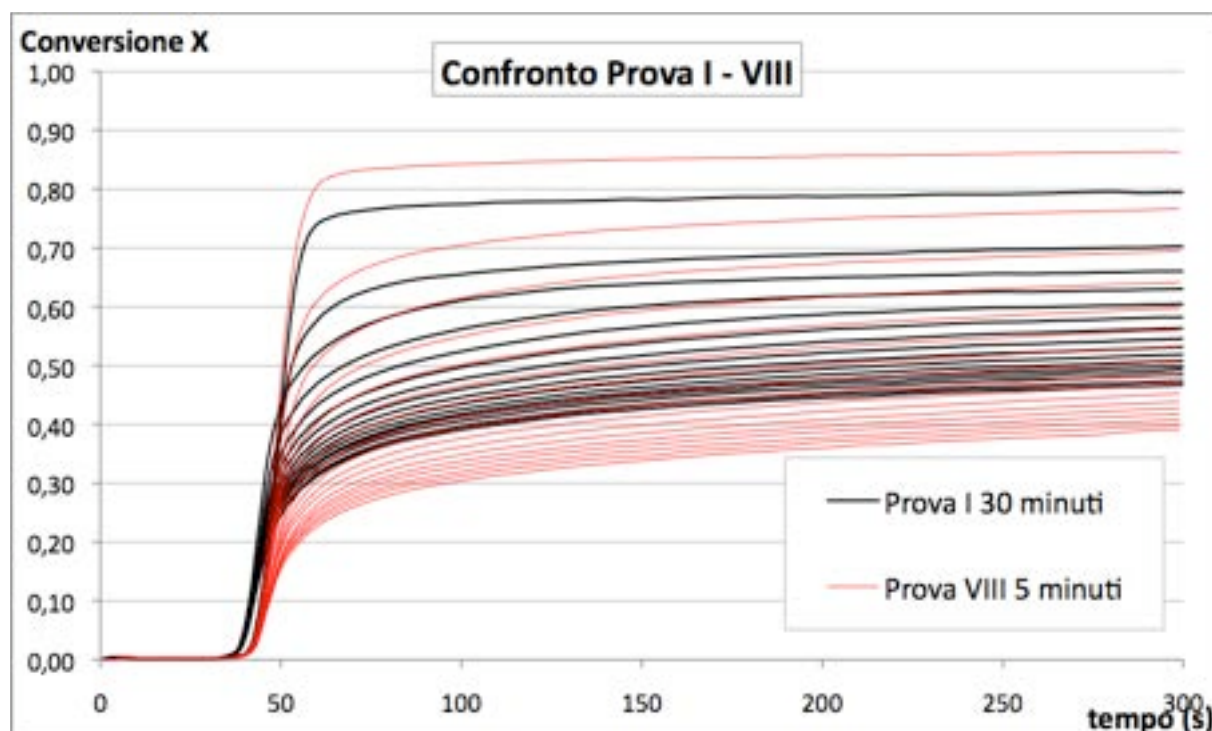


Grafico 3.10 – Confronto prova I - VIII

Dal Grafico 3.10 Si nota una leggera variazione del periodo di nucleazione, seguito da un andamento delle curve di Conversione pressochè simile. I valori di Conversione ultima, invece, presentano valori diversi soprattutto negli ultimi cicli. In questo caso la prova a 5 minuti di

carbonatazione presenta Conversione maggiore nel primo ciclo arrivando ad un massimo 88% a differenza dell'ultimo che arriva ad un massimo del 80%.

3.6.2 Confronto prove III – X

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
III	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
X	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

Tabella 3.11 – Confronto prova III – X

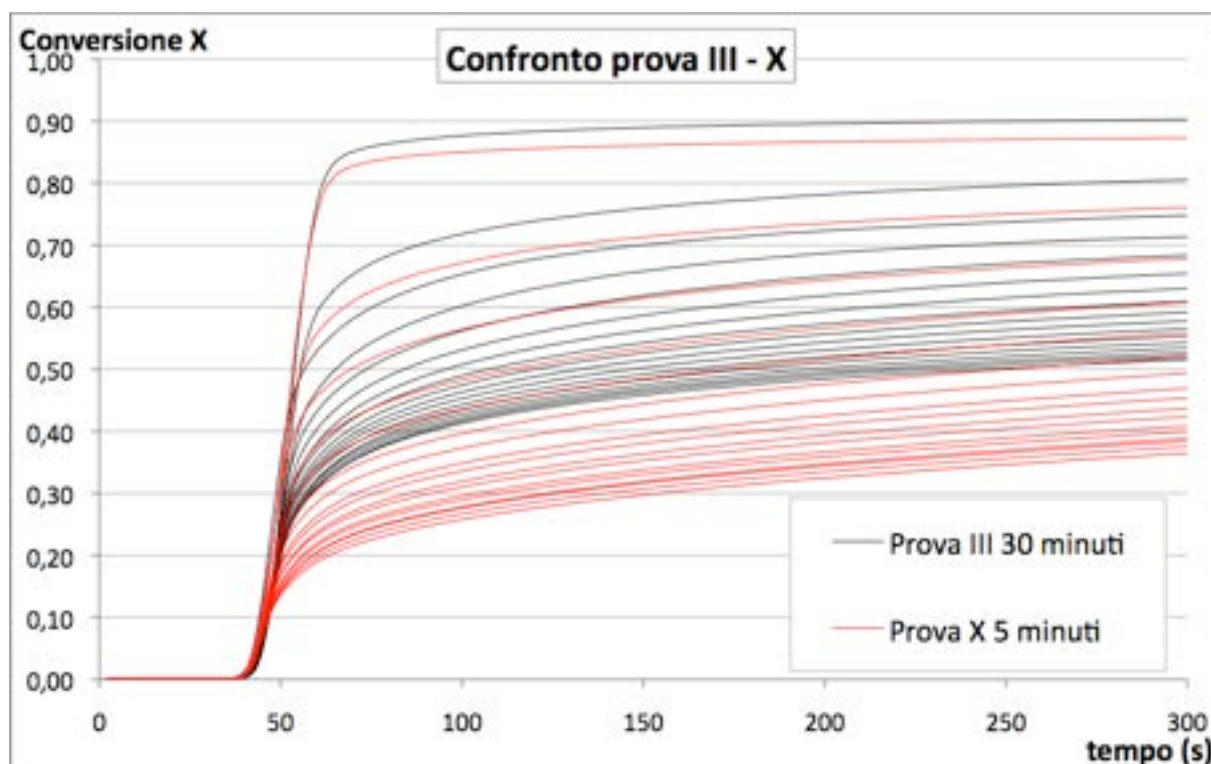


Grafico 3.11 – Confronto prova III - X

In questo caso, come si può notare dal *Grafico 3.11* i Macro cicli presentano Conversione ultima maggiore in tutti i cicli nei primi 5 minuti di Carbonatazione. L'andamento, invece, appare simile nelle due prove.

3.6.3 Confronto prove IV – XII

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
IV	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)
XII	5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	N ₂ (30)

Tabella 3.12 – Confronto prova IV - XII

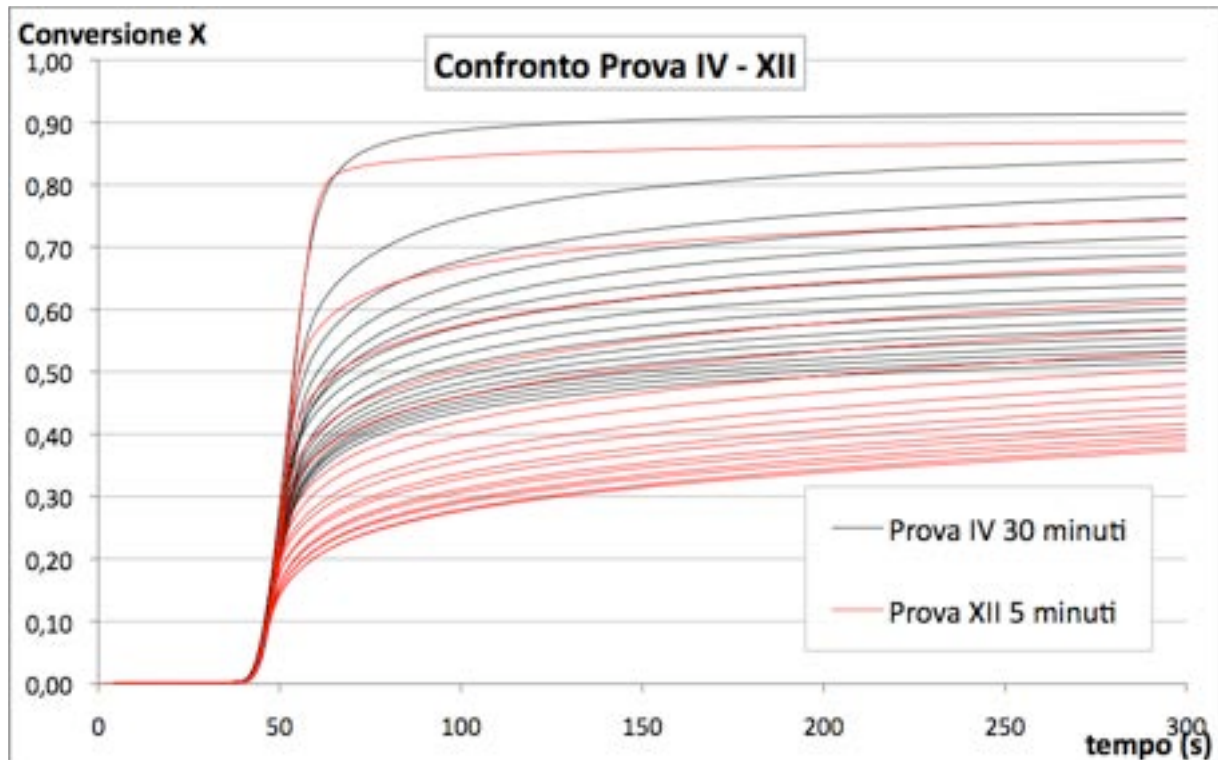


Grafico 3.12 – Confronto prova IV -XII

Anche in questo caso si nota una notevole differenza tra la prova a 30 minuti e la prova a 5 minuti, soprattutto negli ultimi cicli. L'andamento è simile.

3.6.4 Confronto prove V – IX

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	v di r	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
V	30	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (60)
IX	5+2	600°C	10°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

Tabella 3.13 – Confronto prova V - IX

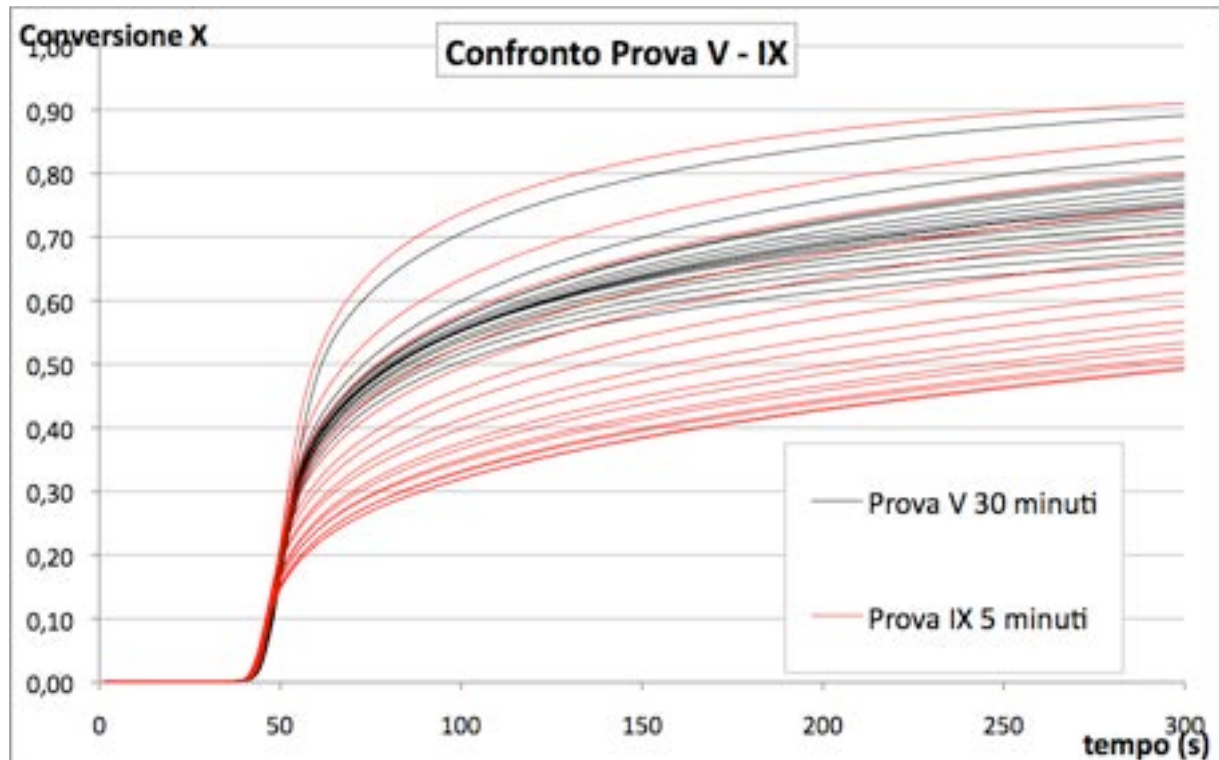


Grafico 3.13 – Confronto prova V - IX

In questo caso la prova breve ha, nei primi cicli, valori di Conversione ultima maggiori rispetto alla prova a 30 minuti. La differenza però si nota negli ultimi cicli, che, come sempre accade, presenta Conversione ultima minore rispetto alla prova a 30 minuti. L'effetto della resistenza alla diffusione sembra essere più robusto in queste prove in atmosfera di CO₂.

3.6.5 Confronto prove VI – XI

n° prova	Durata min.	T. carbonatazione °C	Rampa	Massa mg	Granulometria mm	Atmosfera
VI	30	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)
XI	5+2	600°C	50°C/min	B	0,4-0,6	CO ₂ (30)

Tabella 3.14 – Confronto prova VI - XI

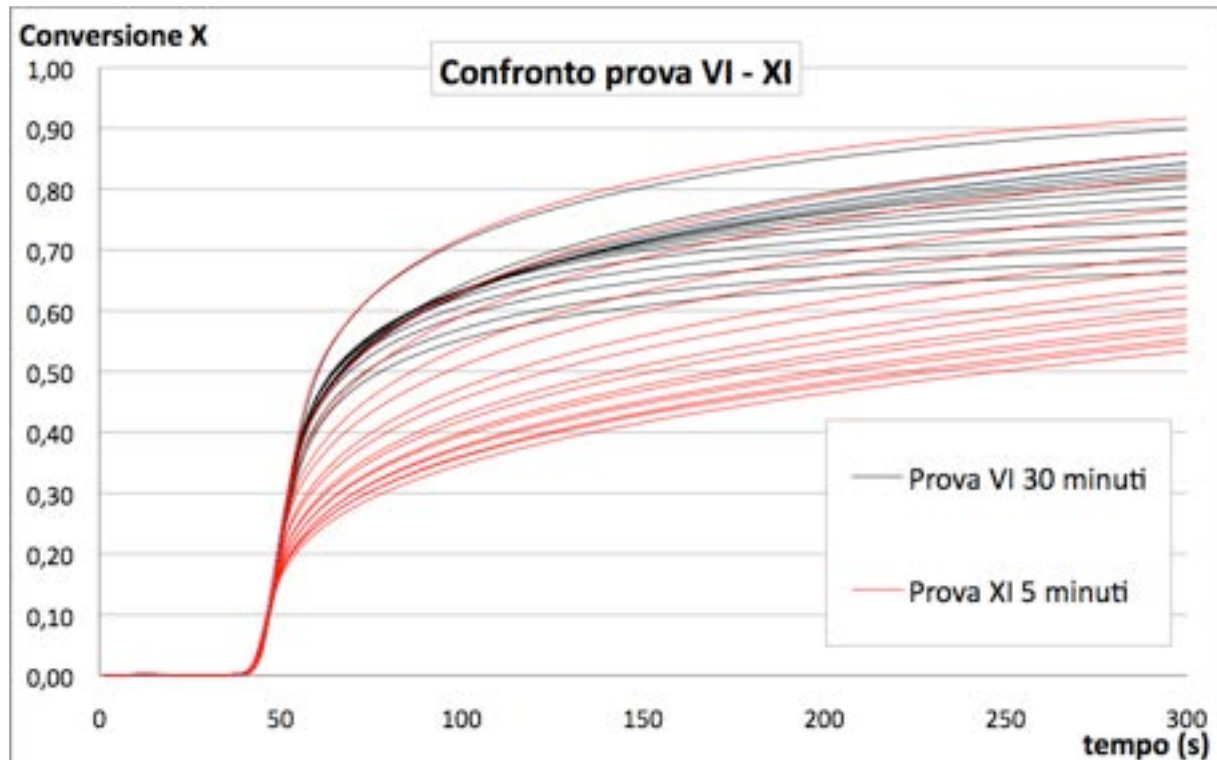


Grafico 3.14 – Confronto prova VI - XI

Questo confronto vede valori di Conversione ultima simile nei primi cicli, ossia il 90%, rispetto agli ultimi che presentano valori molto differenti. L'ultimo ciclo della prova a 30 minuti è del 63% a differenza dell'ultimo ciclo della prova a 5 minuti che presenta valori del 53% circa.

4.- Conclusioni

In questo rapporto sono stati studiati i confronti fra tutte le prove sperimentali effettuate nel laboratorio chimico del laboratorio UTTEI-COMSO del CRE Casaccia, che hanno portato alle seguenti conclusioni:

- La principale classificazione delle prove sperimentali si è basata sulla durata della carbonatazione, ossia sulla durata della reazione di cattura della CO₂ del letto fisso di CaO fino a formare CaCO₃. Sono state suddivise infatti le prove da 30 minuti da quelle a 5 minuti. I microcicli hanno avuto conversione ultima minore in tutte le prove con decadimento maggiore rispetto ai macrocicli. Questo è stato dovuto al fatto che, probabilmente, nei primi minuti di carbonatazione, le reazioni non riescono a completarsi del tutto e che quindi la cinetica chimica e non la diffusione sia il meccanismo controllante. Di contro a quanto detto però, i microcicli, confrontati con i macrocicli nei primi 5 minuti di reazione di carbonatazione, ossia per la durata dei microcicli stessi, hanno avuto risultati pressoché uguali. Gli andamenti delle curve di conversione, invece, sono stati molto simili, sia per l'effetto della nucleazione sia per l'effetto della resistenza alla diffusione.

- L'utilizzo di CO₂ in prima calcinazione ha fornito sicuramente gli esiti più interessanti in termini di conversione ultima. La CO₂ in prima calcinazione è stata impiegata per avere una valutazione corretta del quantitativo di carbonati all'interno dei campioni di dolomite ai fini della determinazione della massima quantità catturabile in conversione. Le prove in CO₂ hanno portato a valori di conversione ultima in tutti i cicli molto più alti rispetto alle prove in prima calcinazione di N₂, che hanno avuto invece un normale decadimento del sorbente. La prova V a 30 minuti di carbonatazione, a 600°C, a 10°C/min, granulometria 0,4-0,6 mm è stata quella che ha fornito risultati migliori con valori del 95% del primo ciclo al 78% nel diciottesimo. Di contro però si è notato, in tutte le prove in CO₂, che le curve conversione-tempo sono nei primi minuti di carbonatazione rispetto alle prove in N₂, che hanno avuto invece un aumento più rapido di conversione. Ciò è dovuto alla maggiore resistenza alla diffusione della reazione gas – solido.

- La diversa massa dei campioni di dolomite utilizzata nelle prove ha fornito risultati differenti. I campioni di massa più piccola (3 mg) hanno avuto conversione ultima minore in tutti i cicli calcinazione-carbonatazione. Il comportamento dei campioni di massa più grande, ossia 8 mg e 16 mg hanno invece avuto un andamento simile. Di contro, però, la curva di conversione a 16 mg ha avuto una pendenza lievemente più bassa suggerendo che l'influenza della resistenza alla diffusione

della reazione gas-solido attraverso il campione inizia ad avere una certa importanza per masse più grandi.

- La velocità di riscaldamento e raffreddamento con la quale la camera di reazione, partendo ad una T di 50°C, ha raggiunto i 900°C per poi scendere ai 600°C, non ha assunto particolare rilevanza a meno di una leggera differenza di andamento della conversione negli ultimi cicli delle prove.

- L'utilizzo di granulometria più grande delle particelle di dolomite non ha avuto forte influenza. Infatti, i valori di conversione ultima della prova con particelle a granulometria 0,6 – 1,6 mm sono stati simili rispetto alla prova con particelle a granulometria 0,4 – 0,6 mm, solamente però nei primi cicli.

- Un'altra analisi è stata effettuata per le due temperature di calcinazione, ossia 900°C e 800°C. È stato esaminato se la temperatura inferiore di calcinazione potesse portare al completamento della reazione come è successo nelle prove a 900°C. I risultati hanno evidenziato che calcinare a 900°C sia condizione adatta per un maggior rendimento della conversione.

I risultati, in definitiva sono stati:

- nei primi momenti di carbonatazione, le curve mostrano un breve periodo di nucleazione seguito da un rapido aumento della conversione della particella;
- differenza di rendimento tra i macrocicli ed i microcicli. I macrocicli, complessivamente hanno offerto risultati positivi;
- i campioni di massa più grande hanno conversione ultima maggiore in tutti i cicli calcinazione-carbonatazione. La massa dei campioni non ha influenza sulla resistenza alla diffusione in queste determinate condizioni;
- al variare della temperatura di riscaldamento e raffreddamento, non assume particolare rilevanza a meno di una leggera differenza di andamento della conversione negli ultimi cicli delle prove;
- la granulometria delle particelle di CaO influenza la conversione. Infatti, i valori di conversione ultima della prova con particelle a granulometria 0,6 – 1,6 mm sono superiori rispetto alla prova con particelle a granulometria 0,4 – 0,6 mm nei primi cicli;
- la temperatura di calcinazione adatta è stata a 900°C;

- si nota una differenza notevole tra i macrocicli ed i microcicli. Infatti, le prove a 30 minuti presentano risultati più alti di conversione ultima, rispetto alle prove a 5 minuti, in tutti i cicli calcinazione-carbonatazione.

5.- Bibliografia

- 1.- R. Bottom , “Thermogravimetric Analysis” In Principles and applications of thermal analysis” Ed Gabbott P, Blackwell Publishing Ltd, 2008.
- 2.- A.Calabrò, S. Scaccia, C. Herce, J. Ciocca. Separazione e cattura di anidride carbonica da correnti gassose mediante dolomite calcinata. Studio del comportamento del sorbente al variare del numero di cicli. Report COMSO/2010/013. 2010.
- 3.- M. Samtani, D. Dollimore, F. W. Wilburn, K. Alexander, Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide, *Thermochimica Acta*. 2001; 367-368, p. 285-295.
- 4.- S. Stendardo, P. Deiana, A. Calabrò. “Modello short-cut dinamico di un reattore catalitico per la cattura dell’anidride carbonica con dolomite”. Report ENEA RSE/2009/21, 2009.
- 5.- E. Stefaniak, B. Bilinski, R. Dobrowolski, P. Staszczuk, J. Wojcik. The influence of preparation conditions on adsorption properties and porosity of dolomite-based sorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002; 208, P. 337-345
- 6.- A.Calabrò, S. Stendardo. Attività sperimentale da laboratorio sul ciclo CaO-CaCO₃ per la cattura della CO₂ ad alta temperatura”. Report ENEA RSE/2009/26, 2009.
- 7.- K. Gallucci, S. Stendardo, P.U. Foscolo, CO₂ capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008: 33, p. 3049-3055
- 8.- S. Stendardo, P.U. Foscolo, Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent, *Chemical Engineering Science*, 2009: 64, p. 2343-2352