

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE

***CINETICA DELL'EROSIONE CHIMICA ACCELERATA DI RESIDUI DI
MINIERA PER LA CATTURA DIRETTA DI ANIDRIDE CARBONICA***

Relatore: Prof.ssa Valentina Prigiobbe

Laureanda: Denise Celsan

2033005

ABSTRACT

L'aumento della concentrazione atmosferica di anidride carbonica (CO₂) rappresenta una delle principali cause dell'intensificazione dell'effetto serra e di conseguenza del cambiamento climatico a cui stiamo assistendo. Oltre a dover ridurre le emissioni di CO₂ utilizzando fonti rinnovabili è necessario rimuovere e sequestrare parte dell'anidride carbonica già emessa.

La mineralizzazione dell'anidride carbonica fa parte delle tecnologie CSS (carbon sequestration and storage) ed è una soluzione promettente per stoccare l'anidride carbonica in carbonati che sono termodinamicamente stabili. Questo avviene grazie alla reazione tra CO₂ e materiali contenenti ossidi di metalli. La mineralizzazione della CO₂ può avvenire in modo diretto (i minerali sono carbonati in un solo step) o in modo indiretto (i componenti reattivi sono prima estratti dalla matrice minerale e poi carbonati successivamente).

Il presente studio investiga il primo step del processo indiretto, cioè la dissoluzione accelerata di scarti di miniera usando acidi organici e mantenendo le condizioni ambientali. Il campione utilizzato per la dissoluzione è stato ottenuto da un sito di estrazione di wollastonite in Oak Hill Mine, New York (USA) operato da IMERYS Wollastonite USA, LLC.

In particolare, si è innanzitutto caratterizzato il campione da un punto di vista mineralogico e petrologico e successivamente sono stati effettuati esperimenti a condizioni di temperatura e pressioni controllate ma di diversa durata (da 30 minuti fino a 24 ore) per sviluppare un modello cinetico abbinato con la geochimica per analizzare e sviluppare il processo in larga scala. Gli esperimenti sono stati condotti sia su materiale non macinato che materiale macinato, per quantificare l'influenza della macinazione sulla dissoluzione. Le soluzioni ottenute sono state tutte analizzate per determinare la percentuale di elementi estratti quali Ca, Al, Mg, Mn, Ti e Fe. Come previsto la granulometria più grossolana riduce drasticamente l'efficienza di estrazione. Tuttavia, un aumento della durata della dissoluzione fino a 24 ore ha permesso di ottenere una percentuale di estrazione del Ca fino a circa il 30%.

SOMMARIO

1	Introduzione	3
1.1	Obiettivi	6
2	Materiali	7
3	Metodologie	8
3.1	Macinazione del campione	8
3.2	Diffrazione a raggi x (XRD)	8
3.3	LOI	9
3.4	XRF	9
3.5	SET-UP SPERIMENTALE	10
3.6	ESPERIMENTI	11
3.7	ICP-MS	12
4	Risultati	13
4.1	caratterizzazione mineralogica	13
4.2	Composizione elementale	14
4.3	ESPERIMENTI	16
4.4	RISULTATI DELLE MISURE CONDOTTE CON ICP – MS	17
5	Conclusioni	25
	Bibliografia	27

1 INTRODUZIONE

È noto che la maggior percentuale di riscaldamento terrestre degli ultimi 50 anni è attribuibile alle attività antropiche che causano la dispersione in atmosfera di molteplici gas serra.

In particolare, l'anidride carbonica è il principale contributo delle attività umane. L'aumento della sua concentrazione è dovuto a deforestazione per il cambiamento dell'uso del suolo, incendi, processi industriali, ma soprattutto dall'uso dei combustibili fossili come fonte primaria di energia. [1]

La anidride carbonica, essendo un gas serra, trattiene la radiazione infrarossa riflessa dalla superficie terrestre e riemette calore riscaldando la superficie terrestre e l'atmosfera. Questo processo è fondamentale per rendere la temperatura terrestre ideale alla vita ma l'aumento delle emissioni di inquinanti ad effetto serra porta ad un eccessivo aumento di temperatura. [2]

Secondo il "Synthesis Report" del 2014 del Comitato Intergovernativo del Cambiamento Climatico (IPCC) l'emissione annuale di CO₂ nel 2011 è stata di 9,5 GtC, il 54% in più del livello del 1990.

È stato stimato che le emissioni potrebbero essere tra i 23 e gli 84 GtCO₂ nel 2050. [3]

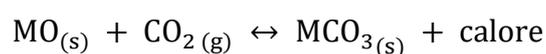
Le tecnologie possibili per ridurre le emissioni di anidride carbonica sono la riduzione del consumo di energia e il passaggio alle energie rinnovabili, aumentandone l'efficienza. Considerando la continua domanda di energia e il consumo di combustibili fossili, è necessario, oltre che ridurre le emissioni, catturare parte dell'anidride carbonica già emessa. Per questo motivo sono state sviluppate tecniche di cattura e stoccaggio di anidride carbonica (CSS) per diminuire la concentrazione di CO₂ in atmosfera (*IPCC, report 2005*).

In generale, le CCS implicano la cattura e la concentrazione dell'anidride carbonica, il trasporto al luogo di stoccaggio e la successiva isolazione dall'atmosfera. I metodi di stoccaggio sono: stoccaggio geologico (in giacimenti di petrolio e gas esauriti), stoccaggio negli oceani (avviene il diretto rilascio nell'oceano o sul fondale marino) e fissazione industriale dell'anidride carbonica in carbonati inorganici.

In particolare, un metodo per stoccare la CO₂ in modo sostenibile e permanente, è la mineralizzazione dell'anidride carbonica. Il processo è basato sull'accelerazione dell'erosione chimica delle rocce (chemical weathering) che avviene spontaneamente in natura ma in tempi lunghi. Il biossido di carbonio reagisce con gli ossidi di metalli (solitamente calcio Ca o magnesio Mg) contenuti nei minerali con formazione di carbonato termodinamicamente stabile che consente di immagazzinare in modo permanente la CO₂ in forma solida.

La carbonatazione è una reazione esotermica, la produzione di calore consentirà di ridurre i costi e l'energia consumata nel processo complessivo.

In generale la reazione è la seguente:



dove M è un metallo bivalente come calcio (Ca^{2+}) o magnesio (Mg^{2+}).

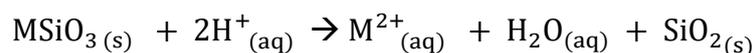
I principali vantaggi della mineralizzazione dell'anidride carbonica sono: la capacità di applicazione del processo in larga scala, il non necessario monitoraggio dopo lo stoccaggio e i prodotti stabili termodinamicamente e non tossici.

È importante sottolineare che la carbonatazione dei minerali può avvenire in due modi:

- Modo diretto, il minerale viene carbonato in una sola reazione diretta tra l'anidride carbonica e materiali solidi contenenti silicati ma avviene troppo lentamente per essere riprodotto in larga scala.
- Modo indiretto, estrazione dei componenti reattivi dal minerale (cationi metallici) e successiva carbonatazione.

In questo studio si è effettuata la carbonatazione in modo indiretto.

Per il primo step, cioè l'estrazione dei componenti reattivi, viene utilizzato un acido per accelerare la dissoluzione dei cationi del minerale dalla sua matrice:



In questo studio si prevede l'utilizzo di acidi organici deboli a concentrazioni basse per mantenere limitati i costi e aumentare la sostenibilità ambientale dell'esperimento, in particolare, nella prima parte del progetto è stato utilizzato acido formico.

I parametri, quali il pH, la pressione, la granulometria e la temperatura, sono importanti per la cinetica dell'intero processo di carbonatazione. Un pH più acido e una temperatura più alta consentono una maggiore estrazione dei componenti reattivi dei minerali ma è necessaria più energia per lo svolgimento della reazione. Lo stesso principio vale per la granulometria dei minerali, una granulometria più piccola consentirebbe una più alta superficie di contatto e quindi una potenziale maggiore estrazione, ma la macinazione dei campioni dei minerali comporterebbe un costo elevato al processo ad ampio raggio.

I minerali più adatti per la carbonatazione dell'anidride carbonica in larga scala sono i silicati di calcio e magnesio, questo per la loro abbondanza terrestre ma anche per la loro alta capacità di cattura. I minerali già ampiamente studiati e più adatti per la carbonatazione sono l'olivina ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_4$), il serpentino ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e la wollastonite (CaSiO_3) a causa della loro abbondanza sulla superficie terrestre, reattività e per il contenuto di metalli necessari per la reazione. La concentrazione nella crosta terrestre di silicati di calcio e magnesio è simile ma è stato notato che le rocce contenenti silicati di magnesio possiedono una concentrazione di MgO di circa il 50% del loro peso, questo porta ad una teorica maggiore capacità di stoccaggio di CO_2 in confronto alle rocce contenenti silicati di calcio in cui il contenuto di CaO è del 10% rispetto al loro peso (*Goff and Lackner, 1998*). [4][5]

Odiernamente diversi gruppi di ricerca stanno studiando la carbonatazione indiretta della wollastonite, cercando le condizioni termodinamiche più adatte e tenendo in considerazione i costi energetici. Lo studio di *Ghoorah et al.* (2014) [5] si è focalizzato sulla ricerca dell'acido organico più adatto per il processo: sono stati utilizzati l'acido formico, l'acido acetico e l'acido D-lattico. L'esperimento condotto con un campione di wollastonite con granulometria molto fine ha rilevato che l'acido formico è il più adatto per l'estrazione del calcio. Questi esperimenti hanno portato ad un'estrazione del 96% del calcio ma i costi sono elevati sia per la macinazione del campione sia per l'utilizzo di wollastonite pura.

Per questi motivi, la ricerca sta esplorando l'utilizzo di scarti di industrie o di miniera per il processo di carbonatazione. Questi scarti sono una risorsa alcalina disponibile e reattiva che può essere usata come materiale di partenza, in questo modo viene favorito il ricircolo dei materiali e si diminuisce l'impatto ambientale legato all'estrazione di materie prime.

In Figura 1 sono rappresentati i flussi di materiale e gli step del processo di carbonatazione di minerali e degli scarti delle industrie.

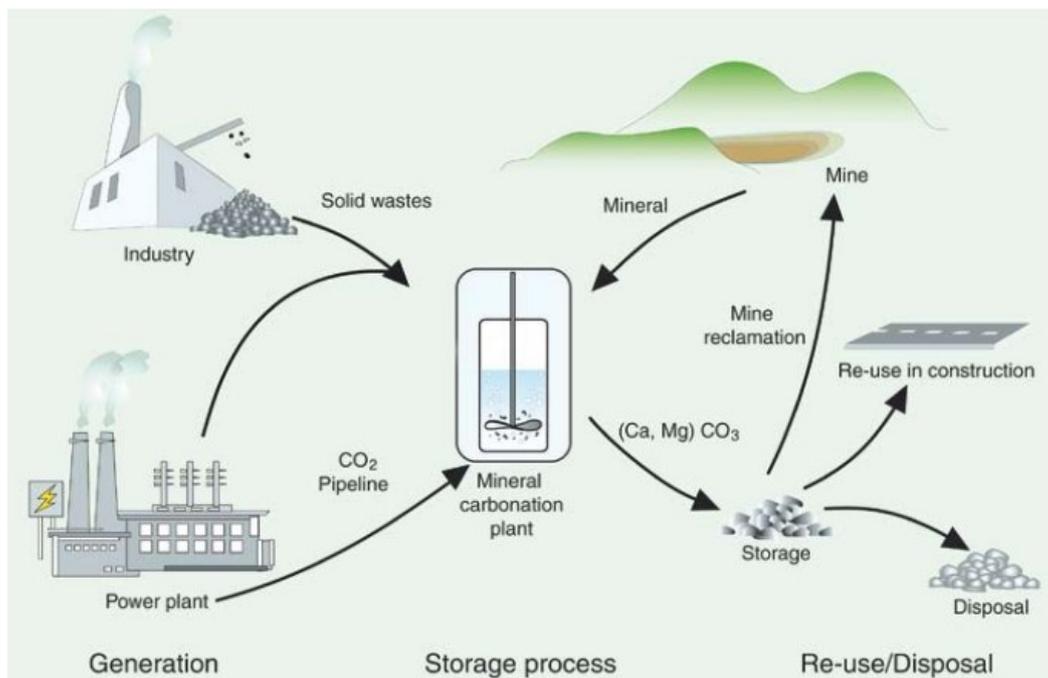


Figura 1 - Materiali e step del processo di carbonatazione (ECN, IPCC 2007)

La strategia finora descritta potrebbe essere in futuro applicata in larga scala per la rimozione di CO₂ da gas di combustione oppure direttamente per la rimozione della CO₂ nell'atmosfera ("Enhanced Weathering") [6]. Quest'ultima è una tecnica di geingegneria che consente la diminuzione e il contrasto del cambiamento climatico. La tecnica prevede lo spargimento di minerali silicatici di granulometria fine sulla superficie del terreno, il successivo rilascio di cationi consentirà di convertire

l'anidride carbonica nei corrispettivi carbonati. Questo processo, oltre che alla cattura della CO₂, incrementa il pH del suolo e apporta nutrienti. Al giorno d'oggi è necessario uno studio approfondito dei rischi e delle possibili conseguenze di questo processo, potrebbero alterarsi i cicli biogeochimici naturali e di conseguenza verificarsi effetti secondari dovuti all'alterazione. Queste sono ipotesi che dovranno essere considerate. [6]

1.1 OBIETTIVI

Lo scopo del progetto è integrare la mineralizzazione dell'anidride carbonica come tecnica di CCS con le operazioni di estrazione in miniera, per questo motivo i campioni utilizzati derivano da siti di miniera di wollastonite (Oak Hill mine, New York, USA). La wollastonite è il minerale più studiato e ben definito nel campo della mineralizzazione dell'anidride carbonica, ma è anche un ricercato minerale di processo in diverse industrie, per esempio quella edile e dell'aeronautica. Inoltre, per utilizzarla nella cattura di anidride carbonica è richiesta una frantumazione ad alta densità energetica per aumentarne la reattività.

Per questi motivi, il presente progetto si concentra sugli scarti di miniera che sono un sottoprodotto tossico dell'estrazione di wollastonite che risulta già con granulometria fine dal processo.

La sfida principale dell'uso degli scarti come materia prima per il processo è la mineralogia mista, cioè ci sono diversi minerali che competono per la reattività acquosa. [7]

L'attività svolta in laboratorio ha avuto come obiettivo l'identificazione delle condizioni operative ideali per massimizzare l'estrazione del calcio dai minerali del campione. Nello specifico, si sono mantenute condizioni ambientali sia di pressione sia di temperatura e si sono utilizzati acidi organici a bassa concentrazione per far sì che il processo si possa ripetere in larga scala limitando i costi.

È importante sottolineare che massimizzando la dissoluzione dei metalli, quali calcio (Ca) e magnesio (Mg), del campione si massimizza anche il potenziale sequestro di carbonio, per questo motivo, è fondamentale trovare i parametri e le condizioni ottimali con cui lavorare.

Inoltre, è stata studiata l'estrazione di altri elementi fondamentali per lo sviluppo di tecnologie e di rilievo in ambito economico quali ferro (Fe), alluminio (Al), manganese (Mn) e titanio (Ti).

2 MATERIALI

Il materiale utilizzato per il progetto è costituito da scarti di miniera (mine tailings) dove viene estratta la wollastonite. La wollastonite è un metasilicato di calcio, CaSiO_3 , molto comune in rocce metamorfiche di contatto derivanti da calcari.

Il giacimento di miniera è l'Oak Hill Mine, la quale si trova a Lewis, New York, le operazioni di estrazione sono state svolte da IMERYS Wollastonite USA, LLC.

Questi minerali si sono formati in un complesso idrotermale associato alla collocazione di un plutone anortositico. A seguito del metamorfismo da contatto e alla trasformazione chimica delle rocce causata da infiltrazione di un grande volume di acqua meteorica, i calcari sono stati sostituiti da wollastonite, granato e clinopirosseno. [8]

Il campione utilizzato si presenta inodore, non infiammabile, insolubile in acqua e chimicamente stabile nelle normali condizioni ambientali.

Oltre al campione di scarti di miniera siamo stato investigato anche un campione puro di wollastonite tramite una serie di esperimenti paralleli a quelli di questa tesi per confrontare i risultati (*Figura 2*). Si può notare come il campione di scarti di miniera è visibilmente differente rispetto alla wollastonite pura, si possono distinguere particelle di differente misura, con diverso colore e forma che testimoniano la presenza di minerali diversi dalla wollastonite.

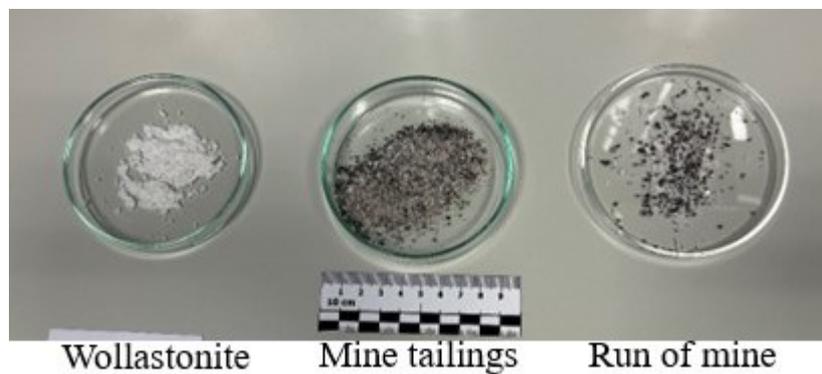


Figura 2 – Campioni utilizzati, in ordine da sinistra: Wollastonite, Mine tailings e run-of-mine (ROM)

3 METODOLOGIE

Per la caratterizzazione mineralogica, petrologica e geochimica, il campione è stato macinato finemente e si sono state svolte una serie di analisi in bulk:

- Diffrazione a raggi X (XRD)
- Loss of ignition (LOI)
- Fluorescenza a raggi X (XRF)

Il campione così caratterizzato è stato poi sottoposto ad un processo di dissoluzione con acidi organici a condizioni di P-T controllate. La soluzione ottenuta è stata analizzata tramite spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).

3.1 MACINAZIONE DEL CAMPIONE

I campioni per le analisi di roccia totale come XRD e XRF devono essere precedentemente sottoposti a un processo di riduzione che avviene per frantumazione e macinazione fino alla granulometria desiderata. In dettaglio, per le analisi citate è necessaria una riduzione a polvere ($< 75\mu\text{m}$) tramite mulini, essi sono dispositivi di macinazione con un mortaio in agata. Sono stati macinati circa dieci grammi per eseguire le analisi in bulk. [10]

3.2 DIFFRAZIONE A RAGGI X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica non distruttiva che consiste nell'identificazione delle fasi cristalline, nella stima semiquantitativa e nella determinazione quantitativa di fasi cristalline. I piani atomici di un cristallo fanno sì che un fascio incidente di raggi X interferisca uno con l'altro quando lasciano il cristallo. Purché siano utilizzati per lo studio della struttura cristallina la spaziatura nel reticolo cristallino deve essere dello stesso ordine della lunghezza d'onda, per questo motivo la radiazione adatta sono i raggi X.

L'interazione dei raggi incidenti con il campione produce un'interferenza costruttiva e un raggio diffratto quando le condizioni soddisfano la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

dove:

- n è l'ordine di diffrazione (numero intero)
- θ è l'angolo di diffrazione
- λ è la lunghezza d'onda dei raggi X
- d è la spaziatura interplanare che genera la diffrazione

La tecnica si basa sul fatto che ogni sostanza cristallina fornisca un pattern e la stessa sostanza da sempre lo stesso pattern, il modello di diffrazione dei raggi X di una sostanza pura è utilizzato come un'impronta digitale della sostanza [11].

Le analisi sono svolte con lo strumento Philips X'Pert Pro Diffractometer (PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands) che opera con geometria Bragg Brentano. I dati di diffrazione sono stati acquisiti tra 3° e $85^\circ 2\theta$, con un intervallo di passo angolare di $0,017^\circ$ e una durata di esposizione di 100 secondi per ogni passo.

I campioni utilizzati sono stati macinati finemente con dimensioni inferiori a 75 micron e mescolati con uno standard interno (ossido di zinco) in rapporto 5:1 per quantificare il contenuto amorfo. il campione viene posto nell'apposito contenitore distribuendolo in modo uniforme ed omogeneo.

3.3 LOI

La tecnica LOI (Loss on Ignition) consente di eliminare tutte le sostanze volatili all'interno del campione, esse possono essere composti idrati o costituiti da CO_2 da carbonati. I campioni sono sottoposti a calcinazione per determinare la perdita al fuoco, vengono posti in una muffola a 860°C per circa 20 minuti e successivamente a 980°C per circa due ore. Questo processo è una parte fondamentale della preparazione per l'analisi XRF.

3.4 XRF

L'XRF è una tecnica di spettroscopia in emissione di raggi X, non distruttiva, che permette la determinazione degli elementi di una matrice solida, si possono determinare elementi maggiori, minori e in traccia. In dettaglio, gli elementi sono individuati grazie all'analisi della radiazione X emessa dal campione dopo opportuna eccitazione atomica con determinata energia.

Vengono utilizzati campioni geologici naturali come standard di riferimento, i quali avranno uno spettro caratteristico con righe ad energia note.

I campioni sono precedentemente preparati in perla grazie ad opportuna fusione e utilizzando il tetraborato di litio in diluizione 1:10, in questo modo vengono ridotti gli effetti di assorbimento.

Il tempo di analisi dell'XRF per ogni campione è di circa un'ora e mezza.

Per le analisi è stato utilizzato lo spettrometro sequenziale WDS Panalytical Zetium.

3.5 SET-UP SPERIMENTALE

Gli esperimenti di dissoluzione sono stati svolti nel laboratorio di Geochimica, il banco di lavoro con la strumentazione utilizzata è riportato nella Figura 3.



Figura 3 - Banco di lavoro del laboratorio di Geochimica

Il reattore utilizzato per la dissoluzione è un Uniclave di tipo 1 (Büchiglauster) con agitazione e recipiente di reazione in vetro borosilicato da un litro. Il reattore consente di lavorare fino a 6 bar, per gli esperimenti eseguiti si è mantenuta la pressione atmosferica [9]. Lo strumento è collegato ad un termostato a circolazione con bagno per raffreddamento (Ministat 230, Huber) per il controllo della temperatura durante gli esperimenti, esso ha un intervallo di temperatura di lavoro tra -40°C e 200°C ed una costanza di $0,02^{\circ}\text{C}$ (Figura 4 e 5). Attraverso il collegamento con il computer è possibile ottenere i dati della temperatura al variare del tempo e il relativo grafico.

È presente un pH metro da banco (Thermo Scientific™ pHmetro Orion Star™ A211) per la misura del pH.



Figura 4 - Reattore, termostato e agitatore



Figura 5 - Dettaglio del recipiente del reattore contenente la soluzione in analisi

3.6 ESPERIMENTI

Per ogni esperimento il campione è stato pesato utilizzando la bilancia analitica (sensibilità 0,001 g). La preparazione dell'acido formico è stata svolta sotto cappa aspirante: si è prelevato l'acido formico concentrato utilizzando una micropipetta (sensibilità 500 μL) opportunamente calibrata e si è posto in un cilindro di volume adeguato alla diluizione. Prima di ogni esperimento, si è misurato il pH della soluzione di acido formico con il pH metro da banco, opportunamente calibrato con soluzioni tampone standard (4.01, 7.00, 10.01).

Successivamente, il campione e la soluzione acida sono stati posti all'interno del contenitore in vetro del reattore. Una volta chiuso il contenitore, si è azionato il termostato alla temperatura desiderata e l'agitatore è stato a sua volta attivato alla velocità desiderata. Ogni esperimento è stato condotto con una specifica temperatura e durata che saranno descritte dettagliatamente in seguito.

Alla fine dell'esperimento, la soluzione è stata raccolta. Una parte di essa è stata filtrata tramite una siringa e un filtro da 0,45 μm , mentre una parte è stata utilizzata per la misura del pH.

La soluzione filtrata è stata diluita 1:10 e 1:100 grazie all'utilizzo di una micropipetta (sensibilità 100 μL) per lo svolgimento delle successive analisi.

Dopo ogni esperimento si è formato un residuo solido, per gli ultimi esperimenti è stato raccolto. Il residuo è stato filtrato con carta da filtro ed è stato lavato con acqua ultrapura.

3.7 ICP-MS

L'analisi per la determinazione quantitativa degli elementi dopo la dissoluzione dei minerali in acido organico è effettuata tramite spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS), è possibile determinare la concentrazione della maggior parte degli elementi della tavola periodica in concentrazione dell'ordine dei ppm (parti per milioni), ppb (parti per miliardo) e ppt (parti per trilione). Lo strumento utilizzato è ICP-MS a triplo quadrupolo (ICP-QQQ) Agilent 8900.

Il campione liquido viene convertito in aerosol in un nebulizzatore utilizzando il gas argon, la nebbia di aerosol passa attraverso una camera di nebulizzazione dove le goccioline più grandi vengono eliminate. Le goccioline più fini raggiungono il plasma dove vengono convertite in ioni.

L'elemento distintivo dell' ICP-QQQ è l'utilizzo di tre quadrupoli disposti in serie:

- Q1 (primo quadrupolo): è un filtro di massa che seleziona gli ioni in base al rapporto massa/carica (m/z) e permette solo a specifici ioni di passare.
- Q2: è la cella di collisione/reazione (CRC) per separare gli ioni analiti dagli altri ioni
- Q3 (secondo quadrupolo): respinge gli ioni con rapporto m/z diverso e trasmette l'analita privo di interferenze al rivelatore

Gli ioni selezionati raggiungono il rivelatore, è un moltiplicatore di elettroni a dinodo discreto. Per ogni massa misurata i conteggi registrati dal rivelatore vengono elaborati dal software di analisi dei dati. Il software calcola la concentrazione di ciascun elemento confrontando i conteggi misurati con i conteggi di una soluzione di riferimento a concentrazione nota [12].

In particolare, abbiamo ricercato la concentrazione dei seguenti elementi: Ca, Mn, Mg, Ti, Fe e Al. Per effettuare le analisi, in base all'elemento ricercato, abbiamo utilizzato il campione diluito 1:10 o 1:100.

4 RISULTATI

4.1 CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICA

L'analisi del campione con diffrazione a raggi X ha permesso di ottenere il diffrattogramma (Figura 6).

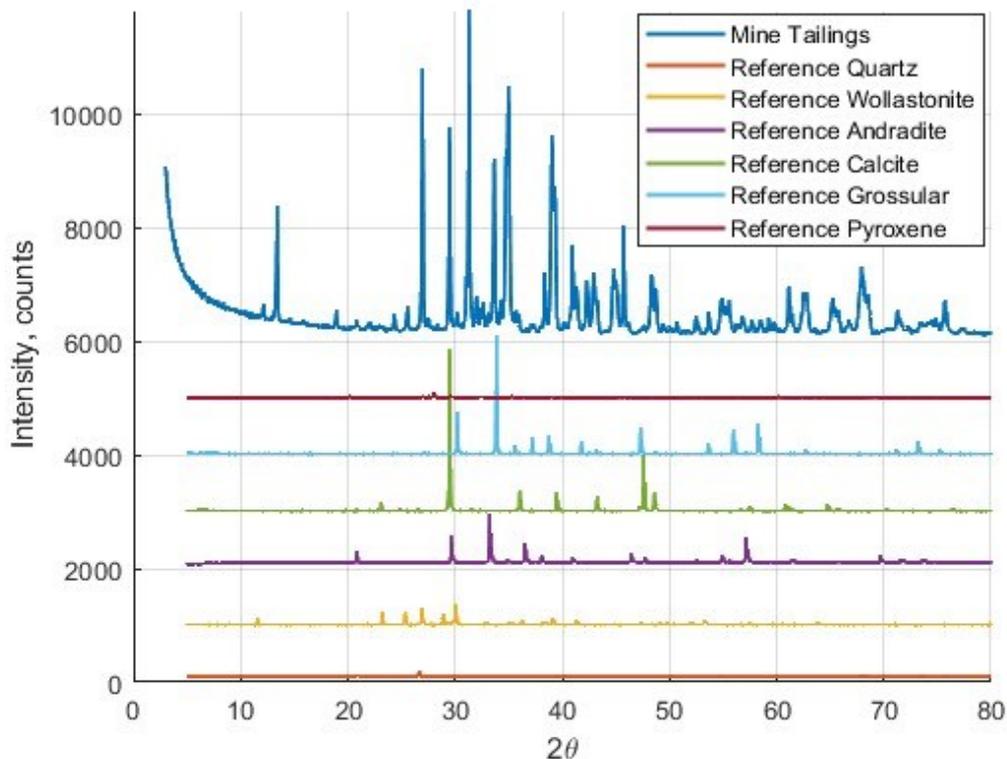


Figura 6 – Diffrattogramma del campione mine tailings con i profili di maggiori minerali presenti nel materiale.

Nella Tabella 1 è riportata l'analisi quantitativa con metodo Rietveld da cui si sono ottenute le stime dei valori wt.% delle fasi mineralogiche. Il residuo pesato di profilo (Rwp) è pari a 7.42%. Possiamo affermare che il campione presenta wollastonite, granati (almeno due differenti specie), calcite, quarzo, k-feldspato (miglior corrispondenza con microclino), pirosseno (possibile diopside), plagioclasio (possibile albite) e anfibolo.

Tabella 1 – Risultati analisi quantitativa fasi mineralogiche espresse in wt.%

Campione di “mine tailings”	
Wollastonite	45,3
Andradite	24,3
Grossularia	13,3
Pirosseno	6,3
Plagioclasio	3,1
Anfibolo	2,8
K- feldspato	2
Calcite	1,7
Quarzo	1,2
Totale	100

I risultati confermano la presenza predominante della wollastonite e ci permettono di identificare i minerali di colore scuro che si possono notare ad occhio nudo nel campione, quelli in maggiore concentrazione sono l'andradite, ortosilicato di calcio e ferro, e la grossularia, nesosilicato di calcio e alluminio. Inoltre, è stato possibile determinare i minerali con basse concentrazioni (minori del 10%), i quali sono pirosseno, plagioclasio, anfibolo, calcite e quarzo.

Il campione è stato sottoposto anche ad un'analisi con ossido di zinco per la determinazione della quantità amorfa ma quest'ultima è inferiore al limite di quantificazione (5 wt.%) della tecnica.

4.2 COMPOSIZIONE ELEMENTALE

I risultati ottenuti dalla fluorescenza a raggi X degli elementi maggiori e in traccia sono riportati nelle tabelle sottostanti (Tabella 2 e Tabella 3).

Il risultato della perdita al fuoco, dopo il riscaldamento del campione in muffola, è espresso in wt% ed è 0,78. Il valore basso testimonia la bassa presenza di composti volatili all'interno del campione.

Tabella 2 – Concentrazione in wt.% degli ossidi maggiori determinati con il metodo XRF

Campione di “mine tailings”	
SiO ₂	44,89
CaO	38,16
Fe ₂ O ₃	9,06
Al ₂ O ₃	5,57
MgO	0,86
TiO ₂	0,67
Na ₂ O	0,25
P ₂ O ₅	0,21
MnO	0,19
K ₂ O	0,08
Tot	99,94

Tabella 3 - risultati elementi in traccia da analisi XRF espressi in ppm

Campione di “mine tailings”	
S	138
Zr	127
Sc	71
Sr	69
V	36
Zn	35
Ce	29
Nd	25
Cr	24
Y	22
Co	11
La	11
Ga	9
Rb	6
Cu	6
Ni	6
Th	0
Ba	<10
Pb	<5
U	<3
Nb	<3
Cl*	683
*elemento rilevato con analisi senza standard	

Grazie ai risultati riportati in Tabella 2 si può notare che SiO_2 e CaO costituiscono circa l'83% del campione in esame, i quali testimoniano la presenza di wollastonite. Successivamente, in termini di concentrazione, troviamo Fe_2O_3 (9,06%) e Al_2O_3 (5,57) che confermano i risultati ottenuti dalla diffrazione a raggi X, infatti l'andradite è un minerale contenente ferro e la grossularia è un minerale contenente alluminio.

4.3 ESPERIMENTI

Il campione mine tailings è stato posto nel reattore con la soluzione di acido formico come descritto precedentemente. Nella Tabella 4 sono riportati i parametri e le condizioni di lavoro di ogni esperimento svolto, la massa del campione (2,9 g), la concentrazione dell'acido formico (0,1 M) e il volume della soluzione (0,5 L) sono invariati in tutti gli esperimenti.

Il primo set di esperimenti è stato condotto con il campione tal quale, esso ha granulometria variabile tra 1 e 1,5 mm, successivamente sono stati svolti esperimenti con il campione macinato, granulometria <63 µm, per confrontare i risultati e determinare i vantaggi di una granulometria più fine.

Come si evince dalla tabella per il campione con granulometria maggiore (d) è necessaria una velocità di mixing maggiore per avere tutto il campione in sospensione.

Tabella 4 - Parametri e condizioni degli esperimenti svolti, il volume della soluzione è 0.5 L, la concentrazione dell'acido formico è 0.1 M e la massa del campione è 2,9 g per tutti gli esperimenti.

Exp	Granulometria (µm)	T (°C)	Tempo (min)	Mixing (rpm)	pH iniziale	pH finale
1	~1mm	40	360	800	2,33	2,53
2	<63 µm	40	360	600	2,35	3,33
3	~1mm	80	360	950	2,42	2,57
4	<63 µm	80	180	600	2,32	3,10
5	~1mm	80	1440	950	2,29	2,70

4.4 RISULTATI DELLE MISURE CONDOTTE CON ICP – MS

L'analisi del campione dopo la dissoluzione è stata svolta utilizzando la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente. Di seguito sono riportati i risultati delle analisi dei seguenti elementi: nella Tabella 6 i valori di Ca, Mg, Mn, Al, Fe e Ti. Durante l'analisi del campione con lo strumento potrebbe essersi verificata un'interferenza tra ossido di calcio e ferro, questo perché presentano lo stesso rapporto massa/carica. Il fenomeno è più accentuato se la concentrazione del calcio è notevolmente superiore a quella del ferro, come nel nostro campione.

Le analisi per Ca, Mg, Mn, Al e Fe sono state svolte con il campione diluito 1:100, per la determinazione del Ti è stata utilizzata la soluzione diluita 1:1000.

Per il calcolo della percentuale di estrazione sono stati utilizzati i valori di %wt degli elementi maggiori ottenuti dalla fluorescenza ai raggi X. Si è calcolato il valore totale di dissoluzione di ciascun elemento con il seguente procedimento (di seguito viene esposto il procedimento per il calcio).

Calcolo del numero di moli

$$n_{Ca} = \frac{m \cdot wt_{CaO}}{PM_{CaO}}$$

dove m è la massa del campione in grammi, PM_{CaO} è il peso molecolare dell'ossido di calcio e w_{CaO} è adimensionale.

Calcolo massa in grammi del calcio

$$m_{Ca} = n_{Ca} \cdot PM_{Ca}$$

Calcolo della concentrazione (C_{Ca} , ppm) e successivamente ppb del calcio, viene considerato il volume della soluzione (0,5 L)

$$C_{Ca} = \frac{m_{Ca} \cdot 1000}{V}$$

dove V è il volume della soluzione in litri. Il valore ottenuto di ppm è stato poi trasformato in ppb. Questo procedimento è stato svolto per ogni elemento che si è ricercato con l'analisi spettrometrica, ottenuti i valori in ppb si è calcolato la relativa percentuale in confronto al valore totale di dissoluzione, come riportato in Tabella 6.

Tabella 6 - risultati ICP - MS di Ca, Mg, Mn, Fe, Al e Ti espressi come % di estrazione rispetto al totale della dissoluzione

Exp	% Ca	% Mg	%Mn	%Fe	%Al	%Ti
1	2,64	0,95	4,97	0,99	0,27	2,49
2	15,36	0	11,6	1,16	0	2,73
3	13,15	1,86	8,64	1,62	0,25	3,17
4	48,97	2,05	36,43	3,67	0	3,46
5	29,75	9,7	16,58	2,34	0,15	3,09

In Tabella 6 sono riportati i risultati finali di ogni esperimento ma è stata effettuata l'analisi anche a tempi intermedi, nelle successive pagine sono presenti i grafici dove si evidenzia la variazione percentuale di estrazione in funzione del tempo.

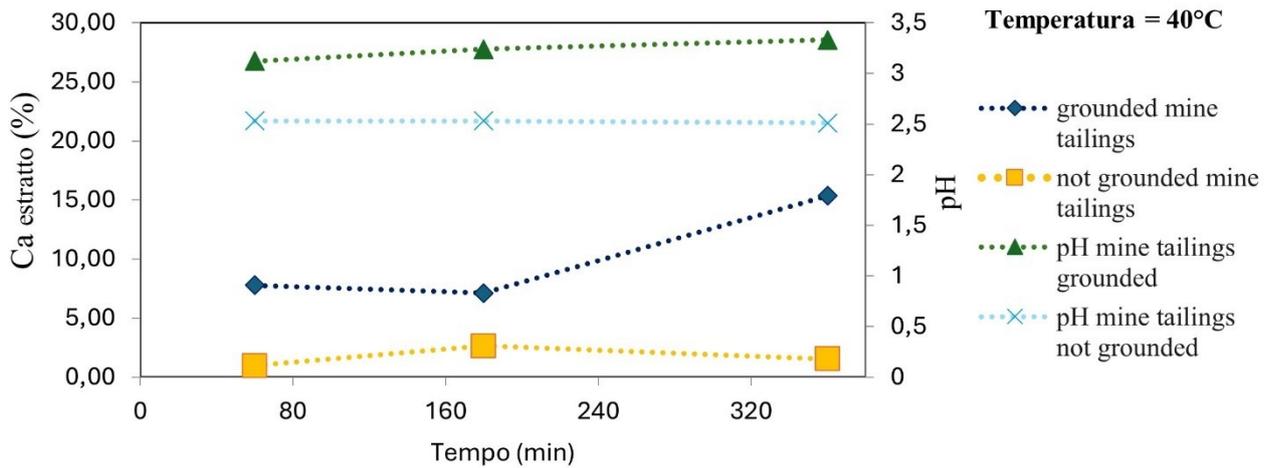


Figura 7 - Estrazione del Ca in funzione del tempo a 40°C

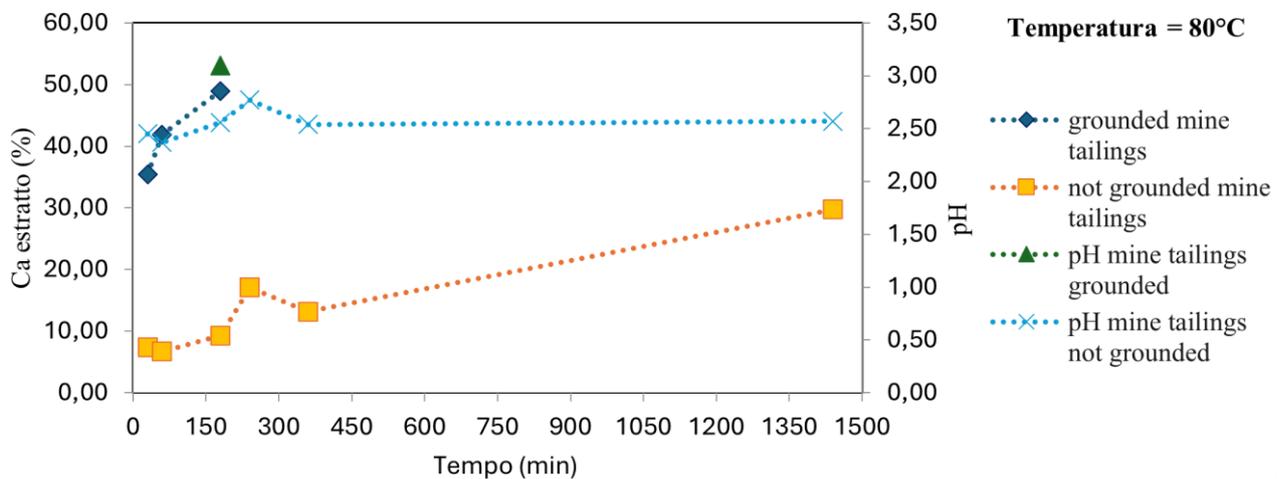


Figura 8 – Estrazione del Ca in funzione del tempo a 80°C

In Figura 7 e in Figura 8 è rappresentata l'estrazione del calcio a seconda della durata e della temperatura dell'esperimento. Si può notare come gli esperimenti con il campione macinato siano risultati significativamente migliori rispetto agli altri esperimenti con ugual temperatura, questo è dovuto al maggior rapporto superficie/volume, più piccole sono le particelle maggiore sarà la superficie disponibile per la reazione. I risultati ottenuti sono pressoché lineari, con esperimenti più lunghi si potrà avere una maggiore estrazione anche con il campione con granulometria maggiore, si può notare come nell'esperimento di ventiquattro ore ad 80°C si è potuto raggiungere circa il 30% di estrazione.

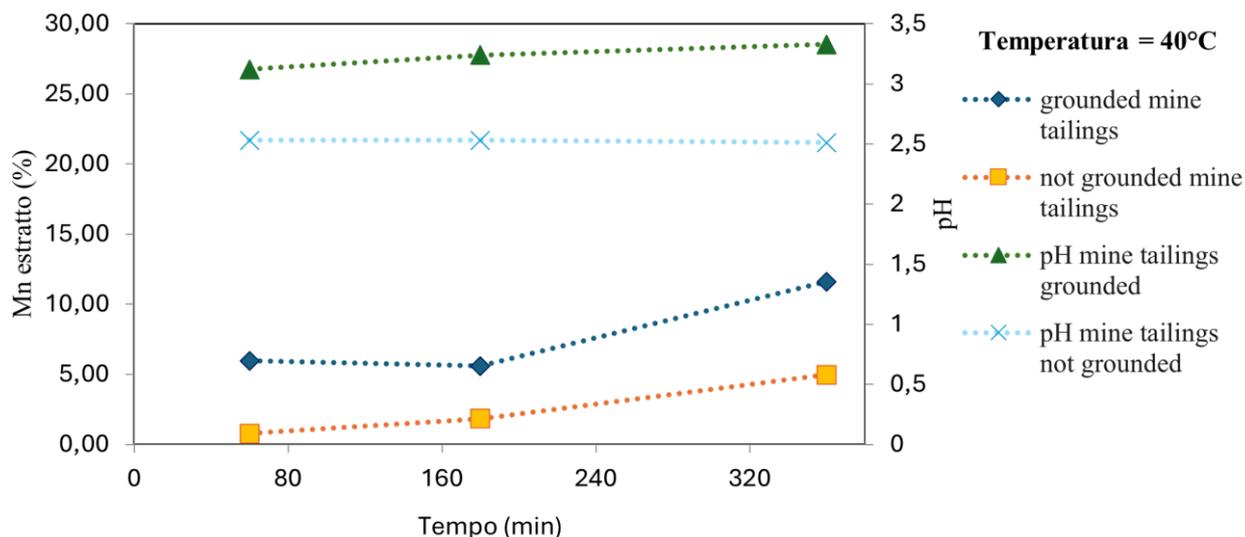


Figura 9 - Estrazione del Mn in funzione del tempo a temperatura 40°C

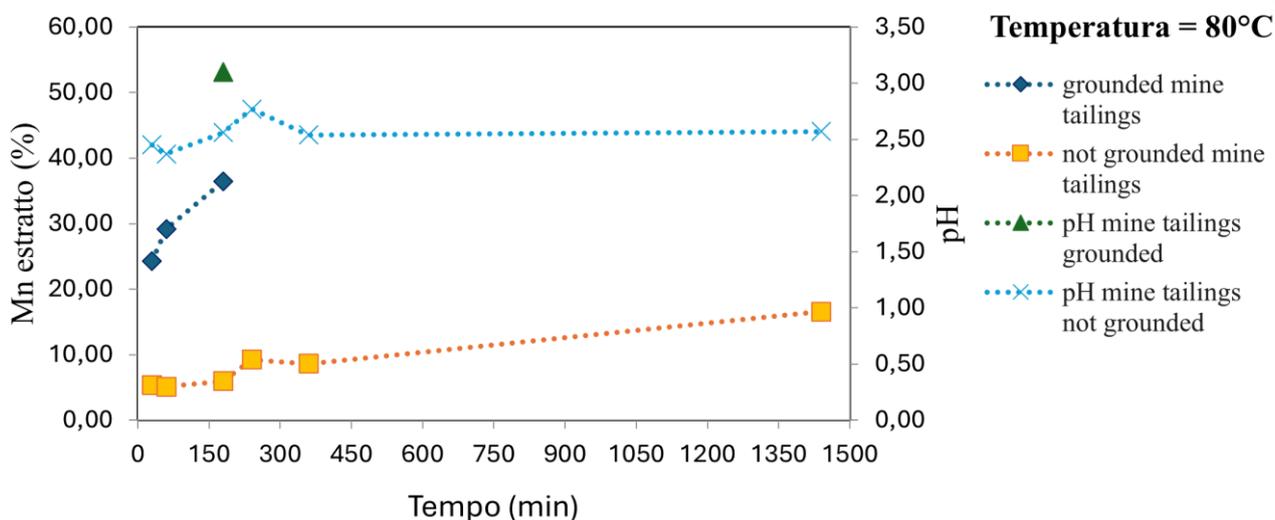


Figura 10 - Estrazione del Mn in funzione del tempo a temperatura 80°C

In Figura 9 e Figura 10 è rappresentata l'estrazione del manganese a seconda della durata e della temperatura dell'esperimento. I risultati ottenuti sono approssimativamente lineari, come discusso precedentemente con particelle di diametro più piccolo si hanno risultati migliori.

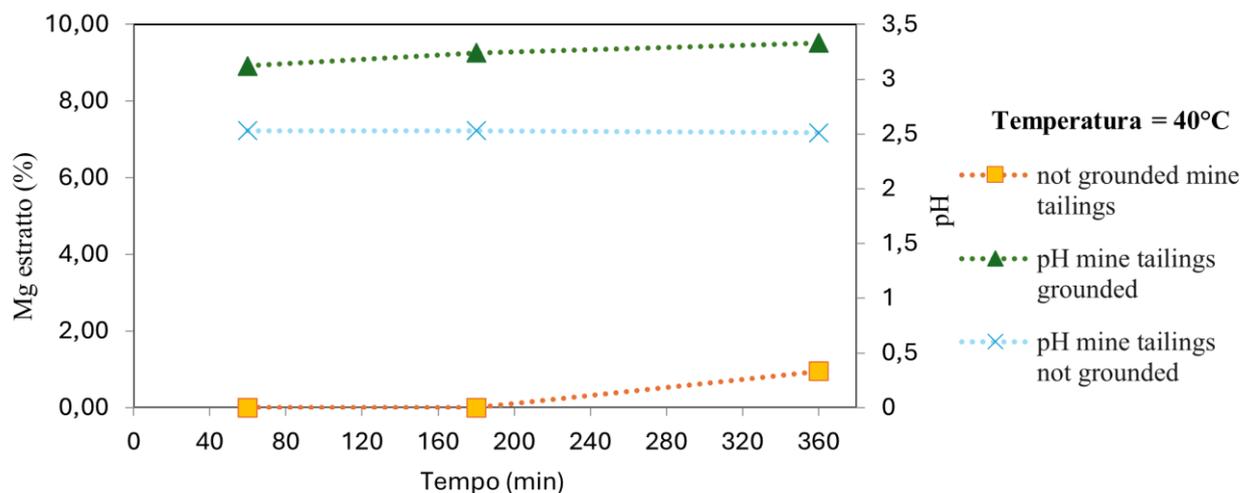


Figura 11 - Estrazione del Mg in funzione del tempo a temperatura 40°C

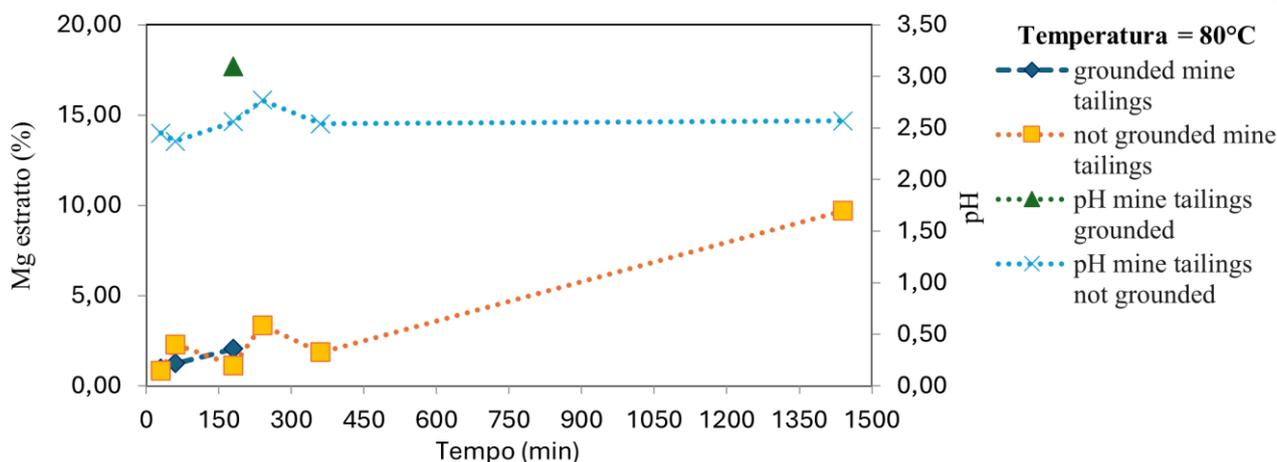


Figura 12 - Estrazione del Mg in funzione del tempo a temperatura 80°C

In Figura 11 e Figura 12 è rappresentata l'estrazione del magnesio a seconda della durata e della temperatura dell'esperimento. Si può notare che nell'esperimento a 40°C con il campione macinato non è stato possibile determinare la concentrazione di magnesio, essa risulta troppo bassa per essere rilevabile dallo strumento. A 40°C si è ottenuto un unico dato a 360 minuti con il campione di granulometria maggiore, considerando le altre prove a 40°C potrebbe essere un risultato non attendibile. Complessivamente i risultati ottenuti in tutti gli esperimenti sono piuttosto bassi, con una prova di 24 ore di dissoluzione a 80°C è stato possibile estrarre circa il 10%.

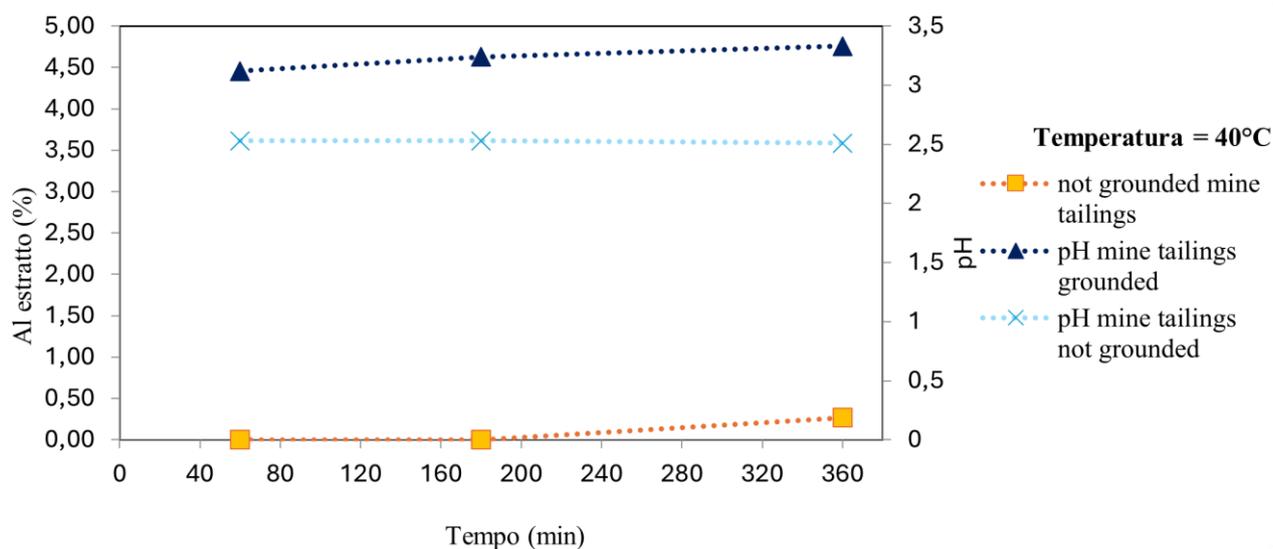


Figura 13 - Estrazione del Al in funzione del tempo a temperatura 40°

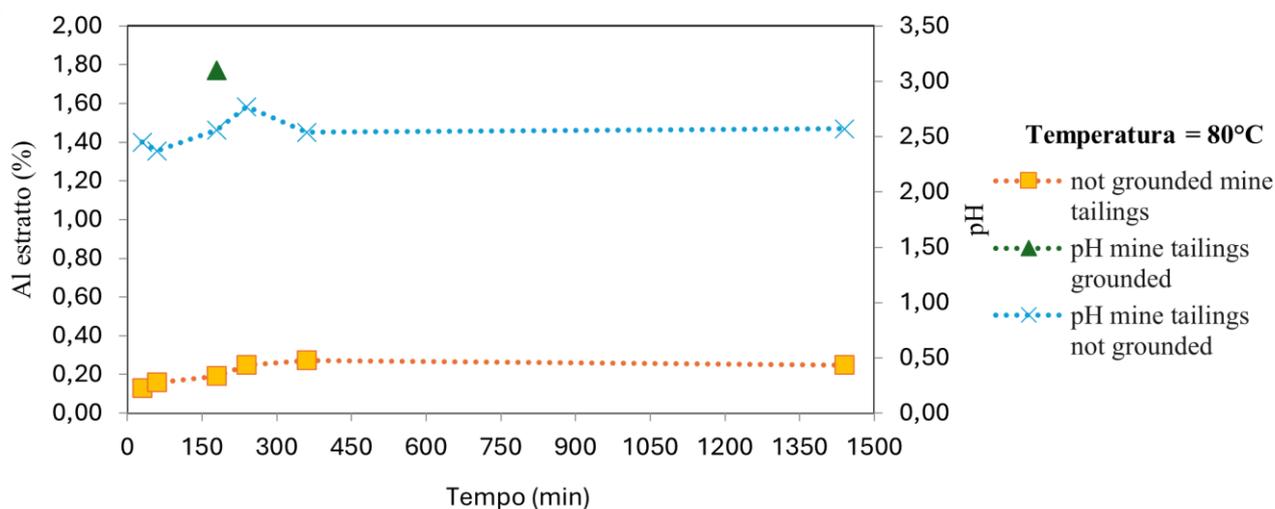


Figura 14 - Estrazione del Al in funzione del tempo a temperatura 80°C

In Figura 13 e Figura 14 è rappresentata l'estrazione dell'alluminio a seconda della durata e della temperatura dell'esperimento. I valori sono tutti molto bassi, sotto lo 0,3 % di estrazione. Inoltre, l'analisi dell'esperimento di 24 ore mostra che l'estrazione di alluminio è minore degli esperimenti da 6 ore, questo potrebbe indicare la riprecipitazione dell'alluminio dovuta all'innalzamento del pH o alla sua reazione con ioni di silicio formando così un composto insolubile.

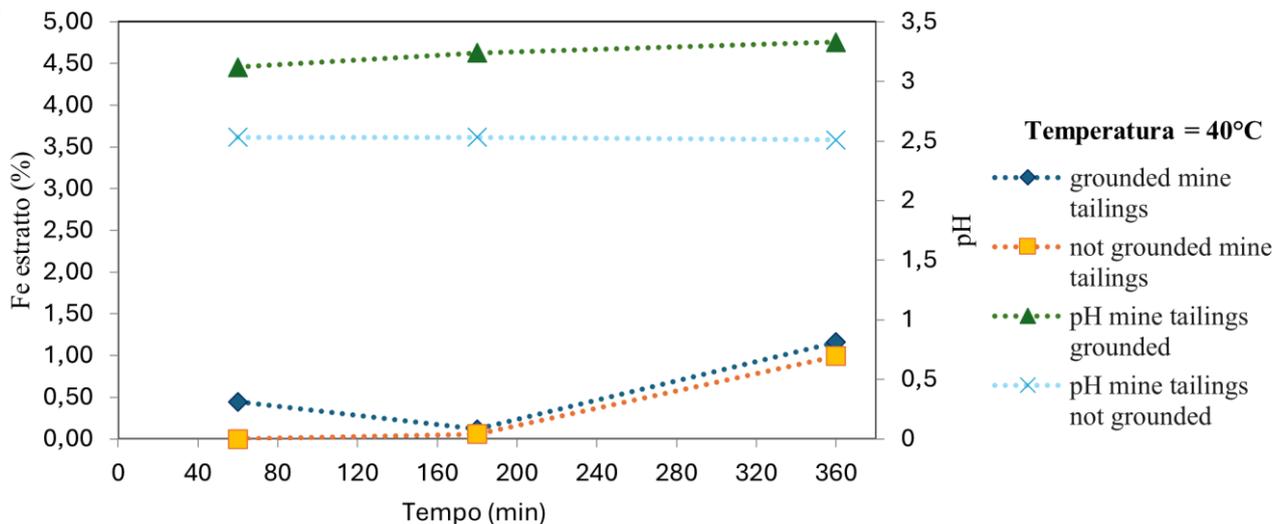


Figura 15 - Estrazione del Fe in funzione del tempo a temperatura 40°

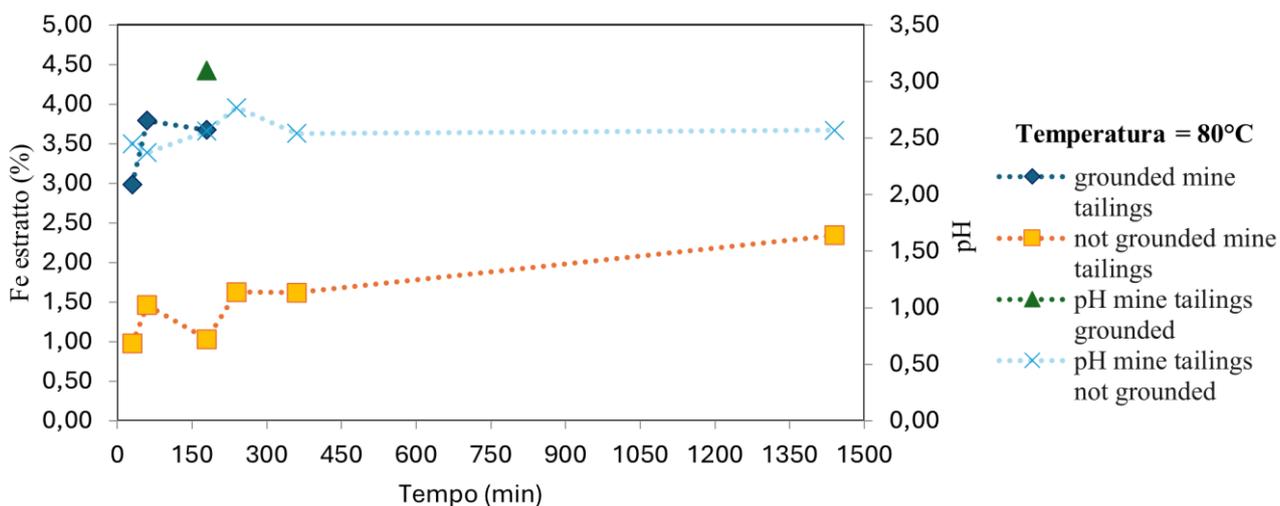


Figura 16 – Estrazione del Fe in funzione del tempo a 80°C

In Figura 15 e Figura 16 è rappresentata l'estrazione del ferro a seconda della durata e della temperatura degli esperimenti. Come discusso precedentemente potrebbe essersi verificata un'interferenza durante l'analisi, si può notare che i risultati ottenuti non sono lineari.

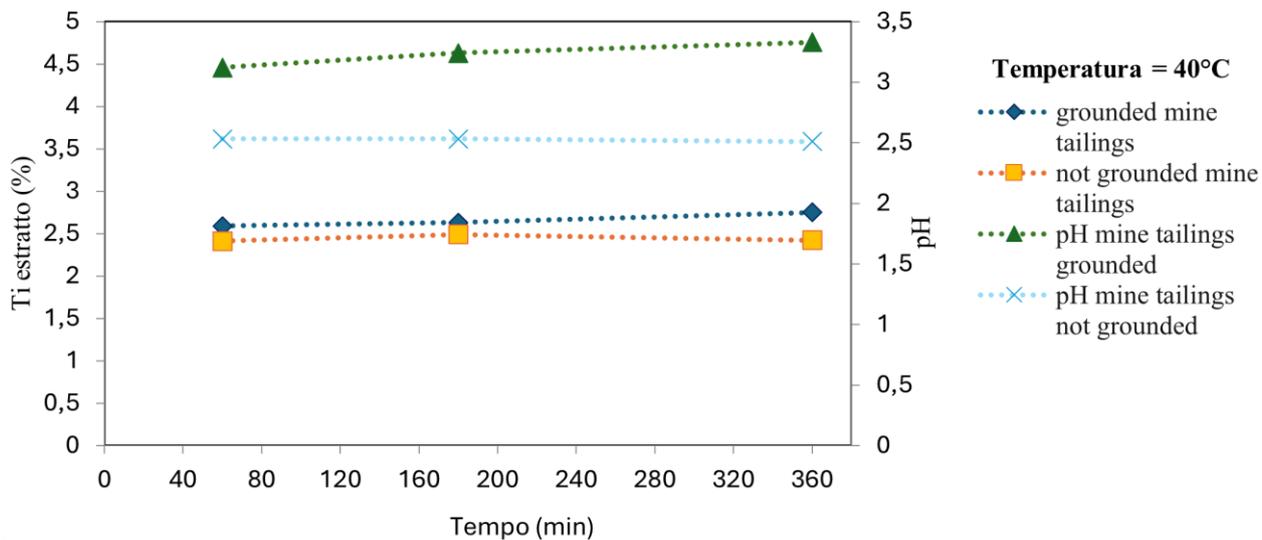


Figura 17 - Estrazione del Ti in funzione del tempo a 40°C

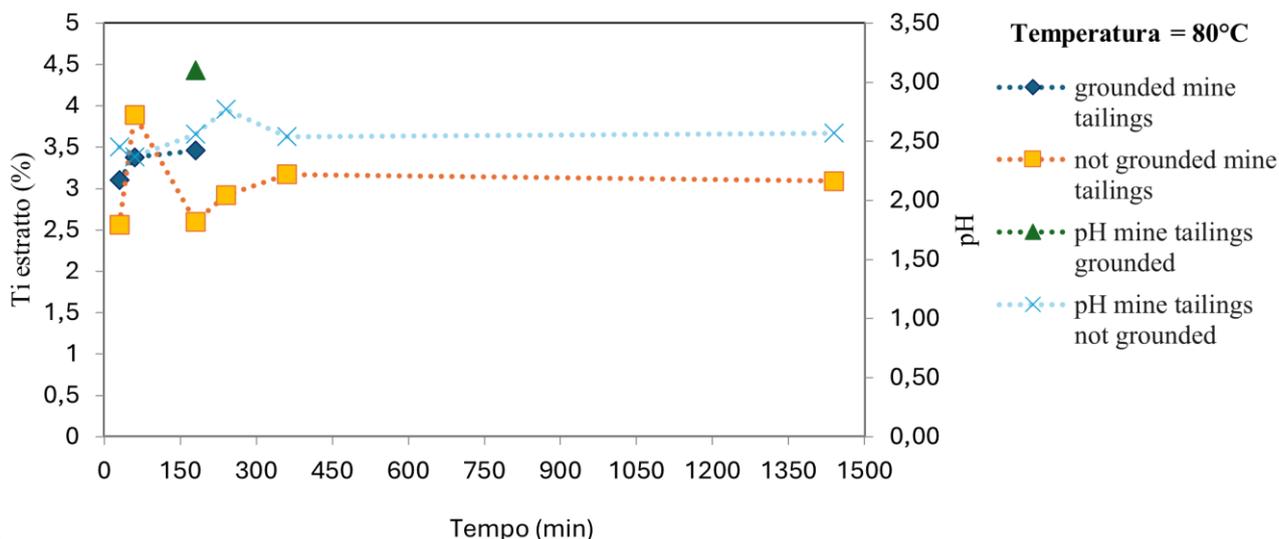


Figura 18 - Estrazione del Ti in funzione del tempo a 80°C

In Figura 17 e Figura 18 è rappresentata l'estrazione del titanio a seconda della durata e della temperatura degli esperimenti. Per l'analisi si è dovuto utilizzare il campione diluito 1:1000. I risultati dell'estrazione sono pressoché simili con entrambe le granulometrie del campione.

5 CONCLUSIONI

Il fine di questo lavoro di tesi consiste nella valutazione della possibile applicazione di scarti di miniera nel processo di carbonatazione accelerata, in particolare, si è valutata la prima parte del processo: la dissoluzione degli elementi chiave per la carbonatazione. Nel corso degli esperimenti si sono confrontati i risultati ottenuti con la letteratura, nello specifico con gli studi condotti da *Ghoorah et al. (2014)* [5] in cui è stata utilizzata wollastonite con granulometria di $17 \pm 1 \mu\text{m}$ per esperimenti di dissoluzione a 40, 60 e 80°C impiegando acido formico e mantenendo il pH controllato. In Tabella 7 sono riportati i risultati ottenuti da *Ghoorah et al (2014)*, la granulometria fine utilizzata ha portato a valori di percentuale di estrazione del calcio del 96% ad 80°C.

Tabella 7 – risultati esperimenti di dissoluzione di wollastonite svolti da *Ghoorah et al (2014)*

	Temperatura (°C)	Tempo(min)	% Ca estratto
Exp1	40	180	60
Exp2	60	180	78
Exp3	80	180	96

Confrontando questi valori con i risultati degli esperimenti condotti, si può affermare che dagli scarti di miniera l'estrazione di calcio si rileva più difficile, questo per la granulometria più grossolana che implica una diminuzione della superficie reattiva e per l'eterogeneità del campione. Nonostante ciò, l'uso di scarti di miniera è sicuramente un'alternativa più sostenibile rispetto all'uso di wollastonite che comporterebbe uno sfruttamento di risorse naturali e un aumento dei costi dovuti all'estrazione del minerale puro, attività che contribuisce alle emissioni di anidride carbonica.

Inoltre, il controllo ad un valore costante del pH non effettuato in questo progetto è sicuramente un aspetto fondamentale per la dissoluzione. Negli esperimenti di *Ghoorah et al.(2014)* i risultati sono migliori ma il processo è più dispendioso di energia.

I risultati ottenuti confermano l'importanza delle condizioni operative, tra cui la granulometria del campione. Ogni esperimento è stato svolto sia con il campione tal quale sia con il campione sottoposto a macinazione per analizzare di quanto si può incrementare la percentuale di estrazione con una granulometria più fine. Come illustrato precedentemente, l'estrazione del calcio a 80°C per 6 ore con il campione macinato è di quasi il 50% mentre per il campione non macinato è del 15%. La granulometria più grossolana fa drasticamente scendere la percentuale di estrazione. Una soluzione applicabile per incrementare l'estrazione senza utilizzare il campione macinato è la variazione della

durata degli esperimenti, con un esperimento di ventiquattro ore si è potuto raggiungere circa il 30% di estrazione.

Altre condizioni operative importanti sono la natura dell'acido, la concentrazione dell'acido, la temperatura e la durata dell'esperimento. Nel progetto di tesi è stato utilizzato un solo acido organico, l'acido formico, ma per una ricerca più esaustiva è di rilievo ripetere gli esperimenti con altri acidi organici per confrontare i risultati e determinare l'acido più adatto per l'estrazione di ciascun elemento chiave. Si è scelto di mantenere una concentrazione bassa per non dover incorrere in ulteriori costi e relative emissioni.

In questo progetto di tesi non è stato analizzato il residuo solido rimanente dopo la dissoluzione, in futuro, esso sarà analizzato. In questo modo si potranno ottenere informazioni utili su quali elementi non si sono dissolti o quali sono riprecipitati. Inoltre, il residuo potrebbe essere utilizzato per svolgere una secondo studio della seconda dissoluzione in modo da ottenere una percentuale di estrazione maggiore.

Questo studio rappresenta un punto di partenza per il progetto di ricerca che, oltre alla fase preliminare di dissoluzione, comprenderà anche la cattura di anidride carbonica. I risultati ottenuti sono significativi e potranno essere implementati con ulteriori esperimenti ottenendo dati utili per la successiva fase del progetto. Il percorso svolto evidenzia le potenzialità future di un approccio sostenibile dei processi industriali di carbonatazione in larga scala e per la valorizzazione di scarti minerali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 2005, *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, USA.
- [2] Baldyga, J.; Henczka, M.; Sokolnicka, K.; *Chemical Engineering Research and Design*, **2011**, *89*, 1841-185.
- [3] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 2014, *Climate Change*.
- [4] Lackner, K.; Park, A.; *Disposing of Greenhouse Gases through Mineralization Using the Wollastonite Deposits of New York State*, **2012**, 12-14.
- [5] Goff, F.; Lackner, K. S.; *Carbon Dioxide Sequestering Using Ultramafic Rocks. Environmental Geoscience*, **1998**, *5*(3): 89-101.
- [6] Hartmann, J. et al, *Reviews of Geophysics*, 2013, *51*, 113-149.
- [7] Ismailov, A.; Merilaita; N.; Levänen, E., *Minerals*, **2024**, *14*, 415.
- [8] Whitney, P.; Olmsted J.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1998**, Vol. 62, 2965–2977.
- [9] <https://www.buchiglas.it/it/reattori-a-pressione-autoclavi-con-agitazione/uniclave.html> (accesso in rete 02/09/2024)
- [10] <https://www.geoscienze.unipd.it/laboratori> (accesso in rete 01/09/2024)
- [11] Saraugi, S. S., *X-Ray Diffraction (XRD)-Basic principle, instrumentation, sample preparation, XRD plots, applications of XRD, XRD sample-based errors*, **2024**
- [12] <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/what-is-icp-ms-icp-ms-faqs> (accesso in rete 17/07/2024)

