

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Fabbricazione additiva di componenti
porosi a base di sali (SrCl_2 e CaCl_2) per
l'adsorbimento di ammoniaca***

Tutor universitario: Prof.ssa Giorgia Franchin

Co-supervisore: Ali Ezzine

Laureando: *Ragni Stefano, 2004537*

Padova, 11/07/2023

Ossidi di azoto (NO_x)

- Vengono prodotti dalle reazioni di combustione.
- Sono inquinanti atmosferici.
- Le fonti principali di emissione includono i veicoli a motore, le centrali elettriche a combustibile fossile, le industrie manifatturiere e le attività di riscaldamento domestico.



Figura 1: *i veicoli con motore a combustione interna sono tra le principali fonti di emissione degli NO_x*

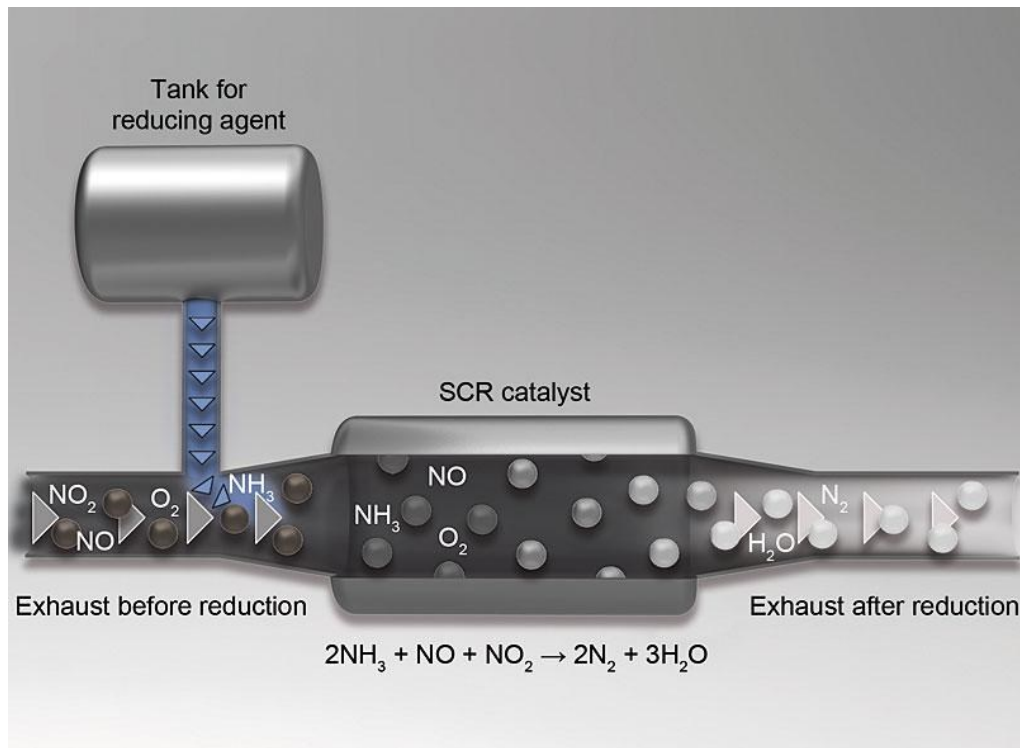


Figura 2: schema della reazione SCR

Soluzione per ridurre le emissioni di NOx

- Riduzione Catalitica Selettiva (Selective Catalytic Reduction, SCR).
- Agente riducente: ammoniaca (NH₃).
- Vettore per l'ammoniaca: **cloruro di stronzio (SrCl₂)**.
- Variazioni di volume significative nei cicli di adsorbimento – desorbimento.
- **Direct-Ink-Writing** come tecnica di stampa di componenti porosi a base di cloruro di stronzio e bentonite per l'adsorbimento dell'ammoniaca.

I materiali utilizzati sono il cloruro di stronzio, la bentonite e l'acqua distillata come solvente.



Figura 3: *miscelatore a mulino*



Figura 4: *miscelatore Thinky*



Figura 5: *sonicatore a bagno a ultrasuoni*

- Si pesano i reagenti solidi in proporzione sale/bentonite 70:30 e si miscelano nel mulino;
- Si setaccia per ottenere una polvere di dimensioni $< 63 \mu\text{m}$;
- Si miscela la polvere con l'acqua nel miscelatore Thinky (5 cicli da 5 minuti ciascuno a 2000 rpm);
- Si sonica per 15 minuti;
- Si inserisce l'inchiostro nella siringa e si stampano i componenti.

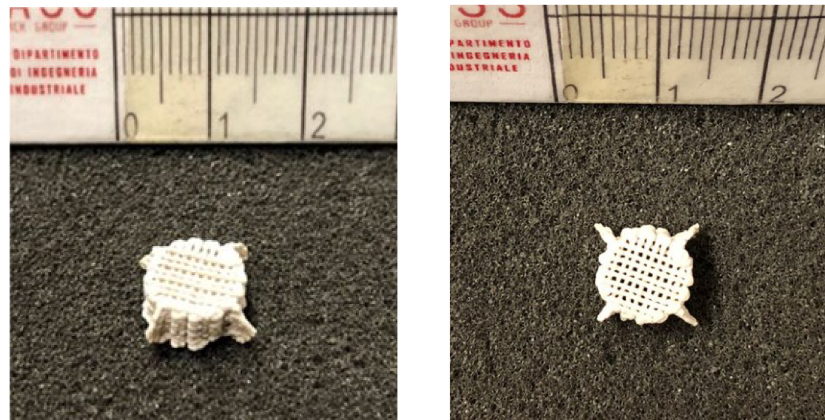


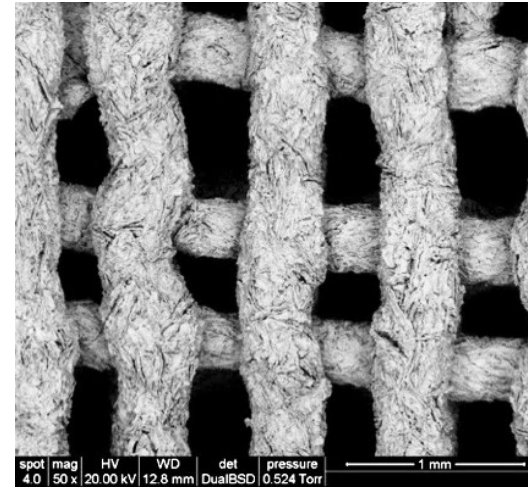
Figura 6: componenti stampati



Figura 7: stampante 3D modello Delta

- La superficie del filamento è irregolare, presenta solchi e creste, determinando così una struttura rugosa.
- Nella sezione trasversale del filamento, il cloruro di stronzio si concentra sui bordi.
- Non ci sono inclusioni, precipitati o aggregati.
- La porosità del reticolo e dei filamenti servirà per accomodare l'ammoniaca e le oscillazioni di volume.

Superficie del filamento



Sezione del filamento

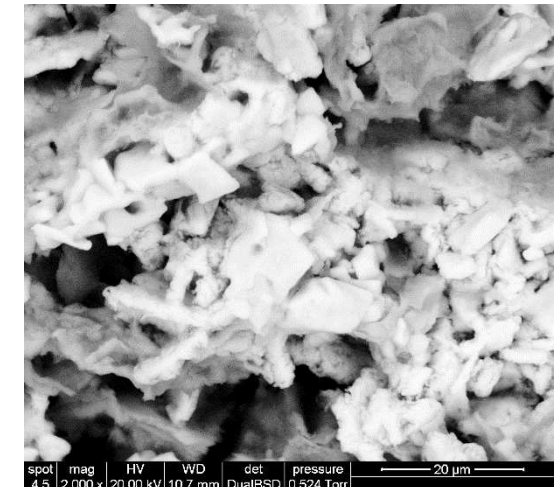
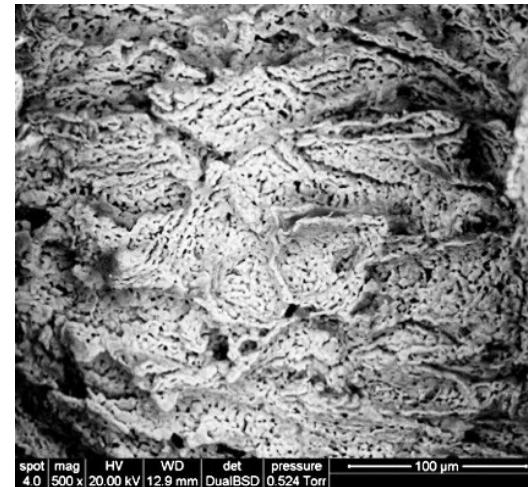


Figura 8: immagini SEM della superficie di un campione

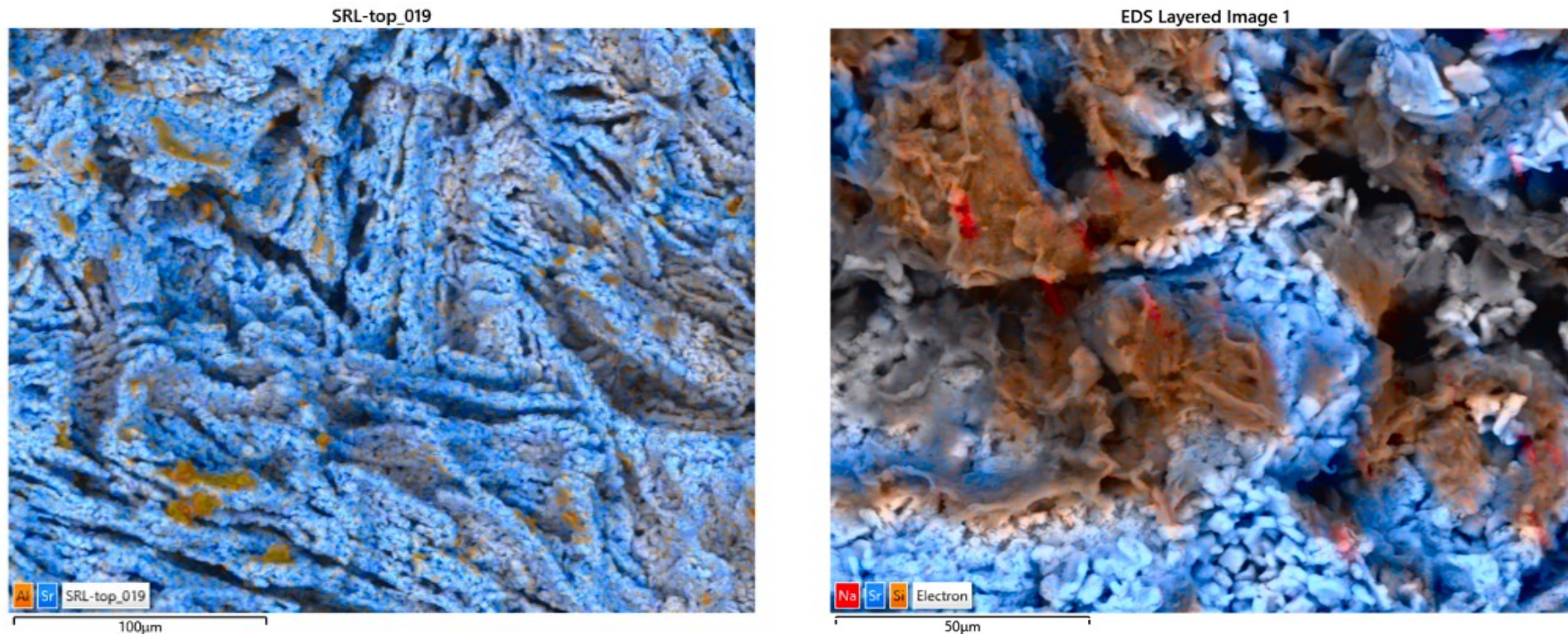


Figura 9: immagini SEM-EDS della superficie di un campione

- Lo stronzio (in forma di sale cloruro) è presente nella maggior parte del campione.
- L'alluminio e il silicio (costituenti della bentonite) si concentrano in zone a diversa morfologia.
- Il sodio si trova soltanto in corrispondenza della bentonite: non viene scambiato con lo stronzio.

- Utilizzo il software Match!
- Si identificano 3 fasi: cloruro di stronzio diidrato, esaidrato e bentonite.
- Idratazione legata al processo *DIW*.

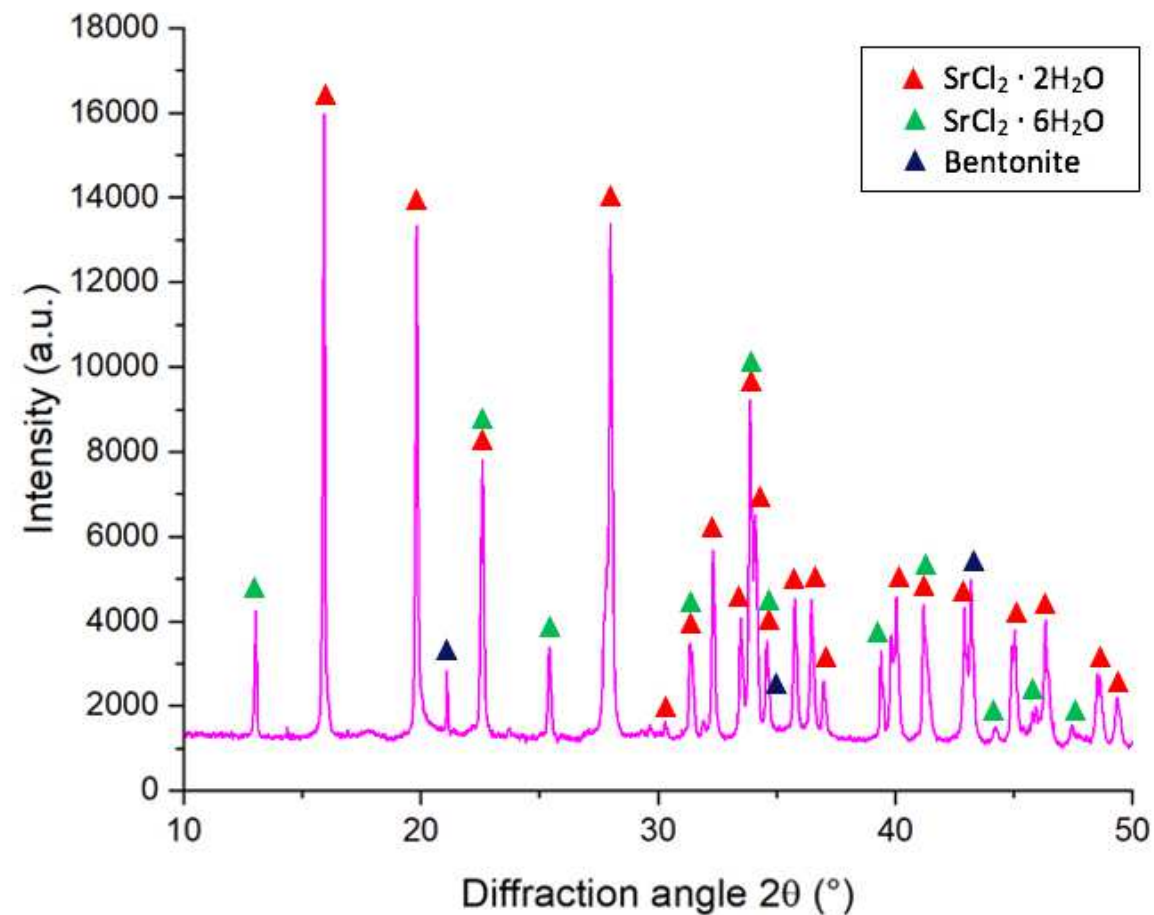


Figura 10: pattern XRD di un campione

Componente	Massa [g]	Misure [g/cm ³]	Densità media [g/cm ³]
Polvere	0,461	2,605	2,557
	0,617	2,554	
	0,690	2,511	

Tabella 1: valori di densità misurati al picnometro

A partire dal volume totale V_{TOT} e dal volume solido V_S) ottenuto dividendo la massa del campione per la densità media) si può risalire alla porosità totale:

$$P = \frac{V_{TOT} - V_S}{V_{TIT}} \cdot 100 = 42,7 \%$$

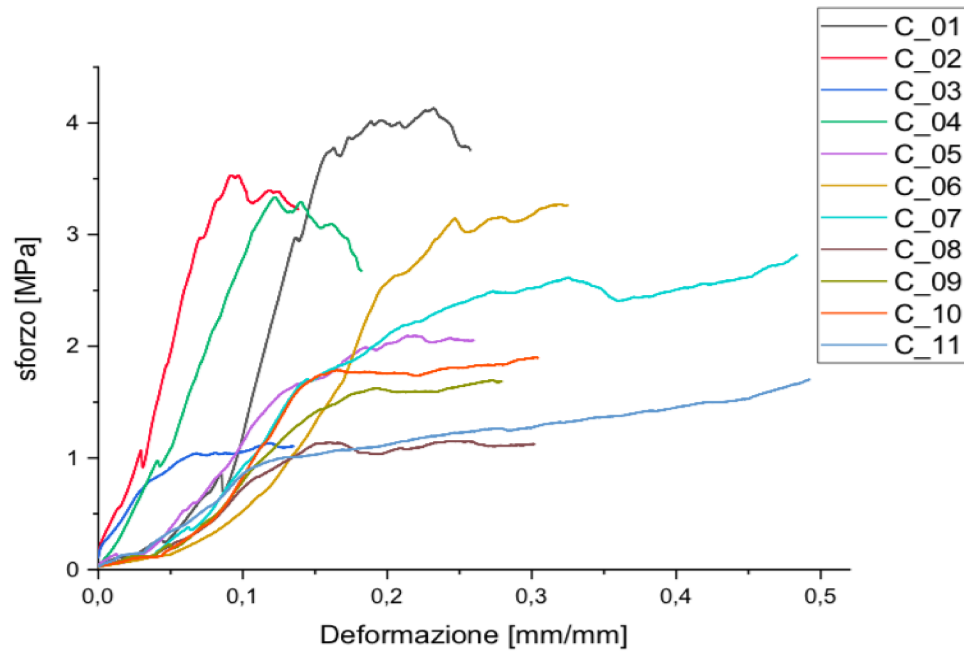


Figura 11: curve sforzo-deformazione di ciascun campione

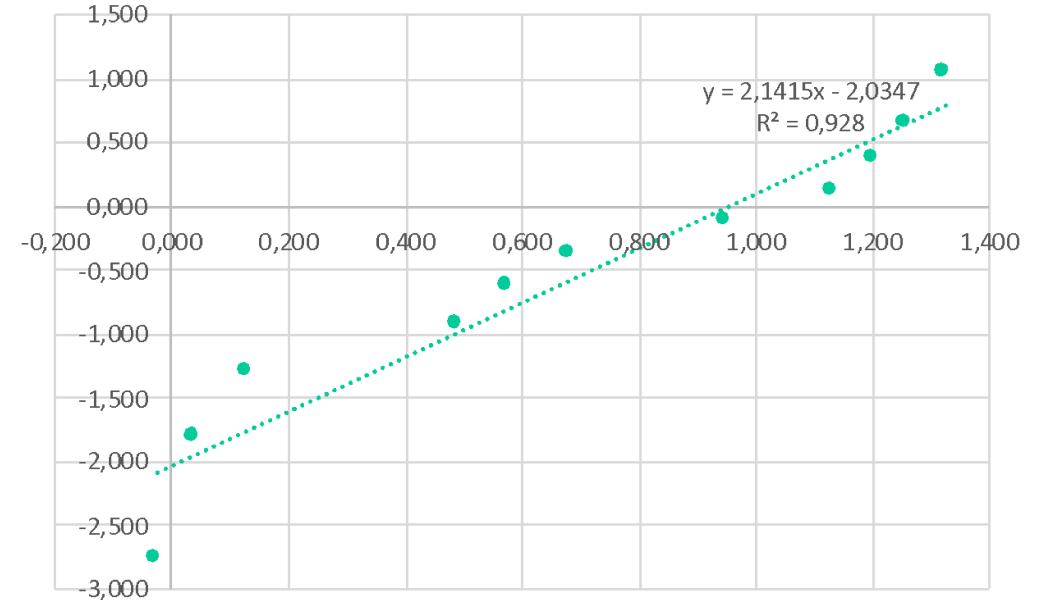


Figura 12: linearizzazione della distribuzione di Weibull

- I parametri di Weibull, $m = 2,17$ e $\sigma_0 = 2,59 \text{ MPa}$, sono modesti
→ coerenti con la porosità della struttura e la presenza di difetti di stampa.
- La rottura non catastrofica è dovuta al cedimento successivo dei singoli filamenti.

- L'idratazione del sale ha consentito di evitare la formazione di agglomerati nell'inchiostro.
- Le strutture stampate mantengono la forma e non collassano, a dimostrazione che la quantità di acqua e di bentonite sono adeguate.
- L'analisi al SEM ha mostrato che non ci sono agglomerati, inclusioni e precipitati, e che nella sezione del filamento c'è una maggiore concentrazione di cloruro di stronzio sulla superficie piuttosto che all'interno. Dall'analisi all'XRD sono state identificate 3 fasi: $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e bentonite, quindi si deduce che non c'è interazione tra cloruro di stronzio e bentonite.
- Le prove meccaniche evidenziano valori dei parametri di Weibull coerenti con la porosità delle strutture (42,7%).

GRAZIE PER L'ATTENZIONE