



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio sulle potenzialità della carbonatazione di minerali e residui
industriali per lo stoccaggio di anidride carbonica prodotta da
impianti di piccola/media taglia

*R. Baciocchi, G. Costa, D. Zingaretti, M. Cazzotti, M. Werner
A. Poletini, R. Pomi, M. Falasca*

STUDIO SULLE POTENZIALITA' DELLA CARBONATAZIONE DI MINERALI E RESIDUI
INDUSTRIALI PER LO STOCCAGGIO DI ANIDRIDE CARBONICA PRODOTTA DA IMPIANTI DI
PICCOLA/MEDIA TAGLIA

R. Baciocchi, G. Costa, D. Zingaretti (Università di Roma Tor Vergata)

M. Cazzotti, M. Werner (ETH Zurich – Politecnico Federale di Zurigo)

A. Poletti, R. Poma, M. Falasca (Università di Roma La Sapienza)

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA

INTRODUZIONE

I vincoli sulle emissioni di CO₂ imposti dal protocollo di Kyoto hanno spinto il mondo tecnico-scientifico verso lo studio di numerose tecnologie e processi per la riduzione della quantità di CO₂ emessa in atmosfera. Questi studi trovano motivazione anche nella constatazione che i combustibili fossili costituiranno ancora per molto tempo la principale risorsa energetica del pianeta, ove si considerino sistemi di produzione energetica sia tradizionali che innovativi. Appare pertanto evidente come i processi di cattura e successivo stoccaggio o fissaggio della CO₂ potranno rappresentare alternative irrinunciabili in grado di contribuire alla mitigazione di uno tra gli impatti più gravosi derivanti dal settore energetico. La riduzione della immissione di CO₂ in atmosfera potrà infatti essere ragionevolmente raggiunta grazie alla opportuna combinazione di tecniche di diverso tipo, quali l'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili, la massimizzazione delle rese di conversione energetica, la adozione di sistemi di produzione energetica in grado di favorire una successiva efficace cattura della CO₂ prodotta, la rimozione post-combustione dai gas effluenti. Affinché tali strategie possano contribuire ad un bilancio ambientale netto positivo, è necessario che la CO₂ separata dai gas effluenti venga gestita in modo appropriato. Anche in tal caso, si può prevedere che la soluzione possa essere ottenuta dalla adeguata combinazione di più tecnologie.

Tra le opzioni di fissaggio attualmente allo studio, il processo di mineralizzazione della CO₂ per reazione con matrici contenenti metalli alcalino-terrosi risulta in grado di produrre carbonati praticamente insolubili in acqua, e quindi chimicamente stabili. Un siffatto processo, detto di carbonatazione, può essere realizzato impiegando sia minerali puri che di scarto, nonché residui solidi alcalini prodotti da processi industriali di vario tipo - compresi i processi per la produzione di energia - disponibili in grandi quantità e di basso pregio. Quali ideali candidati sono stati selezionati alcuni minerali contenenti quantità rilevanti di ossidi di calcio e/o magnesio, come wollastonite, olivina e serpentino, nonché residui alcalini quali loppe di altoforno, ceneri e scorie da combustione di combustibili fossili (carbone) e dalla termovalorizzazione di rifiuti urbani, ceneri dallo sbiancamento della carta da avviare a riciclo nonché residui di costruzione e demolizione. Va inoltre segnalato che, sulla base delle evidenze di letteratura, il processo di carbonatazione dei residui alcalini, per effetto dell'insieme delle trasformazioni mineralogiche e delle reazioni chimiche che hanno luogo all'interno della matrice, è ritenuto in grado di migliorare le caratteristiche dei residui alcalini, soprattutto per quanto attiene la lisciviabilità dei metalli pesanti. Ciò significa che attraverso la applicazione di processi di carbonatazione, in aggiunta al sequestro della CO₂, si potrebbe conseguire il miglioramento delle caratteristiche chimiche e fisiche dei residui ai fini dello smaltimento finale ovvero di un eventuale riutilizzo nelle applicazioni del settore dell'ingegneria civile.

Da queste considerazioni, nasce la necessità di valutare se e in che misura i processi di carbonatazione minerale possano costituire una soluzione alternativa od eventualmente integrativa rispetto alle opzioni di stoccaggio geologico di CO₂ attualmente allo studio. In questo progetto di ricerca si è pertanto perseguito l'obiettivo di fornire gli elementi tecnici e scientifici necessari per consentire una valutazione sulla fattibilità tecnico-economica della carbonatazione minerale. Nello specifico, il progetto è stato finalizzato alla valutazione delle rese di carbonatazione accelerata di minerali e di diverse tipologie di residui industriali in riferimento allo stoccaggio di CO₂ da impianti di produzione di energia di piccola/media taglia (inferiore a 20 MW termici). Il progetto di ricerca è stato articolato secondo due percorsi paralleli. Il primo è stato dedicato allo studio della carbonatazione accelerata di minerali ed allo sviluppo di uno schema di impianto

che consenta di valutare le possibilità di integrare il processo di carbonatazione all'interno di un impianto di gassificazione di piccola media taglia. Il secondo percorso è stato invece finalizzato allo studio della carbonatazione accelerata di residui industriali di diversa provenienza ed alla valutazione delle sue prestazioni mediante l'esecuzione di prove sperimentali propedeutiche allo sviluppo di uno schema di impianto.

La relazione è stata strutturata in accordo al programma delle attività condotte. Pertanto, il Capitolo 1 descrive sostanzialmente lo stato dell'arte nei settori della carbonatazione di minerali e di residui e costituisce il database sulla cui base sono state effettuate le scelte sulle attività da svolgere nel corso del progetto. In particolare, per la carbonatazione minerale i dati raccolti hanno consentito di individuare la route di carbonatazione più promettente per una valutazione dettagliata del processo; per la carbonatazione dei residui, è stato possibile procedere alla selezione dei materiali di maggiore interesse dal punto di vista della reattività e della disponibilità. Il Capitolo 2 riassume invece i principali risultati ottenuti a seguito delle attività previste da progetto, in riferimento alla carbonatazione di minerali e di residui. Nel caso dei minerali, si è infatti condotta una analisi dettagliata dei consumi energetici del processo, a seguito della definizione di uno schema di processo dettagliato. Nel caso della carbonatazione di residui, si è invece condotto uno studio sperimentale comparato di diverse route di carbonatazione e di diversi materiali.

1 STATO DELL'ARTE E SELEZIONE DEI MATERIALI

Negli ultimi decenni diverse evidenze dell'attuale riscaldamento globale e dei relativi cambiamenti climatici sono state raccolte e riportate dalla comunità scientifica, in particolare dal U.N. International Panel on Climate Change (IPCC, 2007). Il rapido incremento delle emissioni antropogeniche di CO₂ che si è verificato dall'inizio della rivoluzione industriale, è stata identificato a livello globale come il fattore primario che determina l'attuale riscaldamento globale della superficie terrestre.

Tra le varie tecnologie di mitigazione che sono state proposte ed investigate per raggiungere la stabilizzazione della concentrazione atmosferica di anidride carbonica, le tecnologie di cattura e sequestro della CO₂ (CCS) sono state indicate come una delle misure maggiormente percorribili nel breve-medio termine per ridurre le fonti puntuali di emissioni almeno finché la produzione di energia sarà ancora collegata all'impiego di combustibili fossili (IPPC, 2005). Questa tecnologia riguarda la raccolta e la concentrazione della CO₂ generata dagli impianti industriali o per la produzione di energia e il successivo stoccaggio mediante processi in situ di iniezione in reservoirs geologici sotterranei, come acquiferi salini, giacimenti esauriti di gas e olio o letti di carbone, o negli oceani, o in alternativa, attraverso un processo industriale ex situ che permette di stoccare la CO₂ in una forma termodinamicamente stabile e ambientalmente sostenibile.

Quest'ultimo processo, chiamato carbonatazione minerale, simula l'invecchiamento naturale delle rocce e consiste nella reazione esotermica della CO₂ con gli ossidi di calcio e magnesio derivante dai minerali (in particolare il silicato di magnesio come l'olivina e il serpentino) o da residui industriali (come ad esempio le scorie di acciaieria) e produce i carbonati di calcio o magnesio.



Sebbene questi processi siano favoriti dal punto di vista termodinamico, tuttavia naturalmente la carbonatazione di materiali silicatici è molto lenta; ciò significa che la reazione di carbonatazione deve essere considerevolmente accelerata per renderla un metodo di stoccaggio percorribile su larga scala. Le ricerche nel campo della carbonatazione minerale sono attualmente mirate a sviluppare un processo di carbonatazione accelerata efficiente dal punto di vista energetico. A tale scopo, sono state indagate diverse route di carbonatazione, basate su di un processo gas-solido o in fase acquosa. Quest'ultima route è stata testata sia utilizzando processi a singolo step,

nei quali la dissoluzione dei minerali silicatici e la reazione degli ioni dissolti di Ca e Mg con la CO₂ avvengono nel medesimo reattore e nello stesso tempo, che processi indiretti, nei quali i minerali sono prima trattati con additivi specifici (ad es. acido cloridrico, acido acetico etc) così da ottimizzare la dissoluzione delle specie reattive mentre la reazione di precipitazione dei carbonati viene successivamente condotta in differenti condizioni operative.

I prodotti finali della carbonatazione minerale, ovvero carbonati e silice, sono stabili dal punto di vista ambientale e perciò possono essere smaltiti come materiali di riempimento delle miniere o usati nelle costruzioni (Lackner, 2002). A differenza dello stoccaggio geologico profondo, quindi, c'è una bassa

necessità di monitoraggio dei siti di smaltimento e i rischi ambientali potrebbero essere molto bassi (IPPC, 2005).

In alternativa come fonte di alcalinità possono essere utilizzati i residui derivanti da processi termici o da attività di costruzione e demolizione. Questi materiali sono spesso associati alle sorgenti puntuali di emissioni di CO₂ e tendono ad essere molto più instabili chimicamente dei minerali, richiedendo, quindi, un minore pretrattamento e condizioni operative meno intense dal punto di vista energetico per ottenere la carbonatazione. Tuttavia la carbonatazione accelerata influenza la mobilità degli elementi inorganici in tracce presenti nei residui alcalini come i residui da incenerimento di rifiuti solidi urbani o le scorie di acciaieria migliorando la stabilità chimica e il potenziale riutilizzo di questi flussi di residui.

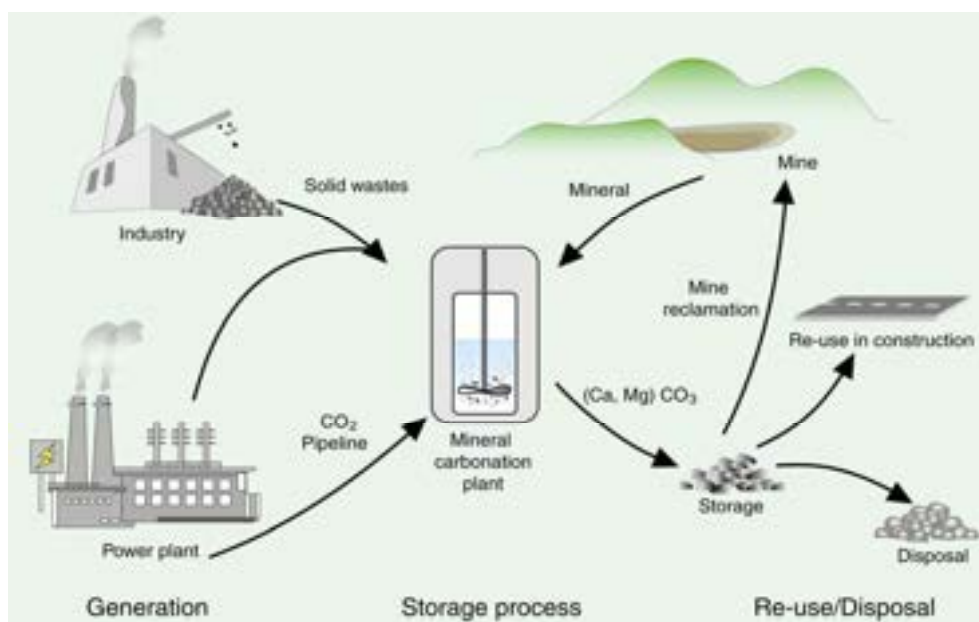


Figura 1: Schema della carbonatazione minerale di rocce o di residui industriali

In confronto alle altre tecnologie per lo stoccaggio della CO₂ la carbonatazione minerale presenta diversi vantaggi:

- I prodotti di reazione sono chimicamente e termodinamicamente stabili e non sono dannosi per l'ambiente. I carbonati minerali che si formano, infatti, sono i prodotti finali di processi geologici e sono notoriamente stabili in un arco di tempo geologico; inoltre, lo stoccaggio della CO₂ è permanente e sicuro;
- La reazione di carbonatazione è esotermica: il calore di reazione potrebbe quindi potenzialmente essere utilizzato;
- La capacità di sequestro conseguibile con la carbonatazione minerale è potenzialmente molto vasta. Si è stimato che molti tipi di minerali sarebbero in grado di intrappolare tutte le future emissioni di CO₂ derivanti dalla combustione di combustibili fossili [Lackner et al., 1995].

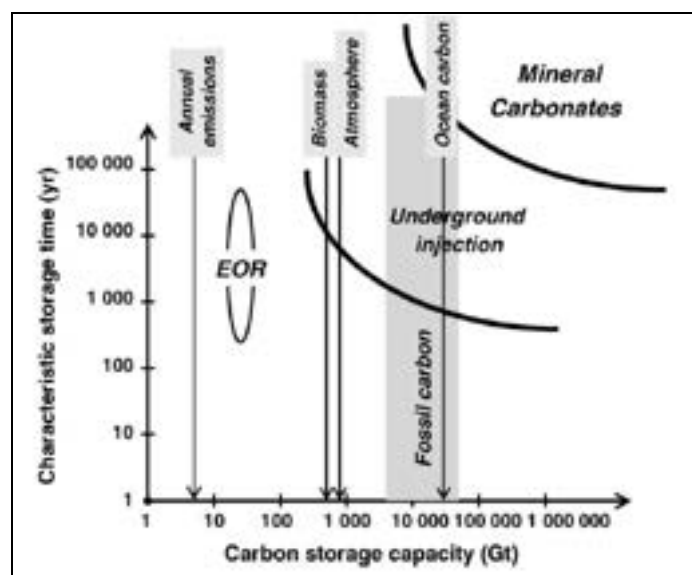


Figura 2: Stima delle capacità di stoccaggio e degli orizzonti temporali di diversi metodi di sequestro (Zevenhoven et al., 2006).

Di seguito vengono sinteticamente riportate le principali attività che sono state intraprese nel settore della carbonatazione minerale dal 1990 ad oggi:

- 1990: Primo riferimento alla carbonatazione minerale di silicati di calcio come processo di stoccaggio della CO₂ sulla rivista Nature (Seifritz).
- 1993: Primo brevetto sul trattamento di silicati di calcio che include il processo di carbonatazione sviluppato in Giappone da "Asahi Chemical Ind." .
- 1995: Primo studio dettagliato da parte di Lackner et al. al Los Alamos National Laboratory (LANL) utilizzando due approcci: processo gas-solido diretto e processo in fase acquosa con HCl.
- 1999: Investigazione del processo a stadio singolo in fase acquosa da parte dell'Albany Research Center (ARC).
- 2000: Report sulla carbonatazione minerale pubblicato dall'International Energy Agency (IEA) Greenhouse Gas R&D Programme. Primo studio di Johnson et al. sulla carbonatazione accelerata ad umido applicata a diverse tipologie di residui industriali come metodo di stoccaggio della CO₂.
- 2002: Primo brevetto sulla carbonatazione minerale sviluppato da Shell.
- 2003: pubblicazione della prima review di letteratura sulla carbonatazione minerale da parte di Huijgen e Comans dell'ECN (Paesi Bassi).
- 2005: Report finale del National Energy Technology Laboratory (NETL) sui risultati sperimentali di carbonatazione in fase acquosa di serpentino, olivina e wollastonite. Pubblicazione dello Special Report sul CCS da parte dell'IPCC, comprensivo di un'analisi approfondita dell'opzione di carbonatazione minerale (Capitolo 7).

- 2006: Prima edizione del convegno internazionale: Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering (Londra).
- 2008: Review di letteratura relativa agli anni 2005-2007 (Sipilä et al.). Seconda Edizione del convegno: Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering (Roma).
- 2010: Terza Edizione del convegno: Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering (Finlandia, novembre 2010).

L'interesse verso lo studio della carbonatazione minerale può essere valutato in base alle pubblicazioni sull'argomento che sono state sviluppate. In Figura 3 è stata riportata una review cronologica delle pubblicazioni sulla carbonatazione minerale che sono state elaborate negli ultimi anni. Da questa figura si può notare che dal 1999 fino al 2002 c'è stato un incremento del numero di pubblicazioni che, poi, negli ultimi anni è rimasto costante fissandosi intorno ad un valore medio di 31 pubblicazioni per anno. Il numero di brevetti sviluppati sull'argomento, invece, costituisce un indicatore dell'interesse delle industrie in tale settore e dell'interesse del mondo accademico nel proteggere i diritti delle proprie scoperte. Come si può notare dalla Figura 4, dei 26 brevetti sviluppati in totale sulla carbonatazione minerale dal 1993, 7 risalgono agli ultimi 2 anni, con una media di 3 brevetti all'anno.

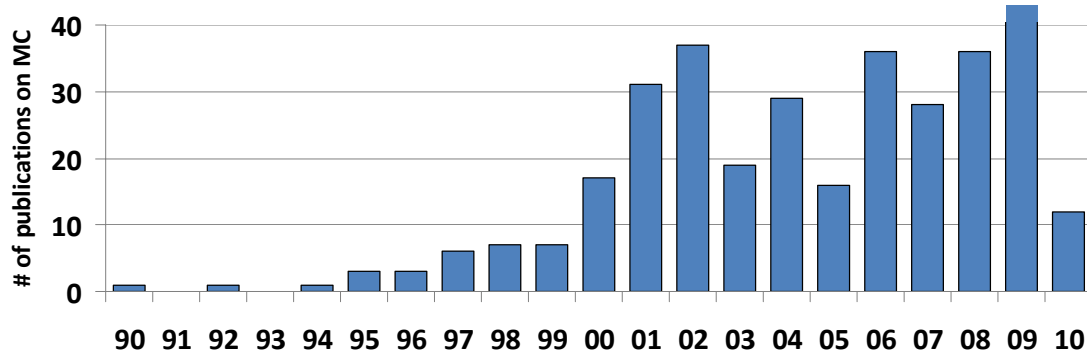


Figura 3: Review delle pubblicazioni sulla carbonatazione minerale negli ultimi 20 anni

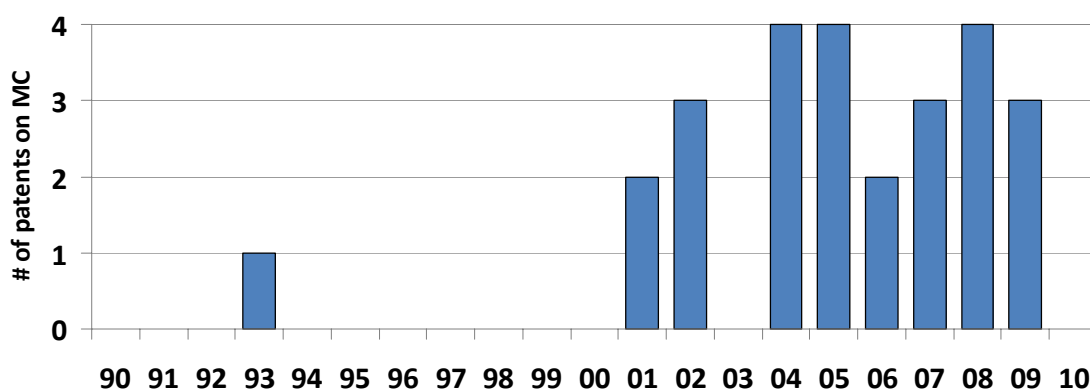


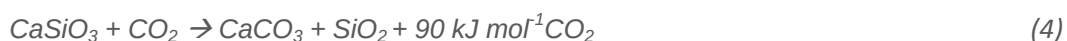
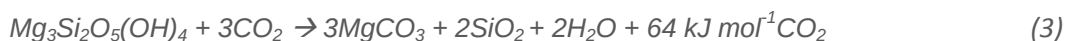
Figura 4: Review dei brevetti sviluppati sulla carbonatazione minerale negli ultimi 20 anni

In base a quanto detto sopra, perciò, nel paragrafo 1.1 vengono riportati i principi fondamentali della carbonatazione minerale ex situ, insieme ad una review dei principali risultati ottenuti con diversi tipi di minerali dagli studi presenti in letteratura. Considerando che la carbonatazione condotta sui minerali necessita di alcuni pretrattamenti che permettono di velocizzare e migliorare la reazione, negli anni è stato studiato anche l'impiego dei residui industriali nei processi di carbonatazione. Nel paragrafo 1.2, perciò, è stata riportata una review degli studi di letteratura condotti sulla carbonatazione di residui industriali e una raccolta dei principali risultati ottenuti nel settore. I residui industriali sono caratterizzati da una maggiore reattività con la CO₂ rispetto alle rocce, ma sono presenti in volumi notevolmente inferiori rispetto ai minerali e questo è il principale limite al loro impiego per lo stoccaggio della CO₂. Per questo motivo nel paragrafo 1.3 è stata riportata un'analisi dei flussi e delle caratteristiche qualitative dei residui alcalini generati da processi industriali.

1.1 CARBONATAZIONE MINERALE: STATO DELL'ARTE

In alternativa al sequestro geologico sotterraneo o negli oceani, lo stoccaggio a lungo termine dell'anidride carbonica può essere ottenuto con un processo industriale ex situ attraverso il quale la CO₂ è stoccata sottoforma di carbonati inorganici solidi attraverso delle reazioni chimiche. Il processo di carbonatazione accelerata per lo stoccaggio della CO₂ viene comunemente definito carbonatazione minerale. La carbonatazione di minerali alcalini simula il naturale invecchiamento delle rocce e riguarda lo stoccaggio permanente della CO₂ sottoforma di carbonati di calcio e magnesio che sono dei composti termodinamicamente stabili (IPPC, 2005). Questo processo si basa su una reazione acido/base nella quale un acido (H₂CO₃/H₂O) è neutralizzato da una base in forma solida (minerali alcalini).

In un sistema di carbonatazione minerale il primo passo consiste nella selezione del materiale adatto. Potenzialmente sia gli alcali (per esempio Na e K) che i metalli alcalino-terrosi (Ca e Mg), come anche Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn potrebbero essere carbonatati; tuttavia molti di questi elementi sono difficilmente reperibili in natura, mentre i minerali contenenti calcio e magnesio sono i più comuni ricoprendo il 2% della crosta terrestre. Tra le rocce ignee mafiche ed ultramafiche a minor contenuto di carbonati, e, quindi, più idonee ai processi di carbonatazione, le duniti, le peridotiti e le serpentiniti sono particolarmente ricche di magnesio. Le prime due menzionate sono varianti della stessa roccia con diverso contenuto di olivina (Mg₂SiO₄) che è appunto un elemento intermedio della serie delle olivine, i cui termini estremi sono rappresentati da fayalite (Fe₂SiO₄) e forsterite (Mg₂SiO₄). La specie minerale delle serpentine (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) invece, si trova in natura sotto forma di tre rocce polimorfe: antigorite, lizardite e crisotile. Tra i minerali ricchi di calcio la wollastonite (CaSiO₃) è la più ubiquitaria ed è più facilmente estraibile dalla matrice solida, al contrario del basalto (Lackner, 2003). Le seguenti equazioni riportano le reazioni di carbonatazione che avvengono rispettivamente con olivina, serpentino e wollastonite.



I silicati di magnesio risultano disponibili in natura in più vaste riserve e con una purezza superiore rispetto ai silicati di calcio; inoltre il peso molecolare del magnesio (24,31 g/mol) risulta più basso di quello del calcio

(40,08 g/mol), ciò implica che la quantità di sostanza necessaria per reagire con la CO₂ prodotta dalla combustione di una tonnellata di carbonio risulta pari a 3,3 ton di ossido di magnesio, il 30% in meno rispetto alle 4,7 ton di ossido di calcio. Tra i silicati di magnesio il minerale più adatto risulta essere l'olivina, in quanto il serpentino, che è il minerale più diffuso, necessita di processi di pre-trattamento molto costosi. Il principale vantaggio dei silicati di calcio è che essi tendono ad essere più reattivi ma l'uso di minerali come la wollastonite, tuttavia, sembra possa riguardare solo processi a piccola scala considerando la scarsa estensione delle riserve presenti in natura.

In Tabella 1 sono riportate alcune tra le principali rocce utilizzate negli studi condotti sulla carbonatazione minerale ed, in particolare, in giallo sono messe in evidenza le rocce che in base ai volumi e alle caratteristiche chimiche permetterebbero di sequestrare i maggiori quantitativi di CO₂.

Tabella 1: Principali tipi di minerali utilizzati negli studi di letteratura tra il 2008 e il 2010

Brucite	Mg(OH) ₂
Crisotile	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Dunite	90 % olivina
Forsterite	Mg ₂ SiO ₄
Harzburgite	CaMgSi ₂ O ₆ + (Mg, Fe) ₂ SiO ₄
Olivina	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄
Ortopirossene	CaMgSi ₂ O ₆ + (Fe,Al)
Peridotite	funzione della formazione rocciosa
Pirossenite	diverse rocce pirosseniche
Rocce arenarie	funzione della formazione rocciosa
Serpentino	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Serpentinite	funzione della formazione rocciosa
Vetro basaltico	funzione della formazione basaltica
Wollastonite	CaSiO ₃

Dal momento che le reazioni tra minerali e CO₂ liberano calore, la formazione di fasi carbonatiche è termodinamicamente favorita a basse temperature, mentre ad alte temperature (superiori a 900°C per i carbonati di calcio e superiori a 300°C per il carbonato di magnesio, ad una pressione parziale di CO₂ di 1 bar) è favorita la reazione inversa, cioè quella di calcinazione (Lackner et al., 1995).

La carbonatazione naturale dei materiali silicatici è molto lenta, e, quindi, deve essere accelerata per poter utilizzare tale metodo per lo stoccaggio di anidride carbonica. Perciò, attualmente le ricerche nel campo della carbonatazione minerale sono mirate ad identificare il metodo che permette di velocizzare la reazione e di sviluppare processi di efficienti dal punto di vista energetico (Teir, 2008). Anche se i materiali richiesti sono relativamente economici e le reazioni nette di carbonatazione sono esotermiche, le condizioni operative, ovvero elevati valori di temperatura e pressione, e l'aggiunta di reagenti chimici per velocizzare le reazioni di carbonatazione contribuiscono ad aumentare i costi di processo rispetto alle altre tecnologie come il sequestro geologico. Tuttavia grazie agli intensi sforzi applicati nel settore, è stato possibile definire e sviluppare diverse promettenti route di processo.

Un'importante aspetto della carbonatazione minerale è la necessità di attivare la superficie del minerale in modo tale da incrementare il rendimento del processo. Questo può essere fatto applicando diversi pretrattamenti fisici, come la riduzione della dimensione granulometrica di minerale utilizzato, la

separazione magnetica degli elementi inorganici, il trattamento termico (per eliminare l'acqua di legame, soprattutto nel caso del serpentino) o l'attivazione con il vapore (O'Connor et al. 2005). I pretrattamenti chimici, come l'impiego di acido solforico, si sono dimostrati efficaci per il serpentino in quanto incrementano la superficie del materiale da 8 a 330 m²/g.

Uno dei principali aspetti che influenza l'efficienza e quindi anche la cinetica della reazione di carbonatazione è la dimensione delle particelle utilizzate, in quanto una maggiore superficie specifica aumenta l'efficienza di reazione. Ad esempio macinando un minerale in modo tale da ridurre le dimensioni dei grani da 106-150 µm fino a <37 µm aumenta la conversione che si riesce ad ottenere dal 10 al 90% (O'Connor et al., 2005). Tuttavia occorre ricordare che per la macinazione bisogna fornire energia che deve essere considerata nel calcolo della resa finale del processo.

Per quanto riguarda il serpentino si è dimostrato particolarmente indicato un pretrattamento termico abbinato alla macinazione, in quanto applicando i trattamenti termici si possono rimuovere i gruppi idrossili e si favorisce la formazione di una struttura aperta, con conseguente aumento della superficie specifica ed un relativo aumento dell'efficienza di carbonatazione. In particolare si è stimato che con questo pretrattamento abbinato termico e fisico è possibile ottenere un aumento della superficie da 8,5 a 18,7 m²/g (O'Connor et al., 2005). Ovviamente dall'altro lato bisogna considerare che i trattamenti termici richiedono un'elevata quantità di energia, tanto da rendere negativo in alcuni casi il bilancio del sequestro di CO₂.

Esistono delle tecniche di attivazione della superficie che consistono nel trattare il minerale con sostanze quali acidi, vapore o acqua alle condizioni supercritiche provocando una sorta di sgretolamento e conseguentemente aumentandone la superficie specifica. Per il serpentino, ad esempio, è stato stimato che con queste tecniche si può aumentare la superficie da 8 fino a 330 m²/g. Oltre all'aumento dei costi di trattamento, un rilevante svantaggio nell'uso di questi trattamenti è la riduzione del contenuto di magnesio, dovuta alla lisciviazione dalla matrice solida, per l'utilizzo di acido.

Nel caso in cui, invece, nella matrice del minerale siano presenti metalli come il ferro, l'ossidazione dello stesso può portare ad un rallentamento della cinetica dovuta alla formazione di uno strato di ematite (Fe₂O₃) sulla superficie dei grani. In questo caso si potrebbe procedere all'eliminazione del ferro mediante separazione magnetica. Un'alternativa consisterebbe nel condurre la reazione in un ambiente non ossidante ma tale ipotesi non viene tenuta molto in considerazione a causa dell'aumento dei costi e della complicazione del processo che ne deriverebbe.

Dopo i pretrattamenti fisici o chimici, il minerale può essere carbonatato applicando una delle diverse route di carbonatazione tra quelle che sono state schematizzate in Figura 5.

Nel processo diretto la reazione di carbonatazione minerale avviene in un processo a singolo stadio mentre in quella indiretta in una prima fase si procede alla dissoluzione di calcio o magnesio dal minerale e successivamente si procede alla loro carbonatazione in modo che ogni reazione possa avvenire nelle specifiche condizioni operative ottimali.

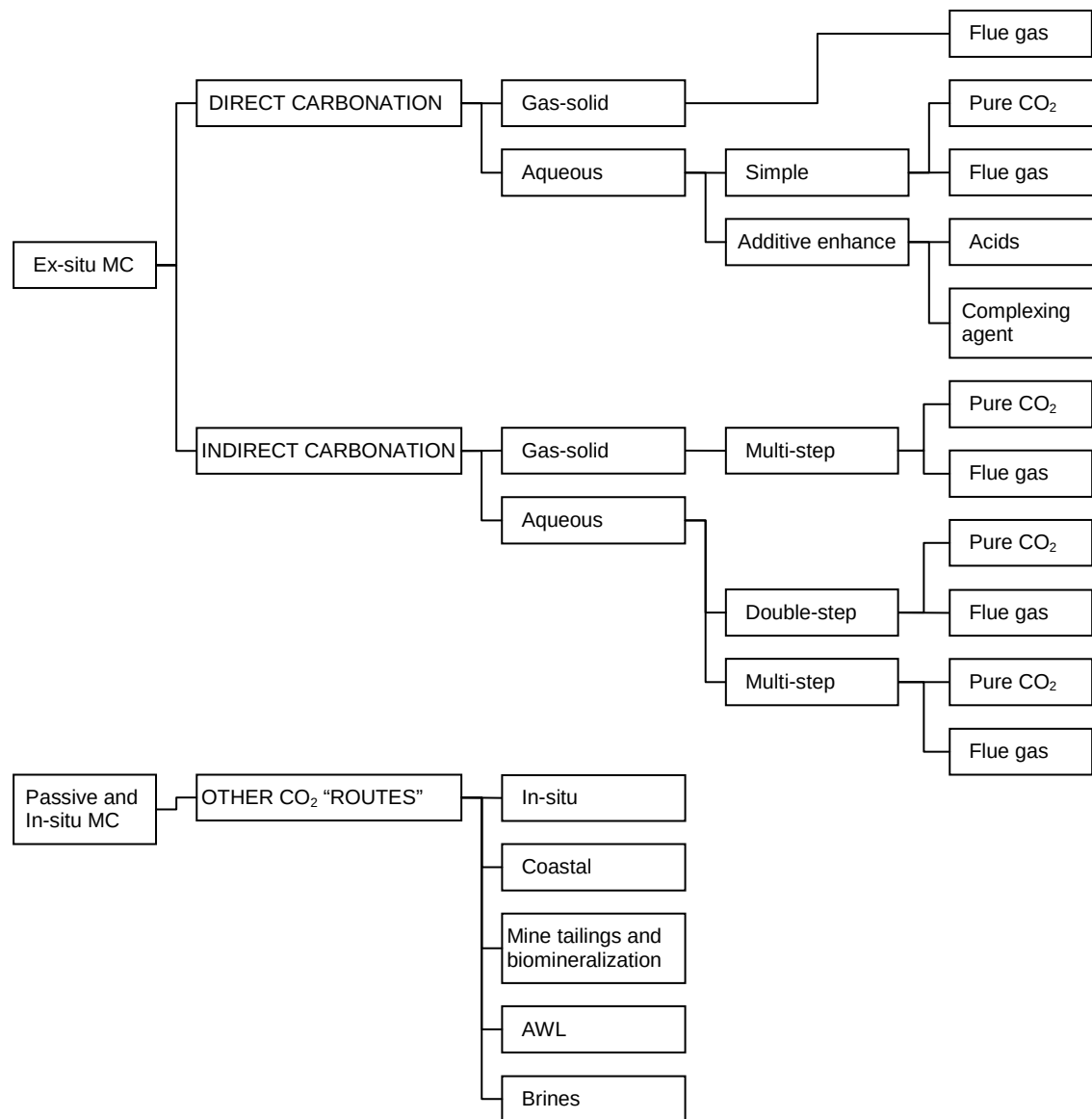


Figura 5: Principali route della carbonatazione minerale

CARBONATAZIONE DIRETTA

La route di carbonatazione diretta può essere applicata in soluzione acquosa (in un sistema trifasico), o mediante un processo diretto gas-solido.

Il processo di carbonatazione diretta gas-solido è stato studiato per la prima volta da Lackner et al (1995) e consiste nel convertire direttamente gli ossidi o i silicati dei minerali in carbonati usando CO₂ gassosa o in condizioni supercritiche. I vantaggi di questa route sono la semplicità e la possibilità di recuperare calore ad alte temperature. A temperatura ambiente la reazione procede molto lentamente ma la velocità della reazione può essere aumentata incrementando la temperatura. Tuttavia ad elevate temperature l'equilibrio della reazione si sposta e favorisce la liberazione di CO₂ tramite la reazione di calcinazione. Questo limite all'innalzamento della temperatura può essere superato aumentando la pressione di CO₂.

In Tabella 2 sono riportate le condizioni di pressione e temperatura massime per cui il processo di carbonatazione di alcuni materiali avviene spontaneamente.

Tabella 2: Pressione e temperatura massime per la carbonatazione di alcuni minerali

[Lackner et al., 1995].

Minerale	T _{max} [°C]	p _{CO2} [bar]
Ossido di calcio (CaO)	888	1
	1397	200
Ossido di magnesio (MgO)	407	1
	657	200
Idrossido di calcio (Ca(OH) ₂)	888	1
Idrossido di magnesio (Mg(OH) ₂)	407	1
Wollastonite (CaSiO ₃)	281	1
Forsterite (olivina) (Mg ₂ SiO ₄)	242	1
Crisotile (serpentina) (Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	407	1

Le reazioni di carbonatazione della calce (eq. 5-6) sono rapide e in condizioni ottimali di temperatura la reazione si completa in qualche minuto. Sebbene la carbonatazione di Mg(OH)₂ sia abbastanza veloce per gli usi industriali, la velocità di carbonatazione dell'ossido di magnesio a secco è troppo lenta per sequestrare quantitativi significativi di CO₂ (Lackner et al., 1997).



In un primo studio, Bhatia e Perlmutter (1983) hanno investigato le cinetiche della carbonatazione a secco della calce in un apparato TGA modificato a diverse temperature in un atmosfera 100% di CO₂ e hanno ottenuto una massima conversione del calcio del 70% a 500°C e pressione atmosferica. La velocità della reazione di deidrossilazione (eq. 5) e di carbonatazione (eq. 6) diminuisce nel tempo dal momento che un sottile strato di calcite si forma sul materiale che ha reagito e agisce da barriera sia per la diffusione dell'acqua verso l'esterno che per quella della CO₂ verso l'interno (Huijens e Comans, 2003).

Per i minerali silicatici che, come osservato prima, sono gli unici minerali interessanti per implementazioni su larga scala, le velocità di reazione di questo processo si sono dimostrate troppo lente. (Zevenhoven et al., 2006). La conversione più alta riportata per la carbonatazione diretta gas-solido dei silicati è stata del 25% del massimo valore stechiometrico, ed è stata ottenuta esponendo delle particelle di serpentino di diametro 100 µm a una pressione di CO₂ di 340 bar e a una temperatura di 500°C per 2 ore (Lackner et al., 1997).

Nel processo diretto in fase acquosa, la carbonatazione avviene in un sistema a tre fasi (gas, acqua e fase solida) che aumenta considerevolmente la velocità di reazione rispetto alla route diretta gas-solido. Gli esperimenti di carbonatazione minerale in fase acquosa condotti su uno slurry di wollastonite (CaSiO₃) in un

reattore ad autoclave hanno permesso di ottenere una massima conversione di CO₂ del 70% con un tempo di reazione di 15 minuti, temperatura di 200°C, pressione parziale di CO₂ di 20 bar e dimensione delle particelle inferiore a 38 µm (Huijgen et al., 2006b).

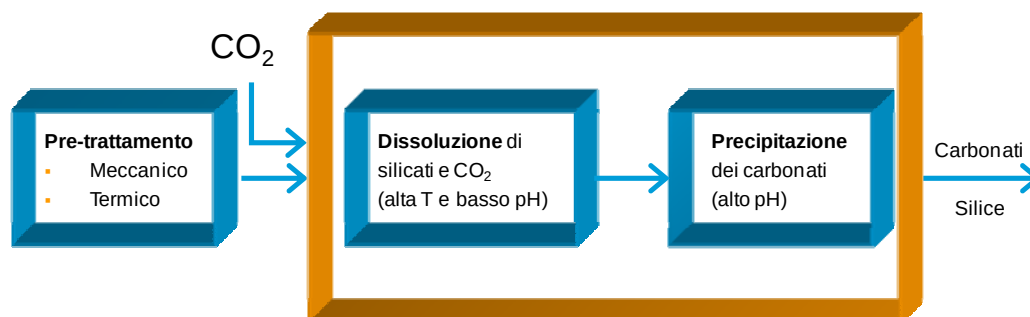
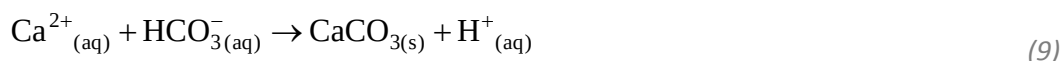
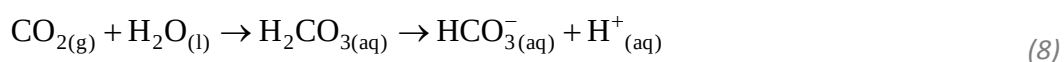
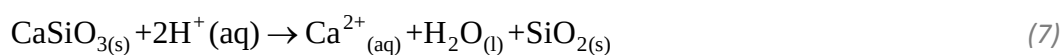


Figura 6: Schema delle principali fasi di un processo di carbonatazione minerale

La carbonatazione nella route acquosa avviene principalmente in 3 step: nel caso della wollastonite, ad esempio, implica:

- La dissoluzione del calcio dalla wollastonite (eq. 7)
- La contemporanea dissoluzione della CO₂ e la conversione dei carbonati in bicarbonati (eq. 8 e 9)
- La formazione di carbonato di calcio (eq. 9)



La prima reazione è considerata lo step limitante per la velocità dell'intero processo di carbonatazione (O'Connor et al., 2005); alcuni miglioramenti, tuttavia, sono stati riscontrati nel caso in cui veniva aumentata la superficie specifica del materiale o quando venivano utilizzati degli additivi come NaCl o NaHCO₃. Studiando le cinetiche del processo, Huijgen e co-autori (2006b) hanno identificato due regimi di temperature che influenzano la velocità totale del processo. Per temperature inferiori a quella ottimale di reazione, essi hanno ipotizzato che la velocità della reazione era limitata dalla dissoluzione del calcio dalla wollastonite (eq. 7) a causa della formazione sul minerale di uno strato di silicati poveri in calcio che limita la diffusione del Ca verso la fase acquosa. Per valori di temperatura più elevati, essi hanno trovato che la nucleazione e la crescita della calcite (eq. 9) diventano lo step limitante, a causa della ridotta attività dei bicarbonati, derivante dalla minore solubilità della CO₂ ad elevate temperature. Si è riscontrato invece che la pressione parziale di CO₂ influenza la temperatura ottimale della reazione (Huijgen et al., 2006b).

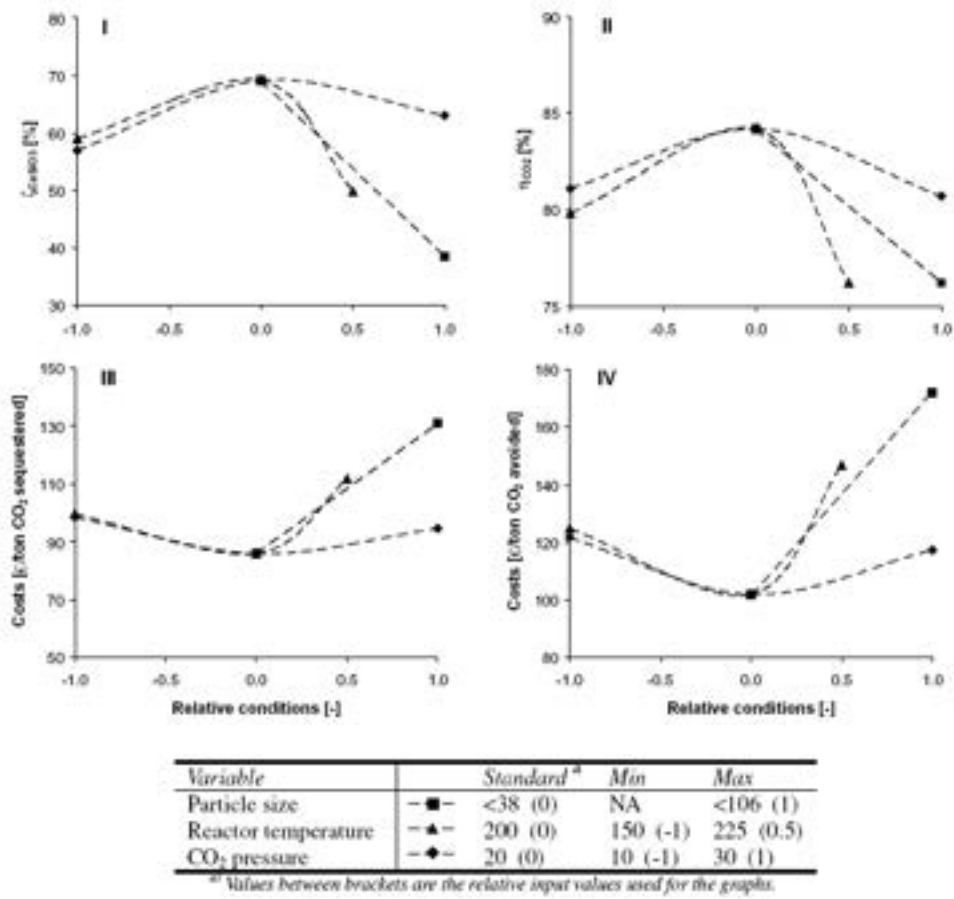
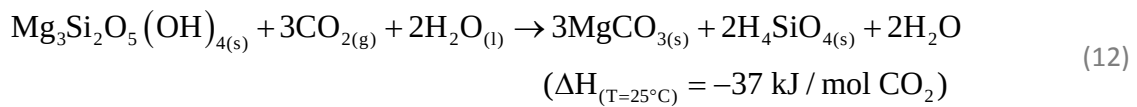
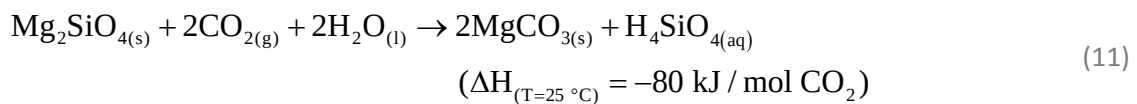
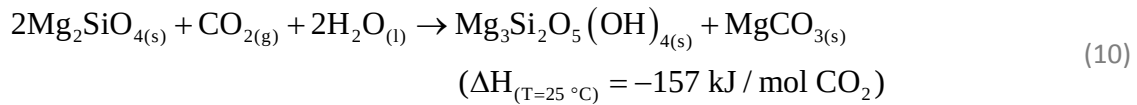


Figura 7: Influenza dei parametri operativi sui risultati di esperimenti di carbonatazione condotti sulla wollastonite (Huijgen et al., 2006b)

Per quanto riguarda l'influenza sia delle temperature di reazione che della pressione parziale di anidride carbonica, sono stati riportati dei risultati simili anche per i minerali contenenti silicati di magnesio come l'olivina (O'Connor et al., 2005). A causa della relativamente ridotta disponibilità della wollastonite, la ricerca nel settore della carbonatazione minerale si è concentrata principalmente sui minerali contenenti Mg, come ad esempio l'olivina (vedi eq 10-11) e il serpentino (vedi eq. 12).



Test preliminari condotti a temperatura ambiente e pressioni parziali di CO₂ supercritica (sopra 74 bar) hanno evidenziato una formazione molto lenta dei carbonati. In test successivi, utilizzando una soluzione

acquosa di bicarbonato di sodio (NaHCO_3) e cloruro di sodio (NaCl) ad elevati valori di temperatura e pressione, alcuni minerali silicatici sono stati carbonatati con successo in 1 ora (O'Connor et al., 2005).

Per quanto riguarda l'olivina, le condizioni ottimali di carbonatazione in fase acquosa che hanno permesso di ottenere una conversione del 80% sono 180°C, 15 bar di pressione in una soluzione 1 M di NaCl e 0.64 M di NaHCO_3 con un tempo di reazione di 1 ora e una dimensione dei grani inferiore a 37 μm (O'Connor et al., 2005; Gerdemann et al., 2007).

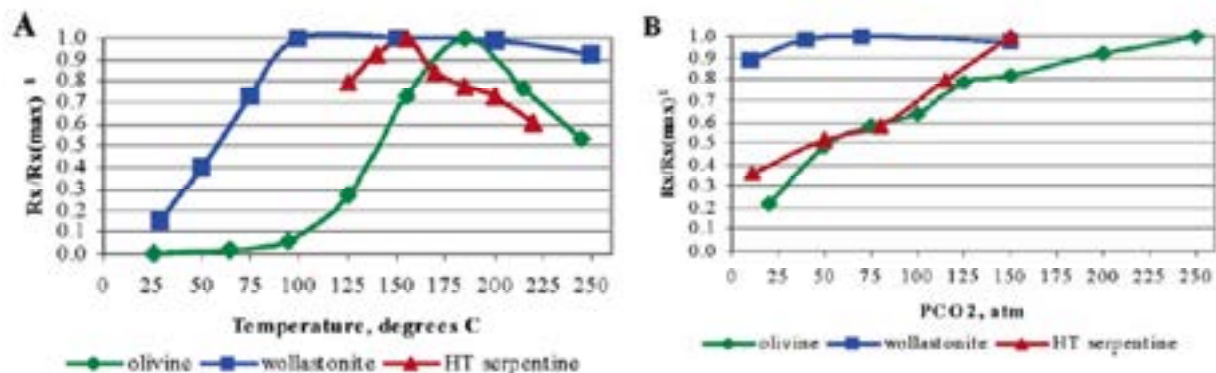


Figura 8: Principali risultati riportati da Gerdemann et al., 2007 dove per ciascun materiale $R_x/R_{x_{MAX}}$ corrisponde al rapporto tra il rendimento misurato in 1 ora e quello massimo ($R_{x_{MAX}}$)

Diversi studi hanno evidenziato che la carbonatazione minerale in fase acquosa è influenzata da molteplici fattori, come la temperatura, la pressione, il rapporto liquido/solido (L/S), la velocità di agitazione, gli additivi e la distribuzione granulometrica (ad es. Bearat et al. 2006; Chen et al., 2006; Huijens et al., 2006b; Alexander et al., 2007). Uno di questi studi, condotto da Chen et al. (2006), ha indagato alcuni dei parametri chiave della carbonatazione analizzando i risultati di letteratura. Il processo è stato diviso in due stadi principali, la dissoluzione dello ione magnesio e la precipitazione della magnesite, e si è giunti alla conclusione che spesso migliorando uno dei due meccanismi si limita il procedere dell'altro. Perciò, per migliorare l'intero processo è essenziale riuscire a bilanciare le due stadi (Chen et al., 2006). Hänchen et al. (2006; 2007; 2008) hanno anche ampiamente studiato la chimica della carbonatazione in fase acquosa dei minerali contenenti magnesio. Questo gruppo di ricercatori ha sviluppato un modello di dissoluzione dell'olivina in acqua (Hänchen et al., 2006; 2007) per meglio comprendere la precipitazione del carbonato di magnesio (Hänchen et al., 2008). Studiando la precipitazione dell'olivina da un sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{MgCl}_2$ a diversi valori di temperatura e pressioni di CO_2 (25°C e 1bar, 120 °C e 3 bar, 120 °C e 100 bar), Hänchen et al. (2008) hanno confermato che la precipitazione della magnesite o dell'idromagnesite ($((\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$) non avviene a temperatura ambiente, mentre la precipitazione della nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) è favorita. La diretta precipitazione della magnesite, infatti, è stata osservata soltanto per valori elevati della temperatura. Soltanto gli esperimenti condotti ad elevati valori di pressione e temperatura si sono dimostrati sufficientemente rapidi per le applicazioni su scala industriale, ma soltanto se si otteneva la supersaturazione per l'idromagnesite (Hänchen et al., 2008).

Il costo più basso riportato da uno studio di fattibilità condotto su un caso specifico di carbonatazione acquosa applicata nelle condizioni operative citate sopra è di 54 US\$/t CO_2 utilizzando l'olivina, 78 US\$/t CO_2 nel caso del serpentino e 64 US\$/t CO_2 utilizzando la wollastonite (O'Connor et al., 2005; Gerdemann et

al., 2007); bisogna considerare che in queste stime non sono stati considerati i costi di cattura e trasporto della CO₂.

CARBONATAZIONE DIRETTA

Nel processo di carbonatazione indiretta un composto reattivo di calcio o magnesio viene inizialmente estratto dal minerale e successivamente i prodotti intermedi di calcio/magnesio vengono carbonatati. Molti di questi processi si sono dimostrati delle route più veloci di quella diretta ma richiedono aggiunte di energia o di agenti chimici.

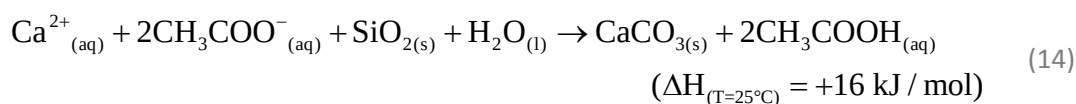
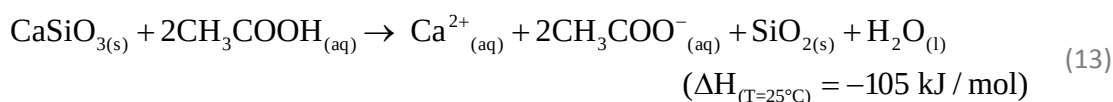
Diversi lavori hanno studiato la carbonatazione gas-solido di ossidi di Ca e Mg ottenuta dalla dissoluzione dei minerali silicatici con HCl (Sipilä et al., 2008). La carbonatazione diretta gas-solido di ossidi/idrossidi di Ca e Mg come detto in precedenza, infatti, procede molto più velocemente della carbonatazione gas-solido di silicati di Ca o Mg, sebbene siano necessari alti valori di pressione e temperatura. Una conversione dell'idrossido di magnesio del 100% si ottiene in meno di 2 ore ad una pressione di 340 bar e una temperatura di 500°C (Lackner et al., 1997). Zevenhoven et al. (2006) un processo gas-solido a stadi per la carbonatazione del serpentino, formato dall'estrazione a pressione atmosferica del magnesio reattivo sottoforma di ossidi o idrossidi di magnesio, seguito dalla carbonatazione condotta in condizioni di elevata temperatura (>500°C) e pressione (>20 bar) per le quali la magnesite è ancora termodinamicamente stabile (Zevenhoven et al., 2006).

La dissoluzione dei metalli dai minerali silicatici è lo step che controlla la velocità dell'intero processo e può essere ottenuta aggiungendo al sistema un acido, come HCl o CH₃COOH (Lackner et al., 1997; Kakizawa et al., 2001; Park et al., 2003) oppure ad elevate pressioni di CO₂ (Hänchen et al., 2006). Tuttavia, indipendentemente dal tipo di processo usato per la dissoluzione del minerale, le richieste condizioni di acidità non permettono la precipitazione di elevate quantità di metalli alcalini sottoforma di carbonati. Il grado di supersaturazione richiesto per una precipitazione efficiente ed efficace dei carbonati è così alto che è necessario un cambiamento del pH verso valori basici. Questo è particolarmente vero quando si persegue la carbonatazione dei minerali contenenti Mg, perché la formazione del carbonato di magnesio è più difficile da ottenere rispetto al carbonato di calcio. Questo richiede l'aggiunta di altri ammendanti, come NH₄OH (Park and Fan, 2004) il cui ricircolo è nuovamente un problema.

Alcuni studi hanno indagato la dissoluzione dei silicati di magnesio utilizzando HCl (Lackner et al. 1995; 1997; Butt et al., 1998). In questi processi i silicati venivano inizialmente trattati in acido cloridrico a circa 100°C, formando MgCl₂ in soluzione e un gel di silice che può essere recuperato per filtrazione. Ogni eccesso di acido e acqua viene fatto bollire a 150 °C e in queste condizioni il cloruro di magnesio (MgCl₂) solido che si è formato si decompone rigenerando HCl e formando idrossido cloruro di magnesio che si decompone formando idrossido di magnesio e cloruro di magnesio. L'idrossido di magnesio, quindi, viene separato mentre il cloruro di magnesio viene ricircolato attraverso lo stadio di recupero dell'acido. Gli svantaggi del processo consistono nella elevata richiesta di energia per l'evaporazione della soluzione acquosa e nelle elevate variazioni di energia libera che derivano dalla necessaria formazione di prodotti intermedi. I costi stimati superano i 233 US\$/t CO₂ sequestrata. La stessa route di processo è stata utilizzata per la carbonatazione dei silicati di calcio (Lackner et al., 1995). In questa applicazione i silicati di calcio si dissolvono in acido cloridrico a 80 °C producendo cloruro di calcio. Dopo aver filtrato il gel di silice, il CaCl₂, reagendo con Mg(OH)Cl, produce Ca(OH)₂ e MgCl₂. L'idrossido di calcio viene poi separato, si discioglie in

acqua e poi reagisce con la CO₂ producendo carbonato di calcio. Il cloruro di magnesio invece si decompone a 150 °C per rigenerare Mg(OH)Cl. I principali svantaggi riportati per questo processo sono la richiesta di energia per lo stadio di recupero dell'acido e la grande richiesta di acqua per idratare l'idrossido di calcio nello step di carbonatazione: 840 t H₂O/t Ca(OH)₂.

Un processo simile per la carbonatazione del silicato di calcio è stato studiato da Kakizawa et al. (2001). In questo processo le reazioni chimiche avvengono in due fasi: nel primo step si ha l'estrazione degli ioni calcio dai silicati (ad es. wollastonite) utilizzando acido acetico (eq. 13) mentre nella seconda fase la CO₂ gassosa viene iniettata nella soluzione provocando la cristallizzazione e la precipitazione del carbonato di calcio (eq. 14).



A 25°C la conversione teorica che può essere ottenuta è pari al 40% ad una pressione di 1 bar e 75% a 30 bar. L'acido acetico può essere recuperato in questo step e ricircolato per essere usato nella fase di estrazione. Kakizawa et al. (1991) hanno condotto degli esperimenti di estrazione con la wollastonite (dimensione dei grani inferiore a 37 µm) a 60°C e a pressione atmosferica in un reattore batch. Usando una soluzione di acido acetico (acido acetico/acqua = 13.7 g/50 g) è possibile raggiungere un'estrazione del calcio del 48% in 250 minuti. Gli esperimenti di cristallizzazione sono stati condotti a 5-50 bar in un reattore batch di 200 ml. La migliore conversione di carbonatazione ottenuta è di circa il 20 % in 60 minuti con una pressione totale di CO₂ di 30 bar. Tuttavia, la conversione è stata calcolata dal quantitativo totale di precipitato prodotto e non è stata riportata la composizione chimica del precipitato.

Blencoe et al. (2003) hanno sviluppato un processo di carbonatazione in cui viene usata la soda caustica (NaOH) per dissolvere i minerali silicatici. Inizialmente il serpentino reagisce con una soluzione concentrata di soda caustica, che forma cristalli di brucite e una soluzione acquosa ricca di silicati disciolti. Iniettando la CO₂ nella soluzione si provoca la formazione di magnesite e di gel di silice. Secondo Blencoe et al. (2003) sia l'olivina che il serpentino si decompongono rapidamente con una soluzione acquosa di idrossido di sodio (30-80 % NaOH) a temperature relativamente basse (200°C o inferiori) e la pressione necessaria per ottenere una rapida ed efficiente carbonatazione è di 15 bar. Il processo è usato anche per la carbonatazione dei silicati di calcio (Blencoe et al., 2004). In queste condizioni operative secondo Blencoe et al. (2004), in 72 ore è possibile produrre un carbonato puro al 90%. Tuttavia i tempi di reazione riportati sembrano essere troppo lunghi per delle applicazioni industriali e dovrebbero essere impiegati grandi quantitativi di idrossido di sodio.

Park et al. (2003) hanno studiato la dissoluzione del serpentino in soluzioni acquose di HCl, acido acetico, EDTA, acido orto fosforico, e acido ossalico per la successiva carbonatazione. Gli autori hanno trovato che una miscela di acido orto fosforico, acido ossalico e EDTA permette di ottenere la migliore estrazione del magnesio dal serpentino. Tuttavia quando un solvente acido viene utilizzato per la carbonatazione minerale in fase acquosa, la velocità complessiva di carbonatazione viene limitata dalla dissoluzione della CO₂ e dalla

dissociazione dell'acido carbonico piuttosto che dalla velocità di dissoluzione del minerale. Park e Fan (2004) hanno proposto un processo con doppio cambiamento di pH per la carbonatazione del serpentino.

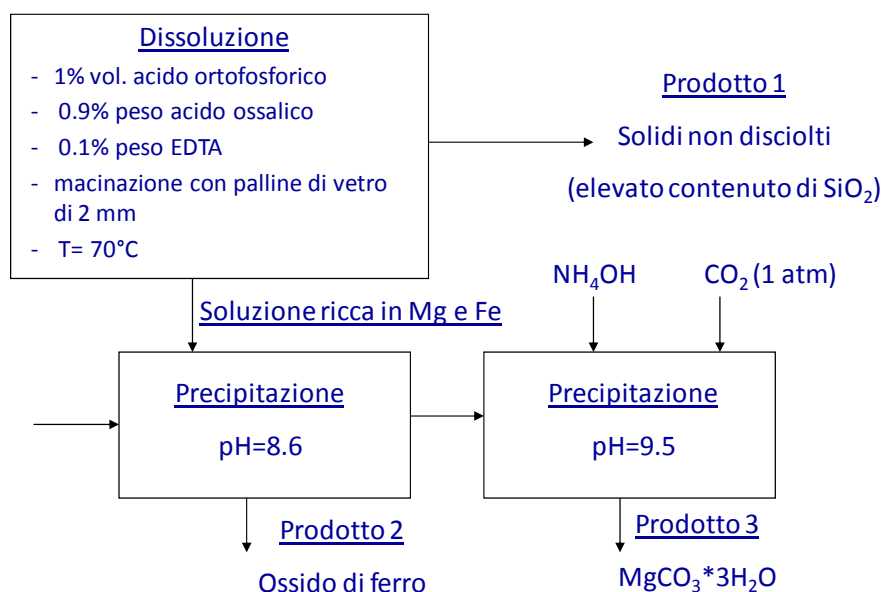


Figura 9: Schema del processo proposto da Park e Fan (2004)

Inizialmente il serpentino viene disciolto a 70°C e a pressione ambiente usando

- una soluzione acquosa al 1% in volume di acido orto fosforico, 0.9 % in peso di acido ossalico e 0.1 % in peso di EDTA
- una soluzione 1.4 M di bisolfato di ammonio.

Gli esperimenti hanno mostrato che dopo 1 ora si riesce ad estrarre il 65 % del magnesio presente nel serpentino usando il solvente a), mentre con il solvente b) viene estratto il 42%. Dopo questa fase il SiO₂ solido viene separato mediante filtrazione. Utilizzando NH₄OH il pH viene fatto salire fino ad un valore di circa 8.6 e il ferro disciolto dal serpentino precipita come ossido di ferro amorfo. Dopo che l'ossido di ferro precipitato viene rimosso mediante filtrazione, la CO₂ viene insufflata nella soluzione a 1 atm. Il pH della soluzione viene inoltre fatto incrementare fino ad un valore di circa 9.5 utilizzando NH₄OH che provoca la precipitazione di MgCO₃·3H₂O relativamente puro.

In conclusione, gli studi condotti ad oggi sulla carbonatazione minerale hanno investigato la possibilità di migliorare la velocità di reazione totale del processo incrementando la velocità dell'estrazione di magnesio o calcio utilizzando acido acetico o altri solventi. Tuttavia, il problema dell'effettivo recupero degli agenti usati nell'estrazione rimane irrisolto e molti studi sono ancora necessari prima che questa route possa essere considerata percorribile per lo stoccaggio a lungo termine della CO₂.

1.2 CARBONATAZIONE DI RESIDUI: STATO DELL'ARTE

Un modo per superare alcuni degli svantaggi della carbonatazione accelerata dei minerali consiste nell'utilizzare come fonte di alcalinità i sottoprodotti industriali derivanti dai processi termici o dalle attività di costruzione e demolizione. Dal momento che questi materiali sono spesso associati alle sorgenti puntuali di emissioni di CO₂ e tendono ad essere chimicamente più instabili dei minerali ottenuti geologicamente (Huijgen et al., 2006b), per migliorare il completamento della carbonatazione essi richiedono un pretrattamento minore e condizioni operative meno intensive dal punto di vista energetico.

Inoltre, si è riscontrato che dopo la stabilizzazione mediante carbonatazione accelerata per alcuni tipi di residui, come tra gli altri le bottom ash (ad es. Van Gerven et al., 2005b) e i residui dal trattamento fumi (Baciocchi et al., 2006a,b,c; Li et al., 2007) degli impianti di incenerimento rifiuti, le scorie di acciaieria (Huijgen and Comans, 2006) e le argilliti petrolifere, migliora il comportamento a lisciviazione relativamente ad alcuni metalli pesanti, e ciò può consentire il riutilizzo dei residui trattati in specifiche applicazioni di ingegneria civile o il rispetto dei limiti di accettabilità delle discariche.

In Tabella 3 è riportata la composizione media di ossidi per alcuni residui che sono stati testati per il sequestro della CO₂ mettendoli a confronto con il cemento Portland ordinario (OPC).

Tabella 3: Tipica composizione di alcuni residui contenenti silicati di calcio che sono stati testati per essere utilizzati in processi di carbonatazione (Johnson, 2000)

Sample	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
OPC	65.04	20.71	1.03	4.83	2.77
PFA	3.36	46.96	1.76	23.71	11.33
Deinking Ash	37.69	33.76	3.72	20.12	0.03
MSWI-b	22.62	10.32	1.61	5.30	0.95
MSWI-f	35.89	15.29	1.29	6.25	1.11
GGBS	41.38	34.59	6.84	14.02	1.51
Stainless Steel Slag	46.66	27.92	9.75	2.91	1.22

La carbonatazione accelerata è stata applicata a molti dei flussi di residui prodotti dalle centrali a carbone, incluse le ceneri volanti polverizzate (PF) (Reddy et al., 1994; Johnson, 2000; Montes-Hernandez et al., 2009), le ceneri provenienti dagli impianti con tecnologia a carbone pulito (CCT) (Tawfick et al., 1995), le ceneri da combustione in letti fluidizzati (FBC) (Jia and Anthony, 2000). I residui provenienti dalla combustione delle argille petrolifere sono caratterizzati da elevati contenuti di CaO rispetto alle ceneri volanti derivanti dalla combustione del carbone e in particolare alle PFA (ad es. 37% CaO e 15% MgO per le ceneri volanti dalla lignite (Back et al., 2008) e circa 50% CaO e 10-15% MgO per diversi tipi di argille petrolifere (Uibu, 2008)). Per questo motivo alcuni tipi di residui derivanti dalla combustione delle argille petrolifere sono stati testati per valutare il potenziale stoccaggio della CO₂ ed in particolare le PF e i residui dalla combustione a letto fluido ricircolato (CFBC) (Reddy et al., 1991, 1994; Uibu et al., 2009), come anche le ceneri volanti dalla combustione della lignite (Back et al., 2008).

E' stato studiato anche il potenziale di carbonatazione in termini di assorbimento della CO₂ di alcuni tipi di residui derivanti dalla combustione, incluse le ceneri risultanti dai trattamenti di disinquinamento per la produzione di carta di riciclo, le ceneri dalla triturazione della carta, (Johnson et al., 2000; Pérez-López et al., 2008) e le ceneri prodotte dall'incenerimento di rifiuti solidi urbani e rifiuti speciali. Inizialmente questo

trattamento è stato applicato come tecnica da adottare prima del riutilizzo o dello smaltimento finale delle bottom ash da incenerimento rifiuti solidi urbani con l'obiettivo di produrre un materiale stabile dal punto di vista chimico con un migliore comportamento alla lisciviazione (Meima et al., 2002; Poletti and Pomi, 2004; Van Gerven et al., 2005b; Arickx et al., 2006; Rendek et al., 2006a). Nel caso di residui con elevati contenuti di ossidi ed idrossidi di calcio liberi, come i residui e le ceneri volanti da trattamento fumi degli impianti di incenerimento rifiuti urbani (APC) (Fernández-Bertos et al., 2004;; Li et al., 2007; Prigiobbe et al., 2009), la polvere da cementifici (CKD) (Huntzinger et al., 2009), le ceneri risultanti dai trattamenti di disinchiostrazione per la produzione di carta di riciclo (Pérez-López et al., 2008), la carbonatazione accelerata è stata proposta come possibile tecnica di cattura e stoccaggio della CO₂ (CCS) a causa dell'elevata reattività di questi materiali con l'anidride carbonica anche in condizioni operative modeste.

I residui prodotti come sottoprodotti della lavorazione degli acciai hanno mostrato un certo potenziale di assorbimento della CO₂ dovuto al loro elevato contenuto di CaO, soprattutto nella forma di silicati di calcio e magnesio, incluse le loppe granulate d'altoforno (GGBS), prodotti dal rapido raffreddamento delle loppe e dei residui degli acciai inossidabili (SSS), che sono generalmente caratterizzati da elevati contenuti di ossidi di Ca e Mg come risulta dai processi di raffinazione degli acciai in specifiche unità di conversione. La composizione dei residui dipende dalla specifica tipologia di acciaieria da cui proviene (Teir et al., 2007). Recentemente la carbonatazione accelerata è stata applicata anche ai residui provenienti dalla lavorazione dell'allumina, generalmente conosciuti come fango rosso, al fine di valutarne la potenziale capacità di sequestro di CO₂ in quanto questi residui sono fortemente alcalini contenendo circa l'8% di CaO e l'1% di MgO (Bonenfant et al., 2008b).

Un approccio diverso è stato seguito in altri lavori sperimentali (Huijgen et al., 2004 e 2005), nei quali sono stati approfonditi processi di carbonatazione in slurry di loppe d'altoforno, raggiungendo, con un rapporto acqua-solido pari a 10:1, una temperatura di 200°C e una pressione di 20 bar, una conversione del calcio in carbonati pari al 70%.

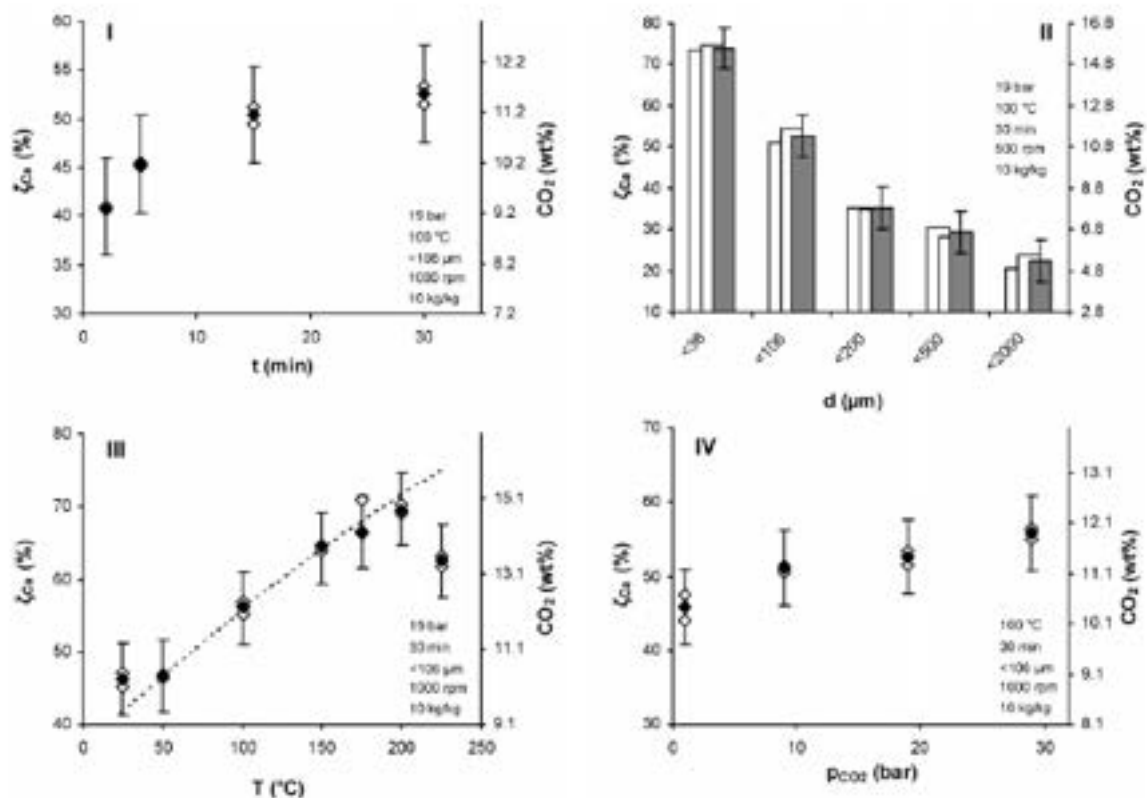


Figura 10: Effetti dei principali parametri operativi sulla carbonatazione di scorie di acciaieria (Huijgen et al. 2005)

E' stato studiato anche il potenziale sequestro di CO₂ ottenibile con i residui di demolizione del calcestruzzo che sono caratterizzati da un elevato contenuto di calce libera e di silicati di calcio (Iizuka et al., 2004; Shtepenko et al., 2005; Stolaroff et al., 2005).

La mineralogia e la distribuzione granulometrica del materiale sono i fattori che influenzano la reattività dei residui industriali con la CO₂ ancor più della composizione chimica. Come detto precedentemente, le fasi osside e idrosside libere come la calce, la portlandite e il periclasi (MgO) sono molto reattive con l'anidride carbonica anche in condizioni operative moderate, mentre la reattività di molti dei silicati di Ca e Mg presenti nei residui varia fortemente in funzione del tipo di fase cristallina e della presenza di inclusioni di vari elementi, come Al, Cr e Fe. La dimensione delle particelle è uno dei fattori che controllano le cinetiche di dissoluzione di ogni tipo di minerale o materiale prodotto dalle attività umane. Per tutti i residui generati come sottoprodotti delle unità di trattamento fumi, le polveri da cementificio (CKD) e le altre polveri o particolati generati dai processi di raffinazione, la dimensione media delle particelle (generalmente inferiore a 100-150 μm) è già nel range ottimale per il trattamento di carbonatazione, invece i residui provenienti da processi di combustione o da attività di costruzione e demolizione presentano una più ampia distribuzione granulometrica e una significativa percentuale di particelle grossolane. Perciò, come per i processi di carbonatazione applicati ai minerali di origine geologica, uno degli aspetti fondamentali degli studi sulla carbonatazione accelerata dei residui industriali è la caratterizzazione chimica e mineralogica dei residui per identificare e quantificare le fasi reattive. Altri fattori di primaria importanza sono la relativa abbondanza di ciascun flusso di residui, che determina il potenziale impatto globale della

carbonatazione accelerata come tecnica di mitigazione della CO₂, e il comportamento ambientale dei residui industriali.

Entrambi questi aspetti possono variare da paese a paese in funzione di molti fattori, compresi le principali caratteristiche del settore industriale ed energetico, le risorse naturali disponibili, le strategie di gestione dei rifiuti, le tecnologie adottate per il conferimento dei rifiuti e il trattamento dei fumi e i criteri di accettabilità dei materiali nelle discariche. Per questo motivo nei vari paesi la carbonatazione accelerata è stata applicata ad diverse tipologie di residui con svariate finalità. In Estonia, ad esempio, la maggior parte della richiesta di energia è soddisfatta grazie alla combustione delle argille petrolifere, emettendo significativi quantitativi di CO₂ (fattore di emissione 29.1 tC/TJ) insieme a grandi quantità di polveri da argille petrolifere alcaline, rendendo molto interessante il sequestro dell'anidride carbonica attraverso la carbonatazione di questi residui (Uibi, 2008). Nelle Fiandre, invece, i criteri di accettabilità dei materiali in discarica sono molto restrittivi in funzione del comportamento alla lisciviazione dei metalli pesanti (come Cu, Zn e Pb), non permettendo il conferimento in discarica dei residui da incenerimento rifiuti neanche dopo lunghi periodi di invecchiamento naturale; gli studi sulla carbonatazione accelerata, quindi, sono stati intrapresi con lo scopo di migliorare la stabilità chimica dei residui (Van Gerven et al., 2005a,b; Arickx et al., 2006).

La carbonatazione accelerata dei residui industriali è stata inizialmente studiata nella route diretta in fase acquosa (ad es. Reddy et al., 1994; Fernández-Bertos, 2004; Van Gerven et al., 2005b; Huijgen and Comans, 2006; Li et al., 2007; Back et al. 2008; Uibu et al., 2009) o in minima parte nella reazione diretta gas-solido applicata solo a materiali con elevati contenuti di calce e portlandite (Jia and Anthony, 2000; Baciocchi et al., 2006a; Prigiobbe et al., 2009). La carbonatazione dei residui non richiede generalmente l'estrazione dei metalli alcalini dalla matrice solida dal momento che le principali fasi reattive sono silicati, ossidi e idrossidi di Ca. Questi minerali, come menzionato sopra, si comportano diversamente da quelli contenenti Mg, così che l'idratazione, la dissoluzione e la carbonatazione delle fasi contenenti Ca può essere condotta nelle stesse condizioni operative in un unico step.

Gli studi sulla carbonatazione accelerata in fase acquosa sono stati condotti in due differenti modi entrambi in fase acquosa, ovvero:

- Processo in slurry con un rapporto L/S superiore a 5 (Stolaroff et al., 2005; Huijgen et al., 2005; Back et al., 2008; Bonenfant et al., 2008a,b; Lekakh et al., 2008a,b; Pérez-López et al., 2008; Montez-Hernandez et al., 2009) in particolare utilizzando residui a bassa solubilità nei quali il CaO è generalmente legato come silicato;
- Processo ad umido condotto umidificando il materiale con piccoli quantitativi di acqua che permettessero di avere un rapporto L/S inferiore a 1.5 (Reddy et al., 1991; 1994; Tawfic et al., 1995; Johnson et al., 2000; Fernández-Bertos, 2004b; Polettini and Pomi, 2004; Rendek et al., 2006; Li et al., 2007; Huntzinger et al., 2009; van der Laan et al., 2008; Uibu et al., 2009).

Quest'ultimo trattamento nel quale la dissoluzione della CO₂ e degli ioni Ca e Mg, come anche la reazione di carbonatazione, avvengono in un sottile film liquido in diretto contatto con il residuo solido, è stato in origine applicato come processo di curing del cemento (vedi ad es. Young et al. 1974; Papadakis et al., 1991) ed è stato quindi usato come route di carbonatazione anche per i residui industriali con elevati contenuti di elementi solubili come sali e metalli pesanti, in modo tale da evitare il trattamento e il

conferimento del liquido di processo e per favorire le cinetiche di dissoluzione in condizioni operative moderate.

La carbonatazione accelerata di specifici residui, caratterizzati da elevati contenuti di fasi silicatiche, come diversi tipi di scorie di acciaieria e residui del cemento, sono stati anche analizzati applicando allo slurry la route di carbonatazione indiretta in fase acquosa, separando lo step di dissoluzione da quello di precipitazione e ottimizzando ciascuna reazione modificando il pH, dosando degli additivi, in maniera simile a quanto descritto in precedenza per i processi con cambiamento di pH (Kodama et al., 2006 and 2008; Teir et al., 2007; Eloneva et al., 2008a,b) o variando alcuni parametri operativi come la pressione di CO₂ (Iizuka et al., 2004).

In base alla composizione del residuo, la route di processo scelta e allo scopo finale dello studio (sequestro della CO₂ o stabilizzazione chimica), una varietà di condizioni operative possono essere applicate ottenendo diversi risultati in termini di stoccaggio della CO₂

Inizialmente l'effetto della carbonatazione accelerata sul comportamento alla lisciviazione delle ceneri volanti derivanti dal polverino di carbone o da argille petrolifere è stato analizzato da Reddy et al. (1991;1994). Trattando i campioni umidificati (20% di umidità) con CO₂ al 100% a 3 bar per 120 minuti, si è osservato che diminuisce il pH dei residui da 12.3-12.8 a 8.8-9.7 e si verifica la precipitazione della calcite (Reddy et al., 1994). Si è osservato anche che la carbonatazione riesce a ridurre la lisciviazione di Mn, Cd, Pb e Zn per i campioni analizzati da Reddy et al., 1994. In uno studio precedente si era notato che la lisciviazione di F e Mo diminuisce come risultato del trattamento di carbonatazione accelerata (Reddy et al., 1991). Tawfic et al. (1995) hanno studiato gli effetti della carbonatazione accelerata sul pH e sulla lisciviazione di metalli pesanti utilizzando ceneri volanti umidificate provenienti da CCT. I risultati ottenuti hanno dimostrato che significative riduzioni di pH, anche superiori a 5 unità, possono essere ottenute in 24 ore modificando i parametri operativi, come la temperatura, la pressione di CO₂ e l'umidità del campione. Le analisi XRD condotte sulle ceneri prima e dopo il trattamento hanno mostrato una diminuzione degli ossidi di Ca e delle fasi silicatiche e un incremento della calcite e del gesso (CaSO₄·2H₂O) dopo il trattamento con la CO₂; è stata riscontrata anche una diminuzione nella lisciviazione di As, Cd, Pb e Se (Tawfic et al., 1995).

La carbonatazione di ceneri volanti da carbone e da coke di petrolio FBC sono state studiate applicando la route gas-solido (Jia and Anthony, 2000). Gli esperimenti sono stati condotti in un analizzatore termo gravimetrico (PTGA) a 1- 11 bar di CO₂; si è riscontrato che le ceneri idratate reagivano più velocemente con la CO₂ di quelle non idratate, presentando una maggiore conversione finale del CaO a CaO₃ (rispettivamente 60% rispetto al 27.4%) a causa degli effetti dell'idratazione sull'incremento della superficie delle ceneri (Jia and Anthony, 2000). Si è osservato che la reazione di carbonatazione avviene tra 300 e 600 °C per le ceneri idratate e tra 400 e 700°C per quelle non idratate, mentre la pressione di CO₂ non sembra esercitare un effetto significativo sulle cinetiche di carbonatazione o sulla conversione finale del calcio (Jia and Anthony, 2000).

Recenti esperimenti di carbonatazione in fase slurry condotti sulle ceneri volanti provenienti da impianti di combustione del carbone hanno mostrato una elevata reattività del contenuto di calce delle ceneri (superiore al 80%) con CO₂ pura a 30°C e pressione atmosferica per 2 ore; a causa del limitato quantitativo di CaO nelle ceneri, tuttavia, è stata riscontrata una capacità di sequestro della CO₂ di solo 26 g CO₂/ kg ceneri (Montes-Hernandez et al., 2009).

Per le argille petrolifere si riesce ad ottenere una carbonatazione del 89-100% per le CFBC e del 48-73% per le PFA introducendo CO₂ pura in una soluzione acquosa a pressione atmosferica e temperatura ambiente per 20-40 minuti (Uibu, 2008). Si è osservato che la calce è il principale componente legato alla CO₂ ma anche il periclasio e i silicati di Ca (CaSiO₃ e Ca₂SiO₄) sono stati presi in considerazione per calcolare il massimo potenziale di legame delle polveri da argille petrolifere (Uibu, 2008).

Per le ceneri volanti provenienti da lignite, il sequestro di CO₂ più elevato (230 g CO₂/ kg ceneri, con una conversione del Ca del 75%) è stato misurato in un sistema slurry a 75°C, 0.1 bar di CO₂ al 100% per una durata di 4 ore (Back et al., 2008); gli autori hanno stimato che questo risultato può contribuire a sequestrare 3.5 milioni di tonnellate di CO₂, che corrispondono a circa il 2% delle emissioni di anidride carbonica prodotta dalla combustione della lignite in Germania (Back et al., 2008).

La capacità di sequestro della CO₂ ottenibile dalle polveri dei cementifici (CKD) trattati con la CO₂ con un certo grado di umidità è stata recentemente valutata attraverso dei test batch e in colonna condotti a temperatura e pressione ambiente (Huntzinger et al., 2009). La principale fase reattiva è l'idrossido di calcio e l'entità della carbonatazione con il tempo segue il modello teorico del "unreacted core" (Shih et al., 1999) nel quale le cinetiche della reazione all'inizio sono del primo ordine, indicando il controllo da parte della reazione chimica, mentre per tempi più lunghi sono di ordine zero, così che l'entità della carbonatazione tende al valore massimo (70-80% della massima conversione del calcio a calcite) indotto dal controllo della diffusione, dovuto alla copertura della superficie delle particelle con prodotti di reazione, come la calcite (Huntzinger et al., 2009). In 8 ore è stato osservato un sequestro del 60% e gli autori hanno ipotizzato che applicando questo processo negli Stati Uniti è possibile ridurre del 6.5% le emissioni derivanti dal cemento (Huntzinger et al., 2009).

Per quanto riguarda i rifiuti da triturazione della carta, la composizione simile a quella delle polveri derivanti dai cementifici (CKD), con circa il 50% di Ca(OH)₂, permette di ottenere un sequestro netto di CO₂ di 218 g CO₂/kg rifiuti della carta, utilizzando CO₂ pura a 30 °C e a pressione atmosferica per 2 ore. Si è stimato che il potenziale sequestro di anidride carbonica ottenibile da un'industria cartaria di media dimensione ammonta circa a 15000 tonnellate di CO₂ (Pérez-López et al., 2008).

Iizuka et al. (2004) hanno proposto di utilizzare la CO₂ in pressione per carbonatare i residui del cemento. Il processo proposto consiste in un primo step in cui il calcio viene estratto dai residui in soluzione acquosa usando la CO₂ pura in pressione e in un secondo step dopo l'estrazione in cui si riduce la pressione provocando la precipitazione del calcio estratto sotto forma di calcite. Gli esperimenti condotti hanno dimostrato che più del 50% del calcio nei residui del cemento può essere estratto con una pressione di CO₂ di 9-30 bar (Iizuka et al., 2004).

Nello studio di Gunning et al. (2010) diversi residui alcalini prodotti dall'industria metallurgica, energetica, cementizia e cartaria, oltre che dal trattamento dei rifiuti, sono stati trattati mediante carbonatazione accelerata. I risultati ottenuti hanno mostrato che l'impiego di tale tecnologia per i residui analizzati consente di ridurre il rilascio di alcuni metalli, facilitandone lo smaltimento in discarica. Inoltre, mediante l'utilizzo della carbonatazione accelerata dei residui in esame, possono essere sequestrati significativi volumi di anidride carbonica. I risultati migliori sono stati ottenuti con i residui dalla lavorazione della carta e del cemento, con un sequestro di CO₂ fino al 25% in peso.

Stolaroff et al. (2005) hanno studiato una route indiretta attraverso la quale il contenuto di ossidi e idrossidi di calcio delle scorie di acciaieria o dei residui del calcestruzzo può essere disciolto in acqua e carbonatato

con la CO_2 atmosferica. I risultati sperimentali hanno mostrato che la maggior parte del calcio disponibile si discioglie in qualche ora e questo rende la reazione abbastanza veloce per essere utilizzato in processi industriali. Non sono stati condotti esperimenti di carbonatazione. Gli autori, tuttavia, hanno proposto un processo di carbonatazione nel quale una soluzione acquosa è spruzzata su un letto di scorie o di residui del calcestruzzo per dissolvere CaO e Ca(OH)_2 dai solidi alcalini e poi viene raccolta in un serbatoio collocato sotto il letto dal quale la soluzione viene ricircolata verso gli spruzzatori. La soluzione satura assorbe l'anidride carbonica dall'aria, producendo CaCO_3 che precipita e permette di dissolvere più CaO e Ca(OH)_2 . È stato stimato che il costo operativo del processo è di circa 8 US\$/t CO_2 sequestrata, non considerando i costi di trasporto delle scorie. Tuttavia, utilizzando come materiale di partenza le scorie di acciaieria i costi totali aumentano a 25 US\$/t CO_2 sequestrata (calcolato considerando un prezzo di mercato delle scorie di acciaieria di 8 US\$/t) (Stolaroff et al., 2005).

Fernández-Bertos et al. (2004) hanno studiato in dettaglio la carbonatazione di scorie di fondo e di ceneri dal trattamento delle emissioni gassose di diversi impianti di incenerimento di rifiuti solidi urbani. I risultati ottenuti in condizioni operative simili a quelle adottate da Johnson (2000) hanno evidenziato valori inferiori delle rese di sequestro della CO_2 . Recentemente Baciocchi et al. (2009) hanno mostrato, adottando una procedura sperimentale simile a quella degli studi sopramenzionati, capacità di sequestro molto elevate (25% in peso) per ceneri volanti derivanti dalle unità di trattamento delle emissioni di impianti di incenerimento di rifiuti solidi urbani con un'efficienza di conversione del calcio pari a circa il 70%, come riportato nelle figure seguenti.

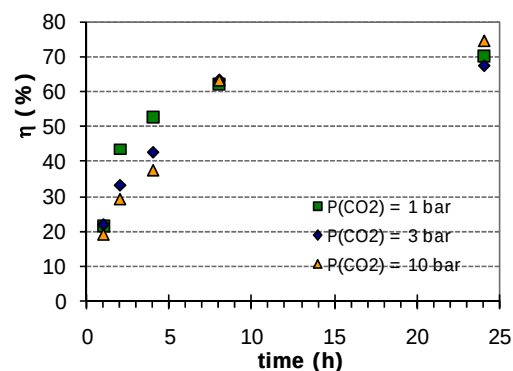


Figura 11: Influenza della pressione di CO_2 sul rendimento di conversione ottenuto con le ceneri APC

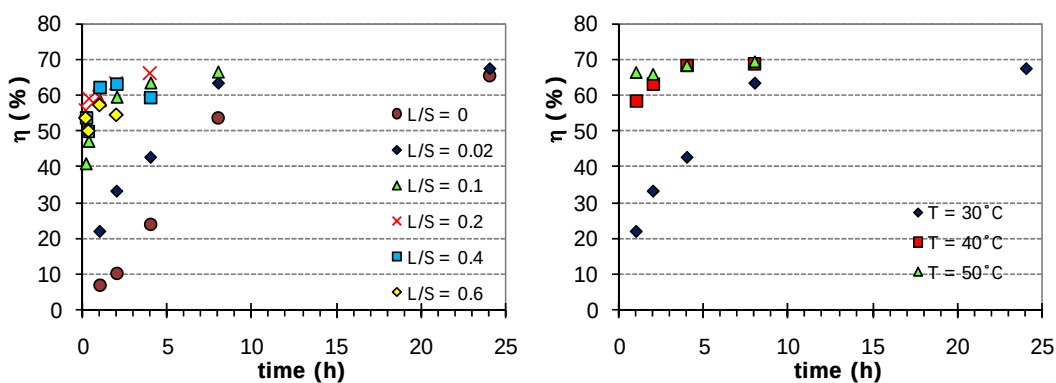


Figura 12: Influenza della pressione e del L/s sul rendimento di conversione ottenuto con le ceneri APC

Altri studi (Baciocchi et al., 2006a, 2006b) sono stati rivolti ad una analisi preliminare del processo di carbonatazione gas-solido di ceneri volanti dal trattamento fumi di un impianto di incenerimento di rifiuti ospedalieri; i risultati ottenuti hanno permesso di evidenziare una conversione circa pari al 60% con cinetiche di reazione molto rapide, dell'ordine di qualche minuto, in condizioni di $T = 400^{\circ}\text{C}$ e pressione parziale di CO_2 pari a 0.1 atm, tipiche dei fumi di combustione.

Quanto all'influenza del processo di assorbimento della CO_2 sulle proprietà dei materiali summenzionati, sono disponibili nella letteratura di settore i risultati di indagini sperimentali volte alla analisi dello sviluppo delle resistenze meccaniche e del comportamento alla corrosione di calcestruzzi armati carbonatati per via naturale o accelerata (Johanneson e Utgennant, 2001; Papadakis et al., 1991; Short et al., 2001). Ulteriori studi hanno riguardato l'influenza del processo di carbonatazione di sistemi rifiuto/cemento sul grado di stabilizzazione del rifiuto e sull'entità della cessione dei contaminanti dalla matrice solidificata (Bin Shafique et al., 1998), nonché sulle proprietà di scambio/adsorbimento (Shtepenko et al., 2005). I risultati di tali studi hanno mostrato che il processo di carbonatazione produce una accelerazione delle reazioni di idratazione del C3S e dà luogo a variazioni delle caratteristiche morfologiche dei costituenti del cemento non idratato per precipitazione di uno strato di calcite, con conseguenti effetti sulla porosità e sulle caratteristiche di resistenza meccanica del prodotto solidificato. Sono stati inoltre osservati effetti di immobilizzazione di metalli pesanti e di elementi radioattivi all'interno della struttura solidificata, conseguenti alla sovrapposizione di diversi effetti, quali la diminuzione della porosità, la riduzione del pH della soluzione dei pori, l'insieme di reazioni superficiali (quali l'adsorbimento) nonché l'inclusione all'interno della struttura dei prodotti di idratazione. Alcuni ricercatori hanno altresì verificato la possibilità di ottenere la formazione di specie adsorbenti mediante carbonatazione di silicati o alluminati di calcio (sia anidri che idratati) presenti all'interno di residui di diversa natura (Shtepenko et al., 2005).

Per quanto attiene alla mobilità dei contaminanti in traccia nei residui alcalini sottoposti a carbonatazione accelerata, diversi studi (Arickx et al., 2006; Baciocchi et al. 2006a; 2006; Meima et al., 2002; Poletti e Pomi, 2004; Van Gerven et al., 2005) hanno mostrato che essa risulta influenzata in modo molto significativo dal grado di carbonatazione raggiunto. Da questo dipendono infatti numerosi fenomeni, quali la scomparsa di alcune fasi minerali inizialmente presenti nel materiale e la successiva precipitazione di fasi di neo-formazione, variazioni del pH e incremento della capacità tampone della matrice. La comprensione di tali meccanismi risulta ancora per certi aspetti incompleta, in quanto rimangono da chiarire sia la cinetica dei meccanismi di scomparsa e neoformazione di fasi mineralogiche in grado di adsorbire i contaminanti metallici, sia l'influenza esercitata dalla componente organica sulla mobilità di cationi metallici quali Cu^{2+} e Pb^{2+} , sia il comportamento di elementi ossianionici quali Cr, Mo, As e Sb, visto che gli studi di letteratura sinora condotti hanno per questi ultimi fornito risultati contrastanti (ad es. Baciocchi et al., 2006a; Meima et al., 2002; Van Gerven et al., 2005).

1.3 ANALISI DEI FLUSSI E DELLE CARATTERISTICHE DEI RESIDUI ALCALINI GENERATI DA PROCESSI INDUSTRIALI

In questo paragrafo viene fornita una descrizione approfondita delle caratteristiche e dei quantitativi di residui generati da processi industriali di vario tipo, finalizzata all'individuazione di flussi potenzialmente idonei per l'applicazione in piena scala dei processi di carbonatazione. In particolare sono stati presi in esame residui prodotti da:

- settori industriali già individuati nel corso di studi precedenti sui processi di carbonatazione;
- nuovi settori potenzialmente idonei sia per le caratteristiche qualitative che per i quantitativi di residui prodotti.

Per eseguire questa indagine sono state consultate pubblicazioni scientifiche, pubblicazioni di istituti di ricerca nazionali ed internazionali (come ad es.: APAT, ENEA, ecc.), documenti realizzati da associazioni di settore, industrie ed aziende (ad es: Federacciai, Euroslag, ECOBA, ENEL, Aitec, Assocarta, ecc.) oltre che dati forniti dal Gestore del Servizio Elettrico.

Per ciascun settore industriale ricadente in una delle due precedenti categorie, vengono fornite in questo paragrafo informazioni generali riguardanti il ciclo produttivo e le tipologie di residui prodotti durante i vari processi, approfondendo in particolare gli aspetti ritenuti interessanti ai fini dell'applicazione ai processi di carbonatazione. Sulla base di un'analisi di dettaglio delle informazioni disponibili nella letteratura di settore, sono esaminate quindi le caratteristiche fisiche, chimiche e mineralogiche dei residui, con particolare riferimento al loro contenuto di CaO e MgO e al loro comportamento ambientale. Per ciascuna tipologia di residui sono altresì descritti gli scenari di riutilizzo e/o di smaltimento specificando se essi rappresentano delle strategie attualmente in fase di sperimentazione ovvero delle opzioni già mature e applicate in piena scala. Inoltre, un fattore essenziale per poter valutare l'effettiva possibilità di utilizzare una corrente di residui ai fini dell'applicazione di processi di carbonatazione è rappresentato dalla reperibilità degli stessi. Sono pertanto stati riportati, quando disponibili, i dati di produzione del settore considerato sia a livello europeo che soprattutto in ambito nazionale.

L'analisi bibliografica condotta per approfondire lo stato dell'arte riguardante i processi di carbonatazione accelerata applicati sui residui alcalini, riportata nel Paragrafo 1.2, ha permesso di individuare i residui generati dai seguenti settori industriali come potenzialmente idonei per l'impiego ai fini della carbonatazione:

- Industria siderurgica;
- Produzione di energia;
- Termovalorizzazione dei rifiuti;
- Estrazione e lavorazione dei minerali;
- Produzione del cemento;
- Settore delle costruzioni e demolizioni;
- Industria cartaria.

1.3.1 INDUSTRIA SIDERURGICA

Informazioni sul ciclo Produttivo e tipologie di residui prodotti

La produzione di acciaio si realizza attraverso tre metodologie principali:

- ciclo integrale altoforno (Blast Furnace, BF) – convertitore;
- forno ad arco elettrico (Electric Arc Furnace, EAF);
- riduzione diretta e rifusione dei pre-ridotti.

Il ciclo integrale utilizza minerali contenenti ferro, quali ossidi (magnetite, limonite, ematite), carbonati (siderite) e solfuri (pirite). Gli ossidi vengono alimentati direttamente nell'altoforno mentre i carbonati ed i solfuri vengono prima sottoposti ad arrostitimento per la trasformazione ad ossidi e quindi ridotti per la conversione allo stato metallico. La chimica fisica del processo consta essenzialmente di tre reazioni: riduzione degli ossidi in presenza di carbone, combustione del carbone con aria, scorificazione. La ghisa liquida prodotta nell'altoforno viene quindi sottoposta ad affinazione: durante questa fase vengono ossidati ad alta temperatura, in tutto o in parte, carbonio, manganese, silicio, zolfo e fosforo. Il più importante processo di affinazione è il processo Linz-Donawitz (processo LD) che realizza l'ossidazione con ossigeno puro (BOF). Tale procedimento, che non è altro che una variante dei processi tradizionali, ha soppiantato completamente il classico processo Martin-Siemens. L'uso dei rottami legato al processo Martin-Siemens sta progressivamente diminuendo. Il suo impiego nel 2002 risultava limitato a soli quattro Paesi: Federazione Russa, Ucraina, Cina e India. La quantità di rottami usata nei convertitori ad ossigeno è abbastanza limitata (circa 0.3 t/t di acciaio) e differisce a seconda del tipo di impianto.

In tutte le metodologie di processo, la gestione dei sottoprodotti riveste un'importanza cruciale per la sostenibilità ambientale del processo, soprattutto in considerazione degli elevati volumi in gioco. La cattiva qualità del rifiuto/rottame alimentato al ciclo di produzione dell'acciaio può comportare una serie di impatti ambientali che complicano la gestione del processo.

Tre sono le tipologie di residui o sottoprodotti generati: loppe d'altoforno, scorie di acciaieria e polveri da abbattimento fumi. In una generica acciaieria ad arco elettrico la quasi totalità dei rifiuti (>96-97%) che vengono prodotti è caratterizzata da scorie non trasformate e da polveri.

Composizione chimica e mineralogica

Assai numerosi sono stati gli studi (Luxán et al., 2000; Proctor et al., 2000; Shen et al., 2003; Das et al. 2007) finalizzati alla valutazione della composizione chimica e mineralogica, oltre al comportamento ambientale, di varie tipologie di residui provenienti dall'industria siderurgica. Sono pertanto riportati solo alcuni dei risultati più significativi disponibili in letteratura.

Le loppe d'altoforno (blastfurnace slags) rappresentano un sottoprodotto non metallico generato nel processo di produzione della ghisa, costituito principalmente da ossidi di calcio e di silice. La quantità specifica di loppa prodotta è determinata dalla qualità del minerale impiegato e dalle modalità di preparazione della carica dell'altoforno: l'evoluzione della tecnologia ha fatto sì che la produzione specifica di loppa è passata dal valore di 700 kg/t di carica registrato negli anni cinquanta del secolo scorso al valore

di valore attuale compreso tra 200 e 400 kg/t. Una tipologia molto comune di loppa d'altoforno è quella granulata (GBS, Granulated Blastfurnace Slag), materiale inorganico vetroso la cui composizione tipica, indicata da Euroslag (2006), è riportata in Tabella 4.

Tabella 4. Composizione tipica (in %) delle loppe d'altoforno granulate (GBS) (Euroslag, 2006)

Component:	GBS		
Insoluble residue	0.03	-	4.06
SiO ₂	30.5	-	40.8
Al ₂ O ₃	5.9	-	17.6
FeO	0.12	-	4.72
Fe ₂ O ₃	-	-	-
TiO ₂	0.07	-	3.70
MnO	0.07	-	3.12
Mn ₂ O ₃	-	-	-
CaO _{total}	30.9	-	46.1
CaO _{free}	-	-	-
MgO	1.66	-	17.31
Na ₂ O	0.09	-	1.73
K ₂ O	0.08	-	1.51
Na ₂ O-Equivalent Na ₂ O + 0,658 K ₂ O	0.19	-	2.61
SO ₃ ²⁻	0.00	-	0.86
S ²⁻	0.42	-	2.29

Le scorie di acciaieria (*steel slag*) formate sopra il bagno di fusione dell'acciaio come risultato dell'ossidazione delle impurezze e dei composti generati dagli additivi inseriti nella carica; la quantità specifica di scorie prodotte si attesta sui 100-150 kg/t. Le scorie si presentano come un materiale di consistenza terrosa di colore grigio, inodore, e sono costituite, in genere, da materiali di tipo minerale, praticamente insolubili e resistenti agli agenti atmosferici. Nel Rapporto ambientale 2007 di Federacciai viene riportata una composizione indicativa (Euroslag, 2006) delle scorie da forno elettrico (cfr. Figura 13).

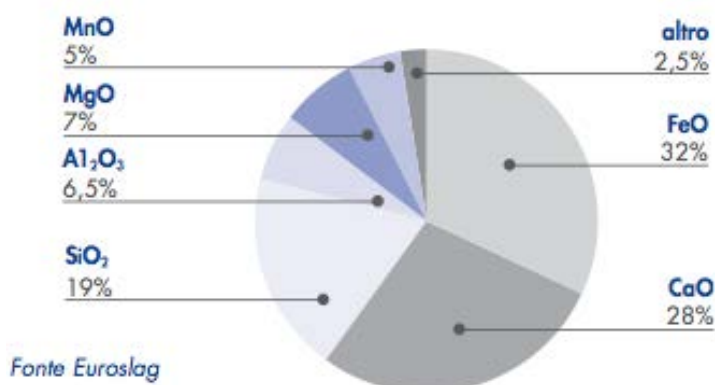


Figura 13. Composizione indicativa della scoria da forno elettrico (Euroslag, 2006)

Nelle tabelle seguenti (cfr.

Tabella 5 e Tabella 6) sono invece contenuti i risultati di un'analisi tipo di tali scorie forniti da APAT, 2003 e da Borroni et al., 1987.

Tabella 5. Composizione tipica delle scorie di acciaieria (APAT, 2003)

	Concentrazione (mg/kg)	%
Silicio (SiO ₂)		15,4
Calcio ossido (CaO)		40,7
Magnesio Ossido (MgO)		6,9
Alluminio ossido (Al ₂ O ₃)		9,2
Ferro ossido (FeO)		10,5
Cromo ossido (Cr ₂ O ₃)		7,0
Manganese ossido (MnO)		1,5
Arsenico (As)	< 1	
Cadmio (Cd)	6,0	
Cromo esavalente (Cr VI)	< 1	
Mercurio (Hg)	< 0,5	
Nichel (Ni)	214,7	
Piombo (Pb)	201,7	
Rame solubile (Cu)	15,4	

*Tabella 6. Composizione chimica media di scorie di acciaieria (valori espressi in % in peso ove non riportato)
(Borroni et al., 1987)*

Composto	Intervallo
Fe	11.5 - 14.5
MnO	3.5 - 12.7
Al ₂ O ₅	3.5 - 7.9
CaO	38 - 58
MgO	4.7 - 8.2
SiO ₂	13.4 - 37.1
S	0.1-0.2
P ₂ O ₅	0.6 - 1.3
C ₂ O ₃	0.4-1.1
Pb (mg/kg)	140 - 1000
Cd (mg/kg)	<5 - 40
Cu (mg/kg)	30 - 1000
CrVI (mg/kg)	<1 - 2

Come è possibile osservare, i valori tipici di composizione in termini di CaO (40.7%) e MgO (6.9%) delle scorie così come indicati da APAT (2003) rientrano nell'intervallo di valori proposti da Borroni et al. (1987). Tuttavia, è possibile osservare come la variabilità di alcuni costituenti, come il CaO, risulti essere piuttosto ampia.

Una sperimentazione condotta da Luxán et al. (2000), condotta su due tipologie di scorie da acciaieria ad arco elettrico (EAF), ha confermato che i principali elementi presenti sono Fe, Ca, Si, Mn, Al e Mg.

Come è possibile osservare in Figura 14, i principali minerali individuati nelle scorie comprendono: silicati e silico-alluminati di calcio anidro, gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), larnite (Ca_2SiO_4) e bredigite ($\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$), magnetite (Fe_3O_4) e magnesioferrite (MgFe_2O_4), e ossidi di manganese (Mn_3O_4 , MnO_2).

L'esistenza di silicati di calcio anidro, soprattutto larnite, potrebbe indicare una modesta reattività idraulica delle scorie.

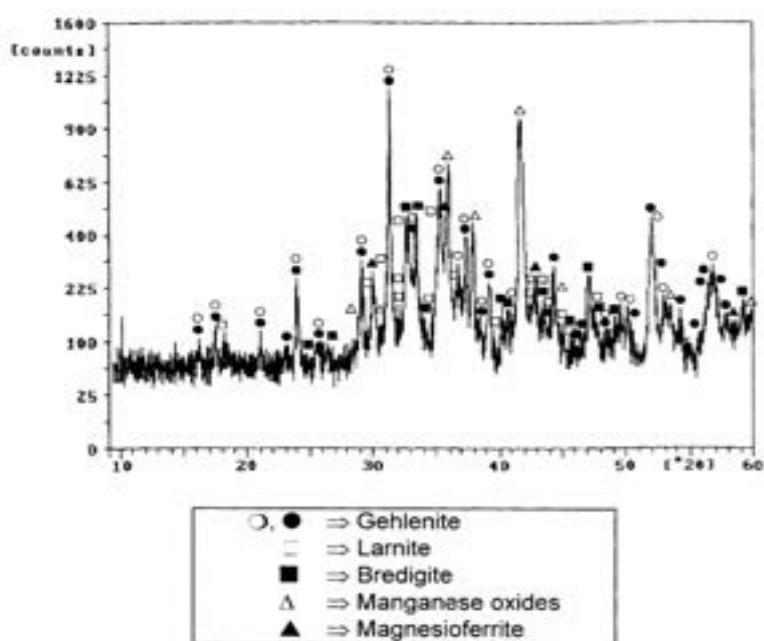


Figura 14. Composizione mineralogica indicativa della scoria da forno elettrico (Euroslag, 2006)

Infine in un'acciaieria ad arco elettrico, oltre alle scorie propriamente dette, vi può essere la produzione di scaglie o scorie di laminazione che risultano sostanzialmente inerti.

Le polveri derivanti dall'abbattimento dei fumi rappresentano il vero problema delle acciaierie, in particolare quelle elettriche, e la loro gestione si presenta alquanto problematica. Si tratta di materiali fini costituiti da ossidi di ferro, zinco (proveniente principalmente dal rivestimento delle lamiere di rottame automobilistico), ed altri. Si calcola che la produzione di polveri in un forno elettrico oscilli tra 10 e 20 kg per tonnellata di acciaio prodotto.

Le seguenti Tabella 7 e Tabella 8 mostrano una tipica composizione di polveri di acciaieria ad arco elettrico per la produzione, rispettivamente, di acciai al carbonio e inossidabili (o legati). Le fonti sono analoghe al caso delle scorie: APAT, 2003 e Borroni, 2005.

Tabella 7. Composizione media (%) delle polveri emesse da forno fusorio (APAT, 2003)

	Acciai al carbonio (%)	Acciai inossidabili (%)
Fe ₂ O ₃	50,0	43,0
ZnO	18-35	2-3
Cr ₂ O ₃	0,5	19,0
NiO	0,2	6,0
MnO	12,0	6,0
CaO	12,0	8,0
SiO ₂	9,0	7,0
MgO	8,0	6,0
Al ₂ O ₃	1,0	0,5
Na ₂ O	2,0	1,5
K ₂ O	1,0	0,5
Ce	1,5	1,5
F	0,5	0,5
C	1,0	0,5
S	1,0	1,0
Pb	2-7	
Cd	0,03-0,1	
Cu	0,2-0,5	
As	0,06-0,2	

Tabella 8. Composizione tipica (% in peso) delle polveri emesse (Borroni, 2005)

Componenti	Acciai al carbonio		Acciai legati	
	Intervallo	Valore tipico	Intervallo	Valore tipico
Fe ₂ O ₃	20-50	30		
MnO	1-7	4		
NiO	0.02-0.5	0.2	2-10	6
Cr ₂ O ₃	0.02-1	0.5	10-25	19
Cu ₂ O	0.2-1	0.3		
ZnO	10-45	30		
PbO	0.5-8	3		
CdO	0.02-0.1	0.05		
CaO	5-50	30		
MgO	0.5-3	1		
SiO ₂	1-5	2		
Al ₂ O ₃	1-2	1		

Si deve notare come nelle polveri, gli elementi siano generalmente presenti allo stato ossidato, ciò a causa della presenza di ossigeno nell'atmosfera del forno e dell'elevata temperatura che creano condizioni fortemente ossidanti. Tale caratteristica ne complica ampiamente la successiva gestione in quanto, il nonostante gli elevati contenuti di ferro (circa pari al 40-50% in peso delle polveri), perché questo è presente in forma di ossido e non di ferro metallico ed è pertanto non disponibile per le reazioni che avvengono all'interno del forno fusorio. Si deve inoltre notare l'elevato tenore di zinco e di piombo.

Per gli acciai al carbonio, dallo studio di Borroni (2005) emergono valori tipici dei singoli componenti che nel caso del CaO (pari al 30%, in peso) si discostano, superandoli, dai valori forniti da APAT (2003) (12%), mentre per l'MgO il valore riportato da Borroni, pari all'1%, risulta essere assai inferiore rispetto a quella di APAT (8%). In generale ciò conferma la variabilità nella composizione delle polveri già menzionata nel caso delle scorie; ne deriva che è fondamentale caratterizzare il residuo per ogni singolo caso e provenienza. I dati relativi ad acciai legati risultano incompleti in Borroni, rendendo impossibile un confronto tra gli stessi.

Per quanto riguarda altri componenti presenti, in generale il contenuto di Zn e Pb non rende possibile l'uso delle polveri nemmeno come carica in altoforno, dove invece l'ossido di ferro può essere ridotto a ferro metallico e, quindi, fuso. Ciò in quanto lo Zn ed il Pb finirebbero col depositarsi sui refrattari degli altiforni, distruggendoli progressivamente. Tuttavia, questi quantitativi così elevati di Zn rendono in qualche modo appetibili le polveri per il recupero di tale elemento, al pari di quanto viene oggi fatto per le polveri provenienti dagli acciai speciali che, essendo ricche in cromo e nichel in particolare, vengono usate come materia prima seconda. Vi è inoltre un'elevata quantità di piombo. Secondo il Rapporto APAT, tanto piombo non può certamente provenire dagli acciai cosiddetti al piombo, i quali non potrebbero fornire le quantità di Pb in questione. Si ritiene piuttosto che il piombo contenuto nelle polveri di acciaieria provenga quasi tutto dalle batterie che non vengono intercettate dal circuito di raccolta del COBAT (Consorzio Obbligatorio Batterie al Piombo Esauste e Rifiuti Piombosi) e che vengono avviate alle acciaierie assieme ai rottami delle automobili, dalle quali non sono state preventivamente separate. Ciò significa che una più attenta gestione dei rottami ferrosi permetterebbe in primo luogo di recuperare tutte le batterie immesse ogni anno sul mercato italiano e, dunque, anche il piombo in esse contenuto e consentirebbe di ottenere polveri di acciaieria di migliore qualità, con contenuti inferiori di Pb.

Comportamento ambientale

In maniera analoga a quanto osservato per le caratteristiche chimiche e mineralogiche, in letteratura è possibile trovare molte informazioni relative al comportamento ambientale dei residui da acciaierie, oggetto di numerosi studi e approfondimenti sperimentali. Nel seguito, verranno riportati i risultati di uno studio compiuto negli USA (Proctor et al., 2000), su un campione di 58 impianti, caratterizzati da diverse tecnologie di processo. Esso rappresenta la più ampia e completa caratterizzazione di scorie di acciaio e ferro prodotte nel Nord America, soprattutto per quanto riguarda la valutazione dei potenziali impatti ambientali di tali materiali nell'ottica del loro riutilizzo. Le scorie analizzate sono di tre tipi a seconda del processo da cui sono state generate: loppe d'altoforno (BF), scorie da ossidazione con ossigeno puro (BOF) e scorie da forno elettrico (EAF).

Oltre alla concentrazione dei diversi elementi contenuti nelle diverse tipologie di scorie, nello studio vengono riportate le informazioni sulla mobilità dei metalli e sui coefficienti di ripartizione suolo/acqua degli stessi (Tabella 9).

Tabella 9. Composizione del lisciviato da test di cessione ASTM e coefficienti di ripartizione suolo/acqua (Kd)(Proctor et al., 2000)

metal	BF			BOF			EAF		
	arithmetic mean slag concn (mg/kg)	arithmetic mean ASTM concn (mg/L)	arithmetic mean K_d value (L/kg)	arithmetic mean slag concn (mg/kg)	arithmetic mean ASTM concn (mg/L)	arithmetic mean K_d value (L/kg)	arithmetic mean slag concn (mg/kg)	arithmetic mean ASTM concn (mg/L)	arithmetic mean K_d value (L/kg)
aluminum	38420	3.8	20835	18.775	2.7	15852	41550	38	1820
antimony	ND	ND	ND	4.4	ND	1760	6	0.017	2373
arsenic	0.45	ND	300	ND	0.003	NDS	5.0	0.0040	819
barium	290	0.22	1686	86	0.11	1697	717	0.49	2043
beryllium	8.2	ND	16480	5	ND	10000	1.9	ND	3830
cadmium	ND	ND	ND	15	ND	61224	8.3	ND	33886
chromium	120.8	0.0038	78292	1285	ND	856667	2937	0.066	544105
chromium(VI)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.5	0.023	535
copper	11	ND	7967	22	ND	14833	243	0.0049	124874
iron	32440	ND	1297600	180525	ND	7221000	181150	ND	7246000
lead	31	ND	20667	18	0.027	3194	83	0.018	28591
manganese	7820	0.0014	7112857	30525	0.0022	26502273	38220	0.0035	14953635
molybdenum	3.3	ND	1320	4.0	0.0080	700	30	0.044	1154
mercury	ND	ND	ND	0.10	ND	1000	0.090	ND	900
nickel	3.3	ND	1,300	4.3	ND	1720	37	ND	14600
selenium	4.8	0.0075	1015	17	ND	6627	19	0.011	5707
silver	ND	0.0037	ND	3.8	ND	1500	5.2	ND	2060
thallium	ND	ND	ND	11	ND	11000	ND	ND	NDS
tin	2.5	ND	500	6.3	ND	1250	15	ND	2930
vanadium	34	0.010	11753	848	0.0087	239230	502	0.015	72959
zinc	33	ND	3348	48	ND	4775	241	ND	24050

* BF, blast furnace; BOF, basic oxygen furnace; EAF, electric arc furnace.

In generale, i bassi valori di concentrazione misurati nel lisciviato a seguito del test effettuato secondo la procedura ASTM (rapporto 20:1 acqua/scoria) mostrano che i metalli risultano di fatto poco mobili in condizioni di pH prossime alla neutralità.. La relativamente modesta mobilità delle scorie è confermata dai valori del K_d che risultano superiori a 1000 l/kg per tutti i metalli in tutti i campioni di scorie, eccetto il cromo esavalente e il mercurio nelle scorie EAF. I valori di K_d mostrano ambientali che nelle normali condizioni ambientali i metalli risultano saldamente legati alla matrice solida (si ricorda che valore valori elevati di K_d indicano l'esistenza di un forte legame con la matrice solida).

All'aumentare del pH aumenta il valore del K_d , con le due sole eccezioni di cromo esavalente e selenio, i quali presentano valori decrescenti di K_d all'aumentare del pH. Il pH nei tre tipi di scorie è compreso fra 11 e 12, con un valore medio di 11.1 per le scorie BF e 11.8 per BOF e EAF.

Un'ulteriore analisi è stata effettuata da Tossavainen et al. (2007) su 4 tipologie di scorie (scorie da siviera, BOF e EAF), ciascuna sottoposta a diverse condizioni di raffreddamento. Lo scopo è stato quello di determinare se il raffreddamento rapido attraverso granulazione ad acqua potesse formare un materiale vetroso con proprietà avanzate in termini di stabilità fisica e di modesta lisciviazione. Come è possibile osservare dai risultati riportati in Tabella 10, la mobilità di elementi come cromo, molibdeno e vanadio risulta piuttosto elevata in molti dei casi analizzati ed è altresì variabile in funzione delle condizioni di raffreddamento adottate, forse a causa della loro presenza in minerali diversi e della loro distribuzione. Per tutti gli altri elementi, non si rileva un effetto significativo delle differenti modalità di raffreddamento sull'entità del rilascio. La lisciviazione del cromo, infine, non viene limitata adottando le condizioni di raffreddamento rapido secondo l'Official Journal of the European Communities (2003).

Tabella 10. Risultati ottenuti da test di lisciviazione su specifiche tipologie di scorie d'acciaieria sottoposte a diversi trattamenti di raffreddamento, espressi in mg/kg (Tossavainen et al., 2007)

Slag sample	Ca	Mg	Fe	Si	Al	Cr	Mo	V
Limit value ^a						0.5	0.5	
<i>Ladle slag</i>								
Rapid cooling ^c	1140	nd	0.37	15.6	298.5	0.08	0.008	0.2
<i>BOF slag</i>								
Original ^b	7095	nd	0.14	4.9	2.63	0.03	0.21	0.3
Semi rapid cooling ^b	4405	nd	0.07	14.9	19.15	0.01	0.07	0.7
Rapid cooling ^b	2070	nd	nd	62.5	1.6	0.04	0.07	7.7
<i>EAF slag 1</i>								
Original ^b	1145	nd	0.04	37.4	139	0.73	3.9	0.3
Semi rapid cooling ^b	646.5	2.2	nd	140.5	5.12	0.82	0.11	2.8
Rapid cooling ^b	457	4.34	nd	132.2	2.73	0.93	0.07	0.3
<i>EAF slag 2</i>								
Original ^b	1545	nd	0.171	3.49	636	5.8	0.8	0.3
Semi rapid cooling ^b	2505	nd	0.067	1.08	426	0.008	0.02	0.02
Rapid cooling ^b	684	nd	0.05	50.4	45.6	3.8	0.4	2.5

nd = not detected.

^a Limit value for inert landfill.

^b prEN 12457.

^c prEn 12457-3.

Opzioni di riutilizzo e/o smaltimento

Tra gli obiettivi prioritari dell'innovazione nel settore siderurgico rientra l'individuazione di schemi di processo e opzioni tecnologiche che consentano di incrementare le quantità di residui di processo che possano essere utilmente recuperati come materia prima per l'industria siderurgica o per altri settori industriali, limitando al contempo la quantità di inquinanti emessi in atmosfera. Il concetto è quindi quello di valorizzare i rifiuti solidi generati in acciaieria attraverso una loro riclassificazione che sarà virtuale, qualora il rifiuto trovi utilizzo nella stessa forma con cui viene prodotto, oppure reale, quando il prodotto diventa utile dopo opportuni trattamenti per applicazioni non necessariamente siderurgiche.

Le loppe d'altoforno vengono comunemente riutilizzate per la produzione di cemento o come inerte per realizzare manufatti, sottofondi e manti stradali. In particolare, la natura vetrosa delle loppe granulate ne determina le spiccate proprietà cementizie, rendendone comune il reimpiego per la produzione di cemento, calcestruzzo, malte e aggregati.

Anche nel caso di scorie di acciaieria il materiale risulta adatto alla realizzazione di manufatti, sottofondi e manti stradali ed in generale per tutti gli usi in qualità di inerte come sostitutivo di materiale naturale.

Come già anticipato, le polveri presentano ancora un elevato valore di mercato in quanto contengono quantità significative di metalli valorizzabili, ma proprio per tale ragione esse al tempo stesso costituiscono un rifiuto con caratteristiche di pericolosità non trascurabili.

Reperibilità

L'acciaio è uno dei materiali più diffusi nel mondo, secondo al cemento.

Dopo il rapido incremento di produzione verificatosi nel periodo intercorrente tra la fine della seconda guerra mondiale e l'inizio degli anni Sessanta, la produzione mondiale ha continuato a crescere, per merito

soprattutto delle industrie dei Paesi asiatici, ed oggi è arrivata ad attestarsi ad un valore prossimo a 1.3 miliardi di tonnellate.

La produzione europea rappresenta il 15%, circa della produzione mondiale e risulta superiore alla produzione sia degli Stati Uniti sia del Giappone, ma inferiore a quella della Cina. Il ciclo altoforno-acciaieria a ossigeno comprende circa il 60% della produzione mondiale di acciaio; poco meno del 35% dell'acciaio prodotto proviene dal ciclo rottame-acciaieria elettrica, mentre solo poche acciaierie Martin Siemens continuano a funzionare nei Paesi dell'est europeo e nell'India.

Nella Tabella 11 vengono mostrati i valori di produzione dell'acciaio nei principali Paesi europei (Federacciai, 2008); in Figura 15 viene invece mostrata l'incidenza della produzione (calcolata come % del quantitativo totale) in alcuni paesi; i dati riportati in Tabella fanno riferimento al triennio 2006-2008.

Tabella 11. Produzione in Mt di acciaio grezzo nei Paesi dell'UE nel periodo 2006-2008, riportati in migliaia di tonnellate (Federacciai, 2008)

	2006	2007	2008
Austria	7.129	7.578	7.594
Belgio	11.631	10.692	10.676
Finlandia	5.054	4.431	4.417
Francia	19.852	19.250	17.879
Germania	47.224	48.550	45.833
Grecia	2.416	2.554	2.477
Italia	31.625	31.552	30.590
Lussemburgo	2.802	2.858	2.582
Paesi Bassi	6.372	7.368	6.853
Portogallo	1.400	1.400	1.400
Spagna	18.391	18.999	18.640
Svezia	5.466	5.673	5.198
Regno Unito	13.871	14.317	13.521
Bulgaria	2.124	1.909	1.330
Rep. Ceca	6.862	7.059	6.387
Ungheria	2.084	2.227	2.094
Lettonia	690	696	635
Polonia	10.008	10.632	9.728
Romania	6.266	6.261	5.035
Slovacchia	5.093	5.089	4.489
Slovenia	628	638	642
Unione Europea	206.988	209.733	198.000

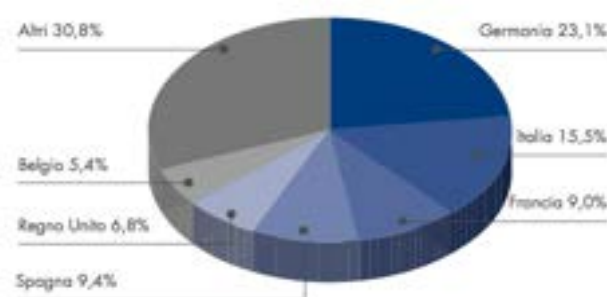


Figura 15. Produzione di acciaio (espressa in %) in alcuni paesi membri dell'UE nel 2008 (Federacciai, 2008)

La produzione di acciaio in Italia nel 2008 ha subito un leggero decremento rispetto ai due anni precedenti, risultando pari a 30.6 Mt. Essa ha la caratteristica di essere realizzata prevalentemente con ciclo elettro-siderurgico. Infatti, il 64.3% dell'acciaio totale è prodotto da acciaierie che sfruttano forno elettrico mentre il restante è prodotto in quelle da convertitore. In ogni caso il nostro Paese si colloca tra i primi nel mondo e al secondo posto in Europa, preceduto dalla Germania, costituendo il 15.5% della produzione europea (Federacciai, 2008).

La dislocazione dei siti di produzione risulta assai disomogenea sul territorio nazionale (Figura 16). In particolare, nel 2008 i siti di produzione dell'acciaio risultavano 39, principalmente concentrati nelle regioni del Nord.



Figura 16. Siti di produzione in Italia (Federacciai, 2008)

Per quanto riguarda più da vicino i residui di produzione, la quantità totale di loppe d'altoforno generate in Europa nel 2004 è stata di circa 25 milioni di tonnellate. Come è possibile osservare in Figura 17, il 23% di questo quantitativo è rappresentato da scorie cristalline raffreddate ad aria, mentre il restante 77% è costituito da scorie vetrificate, granulari o pellettizzate. In Paesi europei come il Belgio, l'Italia ed i Paesi Bassi, vengono prodotte unicamente scorie vetrificate, mentre altri, come Svezia e Spagna, si osserva una produzione limitata di scorie in forma granulare. Tuttavia, la maggior parte dei Paesi produce entrambe le tipologie.

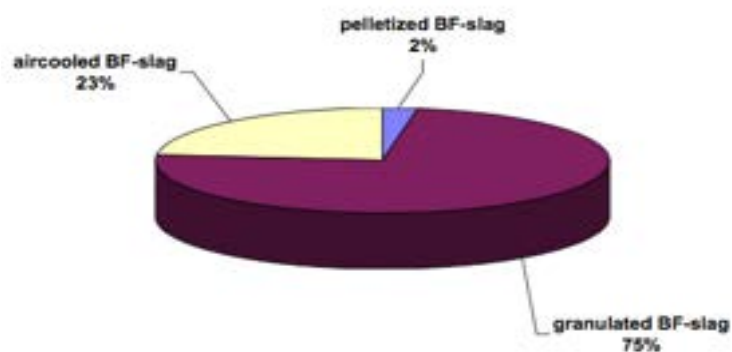


Figura 17. Produzione di loppe d'altoforno nel 2004 (Euroslag, 2006)

Nel 2004 ben 27.2 milioni di tonnellate di loppe d'altoforno sono state riutilizzate in diversi settori (cfr. Figura 18). In particolare, un quantitativo pari al 32.6%, costituito principalmente da scorie in forma cristallina, è utilizzato nella costruzione di strade. Un'altra forma piuttosto importante di riutilizzo delle scorie è rappresentata dalla produzione di aggregati per la realizzazione di strati non legati o autoleganti. A causa della loro porosità, gli aggregati ottenuti da loppe d'altoforno sono oggi utilizzati esclusivamente per la realizzazione di sottofondi stradali, mentre non possono essere utilizzati per gli strati superficiali. Circa il 64% delle loppe, in particolare quelle granulari o pellettizzate, è usato ai fini della produzione di cemento.

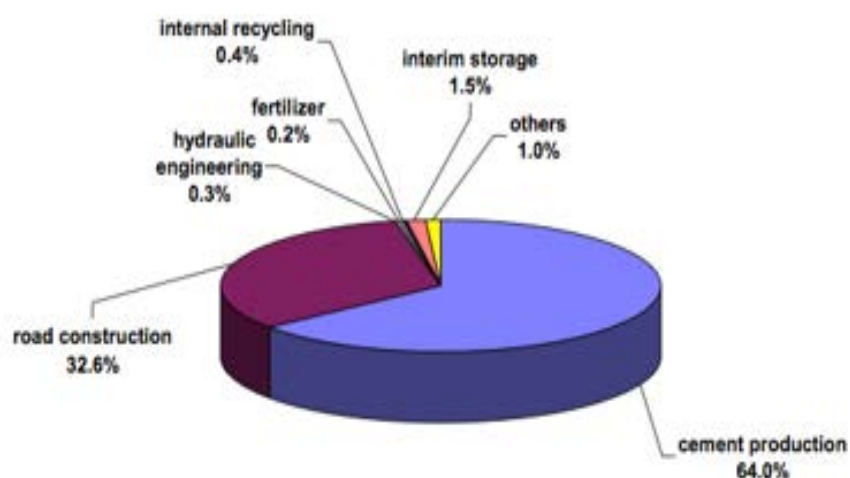


Figura 18. Recupero delle loppe d'altoforno nel 2004 (Euroslag, 2006)

Nel 2004, la produzione di scorie d'acciaieria generate in Europa è risultata pari a 15.2 milioni di tonnellate. Circa il 62% di esse originavano da un processo ad ossigeno, mentre il 29% provenivano da arco elettrico; il 9%, infine, era costituito da scorie metallurgiche secondarie (cfr. Figura 19).

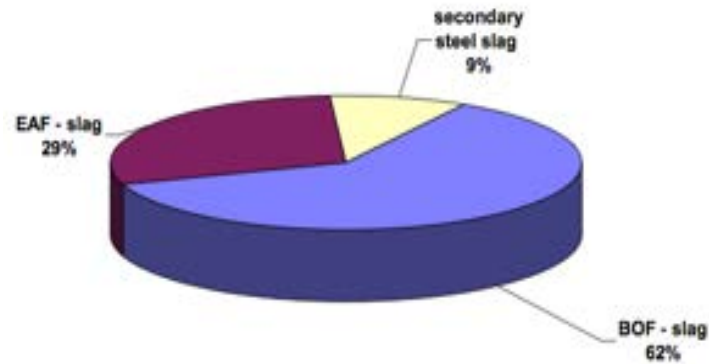


Figura 19. Produzione di scorie d'acciaieria nel 2004 (Euroslag, 2006)

Nel 2004 sono state recuperate circa 15 milioni di tonnellate di scorie d'acciaio, dunque il tasso di riutilizzo risulta inferiore rispetto a quello delle loppe d'altoforno. Complessivamente il 72% del quantitativo totale viene riutilizzato in diversi settori, e ciò grazie ai risultati ottenuti da un'intensa attività di ricerca svolta nel corso degli ultimi 35 anni. L'incidenza relativa delle diverse forme di riutilizzo viene mostrata in Figura 20.

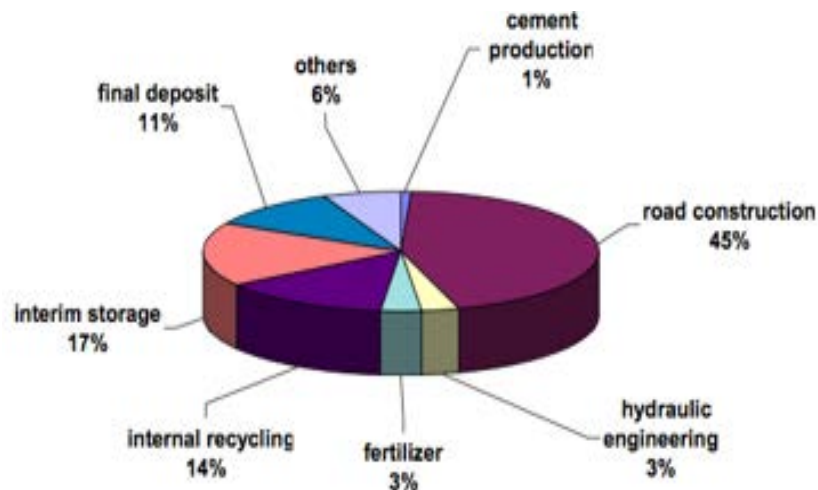


Figura 20. Recupero delle scorie d'acciaio nel 2004 (Euroslag, 2006)

Un quantitativo circa pari all'11% delle scorie d'acciaio globalmente prodotte in Europa viene ancora destinato allo smaltimento in discarica. Tuttavia occorre tener presente che le quantità avviate a smaltimento finale risultano variabili da paese a paese, e ciò sia per le diverse caratteristiche qualitative delle scorie prodotte sia per le connotazioni specifiche del mercato degli aggregati naturali. In alcune nazioni vengono registrati tassi di reimpiego fino al 90%. I principali settori di utilizzo sono rappresentati dalla produzione di aggregati per la costruzione di strade, ove trovano applicazione come materiale costituente i diversi strati o come materiale di riporto per il miglioramento delle caratteristiche geotecniche dei terreni di fondazione, dalla produzione di fertilizzanti, dalla realizzazione di manufatti per l'impiego in ingegneria idraulica, nonché dall'impiego nella realizzazione di opere in acciaio.

Per quanto riguarda la situazione del nostro Paese, sulla base delle più recenti informazioni sui quantitativi di acciaio prodotti (cfr Tabella 11) e assumendo una composizione stimata di queste come descritto nel paragrafo precedente, è possibile effettuare una stima del quantitativo di residui prodotti dalle acciaierie presenti in Italia nel 2008 per le tre diverse classi di scorie (cfr Tabella 12). I dati sono stati ricavati considerando una produzione di acciaio da forno ad arco elettrico pari al 64.3% del totale come menzionato, dunque pari a circa 1.967 Mt.

Tabella 12. Quantitativi di produzione stimati per ciascuna delle tre tipologie di residui di acciaieria (in base ai dati di produzione del 2008)

Tipologia residuo	Fattori di produzione [kg/t acciaio prodotto]	Quantità stimata [t]
Loppe d'altoforno	200-400	3934000-7868000
Scorie d'acciaio	100-150	1967000-2950500
Polveri dal sistema di trattamento fumi	10-20	196700-393400

Nel Rapporto Federacciai 2007 è riportato il quantitativo complessivo di rifiuti prodotti (senza distinzione tra le tipologie) nel 2006 dal settore siderurgico, pari a 7.08 milioni di tonnellate, con le relative percentuali di smaltimento e recupero (Figura 21).

Occorre osservare come esistano significative differenze tra i due cicli di produzione, integrale e da forno elettrico, nella quantità di rifiuti avviati al recupero, come è evidenziato nei seguenti grafici (Figura 22). Mentre alcuni materiali di scarto dal ciclo produttivo assurgono a qualifica di sottoprodotti o di vere e proprie materie prime e possono essere largamente riutilizzati, come ad esempio la loppa d'altoforno che viene completamente utilizzata per la produzione di cemento; altri, come ad esempio la scoria di acciaieria, a differenza di quanto accade negli altri Paesi europei trova ancora un utilizzo solo parziale nelle costruzioni, in particolare, come già accennato, nei sottofondi e manti stradali. La quantità di rifiuti avviati a recupero è assai elevata (87%) nel caso di ciclo integrale, al contrario nel processo a forno elettrico i rifiuti avviati a smaltimento costituiscono solo il 46% del totale.

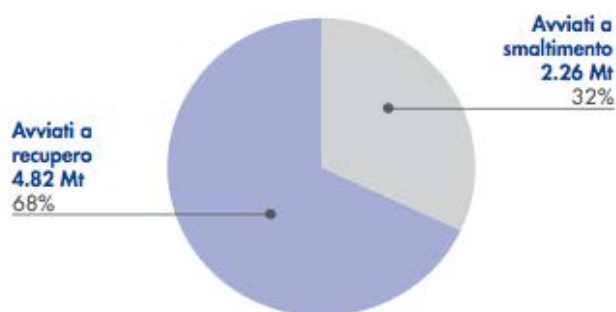


Figura 21. Rifiuti prodotti in Italia nel 2006 (Federacciai, 2007)

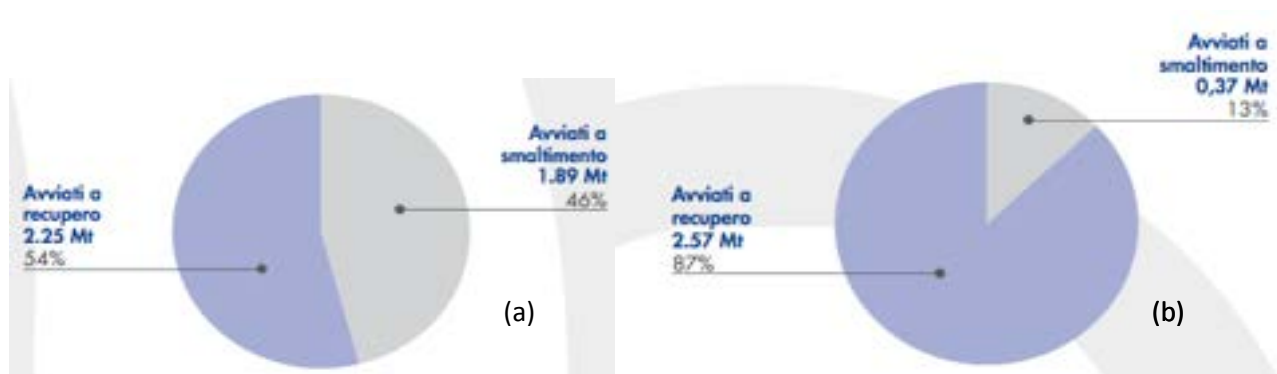


Figura 22. Rifiuti prodotti da ciclo integrale (a) e da forno elettrico (b) nel 2006 (Federacciai, 2007)

1.3.2 PRODUZIONE DI ENERGIA

Vengono di seguito analizzate le informazioni a disposizione relativamente alle caratteristiche, ai quantitativi prodotti ed alle opzioni di gestione attualmente utilizzate ovvero oggetto di ricerche e valutazioni di applicabilità per le diverse tipologie di residui derivanti dai processi di produzione di energia mediante combustione. Dato che tali residui presentano caratteristiche diverse a seconda del combustibile utilizzato e della tipologia di processo adottata, verranno nel seguito analizzate separatamente le quattro tipologie di seguito elencate, ovverosia i residui dalla combustione di:

- carbone e lignite (da processi di combustione tradizionale ovvero a letto fluido);
- biomasse;
- torba.

Residui di combustione e sottoprodotti dalla combustione di carbone e lignite mediante processi di combustione tradizionale

Informazioni sul ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

I sottoprodotti di combustione del carbone (Coal Combustion Products -CCPs-), generati in centrali termoelettriche che utilizzano carbone come combustibile, ceneri leggere o volanti (FA), ceneri pesanti (BA), scorie di fondo (BS) insieme ai prodotti della desolforazione dei gas esausti a secco o umido, il prodotto dell'adsorbimento a semi-secco (SDA) e gesso da desolforazione dei gas esausti (FGD).

Le ceneri sono il prodotto della trasformazione subita dalle impurità minerali presenti nel carbone (principalmente quarzo, argilla e pirite) a seguito della sua combustione nelle caldaie delle centrali termoelettriche. Questa frazione non combustibile, riscaldata ad oltre 1400°C nella camera di combustione, fonde formando piccole goccioline trascinate dai fumi, che in uscita dalla caldaia subiscono un brusco raffreddamento e solidificano sotto forma di particelle vetrose di forma sferoidale. L'impianto di abbattimento polveri, costituito da precipitatori elettrostatici o da filtri a maniche, provvede a separare i

fumi separando dalle ceneri, che vengono successivamente inviate per via pneumatica ai silos finali di stoccaggio, pronte per il loro riutilizzo.

Il contenuto medio di ceneri nei carboni utilizzati per la generazione termoelettrica è di circa il 13% in peso, corrispondente ad una produzione di ceneri stimabile, per un tipico gruppo termoelettrico da 660 MW, in 20-25 t/h di ceneri leggere, alle quali si aggiunge una frazione minore di ceneri pesanti, pari al 10-15% dell'inerte di partenza.

Composizione chimica e mineralogica

La composizione chimica delle ceneri leggere e pesanti, di cui in Tabella 13 vengono riportati gli intervalli di variazione dei principali elementi costitutivi, è assimilabile a quella di una pozzolana naturale, cui le ceneri sono paragonabili anche dal punto di vista microstrutturale, essendo costituite per più del 70% da particelle di natura amorfa o vetrosa prodotte dal brusco raffreddamento del materiale che ostacola la riorganizzazione del reticolo cristallino.

Tabella 13. Composizione (in %) delle ceneri e confronto con le pozzolane naturali (Enel, 2002)

Elemento Componente	Ceneri da Carbone Sudafricano	Ceneri da Carbone Americano	Pozzolana Romana	Pozzolana Napoletana
Si	16,0+20,9	19,0+22,9	21+22	25+31
Al	14,8+18,5	12,4+16,8	8+12	9+16
Fe	1,5+3,8	1,7+8,7	4+8	3+4
Ca	1,1+6,5	0,7+4,2	6+7	2+3
Mg	0,3+1,1	0,1+1,0	0,5+2	0,5+1
S	0,2+0,4	0,2+1,1	-	-
K	0,4+0,9	0,5+2,2	1+2,5	2,5+7
Na	0,1+0,4	0,1+0,7	0,6+0,8	1,2+3,2
Ti	0,6+1,0	0,6+1,0	-	-
P	0,2+1,0	0,1+0,6	-	-
Incombusti	5+8	5+8	-	-

In Tabella 14 sono invece riportati i contenuti dei principali ossidi, espressi in percentuale in peso, presenti nelle ceneri da carbone e lignite, con PFA (pulverized fly ash) ceneri volanti in polvere.

Tabella 14. Composizione (in %) dei diversi tipi di residui (ECOBA, 2007)

Element	FA,PFA / BA / BS
CaO	0-28
SiO ₂	25-76
K ₂ O	0,2-8
SO ₃	0,1-6
P ₂ O ₅	0,1-5,5
MgO	0-8
Fe ₂ O ₃	0,2-27
Al ₂ O ₃	5-38
Na ₂ O	0,01-3,5
TiO ₂	0,2-1,3

Reperibilità

Complessivamente l'Europa genera un quantitativo pari a circa l'11% della quantità mondiale di CCPs. Nel 2007 la produzione di CCPs nell'Unione Europea (EU 15) è stata circa pari a 61 milioni di tonnellate e, considerando l'EU con i suoi 27 stati membri, si stima una produzione totale di circa 100 milioni di tonnellate. Nella tabella seguente vengono riportati i quantitativi, stimati statisticamente da ECOBA (European Coal Combustion Products Association) sulla produzione di CCPs nell'EU 15 nel 2007, (cfr. Tabella 15), in cui con FBC sono indicati i residui prodotti da impianti di combustione a letto fluido.

Tabella 15. Produzione di CCPs (valori in 1000 t) in Europa (EU15) nel 2007 (ECOBA, 2007)

	FA	BA	BS	FBC	Altre	SDA	FGD
	1	2	3	4	5	6	7
	41780	5702	1465	900	142	424	10750
Subtotale 1-5					49989		
Subtotale 6-7							11174
Totale							61163

Nella *Figura 23* vengono riportate le proporzioni dei diversi residui CCPs prodotti in Europa (EU15), basate su una produzione totale di 55 milioni di tonnellate (dati 2002). Come si può osservare, quasi il 70% dei CCPs totali prodotti è rappresentato da ceneri volanti. L'85.1% dei residui è costituito dalle ceneri volanti e dalle scorie di fondo, mentre la parte restante (14.9% in massa) è data dai residui prodotti dalle unità di trattamento fumi (FGD e SDA).

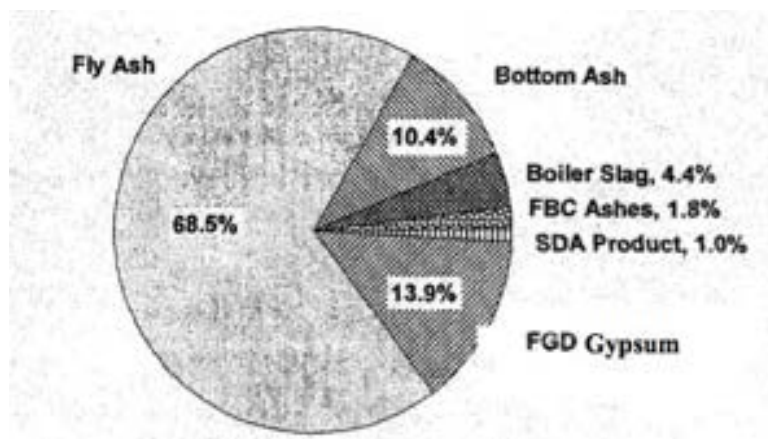


Figura 23. Ripartizione della produzione dei residui CCPs in Europa (EU15) su una produzione di 55 milioni t (ENEL, 2002)

Ogni anno in Italia si producono oltre 1 milione di tonnellate di ceneri “leggere” dall’attività degli impianti di combustione a carbone, rispetto ai 12 Mt della Germania, ai 10 della Grecia, ai 7 della Spagna ed ai 4 Mt della Gran Bretagna che rappresentano i principali paesi produttori in Europa.

In Figura 24 sono mostrate le categorie di rifiuti speciali complessivamente prodotte dalle centrali termoelettriche italiane, secondo quanto riportato nel Rapporto Enel 2008.

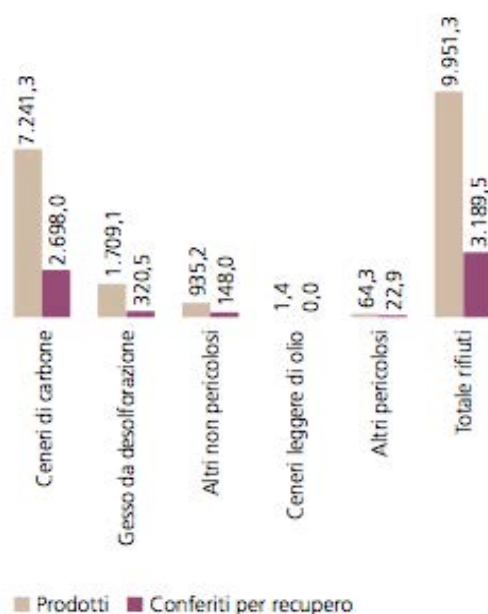


Figura 24. Principali categorie di rifiuti speciali prodotte (migliaia di t) da centrali termoelettriche nel 2008 in Italia (Enel, 2008)

In Tabella 16 sono invece riportate le quantità di rifiuti speciali non pericolosi derivanti dalla produzione termoelettrica fossile prodotte e recuperate in Italia nel 2008.

Tabella 16. Dati relativi alla produzione e al recupero di residui della produzione termoelettrica in Italia (Enel, 2008)

Tipologia		t
Ceneri pesanti di carbone	prodotte	14855
	recuperate	14519
Ceneri leggere di carbone	prodotte	1440304
	recuperate	1258693
Ceneri pesanti di olio	prodotte	0
Gesso da desolforazione	prodotto	322667
	recuperato	300060
Altri*	prodotto	154593
	recuperato	104980
Totale	prodotto	1932419
	recuperato	1678253

*Tali residui derivano da fonti diverse: produzione di energia elettrica e perforazioni geotermiche, distribuzione di energia elettrica e deposito, movimentazione olio combustibile, distribuzione gas

Come è possibile osservare, la produzione di ceneri leggere è superiore a quella di ceneri pesanti di circa un ordine di grandezza. E' da sottolineare che gran parte di tali residui, rientranti nella categoria dei rifiuti speciali non pericolosi e in particolare le ceneri pesanti, viene ad oggi recuperata.

Infine in *Figura 25* è possibile visualizzare la distribuzione delle centrali termoelettriche Enel sul territorio italiano nel 2008.

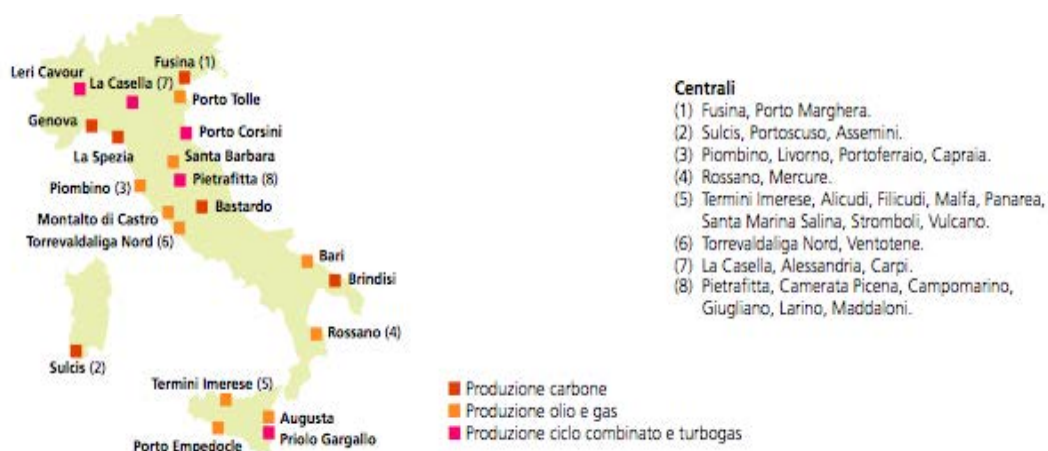


Figura 25. Localizzazione delle centrali termoelettriche nel territorio nazionale aggiornata all'anno 2008 (Enel, 2008)

RESIDUI DI COMBUSTIONE E SOTTOPRODOTTI DALLA COMBUSTIONE DI CARBONE E DI LIGNITE IN SISTEMI A LETTO FLUIDO

Informazioni sul ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

Un'analisi a parte è stata riservata ai residui derivanti dai processi basati sull'impiego di sistemi a letto fluido, giustificata dal fatto che la composizione di tali ceneri risulta piuttosto diversa da quella dei residui di combustione generati dagli impianti tradizionali.

Tale tecnologia è nata in Gran Bretagna alla fine degli anni Sessanta e si è rapidamente diffusa in altri Paesi, poiché rappresenta una tecnologia avanzata per l'utilizzo energetico di carbone sia dal punto di vista della riduzione delle emissioni gassose, sia per la flessibilità economica. Tuttavia, nonostante i numerosi vantaggi a livello operativo, un enorme svantaggio è rappresentato dall'elevata quantità e scarsa qualità degli scarti generati. In particolare, tali scarti contengono grosse quantità di calcio, sottoforma di calce (CaO) e solfato di calcio (CaSO₄), come verrà analizzato nel paragrafo successivo.

L'analisi della composizione mostra che il contenuto di MgO, pari allo 0-8%, è analogo a quello delle ceneri di carbone derivanti da processi tradizionali. Al contrario per il CaO si osserva un intervallo di variazione della concentrazione più ampio nelle ceneri da combustione a letto fluido, nelle quali essa può arrivare ad un valore massimo del 36% in massa.

Alcuni studi hanno mostrato come i residui generati dalla combustione del carbone a letto fluido e a carbone polverizzato presentino caratteristiche chimiche e fisiche che dipendono dalle diverse condizioni operative adottate. Si riportano a titolo esemplificativo i risultati di una sperimentazione (Armesto et al., 1999) condotta da CIEMAT, Centro di Ricerche energetiche, ambientali e tecnologiche – Spagna. In tale studio sono stati analizzati residui provenienti da un combustore a letto fluido circolante (CFBC) a scala pilota, da un combustore dimostrativo a letto fluido in pressione (PFBC) e da un'unità termica a carbone polverizzato (PC).

In particolare, sono state analizzate due principali linee di residui generate dai sistemi CFBC e PFBC, una dall'overflow del letto (denominati LI1B, A1B e LI2B) e un'altra dai sistemi di controllo del particolato (LI1F, A1F, LI2C). Il sistema CFBC è dotato di un filtro a maniche come unità di controllo del particolato, mentre il PFBC è caratterizzato da due cicloni per il controllo del particolato. Il sistema PC genera esclusivamente un tipo di residuo solido di combustione dal sistema di controllo del particolato (A2F). Le tabelle seguenti mostrano i risultati in termini di composizione chimica (Tabella 17) e mineralogica (Tabella 18) delle diverse tipologie di residui analizzati.

Tabella 17. Composizione chimica delle diverse tipologie di residui da combustione a letto fluido (Armesto et al.,1999)

	ACFB LI1B	LI1F	A1B	PFBC A1F	LI2B	LI2C	PC A2F
C _r (wt%)	0.6	3.4	2.0	21.6	5.7	4.5	4.1
C _{in} (wt%)	0.6	0.8	0.1	0.1	5.3	4.0	0.3
SO ₂ (wt%)	31.0	14.7	17.8	12.7	22.6	16.9	0.5
SiO ₂ (wt%)	8.7	22.6	24.4	20.9	6.8	18.4	48.4
Al ₂ O ₃ (wt%)	2.5	4.7	8.9	10.1	2.6	5.8	23.8
Fe ₂ O ₃ (wt%)	0.7	2.0	2.6	5.1	1.5	3.3	9.4
CaO (wt%)	48.0	31.3	26.2	19.9	44.1	38.0	2.0
MgO (wt%)	0.6	0.9	0.9	1.3	0.4	0.3	0.1
Na ₂ O (wt%)	0.1	0.5	0.4	0.6	0.1	0.4	0.8
K ₂ O (wt%)	0.3	0.7	1.6	1.7	0.3	0.8	4.2
TiO ₂ (wt%)	0.01	0.09	0.15	0.15	0.02	0.11	1.00
Ba (ppm)	140	71	310	598	65	132	610
Cr (ppm)	37	15	42	49	14	34	100
Cu (ppm)	12	23	49	44	< 8	12	29
Mn (ppm)	100	136	167	216	78	104	200
Ni (ppm)	19	< 10	25	52	< 10	18	40
Sr (ppm)	315	445	26	51	130	135	50
V (ppm)	61	10	54	71	10	53	33
Zn (ppm)	76	77	73	115	47	64	69

Tabella 18. Composizione mineralogica delle diverse tipologie di residui da combustione a letto fluido (Armesto et al.,1999)

LI1B	Anhydrite, α -quartz, lime, calcite
LI1F	Anhydrite, α -quartz, lime
A1B	Anhydrite, α -quartz, lime
A1F	Anhydrite, α -quartz, lime
LI2B	Calcite, anhydrite, lime, α -quartz
LI2C	Calcite, anhydrite, α -quartz, lime
A2F	α -quartz

I risultati hanno mostrato come i principali componenti della combustione a letto fluido, utilizzando calcare per l'assorbimento di SO₂ formato durante il processo di combustione, sono quelli che derivano dalla reazione di solfatazione (CaSO₄) e i sottoprodotti di tale reazione (CaO, CaCO₃). Mentre i principali componenti dei residui solidi generati da PC sono costituiti soprattutto da costituenti inorganici del carbone.

Inoltre nei residui da CFBC si ritrova l'anidrite come fase principale, mentre i residui da PFBC sono costituiti principalmente da calcite. La concentrazione di calce libera (CaO) è assai più elevata nei primi, a causa dei due diversi meccanismi di desolforazione che avvengono nei due sistemi.

Da ciò discende che è in genere sconsigliabile l'uso di CFBC in applicazioni che richiedono acqua a causa dell'elevato contenuto di CaO, mentre i residui PFBC non possono essere usati nella manifattura del cemento per il loro elevato contenuto di SO₃.

I principali componenti dei residui da PC sono rappresentati da SiO₂, Al₂O₃, K₂O e Fe₂O₃, che derivano dai costituenti inorganici del carbone.

Infine i residui solidi ottenuti nel sistema PC presentano una quantità maggiore di elementi in traccia (Ba, Cr, Cu, Mn, ecc.) rispetto ai residui PFBC e CFBC, a causa probabilmente della temperatura di combustione utilizzata nel sistema PC che determina la volatilizzazione di alcuni componenti del carbone, i quali possono ricondensare in alcune parti più fredde dell'impianto.

Comportamento ambientale

Il comportamento ambientale di queste tipologie di residui è stato analizzato nel precedentemente citato studio sperimentale (Armesto et al., 1999). Il comportamento alla lisciviazione è stato determinato mediante prove batch e test in colonna, i cui risultati sono riportati in Tabella 19 e in Tabella 20, rispettivamente.

Tabella 19. Caratteristiche del lisciviato ottenuto da prove batch (mg/l) (Armesto et al.,1999)

	SO ₄ ²⁻	Ca	K	Na	Mg	Cr	Sr	Zn	Al	Fe	Cl
PC solid residues (A2)											
L1	246	225	14	< 10	614	< 0.5	0.8	< 0.3	< 0.5	< 0.3	< 5
L2	2.3	10	0.3	< 10	< 4	0.6	< 0.3	< 0.3	< 0.5	< 0.3	5
CFBC solid residues (A1)											
L1	1380	675	4.9	12.0	< 4	< 0.5	2.3	< 0.3	< 0.5	< 0.3	7
L5	1676	410	2.1	< 10	< 4	< 0.5	0.5	< 0.3	6.5	0.6	< 5
PFBC solid residues (LI2)											
L1	1500	2675	14.0	14	49	< 0.5	3.5	< 0.3	< 0.5	34	< 5
L5	1400	1475	3.9	< 10	13	< 0.5	3.1	0.35	110	24	< 5
CFBC solid residues (LI1)											
L1	1340	3050	5.3	< 10	< 4	< 0.5	4.0	< 0.3	< 0.5	< 0.3	< 5
L5	1500	550	3.2	< 10	17	< 0.5	1.2	< 0.3	15	3	< 5

Tabella 20. Caratteristiche del lisciviato ottenute mediante prove in colonna (mg/l) (Armesto et al.,1999)

Sample	pH	SO ₄ ²⁻	Ca	K	Na	Mo	Cl
A1	12.0-11.2	2419-1236	980-580	630-130	170-44	0.86- < 0.3	275-20
LI1	12.0-12.3	1770-1367	2800-1400	2700-1150	1875-890	9.7-3.2	487-88
A2	8.1-9.0	3550-48	285-25	720-11	685-5.3	16-0.07	6.1- < 1
LI2	9.4-9.7	2500-2200	710-395	920-550	435-195	6.2-3.3	221-6

Le prove batch hanno permesso di individuare in tutti i casi come principali componenti Ca⁺² e SO₄²⁻. La lisciviabilità degli ioni solfato e di calcio risulta inferiori nelle PC rispetto ai residui provenienti da letti fluidi, data la diversa composizione dei residui da essi generati. La concentrazione degli elementi in traccia nell'eluato è infine molto bassa e al di sotto del limite di rilevabilità strumentale.

Le prove in colonna hanno invece messo in evidenza la variazione del pH nel lisciviato, che risulta altamente alcalino per i CFBC (12.3 – 13.1), e che invece mostra un'alcalinità inferiore nei PFBC (9.4), fino al minimo osservato nei PC (pH 8.1). Ciò è riconducibile al diverso contenuto di calce di tali residui.

I componenti più importanti, in termini di concentrazione, nei lisciviati derivanti da residui da sistemi a letto fluido sono calcio e solfato, la cui concentrazione rimane praticamente costante durante la prova. La concentrazione di solfato è elevata nel caso di PFBC (LI2), mentre quella di calcio è elevata per i CFBC (LI1). I lisciviati ottenuti da residui da PC contengono più elementi in traccia rispetto ai residui prodotti dagli altri due sistemi.

Opzioni di riutilizzo e/o smaltimento

I componenti CaO e CaSO₄ presenti in quantità non trascurabile nei residui di combustione a letto fluido reagiscono esotermicamente con l'acqua dando luogo a potenziali reazioni di espansione e dunque ostacolandone il riutilizzo nell'industria del cemento Portland e del calcestruzzo e complicando lo smaltimento in discarica. A causa di tale problematicità, numerosi studi sono stati effettuati a partire dagli anni Ottanta per valutare le possibilità di riutilizzo delle ceneri nella produzione di cementi non convenzionali. I risultati di tali ricerche hanno permesso di verificare la possibilità di riutilizzo nella produzione di leganti non cementizi in combinazione con le polveri leggere da combustibili convenzionali (Hemmings, 1994). In Italia alcune sperimentazioni effettuate presso l'Università degli studi della Basilicata, hanno permesso di testare l'idoneità di tale materiale per la manifattura di cementi speciali a base di solfoalluminato di calcio (Bernardo et al., 1998).

Reperibilità

In Europa sono stati avviati vari impianti dimostrativi di combustione a letto fluido, tra cui uno in Gran Bretagna da 1.000 MW.

Un impianto a letto fluido circolante da 340 MW (Sulcis 2) è stato realizzato da Enel in Sardegna nel 2007. Non sono stati individuati dati di produzione annuale di ceneri generate da tale stabilimento; tuttavia il quantitativo è incluso nei quantitativi globali (Tabella 15) riportati nel paragrafo precedente, relativi a tutte le ceneri da combustione di carbone complessivamente prodotte in Italia.

RESIDUI DI COMBUSTIONE DA BIOMASSA

Informazioni sul ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

Il termine “biomasse” identifica un’ampia gamma di materiali di varia origine e provenienza che possono differire enormemente fra loro in termini di caratteristiche chimico-fisiche, ma che sono accomunate dall’essere considerate come fonte di energia rinnovabile, in quanto derivante da colture energetiche dedicate ovvero dalla frazione biodegradabile di residui organici di varia provenienza.

Le biomasse differiscono dal carbone per numerose caratteristiche, incluso il contenuto di sostanza organica, di composti inorganici e per il contenuto energetico e le proprietà fisiche. Rispetto al carbone, la biomassa è caratterizzata in generale da una quantità inferiore di carbonio, alluminio, ferro e titanio e per quantitativi superiori di ossigeno, silicio e potassio e, spesso, anche di calcio. Ha inoltre un potere calorifico inferiore, un contenuto d'acqua maggiore e minor densità.

Il contenuto di ceneri cambia anche in funzione delle specie vegetali utilizzate come biomassa. Il contenuto, e soprattutto le caratteristiche delle ceneri, dipendono inoltre dalle condizioni del terreno, dal deposito di metalli pesanti, dai fertilizzanti utilizzati. Anche nel caso di combustione di biomassa, si distingue fra ceneri pesanti e leggere.

In generale, le ceneri da biomassa sono caratterizzate da una maggiore alcalinità e da un contenuto di metalli alcalini superiore rispetto a quelle del carbone. Ciò accade soprattutto per alcuni residui agricoli e per specie vegetali giovani ed è causa di problemi di fouling e slagging su scambiatori, refrattari, etc. (con conseguente ridotta efficienza di recupero energetico) e di elevate emissioni di particolato nei gas esausti, anche al di sopra di 50 mg/m^3 (11% volume di O_2) (Nussbaumer, 2003). Le particelle emesse sono di tipo primario ultrafine e iperfine, quindi con diametro medio inferiore a $10 \mu\text{m}$ (PM10), e vengono generate con meccanismi diversi.

Il particolato composto dalle ceneri volanti può essere suddiviso in due parti:

- grossolano ($d > 1\mu\text{m}$), contenente soprattutto Ca, Mg, Si, K e Al
- fine ($d < 1\mu\text{m}$), la cui composizione è molto variabile e dipende dalle caratteristiche della biomassa utilizzata nel processo.

Nel caso delle particelle di legno, gli elementi rilasciati dal combustibile e responsabili della formazione del particolato sono in primo luogo K, S, e Cl. Questi nucleano in fase gas e su questa particella originaria si hanno reazioni di condensazione superficiale. Altri metalli sono direttamente rilasciati in forma di particelle solide. Ad esempio il Ca, misurato nelle ceneri, nelle condizioni usuali di combustione della biomassa non passa allo stato gassoso e risulta quindi un nucleo originario di ulteriori accrescimenti. Un altro elemento in grado di originare particelle è lo zinco. Zn evapora durante il processo e si ossida a formare ZnO solido.

A conferma del ruolo giocato dagli ossidi metallici nella formazione di particolato, la Tabella 21 riporta i quantitativi di ossidi misurati in alcuni campioni rappresentativi di ceneri di carbone (3 diverse tipologie) a confronto con diverse tipologie di biomasse (Demirbas, 2004).

Tabella 21. Composizione media (in %) delle ceneri da combustione di biomasse (Demirbas, 2004)

Fuel sample	Si_2O	Al_2O_2	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	P_2O_5	Cl
Coal type 1	42.0	20.0	1.2	17.0	5.5	2.1	1.4	5.8	5.0	–	–
Coal type 2	59.7	19.8	2.1	8.3	2.1	1.8	0.8	2.1	2.0	0.2	–
Coal type 3	51.5	22.6	2.0	14.9	3.3	0.9	1.0	2.0	3.5	0.2	–
Red oak wood	49.0	9.5	–	8.5	17.5	1.1	0.5	9.5	2.6	1.8	0.8
Wheat straw	48.0	3.5	–	0.5	3.7	1.8	14.5	20.0	1.9	3.5	3.6
Walnut shell	23.1	2.4	0.1	1.5	16.6	13.4	1.0	32.8	2.2	6.2	0.1
Almond shell	23.5	2.7	0.1	2.8	10.5	5.2	1.6	48.5	0.8	4.5	0.2
Sunflower shell	29.3	2.9	0.1	2.1	15.8	6.1	1.5	35.6	1.3	4.8	0.2
Olive husk	32.7	8.4	0.3	6.3	14.5	4.2	26.2	4.3	0.6	2.5	0.2
Hazelnut shell	33.7	3.1	0.1	3.8	15.4	7.9	1.3	30.4	1.1	3.2	0.1

Come è possibile osservare, le biomasse che generano ceneri con il quantitativo più elevato di CaO sono rappresentate da legno di quercia rossa, gusci di noce, girasole e nocciola e buccia d'olivo.

E' importante tener presente che la composizione chimica delle ceneri sembra variare in funzione della temperatura di combustione: all'aumentare della temperatura il contenuto di alcuni metalli sembrerebbe crescere, mentre la concentrazione di Na, K e Zn decresce.

In Figura 26 si riporta invece il contenuto di metalli in alcune generiche biomasse legnose, determinato mediante prove di laboratorio condotte dalla Sperimentazione italiana di SSC (Stazione sperimentale per i combustibili) 2003; i risultati confermano l'elevata presenza di CaO nelle diverse tipologie di ceneri.

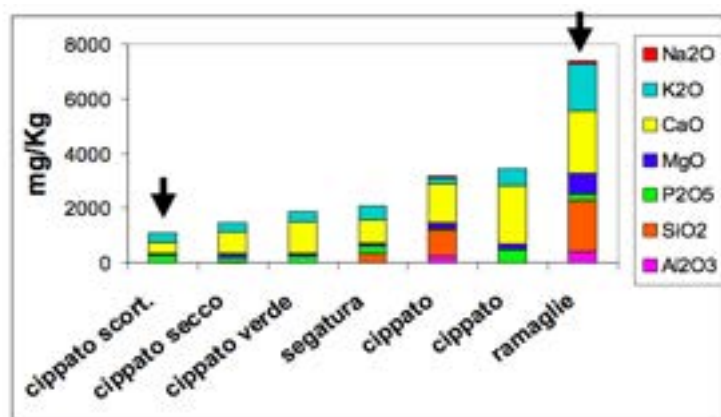


Figura 26. Metalli in biomasse legnose, dati espressi come ossidi (SSC, 2003)

Insieme agli ossidi, le ceneri contengono altri metalli tossici il cui livello può essere significativo secondo quanto riportato da Demirbas (2004) e presentato in Tabella 22.

La presenza di metalli pesanti, insieme a Cl e F, è fortemente legata alla tipologia di ceneri che si considera. Questi elementi, infatti, volatilizzano nella camera di combustione per poi ricondensarsi sulle particelle più fini alle temperature più basse dei fumi in uscita dalla caldaia. Tra i metalli volatili alle condizioni di temperatura della sezione di combustione, si ritrovano quelli più pericolosi (Pb, Cd e Zn) per l'ambiente e per l'uomo, che si concentreranno nelle ceneri volanti, mentre gli elementi meno volatili (Co, Ni, Cr e V) si accumulano generalmente nelle ceneri di fondo.

Tabella 22. Contenuto (mg/kg) di metallici tossici nelle ceneri (Demirbas, 2004)

	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg
Legno abete	11.6	18.4	30.2	153.8	376.3	0.582
Legno faggio	12.8	16.3	26.8	90.6	531.4	0.608
Legno quercia	6.37	20.8	34.4	106.4	345.9	0.426
Paglia	1.24	4.68	7.68	76.9	104.2	0.318
Guscio nocciola	0.74	4.96	8.16	95.2	136.5	0.264
Guscio noce	1.35	3.68	6.05	67.1	102.3	0.406

Composizione di altre tipologie di residui generati da processi di combustione e co-combustione di biomasse

Nel corso degli ultimi anni, numerose sperimentazioni sono state incentrate sull'analisi di diverse tipologie di biomasse, al fine di valutarne la possibilità di utilizzo in alternativa o in combinazione alle fonti energetiche tradizionali. Ai fini della presente ricerca si riportano i risultati tratti da studi di settore in termini di caratterizzazione chimica di alcune ceneri di combustione, potenzialmente indicative per un riutilizzo in processi di carbonatazione.

- Combustione di biomasse legnose:

In Italia sono stati presentati nel 2004 i risultati del progetto denominato BIOCEN, riguardante lo studio delle ceneri da combustione di biomasse legnose. Tale lavoro è stato realizzato al fine di creare un database a livello nazionale sulle caratteristiche delle ceneri residue da impianti a biomassa, indicandone in maniera chiara la composizione, soprattutto nell'ottica di un possibile riutilizzo agronomico. Lo studio è stato svolto selezionando 5-6 impianti alimentati a biomassa (reti di teleriscaldamento) per la produzione di energia termica operanti nell'arco alpino e prealpino, di dimensioni significative e caratterizzati da parametri di funzionamento variabili. I tipi di combustibili/biomasse utilizzati negli impianti suddetti sono di diverso tipo: cippato di legno vergine, cippato di segheria (abete, pioppo, faggio), segatura, ramaglie, refili e tronchi.

Sono state analizzate in vari periodi di raccolta: ceneri pesanti, ceneri leggere derivanti dai sistemi di abbattimento dei fumi e biomasse; non è risultato sempre possibile distinguere fra ceneri pesanti e leggere, pertanto una parte è stata identificata come ceneri indistinte. Le caratteristiche riscontrate sono riportate nella Tabella 23.

Confrontando i risultati ottenuti con i dati di letteratura, si osserva che le uniche differenze riguardano la concentrazione di macro-elementi Calcio e Potassio, che risultano inferiori nelle ceneri analizzate nel progetto BIOCEN rispetto a quanto riportato in altre fonti bibliografiche; di contro, per quanto attiene agli elementi in tracce (Nichel e Arsenico), essi risultano presenti in quantità medie più elevate di quanto tipicamente ritrovato in letteratura.

In generale, le informazioni relative al contenuto di macroelementi e metalli nelle ceneri mostrano che la composizione risulta abbastanza poco variabili per i diversi impianti considerati, e ciò è probabilmente dovuto al fatto che i combustibili (biomassa) di partenza possiedono caratteristiche piuttosto omogenee per area geografica.

Il CaO rappresenta la frazione prevalente, con un valore medio compreso fra il 26% ed il 29% ed un valore massimo riscontrato nelle ceneri pesanti prossimo al 50%.

La frazione di ceneri leggere è risultata piuttosto arricchita in contaminanti rispetto alle ceneri pesanti. La quantificazione dei diversi elementi che compongono le ceneri sottoforma di ossidi ha fatto riscontrare una discreta differenza rispetto ad altri studi, come è possibile osservare in Tabella 24, implicando così una probabile maggior presenza di carbonati nelle ceneri analizzate.

Tabella 23. Caratteristiche e composizione delle ceneri analizzate (BIOCEN, 2004)

		ceneri pesanti				ceneri leggere				ceneri indistinte			
		MEDIA	MEDIANA	MIN	MAX	MEDIA	MEDIANA	MIN	MAX	MEDIA	MEDIANA	MIN	MAX
Umidità	(%)	0,20	0,15	0,05	0,50	0,57	0,57	0,06	1,70	0,85	0,65	0,26	3,00
Ceneri	(%)	93,79	94,46	88,33	96,50	85,67	84,01	77,18	95,31	89,53	89,87	82,52	95,70
Incumbusti	(%)	6,01	5,42	3,10	11,33	13,76	15,20	4,63	22,24	9,63	9,82	4,00	14,76
Al	(%)	2,13	2,23	0,59	3,88	1,67	1,31	0,55	3,34	1,54	1,62	0,77	2,13
Al ₂ O ₃	(%)	4,02	4,21	1,12	7,33	3,16	2,47	1,04	6,32	2,91	3,06	1,46	4,02
Ca	(%)	21,56	18,74	12,82	35,29	20,07	20,49	15,23	25,17	19,47	20,84	9,89	24,59
CaO	(%)	30,15	26,21	17,92	49,36	28,08	28,65	21,30	33,20	27,24	29,14	13,84	34,39
Fe	(%)	1,66	1,58	0,66	3,62	1,23	1,17	0,64	2,44	1,15	1,24	0,52	1,52
Fe ₂ O ₃	(%)	2,38	2,26	0,94	5,17	1,78	1,68	0,92	3,50	1,63	1,78	0,74	2,18
K	(%)	4,95	4,96	3,81	6,50	5,74	5,28	3,55	8,67	10,12	7,01	5,62	28,55
K ₂ O	(%)	5,96	5,98	4,39	7,83	6,91	6,36	4,28	10,44	12,19	8,45	6,77	34,40
Mg	(%)	4,05	4,14	2,49	5,44	3,64	3,62	2,53	4,72	2,55	2,69	1,63	3,06
MgO	(%)	6,71	6,87	4,13	9,03	6,03	6,00	4,20	7,82	4,23	4,45	2,71	5,08
Na	(%)	0,25	0,25	0,02	0,53	0,18	0,18	0,04	0,40	0,22	0,18	0,02	0,58
P	(%)	0,83	0,62	0,38	1,67	1,08	0,90	0,46	2,08	1,01	1,03	0,56	1,41
P ₂ O ₅	(%)	1,90	1,42	0,87	3,82	2,46	2,06	1,05	4,77	2,32	2,37	1,28	3,23
Si	(%)	7,34	8,27	3,07	10,01	5,31	4,29	2,62	10,11	4,87	4,85	2,25	6,61
SiO ₂	(%)	15,69	17,48	6,57	21,41	11,37	9,18	5,60	21,63	10,43	16,37	4,81	14,14
Ti	(%)	0,10	0,10	0,02	0,23	0,08	0,07	0,02	0,16	0,08	0,07	0,03	0,16
As	mg/kg	28,74	25,68	3,48	58,94	32,38	31,48	16,42	49,62	36,92	38,07	14,23	46,71
Cd	mg/kg	-	-	1,55	1,92	3,98	1,71	1,03	11,16	5,11	3,89	1,64	14,31
Cr	mg/kg	100,03	97,02	55,33	160,96	113,99	118,18	52,55	197,19	99,74	81,54	55,65	239,78
Cu	mg/kg	140,11	136,90	98,27	177,76	162,97	142,64	114,26	232,59	261,55	194,28	160,27	672,97
Hg	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0,00	0,00
Ni	mg/kg	151,40	110,01	91,12	256,76	137,28	123,33	105,12	191,44	149,48	153,34	74,66	221,31
Pb	mg/kg	17,57	4,96	1,12	60,91	41,24	24,53	12,76	162,45	47,25	28,99	7,73	176,20
V	mg/kg	53,33	63,09	18,73	89,39	53,39	55,46	16,81	76,03	49,15	47,80	26,46	80,95
Zn	mg/kg	140,79	78,74	51,49	391,78	932,49	367,63	155,13	3518,96	1945,99	1111,81	367,92	7166,61
Co	mg/kg	16,10	17,20	8,63	22,87	18,08	17,27	7,97	33,94	49,03	20,57	7,47	336,00
Mo	mg/kg	4,45	3,26	1,53	9,55	6,60	5,91	3,17	10,76	4,21	3,32	1,32	12,86
Sr	mg/kg	3,36	2,50	0,75	13,07	4,41	3,94	2,26	9,94	3,90	2,21	0,58	10,97
Mn	(%)	0,37	0,44	0,08	0,59	0,51	0,52	0,12	0,96	0,91	0,94	0,37	1,30

Tabella 24. Confronto tra dati di letteratura relativi alla composizione delle ceneri (riportate come % in peso) analizzate nel progetto BIOCEN rispetto a quelle di letteratura (BIOCEN, 2004)

	Dati BIOCEN – Valori medi	Dati Letteratura (residui forestali) – Valori medi
<i>Elementi</i>	% in peso su sostanza secca	
Na ₂ O	0,29	0,4
K ₂ O	7,03	10,3
CaO	29,40	42,8
MgO	5,73	5,1
Al ₂ O ₃	3,54	0,7
Fe ₂ O ₃	2,06	0,8
SiO ₂	13,24	7,2
P ₂ O ₅	2,20	6,3
TiO ₂	0,15	0,1
MnO	0,85	0,9
Totale parziale	64,47	74,6
SO ₃	-	3,6
CO ₂	-	21,3
Totale	-	99,5

Infine, occorre osservare come il CaO sia presente in media in quantità inferiori nelle ceneri da biomasse legnose (cippato, segatura, etc.) utilizzate nel Nord Italia, rispetto ad altre tipologie di biomasse forestali disponibili in Paesi nord-europei.

- Co-combustione di lignite e biomasse da residui agricoli nell'area del mediterraneo:

Un recente studio (Vamvuka et al., 2009) ha riguardato la valutazione del ruolo di minerali nella co-combustione di carbone di bassa qualità (lignite) e di alcune biomasse. Le biomasse testate consistono di residui agricoli caratteristici di Paesi mediterranei, cioè noccioli di oliva e di legno di olivo. Le ceneri volanti e le ceneri pesanti derivanti dai processi di combustione sono state caratterizzate mediante analisi chimiche, mineralogiche e morfologiche.

In Tabella 25 e Tabella 26 si riporta la composizione chimica delle ceneri generate dalla combustione di diversi tipi di campioni di biomasse singole o miscelate con lignite fino ad una percentuale in peso quest'ultima pari al 20%. Mentre le ceneri provenienti dall'impiego di soli noccioli d'oliva ovvero di legno d'olivo hanno un contenuto percentuale di CaO pari al 22% e al 32% rispettivamente, nel caso dell'impiego di miscele le ceneri sono risultate caratterizzate da una quantità percentuale in tutti i casi superiore al 42.6%, con valori massimi del 46.9% nella miscela di lignite e legno. La percentuale di MgO è invece modesta in tutti i casi e quasi sempre pari al 2.8%.

Interessante si è dimostrata inoltre la composizione mineralogica di tali ceneri, riportata in Tabella 26. In generale, tutte le ceneri sono risultate piuttosto ricche di quarzo ed ematite. Come è possibile osservare la principale caratteristica è che tali ceneri sono costituite da minerali a base di Ca nella forma di calce, anidrite, portlandite, dolomite e soprattutto calcite. Il legno di olivo, singolarmente ovvero in miscela con la lignite, ha prodotto ceneri con il maggior contenuto di calce e con quantità medie di portlandite e periclasio. La calce viene prodotta dalla decomposizione di calcite e dolomite, mentre la portlandite deriva dall'adsorbimento dell'acqua da parte della calce dopo la formazione della cenere.

Tabella 25. Composizione chimica delle ceneri prodotte dalla combustione di miscele di biomasse di diversa composizione (L=lignite, OK= nocciolo d'oliva, OT=albero di olivo) (Vamvuka et al., 2009)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₂
L	18.3	5.9	8.0	2.8	47.7	3.8	0.6	0.2	0.1	0.1	4.7
OK	10.7	2.7	1.7	3.0	22.0	3.4	24.7	0.2	14.7	0.1	3.5
OT	8.1	1.6	0.7	2.4	32.8	2.9	19.9		8.5	0.1	2.1
L/OK 95:5	17.9	5.7	7.6	2.8	46.4	3.7	1.8	0.2	0.8	0.1	4.6
L/OK 90:10	17.5	5.5	7.4	2.8	45.1	3.7	3.0	0.2	1.5	0.1	4.6
L/OK 80:20	16.8	5.3	6.7	2.8	42.6	3.7	5.4		3.0	0.1	4.5
L/OT 95:5	17.8	5.7	7.6	2.8	46.9	3.7	1.5	0.2	0.5	0.1	4.6
L/OT 90:10	17.3	5.5	7.3	2.8	46.2	3.7	2.5	0.2	0.9	0.1	4.4
L/OT 80:20	16.2	5.0	6.5	2.7	44.7	3.6	4.4	0.1	1.7	0.1	4.2

Tabella 26. Analisi mineralogica delle ceneri prodotte dalla combustione di miscele di biomasse di diversa composizione (L=lignite, OK= nocciolo d'oliva, OT=albero di olivo) (Vamvuka et al., 2009)

Mineral phases	Sample					
	Fresh bed material	L	OK	OT	LOK 90:10	LOT 90:10
Quartz (SiO_2)	+	++	+++	+++	++	+++
Calcite (CaCO_3)		+++	++	+++	+++	++
Portlandite (Ca(OH)_2)		++		++	++	++
Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	+++		+++	++		++
Muscovite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	+			++		
Anhydrite (CaSO_4)		+	++	++	++	++
Lime (CaO)		+		+++		+++
Hydroxylapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)			+++			
Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)				+++		
Hematite (Fe_2O_3)		++	++	++	+	+
Aphthitalite ($(\text{K}, \text{Na})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_3$)			++	+		
Arkianite (K_2SO_4)			++			
Periclase (MgO)			+	++		
Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$)		+			+	

+++ : high intensity, ++ : medium intensity, + : low intensity.

In Figura 27 e seguenti è possibile visualizzare rispettivamente il contenuto di elementi inorganici per i combustibili grezzi e per le miscele di lignite e noccioli d'oliva ovvero di lignite e legno d'oliva.

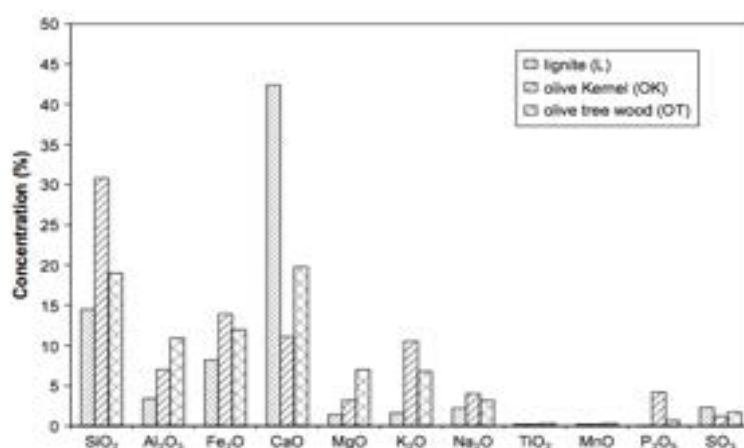


Figura 27. Composizione delle ceneri volanti per ciascuna tipologia di combustibile (Vamvuka et al., 2009)

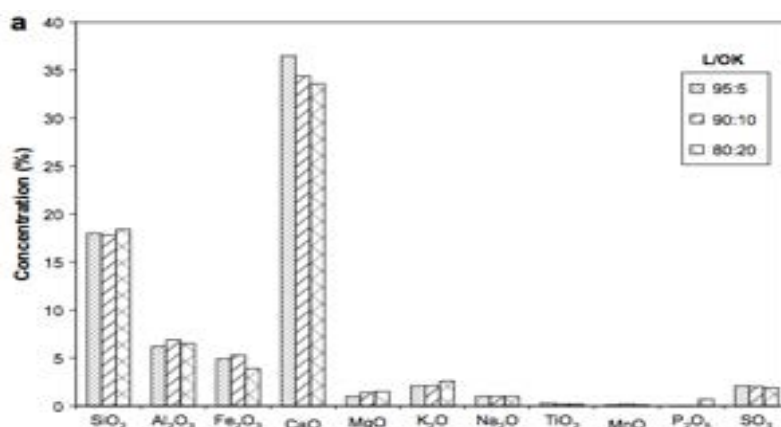


Figura 28. Composizione delle ceneri volanti per le miscele di lignite e noccioli d'oliva (Vamvuka et al., 2009)

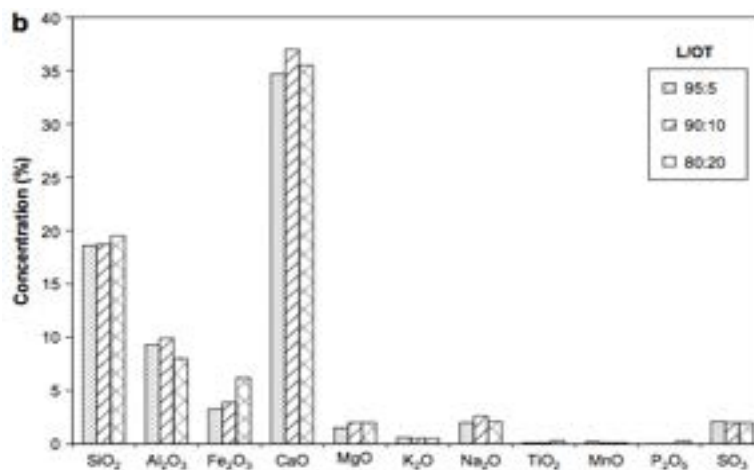


Figura 29. Composizione delle ceneri volanti per le miscele lignite e legno d'oliva (Vamvuka et al., 2009)

Scenari di riutilizzo e/o smaltimento

La diffusione di impianti termoelettrici basati sull'impiego di biomassa quale combustibile rende significativo il problema dello smaltimento delle ceneri residue, visti gli elevati quantitativi prodotti. In accordo alla legislazione vigente a livello nazionale, le opzioni di gestione comprendono:

- conferimento in discarica;
- recupero in cementifici e nell'industria dei laterizi;
- produzione di compositi;
- produzione di fertilizzanti;
- spandimento a scopo agricolo

Reperibilità

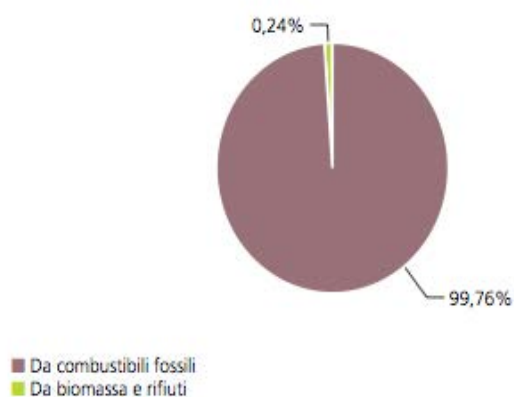
Nell'Europa dei 15 la produzione da biomasse rappresenta il 56.0% della produzione B.Rb.B.B. (Biomasse, Rifiuti solidi urbani biodegradabili, Biogas e Bioliquidi) e il 9.7% della produzione FER (Fonti Energetiche Rinnovabili) (Tabella 27). Dei 48,7 TWh prodotti in Europa nel 2008 grazie alla combustione di biomasse, oltre il 21.4% è attribuito alla Germania. Seguono, con un contributo che si attesta attorno al 18%, Svezia e Finlandia. L'Italia si colloca al 6° posto e contribuisce per circa il 5,6% alla produzione totale da biomasse.

Tabella 27. Produzione da impianti alimentati da biomasse nell'UE 15 nell'anno 2008 (GSE, 2008)

	TWh	Biomasse	B.Rb.B.B.*	Prod FER	Biomasse /B.Rb.B.B.*	Biomasse /FER
Austria		3,6	4,5	44,2	80,1%	8,2%
Belgio		2,4	3,4	4,4	71,5%	54,2%
Danimarca		1,8	3,5	10,4	52,7%	17,5%
Finlandia		8,7	9,0	26,3	96,9%	33,0%
Francia		1,4	3,9	74,0	34,5%	1,8%
Germania		10,4	26,3	91,6	39,6%	11,4%
Grecia		0,0	0,2	4,3	0,0%	0,0%
Irlanda		0,0	0,1	3,5	12,5%	0,5%
Italia		2,7	6,0	58,2	46,0%	4,7%
Lussemburgo		0,0	0,1	0,3	0,0%	0,0%
Paesi Bassi		2,6	5,1	9,5	51,5%	27,6%
Portogallo		1,5	1,9	14,6	81,0%	10,2%
Regno Unito		3,1	9,9	22,0	31,4%	14,1%
Spagna		1,6	3,7	60,5	43,0%	2,6%
Svezia		8,8	9,5	80,3	92,4%	11,0%
UE 15		48,7	86,9	504,3	56,0%	9,7%

In Figura 30, tratta dal Rapporto Enel 2008, è possibile osservare la ripartizione dell'energia prodotta da combustibili fossili e biomasse e rifiuti, congiuntamente al consumo percentuale degli stessi combustibili. L'energia netta prodotta in Italia da biomassa e rifiuti rappresenta solo lo 0,24% sul totale, per un importo complessivo di 135 kWh. Il consumo di carbone è quasi equivalente a quello del gas naturale, entrambi seguiti dal 9,8% di olio combustibile. Le biomasse consumate costituiscono esclusivamente lo 0,3%, corrispondenti a 42 tonnellate equivalenti di petrolio.

Produzione netta di energia elettrica
Totale: 64.319 milioni di kWh



Consumo di combustibili
Totale: 14.070.005 t equivalenti di petrolio

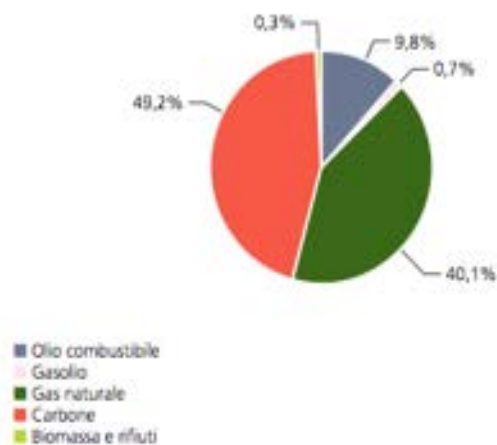


Figura 30. Composizione delle ceneri volanti per le miscele lignite e legno d'oliva (ENEL, 2008)

Il numero degli impianti alimentati da biomasse in Italia è aumentato dalle 16 unità censite nel 1997 alle del 2008. La rappresentazione cartografica della distribuzione territoriale, su base regionale, degli impianti alimentati da biomasse (cfr. Figura 31) mostra una buona diffusione di questa tipologia di combustibile nell'Italia settentrionale ed in particolare in Emilia Romagna. In Italia centrale, solo l'Umbria ricorre all'utilizzo di biomasse, con un'incidenza sulla media nazionale del 3.8%, mentre nelle altre Regioni impiego non sono presenti impianti di tale tipologia. Tra le Regioni meridionali, si distinguono la Calabria e la Puglia, che contribuiscono con una quota rispettivamente pari al 27.1% ed al 25.3%; da osservare che tali quote risultano le più elevate a livello nazionale. La Sardegna si attesta su un discreto 4.8%, mentre in Sicilia non sono presenti impianti.

Nel Nord Italia, soprattutto l'arco alpino e prealpino (Piemonte, Lombardia, Veneto, Trentino e Alto Adige, circa 200 Mwt installati) sono presenti impianti di teleriscaldamento per un totale di circa 250-300 GWh (dato 2004). Il consumo di biomassa può essere stimato in circa 200-250000 t/a. Considerando per ogni impianto una produzione media di ceneri compresa fra l'1% e il 3% del combustibile utilizzato (sostanza secca) in relazione alla tipologia di biomassa, principalmente cippato di legno, ne deriva una produzione di ceneri residue stimata tra 3000 e 5000 t/a. Gli impianti per la produzione di energia elettrica (circa 330 MWt installati) sono invece diffusi soprattutto nel centro-sud Italia. Il consumo complessivo di biomassa stimato è di circa 3.5 Mt (al 50% di umidità, circa 1.8 Mt di sostanza secca), per una produzione di ceneri superiore alle 100000 t.

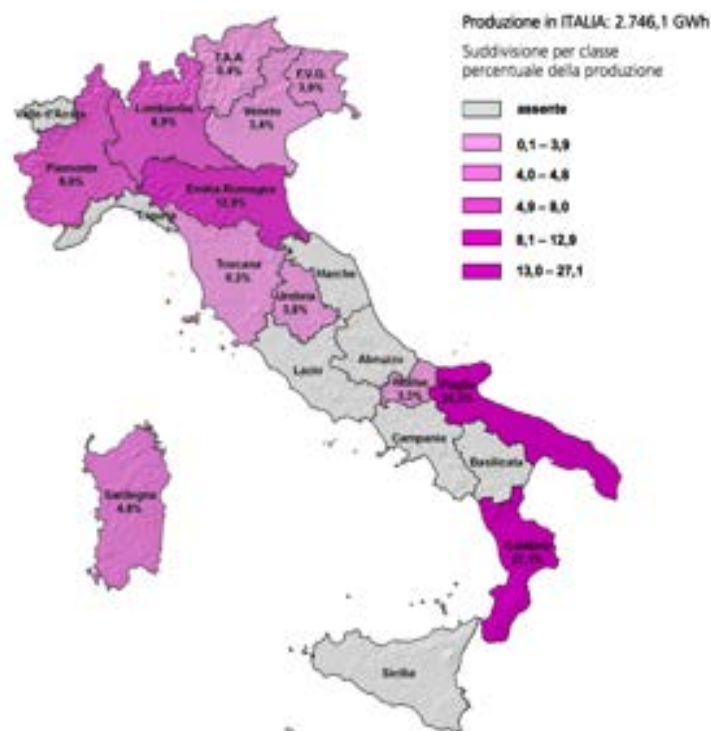


Figura 31. Distribuzione regionale della produzione da biomasse nel 2008 (GSE, 2008)

- Residui di combustione da torba:

Analisi del ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

Data la scarsa disponibilità come materia prima nel nostro Paese, la torba viene di fatto scarsamente impiegata come combustibile.

In generale, un impianto alimentato con torba produce ceneri e prodotti a seguito dell'iniezione di calcare. Il contenuto minerale delle ceneri da torba è molto simile ai costituenti di terreni sabbiosi. A causa della base di calcare sulla quale si formano le paludi, le ceneri di torba in Irlanda contengono il 25-55% di CaO quando sono usate come carburante. La tecnica di combustione applicata determina la tipologia di cenere prodotta, sebbene la qualità della torba sia fondamentale.

Le ceneri pesanti dalla camera di combustione contengono anche sabbia del letto dalla camera di combustione. Le ceneri sottili da torba consistono di una sottile polvere costituita prevalentemente da particelle di silice, ossido di alluminio e ossido di ferro (65-75%). Altre specie fondamentali sono composti di metalli alcalini e alcalino-terrosi (10-55%) e particelle di torba incombuste (0-5%). Inoltre le ceneri leggere contengono elementi in traccia, come metalli.

Comportamento ambientale

Non sono stati reperiti dati disponibili in letteratura sul comportamento ambientale delle ceneri prodotte dalla combustione di torbe; aspetto che potrebbe essere approfondito in eventuali ricerche future.

Opzioni di riutilizzo e/o smaltimento

Le ceneri da torba sono utilizzate come materia prima e additivo nell'industria delle costruzioni e dei materiali da costruzione. Le ceneri leggere possono essere utilizzate come fertilizzante per foreste e campi.

Reperibilità

I maggiori produttori mondiali di torbe sono la Russia e gli altri paesi del CSI che vantano anche le maggiori riserve accertate. La torba ha applicazioni industriali come carburante in alcuni Paesi, come Irlanda e Finlandia, dove viene raccolta a scala industriale. In Irlanda attualmente un quinto dell'energia elettrica viene prodotta utilizzando come combustibile la torba. In molti Paesi, tra cui Scozia e Irlanda, dove gli alberi sono solitamente scarsi, è utilizzata per cucinare e per il riscaldamento domestico.

L'Italia importa ogni anno torbe per coprire totalmente il fabbisogno (per lo più usi agricoli), 250-300 mila tonnellate, in prevalenza dalla Germania e dai Paesi Bassi. Non sono disponibili dati di produzione di ceneri da torba nel nostro Paese.

1.3.3 TERMOVALORIZZAZIONE DI RIFIUTI

Analisi del ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

In questa sezione viene preso in considerazione esclusivamente l'incenerimento di rifiuti solidi urbani (Municipal solid waste incineration MSWI), in quanto questi ultimi rappresentano generalmente il flusso più consistente dei rifiuti inceneriti. Occorre tuttavia ricordare che esistono in letteratura esperienze di carbonatazione di residui da incenerimento di CDR (Bacocchi et al., 2010) o di rifiuti sanitari (Gunning et al., 2010), come discusso nel Paragrafo 1.2.

A seguito del processo di combustione dei rifiuti solidi urbani ovvero della frazione secca combustibile ovvero del CDR, vengono generati diversi materiali residui allo stato liquido o solido, insieme ad effluenti gassosi. Nel caso dei rifiuti tal quali, circa un quarto della massa del rifiuto su base umida rimane in forma di residui solidi. Il volume dei residui corrisponde ad un decimo del volume del rifiuto iniziale. I residui da incenerimento o termovalorizzazione dei rifiuti comprendono:

- Ceneri pesanti o scorie di fondo (bottom ash), che consistono principalmente di materiale grossolano non combustibile e materia organica, raccolte all'uscita della camera di combustione in un recipiente di raffreddamento;
- Ceneri dalla griglia (grate siftings), che includono materiale relativamente fine passante attraverso le maglie delle griglie e raccolto al di sotto della camera di combustione in apposite tramogge. Sono solitamente combinate alle ceneri pesanti, pertanto nella maggior parte dei casi non è possibile separare i due flussi; assieme alle ceneri pesanti costituiscono il 20-30% in massa del rifiuto iniziale su base umida;
- Ceneri da caldaia e ceneri dell'economizzatore (boiler and economizer ash), che rappresentano la frazione grossolana del particolato trasportato dai gas di scarico dalla camera di combustione e raccolto nella sezione di recupero del calore. Questa corrente può costituire fino al 10% del rifiuto iniziale su base umida;
- Ceneri leggere o volanti (fly ash), particolato fine rimasto nei gas effluenti al di sotto delle unità di recupero del calore, vengono rimosse prima di ulteriori trattamenti degli effluenti gassosi. La quantità di ceneri leggere prodotta da un inceneritore è dell'ordine dell'1-3% della massa di rifiuto in ingresso su base umida;
- ceneri volanti dal trattamento fumi (APC residues), che includono il materiale particolato catturato dopo l'iniezione del reagente nelle unità di trattamento del gas prima dello scarico in atmosfera, talvolta comprendono anche fly ash. Questo residuo può essere solido, liquido o fangoso, a seconda che i processi adottati siano a secco, a semi-secco o ad umido. Tali residui sono generalmente compresi in un intervallo del 2-5% del rifiuto iniziale su base umida.

I residui prodotti nella camera di combustione (bottom ash e grate siftings) vengono generalmente raccolti insieme e inviati a raffreddamento rapido in acqua. Vista l'esigua quantità prodotta, le ceneri raccolte nella sezione di recupero termico dell'impianto, in passato, venivano unite al flusso delle scorie, ma lo studio delle caratteristiche fisico-chimiche delle ceneri ha mostrato una composizione più simile a quella delle fly ash e quindi, tendenzialmente, oggi si preferisce unirle a quest'ultimo tipo di residui o trattarle separatamente.

Occorre tener presente che poiché tali residui sono generati da processi a temperature elevate, essi sono termodinamicamente instabili a condizioni ambientali. Ciò li rende altamente reattivi, soprattutto a condizioni umide; pertanto variano le loro caratteristiche fisico-chimiche così come il loro comportamento ambientale finché non vengono raggiunte condizioni di equilibrio termodinamico con l'ambiente circostante.

Da un punto di vista qualitativo le caratteristiche di principale interesse ambientale riguardano la differente distribuzione di metalli pesanti e microinquinanti organoclorurati nelle diverse frazioni di residui, nonché le mobilità dei contaminanti rilasciati in ambiente acquoso.

In generale, diversi studi sperimentali hanno mostrato che le caratteristiche fisiche e chimiche dei residui solidi da incenerimento ovvero da termovalorizzazione dipendono da vari fattori, come la composizione dell'alimentazione, il tipo di inceneritore, i sistemi di controllo degli effluenti gassosi, le condizioni operative, etc.

Le ceneri pesanti da incenerimento ovvero da termovalorizzazione sono generalmente caratterizzate da una miscela di scorie, metalli ferrosi e non ferrosi, ceramiche ed altri materiali incombusti (IAWG, 1997). Escludendo i materiali di grosse dimensioni (>10 cm), la dimensione delle particelle è piuttosto uniforme e le ceneri pesanti possono essere classificate come un materiale eterogeneo di pezzatura variabile tra la sabbia e la ghiaia. Sono inoltre caratterizzate da porosità e superficie specifica piuttosto elevate, a causa dell'espulsione di gas, mentre il contenuto di umidità può variare piuttosto considerevolmente a seconda dei processi di raffreddamento. Sono di natura alcalina, con valori di pH che vanno da 9.5 a 11.5, e contengono elementi alcalini ed alcalino-terrosi ed ossidi metallici che formano idrossidi durante l'idrolisi.

Le ceneri da trattamento degli effluenti consistono invece in una miscela eterogenea di materiale assorbente in eccesso iniettato nel camino dei gas (prevalentemente carbone attivato e calce), prodotti di reazione e condensazione dei fumi e, se non catturate nel flusso in alto, ceneri leggere di combustione. Le particelle di ceneri leggere sono generalmente più larghe (40-200 μm) rispetto alle particelle di assorbimento (10-40 μm). La dimensione delle particelle è solitamente inferiore per sistemi a semi-secco che utilizzano filtri a manica (IAWG, 1997). La porosità di tali residui è piuttosto elevata quando elevati quantitativi di carbone attivo vengono iniettati nel camino di emissione dei gas in atmosfera, come durante l'incenerimento di rifiuti pericolosi. Il pH dei residui da sistemi a secco e semi-secco è tipicamente >12, a causa delle significative aggiunte di calce utilizzate per il trattamento dei gas; pertanto tali residui sono caratterizzati da un'elevata capacità tampone.

In generale, nella totalità dei residui da MSWI descritti nel paragrafo precedente sono state individuate diverse tipologie di contaminanti, tra cui ioni metallici, metalli anfoteri, specie ossianioniche e sali. Il contenuto totale di tali elementi può essere assai vario per i diversi residui da incenerimento, come è mostrato in Tabella 28. Come è possibile osservare, gli elementi più abbondanti (> 10 g/kg) presenti in tutti i residui da MSWI sono rappresentati da Si, Ca, Fe, Al, Na, K e Mg, negli APC a questi si aggiunge il Cl.

Tabella 28. Composizione elementale media dei residui da incenerimento dei rifiuti (IAWG, 1997)

Element	Concentration (mg/kg)			
	Bottom ash	Fly ash	Dry/semi-dry APC residues	Wet APC residues
Al	22,000-73,000	49,000-90,000	12,000-83,000	21,000-39,000
As	0.1-190	37-320	18-530	41-210
Ba	400-3000	330-3100	51-14,000	55-1600
Ca	370-123,000	74,000-130,000	110,000-350,000	87,000-200,000
Cd	0.3-70	50-450	140-300	150-1400
Cl	800-4200	29,000-210,000	62,000-380,000	17,000-51,000
Cr	23-3,200	140-1100	73-570	80-560
Cu	190-8200	600-3200	16-1700	440-2400
Fe	4,100-150,000	12,000-44,000	2600-71,000	20,000-97,000
Hg	0.02-8	0.7-30	0.1-51	2.2-2300
K	750-16,000	22,000-62,000	5900-40,000	810-8600
Mg	400-26,000	11,000-19,000	5100-14,000	19,000-170,000
Mn	80-2400	800-1900	200-900	5000-12,000
Mo	2-280	15-150	9-29	2-44
Na	2800-42,000	15,000-57,000	7600-29,000	720-3400
Ni	7-4200	60-260	19-710	20-310
Pb	100-13,700	5300-26,000	2500-10,000	3300-22,000
S	1000-5,000	11,000-45,000	1400-25,000	2700-6000
Sb	10-430	260-1100	300-1,100	80-200
Si	91,000-308,000	95,000-210,000	36,000-120,000	78,000
V	20-120	29-150	8-62	25-86
Zn	610-7800	9000-70,000	7000-20,000	8100-53,000

Il fattore discriminante le diverse frazioni di residui è rappresentato dalla differente distribuzione di metalli pesanti, determinata da meccanismi di arricchimento sui grani solidi dipendenti dalle condizioni operative presenti nelle varie sezioni dell'impianto. Gli elementi meno volatili caratterizzati dalle temperature di ebollizione più elevate rimangono nelle ceneri pesanti e nelle ceneri di griglia. Al contrario, a causa della volatilizzazione degli elementi con temperature di ebollizione più basse (Cd, Hg, As, Pb e Zn) e conseguente condensazione, in aggiunta a fenomeni di concentrazione che hanno luogo durante la combustione, le ceneri di caldaia, le ceneri leggere e i residui APC mostrano elevate concentrazioni di metalli pesanti tossici, sali e micro-inquinanti organici, i quali possono costituire potenziali pericoli.

Per quanto riguarda le ceneri pesanti, poiché principalmente composte di Si, Fe, Al, Na, e K e C sottoforma di ossidi, esse presentano caratteristiche analoghe ai materiali naturali. Esse sono caratterizzate da due specie predominanti: la parte ricca in silice (SiO_2) e quella ricca in calcio (CaO). Occorre tener presente che la loro varietà granulometrica implica una differenziazione anche nelle concentrazioni, nelle caratteristiche e nelle specie presenti nelle varie classi. La percentuale di SiO_2 è maggiore nella frazione grossolana fino ad arrivare a valori del 58% nella frazione 15-25 mm mentre scende a valori sotto il 20% nelle frazioni più piccole ($< 50 \mu\text{m}$). L'opposto avviene per il CaO che raggiunge il 40% circa nella frazione più piccola mentre diminuisce all'aumentare della dimensione dei grani, raggiungendo il 10% nelle frazioni $< 20 \text{ mm}$. Andamenti simili alla SiO_2 si trovano anche per Fe_2O_3 , seppur in misura minore; MgO e Al_2O_3 sembrano invece mostrare valori più costanti al variare della granulometria.

Dal punto di vista della composizione mineralogica, le principali fasi cristalline contenute nelle ceneri pesanti sono rappresentate da silicati (quarzo, gehlenite, augite, etc.), solfati (principalmente anidrite, ettringite, e gesso), carbonati (calcite, carbonati metallici), in misura inferiore ossidi metallici e idrossidi (magnetite, ematite, etc.) e cloruri (Kirby and Rimstidt, 1993; IAWG, 1997; Eusden et al., 1999; Speiser et al., 2000). Ulteriore elemento in fase cristallina individuabile nelle scorie è l'idrossido di calcio Ca(OH)_2 , formato dall'idratazione della calce viva nel processo di raffreddamento in vasca. Inoltre, va fatta una

distinzione tra cenere fresca ed invecchiata, poiché i processi di carbonatazione danno vita a nuove forme mineralogiche. Nelle fresche si trovano principalmente silicati e ossidi di ferro nella parte più grossolana, mentre solfati e carbonati sono maggiormente presenti nella parte fine. Per le ceneri mature la fase predominante è la calcite, spesso combinata con ossidi e idrossidi di metalli, ed i solfati di ferro e alluminio (Freyssinet 2002). La solubilità complessiva delle ceneri pesanti è principalmente dovuta ai sali di calcio e sodio, ad es. NaCl, CaCl₂ e CaSO₄ (IAWG, 1997).

Per quanto riguarda le ceneri da trattamento degli effluenti e le ceneri volanti, i principali elementi, indipendentemente dal processo considerato, sono Ca, Cl, Si, Al, Na, K, S, Mg, Fe e O, come mostrato nella tabella. Si possono riscontrare, inoltre, concentrazioni elevate di metalli pesanti come Cd, Zn, Pb e Hg, che rendono il rifiuto, in base alla classificazione adottata dalle vigenti normative, pericoloso. Sia il piombo che il cadmio sono presenti quasi esclusivamente sotto forma di cloruri; durante il processo di incenerimento il Pb ed il Cd formano PbCl₂ e CdCl₂ rispettivamente, concentrandosi nel flusso gassoso e in seguito ricondensando nelle FA (Lombardi et al, 1998). Lo Zn, seppur non volatile come il Cd, può comportarsi come un elemento volatile in presenza di cloro formando ZnCl₂; la conversione nel rispettivo sale, tuttavia, è ostacolata dalla presenza dello zinco sotto forma di ossido (Jung et al, 2004). Il Hg possiede una bassa temperatura di vaporizzazione, per cui volatilizza completamente a temperature superiori ai 100°C, quindi la quasi totalità del Hg si ritrova nelle ceneri volanti sotto forma di cloruri o solfati (HgCl_{2(e)}, Hg₂SO_{4(s)}, HgSO_{4(s)}, Hg₂Cl_{2(s)}). I composti di Ca e Cl costituiscono circa il 75-95% in peso del residuo totale mentre l'aliquota restante è costituita da H₂O, carbonio organico, silicati, quarzo e ossidi di ferro. Le principali fasi cristalline individuabili tramite diffrazione a raggi X sono Ca(OH)₂, CaSO₄, silicati e alluminosilicati, carbonati (calcite, carbonati metallici) e sali (prevalentemente NaCl, KCl, CaClOH e Na₂SO₄) (IAWG, 1997; Bodénan et al., 2003; Fernández-Bertos et al., 2004). La Tabella 29 (Astrup, 2005) riassume le fasi minerali individuate da diverse analisi mineralogiche nei residui APC non stabilizzati, con le relative fonti di letteratura.

Tali sperimentazioni hanno permesso di rilevare l'esistenza di più di cento differenti fasi minerali nei diversi residui APC. Circa un quarto di questi minerali è stato identificato in due o più sperimentazioni, indicando che tali minerali possono essere presenti nelle ceneri da trattamento degli effluenti in generale. Il numero di investigazioni che ha permesso di rintracciare minerali specifici indica anche la relativa abbondanza degli stessi nei campioni residuali. Ad esempio le fasi CaSO₄, alite (NaCl), silvite (KCl), calcite (CaCO₃) e quarzo (SiO₂) sono riportate da diverse investigazioni, indicando che questi minerali sono presenti a concentrazioni elevate. Tuttavia, minerali come gibbsite (Al(OH)₃), barite (BaSO₄), idrofilite (CaCl₂), magnesite (MgCO₃) e zincite (ZnO) possono anche essere importanti sebbene siano stati rintracciati unicamente in uno degli studi. Sono state inoltre individuate fasi minerali complesse costituite da metalli pesanti che si trovano a concentrazioni relativamente basse nei residui, come ad esempio Cd₅(AsO₄)₃Cl e B₃Ti₂O₂F₁₀ (Eighmy et al., 1994). In generale, tali minerali dovrebbero essere considerati attentamente poiché possono indicare l'esistenza di correlazioni di vari elementi nella fase solida piuttosto che specifiche fasi minerali.

Tabella 29. Principali fasi minerali identificate nei residui prodotti nella sezione di trattamento fumi (APC) in impianti di incenerimento di rifiuti (Astrup, 2005)

Formula	Mineral name	Investigations	References
Ca(OH)_2	Portlandite	b, d, e, j	a) Kirby and Rimstidt (1993)
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Anorthite	c, e	b) Kirby and Rimstidt (1994)
CaCl_2	Hydrophilite	c, j	c) Eighmy et al. (1995)
CaCO_3	Calcite	a, c, d, e, h, j	d) Alba et al. (1997)
CaF_2	Fluorite	c, e	e) Forestier and Libourel (1998)
CaSiO_3	Wollastonite	c, e	f) Enders and Spiegel (1999)
CaSO_4	Anhydrite	a, c, d, e, f, h, j	g) Fermo et al. (1999)
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Bassanite	d, h	h) Fermo et al. (2000)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gypsum	a, b, c, e, h	i) van Herck et al. (2000)
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Gehlenite	d, j	j) Shimaoka et al. (2002)
Ca_2SiO_4	Larnite	d, e	
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Etringite	e, g	
CdCO_3	Otavite	c, i	
Fe(0)	Metallic iron	d, e	
Fe(OH)_3	Fe(OH)_3 (am)	b, c	
Fe_2O_3	Hematite	a, e, f, j	
KCl	Sylvite	a, d, e, j	
NaCl	Halite	a, c, d, c, e, h, j	
PbCl_2	Cotunnite	b, c, e, j	
PbCO_3	Cerussite	b, c	
PbO	Massicot	c, e	
PbSO_4	Anglesite	b, c	
SiO_2	Quartz	a, c, d, e, f	
TiO_2	Rutile	a, e	
Zn(0)	Metallic zinc	c, e	
ZnCl_2	Zinc Chloride	c, e	
ZnCO_3	Smithsonite	c, i	

Le ceneri da caldaia da impianti d'incenerimento di rifiuti solidi sono state invece oggetto di pochi studi di caratterizzazione per via dei limitati quantitativi prodotti. Dai dati disponibili in letteratura comunque, si riscontrano alte concentrazioni di solfati, cloruri, sali di potassio e zinco (IAWG, 1997). Uno dei motivi di tale arricchimento è l'esposizione prolungata, dei residui solidi condensati sulle pareti della caldaia, ai gas acidi come SO_2 e HCl e ad altri composti volatili. La distribuzione dei metalli volatili in questi residui è funzione della temperatura che viene a determinarsi nelle differenti zone dell'unità considerata (si consideri che la caldaia opera in una range di temperature che varia tra gli 850 °C della parte iniziale ai meno di 200 °C della parte finale), del tipo di inceneritore nonché delle condizioni operative in relazione alle quantità di particelle trasportate. I metalli pesanti presenti in valori di concentrazione ragguardevoli sono costituiti dal Cd, Cr, e Zn. Da un punto di vista termodinamico il Cd risulta essere legato ai cloruri sottoforma di $\text{CdCl}_{2(g)}$; anche il Cr mostra un comportamento alla volatilizzazione dipendente dalla concentrazione di cloro.

Comportamento ambientale

Numerose sperimentazioni hanno permesso, attraverso l'esecuzione di test di cessione, l'analisi della mobilità degli elementi tossici in contatto con ambienti acquosi nei residui da incenerimento. Tale aspetto risulta assai complesso in quanto determinato dalla sovrapposizione di diversi meccanismi e processi, il cui ruolo è diverso per ciascuno dei costituenti e degli elementi presenti nella matrice solida.

In generale, la mobilizzazione dei costituenti dei residui inorganici nel mezzo lisciviante dipende dall'interazione tra diversi fattori chimici e fisici. I fattori chimici includono la composizione del residuo e la mineralogia, la temperatura, il pH, il potenziale redox e la presenza di agenti complessanti, mentre i fattori fisici sono rappresentati dalla superficie specifica, dimensione delle particelle, rapporto L/S, porosità, gradiente idraulico e conduttività idraulica.

L'influenza del pH sulla lisciviabilità dei contaminanti è fortemente influenzata dalla natura del contaminante stesso e dalle fasi minerali a cui è legato. Il rilascio di specie altamente solubili (ad es. Na, Cl e K, sali alcalini) è di fatto quasi indipendente dal pH; al contrario, per un certo numero di contaminanti può essere osservata una netta dipendenza della solubilità dalle condizioni di pH che si snaturano nel mezzo lisciviante. I diversi costituenti di interesse possono essere raggruppati nelle seguenti classi:

- specie che formano cationi e ioni metallici non anfoteri (ad esempio Cd), la cui concentrazione in soluzione è elevata per $\text{pH} < 4$, decresce per pH da 8 a 9 e rimane pressoché costante per valori di pH maggiori;
- metalli anfoteri (che includono Al, Pb, Zn), la cui solubilità è elevata sia in campo fortemente acido che in ambiente fortemente alcalino;
- elementi che formano ossianioni (ad es. As, Cr, Mo, V, B, Sb), in cui la solubilità decresce in corrispondenza degli intervalli alcalini ($\text{pH} > 10$).

A seguito della progressiva lisciviazione, si osserva in genere una diminuzione dell'alcalinità del sistema, che comporta una riduzione nella capacità tampone del materiale nel tempo.

Un altro parametro in grado di influenzare la mobilizzazione dei contaminanti è rappresentato dalla quantità di liquido a contatto con la matrice solida, solitamente espresso mediante il cosiddetto rapporto liquido-solido (L/S).

Nel caso di lisciviazione da residui compatti in forma granulare o monolitiche, il rilascio non è regolato dal pH o dalla solubilità, ma può essere governato da meccanismi di diffusione o dissoluzione superficiale. In questo caso, la cinetica del processo di lisciviazione è dipendente dal tasso di rilascio del contaminante attraverso la diffusione, misurato dal coefficiente di diffusione effettiva.

Infine la lisciviazione dei contaminanti può essere parzialmente influenzata da fattori addizionali tra cui la presenza di agenti assorbenti/complessanti, reazioni redox e processi che possono provocare variazioni mineralogiche nel tempo (ad es. causati da invecchiamento/degradazione). L'assorbimento include diversi meccanismi di adsorbimento, scambio ionico, complessazione superficiale ed attrazione elettrostatica di ioni sulla superficie. Durante la degradazione di fasi meno stabili, si possono formare minerali con elevata area superficiale. Ad esempio, l'ossidazione di ferro nelle ceneri pesanti conduce alla formazione di ossidi di ferro, goetite (FeOOH) e idrossido di ferro idrato ($[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$, spesso indicato HFO). Le risultanti fasi fini sono in grado di assorbire metalli pesanti, inclusi Pb, Cd, Zn, Ni, Cr(III), Cu e Mo. Gli agenti complessanti possono essere di natura organica o inorganica; i principali sono rappresentati da carbonio organico disciolto (DOC) e cloruro. I principali agenti riducenti sono rappresentati da H_2 , metalli (Al, Fe, Zn) e Fe-II a breve scala breve e metalli e Fe-II a medio/lungo termine; mentre gli agenti ossidanti sono O_2 e H_2O ed O_2 a medio/lungo termine.

L'invecchiamento è un processo che avviene in natura nei residui da MSWI, a seguito di diversi fattori come pH, potenziale redox, temperatura e condizioni di umidità, oltre alla concentrazione di alcuni componenti (ad es. CO₂) nel sito di applicazione. È il risultato di una complessa serie di diversi processi correlati fra loro, che includono idrolisi, idratazione, dissoluzione/precipitazione, carbonatazione, formazione di complessi con agenti complessanti organici ed inorganici, complessazione superficiale, assorbimento, formazione di soluzioni solide e ossidazione/riduzione; essa comporta il verificarsi di lenti cambiamenti mineralogici nel tempo, che possono alterare la lisciviazione di metalli in traccia dal materiale nel medio o lungo termine.

In generale, le scorie sono caratterizzate da solubilità più modeste rispetto alle ceneri, tanto nei valori globali che relativamente ai singoli metalli pesanti. Ciò spiega l'adozione di diversi sistemi finalizzati allo smaltimento finale sia ai presidi ambientali. In

Tabella 30 viene presentato un quadro di sintesi relativamente alle specie maggiormente liscivibili dalle diverse tipologie di residui di incenerimento.

Tabella 30. Tipici valori di concentrazione di contaminanti negli eluati da varie tipologie di residui di incenerimento di RSU (Hjelmar, 1996)

Concentrazioni tipiche nell'eluato	BA	FA e APC processo a secco- semisecco	APC processo ad umido
> 100 g/l		Cl ⁻ , Ca	
10-100 g/l		Na, K, Pb	Cl ⁻ , Na, K
1-10 g/l	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Na, K, Ca	Zn	SO ₄ ²⁻ , Ca
100-1000 mg/l	NVOC, NH ₄ -N	NVOC, SO ₄ ²⁻	
10-100 mg/l			
1-10 mg/l	Cu, Mo, Pb	Cu, Cd, Cr, Mo	NVOC, Mo
100-1000 µg/l	Mn, Zn	As	
10-100 µg/l	As, Cd, Ni, Se		As, Cr, Zn
1-10 µg/l	Cr, Hg, Sn		Pb
<1 µg/l		Hg	Cd, Cu, Hg

Opzioni di riutilizzo e/o smaltimento

La possibilità di un totale e/o parziale riutilizzo dei residui da incenerimento in sostituzione totale o parziale di materiali naturali appare molto interessante dal punto di vista economico ma soprattutto ambientale.

Le opzioni maggiormente praticate per il recupero dei residui da incenerimento di rifiuti urbani consistono nel riutilizzo come aggregati o come materiale di riempimento. Se il riutilizzo non è possibile a causa di vincoli normativi o altre ragioni, tali residui devono essere smaltiti accettabile nel rispetto della tutela dell'ambiente, adottando soluzioni che possano al contempo essere sostenibili dal punto di vista tecnico ed economico. In genere, le BA possono essere smaltite in discariche per rifiuti speciali non pericolosi (BA), mentre le FA e le ceneri da APC possono essere smaltite in discariche per rifiuti pericolosi.

Le alternative applicabili al fine di rendere questi materiali riutilizzabili senza creare situazioni di rischio ambientale sono essenzialmente due:

- riduzione della mobilità degli elementi tossici presenti all'interno dei residui tramite processi di inertizzazione, vetrificazione e solidificazione soprattutto nel caso di inquinanti inorganici;
- estrazione degli elementi tossici presenti all'interno dei residui.

Le possibilità di riutilizzo sono connesse alle loro caratteristiche, comparabili con quelle del cemento (ad esempio il comportamento pozzolanico ed il contenuto di Ca, S, Al, Si).

In particolare, per quanto riguarda le ceneri pesanti, le più comuni applicazioni sono rappresentate da opere civili in generale, discariche, costruzione di edifici/strade, argini. Per osservare le opzioni di riutilizzo più diffuse nei diversi Paesi europei si rimanda al paragrafo successivo.

Tuttavia la presenza di un contenuto di sali relativamente elevato e di concentrazioni di metalli in traccia, inclusi piombo, cadmio e zinco nelle ceneri MSWI, rispetto ai materiali aggregati convenzionali, ha aperto la questione dell'accettabilità ambientale dell'utilizzo di ceneri come materiale in sostituzione degli aggregati. Il contenuto di calcio e altri sali a concentrazioni elevate rende, infatti, le ceneri suscettibili all'idratazione con conseguente rigonfiamento. Inoltre l'elevato contenuto di sali suggerisce che le ceneri possono essere corrosive se poste a contatto con strutture metalliche e che potrebbero dunque interferire negativamente col processo di rafforzamento se utilizzate nel calcestruzzo con cemento Portland.

Per i suddetti motivi, il riutilizzo dei residui da APC come materiale da costruzione non è particolarmente diffuso. Alcune applicazioni specifiche di residui APC praticate a livello europeo consistono nel riempimento di miniere per evitarne il collasso (soprattutto in Germania) ed il riutilizzo in strutture bituminose (soprattutto nei Paesi Bassi), inizialmente sperimentato per stabilizzare i residui e minimizzarne la lisciviazione (Ali et al., 1996; Sawada et al., 2001). Inoltre la natura prettamente alcalina dei residui da APC può essere sfruttata per la neutralizzazione di materiali residui acidi (pratica diffusa soprattutto in Norvegia e Gran Bretagna), come ad esempio quelli provenienti dall'industria del titanio.

L'utilizzo dei residui da MSWI per le applicazioni menzionate dovrebbe sempre essere associato ad una descrizione dettagliata dei quantitativi di residui utilizzati, la collocazione ed il destino dei residui in caso di demolizione delle strutture coinvolte.

Reperibilità

In Italia, secondo un'indagine di FISE-Assoambiente (2009), la percentuale dei rifiuti, urbani e speciali, avviati all'incenerimento, con o senza recupero energetico, è pari al 12%, valore questo che risulta ben al di sotto della media riscontrata in ambito europeo (oltre 20%). Gli impianti in funzione, localizzati per il 67% al

Nord, il 12% al Centro e il 21% al Sud, vengono fatti marciare sfruttandone la potenzialità di trattamento nominale, in particolare al Nord ove la capacità annua disponibile è utilizzata, soprattutto per i rifiuti urbani, per oltre il 90%. Nelle tabelle seguenti (Tabella 31 e Tabella 32) sono riportati, relativamente all'inizio del 2008, il numero e la capacità annua autorizzata degli impianti di incenerimento medio grandi (>20000 t/anno) di tutte le tipologie di rifiuti (P:pericolosi, NP: non pericolosi) rispettivamente con e senza recupero energetico, suddivisi per aree territoriali.

Tabella 31. Impianti per l'incenerimento con recupero energetico- taglia medio grande (fonte FISE – Assoambiente, 2009)

NORD					
	NP	P	NP/P	Totale impianti	Capacità annua autorizzata (t)
Totale NORD	37	1	14	52	5.312.545
CENTRO					
	NP	P	NP/P	Totale impianti	Capacità annua autorizzata (t)
Totale CENTRO	10	0	3	13	1.015.685
SUD					
	NP	P	NP/P	Totale impianti	Capacità annua autorizzata (t)
Totale SUD	9	1	2	12	1.246.059
TOTALE ITALIA	57	2	19	78	7.574.289

Tabella 32. Impianti per l'incenerimento senza recupero energetico - taglia medio grande (fonte FISE – Assoambiente, 2009)

NORD					
	NP	P	NP/P	Totale impianti	Capacità annua autorizzata (t)
Totale NORD	4	1	2	7	392.000
SUD					
	NP	P	NP/P	Totale impianti	Capacità annua autorizzata (t)
Totale SUD	1	0	1	2	137.200
TOTALE ITALIA	5	1	3	9	529.200

Secondo un'ulteriore indagine compiuta da ENEA – Federambiente, i cui risultati sono riportati nel Rapporto sul recupero energetico da rifiuti urbani in Italia del 2009, la distribuzione percentuale delle diverse frazioni avviate a incenerimento o termovalorizzazione ne riferite all'anno 2007, è così composta (Figura 32): la quota parte maggiore (59,2%) è ascrivibile ai rifiuti urbani, cui seguono le frazioni pretrattate (25,1%), distribuite tra frazione secca e CDR, ed i rifiuti speciali comprensivi dei sanitari (15,7%).

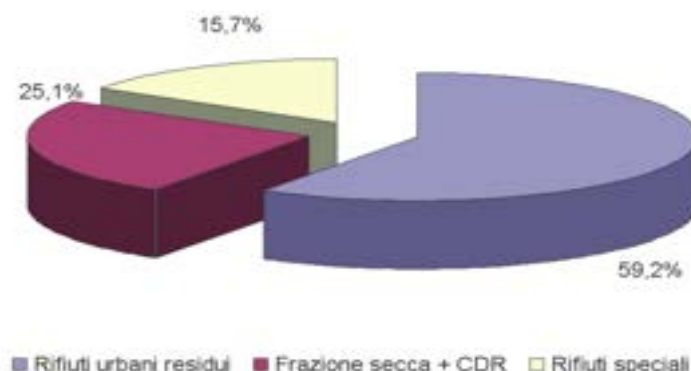


Figura 32. Distribuzione delle tipologie di rifiuti trattati nel 2007 (fonte ENEA, 2009)

Per quanto riguarda i soli rifiuti urbani, a livello europeo i dati più recenti sul recupero energetico da RU sono quelli raccolti nell'ultima indagine svolta dall'ISWA, i cui risultati sono riportati nel documento "Energy from Waste, State of the Art Report Statistics 5th Edition", pubblicato nel 2006. Secondo i dati riportati in esso nelle 16 nazioni europee prese in esame (Austria, Belgio, Repubblica Ceca, Danimarca, Finlandia, Francia, Germania, Gran Bretagna, Italia, Olanda, Norvegia, Portogallo, Spagna, Svezia, Svizzera, Ungheria) sono presenti, a fine 2005, 434 impianti di recupero energetico da rifiuti, aventi una capacità di trattamento superiore alle 10.000 t/a, che hanno trattato complessivamente (dati 2004) circa 57 milioni di tonnellate di rifiuti. I dati di sintesi relativi al numero di impianti in esercizio ed alle relative capacità di trattamento, sia in termini complessivi che unitari, sono riportati nella Tabella 33.

Tabella 33. Capacità di trattamento termico dei rifiuti urbani in Europa nel 2005 (ISWA, 2006) (* Dati incompleti)

Country	Plants and capacities		
	No. of plants	Total capacity tonnes/h	Capacity per plant tonnes/h/plant
Austria*	9	91	10,1
Belgium	18	367	20,4
Czech Rep.	3	117	39,0
Denmark	34	577	17,0
Finland	1	8	8,0
France	127	1.909	15,0
Germany	68	2.445	36,0
Great Britain*	22	386	17,5
Hungary	1	60	60,0
Italy	51	690	13,5
Netherlands	11	670	60,9
Norway	13	78	6,0
Portugal	3	205	68,3
Spain	10	245	24,5
Sweden	30	513	17,1
Switzerland	30	464	15,5
Sum/average	431	8.825	20,5

In Italia risultano operativi 51 impianti di incenerimento, dato confermato anche per il 2008. Le configurazioni impiantistiche che risultano maggiormente utilizzate comprendono i forni a griglia, a letto

fluido e a tamburo rotante. Sulla base della capacità nominale di trattamento del parco impiantistico, è stata determinata l'incidenza percentuale delle diverse apparecchiature così come riportato nella Figura 33.

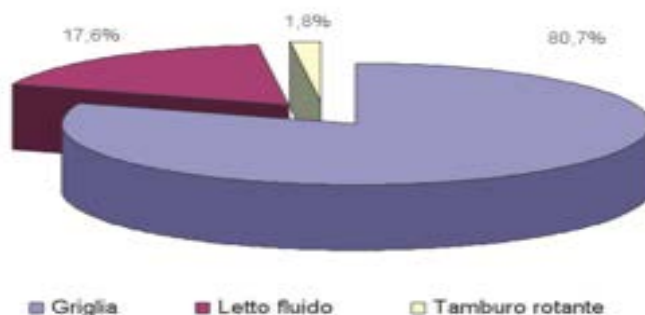


Figura 33. Impiego delle diverse tecnologie di combustione (ENEA, 2009)

Si rileva chiaramente che in termini di capacità di trattamento, i forni a griglia risultano essere quelli di gran lunga più diffusamente impiegati, con una potenzialità nominale di trattamento che risulta pari al 80.7% (14.687 t/g), seguita dal letto fluido con il 17.6% (3.199 t/g) e dal tamburo rotante con l'1.8% (319 t/g).

Per quanto riguarda i residui generati, i dati più recenti sono forniti dall'indagine ENEA, che ha stimato per l'anno 2007 una produzione complessiva di scorie di combustione pari a circa 797000 tonnellate, mentre le ceneri leggere ed i residui del trattamento dei fumi ammontano a circa 224000 tonnellate.

Nella tabella seguente (Tabella 34), tratta dal Rapporto ISWA 2006 sulle ceneri pesanti, viene mostrata, per i diversi Paesi europei, una sintesi dei principali settori nei quali viene effettuato il riutilizzo di tali residui unitamente ai quantitativi di ceneri pesanti riutilizzate ovvero avviate a smaltimento in discarica controllata, i dati sono riferiti all'anno 2005.

In Italia, ad oggi, i residui da incenerimento vengono in prevalenza avviati a smaltimento in discarica controllata, sebbene si rilevi un interesse crescente verso la possibilità di applicare processi per il recupero e la valorizzazione in applicazioni tipiche dell'ingegneria civile. Per lo smaltimento delle ceneri volanti, di regola esse vengono sottoposte a trattamenti preliminari di inertizzazione, quali la stabilizzazione/solidificazione con leganti idraulici.

In conformità alla disciplina che regola il riutilizzo delle ceneri pesanti in procedura semplificata, queste possono essere recuperate esclusivamente o come materia prima per produrre cemento laddove sia le ceneri che i prodotti rispettino adeguate caratteristiche di qualità. Il recupero viene pertanto per lo più effettuato tramite il loro impiego in cementifici o in opere civili, come ad esempio la realizzazione di materiale di base per discariche. Tuttavia, ad oggi la principale forma di recupero delle scorie è rappresentata dalla separazione e successiva valorizzazione dei rottami di metalli ferrosi e non ferrosi. In alcuni casi, i residui d'incenerimento vengono avviati in Germania, ove trovano impiego per il riempimento ed il consolidamento delle miniere di sale.

Tabella 34. Modalità di riutilizzo e quantità di ceneri pesanti smaltite nei diversi Paesi europei (ISWA, 2006)

Country	Major type of utilisation	Bottom ash Landfilled	
		tonne	%
Belgium	Construction material	No data	-
Czech Republic	Landfill construction	12 577	(11%)
Denmark	Building / road construction, Embankments	15 348	(2%)
France	Road construction	707 030	(23%)
Germany	Civil works	868 200	(28%)
Italy	Civil works, base material for landfill	602 940	(80%)
Netherlands	Road construction and embankments	150 000	(13%)
Norway	Landfill construction	95 000	(48%)
Switzerland	Landfill	600 000	(100%)
Spain	Road construction	No data	-
Sweden	Civil works and landfill construction	No data	-
U.K.	Road construction, concrete aggregate	No data	-
U.S.A.	Road construction and landfill	No data	(90%)

1.3.4 ESTRAZIONE E LAVORAZIONE DEI MINERALI

Informazioni sul ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

I residui da estrazione e lavorazione dei minerali possiedono caratteristiche chimiche e fisiche piuttosto variabili, il che rende più complessa la previsione del comportamento sia nello scenario di utilizzo sia nel caso di smaltimento finale. Anche i quantitativi di tali residui sono piuttosto variabili, poiché dipendono sia dal tipo di cava o di miniera sia dalle alternative tecnologiche utilizzate per l'estrazione e la lavorazione dei minerali grezzi. La coltivazione di cave a cielo aperto previo sbancamento è generalmente una delle attività dell'intera filiera che produce la maggior quantità di residui.

In aggiunta all'orizzonte di terreno superficiale sbancato, i residui di estrazione comprendono:

- sfridi di estrazione delle rocce (mine rock piles);
- residui da lavorazione (process tailings).

In *Figura 34* è possibile visualizzare schematicamente le varie tipologie di residui generate nelle diverse fasi di estrazione dei minerali.

Si possono citare due ulteriori tipologie di residui, che se non correttamente gestiti potrebbero esercitare impatti negativi sull'ambiente circostante:

- cumuli temporanei di minerale grezzo,
- scorie che derivano da un ulteriore stadio di utilizzo del metallo.

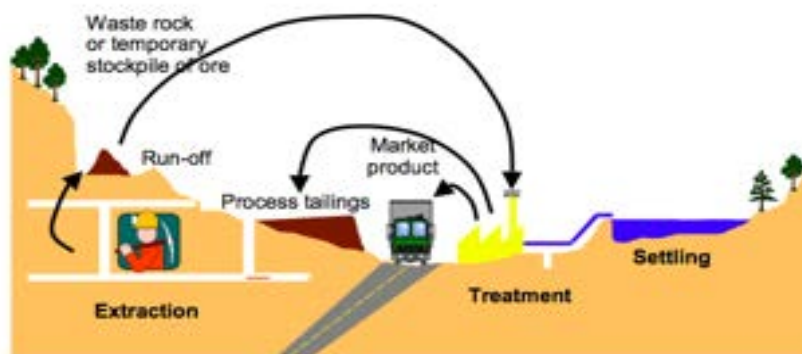


Figura 34. Tipologie di residui generati nelle fasi di estrazione e lavorazione dei minerali

In questo studio sono state esaminate soltanto alcune tipologie di residui prodotti dalle attività estrattive, selezionate seguendo un criterio basato sulla potenziale idoneità dei residui ad essere riutilizzati nel processo di carbonatazione.

In particolare, sono stati considerati i processi di estrazione e lavorazione di:

- talco
- cromite

In uno studio di Marabini et al. (1998) sono stati analizzati i residui provenienti dall'estrazione e lavorazione, rispettivamente di talco e di cromite, selezionate ai fini di valutarne l'applicabilità nella produzione di vetroceramiche. I residui della lavorazione del talco provengono da un impianto localizzato sulle Alpi italiane, mentre la cromite dalla Grecia (provenienza non ulteriormente specificata). Si tratta di residui interessanti ai fini del processo di carbonatazione minerale, dato il loro elevato contenuto di MgO, come è possibile osservare nella Tabella 35.

Le analisi chimiche hanno permesso di evidenziare che tali residui non contengono quantità elevate di silicio mentre risultano di fatto ricche di ferro e, nel caso del talco, anche in magnesio e calcio nel secondo.

La composizione mineralogica dei residui è riportata nella Tabella 36.

Tabella 35. Composizione in ossidi (espressa in %) di residui di cromite e talco (Marabini et al., 1998)

Ossido	Residui di cromite (Grecia)	Residui di talco (Alpi italiane)
SiO ₂	29.10	25.40
TiO ₂	1.2	2.00
Al ₂ O ₃	1.4	4.80
FeO	7.1	6.52
MgO	41.3	32.90
CaO	1.5	8.12
Na ₂ O	0.75	0.1
K ₂ O	1.65	0.1
P ₂ O ₅	1.01	0.1
Cr ₂ O ₃	4.8	0.7
LOI	10.60	20.1

Tabella 36. Composizione mineralogica dei residui di cromite e talco (Marabini et al., 1998)

Residui di cromite (Grecia)	Residui di talco (Alpi italiane)
Serpentino Olivina fayalite Anfibolo Cromite	Serpentino antigorite Talco Clorite Tremolite Dolomite Magnetite

Come è possibile osservare, nei residui sono presenti serpentino ed olivina, la cui capacità di sequestro della CO₂ è ben nota in letteratura (si veda il Paragrafo 1.1). Tuttavia, le informazioni riportate non sono sufficienti a comprendere le quantità di tali minerali nei residui, sicché non è possibile effettuare alcuna stima o previsione della loro capacità di sequestro della CO₂.

Non è stato al contempo possibile reperire informazioni relativamente al comportamento ambientale di tali residui.

1.3.5 CEMENTIFICI

Informazioni sul ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

La decomposizione del carbonato di calcio (CaCO₃) a circa 900 °C formare con formazione di ossido di calcio (CaO, calce) e liberazione del biossido di carbonio allo stato gassoso (CO₂), rappresenta la reazione chimica alla base del processo di produzione del cemento, anche detto di clinkerizzazione. Più in generale, in un processo di clinkerizzazione, l'ossido di calcio reagisce ad alte temperature (tipicamente 1400-1500 °C) con silice, allumina e ossido ferroso per formare silicati, alluminati e ferriti di calcio, i costituenti più abbondanti del clinker. Il clinker viene quindi frantumato o macinato insieme al gesso e ad altri additivi per produrre il cemento. I diversi processi per la produzione del cemento si distinguono, sulla base dei quantitativi di acqua aggiunta, in: processo a secco, processo a semi-secco, processo a semi-umido e processo ad umido. La scelta del processo dipende in misura notevole dal contenuto d'acqua delle materie prime utilizzate. Larga parte della produzione di clinker si basa su processi ad umido. Tuttavia in Europa la disponibilità di materie prime con modesto contenuto d'acqua fa sì che più del 75% della produzione sfrutti processi a secco.

Di tutto il ciclo di produzione del cemento, la fase che potenzialmente può produrre il più elevato impatto sull'ambiente circostante è rappresentata dalla cottura del clinker. I principali residui e/o scarti di lavorazione prodotti durante questa fase comprendono:

- polveri del forno da cemento (cement kiln dust o CKD), separate durante il processo di preriscaldamento del materiale prima della cottura, e separate mediante filtro elettrostatico o a tessuto prima dell'immissione dei gas in atmosfera;

- polveri da bypass (cement bypass dust o CBD) installati per evitare un accumulo eccessivo di alcali, cloruri e/o solfuri.

Le caratteristiche in termini di composizione chimica e mineralogica del CKD sono ad oggi piuttosto ben note grazie all'ampio numero di ricerche condotte su tali residui, molti dei quali hanno peraltro riguardato la valutazione della fattibilità di un processo di carbonatazione (Huntzinger et al., 2009; Gunning et al., 2009).

Si riportano in Tabella 37, i risultati di uno studio compiuto negli USA (Sreekrishnavilasam et al., 2006), che ha permesso di caratterizzare sia polveri "fresche" sia polveri che hanno subito un processo di invecchiamento nel sito di smaltimento finale.

È stato osservato come, nonostante la composizione chimica del cemento Portland ordinario risulti piuttosto omogenea a livello mondiale e che il CKD derivi dallo stesso materiale che ha dato origine al clinker, si abbiano significative differenze di composizione tra le polveri generate da impianti diversi. Ciò può essere ricondotto a differenze nel tipo di cottura adottato, nel sistema di cattura delle polveri (ad esempio le polveri da bypass sono risultate più agglomerate, con un grado di calcinazione più spinto e con una concentrazione di alcali volatili superiore rispetto alle polveri da precalcinazione; Klemm, 1980), nel punto in cui vengono raccolte le polveri, nel tipo di combustibile utilizzato (ad es. polveri da forni a gas o alimentati ad olio hanno mostrato quantità maggiori di alcali solubili rispetto a quelle derivanti da forni a carbone; Klemm, 1980), etc. Collins e Emery (1983) hanno anche mostrato che spesso esistono differenze significative tra le polveri nel loro complesso e le singole frazioni granulometriche; in particolare le polveri più fini hanno solitamente una concentrazione più elevata di solfati e alcali e un più basso tenore di calce libera.

Nella Tabella 37 viene anche riportata la composizione media, espressa in percentuale, relativamente ai principali ossidi presenti nel CKD, alla perdita al fuoco ed al contenuto di calce libera. Sono inoltre riportati il modulo di idratazione (HM) (Kamon e Nontananandh, 1991; Miller et al., 2003) e il contenuto totale di ossidi reattivi (TRO) (Collins e Emery, 1983), che esprimono la reattività idraulica delle polveri (la reattività aumenta al crescere del TRO e per valori di HM compresi fra 1.7 e 2.4).

Tabella 37. Composizione media e parametri statistici della distribuzione dei valori presenti in letteratura, del CKD (elaborazione da Sreekrishnavilasam et al., 2006)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Free CaO	Total alkali	TRO	HM
Mean	43.99	15.05	4.43	2.23	1.64	6.02	0.69	4.00	21.57	6.75	3.32	21.49	2.33
S.D.	8.01	4.74	1.82	1.04	0.68	3.93	1.02	3.01	8.50	7.83	2.44	12.97	1.61
COV (%)	18	31	41	47	41	65	147	75	39	116	74	60	69
Max	61.28	34.30	10.50	6.00	3.50	17.40	6.25	15.30	42.39	27.18	11.42	56.08	13.91
Min	19.40	2.16	1.09	0.24	0.54	0.02	0.00	0.11	4.20	0.00	0.14	1.86	0.53

È importante tener presente che i dati mostrati in tabella si riferiscono ad un insieme di campioni di polveri che provengono da diverse tipologie di impianti, etc. Mentre CaO e SiO₂ rappresentano i costituenti principali di tutte le CKD investigate, i dati mostrano un'ampia variabilità per quanto riguarda gli altri ossidi, la perdita al fuoco ed il contenuto di calce libera. La maggior parte dei campioni analizzati risultava inoltre caratterizzato da modesti contenuti di calce libera ed una perdita al fuoco compresa tra il 20 ed il 35%.

In termini di composizione mineralogica, il database più ampio è stato completato da Haynes e Kramer (1982), i quali hanno analizzato 113 CKD di impianti statunitensi, osservando che i principali costituenti sono rappresentati da calcite, e, in misura minore da calce, anidrite, quarzo e dolomite.

Le analisi compiute da Huntzinger et al. (2009) hanno confermato la presenza di quarzo e di anidrite ed hanno altresì permesso di individuare calcite (la cui presenza è dovuta alla carbonatazione naturale del materiale), ettringite ed arcanite, come riportato in Figura 35.

In conclusione, si può affermare che la composizione chimica e mineralogica di tali residui è difficilmente generalizzabile dato che dipende dal processo produttivo da cui ha avuto origine.

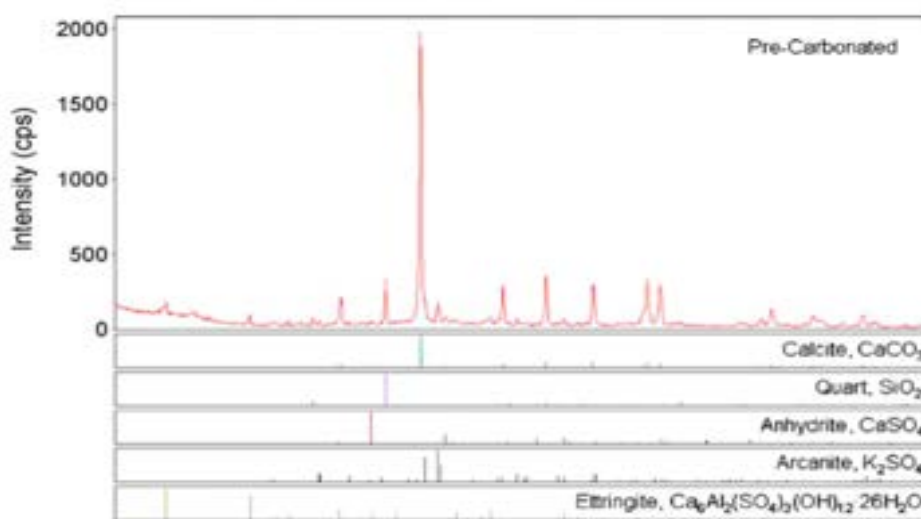


Figura 35. Diffrattogrammi a raggi X di campioni di CKD (Huntzinger et al., 2009)

Comportamento ambientale

Il comportamento ambientale di CKD è stato ampiamente valutato in una sperimentazione di Duchesne e Reardon (1998). I risultati ottenuti hanno mostrato che occorre distinguere fra due diverse modalità di lisciviazione dei componenti chimici del CKD, al fine di poter determinare la composizione del lisciviato da CKD in condizioni dinamiche. Infatti, come discusso precedentemente il CKD è costituito da un assemblaggio di fasi ossidate-anidre, di cui fanno parte ossidi, solfati alluminosilicati e cloruri (ad esempio: calce, arcanite, etc.), alcune delle quali stabili e altre altamente solubili al pH naturale del materiale. A contatto con acqua queste fasi possono dissolversi se sono molto solubili o precipitare se risultano più stabili. La concentrazione di un dato composto presente nel lisciviato può essere pertanto controllata dalla precipitazione di una fase minerale secondaria oppure può dipendere dalla propria mobilità nella soluzione del lisciviato e dal suo conseguente flusso diffusivo nella soluzione nel tempo, generato dall'idratazione delle particelle. Il lavoro sperimentale sopracitato ha avuto come obiettivo quello di distinguere tra i minerali primari e secondari presenti in CKD, (Duchesne e Reardon, 1998).

In generale, i lisciviati hanno mostrato concentrazioni elevate di potassio lisciviabile, solfato ed alcalinità caustica, mentre tutti gli altri componenti lisciviano in minor misura. Inoltre i lisciviati sono ricchi di Cr e

Mo, i quali non reagiscono all'aggiunta di solidi reattivi (ossido di Al e metallo ferroso) ritenuti capaci di ridurre le loro concentrazioni.

I test di lisciviazione condotti a diversi rapporti di acqua/solido hanno mostrato che non esiste controllo nella solubilità per le concentrazioni di Na, Cl, Cr, Mo, Se, e, nella maggior parte dei casi, di K in soluzione. Tali elementi sono rilasciati in larga percentuale a seguito dell'aggiunta di acqua e rappresentano quindi fasi minerali immediatamente solubili o sali. Al contrario, sono stati osservati controlli nella solubilità per le concentrazioni di elementi quali Si, Ca, SO₄, Mg, Al, Zn, Ti, Sr e Ba. Ad esempio è stato osservato che le concentrazioni di Ca e Si dipendono dalla solubilità della portlandite e del silicato di calcio idrato.

Opzioni di riutilizzo e/o smaltimento

Le polveri dai sistemi di abbattimento sono riutilizzate quasi totalmente per la macinazione del cemento e della calce idraulica, evitando in questo modo lo smaltimento. Tuttavia, può esserci la necessità di rimuovere alcune polveri dal sistema a causa dell'aumento di concentrazione degli alcali, cloruri e solfati che potrebbero compromettere la qualità del clinker. La polvere che non può essere riutilizzata nel processo è rimossa dal sistema e spesso stoccata in cumuli ovvero smaltita in discariche dedicate(monofills). Il CKD è anche spesso riutilizzato in campo agricolo nel Nord America.

Reperibilità

In Europa è stata registrata una flessione generale nella produzione di cemento nel 2008, dopo il valore di picco registrato nel 2006 e la successiva lieve flessione del 2007. In Italia la produzione di cemento ha mostrato nel 2008 una diminuzione sostenuta, pari al 9,5%, che l'ha riportata al livello registrato nel 2003 con un valore pari a 43,0 milioni di tonnellate. Tuttavia, la flessione complessiva a livello europeo non fa modificare le posizioni in Area UE che assegnano nuovamente all'Italia la seconda posizione dopo la Spagna, che sconta comunque un calo decisamente più rilevante pari al 23,2%. La Tabella 38 mostra i valori complessivi di produzione di cemento nel 2008.

Tabella 38. Dati di produzione del cemento nel 2008 in Europa (riportati in migliaia di t) (Aitec, 2008)

Spagna / Spain	42.002
Italia / Italy	43.030
Germania / Germany	34.701
Francia / France	21.717
Regno Unito / UK	10.659
Belgio, NL, L / Belgium, NL, L	11.682
Austria / Austria	5.554
Altri UE / Others EU	83.898
Totale Paesi UE 27 / Total EU countries 27	253.244
Turchia / Turkey	53.380
Svizzera / Switzerland	4.284
Altri / Others	5.700
Totale Paesi / Total Countries	316.608

Nelle tabelle successive (*Tabella 39* e seguenti) si riportano invece i dati di produzione ed il numero di unità produttive relative alle diverse regioni e aree territoriali italiane. I maggiori produttori risultano Lombardia, Veneto ed Emilia Romagna.

Tabella 39. Produzione di cemento nel 2008 in Italia (Aitec, 2008)

Piemonte	3.382.892
Liguria	195.062
Lombardia	6.209.096
Veneto	4.625.194
Friuli-Venezia Giulia	1.361.004
Trentino-Alto Adige	432.025
Emilia-Romagna	3.889.731
<i>Settentrione / North</i>	<i>20.095.004</i>
Toscana	2.268.684
Marche	431.339
Umbria	2.711.204
Lazio	2.719.125
<i>Centro / Centre</i>	<i>8.130.352</i>
Abruzzo	1.136.686
Molise	1.018.381
Campania	2.104.711
Puglia	3.250.048
Calabria	1.449.021
Basilicata	1.105.753
<i>Meridione / South</i>	<i>10.064.600</i>
Sardegna	1.214.954
Sicilia	3.525.011
<i>Isole / Islands</i>	<i>4.739.965</i>
<i>Totale / Total</i>	<i>43.029.921</i>

Tabella 40. Distribuzione territoriale delle unità produttive di cemento in Italia nel 2008 (Aitec, 2008)

	Ciclo completo Full cycle	Sola macinazione Grinding only	Totale Total
Piemonte	4	5	9
Liguria	0	1	1
Lombardia	7	0	7
Veneto	6	3	9
Friuli-Venezia Giulia	3	1	4
Trentino-Alto Adige	2	1	3
Emilia-Romagna	3	6	9
Settentrione / North	25	17	42
Toscana	4	3	7
Marche	1	0	1
Umbria	3	0	3
Lazio	2	3	5
Centro / Centre	10	6	16
Abruzzo	3	0	3
Molise	2	0	2
Campania	4	1	5
Puglia	3	2	5
Calabria	3	1	4
Basilicata	3	0	3
Meridione / South	18	4	22
Sardegna	2	2	4
Sicilia	5	1	6
Isole / Islands	7	3	10
Totale / Total	60	30	90

Per quanto riguarda la produzione di polveri nei cementifici italiani, non risultano disponibili dati globali di produzione e di recupero delle stesse. Le uniche informazioni a disposizione provengono da uno studio compiuto da Arpa Sicilia nel 2004 esclusivamente sulle regioni Sardegna, Sicilia, Veneto e Piemonte. I quantitativi di polveri prodotte rispettivamente sono mostrati nella seguente tabella (non sono disponibili dati sul Piemonte).

Tabella 41. Dati sulle polveri emesse nel 2004 in Sicilia, Sardegna e Veneto (Arpa Sicilia, 2004)

	Sicilia	Sardegna	Veneto	Totale (Sicilia+Sardegna+Veneto)
Polveri (t/a)	702.0	149.6	354.7	1206.3

1.3.6 SETTORE DELLE COSTRUZIONI E DEMOLIZIONI

Informazioni sul ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

Le informazioni reperibili in letteratura su natura e caratteristiche dei rifiuti generati da attività di costruzione e demolizione - e quindi la loro composizione media - sono disomogenee e lacunose. I dati riferiti alla situazione di Paesi stranieri non sono direttamente confrontabili con l'Italia a causa di differenze spesso rilevanti nei materiali e nelle tecnologie di costruzione e dunque nei rifiuti prodotti.

Il materiale derivante dai processi di costruzione e demolizione è in generale composto da vari costituenti di diversa natura e caratteristiche. La tabella seguente riassume le informazioni disponibili in termini di composizione media dei rifiuti di costruzione e demolizione (C&D) in alcuni Paesi europei: in l'Italia (Villa et al., 1992) appare plausibile assumere che almeno 3/4 del peso totale di tali rifiuti sia costituito da frazione "inerte".

Si noti che la quantità relativa al calcestruzzo è costituita dal 10% di calcestruzzo non armato e il restante 20% da calcestruzzo armato.

Tale caratterizzazione può essere confrontata con quella riportata in una tesi di Dottorato (Toffano, 2009) svolta presso l'Università di Ferrara, finalizzata all'analisi di aggregati di riciclo da C&D per esaminarne la potenzialità di riutilizzo nell'industria ceramica, e nello specifico per la realizzazione di laterizi. Nella sperimentazione sono presentati dati più recenti relativi alla caratterizzazione di materiale derivante dai processi di costruzione e demolizione stoccato in una discarica di seconda categoria della provincia di Rovigo, riportati in Tabella 43.

Tabella 42. Composizione % media in peso dei rifiuti C&D prodotti in diversi paesi

FRAZIONE	DK ^(a)	GB ^(b)	ITA ^(c)	USA ^(d)
Calcestruzzi	84	40	30	77
Laterizi	?	45	50	4,5
Asfalti	?	?	5	?
Terre da scavi	?	?	6÷10	?
Legno	12,5	7	?	11
Carta e cartone	02	?	0,6÷4	?
Plastiche	04	4	?	0,3
Metalli	2,5	?	3	3,2
Altro	0,6	2	1÷1,5	4
(a) Jacobsen, G.B.; <i>Quantitativi, composizione e riciclaggio degli scarti di costruzione e demolizione in Europa</i>; in: <i>RS-Rifiuti Solidi</i>, anno 6, n.2, marzo 1992				
(b) Dolci, E.; <i>I materiali inerti provenienti da scavi e demolizioni: tipologie, quantificazioni e possibili utilizzi</i>; Atti del Convegno "Il recupero di materiali inerti: trasformare per creare nuove opportunità", Bergamo, 1992				
(c) Toschi, Angelo; <i>Composizione del materiale in ingresso agli impianti funzionanti in Italia</i>; ROSE, Castellarano, 1992				
(d) Dolci, E.; <i>ibid.</i>				

Tabella 43. Composizione merceologica dei residui conferiti nella discarica di Rovigo (Toffano, 2009)

COMPONENTI	
Mattoni e materiali in terracotta	48%
Calcestruzzo	20%
Legno	2%
Metalli	3%
Plastica, carta e gomma	0.5%
Asfalto	1%
Materiali fini incoerenti provenienti da malta e calcestruzzo	25.5%
TOTALE	100%

Come si può osservare, la composizione media del rifiuto campionato presso la discarica di Rovigo risulta analoga a quella già analizzata da Toschi. I quantitativi di plastica, carta e gomma risultano estremamente limitati, come del resto è da attendersi, così come le frazioni di legno, metalli e asfalto, in generale al di sotto del 3%. I risultati confermano l'elevato contenuto di laterizi, prossima al 50%, già riportata da Toschi. Inoltre, il calcestruzzo è distinto, in questo secondo caso, in una frazione di calcestruzzo vero e proprio, corrispondente a circa il 20% del campione, ed una frazione costituita da materiali fini incoerenti provenienti da malta e calcestruzzo, presente in quantità non trascurabile, pari al 25.5%.

In generale, il calcestruzzo è a sua volta caratterizzato da un'ampia variabilità nella composizione, ma solitamente è formato da cemento per il 10-15% mentre la massa rimanente è costituita da aggregati inerti (ad es. ghiaia e roccia fine) ed acqua.

In ogni caso si è visto come il calcestruzzo costituisca complessivamente una frazione consistente dei rifiuti da C&D, aspetto fondamentale nell'ottica di un suo utilizzo nei processi di carbonatazione. Esperienze precedenti hanno infatti mostrato che un siffatto residuo è utilizzabile per il sequestro della CO₂ (Stolaroff et al., 2005) eventualmente previa dissoluzione di metalli alcalino-terrosi e successivo impiego delle soluzioni ottenute per la carbonatazione (Kodama et al., 2006).

Occorre tener presente che l'estrema eterogeneità della composizione del materiale derivante da C&D comporta la necessità di trattamenti preliminari che consentano di:

- separare le frazioni inerti rispetto al processo di carbonatazione (plastica, metallo, legno, carta);
- eventualmente ripartire mediante setacciatura i residui in classi dimensionali omogenee;
- eventualmente frantumare e/o macinare la frazione selezionata.

Nella discussione relativa alla composizione di tali residui, occorre prestare attenzione al fatto che questa risulta variabile in funzione della sua origine; inoltre, la composizione risulta variabile anche all'interno di un singolo impianto di produzione di C&D, ciò a causa dell'eterogeneità delle strutture demolite.

Per quanto riguarda la composizione chimico-mineralogica, a titolo esemplificativo può essere presa in considerazione una ricerca svolta nella stessa Università di Ferrara (Bianchini et al., 2005) antecedente rispetto al lavoro di tesi sopracitato. Tale sperimentazione, incentrata sulle possibilità di riciclaggio di rifiuti da C&D, ha permesso di analizzare tali rifiuti provenienti da una discarica di Ferrara in due periodi diversi

(febbraio e settembre 1997). Il materiale è stato sottoposto ai trattamenti preliminari precedentemente descritti. È stato pertanto suddiviso in due frazioni diverse: una caratterizzata da materiale in ingresso all'impianto (denominato TQ) di granulometria e composizione assai variabile e sottoposto ad una preliminare separazione di materiale indesiderato, ed una seconda di materiale frantumato e successivamente suddiviso in tre classi dimensionali (80–40 mm, 40–10 mm denominato MD-, <10 mm denominato FN-). Ogni campione di materiale prelevato è stato successivamente setacciato ottenendo diverse frazioni dimensionali: >4 mm, 4–2 mm (fine gravel), 2–0.6 mm (coarse sand), 0.6–0.125 mm (medium sand), 0.125–0.075 mm (fine sand), <0.075 mm.

I campioni appartenenti alle diverse classi dimensionali sono stati analizzati in termini di composizione chimica e mineralogica. I risultati hanno permesso di osservare come la composizione risulti diversa tra le diverse classi dimensionali analizzate. La frazione con dimensioni comprese tra 0.6 e 0.125 mm è per risultata idonea al riutilizzo diretto nella preparazione di materiali da costruzione. Tutte le frazioni granulometriche considerate, hanno esibito quantità non trascurabili di CaO e MgO. In particolare, la quantità di CaO e MgO è risultata compresa, rispettivamente, nell'intervallo 11.60- 23.96% e 2.78-8.97% (in peso).

L'analisi dei campioni riportata nella tesi precedentemente nominata ha permesso di confermare quanto osservato nel lavoro di Bianchini et al., (2005), ovverosia che esiste una variazione della composizione in funzione del diametro delle particelle considerate. Nelle tabelle successive (Tabella 44 e

	>4 mm	ghiaia fine	sabbia molto grossolana /grossolana	sabbia media/ fine	sabbia molto fine	fango	Tal Quale
	TA1a	TA1b	TA1c	TA1d	TA1e	TA1f	TA1g
SiO ₂	22,67	26,14	38,67	55,00	43,09	40,43	44,95
TiO ₂	0,21	0,33	0,39	0,40	0,66	0,66	0,45
Al ₂ O ₃	4,11	6,01	8,91	10,70	12,02	11,52	10,16
Fe ₂ O ₃	1,88	2,22	3,16	3,11	4,72	4,59	3,54
MnO	0,05	0,06	0,07	0,07	0,10	0,10	0,08
MgO	7,38	8,95	6,15	4,71	5,13	5,18	5,86
CaO	33,75	27,82	21,14	11,96	15,96	17,07	17,14
Na ₂ O	0,74	0,83	1,16	1,61	1,26	1,23	1,30
K ₂ O	0,86	1,07	1,92	2,31	2,29	2,10	2,11
P ₂ O ₅	0,07	0,10	0,16	0,16	0,27	0,29	0,18
LOI	28,30	26,47	18,29	9,96	14,50	16,83	14,23
Totale	100	100	100	100	100	100	100

Tabella 45) si riportano i valori della composizione, espressa in percentuale in peso, in termini di ossidi, così come determinata per tre diversi campioni prodotti a seguito della frantumazione con mulino e successiva vagliatura, tra loro distinti per il diametro equivalente delle particelle nelle seguenti classi:

- 30 < Φ < 60 mm (campione TA3);
- 0 < Φ < 30 mm (campione TA2);
- Φ < 6mm (campione TA1).

Tabella 44. Composizione (% in peso) in ossidi dei campioni prelevati da TA1 (Toffano, 2009)

	>4 mm	ghiaia fine	sabbia molto grossolana /grossolana	sabbia media/ fine	sabbia molto fine	fango	Tal Quale
	TA1a	TA1b	TA1c	TA1d	TA1e	TA1f	TA1g
SiO ₂	22,67	26,14	38,67	55,00	43,09	40,43	44,95
TiO ₂	0,21	0,33	0,39	0,40	0,66	0,66	0,45
Al ₂ O ₃	4,11	6,01	8,91	10,70	12,02	11,52	10,16
Fe ₂ O ₃	1,88	2,22	3,16	3,11	4,72	4,59	3,54
MnO	0,05	0,06	0,07	0,07	0,10	0,10	0,08
MgO	7,38	8,95	6,15	4,71	5,13	5,18	5,86
CaO	33,75	27,82	21,14	11,96	15,96	17,07	17,14
Na ₂ O	0,74	0,83	1,16	1,61	1,26	1,23	1,30
K ₂ O	0,86	1,07	1,92	2,31	2,29	2,10	2,11
P ₂ O ₅	0,07	0,10	0,16	0,16	0,27	0,29	0,18
LOI	28,30	26,47	18,29	9,96	14,50	16,83	14,23
Totale	100	100	100	100	100	100	100

Tabella 45. Composizione (% in peso) in ossidi dei campioni prelevati da TA2 (Toffano, 2009)

	>4 mm	ghiaia fine	sabbia molto grossolana /grossolana	sabbia media/ fine	sabbia molto fine	fango	Tal Quale
	TA2a	TA2b	TA2c	TA2d	TA2e	TA2f	TA2g
SiO ₂	21,77	22,96	27,41	36,92	34,19	33,25	31,48
TiO ₂	0,27	0,25	0,33	0,39	0,45	0,46	0,36
Al ₂ O ₃	5,06	4,97	6,75	8,51	9,07	8,95	7,09
Fe ₂ O ₃	1,92	2,05	2,69	3,41	3,95	4,06	3,06
MnO	0,05	0,05	0,07	0,08	0,09	0,09	0,07
MgO	12,86	11,55	9,03	7,04	6,68	6,84	9,37
CaO	27,89	28,59	27,39	24,02	24,13	24,20	24,64
Na ₂ O	0,71	0,70	0,77	0,95	0,85	0,83	0,90
K ₂ O	0,75	0,80	1,07	1,57	1,51	1,49	1,19
P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,09	0,11	0,15	0,15	0,10
LOI	28,68	28,02	24,41	16,99	18,93	19,68	21,74
Totale	100	100	100	100	100	100	100

Nel campione TA1 è osservabile una variabilità significativa nel contenuto di CaO, con un valore massimo del 33% in corrispondenza degli inerti con dimensioni maggiori di 4 mm e minimo del 12% circa, in corrispondenza della classe della sabbia medio/fine. Nei campioni TA2 e TA3 il quantitativo di CaO è risultato più omogeneo, in particolare per quanto attiene al campione TA2. Anche il contenuto di SiO₂ mostra un andamento analogo a quanto descritto per il CaO. In tutti i casi, le frazioni aventi più elevato contenuto in ossidi di calcio sono quelle più grossolane (>4 mm e ghiaia fine) nelle quali è presumibile che si concentrino i materiali a base di cemento.

In questa tipologia di materiali, comunque, possono essere presenti anche alcune sostanze pericolose, quali amianto, cromo, cadmio, zinco, piombo, mercurio e PCB (come mostrato in Tabella 46), contenute in alcuni materiali da costruzione o derivanti da demolizioni eseguite presso siti contaminati, ma i contenuti di tali sostanze sono in genere abbastanza ridotti (Jakobsen, 1992). In Gran Bretagna si è stimato, per esempio,

che solo l'1% circa dei rifiuti da costruzione e demolizione presenta caratteristiche di pericolosità (Symonds Travers Morgan/ARGUS, 1995).

Tabella 46. Sostanze pericolose eventualmente presenti in rifiuti da C&D

Sostanza pericolosa	Utilizzo nell'ambito delle costruzioni
Asbesto	Isolamento tubazioni, equipaggiamenti ventilazione, componenti soffitto, componenti copertura tetto
Cadmio	PVC, plastica, vernici
Cromo	Vernici
Zinco	Grondaie
Piombo	Tubazioni, fili elettrici, vernici
PVC - plastica	Tubazioni, installazioni elettriche, rivestimento pareti e pavimenti, porte, finestre, ecc.
Asfalto	Copertura tetti, superfici stradali, isolamento
Legno impregnato	Legno da costruzione esterno
PCB	Liquido isolante
Mercurio	Installazioni termiche

Per quanto riguarda la composizione mineralogica, Bianchini et al. (2004) hanno riscontrato mediante diffrazione a raggi X nelle frazioni da C&D la presenza di diversi quantitativi di quarzo, calcite, feldspati, clorite di illite/muscovite, e quantitativi inferiori di idrossidi di calcio-alluminio-ferro e silicati idrati (tipici di materiali cementizi) e gehlenite e wollastonite (tipici di mattonelle e terracotta). Il quarzo è risultato maggiormente presente nelle frazioni sabbiose; mentre i fillosilicati, come illite/muscovite e clorite, erano più abbondanti nelle frazioni più fini.

L'analisi mineralogica (Figura 36) delle fasi costituenti alcuni campioni di aggregati riciclati, riportata da Toffano (2009), ha confermato come fasi mineralogiche principali: quarzo, calcite, dolomite e illite/muscovite. Altre fasi presenti in tutti i campioni, ma con picchi d'intensità minore, sono risultate la caolinite e feldspati.

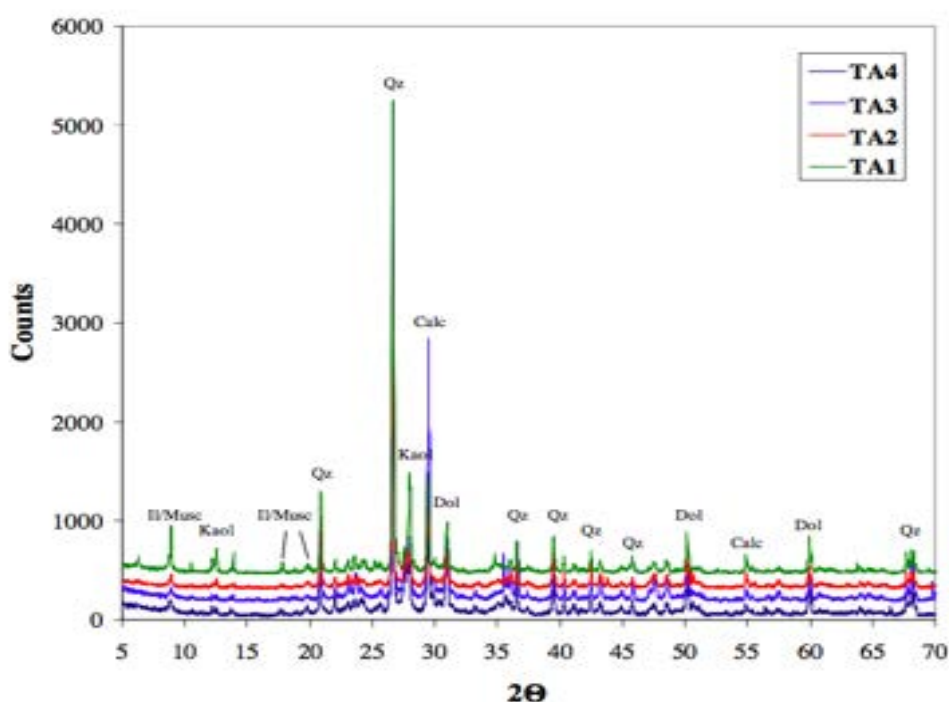


Figura 36 Diffrattogrammi a raggi X di campioni di residui C&D (Toffano., 2009)

Comportamento ambientale

Il comportamento ambientale di calcestruzzi caratterizzati da basse prestazioni meccaniche, confezionati sostituendo totalmente l'inerte naturale con un inerte riciclato, è stato analizzato da Sani et al. (2003). Il materiale riciclato proveniva dal trattamento di macerie da demolizione di opere civili presso un impianto di riciclaggio reale.

Lo studio del comportamento ambientale è stato effettuato attraverso l'esecuzione di prove dinamiche di cessione con rinnovo della soluzione lisciviante. In generale, è stato osservato un rilascio inferiore per unità di peso e maggiore per unità di superficie nei calcestruzzi confezionati con inerti naturali, causato dalla minore porosità ed area specifica superficiale derivanti dal maggior grado di addensamento degli stessi.

L'impiego di aggregato riciclato sembra ridurre la sola entità di lisciviazione dello ione calcio, nonostante la maggiore porosità della struttura. Le concentrazioni di calcio in acqua misurate per i campioni confezionati con inerti naturali sono dunque più elevate di quelle confezionate con inerti riciclati. Analizzando la composizione microstrutturale degli impasti, l'effetto è stato attribuito al maggior contenuto di portlandite (e quindi di calcio solubile) dei campioni confezionati con inerti naturali. La lisciviazione, in ultima analisi, risulta influenzata da una combinazione di effetti chimici e fisici. La maggiore reattività chimica degli aggregati riciclati nei confronti della portlandite potrebbe giustificare la minore velocità di lisciviazione dello ione calcio nei calcestruzzi che li contengono.

Opzioni di riutilizzo e/o smaltimento

Il settore maggiormente interessato dall'applicazione degli aggregati riciclati è senza dubbio quello dell'ingegneria civile, in quanto questi materiali sono stati impiegati nella costruzione di infrastrutture stradali e ferroviarie, poiché le prestazioni richieste ai materiali sono più modeste e raggiungibili mediante impiego di aggregati riciclati di buona qualità. Il materiale di risulta proveniente dalle demolizioni, trattato in modo opportuno viene impiegato nel campo delle costruzioni civili e delle infrastrutture, in particolar modo: rilevati di piazzali e strade; sottofondi stradali; riempimenti di vario genere (acquedotti, gasdotti, fognature, fondazioni, ecc.); recuperi ambientali; vivaistica e giardinaggio; piste ciclabili; campi sportivi; opere di drenaggio.

Nel corso dell'ultimo decennio, numerose sperimentazioni sono state condotte un po' in tutto il mondo allo scopo di valutare l'effetto dell'introduzione nel calcestruzzo di aggregati riciclati (Zakaria e Cabrera, 1996; Limbachiya et al., 2000; Sagoe-Crentsil et al., 2001; Ajdukiewicz e Kliszczewicz, 2002; Corinaldesi e Morioni, 2002; Olorunsogo e Padayachee, 2002), come quello sopracitato di Bianchini et al. (2004). Le esperienze riportate in letteratura relative alla preparazione con tali aggregati di calcestruzzi strutturali, nella maggior parte dei casi sono state limitate a sostituzioni parziali dell'inerte naturale con quello di riciclo. In particolare, se per quanto riguarda la frazione grossa di aggregato da più parti ci si è spinti verso una sostituzione pari al 100%, assai raramente si è fatta un'analoga esperienza per quel che riguarda la frazione fine. Infatti questa ultima, secondo il giudizio concorde di numerosi studiosi, risulterebbe deleteria per la maggior parte delle proprietà tecniche dei calcestruzzi con aggregato riciclato.

Inoltre, sono stati messi a punto due tipi di malta contenente materiali di riciclo: una preparata con polvere ottenuta dalla macinazione di laterizi (altrimenti detta "cocciopesto") in parziale sostituzione del cemento

(Baronio et al., 1997; Corinaldesi et al., 2002; Zendri et al., 2004); una confezionata sostituendo la sabbia naturale con la frazione fine di aggregato prodotto dagli impianti di riciclaggio.

Tuttavia, in generale tali materiali risultano ancora poco utilizzati e, come accennato, impiegati principalmente come materiali per rilevati stradali o ferroviari, o come materiale di tombamento. Pertanto occorrerebbero altre indagini preliminari volte a rafforzare ulteriormente lo stimolo a ricercare nuovi settori di impiego per questi materiali, come lo studio presentato dall'Università di Ferrara, volto al riutilizzo di alcune frazioni di aggregati di riciclo da C&D nell'industria ceramica.

Reperibilità

Tra i Paesi che generano i maggiori quantitativi di rifiuti da costruzione e demolizione, come mostrato nella Tabella 47, è possibile citare la Germania e la Gran Bretagna, con valori in entrambi i casi superiori a 100 milioni di tonnellate e al di fuori dell'Europa Giappone e Corea, che superano i 54 milioni.

Tabella 47. Quantitativi (riportati in migliaia di t) di rifiuti da C&D prodotti in alcuni paesi (OECD, 2008)

	Year/ année	Construction- demolition w./ déchets de construction, démolition
Canada	2002	3372
Mexico/Mexique	..	..
USA/Etats-Unis	* 2005	..
Japan/Japon	* 2003	55446
Korea/Corée	* 2004	54198
Australia/lie	* 2005	13741
N.Zeal./N.Zél.	* 2004	..
Austria/Autriche	* 2004	28600
Belgium/Belgique	* 2003	16951
Czech R./R.tchèque	* 2004	11472
Denmark/Danemark	* 2003	3785
Finland/Finlande	* 2004	20843
France	* 2004	..
Germany/Allem.	* 2004	178559
Greece/Grèce	* 2003	5000
Hungary/Hongrie	2004	4239
Iceland/Islande	* 2004	17
Ireland/Irlande	* 2005	14931
Italy/Italie	* 2005	46459
Luxembourg	* 2004	6808
Netherl./Pays-Bas	* 2004	24000
Norway/Norvège	* 2005	940
Poland/Pologne	* 2005	..
Portugal	* 2004	..
Slovak R./R.slovaque	* 2002	795
Spain/Espagne	* 2004	..
Sweden/Suède	* 2004	7258
Switzerl./Suisse	* 2004	11900
Turkey/Turquie	..	..
UK/Royaume-Uni	* 2004	109000

Per quanto riguarda l'Unione Europea, i rifiuti da costruzione e demolizione costituiscono uno dei più pesanti e voluminosi flussi di rifiuti generati. Si stima, infatti, che circa il 31% di tutti i rifiuti prodotti ogni anno nell'UE (corrispondenti a 850 milioni di tonnellate) derivi dal settore delle costruzioni e demolizioni (ETC/SCP, 2009).

Nella Tabella 48, tratta dal Rapporto ETC/SCP, vengono riportati i valori relativi ai rifiuti generati pro-capite in alcuni Paesi europei.

Tabella 48. Generazione pro capite di rifiuti da C&D (riportati in t) in alcuni paesi dell'UE inclusa la Norvegia (ETC/SCP, 2009)

	Austria	Belgium	Denmark	Finland	France	Germany	Greece	Ireland	Italy	Luxembourg	Netherlands	Norway	Portugal	Spain	Sweden	United Kingdom
1995		0.52		1.57		3.67		0.37			0.91	0.22				
1996		0.78	0.59			2.83	0.17					0.23				
1997		0.79	0.65	1.91		2.80					1.02	0.23				
1998		0.80	0.56			2.83		0.73			1.08	0.26			0.68	
1999		0.84	0.56			3.15	0.17				1.14	0.24				
2000		0.95	0.61			3.17	0.19		0.48		1.49	0.25				
2001		0.81	0.63			3.05	0.41	1.70	0.54		1.48	0.27		0.59		1.74
2002		0.80	0.75			2.92	0.38		0.65		1.47	0.28		0.58		1.74
2003		1.11	0.70			2.71	0.37		0.74		1.467	0.27		0.66		1.75
2004	0.81	1.06	0.83	3.99	5.50	2.33	0.37	2.74	0.80	5.9	1.47	0.70	1.09	0.74	1.14	1.66
2005		1.22	0.97			2.24		3.60	0.78		1.58	0.32		0.80		1.90
2006	0.81	1.18	1.12					3.95						0.88		1.89

I valori riportati confermano l'elevata produzione in Germania e Gran Bretagna, prossima a 2 t pro-capite, anche se questa viene nettamente superata da Lussemburgo (2004), Francia (2004), Finlandia (2004) e Irlanda (2006), tutte al di sopra di 3.95 t.

In un'ottica globale l'Italia è caratterizzata da una produzione pro-capite ridotta rispetto ai Paesi sopracitati, risultata pari a 0.78 t nel 2005. Tuttavia il quantitativo di rifiuti da costruzione e demolizione prodotti, secondo le stime effettuate da APAT e pubblicate nel Rapporto Rifiuti 2006, è comunque non trascurabile ed è risultato pari a circa 46 milioni di tonnellate.

Nello studio di settore effettuato nel 2007 da ANPAR (Associazione Nazionale Produttori di Aggregati Riciclati) si riporta che gli impianti di riciclaggio sono concentrati principalmente nel Nord Italia (cfr. Figura 37). L'indagine di ANPAR ha riguardato i principali impianti di riciclaggio di rifiuti inerti situati nel territorio nazionale, per un totale di 64, di cui 46 nel Nord, 12 nel Centro e 5 al Sud. Nel rapporto è stato evidenziato come per l'anno 2007 sia risultato significativo l'incremento del numero di impianti sia nel Sud, sia nel Centro Italia, passati rispettivamente dal 2 a 5 e da 6 a 12. Pertanto è da tener presente come attualmente, sulla scia di tale tendenza, il numero di impianti operativi potrebbe ulteriormente variare.

In Tabella 49, si riportano i dati relativi alla produzione in Italia di rifiuti inerti e di materiali classificati con un codice CER 17 xx xx (Rifiuti delle operazioni di costruzione e demolizione - compreso il terreno proveniente da siti contaminati) conferiti ai 64 impianti presi in esame nello studio di ANPAR.

E' possibile osservare come nell'anno 2006, escludendo i dati relativi ad un paio di impianti, quasi il 100% del materiale conferito appartenesse alla famiglia dei codici CER 17.xx.xx.

I quantitativi diversi di rifiuti prodotti relativi alle tre aree territoriali rispecchiano ovviamente la disparità nel numero di impianti operativi sulle rispettive zone. Tali valori, se confrontati con le quantità di rifiuti inerti prodotte annualmente in Italia elaborate da APAT (2006), rappresentano circa solo il 10% dei quantitativi prodotti stimati e pertanto il loro riciclaggio risulta ancora piuttosto limitato. Ciò soprattutto rispetto ad altri Paesi europei simili al nostro, in cui si ricicla almeno tra il 40% ed il 60% dei rifiuti inerti prodotti, grazie allo sviluppo di appropriati piani di riciclo dei rifiuti da C&D.

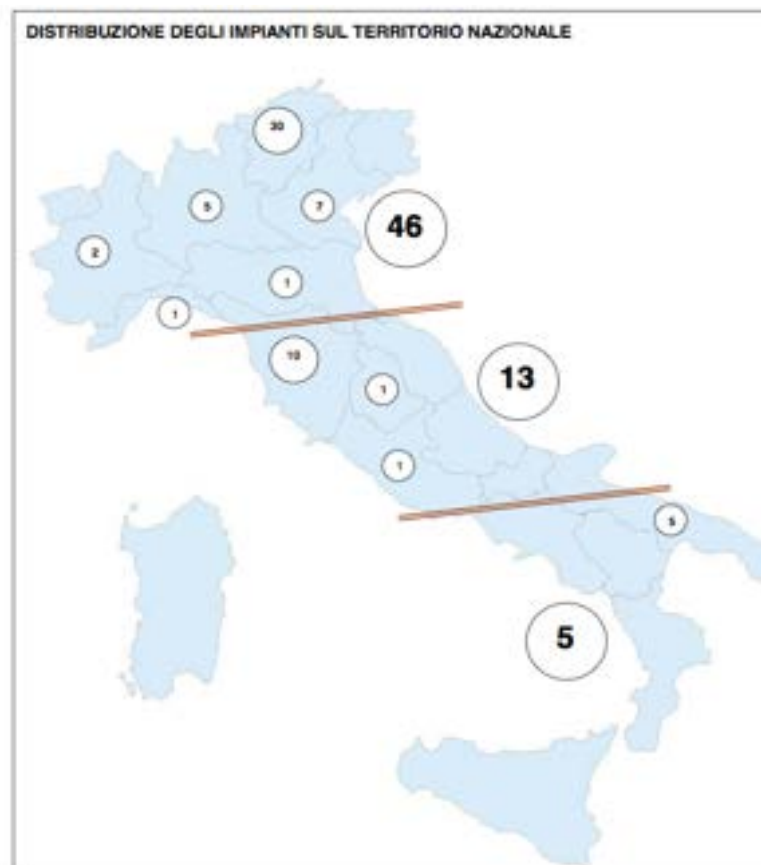


Figura 37. Dislocazione degli impianti esaminati dallo studio condotto da ANPAR (ANPAR, 2007)

Tabella 49. Totale dei rifiuti inerti conferiti ai principali impianti di riciclaggio italiani (ANPAR, 2007)

	Rifiuti conferiti nell'anno 2006 (kg)	
	Rifiuti inerti	CER 17 xx xx
NORD	3.006.107.531	2.772.151.597
CENTRO	1.270.948.081	1.255.482.111
SUD	188.652.619	185.590.629
TOTALE	4.465.708.231	4.213.224.337

1.3.7 INDUSTRIA CARTARIA

Informazioni sul ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

Il processo di fabbricazione della carta si può suddividere fondamentalmente in tre fasi principali:

1. preparazione della pasta;
2. preparazione dell'impasto;
3. formazione ed allestimento della carta.

Non sempre il ciclo di produzione è completo: spesso la cartiera acquista la pasta all'estero (come di fatto avviene di frequente in Italia). L'industria cartaria genera una quantità considerevole di rifiuti solidi e fanghi dai vari processi. La loro composizione dipende principalmente dal tipo di carta prodotta e dall'origine delle fibre di cellulosa (carta riciclata o legno).

I residui della produzione della carta si presentano principalmente sotto forma di fanghi e sono generalmente prodotti dal processo di depurazione delle acque, sia chimico-fisico, che biologico. Gli scarti di lavorazione, gli sfridi e i fogliacci, sono invece riavviati direttamente in testa all'impianto e rimessi in produzione.

La carta da macero viene sottoposta a fasi di lavorazione diverse. Menzione a parte va pertanto fatta per i residui del processo di riciclo della carta da macero: scarti di pulper (derivanti dalla separazione della fibra dalle impurità più grossolane) e fanghi di disinchiostrazione (ottenuti a seguito della separazione dell'inchiostro dalla fibra cellulosa). Tali residui, la cui generazione è necessaria per poter estrarre dal macero una fibra utilizzabile per fare nuova carta, rappresentano comunque in media meno del 10% del rifiuto evitato. Lo scarto di pulper ammonta a circa il 5% in secco della carta da macero impiegata. Tale scarto è composto per circa il 50% da plastiche miste, per il 30% da fibra di cellulosa, per il 15% da legno e tessuti, per il restante 5% da inerti e metalli. Lo scarto di pulper presenta mediamente un contenuto di umidità del 40-50%.

Minore importanza hanno invece i rifiuti di vario genere, quali gli scarti di ferro, legno e plastica provenienti dalla gestione degli imballaggi, gli oli esausti e i rifiuti assimilabili agli urbani.

Sono state prese in considerazione soltanto alcune delle tipologie di scarti dell'industria cartaria precedentemente descritte, di cui alcuni residui alcalini già sottoposti a processo di carbonatazione con buoni risultati ed altri riutilizzati in settori diversi caratterizzati da composizioni potenzialmente idonee. Tra questi:

- prodotti della fase di combustione e calcinazione di black liquor (Pérez-López et al., 2008);
- ceneri prodotte dall'incenerimento di fanghi (Gunning et al., 2010; Asquini et al., 2008).

La ricerca sperimentale di Pérez-López et al. (2008) ha permesso di valutare la potenzialità di sequestro della CO₂ mediante carbonatazione in fase acquosa di residui contenenti il 55% di portlandite. Questi ultimi vengono generati dalla fase di combustione e calcinazione di residui liquidi (black liquor) contenenti lignina, precedentemente prodotti dal cosiddetto processo kraft (o processo al solfato, per estrarre la cellulosa dal legno, che è il maggiormente usato a livello mondiale). In tal modo essi vengono trasformati in white liquor e riutilizzati nella cottura. La composizione mineralogica e chimica di tali residui è riportata nelle seguenti

tabelle, dove è possibile osservare l'elevato contenuto di portlandite e in generale di CaO, (83% in peso) di questa tipologia di residui.

Tabella 50. Composizione chimica dei residui prodotti dalla calcinazione del black liquor di cartiera (% in massa)(Pérez-López et al., 2008)

	wt%	ppm
CaO	83.2	
CO₂	10.3	
P₂O₅	2.4	
SO₃	2	
Na₂O	0.88	
MgO	0.35	
SiO₂	0.34	
Al₂O₃	0.17	
K₂O	0.13	
Cl		590
Fe		96
Sr		96
Cu		25
Ni		13

Tabella 51. Mineralogia principale dei residui prodotti dalla calcinazione del black liquor di cartiera (% in massa) (Pérez-López et al., 2008)

	% in peso
Portlandite Ca(OH)₂	55
Calcite CaCO₃	33
Idrossiapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂	12

Lo studio di Gunning et al. (2010), discusso nel Paragrafo 1.2, in cui sono stati testati mediante carbonatazione ad umido diverse tipologie di residui industriali, ha permesso di identificare tra i materiali più reattivi con la CO₂ le ceneri da fanghi di cartiera. Le prove sono state effettuate su sei diverse tipologie di ceneri (indicate con le sigle PA1, PA2, ecc.) con un contenuto di calcio variabile tra il 45 ed il 70%, la cui presenza è legata all'utilizzo di carbonato di calcio come additivo durante il processo.

La composizione delle ceneri analizzate da Gunning et al. può essere confrontata con quella individuata dallo studio di Asquini et al. (2008), in cui sono stati utilizzati fanghi da cartiera sottoposti ad

incenerimento. Tale sperimentazione ha avuto come obiettivo quello di valutare le caratteristiche di polveri generate dalla miscelazione con scarti di vetro in diverse proporzioni. Sono state utilizzate tre tipologie di fanghi da cartiera provenienti da industrie produttrici diverse: fanghi da un'industria che produce carta per stampanti laser o a getto d'inchiostro (denominati con la sigla PST), fanghi provenienti da un'industria che produce carta per riviste di alta qualità (PSB) ed infine fanghi provenienti da un'industria che produce carta riciclata (PSR).

Nella Tabella 52, sono riportate le percentuali in peso dei principali ossidi presenti nelle tre tipologie di residui analizzati da Asquini et al. (2008) a confronto con quelle considerate nello studio di Gunning et al. (2010). È possibile osservare come la composizione delle ceneri analizzate da Asquini et al., sia caratterizzata da un contenuto di MgO in tutti i casi superiore a quello delle ceneri del secondo studio, mentre risulta opposto l'andamento del CaO, che raggiunge un valore massimo pari al 69% nel secondo studio e del 43% nel primo. I dati dello studio di Asquini et al. (2008) mostrano comunque che la tipologia di residui da cartiera tra quelle analizzate che risulta caratterizzata dal più alto contenuto di CaO è quella derivante dall'industria produttrice di carta riciclata.

Tabella 52. Composizione chimica dei residui di cartiera (% massa)

Componente	Asquini et al. (2007)			Gunning (2010)					
	PST	PSB	PSR	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6
SiO ₂	23,01	26,47	29,10	20,80	19,70	25,00	23,80	10,00	15,50
Al ₂ O ₃	17,40	15,23	16,45	9,30	8,30	19,00	5,50	6,80	8,80
CaO	18,48	27,48	43,13	54,90	65,80	45,00	60,00	69,60	67,40
MgO	15,99	11,48	2,67	1,60	1,30	5,30	1,40	1,70	2,10
Na ₂ O	2,95	4,70	0,20	0,10	2,10	1,20	0,30	0,00	0,00
K ₂ O	1,83	4,48	0,05	0,70	0,30	1,00	0,20	0,00	0,04
Fe ₂ O ₃	6,70	1,99	2,45	4,70	0,80	1,10	1,70	1,00	0,90
P ₂ O ₅	4,91	1,70	<0,01	0,20	0,20	0,40	0,70	2,00	1,90

Opzioni di riutilizzo e/o smaltimento

Esistono attualmente diverse opzioni per il riutilizzo di residui da cartiere, fra queste:

- processi termici come incenerimento con recupero di energia, pirolisi, generazione di vapore, ossidazione ad umido e ossidazione ad acqua supercritica;
- compostaggio;
- riutilizzo agricolo (es. stimolazione del suolo);
- produzione di minerali di riempimento per materiali da costruzione e cemento, soprattutto per i fanghi di cui è possibile recuperare le cariche minerali;
- produzione di materiali isolanti e resistenti alle temperature elevate.

La matrice organica, e l'estremamente basso contenuto di metalli e altri composti pericolosi, rende i residui di cartiera particolarmente adatti per la termovalorizzazione, soprattutto lo scarto di pulper che ad oggi non trova spesso alternativa alla discarica. Attraverso la combustione dello scarto di pulper si ottiene, come già espresso in precedenza, il doppio vantaggio di ridurre il consumo di combustibili d'origine fossile per la generazione d'energia elettrica e di ridurre sensibilmente il volume dei fanghi stessi. Inoltre, il rifiuto, reso inerte dalla combustione, una volta conferito in discarica non rilascia più metano in atmosfera. A questi utilizzi possono essere aggiunti anche l'impiego come copertura di discariche o cave, e più in generale le operazioni di ripristino del suolo, o il riutilizzo dei fanghi in altre cartiere che ne recuperano la fibra.

Tuttavia i residui da cartiera, soprattutto i fanghi da trattamento di acque, richiedono ulteriori trattamenti prima del riutilizzo e soprattutto un trattamento disidratazione per ridurre il volume (Springer, 1986; Kantardjieff et al., 1997). Ovviamente le possibilità di riutilizzo dei residui dipendono in larga parte dalle loro caratteristiche fisico-chimiche e microbiologiche.

Reperibilità

L'Europa ha sicuramente un ruolo molto importante a livello globale nella produzione di carta e cartone, fornendo un 1/5 di tutta la polpa di cellulosa prodotta al mondo; il leader mondiale è invece rappresentato dagli Stati Uniti. L'Italia risulta povera di materia prima (polpa di cellulosa), ma rappresenta uno dei più importanti mercati di sbocco per la polpa prodotta in Finlandia e Svezia e al tempo stesso mantiene la quinta posizione in Europa tra i paesi produttori di carta.

Nel 2007 la produzione italiana di carta e cartoni è stata di oltre 10 milioni di tonnellate. Nel mondo è stata di oltre 350 milioni di tonnellate (Asia e Nord America hanno contribuito per il 60%). In Europa i maggiori produttori sono stati la Germania (22% del totale), la Finlandia e la Svezia con il 12% ciascuna, la Francia e l'Italia con il 10% ciascuna.

In Tabella 53 si riporta un quadro di sintesi relativo all'industria cartaria italiana nel 2007. In Italia sono in attività attualmente più di 180 cartiere, dislocate sul territorio nazionale in maniera non uniforme. Un quarto delle cartiere si trova in Toscana, in particolare in una zona compresa fra le province di Pistoia e Lucca. Anche in provincia di Genova sono concentrate molte cartiere, quasi il 10%. Il 50% delle cartiere si trova nell'Italia settentrionale, mentre solo il 10% nell'Italia meridionale ed insulare.

Tabella 53. Quadro di sintesi industria cartaria italiana del 2007 (Assocarta, 2009)

Principali indicatori economici	Industria cartaria italiana
Numero stabilimenti	186
Addetti	22.700
Produzione complessiva di carta (t/a)	10.112.000
Produzione complessiva di paste di legno per carta (t/a)	498.300

Per quanto riguarda i rifiuti da industria cartaria, in Europa vengono prodotti annualmente 11 milioni di tonnellate, di cui il 70% viene generato dalla produzione di carta riciclata disinchiostata. Negli ultimi anni in Italia si è registrato un incremento nella generazione di rifiuti dovuto essenzialmente al potenziamento delle capacità di trattamento degli impianti di depurazione delle acque e all'aumentato impiego del macero, in particolar modo post-consumer, caratterizzato da un più elevato contenuto di impurità e di fibra non riutilizzabile. Tale incremento, mostrato in *Figura 38*, si sta attenuando solo di recente grazie anche all'adozione di tecnologie che consentono una maggiore disidratazione dei fanghi.

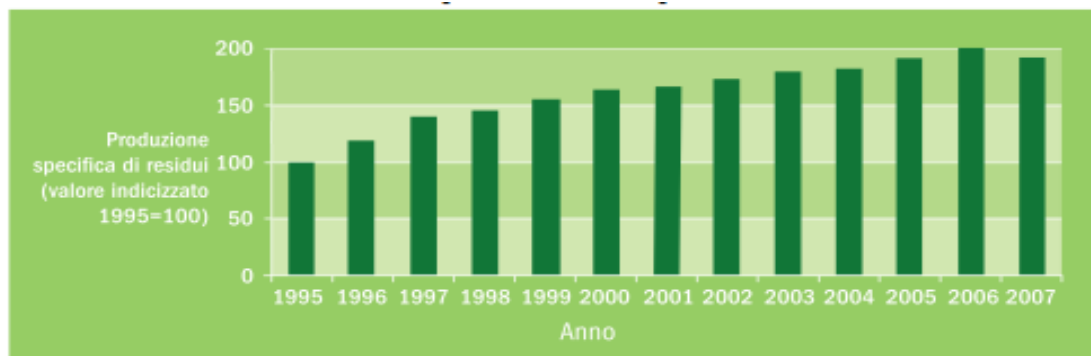


Figura 38. Produzione di residui per unità di prodotto in Italia, elaborazione sulla base di un campione di 56 stabilimenti (Assocarta, 2009)

Secondo Assocarta la produzione di rifiuti tal quali è stata di 1.08 milioni di t/anno nel 2006, passata a 1.04 nel 2007 (Assocarta, 2009).

In *Figura 39* è mostrato il rapporto percentuale esistente tra le diverse tipologie di rifiuti prodotti in media da una cartiera in Italia sulla base di un campione di 56 stabilimenti (Assocarta, 2009).



Figura 39. Distribuzione dei diversi rifiuti prodotti dall'industria cartaria (Assocarta, 2009)

Secondo l'indagine di Assocarta i rifiuti solidi sono composti principalmente da fanghi provenienti dalla depurazione chimico-fisica delle acque reflue e scarti di pulper (che rappresentano insieme circa il 45% della produzione di rifiuti totale), fanghi da disinchiostrazione (13.1% dei rifiuti totali), altri tipi di rifiuti sono rappresentati da scarti di ferro, legno e plastica da imballaggi, oli esausti e rifiuti assimilabili agli urbani.

Per quanto riguarda le diverse possibilità di recupero di tali residui, in Figura 40 è riportata la distribuzione percentuale della destinazione dei fanghi ottenuti durante il processo di produzione della carta in Italia. Le più comuni opzioni di riutilizzo sono rappresentate dal recupero energetico e dagli interventi di ripristino ambientale; tuttavia ancora un'ampia fetta è destinata allo smaltimento in discarica (19% circa).

La frazione di residui avviati a impianti di produzione di cemento e laterizi è invece pari al 15.9%, ma varie iniziative sono oggi finalizzate ad aumentarne il recupero. A tal proposito va citato l'accordo con ANDIL (l'Associazione italiana dei produttori di laterizi), per diffondere la conoscenza presso gli operatori del settore delle potenzialità del recupero dei fanghi di cartiera attraverso la produzione di laterizi. A ciò si aggiunge il protocollo di intesa sottoscritto da Assocarta e dalle altre associazioni della filiera con l'Osservatorio Nazionale dei Rifiuti del Ministero dell'Ambiente, al fine di promuovere varie forme di reimpiego dei residui, anche attraverso il recupero energetico. Infatti, come si può osservare in Figura 40, la percentuale di residui dell'industria cartaria avviati a recupero energetico in Italia è pari al 23%, e, seppure in crescita rispetto agli anni precedenti, non è ancora arrivata ai livelli della media europea che si attesta su valori superiori al 50%.

La maggior parte delle cartiere a livello europeo in cui viene praticato il recupero energetico di alcune porzioni di fanghi si colloca nel Nord Europa, in particolare Svezia e Finlandia. In Italia ne esistono due esempi, presso il cartiere Burgo di Verzuolo e Burgo di Mantova; il primo utilizza come combustibili fango di cartiera e residui legnosi, mentre il secondo fanghi da produzione o disinchiostrazione e fanghi da discarica. L'energia elettrica è ricavata dal vapore prodotto dalla combustione di questi fanghi. Negli ultimi cinque anni sono state conferite al termovalorizzatore di Mantova ben 301.395 tonnellate di fango; attualmente ogni giorno vengono introdotte 240 tonnellate di fanghi nell'impianto. Le ceneri risultanti dal processo di recupero energia da biomasse, pari a circa il 20-25% del fango conferito, sono riutilizzate presso alcuni cementifici, che per la loro produzione trovano ottimale questo specifico tipo di cenere.

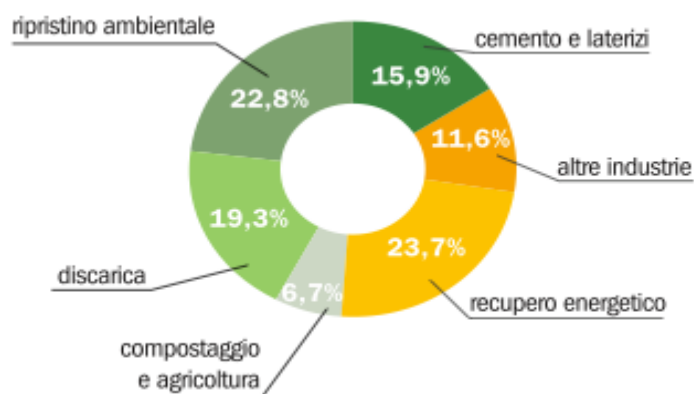


Figura 40. Destinazione dei residui di cartiera in Italia (Assocarta, 2009)

Infine nel 2006 Assocarta ha siglato un accordo di programma con il Ministero dello Sviluppo Economico, il Ministero dell'Ambiente, della Tutela del Territorio e del Mare e Finmeccanica-Ansaldo per lo sviluppo di nuove tecnologie per il trattamento dei rifiuti della produzione cartaria e il loro recupero energetico. L'accordo prevede lo sviluppo di tecnologie combinate di gassificazione e reforming, seguite da celle a combustibile.

1.3.8 ALTRI SETTORI POTENZIALMENTE IDONEI

Come già accennato, il presente studio ha previsto un'ulteriore fase di ricerca di nuovi settori industriali potenzialmente idonei, i cui residui non sono ancora stati sperimentati in processi di carbonatazione. I risultati hanno permesso di individuare e caratterizzare, attraverso i dati disponibili in letteratura, residui prodotti da:

- industria della ceramica;
- produzione di calce;
- impianti di acetilene (settore petrolchimica alifatica).

Ulteriori ricerche sono state rivolte ad altri campi produttivi, senza aver tuttavia prodotto risultati utili, a causa della scarsa disponibilità di informazioni disponibili in letteratura. Essi sono di seguito citati al fine di poter offrire possibili spunti di analisi per eventuali ricerche future:

- industria della produzione di magnesio con processo silicotermico (silicato bicalcico);
- industria dei laterizi (rifiuti da depurazione fumi: abbattimento emissioni di fluoro mediante composti di calcio);
- recupero di metalli preziosi (scorie da forno di fusione dei rifiuti contenenti metalli preziosi);
- zuccherifici (calce di defecazione);
- industria chimica (produzione di soda caustica).

INDUSTRIA DELLA CERAMICA

Informazioni sul ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

Le fasi del ciclo produttivo della ceramica variano a seconda del tipo di prodotto, ma per semplificare si possono individuare tre cicli principali: per le piastrelle non smaltate, per le piastrelle smaltate in bicottura e per le piastrelle smaltate in monocottura.

Ovviamente nell'ambito dei tre diversi cicli, all'interno di ciascuna fase del processo produttivo possono esser diverse le tecnologie utilizzate e, per ogni tecnologia, diverse le soluzioni impiantistiche e le condizioni operative che hanno notevole influenza sugli impatti ambientali e in particolare sulla produzione di rifiuti.

Essenzialmente i rifiuti e i residui che provengono dalle operazioni produttive e dalle operazioni di depurazione delle emissioni gassose ed idriche sono di cinque tipi:

- scarto cotto: scarti di piastrelle cotte, smaltate e non smaltate, scarti di piastrelle con smalto crudo;
- fanghi da depurazione acque da preparazioni smalti e smaltatura;
- fanghi da depurazione acque da levigatura;
- calce esausta da depurazione fumi sottoforma di polvere;
- soluzioni concentrate di boro da depurazione acque.

Ai fini della presente ricerca sono è stata presa in considerazione esclusivamente la calce esausta. Essa rappresenta l'unico residuo, tra quelli elencati, interessante ai fini di un potenziale processo di carbonatazione, in relazione al suo contenuto di portlandite (Ca(OH)_2) residua.

Sono stati identificati in letteratura dati riguardanti esclusivamente la composizione mineralogica della calce esausta, generata da due diversi flussi di produzione: gres porcellanato e monocottura smaltata. Nella Tabella 54 è mostrata la composizione mineralogica media di questi scarti riportata da Barbieri et al. (2009).

Tabella 54. Analisi mineralogica della calce fresca ed esausta per tipologia di prodotto

Composti	Calce fresca	Calce esausta gres porcellanato	Calce esausta monocottura smaltata
Fluorite CaF_2	-	55%	66%
Calcite CaCO_3	25%	20%	2%
Portlandite Ca(OH)_2	75%	16%	1%
Anidrite	-	5%	4%
Piombo ammonio solfato	-	-	25%
Altro	-	4%	2%

Comportamento ambientale

Non sono stati reperiti dati disponibili in letteratura sul comportamento ambientale della calce esausta prodotta dall'industria ceramica; aspetto che potrebbe essere approfondito in eventuali ricerche future.

Opzioni di riutilizzo e/o smaltimento

La calce esausta è comunemente reimpiegata nello stesso processo produttivo o diventa rifiuto e viene smaltita in discarica. Occorre considerare le problematiche connesse al suo reimpiego all'interno del processo produttivo stesso. Il riciclo della calce provoca principalmente notevoli cambiamenti nella reologia delle sospensioni; pertanto rende necessario un controllo del processo di deflocculazione. La possibilità di riciclo può essere condizionata dal grado di esaurimento della calce (presenza di Ca(OH)_2).

In relazione al comportamento termico, non si verificano variazioni del prodotto finito alle % di aggiunta consentite dalla reologia (0,1-0,2%). A livello industriale il riciclo continuo permette di evitare massicce aggiunte garantendo un riciclo giornaliero della calce prodotta nello stabilimento.

La produzione italiana di ceramica nel 2008 si è attestata a 512.5 milioni di metri quadrati di piastrelle, in calo rispetto alla precedente rilevazione, a causa di un forte rallentamento nella domanda proveniente dalla maggior parte dei mercati acquirenti di piastrelle di ceramica italiana.

Le aziende industriali produttrici di piastrelle di ceramica presenti in Italia al 31 dicembre 2008 sono 195, in calo di 11 unità rispetto all'anno precedente: una significativa variazione che deriva da una molteplicità di fenomeni. In termini territoriali, 68 aziende sono localizzate nella provincia di Modena, 29 in quella di Reggio Emilia, 15 nelle rimanenti province della Regione Emilia Romagna, 83 nelle restanti regioni italiane. La produzione nelle province di Modena e Reggio Emilia è pari al 79.34% della produzione nazionale (Figura 41), con un'incidenza sul totale nazionale del 78.2% per l'attività diretta e dell'86% per quella conto terzi.

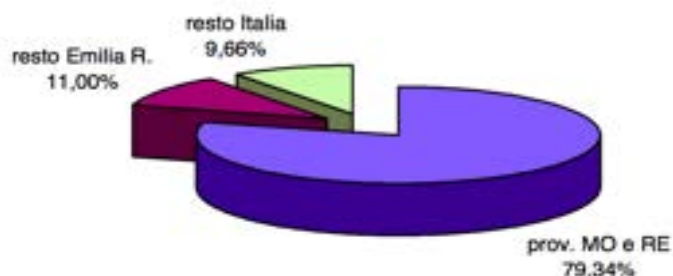


Figura 41. Destinazione dei residui di cartiera in Italia (Assocarta, 2009)

Per quanto concerne la calce esausta prodotta, considerando un fattore di produzione di 0.01-0.02 kg/m² piastrelle prodotte indicato dalle linee guida per le attività rientranti nelle categorie IPPC, è possibile stimare per il 2008 un quantitativo compreso tra 5000 e 10000 t (nel 2000 è stato pari a 7000 t).

I dati riguardanti la destinazione finale della calce esausta prodotta dall'industria ceramica italiana sono tratti da un'indagine di Assopiastrelle, svolta su un campione di 98 stabilimenti italiani produttori di ceramica (Figura 42).

Come è possibile osservare, il maggior quantitativo di calce esausta è destinato allo smaltimento in discarica, mentre la restante parte trova altri riutilizzi, interni o esterni agli stabilimenti. Tuttavia occorre tener presente che tale distribuzione potrebbe aver subito nel corso degli anni cambiamenti rilevanti (si ricorda che i dati presentati risalgono al 1998), nella tendenza generale ad un incremento del reimpiego di flussi di residui delle attività industriali.



Figura 42. Destinazione della calce esausta prodotta da 85 stabilimenti (Assopiastrelle, 1998)

PRODUZIONE DI CALCE

Informazioni sul ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

La calce è usata in numerosi prodotti, ad esempio come fondente nell'affinazione dell'acciaio, come legante nel settore dell'edilizia e nel trattamento delle acque come agente di precipitazione delle impurità, oltre alla neutralizzazione di componenti acidi di effluenti di processo e di gas di scarico.

La fabbricazione della calce, processo di calcinazione, consiste nella cottura di carbonati di calcio e/o magnesio per liberare anidride carbonica e ricavare l'ossido derivato. L'ossido di calcio estratto dal forno viene solitamente frantumato, macinato e/o setacciato prima di essere convogliato nei silo di stoccaggio. Dal silo, la calce cotta è consegnata al cliente finale per essere utilizzata sotto forma di calce viva oppure trasferita in uno stabilimento di idratazione dove a contatto con acqua diventa calce spenta.

Il termine "calce" comprende la calce viva e la calce spenta ed è sinonimo di prodotti di calce. La calce viva, o cotta, è composta da ossido di calcio (CaO), mentre la calce spenta consiste principalmente di idrossido di calcio (Ca(OH)_2) e comprende la calce idrata (polvere secca di idrossido di calcio), latte di calce e calce in pasta (dispersioni di idrossido di calcio in acqua).

La produzione di calce genera emissione di polveri durante pressoché tutte le fasi del ciclo produttivo. Polveri vengono emesse, infatti, durante la calcinazione del calcare, l'idratazione e la macinazione della calce, nonché in tutte le fasi di preparazione, quali frantumazione, agglomerazione, vagliatura, stoccaggio e durante lo spegnimento della calce.

Tipici valori di emissione di polveri, a valle dei sistemi di abbattimento sono, nel caso della macinazione della calce, di 0.03-0.075 kg/t di calce e nel caso della calcinazione di calcare di circa 0.1-0.8 kg/t di calce viva prodotta. La produzione di rifiuti solidi consiste in frazioni impure di calce, mescolate con ceneri di combustione, ed in blocchi di materiale non calcinato completamente.

Non sono stati reperiti dati disponibili in letteratura sulla caratterizzazione chimico-fisica e sul comportamento ambientale dei vari residui generati dalla produzione di calce precedentemente analizzati; aspetto che potrebbe essere approfondito in eventuali ricerche future.

Scenari di riutilizzo e/o smaltimento

Le migliori tecniche disponibili per ridurre i residui consistono nel recupero di polvere, calce viva per uso generico e calce idrata per prodotti commerciali selezionati.

Reperibilità

In Europa attualmente esistono circa 450 forni e 240 impianti di produzione di calce, di cui 67 in Germania, 44 in Grecia e 32 in Italia. La produzione di calce viva in Italia si è attestata nel 2007 sui 4.1 milioni di tonnellate, quella di calce spenta sui 1.6 milioni, mentre quella di calce idraulica è risultata di circa 1.6 milioni di t/anno.

IMPIANTI DI ACETILENE

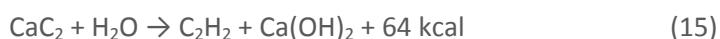
Informazioni sul ciclo produttivo e tipologie di residui prodotti

L'acetilene si produce secondo due diversi tipi di processi:

- Reazione di carburo di calcio con acqua in speciali generatori;
- Come sottoprodotto gassoso risultante dal cracking di petrolio.

Il metodo più diffuso, utilizzato nell'industria dei gas, è il primo, a causa della mancanza di disponibilità della materia prima dove è necessario l'acetilene e a causa dei minori costi di produzione. Il secondo metodo è generalmente usato per la produzione di acetilene come composto chimico intermedio.

Il primo processo citato, consiste in una reazione esotermica fra carburo di calcio e acqua, come mostrato nell'Eq. 15; la calce spenta o idrato di calcio (Ca(OH)_2) che ne deriva è dunque un sottoprodotto.



Le caratteristiche del fango prodotto da impianti di acetilene dipendono da molteplici fattori, tra cui il metodo di lavorazione del carburo, la purezza del carburo stesso di partenza, il tasso di reazione nel generatore di acetilene e la purezza dell'acqua. Normalmente i residui di carburo di calcio contengono materiali inerti come ad esempio pietre, ferro, ferrosilicio, coke, ecc., che rimangono mescolati alla calce. Il carburo di partenza dovrebbe essere di buona qualità, al fine di ridurre le impurità presenti.

Data la scarsità di studi disponibili in letteratura, si farà riferimento unicamente ad una recente sperimentazione di Cardoso et al. (2009). In essa è stata effettuata una caratterizzazione completa del residuo prodotto da impianti di acetilene, la cosiddetta calce di carburo (denominata carbide lime, CL), e messa a confronto con quella della calce idrata comunemente utilizzata nelle costruzioni.

Tale residuo, nella forma di fango, richiede ad una serie di trattamenti preliminari prima di poter essere riutilizzato in alcun modo. I trattamenti consistono in: filtropressatura per ridurre l'umidità fino al 30%, essiccazione realizzata mediante cottura in forno, frantumazione e setacciatura. Il prodotto finale è costituito da una polvere sottile simile a quella di prodotti commerciali. In alternativa alla filtropressatura,

ritenuta non conveniente per ragioni economiche, sono stati messi a punto in altri studi processi alternativi per il recupero del fango con il necessario contenuto di solido, come la flocculazione e la filtrazione a vuoto (Agamuthu e Palanisamy, 2002).

Nella Tabella 55 è riportata la composizione chimica dei due tipi di calce (idrata – HL e di carburo) analizzate nella sperimentazione di Cardoso et al., 2009.

Tabella 55. Composizione chimica dei due tipi di calce (Cardoso et al, 2009)

%	HL	CL
Humidity	0.39	0.49
LOI ^a	26.9	26.4
IR ^b	1.38	1.72
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0.68	0.68
CaO	70.9	71.2
MgO	0.31	0.06
SO ₃	0.16	0.12
CO ₂	5.29	4.54

a) Loss on ignition (include umidità e CO₂); b) Residuo insolubile in acido idrocloridrico

Come è possibile osservare, esistono solo leggere differenze fra le due tipologie: il CL è caratterizzato da un elevato contenuto di materiale insolubile (SiO₂+ IR), mentre il HR presenta un contenuto maggiore di CO₂. Sulla base di tali risultati i materiali rappresentano delle calce idrate ricche di calcio con basso contenuto di MgO e contenuto di residui. Gli ossidi metallici minori (Al, Fe, Na, K, P, Ti, Sr, Mn) sono presenti al di sotto dello 0.1%.

I diffrattogrammi a raggi X (cfr. Figura 43) e l'analisi termogravimetrica (Tabella 56) hanno mostrato che in entrambi i casi la portlandite rappresenta la principale fase cristallina e la calcite (quasi 8% in CL) è presente in minor quantità. Nel residuo CL è stato anche identificato carbonio (circa 2%) nella forma di grafite.

Lo studio di Cardoso et al. (2009) ha permesso di dimostrare la buona potenzialità del CL nell'applicazione al settore delle costruzioni, sia come legante principale che in aggiunta a intonaci e malta; ovviamente a seguito di trattamenti che permettano di correggerne alcune proprietà fondamentali. Tale possibilità rappresenta solo una delle prospettive di riutilizzo di tale residuo.

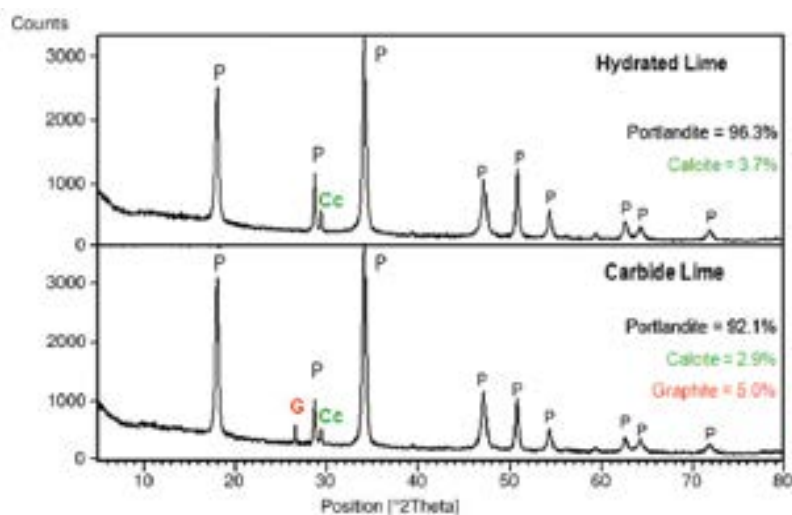


Figura 43. Diffattogrammi a raggi X dei due tipi di calce (Cardoso et al, 2009). Notazione: P = Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); Cc = Calcite (CaCO_3); G = Grafite (C).

Tabella 56. Composizione mineralogica determinata attraverso analisi termogravimetrica (Cardoso et al, 2009)

%	HL	CL
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	86.1	88.4
CaCO_3	8.9	7.3
C	–	1.8
Other ^a	5.0	2.5
Total	100	100

Comportamento ambientale

Non sono stati reperiti dati disponibili in letteratura sul comportamento ambientale dei residui da impianti di acetilene, aspetto che potrebbe essere approfondito in eventuali ricerche future.

Scenari di riutilizzo e/o smaltimento

Le difficoltà nello smaltimento di residui di carburo di calcio sono dovute alle proprietà alcaline della calce, che non è possibile smaltire in normali discariche senza un trattamento preliminare, a causa dei valori molto alti del pH e alla conducibilità del fango residuo. Può essere quindi necessaria un'autorizzazione per lo smaltimento dei residui di carburo di calcio in una discarica.

In realtà il fango di calce dovrebbe essere considerato un prodotto e non un rifiuto, perché è possibile utilizzarlo per usi diversi (si veda ASTM “Speciale pubblicazione tecnica” SPT 931 “La calce per uso ambientale”). In ogni caso è necessario condurre regolarmente delle indagini per promuovere il fango di calce come prodotto.

Il fango di calce trova largo impiego per la correzione del pH negli effluenti prodotti da diversi tipi di processi industriali. Alcuni esempi di utilizzo comprendono:

- agente per correzione del pH nelle unità degli impianti di trattamento delle acque di rifiuto;
- reagente per l'abbattimento dei gas acidi nella depurazione dei gas di combustione;
- correttore del pH del suolo (agricoltura);
- elemento che in miscela con la malta trova impiego nel settore dell'edilizia o nella costruzione di strade;
- additivo di processi chimici.

E' una pratica comune quella di neutralizzare l'acido solforico eventualmente generato dal processo di depurazione dell'acetilene nelle fosse di calce. In questo caso il contenuto del solfato di calcio non deve eccedere approssimativamente il 2% di SO_4 in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solido. Se la concentrazione è maggiore del 2%, la calce non può essere utilizzata nel trattamento delle acque di rifiuto e nel settore edilizio.

Reperibilità

Un impianto di acetilene che produce 20 kg/h di acetilene genera mediamente 150 kg/h di fango (Richard, 1985). Inoltre si può considerare che generalmente 4.5 kg di fango danno luogo a 1 m³ di pasta di calce.

La produzione di acetilene in Italia nel 2007 è stata pari a 19210 tonnellate (ISTAT, 2007). In mancanza di dati di produzione specifica del residuo di fango, facendo riferimento al rapporto stabilito da Richard, è possibile stimare una produzione di fango pari a circa 144000 t ogni anno.

1.4 CONCLUSIONI E SELEZIONE DEL MATERIALE/ROUTE

Per quanto attiene al processo di carbonatazione applicato a minerali, sulla base delle indicazioni ottenute dall'analisi della letteratura tecnico-scientifica esaminata nel Paragrafo 1.1, è emerso che la route acquosa di carbonatazione risulta di fatto l'unica che consente di garantire cinetiche di reazione ragionevoli per un'applicazione industriale. L'esame della letteratura ha inoltre evidenziato che lo stadio di sviluppo del processo di carbonatazione diretta è senz'altro più avanzato rispetto a quello relativo al processo di carbonatazione indiretta. Inoltre, sull'applicabilità di quest'ultima route di processo, pesano gli elevati consumi di ammendanti (acidi e basi) richiesti; pertanto, in assenza di una soluzione che consenta un recupero ed un successivo riutilizzo di questi ammendanti nel ciclo di processo, ed in mancanza di una mole sufficiente di dati sperimentali, si ritiene che la carbonatazione indiretta non possa essere proposta per una valutazione tecnico-economica. Pertanto, nel presente lavoro, la definizione dello schema di processo, delle condizioni operative e dei bilanci energetici conseguenti, è stata effettuata sulla base dei risultati sperimentali riportati in letteratura per il processo di carbonatazione diretta in fase acquosa, come descritto dettagliatamente nel Paragrafo 2.1.

Per quanto concerne il processo di carbonatazione applicato a residui industriali, i principali risultati ottenuti dall'analisi bibliografica sia dei principali studi sperimentali condotti a livello internazionale (cfr.

Paragrafo 1.2), che della composizione e reperibilità delle diverse tipologie di materiali alcalini generati da varie attività industriali (cfr. Paragrafo 1.3), sono sintetizzati nella Tabella 57. In particolare, per ciascuna tipologia di residuo industriale, sono riportati a confronto le stime dei quantitativi prodotti annualmente in Italia ed i migliori risultati, in termini di g di CO₂ sequestrati per 100 g di residuo, ottenuti in specifiche condizioni operative negli studi citati nel Paragrafo 1.2.

Dall'analisi della Tabella 57, si può concludere che i materiali che hanno mostrato una maggiore reattività con la CO₂ sono quelli caratterizzati da un elevato contenuto di idrossido di calcio libero e da una granulometria fine (residui APC, CKD, cenere da combustione di lignite, cenere da fango di cartiera). La produzione di questi materiali a livello quantitativo risulta però piuttosto limitata.

I residui alcalini di gran lunga più abbondanti sono i rifiuti da costruzione e demolizione, anche se va considerato che soltanto una parte di questi materiali, come descritto nel Paragrafo 1.3.6, presenta una composizione di interesse per il processo di carbonatazione. Le scorie di acciaieria, che costituiscono la seconda tipologia di materiali alcalini più abbondanti (4-10 Mt/anno), presentano invece generalmente, come discusso nel Paragrafo 1.3.1, un alto contenuto di silicati di calcio. Tra questi materiali, le scorie BOF e quelle ottenute durante i processi di affinazione dell'acciaio in particolare, hanno mostrato una significativa reattività con la CO₂. Inoltre, è importante notare che proprio le sopracitate tipologie di scorie d'acciaieria, a differenza delle loppe d'alto forno, non sono in genere riutilizzate dato che non presentano caratteristiche fisico-chimiche idonee (granulometria fine, significativo rilascio di Cr o di altri contaminanti, elevata alcalinità).

Sulla base delle precedenti considerazioni, per la fase sperimentale, i cui risultati sono presentati e discussi nel Paragrafo 2.2, sono state quindi selezionate alcune tipologie di scorie di acciaieria. Nello specifico è stato deciso di analizzare il potenziale di sequestro di CO₂ di scorie prodotte in acciaierie che utilizzano la tecnologia EAF, che è risultata la più adottata attualmente in Italia (si veda il Paragrafo 1.3.1).

Per quanto attiene alle routes di carbonatazione, si è scelto, in analogia con quanto discusso per il processo di carbonatazione applicato a minerali, di analizzare il processo diretto in fase acquosa. Poiché come descritto nel Paragrafo 1.2, per i residui, il cosiddetto processo ad umido, realizzato utilizzando bassi valori del rapporto liquido solido, è stato dimostrato efficace in termini di sequestro di CO₂ anche a condizioni operative piuttosto blande, la maggior parte delle prove di carbonatazione sono state eseguite in questa modalità per determinare le condizioni operative ottimali che consentano di massimizzare il sequestro di CO₂ ottenuto per ogni tipologia di scoria analizzata. Inoltre, per alcune tipologie di scorie, è stato testato anche il processo di carbonatazione in fase slurry adottando rapporti liquido/solido maggiori e diverse condizioni operative, in modo da poter confrontare i risultati con quelli ottenuti dal processo ad umido.

Tabella 57. Reperibilità di diverse categorie di rifiuti e relativo sequestro di CO₂ riportato da diversi studi

Settore	Tipologia di residui	Produzione in Italia (t/anno)	Sequestro di CO ₂ (% peso)
Industria siderurgica	Loppe d'altoforno	3934000-7868000 (da dati Federacciai, 2008)	nd
	Scorie d'acciaio	1967000-2950500 (da dati Federacciai, 2008)	Scorie BOF: 18% (<i>Huijgen et al.</i> , 2005) Scorie di affinazione: 12-18% (<i>Johnson et al.</i> , 2003; <i>Bonenfant et al.</i> , 2008)
	Polveri sist. di tratt. Fumi	196700-393400 t (da dati Federacciai, 2008)	Nessuna reazione (<i>Gunning</i> , 2010)
Produzione di energia	Ceneri pesanti da carbone e lignite	14855 (Enel 2008)	nd
	Ceneri leggere da carbone e lignite	1440304 (Enel 2008)	Da carbone: 2.6% (<i>Montes-Hernandez et al.</i> , 2009) Da lignite: 23% (<i>Back et al.</i> , 2008)
	Ceneri da biomasse	nd	da residui di fibre vegetali: nessuna reazione (<i>Gunning</i> , 2010) da legno: circa 7% (<i>Gunning</i> , 2010)
	Ceneri da torba	nd	nd
Termovalorizzazione rifiuti urbani	Scorie di combustione	797000 (ENEA, 2007)	4-13% (<i>Baciacchi et al.</i> , 2010; <i>Gunning et al.</i> , 2010)
	Residui tratt. fumi+ceneri leggere	224000 (ENEA, 2007)	Residui APC: 25% (<i>Baciacchi et al.</i> , 2009) Ceneri volanti: 7% (<i>Gunning et al.</i> , 2010)
Estrazione e lavorazione dei minerali	Residui di talco	nd	nd
	Residui di cromite	nd	nd
Cementifici (Sicilia, Sardegna, Veneto)	Polveri (CKD)	1206 t (Arpa Sicilia, 2004)	circa 25% (<i>Huntzinger et al.</i> , 2009)
Settore C&D	Rifiuti totali	46 milioni (APAT, 2006)	nd
Industria cartaria	Residui fase di calcinazione/ combustione	nd	22% (<i>Pérez-López et al.</i> , 2008)
	Ceneri da fango	17000-22000 (da dati prod.termoval.Burgo-Mantova, 2009)	26% (<i>Gunning</i> , 2010)
Industria ceramica	Calce esausta	5000-10000 (da dati Assopiastrelle, 2008)	nd
Impianti di acetilene	Calce di carburo (fango)	144000 (da dati ISTAT, 2007)	nd

2 DEFINIZIONE DELLE CONDIZIONI OPERATIVE E DELLO SCHEMA DI PROCESSO

Le attività oggetto delle fasi 2 e 3 sono state integrate nel medesimo capitolo e presentate in un ordine non necessariamente uguale a quello indicato in fase di proposal, alla luce della considerazione fatta durante il corso di attuazione del progetto, che la scelta dello schema di processo, con l'individuazione delle operazioni unitarie, è propedeutica alla modellazione ed alla definizione dei bilanci di materia ed energia. Inoltre, come già previsto in fase di proposal, il presente capitolo illustra separatamente le attività svolte sulla carbonatazione minerale (paragrafo 2.1), che sono state basate su dati di letteratura, e quelle condotte sulla carbonatazione di residui industriali (paragrafo 2.2), che sono state invece fondate in buona parte su dati sperimentali raccolti dalle unità operative partecipanti al progetto.

2.1 CARBONATAZIONE DI MINERALI

In questa sezione vengono riassunti i principali risultati delle azioni del progetto mirate all'individuazione della route di carbonatazione più efficace, alla definizione delle condizioni operative, dello schema di processo e delle corrispondenti operazioni unitarie ed alla scrittura dei bilanci di materia ed energia, al fine di calcolare le penalità energetiche connesse all'implementazione di un impianto di carbonatazione asservito ad una centrale di generazione di energia di piccola/media taglia (20 MW termici). A tale scopo, sono stati utilizzati i dati di letteratura presentati e discussi nel Paragrafo 1.1.

2.1.1 DEFINIZIONE DELLA ROUTE DI CARBONATAZIONE PIÙ EFFICACE

Sulla base delle indicazioni ottenute a seguito dell'analisi della letteratura tecnico-scientifica esaminata nel Paragrafo 1.1, è emerso che la route acquosa di carbonatazione risulta di fatto l'unica che consente di garantire cinetiche di reazione ragionevoli per una applicazione industriale. In questa route, il minerale da sottoporre a carbonatazione viene sottoposto ad uno step di dissoluzione, finalizzato a solubilizzare il calcio o il magnesio presenti nel materiale, seguito da uno step di precipitazione, nel quale gli stessi elementi alcalini precipitano sotto forma di carbonato una volta a contatto con l'anidride carbonica. Come ampiamente discusso, gli step di dissoluzione e precipitazione possono avvenire nello stesso reattore (carbonatazione diretta) ovvero in due o eventualmente più reattori separati (carbonatazione indiretta). L'esame della letteratura ha comunque evidenziato che lo stadio di sviluppo del processo di carbonatazione diretta è senz'altro più avanzato rispetto a quello relativo al processo di carbonatazione indiretta. Inoltre, sull'applicabilità di quest'ultima route di processo, pesano gli elevati consumi di ammendanti (acidi e basi) richiesti; pertanto, in assenza di una soluzione che consenta un recupero ed un successivo riutilizzo di questi ammendanti nel ciclo di processo, ed in mancanza di una mole sufficiente di dati sperimentali, si ritiene che la carbonatazione indiretta non possa essere proposta per una valutazione tecnico-economica. Pertanto, nel presente lavoro, tale valutazione sarà limitata al processo di carbonatazione diretta, nel quale la dissoluzione e la precipitazione avvengono nello stesso reattore ed in particolare sarà basata sui dati

sperimentali raccolti da Albany Research Center (USA) e da ECN (Olanda), già citati nel Paragrafo 1.1 (Huijgen et al., 2006a,b; Gerdeman et al., 2007).

2.1.2 DEFINIZIONE DELLE CONDIZIONI OPERATIVE

La Tabella 2.1 fornisce una sintesi delle condizioni operative del processo di carbonatazione in fase acquosa testate da Albany Research Center (USA) ed ECN (Olanda) (Huijgen et al., 2006a,b; Gerdeman et al., 2007), che hanno condotto ai risultati maggiormente significativi in termini di conversione e di consumi specifici di minerale. Tali condizioni sono state successivamente utilizzate per la valutazione dei bilanci di materia ed energia del processo di carbonatazione (Paragrafo 2.1.4). Per ciascuna condizione elencata, sono riportate nell'ordine: temperatura, pressione di CO₂ pura, rapporto liquido-solido (L/S), velocità di agitazione, tempo, dimensione delle particelle, la frazione di Calcio o Magnesio laddove disponibile. Tenendo conto della mineralogia del materiale utilizzato, si riporta successivamente il parametro R_{CO2}, che rappresenta la quantità in peso stechiometrica di minerale da utilizzare per unità di peso di CO₂ sequestrata (ton min / ton CO₂). E' interessante notare come questo rapporto sia più basso per l'olivina o il serpentino (R_{CO2}=1.8-2.1) rispetto alla wollastonite (R_{CO2}=2.8-3.1), evidentemente a causa della maggiore concentrazione di Magnesio nei corrispondenti silicati rispetto a quella di calcio nella wollastonite. Va comunque sottolineato che il rapporto R_{CO2} non esprime l'effettiva richiesta di minerale, in quanto non tiene conto dell'effettiva conversione di calcio o magnesio a carbonati, indicata in tabella come Rx, che dipende dalle condizioni operative. A titolo esemplificativo, sempre con riferimento alla Tabella 58, è interessante confrontare i valori di Rx ottenuti utilizzando Olivina (Prove O1 e O2); le due prove, distinte esclusivamente da una diversa distribuzione granulometrica delle particelle (38 contro 75 um), sono state caratterizzate da valori di conversione molto diversi (Rx=0.61 contro 0.16). Analoga osservazione emerge dal confronto tra le prove W3 e W7 per la wollastonite. Questa differenza si ripercuote ovviamente nel calcolo della quantità effettiva di minerale per unità di CO₂ sequestrata, che è ovviamente nettamente superiore nel caso della prova O2 (R_{eff}=11.250 ton min/ ton CO₂) rispetto alla prova O1 (R_{eff}=2.951 ton min/ ton CO₂) ed analogamente nella prova W3 rispetto alla W7.

Tabella 58. Condizioni operative del processo di carbonatazione

ID	Materiale	Formula	T K	P CO2 Mpa	L/S l/kg	V agitazione rpm	Tempo h	d Part m	X Ca /Mg adim	R _{CO2} ton min/ton CO2	R _x adim	R _{eff} ton min/ton CO2
O1	Olivina (forsterite)	Mg ₂ SiO ₄	458	15	5,67	1000	1	0,000038	-	1,8	0,61	2,951
O2	Olivina (forsterite)	Mg ₂ SiO ₄	458	15	5,67	1000	1	0,000075	-	1,8	0,16	11,250
O3	Olivina (forsterite)	Mg ₂ SiO ₄	458	14,8035	5,69	2000	1	0,000037	-	1,8	0,81	2,222
S1	Serpentino (antigorite)	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	428	14,8035	5,69	2000	1	0,000037	-	2,1	0,82	2,561
W1	Wollastonite	CaSiO ₃	473	3,9476	5,69	2000	1	0,000037	-	2,8	0,82	3,415
W2	Wollastonite	CaSiO ₃	473	3,9476	5,69	2000	1	0,000038	-	2,8	0,43	6,512
W3	Wollastonite (85% ore grade)	CaSiO ₃	423	2	5	500	0,25	0,000106	0,29	3,135	0,35	8,957
W4	Wollastonite (85% ore grade)	CaSiO ₃	423	2	5	500	1	0,000106	0,29	3,135	0,45	6,966
W5	Wollastonite (85% ore grade)	CaSiO ₃	473	4	10	500	1	0,000038	0,29	3,135	0,72	4,354
W6	Wollastonite (85% ore grade)	CaSiO ₃	473	2	5	500	0,25	0,000038	0,29	3,135	0,7	4,478
W7	Wollastonite (85% ore grade)	CaSiO ₃	423	2	5	500	0,25	0,000038	0,29	3,135	0,6	5,225
W8	Wollastonite (85% ore grade)	CaSiO ₃	373	2	5	500	0,25	0,000038	0,29	3,135	0,35	8,957

2.1.3 DEFINIZIONE DELLO SCHEMA DI PROCESSO

La

Figura 44 riporta lo schema di un possibile processo di carbonatazione in fase acquosa, nel quale sono inserite le principali operazioni unitarie ed apparecchiature di processo necessarie. Seguendo il percorso del minerale, questi viene dapprima alimentato ad una sezione di attivazione meccanica tramite macinazione (A), il cui scopo è quello di operare una riduzione dimensionale del materiale, incrementando la frazione fine che è caratterizzata da una maggiore velocità di dissoluzione e quindi da una maggiore conversione (Rx più elevato). Successivamente, il materiale macinato viene inviato ad un Miscelatore (B) nel quale viene preparato lo slurry acqua-minerale da alimentare alla sezione di carbonatazione, mediante apposita pompa (C). Come riportato in Tabella 58, le condizioni operative del reattore di carbonatazione sono generalmente caratterizzate da pressione e temperatura piuttosto elevate. Per questo motivo, il calore dello slurry uscente da reattore può essere utilizzato per preriscaldare lo slurry alimentato al reattore (Scambiatore D), il quale viene ulteriormente riscaldato fino alla temperatura del reattore di carbonatazione (F) tramite lo scambiatore E. Lo slurry contenente il minerale carbonatato, uscente dal reattore F, dopo il recupero termico nello scambiatore D, viene depressurizzato ed alimentato ad un'unità di separazione (H), ottenendo una soluzione liquida eventualmente da ricircolare al reattore di miscelazione (B) ed una corrente solida che costituisce il prodotto carbonatato da inviare ad una sezione di essiccamento, non inclusa nello schema. Lo schema di processo è completato dalla linea di alimentazione dell'anidride carbonica. Questa viene sottoposta a compressione (unità G) ed inviata al reattore.

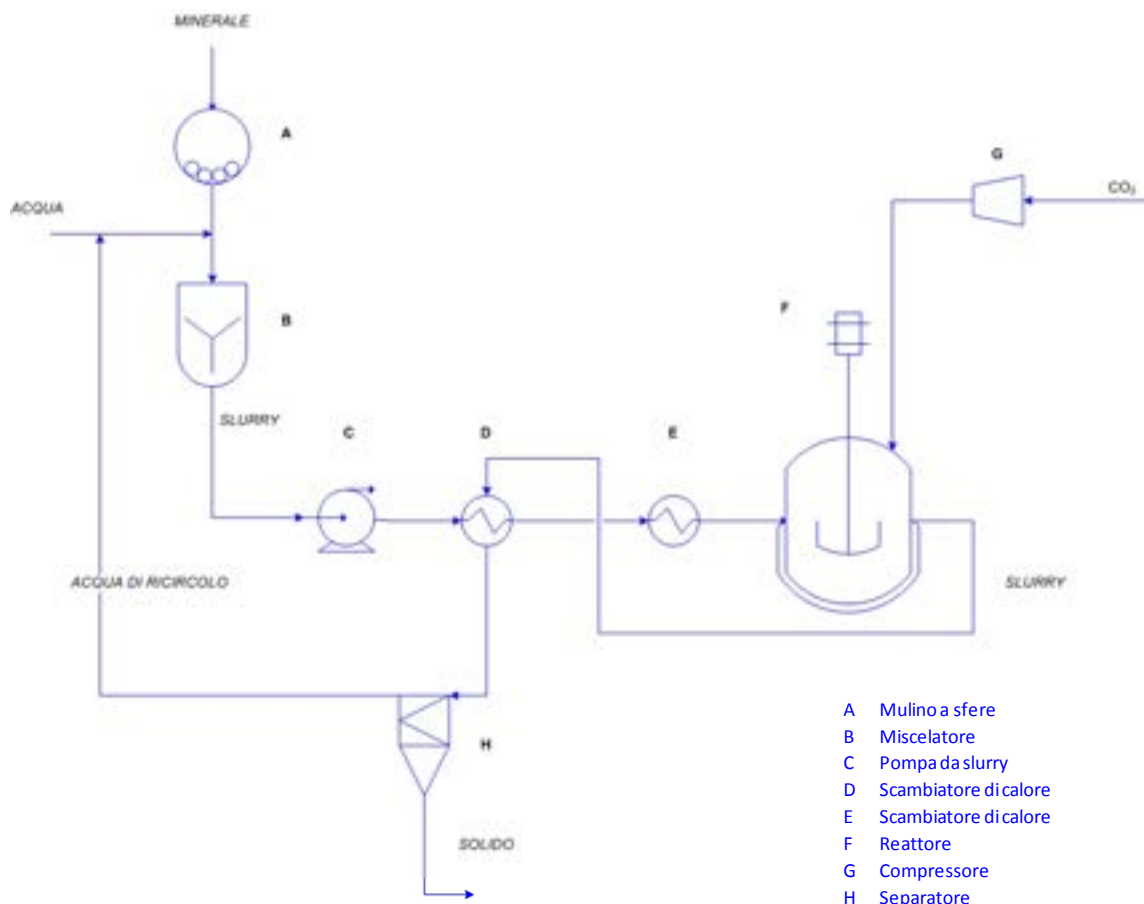


Figura 44. Schema del processo di carbonatazione minerale in fase acquosa

2.1.4 BILANCI DI MATERIA ED ENERGIA

Per ciascuna operazione unitaria/apparecchiatura prevista, si propone in questa sezione una breve descrizione corredata con la definizione dei corrispondenti bilanci materiali ed energetici. Tutti i valori stimati, per uniformità di calcolo, saranno tutti normalizzati ad una stessa unità funzionale, che nello specifico è riferita alla CO₂ emessa da un impianto di generazione di energia a gas naturale di potenza termica 20 MW, che, assumendo un'energia specifica prodotta di 20 GJ/t CO₂ emessa, risulta uguale a 1 kg/s (0.001 t/s).

Unità A: Mulino a sfere

Il mulino a sfere consente di ridurre la dimensione granulometrica delle particelle di minerale, in modo da aumentarne la reattività nel processo di carbonatazione, con particolare riferimento allo step di dissoluzione che è funzione della superficie specifica esposta dal minerale alla fase acquosa. L'energia W necessaria per la riduzione dimensionale viene comunemente stimata utilizzando la formulazione di Bond (Eq. 16)

$$W = 0.01 W_i \left(\frac{1}{\sqrt{d_1}} - \frac{1}{\sqrt{d_0}} \right) \quad (16)$$

dove W_i rappresenta l'indice di lavoro standard di Bond, che è funzione della tipologia di materiale, d_0 il diametro iniziale delle particelle e d_1 il diametro finale obiettivo del trattamento. La tabella Tabella 59 riassume i valori dell'indice di Bond relativo ai minerali olivina, serpentino e wollastonite, oggetto di questo studio, mentre la stessa tabella riporta il valore del diametro assunto come rappresentativo del materiale in ingresso all'impianto (10 cm). Laddove il diametro finale del materiale risulti inferiore a 70 μ m, l'equazione di Bond viene modificata con un termine correttivo, fornendo la seguente espressione:

$$W = 0.01 W_i \left(\frac{1}{\sqrt{d_1}} - \frac{1}{\sqrt{d_0}} \right) * \frac{10.6 * 10^{-6} + d_1}{1.145 d_1} \quad (17)$$

I parametri nelle equazioni (16) e (17) utilizzati in questo lavoro sono riportati in Tabella 59, nella quale si è assunto di avere a disposizione diverse tipologie di materiale (wollastonite, olivina e serpentino), caratterizzati tutti da dimensione iniziale pari a 10 cm (Huijgen et al., 2006a).

Tabella 59. Parametri dell'equazione di Bond (Eq. 16 e 17)

d₀	0,1	m
W_i woll	16	kWh/t min
W_i woll	57600	kJ/t min
W_i oliv-serp	20	kWh/t min
W_i woll	72000	kJ/t min

I risultati ottenuti per le diverse condizioni operative elencate in Tabella 59 sono riportati in Tabella 60, nella quale la potenza assorbita dal mulino a sfere al netto dei rendimenti elettrici e termici (ultima colonna a sinistra) è stata stimata moltiplicando l'indice di Bond W_i per la portata di minerale Q_{MIN} , stimata a partire dai dati di Rx corrispondenti alla specifica condizione operativa testata. Dall'esame incrociato di Tabella 58 e Tabella 60 si evince che i minori requisiti energetici sono legati alle condizioni operative che richiedono una minore portata di minerale.

Tabella 60. Potenza assorbita dall'unità mulino a sfere.

ID	d1 m	W _i kJ/t min	W kJ/t min	Q _{MIN} t min/ s	P TH kW elet
O1	0,000038	72000	127919,96	0,00295	377,47
O2	0,000075	72000	80861,60	0,01125	909,69
O3	0,000037	72000	130435,61	0,00222	289,86
S1	0,000037	72000	130435,61	0,00256	334,04
W1	0,000037	57600	104348,49	0,00341	356,31
W2	0,000038	57600	102335,97	0,00651	666,37
W3	0,000106	57600	54124,59	0,00896	484,77
W4	0,000106	57600	54124,59	0,00697	377,04
W5	0,000038	57600	102335,97	0,00435	445,56
W6	0,000038	57600	102335,97	0,00448	458,29
W7	0,000038	57600	102335,97	0,00522	534,67
W8	0,000038	57600	102335,97	0,00896	916,58

Unità B: Miscelatore

Questa unità consente di formare lo slurry di minerale da inviare al reattore di carbonatazione mediante miscelazione del minerale con acqua, secondo un rapporto variabile a seconda della condizione operativa (rapporto L/S in Tabella 58). La potenza assorbita dall'unità di miscelazione è stata calcolata con la seguente equazione:

$$P = V * \mu * G^2 \quad (18)$$

Dove V è il volume della vasca di miscelazione, G il gradiente di velocità che dipende dall'intensità di miscelazione richiesta, μ la viscosità dello slurry (assunta pari a quella dell'acqua). La Tabella 61 riassume i parametri utilizzati in questo lavoro per dimensionare il comparto di miscelazione, dove τ è il tempo di residenza idraulico, v la velocità di rotazione dell'agitatore, ρ e μ rispettivamente densità e viscosità dello slurry, assunte in prima approssimazione pari a quella dell'acqua. Dall'applicazione dell'Eq. 18 si è stimata la potenza assorbita in corrispondenza di ciascuna condizione operativa elencata in Tabella 58, nella quale il volume totale delle vasche di miscelazione è stato stimato a partire dal tempo di residenza idraulico (vedi Tabella 61) e dalla portata di acqua, che varia a seconda della condizione operativa in quanto legata alla portata di minerale ed al rapporto liquido solido richiesti (Tabella 62).

Tabella 61. Parametri per il calcolo del volume delle vasche e per l'Eqn.18)

τ	0,1	h
v	2,5	giri/s
ρ	1000	kg/m ³
G	500	s ⁻¹
μ	0,001	Pa s
Vasche	2	--

Tabella 62. Potenza assorbita dall'unità di miscelazione

ID	Q_{ACQUA} l/h	V_{TOT} m ³	V_{MIXER} m ³	P_{MIXER} kW	PTH_{TOT} kW elett
O1	60196,72	6,02	3,01	0,75	1,50
O2	229500	22,95	11,48	2,87	5,74
O3	45508,98	4,55	2,28	0,57	1,14
S1	52446,33	5,24	2,62	0,66	1,31
W1	69928,44	6,99	3,50	0,87	1,75
W2	133351,9	13,34	6,67	1,67	3,33
W3	161218,1	16,12	8,06	2,02	4,03
W4	125391,8	12,54	6,27	1,57	3,13
W5	156739,8	15,67	7,84	1,96	3,92
W6	80609,05	8,06	4,03	1,01	2,02
W7	94043,89	9,40	4,70	1,18	2,35
W8	161218,1	16,12	8,06	2,02	4,03

Unità C: Pompa da slurry

Questa unità consente di alimentare lo slurry di minerale alla pressione operativa prevista nel reattore di carbonatazione, il cui valore dipende dalla condizione operativa selezionata (vedi Tabella 58). La potenza corrispondente, calcolata utilizzando l'equazione per una pompa idraulica ideale, è riportata in Tabella 63 per le diverse condizioni operative di Tabella 58.

Tabella 63. Potenza richiesta per la pompa dello slurry (Unità C)

ID	Q _{MIN} kg min/s	Q _{ACQUA} kg/s	Q _{TOT} kg/s	Δp Mpa	P TH kW
O1	2,95	16,72	19,67	14,9	293,1148
O2	11,25	63,75	75,00	14,9	1117,5
O3	2,22	12,64	14,86	14,70	218,547
S1	2,56	14,57	17,13	14,70	251,8621
W1	3,41	19,42	22,84	3,85	87,8761
W2	6,51	37,04	43,55	3,85	167,5777
W3	8,96	44,78	53,74	1,9	102,1048
W4	6,97	34,83	41,80	1,9	79,41484
W5	4,35	43,54	47,89	3,9	186,7816
W6	4,48	22,39	26,87	1,9	51,0524
W7	5,22	26,12	31,35	1,9	59,56113
W8	8,96	44,78	53,74	1,9	102,1048

Unità D/E: Scambiatori di calore

Assumendo che la compressione alla pressione operativa non abbia implicato alcun effetto sulla temperatura della corrente slurry, si prevede che la stessa debba essere riscaldata dalla temperatura ambiente fino alla temperatura di reazione, che dipende dalla condizione operativa scelta tra quelle di Tabella 58. Come illustrato in

Figura 44, parte del calore necessario viene recuperato dalla corrente uscente dal reattore di carbonatazione mediante il primo scambiatore, etichettato con la lettera D e schematizzato in Figura 45. Si è assunto di preriscaldare lo slurry da 20°C ad una temperatura di 40 °C inferiore a quella del reattore di carbonatazione, di raffreddare la corrente di slurry uscente dal reattore di carbonatazione fino ad una temperatura di 20 °C superiore a quella della corrente entrante e di utilizzare uno schema in controcorrente. Le portate di minerale e di acqua da preriscaldare sono state stimate sulla base dei dati di Tabella 58, calcolando la portata di minerale necessaria sulla base del fattore Rx, assumendo ovviamente come riferimento una portata di CO₂ sequestrata pari a 1 kg/s e la portata d'acqua di conseguenza sulla base del parametro L/S. I risultati sono riportati in Tabella 64, nella quale sono riportati anche i dati di portata relativi ai prodotti. Questi sono stati stimati assumendo che la corrente sia costituita, oltre che da acqua, dai prodotti di reazione (carbonati e silicio) formati nel reattore a seguito del processo di carbonatazione (vedi Eq. (2), (3), (4)) nonché da una quota parte di reagenti minerali non convertiti, in quantità funzione della condizione operativa ed in particolare della conversione corrispondente del minerale a carbonati:

Il duty energetico richiesto per riscaldare i reagenti ed il calore sensibile recuperabile dai prodotti sono stati quindi calcolati moltiplicando le suddette portate per il calore specifico massivo rispettivamente di ciascun prodotto e ciascun reagente, ottenuti integrando le espressioni delle capacità termiche dei reagenti in funzione della temperatura ricavate da letteratura (Robie et al., 1978). Il risultato di questa integrazione, riportato nelle colonne "Riscaldamento" e "Raffreddamento" di Tabella 65, moltiplicato per le portate di reagenti e prodotti riportati in Tabella 64 ha consentito di calcolare il calore richiesto per preriscaldare i reagenti fino a 40 °C sotto la temperatura di carbonatazione ed il calore recuperato dalla corrente di prodotti. I valori ottenuti per quasi tutte le condizioni operative corrisponderebbero ad un'efficienza di rendimento dello scambio termico pari a circa l'80%, che può ritenersi ragionevole.

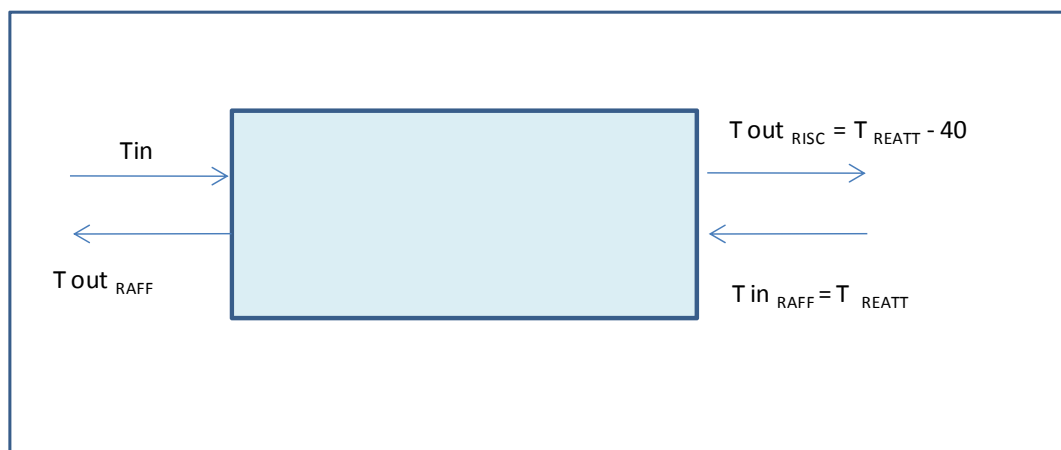


Figura 45. Schema di processo dello scambiatore D (vedi

Figura 44)

Tabella 64. Portate di reagenti e prodotti alimentati allo scambiatore di calore (unità D)

ID	T_{REATT} K	$T_{out\ RISC}$ K	reagenti		prodotti			
			Q_{MIN} kg min/s	Q_{ACQUA} kg/s	Q_{SiO2} kg/s	Q_{CARB} kg/s	$Q_{H2O\ FORM}$ kg/s	$Q_{MIN\ RESIDUO}$ kg/s
O1	458	418	2,951	16,721	0,683	1,916	---	1,151
O2	458	418	11,250	63,750	0,683	1,916	---	9,450
O3	458	418	2,222	12,641	0,683	1,916	---	0,422
S1	428	388	2,561	14,568	0,911	1,916	0,273	0,461
W1	473	433	3,415	19,425	1,366	2,275	---	0,615
W2	473	433	6,512	37,042	1,366	2,275	---	3,712
W3	423	383	8,957	44,783	1,366	2,275	---	5,822
W4	423	383	6,966	34,831	1,366	2,275	---	3,831
W5	473	433	4,354	43,539	1,366	2,275	---	1,219
W6	473	433	4,478	22,391	1,366	2,275	---	1,343
W7	423	383	5,225	26,123	1,366	2,275	---	2,090
W8	373	333	8,957	44,783	1,366	2,275	---	5,822

Tabella 65. Energia termica richiesta dai reagenti e rilasciata dai prodotti (unità D)

ID	RISCALDAMENTO		RAFFREDDAMENTO					P RISCALD KW term	P RAFFRED KW term
	cp dT MIN RISC Kj/kg	cp dT H2O RISC kJ/kg	cp dT SiO2 RAFF Kj/kg	cp dT CARB RAFF Kj/kg	cp dT H2O FORM RAFF Kj/kg	cp dT MIN RES RAFF Kj/kg	cp dT H2O RAFF kJ/kg		
O1	114,64	235,81	124,17	152,21	---	137,93	275,37	4281,40	5139,69
O2	114,64	235,81	124,17	152,21	---	137,93	275,37	16322,85	19234,57
O3	114,64	235,81	124,17	152,21	---	137,93	275,37	3235,77	3915,72
S1	116,67	178,64	96,57	118,43	217,63	147,86	217,63	2901,34	3612,90
W1	115,09	264,55	138,30	153,05	---	136,39	304,41	5531,84	6533,84
W2	115,09	264,55	138,30	153,05	---	136,39	304,41	10549,09	12319,17
W3	71,51	169,15	92,06	102,59	---	91,35	208,05	8215,67	10207,95
W4	71,51	169,15	92,06	102,59	---	91,35	208,05	6389,97	7955,68
W5	115,09	264,55	138,30	153,05	---	136,39	304,41	12019,47	13956,83
W6	115,09	264,55	138,30	153,05	---	136,39	304,41	6439,14	7536,37
W7	71,51	169,15	92,06	102,59	---	91,35	208,05	4792,47	5984,94
W8	30,39	74,81	48,46	54,24	---	48,21	112,87	3622,30	5524,92

Come detto in precedenza, il primo scambiatore (unità D) è previsto preriscaldare lo slurry ad una temperatura inferiore di 40 °C rispetto a quella del reattore di carbonatazione. Il calore necessario per portare lo slurry alla temperatura di processo è stato calcolato con lo stesso metodo discusso in precedenza per ciascuna condizione operativa prevista in Tabella 58. Assumendo il reattore di carbonatazione adiabatico, si è inoltre assunto che il calore della reazione di carbonatazione fornisca un contributo al riscaldamento dello slurry una volta alimentato al reattore. Tale calore è stato calcolato per la portata di CO₂ sequestrata di riferimento pari a 1 kg/s, a partire dai calori di reazione in condizioni standard disponibili per le reazioni di carbonatazione (Eq. (2), (3) e (4)), riportati alle condizioni operative di reazione utilizzando le espressioni delle capacità termiche dei reagenti in funzione della temperatura ricavate da letteratura (Robie et al., 1978) e la stechiometria delle reazioni stesse. I risultati, riportati in Tabella 66, evidenziano che per tutte le condizioni operative il calore di reazione risulta fornire solo una frazione del calore necessario per completare il riscaldamento dello slurry alla temperatura di reazione. L'ultima colonna della Tabella 66 riporta il calore da fornire, che dovrà necessariamente provenire da una sorgente esterna di calore a temperatura superiore a quella di carbonatazione per la specifica condizione operativa.

Tabella 66. Energia termica netta da fornire nello scambiatore E.

					(Robie et al. 1978)											
ID	Q _{MIN} kg min/s	Q _{ACQUA} kg/s	T _{IN RISC2} K	T _{OUT RISC2} K	cp dT _{OLIV} J/mol	cp dT _{SERP} J/mol	cp dT _{WOLL} J/mol	cp dT _{CO2} J/mol	cp dT _{MgCO3} J/mol	cp dT _{SiO2} J/mol	cp dT _{H2O} J/mol	cp dT _{CaCO3} J/mol	Σ cp dT kJ/mol CO2	P _{RISCALD} KW term	P _{REAZ} KW term	P _{DA FORNIRE} KW term
O1	2,951	16,721	418	458	21196,06	---	---	6452,32	13991,71	8149,20	5460,84	---	1,016	5517,57	-1999,637	3517,9
O2	11,250	63,750	418	458	21196,06	---	---	6452,32	13991,71	8149,20	5460,84	---	1,016	21035,73	-1999,637	19036,1
O3	2,222	12,641	418	458	21196,06	---	---	6452,32	13991,71	8149,20	5460,84	---	1,016	4170,01	-1999,637	2170,4
S1	2,561	14,568	388	428	---	39808,54	---	5168,67	11144,06	6490,78	4421,56	---	-0,019	4001,61	-1454,983	2546,6
W1	3,415	19,425	433	473	---	---	17141,46	7105,61	---	8998,21	5983,56	16586,12	1,337	6961,14	-2015,062	4946,1
W2	6,512	37,042	433	473	---	---	17141,46	7105,61	---	8998,21	5983,56	16586,12	1,337	13274,72	-2015,062	11259,7
W3	8,957	44,783	383	423	---	---	11911,18	4957,81	---	6219,76	4249,12	11537,00	0,888	11490,18	-2025,278	9464,9
W4	6,966	34,831	383	423	---	---	11911,18	4957,81	---	6219,76	4249,12	11537,00	0,888	8936,81	-2025,278	6911,5
W5	4,354	43,539	433	473	---	---	17141,46	7105,61	---	8998,21	5983,56	16586,12	1,337	15115,84	-2015,062	13100,8
W6	4,478	22,391	433	473	---	---	17141,46	7105,61	---	8998,21	5983,56	16586,12	1,337	8104,37	-2015,062	6089,3
W7	5,225	26,123	383	423	---	---	11911,18	4957,81	---	6219,76	4249,12	11537,00	0,888	6702,60	-2025,278	4677,3
W8	8,957	44,783	333	373	---	---	6900,51	2900,22	---	3600,25	2535,92	6699,68	0,499	6841,40	-2034,109	4807,3

Unità F: Reattore di carbonatazione

Come discusso in precedenza, il reattore di carbonatazione è stato assunto adiabatico. Ne consegue che per questa unità non è previsto alcun processo di scambio termico. L'unico requisito energetico è pertanto legato al lavoro richiesto per l'agitazione dello slurry all'interno del reattore. La Tabella 67 riporta per ciascuna condizione operativa, oltre alle condizioni operative già indicate in Tabella 58 (temperatura, pressione, tempo di residenza), la densità del minerale e dell'acqua alle condizioni operative del reattore (ρ_{MIN} e ρ_{H2O}), che sono state utilizzate per calcolare le corrispondenti portate massive e volumetriche (Q_{MIN} e Q_{ACQUA}). La correzione della densità dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione è stata tenuta in conto mediante la seguente equazione:

$$\rho_1 = \frac{\rho_0}{1 + \beta(t_1 - t_0)} \cdot \frac{1}{1 - \frac{(p_1 - p_0)}{E}} \quad (19)$$

dove ρ_0 rappresenta la densità a condizioni standard, β il coefficiente di espansione volumetrica, E il modulo di elasticità del fluido, i cui valori per l'acqua sono riportati in Tabella 68. I dati di portata volumetrica totale Q_{TOT} (somma di acqua e minerale) sono stati utilizzati per stimare il volume del comparto

di carbonatazione (V_{TOT}). Nel caso specifico, si è ipotizzato di suddividere questo comparto in sei reattori in parallelo, calcolando la potenza richiesta per l'agitazione di ciascun comparto (P_{MIXER}) mediante l'equazione 18, utilizzando i parametri riportati in Tabella 68 ed il volume del singolo comparto (V_{MIXER}), riportato in Tabella 67.

Tabella 67. Potenza richiesta per l'agitazione del reattore di carbonatazione (Unità F)

ID	τ h	T_{REACT} K	P_{REACT} Mpa	ρ_{H2O} kg/m ³	ρ_{MIN} kg/l	Q_{MIN} kg min/s	Q_{MIN} l/s	Q_{ACQUA} kg/s	Q_{TOT} l/s	Q_{TOT} kg/s	V_{TOT} m ³	V_{MIXER} m ³	P_{MIXER} kW	P_{TOT}^{TH} kW elett
O1	1	458	15	973,1527	3,2	2,95082	0,922	17,18	17,643	20,133	63,52	10,59	2,65	15,88
O2	1	458	15	973,1527	3,2	11,25	3,516	65,51	67,266	76,759	242,16	40,36	10,09	60,54
O3	1	458	14,8035	973,0631	3,2	2,22222	0,694	12,99	13,336	15,214	48,01	8,00	2,00	12,00
S1	1	428	14,8035	978,748	2,8	2,56098	0,915	14,88	15,483	17,446	55,74	9,29	2,32	13,93
W1	1	473	3,9476	965,3376	2,9	3,41463	1,177	20,12	20,602	23,537	74,17	12,36	3,09	18,54
W2	1	473	3,9476	965,3376	2,9	6,51163	2,245	38,37	39,288	44,884	141,44	23,57	5,89	35,36
W3	0,25	423	2,00	973,8626	2,9	8,95656	3,088	45,98	47,871	54,941	43,08	7,18	1,80	10,77
W4	1	423	2,00	973,8626	2,9	6,96621	2,402	35,77	37,233	42,732	134,04	22,34	5,58	33,51
W5	1	473	4,00	965,3612	2,9	4,35388	1,501	45,10	45,040	49,455	162,14	27,02	6,76	40,54
W6	0,25	473	2,00	964,4624	2,9	4,47828	1,544	23,22	23,936	27,695	21,54	3,59	0,90	5,39
W7	0,25	423	2,00	973,8626	2,9	5,22466	1,802	26,82	27,925	32,049	25,13	4,19	1,05	6,28
W8	0,25	373	2,00	983,4478	2,9	8,95656	3,088	45,54	47,871	54,493	43,08	7,18	1,80	10,77

Tabella 68. Parametri utilizzati nell'equazione 19.

ρ_{OLIV}	3,2	kg/l
ρ_{SERP}	2,8	kg/l
ρ_{WOLL}	2,9	kg/l
ρ	998,3	kg/m ³
p_0	0,1	Mpa
β	0,0002	(m ³ /m ³ °C)
E	2150	Mpa
t_0	293	K
$N_{Reattori}$	6	--
G	500	s ⁻¹
μ	0,001	Pa s

Unità G: Compressore

Questa unità è dedicata alla compressione della CO₂, supposta disponibile a pressione atmosferica, fino alla pressione operativa del reattore di carbonatazione. Prima di analizzare nel dettaglio il procedimento di calcolo applicato, va sottolineato che solitamente nei sistemi CCS (Carbon Capture and Storage) l'energia necessaria per la compressione della CO₂ ed il suo trasporto al sito di stoccaggio, non viene inclusa nelle valutazioni energetiche relative alle tecniche di stoccaggio geologico. Pertanto, sebbene questo contributo sia qui riportato per completezza di trattazione, non verrà incluso nel computo totale dei requisiti energetici del processo di stoccaggio mediante carbonatazione minerale.

La stima dell'energia richiesta per la compressione della CO₂ è stata effettuata utilizzando la seguente equazione, valida in condizioni subcritiche,

$$P = m \cdot Z_s \cdot \frac{R \cdot T_{IN}}{M \cdot \eta_{IS}} \cdot \frac{k_s}{k_s - 1} \cdot \left(C_R^{\frac{k_s - 1}{k_s}} - 1 \right) \quad (20)$$

i cui parametri sono riportati, unitamente alle conversioni utilizzate, in Tabella 69.

I risultati, ottenuti assumendo di suddividere la compressione in cinque stadi, ciascuno caratterizzato da un rapporto di compressione pari a circa 2.4, sono riassunti in Tabella 70. Si può notare che per tutte le condizioni operative subcritiche (pressione inferiore a 7.38 MPa) la potenza totale richiesta (PTOT) è la somma della potenze associate ai diversi stadi richiesti. Fanno eccezione le condizioni operative O1-O4, per le quali alla potenza di compressione risultante dall'applicazione dell'equazione 20 è stato aggiunto un termine legato alla pressurizzazione del fluido supercritico mediante una boosting pump, che nel caso specifico è stata calcolata utilizzando la stessa relazione di una pompa idraulica. Si rileva in ogni caso come il contributo della boosting pump sia sostanzialmente trascurabile rispetto a quello della compressione.

Tabella 69. Parametri dell'equazione 20

M	44,01	kg/kmol		Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5
R	8,314	kJ/kmol K	Pin (Mpa)	0,1	0,24	0,56	1,32	3,12
Tin	313,15	K	Pfin (Mpa)	0,24	0,56	1,32	3,12	7,38
ηis	0,75		Zs	0,995	0,985	0,97	0,935	0,845
kg/t conv	1000		ks	1,277	1,286	1,309	1,379	1,704
h/d	24		CR	2,4	2,333	2,357	2,364	2,365
s/h	3600		P (kW)	75,6663	72,4407	72,7150	71,5664	68,9136
m	1	kg/s CO ₂						

Tabella 70. Potenza richiesta per la compressione della CO₂

ID	P CO ₂ Mpa	Compression					Boosting Pump	Ptot kW
		Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5		
O1	15	75,666	72,441	72,715	71,566	68,9136	7,62	368,922
O2	15	75,666	72,441	72,715	71,566	68,9136	7,62	368,922
O3	14,8035	75,666	72,441	72,715	71,566	68,9136	7,42	368,7255
S1	14,8035	75,666	72,441	72,715	71,566	68,9136	7,42	368,7255
W1	3,9476	75,666	72,441	72,715	71,566	16,4687	0	308,86
W2	3,9476	75,666	72,441	72,715	71,566	16,4687	0	308,86
W3	2	75,666	72,441	72,715	32,463	0	0	253,28
W4	2	75,666	72,441	72,715	32,463	0	0	253,28
W5	4	75,666	72,441	72,715	71,566	17,4400	0	309,83
W6	2	75,666	72,441	72,715	32,463	0	0	253,28
W7	2	75,666	72,441	72,715	32,463	0	0	253,28
W8	2	75,666	72,441	72,715	32,463	0	0	253,28

Unità H: Separatore

I consumi energetici di questa unità sono stati assunti in prima approssimazione ipotizzando di utilizzare un separatore centrifugo, in grado di trattare 30 m³/h di sospensione (vedi Tabella 71). Pertanto, una volta stimata la portata di slurry da separare per ciascuna condizione operativa (vedi Tabella 72), è stato possibile definire il numero di unità di separazione da utilizzare e la potenza complessivamente richiesta, riportata nell'ultima colonna di Tabella 72. Sebbene si tratti di una stima molto approssimata, si rileva che l'entità della potenza richiesta è senz'altro trascurabile rispetto alle altre operazioni unitarie.

Tabella 71. Parametri per il calcolo della potenza associata al separatore L/S.

ρ_{OLIV}	3,2	kg/l
ρ_{SERP}	2,8	kg/l
ρ_{WOLL}	2,9	kg/l
ρ_{SiO_2}	2,9	kg/l
ρ_{MgCO_3}	2,98	kg/l
ρ_{CaCO_3}	2,71	kg/l
$\rho_{\text{H}_2\text{O}(313\text{ K})}$	0,994	kg/l
Q_{TRATTATA}	30000	l/h
$P_{\text{SEPARATORE}}$	30	kW

Tabella 72. Potenza associata all'unità di separazione L/S

ID	Q_{SiO_2} kg/s	Q_{CARB} kg/s	$Q_{\text{H}_2\text{O FORM}}$ kg/s	$Q_{\text{MIN RESIDUO}}$ kg/s	Q_{ACQUA} kg/s	ρ_{CARB} kg/l	$\rho_{\text{MIN RES}}$ kg/l	Q_{TOT} l/h	P_{SEP} kW
O1	0,68	1,92	0	1,15	16,72	2,98	3,2	76255,53	90
O2	0,68	1,92	0	9,45	63,75	2,98	3,2	340149,55	360
O3	0,68	1,92	0	0,42	12,64	2,98	3,2	53262,47	60
S1	0,91	1,92	0,27	0,46	14,57	2,98	2,8	61199,57	90
W1	1,37	2,27	0	0,61	19,42	2,71	2,9	80642,81	90
W2	1,37	2,27	0	3,71	37,04	2,71	2,9	176018,35	180
W3	1,37	2,27	0	5,82	44,78	2,71	2,9	225747,17	240
W4	1,37	2,27	0	3,83	34,83	2,71	2,9	169356,66	180
W5	1,37	2,27	0	1,22	43,54	2,71	2,9	173243,81	180
W6	1,37	2,27	0	1,34	22,39	2,71	2,9	98868,53	120
W7	1,37	2,27	0	2,09	26,12	2,71	2,9	120014,97	150
W8	1,37	2,27	0	5,82	44,78	2,71	2,9	225747,17	240

Consumi energetici complessivi

La Tabella 73 riassume i contributi ai consumi energetici delle diverse operazioni unitarie discusse singolarmente in precedenza. Come si può notare, per ogni operazione unitaria sono previste due colonne: la prima riporta la potenza netta richiesta per ciascuna operazione unitaria, mentre la seconda riporta la potenza termica richiesta, assumendo un'efficienza media delle apparecchiature elettriche del 90% ed una efficienza media di produzione di energia elettrica da combustibile fossile pari al 35%. Nell'ultima colonna di Tabella 73 viene riportata, per ciascuna condizione operativa, la potenza termica richiesta per il processo di carbonatazione. Da questa tabella è stato possibile selezionare, per ciascun minerale oggetto di valutazione, le condizioni operative ottimali, che sono riassunte in Tabella 74, dove viene anche riportata la

potenza totale assorbita, escludendo però in questo caso il contributo della compressione della CO₂, che come detto in precedenza viene solitamente attribuito agli step di cattura e trasporto. Dall'esame della Tabella 74, si può notare che la potenza termica assorbita varia da un minimo di circa 4 MW nel caso dell'olivina, equivalente ad una penalità energetica di circa il 20% rispetto ai 20 MW termici della centrale di riferimento, fino ad un massimo di circa 10 MW, pari a circa il 50% di penalità, per il serpentino attivato termicamente. In quest'ultimo caso, è da sottolineare come il pretrattamento termico contribuisca da solo con 6 MW, pari al 30% di penalità energetica.

Tabella 73. Potenza elettrica e termica totale ed associata a ciascuna unità operativa

ID	Pretrattamento		Mulino		Miscelatore		Pompa Slurry		Scambiatore 1		Scambiatore 2		Reattore		Compressore		Separatore		PTOT
	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW elett	kW term	kW term
O1	---	0	377,47	1198,31	1,50	4,78	293,11	930,52	---	0	---	3517,93	15,88	50,410	368,922	1171,18	90	285,714	7159
O2	---	0	909,69	2887,91	5,74	18,21	1117,50	3547,62	---	0	---	19036,09	60,54	192,188	368,922	1171,18	360	1142,857	27996
O3	---	0	289,86	920,18	1,14	3,61	218,55	693,80	---	0	---	2170,37	12,00	38,102	368,7255	1170,56	60	190,476	5187
S1	1899,22	6029,268	334,04	1060,45	1,31	4,16	251,86	799,56	---	0	---	2546,63	13,93	44,237	368,7255	1170,56	90	285,714	11941
W1	---	0	356,31	1131,15	1,75	5,55	87,88	278,97	---	0	---	4946,07	18,54	58,863	308,86	980,50	90	285,714	7687
W2	---	0	666,37	2115,47	3,33	10,58	167,58	531,99	---	0	---	11259,66	35,36	112,250	308,86	980,50	180	571,429	15582
W3	---	0	484,77	1538,95	4,03	12,80	102,10	324,14	---	0	---	9464,90	10,77	34,194	253,28	804,08	240	761,905	12941
W4	---	0	377,04	1196,96	3,13	9,95	79,41	252,11	---	0	---	6911,53	33,51	106,381	253,28	804,08	180	571,429	9852
W5	---	0	445,56	1414,47	3,92	12,44	186,78	592,96	---	0	---	13100,78	40,54	128,686	309,83	983,58	180	571,429	16804
W6	---	0	458,29	1454,89	2,02	6,40	51,05	162,07	---	0	---	6089,31	5,39	17,097	253,28	804,08	120	380,952	8915
W7	---	0	534,67	1697,37	2,35	7,46	59,56	189,08	---	0	---	4677,33	6,28	19,946	253,28	804,08	150	476,190	7871
W8	---	0	916,58	2909,77	4,03	12,80	102,10	324,14	---	0	---	4807,29	10,77	34,194	253,28	804,08	240	761,905	9654

Tabella 74. Condizioni operative ottimali per diversi minerali

Minerale	OLIVINA	SERPENTINO	WOLLASTONITE
Minor richiesta di energia	O3	S1	W1
FABBISOGNI ENERGETICI			
(kW term)			
Pretrattamento	0	6029,27	0
A Mulino a sfere	920,18	1060,45	1131,15
B Miscelatore	3,61	4,16	5,55
C Pompa da slurry	693,80	799,56	278,97
D Scambiatore di calore	0	0	0
E Scambiatore di calore	2170,37	2546,63	4946,07
F Reattore	38,10	44,24	58,86
G Compressore	1170,56	1170,56	980,50
H Separatore	190,48	285,71	285,71
TOTALE (senza compressione)	4016,54	10770,02	6706,32

2.1.5 INTEGRAZIONE DEL PROCESSO DI CARBONATAZIONE

I risultati ottenuti hanno consentito di effettuare una valutazione puntuale e dettagliata dei consumi energetici associati al processo di carbonatazione, che oltre al reattore di carbonatazione include anche una serie di operazioni unitarie aggiuntive necessarie per il corretto funzionamento del processo.

Dallo studio emerge che il processo di carbonatazione minerale, così come potrebbe essere realizzato sulla base dello stato dell'arte attuale, costituisce ad oggi un'opzione di stoccaggio particolarmente energivora rispetto alle opzioni di stoccaggio geologico. Assumendo, infatti, la migliore condizione operativa

individuata in Tabella 74, lo stoccaggio minerale della CO₂ ridurrebbe del 20% circa l'energia disponibile da una centrale termica. Va sottolineato che tale penalità si aggiungerebbe a quella legata al processo di cattura, stimata tipicamente attorno al 20-25%, portando la penalità totale al 40-45%, ovvero alla necessità di costruire due centrali elettriche per produrre l'energia elettrica di una.

Risulta pertanto evidente che l'implementazione della carbonatazione minerale come efficace opzione di stoccaggio richiede ulteriori sforzi mirati ad una riduzione sostanziale dei consumi energetici associati. A tale scopo, è possibile individuare due possibilità, che ovviamente potrebbero essere combinate: integrazione energetica e carbonatazione diretta da fumi di combustione. Nel primo caso, si tratta di valutare le opportunità di integrazione del processo di carbonatazione con il ciclo di produzione di energia, per massimizzare le opportunità di recupero energetico, soprattutto per riuscire a bilanciare il calore necessario per portare lo slurry acqua-minerale alla temperatura di processo. Con riferimento alla Tabella 74 si tratterebbe di un risparmio di circa 2-4 MW, a seconda dei minerali considerati, con un impatto importantissimo sulla penalità energetica. La seconda opportunità consisterebbe nel realizzare la carbonatazione minerale utilizzando direttamente i fumi di combustione o ad esempio il gas di sintesi nel caso di un impianto basato sulla gassificazione. Si tratta di un'opzione già investigata nel caso della carbonatazione di alcuni residui industriali e già oggetto di alcuni brevetti internazionali (Da Costa et al., 2010). Accoppiando integrazione energetica e cattura diretta dai fumi, si riuscirebbe probabilmente a ridurre la penalità energetica complessiva sotto al 10%, rendendo lo stoccaggio minerale competitivo rispetto a quello geologico.

2.2 CARBONATAZIONE DI RESIDUI INDUSTRIALI

In questa sezione sono presentati e discussi i risultati delle prove di carbonatazione accelerata effettuate sui residui industriali selezionati (scorie di acciaieria).

Sono state campionate ed analizzate tre diverse tipologie di scorie d'acciaieria. Ciascuna tipologia è stata caratterizzata al fine di determinarne le principali proprietà fisiche, chimiche e mineralogiche, oltreché per studiarne il comportamento ambientale. I metodi utilizzati ed i risultati conseguiti sono riportati nel Paragrafo 2.2.1.

Ciascun materiale è stato quindi sottoposto ad esperimenti batch di carbonatazione ad umido. Questa fase sperimentale è stata condotta per studiare gli effetti dei diversi parametri operativi (temperatura, rapporto liquido solido, pressione di CO₂) sulla cinetica della reazione, per determinare il massimo sequestro di CO₂ ottenibile per ogni tipologia di residuo e confrontarlo con la capacità teorica calcolata in base alla composizione del materiale stesso. Per le scorie EAF, inoltre, sono state effettuate anche prove batch di carbonazione in slurry, adottando condizioni operative simili a quelle indicate da Huijgen et al., (2005). I risultati sono stati quindi confrontati con quelli ottenuti per lo stesso materiale nelle prove ad umido. I metodi utilizzati per entrambe le tipologie di esperimenti di carbonatazione ed i relativi risultati sono riportati nel Paragrafo 2.2.2.

Infine, sono stati valutati gli effetti del processo di carbonatazione sulle proprietà dei materiali trattati, ed in particolare sulla mineralogia e sul comportamento ambientale di ciascuna tipologia di scoria. I risultati conseguiti sono riportati nel Paragrafo 2.2.3.

2.2.1 CARATTERIZZAZIONE

Materiali

Ai fini dello studio sperimentale dei processi di carbonatazione, sono state impiegate tre tipologie di scorie provenienti da un impianto siderurgico situato nell'Italia centrale in cui vengono prodotti acciai speciali:

- Una miscela di scorie campionate dal sito di stoccaggio situato all'interno dell'impianto siderurgico stesso, indicata con il termine **mix**; questo materiale, che risultava piuttosto eterogeneo è stato suddiviso mediante vagliatura in 4 classi dimensionali che sono state caratterizzate separatamente.
- Le scorie campionate subito a valle del forno ad arco elettrico dopo la rimozione dei materiali metallici, indicate con come **scorie EAF**; questo materiale è stato macinato finemente.
- Le scorie prodotte durante la fase di affinazione dell'acciaio, campionate a valle delle unità di decarburazione con argon e ossigeno e di desolforazione, indicate come **scorie AOD**; a differenza delle altre tipologie di residui, queste scorie presentavano una granulometria omogenea, quindi l'unico pretrattamento effettuato è stato la rimozione per vagliatura del trattenuto a 150 µm.

Metodi

La caratterizzazione chimica, fisica e mineralogica di ciascuna tipologia e classe dimensionale di scorie ha riguardato la determinazione dei seguenti parametri: granulometria (soltanto per la miscela), perdita al fuoco, composizione elementale, contenuto di carbonati, cloruri e solfati e composizione mineralogica. La valutazione del comportamento ambientale dei diversi materiali prima e dopo il trattamento di carbonatazione, è stata effettuata mediante test di cessione a pH naturale (test EN-12457) e a pH variabile (CEN/TS 14429).

Caratterizzazione fisica

Per la miscela di scorie che, come detto, risultava particolarmente eterogenea da un punto di vista dimensionale, è stata determinata la distribuzione granulometrica applicando la procedura standard ASTM D422, previa essiccazione in stufa a 50 °C per un tempo pari a cinque giorni. Sulla base dei risultati, il materiale vagliato è stato separato in specifiche classi dimensionali.

La perdita al fuoco o LOI (Loss On Ignition) a 1000 °C misura la perdita in peso del campione dovuta al rilascio di:

- acqua gravifica;
- acqua chimicamente legata (reticolare o in idrossidi);
- CO₂, SO₂ e prodotti pirolitici volatili;
- materiale organico.

Tale misura viene utilizzata, in letteratura, come un parametro surrogato per calcolare il contenuto di carbonio totale, oltre che per esprimere l'efficienza di combustione, perché proprio a questa temperatura si ha la decomposizione del materiale organico.

La perdita al fuoco è stata determinata attraverso l'applicazione della procedura standard ASTM C25, che prevede che circa 1 g di materiale sia posto all'interno di crogiuoli di porcellana di tara nota in muffola alla temperatura di 400 °C per circa 30 minuti, e successivamente mantenuto all'interno della muffola fino a che la temperatura di questa raggiunge il valore di 1000 ± 5 °C, alla quale viene mantenuto per ulteriori 20 minuti. Al termine del ciclo termico, il materiale viene dunque pesato previo raffreddamento.

Il valore della LOI viene determinato come segue:

$$LOI = \frac{M_{tot_i} - M_{tot_f}}{M_{camp_i}} * 100 \quad (21)$$

assumendo per i simboli il seguente significato:

M_{tot_i} : peso iniziale del portacampione e del campione;

M_{tot_f} : peso finale del portacampione e del campione;

t : tara del crogiuolo;

M_{camp_i} : peso iniziale del campione;

M_{camp_f} : peso finale del campione.

Caratterizzazione chimica

La composizione elementale esprime il contenuto di macro e microelementi del materiale, previa dissoluzione della matrice solida e successiva determinazione della concentrazione in soluzione dei metalli mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico.

La dissoluzione della matrice è stata conseguita mediante applicazione della procedura della fusione alcalina, che prevede la completa fusione del materiale mediante impiego di tetraborato di litio come basso fondente e della successiva solubilizzazione del materiale fuso e raffreddato in una soluzione concentrata di acido nitrico. La metodica prevede l'esecuzione dei seguenti passi:

- vengono pesati esattamente 0.5g di materiale, posti all'interno di un crogiuolo di platino
- vengono aggiunti 3 g di tetraborato di litio e il contenuto del crogiuolo viene omogeneizzato mescolando delicatamente con l'ausilio di un bastoncino in vetro con punta in platino
- completata la omogeneizzazione, si aggiungono 0.5 g di tetraborato di litio distribuiti in modo quanto più possibile uniforme sulla superficie del materiale
- si pone il crogiuolo in muffola a $T = 1050$ °C per un tempo pari a 2 ore al termine delle quali si estrae il crogiuolo e si raffredda rapidamente in acqua
- si pone il crogiuolo contenente il campione vetrificato, in immersione all'interno di una soluzione di acido nitrico al 10% (v/v); la soluzione viene mantenuta in agitazione mediante impiego di ancorette magnetiche e piastra magnetica riscaldante; quando il campione risulta completamente disciolto, si provvede alla filtrazione su filtri lenti. La soluzione separata, portata a volume noto, viene dunque analizzata mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico in fiamma ovvero equipaggiato con fornello di grafite per gli elementi in tracce.

La determinazione del contenuto di carbonati è stata eseguita utilizzando il metodo 9 della Gazzetta Ufficiale (norma Normal 32/89), che si basa sul principio della calcimetria. Il campione da analizzare viene dapprima essiccato e successivamente posto a contatto con una soluzione di HCl all'interno di un calcimetro, il quale consente la misura del volume di CO₂ sviluppatosi a seguito della dissoluzione del CaCO₃. Ai fini della determinazione è stato impiegato il calcimetro di Dietrich-Fruhling che si compone delle seguenti unità: una bottiglia di reazione, una fialetta per l'aggiunta della soluzione di acido cloridrico, una bottiglia di livello, un rubinetto ed una buretta graduata (da 0 a 200 ml) per la misura del gas evoluto. Il metodo 9 prevede le seguenti azioni:

- si misurano pressione e temperatura ambiente al fine di determinare, con l'ausilio di apposite tabelle, la quantità di campione da utilizzare per la prova; la procedura è standardizzata così da ottenere che a 2 ml di CO₂ letti sulla buretta graduata corrisponde una quantità di CaCO₃ pari all'1% in massa del campione;
- si pesa esattamente la quantità di campione da analizzare nella bottiglia di reazione, contenente acqua distillata e si aggiungono 10 ml di acido cloridrico;
- si legge sulla buretta il volume di CO₂ evoluta.

Per la determinazione del contenuto di solfati è stata applicata una metodologia analitica basata sul metodo torbidimetrico, nella quale il campione viene trattato in accordo a quanto previsto dalla norma UNI 8520 parte 11a al fine di solubilizzare i solfati presenti nella matrice, la cui quantità viene successivamente determinata in accordo ai metodi analitici per le acque dell' IRSA-CNR. Il metodo prevede che lo ione solfato venga precipitato in ambiente acido (HCl) in presenza di cloruro di bario. La soluzione di solfato di bario così formata viene stabilizzata mediante aggiunta di una soluzione di glicerina e cloruro di sodio. La determinazione della concentrazione di solfati viene effettuata mediante spettrofotometria ad assorbimento molecolare, previa opportuna calibrazione dello strumento.

La procedura seguita prevede le seguenti azioni:

- si pesano 5 g di campione in una beuta da 250 ml, si aggiungono 150 ml di acqua distillata calda e si riscalda portando alla ebollizione; dopo circa 30 minuti si aggiungono 30ml di una soluzione di HCl (1:1) e si fa bollire per una decina di minuti.
- si filtra la soluzione su un filtro a fascia bianca (rapido) e si porta a volume con acqua distillata calda, sciacquando sia la beuta che il filtro;
- si determina la concentrazione di solfati in soluzione mediante determinazione spettrofotometrica U.V. visibile

La quantità di cloruri presenti nel materiale solido viene determinata per titolazione con nitrato d'argento previa estrazione in acqua, in accordo alla norma UNI 8520 parte 12a, semplificata in quanto la titolazione viene realizzata per via diretta. Il metodo analitico prevede la pesatura di 5 g di materiale, cui viene aggiunta una quantità pari a 200 ml circa di acqua distillata calda; si porta ad ebollizione e si pone in agitazione per 2 ore a caldo. La soluzione viene successivamente titolata con AgNO₃ previa separazione per filtrazione dei solidi presenti e in presenza di indicatore K₂CrO₄.

Caratterizzazione mineralogica

L'analisi della mineralogia delle scorie è stata effettuata mediante diffrazione a raggi X (X-ray diffraction, XRD). Il diffrattometro a raggi X usato per la sperimentazione è il Philips X'Pert PRO che utilizza il goniometro Bragg-Brentano, con un intervallo angolare 2θ iniziale 5° , finale 85° , quale passo angolare $0,02^\circ$ e con un intervallo di tempo di 2 s. Per individuare le fasi cristalline presenti nei campioni analizzati, ai diffrattogrammi sperimentali sono stati sovrapposti i diffrattogrammi di riferimento di alcuni composti per individuare quelli maggiormente presenti. Ogni composto in fase cristallina possiede una precisa "impronta" in termini di distribuzione dei picchi e delle relative intensità, c'è una forte relazione, infatti, tra la distribuzione dell'intensità e la diffrazione angolare. Mediante l'aiuto di un data base elettronico o attraverso il confronto con i diffrattogrammi di riferimento dei composti probabilmente presenti nel materiale è possibile risalire alla caratterizzazione mineralogica dei residui analizzati.

Comportamento ambientale

La valutazione del comportamento ambientale di tutti i residui selezionati è stata eseguita sia prima che dopo il trattamento di carbonatazione accelerata attraverso lo studio del rilascio di inquinanti dalla matrice solida a seguito del contatto con una soluzione lisciviante. In particolare, sono stati utilizzati due diverse tipologie di test, dedicati alla analisi rispettivamente dell'entità del rilascio a pH naturale del materiale (test EN 12457-2) e dell'influenza delle condizioni di pH sull'entità del rilascio dei contaminanti e sulla stabilità della matrice solida (test ANC).

Il test di cessione EN 12457-2, anche noto come test di conformità, consente di valutare il rilascio di inquinanti nelle condizioni di pH naturale del materiale, ovverosia che si instaurano quando il materiale viene posto a contatto con acqua deionizzata per un tempo sufficiente a raggiungere le condizioni di equilibrio termodinamico. Tale tipo di test viene utilizzato in accordo a quanto riportato nel Decreto Ministeriale del 3 agosto 2005, allegato 3, per valutare la conformità allo smaltimento finale in discarica, individuando altresì la classe di questa.

La procedura analitica prevede che il materiale venga posto a contatto con acqua adottando un rapporto L/S pari a 10 l/kg. Dopo un tempo pari a 24 ore, si determina il pH della soluzione, si provvede alla separazione del solido dal liquido e all'acidificazione a pH 2 di quest'ultimo, per la successiva determinazione della concentrazione dei contaminanti in soluzione mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico, sia nella configurazione in fiamma che in fornello di grafite, quest'ultima utilizzabile per la determinazione delle concentrazioni in tracce. In particolare, sono stati analizzati i seguenti elementi: Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, V, Zn.

Il test ANC consente di valutare l'entità del rilascio di macroelementi e di elementi in tracce in funzione delle condizioni del pH che si instaurano in soluzione in un tempo pari a 48 ore, nel quale si ipotizza siano raggiunte le condizioni di equilibrio termodinamico. La metodica analitica prevede che il materiale sia posto in contatto con soluzioni a concentrazioni crescenti di acido, che provocano la dissoluzione delle fasi mineralogiche solubili che, al diminuire del pH, interessa prima l'idrossido di calcio e in misura inferiore di magnesio, poi i silicati prevalentemente di calcio, seguiti da carbonato di calcio, altri silicati, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La metodica analitica prevede che diversi campioni di materiale vengano posti a contatto con soluzioni a concentrazioni crescenti di acido nitrico e in un rapporto liquido/solido pari a 10 all'interno di provette poste in agitazione per 48 ore. Trascorso tale intervallo di tempo, si procede alla misura del pH dell'eluato e

alla sua separazione dai solidi e successiva acidificazione fino a pH 2, condizione necessaria per garantire la corretta successiva determinazione dei metalli attraverso lettura allo spettrofotometro ad assorbimento atomico. Sono stati analizzati i seguenti metalli e metallodi: Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, V, Zn.

Risultati

Caratterizzazione fisica

Dall'analisi della distribuzione granulometrica della miscela di scorie, riportata in Figura 46, il materiale è risultato classificabile come sabbioso con un contenuto significativo di materiale fino ($d_{15} < 100 \mu\text{m}$).

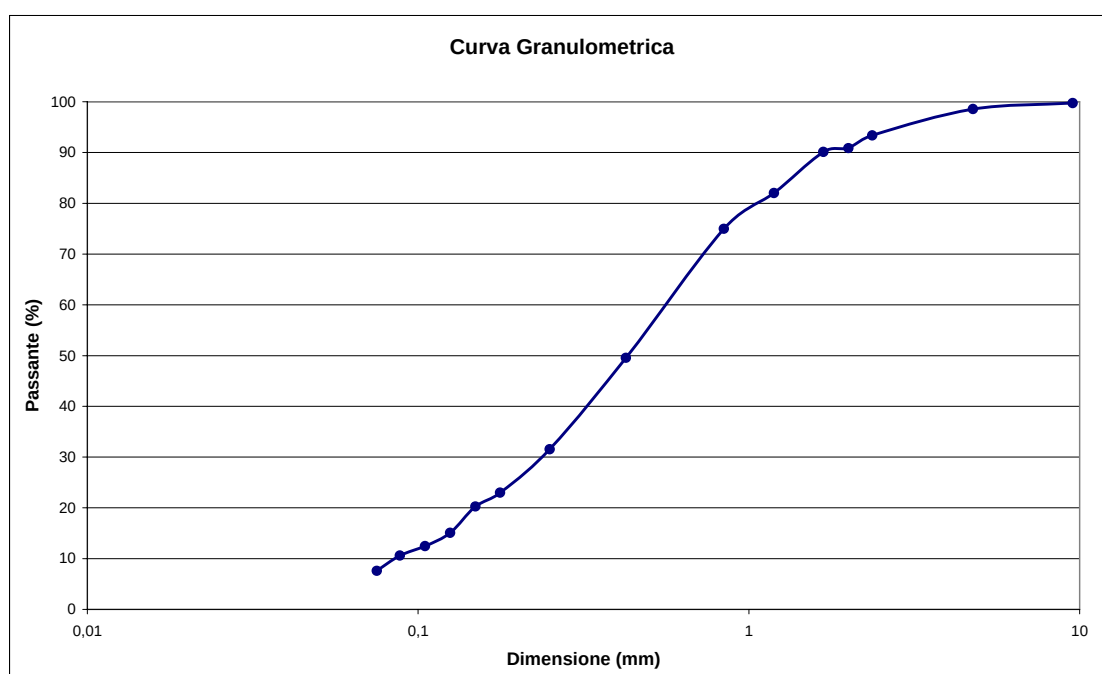


Figura 46. Distribuzione granulometrica della miscela di scorie di acciaieria analizzate

Dopo la rimozione della frazione con dimensione maggiore di 2 mm (<10% in peso) il materiale è stato suddiviso mediante vagliatura in quattro classi dimensionali principali, caratterizzate dai seguenti intervalli dimensionali e percentuali in peso rispetto al totale dei residui (come riportato anche Figura 47):

- Classe A: $425 < \Phi < 2000 \mu\text{m}$ (pari al 45.5% in peso del campione);
- Classe B: $177 < \Phi < 425 \mu\text{m}$ (pari al 29.2% in peso del campione);
- Classe C: $105 < \Phi < 177 \mu\text{m}$ (pari al 11.6% in peso del campione);
- Classe D: $\Phi < 105 \mu\text{m}$ (pari al 13.7% in peso del campione).

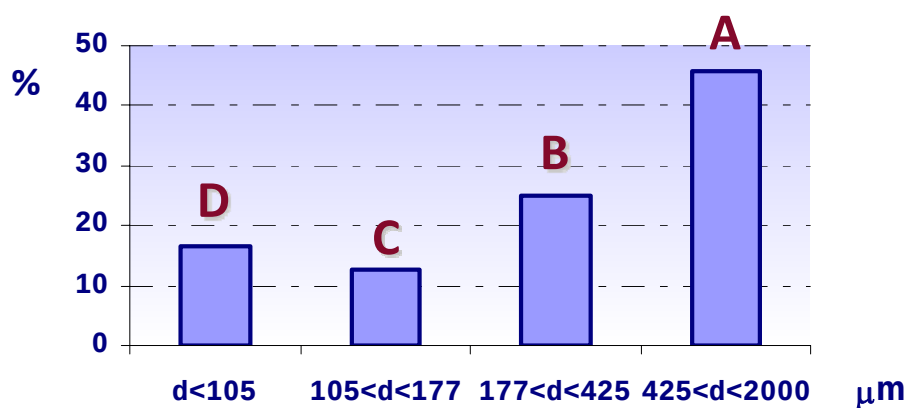


Figura 47. Suddivisione in classi della miscela di scorie d'acciaieria

Come anticipato, le scorie EAF sono state essiccate in stufa a 50 °C e direttamente macinate in un mulino con sfere di corindone per ottenere un materiale con dimensione dei grani inferiore a 150 μm, mentre le scorie AOD sono state anch'esse essiccate fino a peso costante a 50 °C e vagliate a 150 μm per rimuovere il sopravaglio (<10%).

Caratterizzazione chimica

I risultati dell'analisi della perdita al fuoco a 1000 °C e del contenuto di calcite dei diversi campioni analizzati sono riportati in Tabella 75. Per la miscela, i valori misurati hanno mostrato di diminuire nelle classi più grossolane. Per tutti i campioni misurati la LOI è risultata comunque piuttosto limitata, indicando un basso contenuto di fasi idrosside e di carbonati, in accordo con i risultati della calcimetria.

Tabella 75. LOI e contenuto di calcite dei diversi residui di acciaieria analizzati

Campione	LOI media %	Carbonati %
Mix Classe A	0.57	2.3
Mix Classe B	1.28	3.0
Mix Classe C	2.40	3.5
Mix Classe D	3.34	5.3
Scorie EAF	2.35	3.5
Scorie AOD	0.13	4.0

I risultati dell'analisi elementare condotta sulle diverse tipologie di scorie è riportata nella Tabella 76. I risultati sono apparsi in buon accordo con i dati mostrati da precedenti studi su queste tipologie di residui (si veda ad es.: Johnson et al., 2003; Shen e Forssberg, 2003; Teir et al., 2008). Le scorie analizzate sono infatti risultate composte principalmente da calcio, ferro, cromo e magnesio, i quali insieme costituiscono quasi il 70% in peso del materiale.

Il Contenuto di Ca è risultato particolarmente alto (35-50%) in peso, particolarmente nelle frazioni più fini della miscela e nelle scorie AOD. Anche il contenuto di Mg, seppure molto minore di quello del Ca, ha mostrato di aumentare per le scorie con una dimensione più fine dei grani. La composizione delle scorie EAF si è dimostrata complessivamente simile a quella della miscela (in particolare rispetto ai contenuti di Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo e V), in accordo con il fatto che le scorie EAF costituiscono una delle principali tipologie di residui generati durante la produzione dell'acciaio in impianti che utilizzano la tecnologia EAF (circa 90 kg su 150 kg per tonnellata di acciaio prodotto). Le scorie di affinazione analizzate, invece, presentavano un contenuto di Al, Cr, Fe, Mo, Ni e V inferiori a quelli misurati nelle scorie EAF, in accordo con risultati di studi precedenti (ad es: Shi,2004).

Tabella 76. Composizione elementale (g/kg) delle diverse scorie d'acciaieria analizzate

Elemento	Mix classe A	Mix classe B	Mix classe C	Mix classe D	scorie EAF	scorie AOD
Al	26.04	22.08	17.99	16.84	20.53	6.85
Ca	432.33	402.00	445.33	500.33	352.00	403.33
Cd	0.0517	0.0018	0.0143	0.0035	0.0003	0.0200
Cr	42.47	34.07	29.93	30.47	37.33	0.40
Cu	0.23	0.23	0.15	0.17	0.17	0.53
Fe	59.73	53.00	43.60	43.27	32.27	0.62
K	0.31	0.33	0.31	0.36	0.39	0.11
Mg	22.17	26.47	29.90	44.60	24.67	14.39
Mo	0.23	0.19	0.17	0.23	0.23	<0.002
Na	1.96	1.89	1.74	1.54	3.41	0.73
Ni	0.38	0.75	0.46	0.46	0.48	0.06
Pb	0.08	0.08	0.06	0.12	0.09	0.07
Si	nm	nm	nm	nm	131.53	141.47
V	1.520	1.133	0.813	0.920	0.970	0.002
Zn	0.11	0.10	0.13	0.14	0.26	0.12

nm: non misurato

Per quanto concerne il contenuto di solfati e cloruri nelle diverse frazioni granulometriche della miscela, sono entrambi risultati molto bassi e non hanno mostrato di variare significativamente con la granulometria, come mostrato nella Tabella 77. Per questo motivo i contenuti di cloruri e solfati delle due altre tipologie di residui non sono stati testati.

Tabella 77. Contenuto di solfati e cloruri nelle diverse frazioni della miscela

Campione	SO ₄ ²⁻ (%)	Cl ⁻ (%)
Classe A	0,19	0,035
Classe B	0,18	0,044
Classe C	0,25	0,056
Classe D	0,25	0,050

Caratterizzazione mineralogica

I risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle diverse tipologie di scorie d'acciaieria selezionate sono riportati nelle Figure seguenti. In Figura 48 sono riportati gli spettri acquisiti mediante analisi XRD per le quattro classi della miscela di scorie. Come si può notare, si riscontrano molte analogie tra le varie classi; in particolare, i picchi più intensi appartengono al silicato di calcio e alla calcite, in particolare nella classe D, prodotto delle reazioni dell'idrossido di calcio con la CO₂, probabile indice del parziale invecchiamento delle scorie avvenuto nel sito di accumulo. Non sono stati riscontrati idrossidi, mentre sono stati identificati sia ossidi di metalli, quali: quarzo, ossido di cromo e magnesio, periclasi e ossido di calcio, ferro e alluminio. Sono inoltre stati riscontrati diversi silicati, oltre a Ca₂SiO₄, sia a base di calcio e alluminio, come anortite e gehlenite, che di magnesio (forsterite), che misti di calcio e magnesio (akermanite e merwinite). È da segnalare infine la presenza di cuspidina, silicato di calcio contenente fluoro, che risulta un prodotto di idratazione che si forma in seguito all'aggiunta di CaF₂ nel processo di produzione dell'acciaio. Nella frazione più sottile (classe D), oltre ad un contenuto maggiore di calcite, è stata notata una maggiore intensità dei picchi associati agli ossidi, rispetto alle altre frazioni. Questi risultati si sono dimostrati in accordo con quanto riportato in studi precedenti da Johnson et al, 2003 e da Shen e Forssberg, 2003.

In Figura 49 è riportato l'andamento del diffrattogramma relativo alle scorie EAF. Come per la composizione elementare, queste scorie hanno mostrato una mineralogia piuttosto simile a quella della miscela, con una prevalenza di fasi silicatiche, come silicato di calcio, ma anche di ossidi come il periclasi e di calcite.

La mineralogia delle scorie AOD, invece, come mostrato in Figura 50, è risultata decisamente meno complessa, presentando una predominanza di Ca₂SiO₄ e la presenza di ossidi di ferro e di cromo, oltre che di fluoruro di calcio. L'assenza di fasi contenenti magnesio è correlabile alla minore concentrazione di questo elemento misurata nelle scorie di affinazione rispetto a quelle prodotte dall'unità EAF.

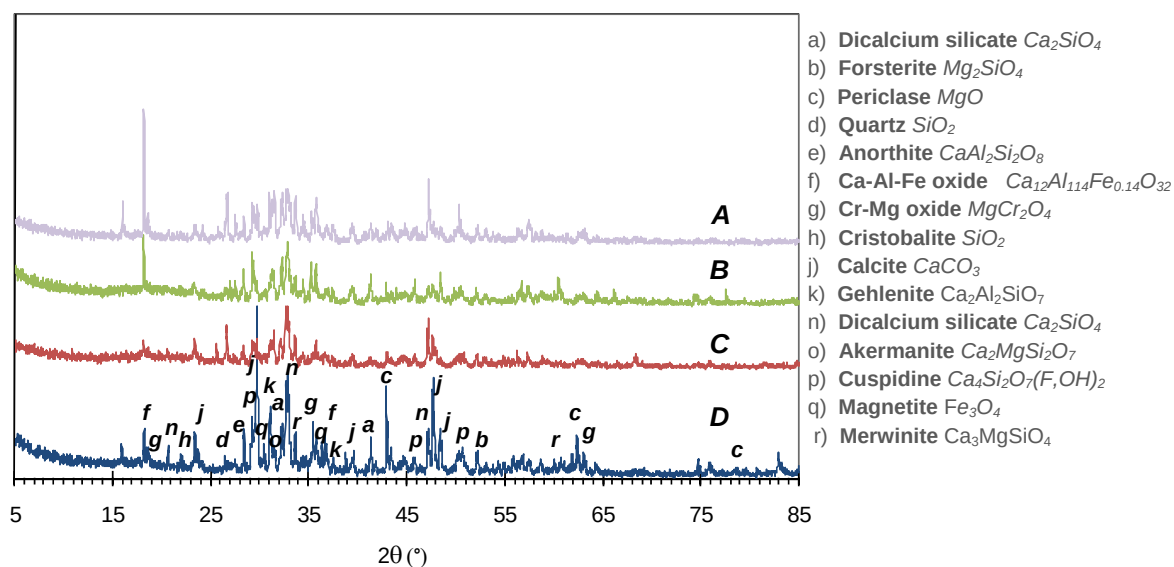


Figura 48. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle diverse classi della miscela di scorie di acciaieria

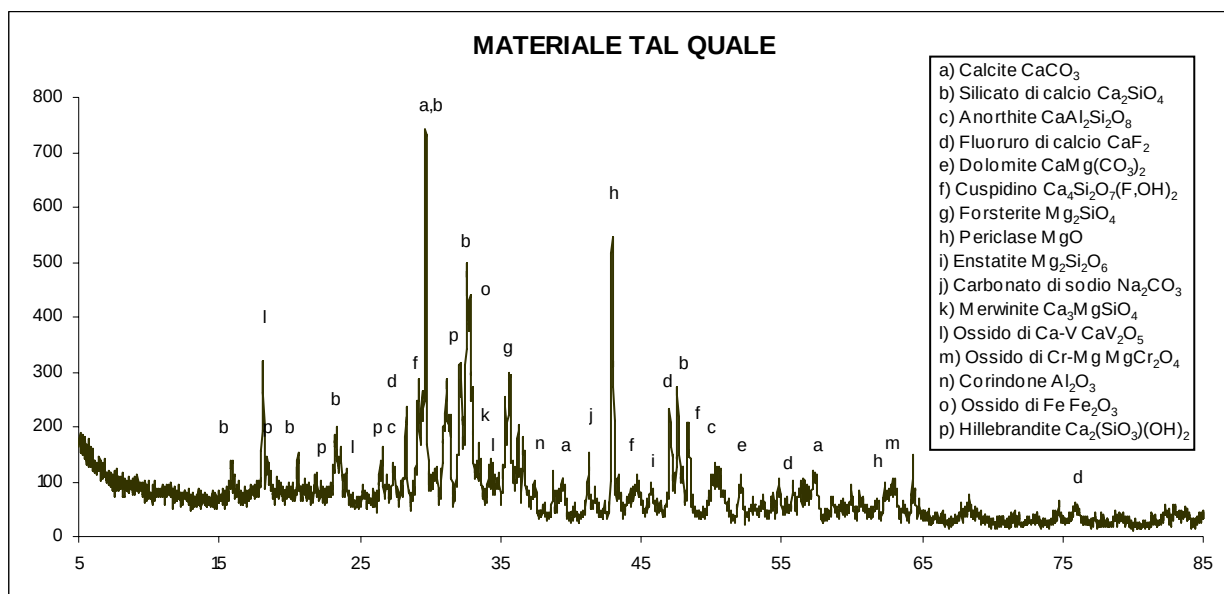


Figura 49. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle scorie EAF

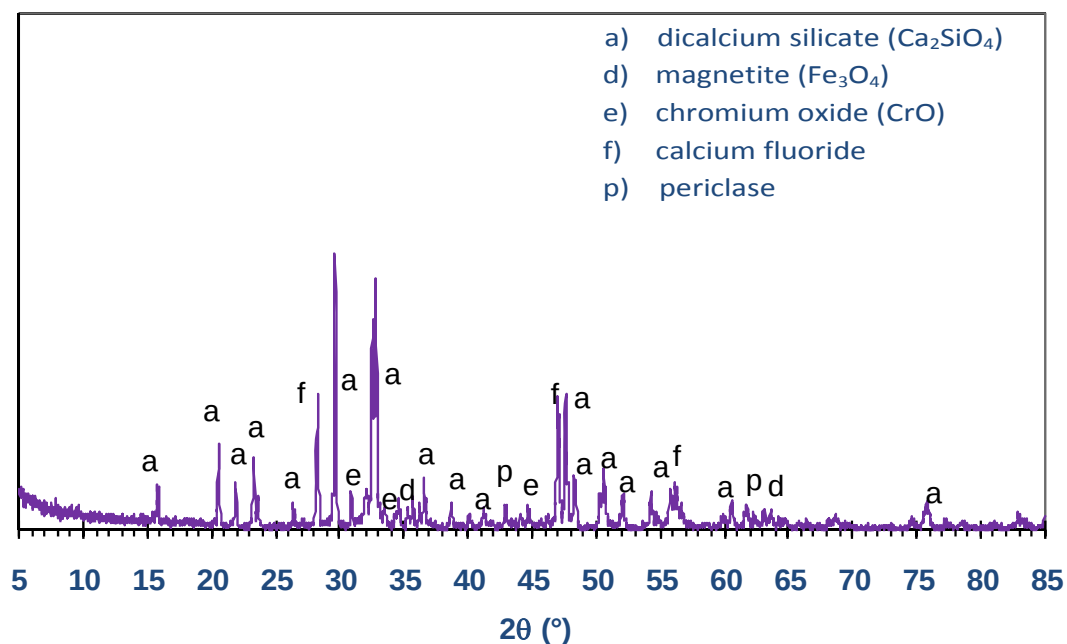


Figura 50. Risultati dell'analisi mineralogica condotta sulle scorie AOD

Comportamento ambientale

I risultati dei test di lisciviazione a pH naturale condotti su tutte le tipologie di residui analizzati sono mostrati in Tabella 78. Come si può osservare, la lisciviazione di metalli e di anioni da queste scorie è risultata di entità modesta, e, per la miscela non si è osservata una rilevante dipendenza dalla granulometria; alcuni metalli sono risultati ampiamente al di sotto della soglia di rilevanza strumentale, mentre la lisciviazione maggiore si è ottenuta per il calcio, che comunque è il costituente principale dei residui, per il potassio e per il sodio. I valori misurati possono essere confrontati con i limiti di legge prescritti per il conferimento in discarica e per il recupero in procedura semplificata. Da questo confronto emerge che i componenti critici risultano essere, per tutti i residui analizzati tranne la classe A della miscela, il cromo, la cui concentrazione risulta superiore al valore di 0.05 mg/l, limite per il conferimento in discarica per rifiuti inerti, e, soltanto per le scorie AOD, il fluoro, che risulta maggiore del limite per il conferimento in discarica per rifiuti non pericolosi (15 mg/l).

Come mostrato in Figura 51 e in Figura 52, il pH naturale del lisciviato di tutte le tipologie di scorie analizzate è risultato superiore a 12. Tutti i residui testati hanno mostrato una certa capacità tampone tra pH 8 e 10, associabile a fasi come ossidi e silicati, sebbene per la miscela (cfr. Figura 51), all'aumentare della dimensione media dei grani, questo plateau di tamponamento si è ridotto significativamente. In particolare le classi D e C hanno fatto registrare una certa capacità di neutralizzazione acida a pH 8, non riscontrabile per le frazioni più grossolane. Come mostrato in Figura 52, un comportamento molto simile a quello della classe C della miscela è stato osservato per le scorie AOD, mentre l'andamento della capacità tampone con il pH delle scorie EAF macinate è risultato analogo a quello delle frazioni grossolane della miscela, indicando che le differenze rilevate sono ascrivibili alla differente composizione mineralogica delle principali fasi di ciascun materiale più che alla diversa granulometria.

I risultati dei test di cessione a pH variabile condotti sul materiale tal quale sono mostrati e discussi a confronto con quelli ottenuti dopo il trattamento di carbonatazione nel Paragrafo 2.2.3.

Tabella 78. Risultati del test di lisciviazione a pH naturale riportati in mg/l per tutte le tipologie di residui analizzati

Elemento	mix A	mix B	mix C	mix D	Scorie EAF	Scorie AOD
Al	20.25	<2	<2	<2	2.87	33.23
Ca	399	882	1025	1050	792	296
Cr	0.04	0.15	0.16	0.18	0.13	0.07
Cu	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.33	0.003
Fe	0.07	0.06	0.06	0.13	0.46	<0.01
K	1.31	1.62	1.63	1.83	1.53	0.83
Mg	0.08	0,20	0.19	0.43	0.80	0.02
Mo	0.03	0,04	0.04	0.04	0.3	<0.005
Na	6.15	6.40	7.35	8.90	14	3.77
Ni	0.0090	0.0036	0.0023	0.0047	0.0076	<0.05
Pb	0.0205	0.0187	0.0297	0.0300	<0.002	<0.002
V	0.00085	0.00075	0.00165	0.0002	<0.004	<0.004
Zn	0.02	0.02	0.02	0.04	0.45	0.03
F	nm	nm	nm	nm	13.5	21.2
Cl	nm	nm	nm	nm	17.4	53.2

nm: non misurato

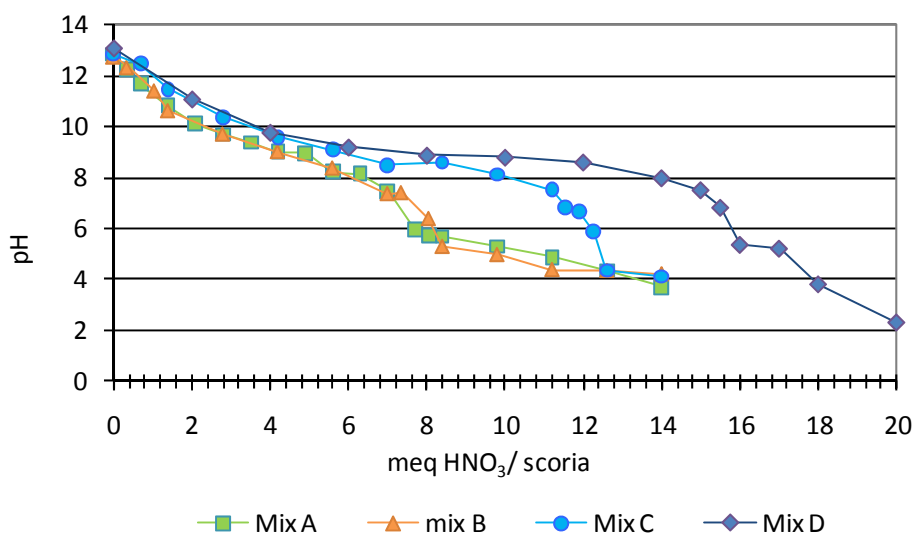


Figura 51. Capacità di neutralizzazione acida delle frazioni della miscela di scorie

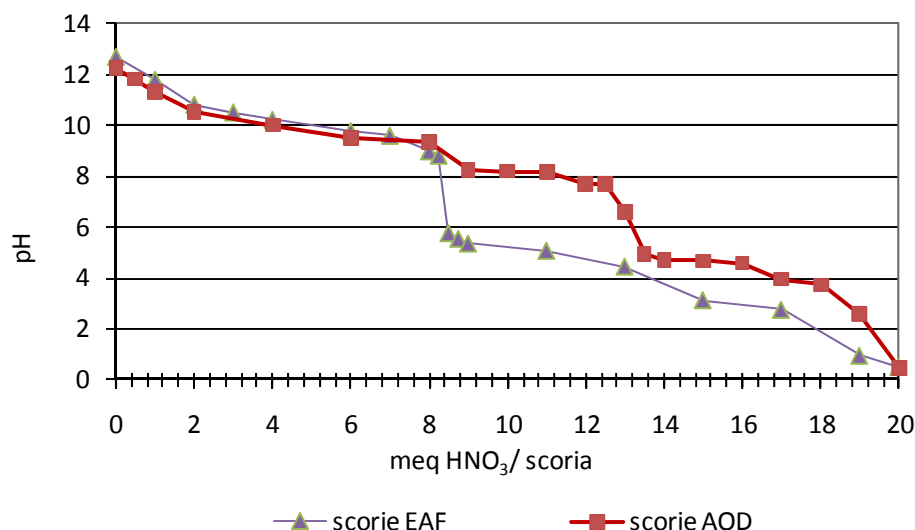


Figura 52. Capacità di neutralizzazione acida delle scorie EAF e AOD

2.2.2 ESPERIMENTI DI CARBONATAZIONE

Materiali e metodi

Prove di carbonatazione ad umido

Esperimenti di carbonatazione ad umido in modalità batch sono stati condotti su ciascuna delle tipologie di scorie di acciaieria descritte nel paragrafo precedente, ponendo un determinato quantitativo di materiale umidificato in un reattore in acciaio dotato di un portacampione interno in teflon e di capacità pari a 150ml, mostrato in Figura 53, posto in un bagno termostatico per controllare la temperatura di reazione. Durante ogni prova i campioni sono stati mantenuti in atmosfera di 100% CO₂ collegando il reattore ad una bombola di CO₂ (purezza del 99,99%) e fissando il valore della pressione, agendo sul riduttore di pressione della bombola.

Una volta scelto il materiale da trattare e definite le condizioni operative si è proceduto alla preparazione dei campioni. Per ogni prova sono stati realizzati 3 portacampioni ottenuti piegando opportunamente dei

fogli di alluminio della misura di $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Ogni portacampione è stato poi pesato e sullo stesso è stato disposto il quantitativo di materiale prescelto pre-essiccato. Per umidificare i campioni sono state impiegate pipette o micropipette per aggiungere un determinato quantitativo di acqua distillata, in modo da fissare il rapporto L/S a determinati valori. In Figura 54 è mostrata un'immagine dei campioni umidificati prima di una prova.

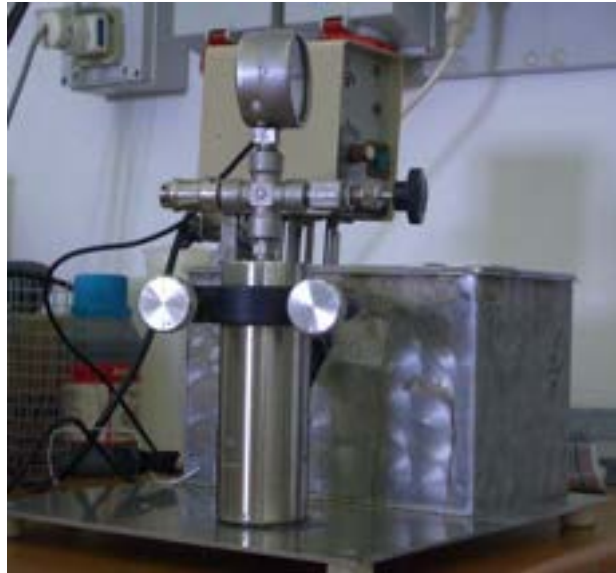


Figura 53. Reattore in acciaio e bagno termostatico utilizzati per le prove di carbonatazione ad umido



Figura 54. Campioni di scorie umidificati prima della prova di carbonatazione

Prima di inserire i campioni nel reattore, per fissare il valore dell'umidità della fase gassosa all'interno del reattore ad un valore di riferimento (75%), è stato aggiunto un bicchierino di acqua distillata satura di cloruro di sodio (NaCl). Inserito il bicchiere salino, in fondo al reattore, si è provveduto a chiudere il reattore ermeticamente e ad immergere il medesimo in un bagno termostatico ad una temperatura prestabilita. Al raggiungimento della temperatura stabilita, misurata all'interno del reattore da una termocoppia, si è proceduto all'apertura della valvola del riduttore di pressione della bombola di CO_2 , fino all'ottenimento del

desiderato valore di pressione, dopo aver effettuato tre flussaggi per liberare il volume del reattore dall'aria atmosferica.

Oltre i campioni nel reattore, per ogni prova è stato preparato anche un campione di controllo, con lo stesso contenuto di materiale e analogo rapporto L/S dei campioni carbonatati. Siffatto campione è stato mantenuto nelle stesse condizioni di T per tutta la durata della prova ma a contatto con aria atmosferica. Tale campione supplementare è stato utilizzato come termine di confronto.

A prova terminata, i campioni estratti dal reattore sono stati pesati e messi in forno a 105 °C per non meno di 8 ore. Raffreddati in essiccatore, sono stati successivamente ripesati per determinarne il peso secco. Oltre all'aumento in peso percentuale, per ogni prova si è proceduto al calcolo della CO₂ sequestrata. Per stimare l'aumento di contenuto di CO₂ a seguito della carbonatazione, è stato misurato il contenuto di carbonati nel materiale dopo il trattamento mediante calcimetria. Si è successivamente riportato questa percentuale a quella corrispondente di CO₂, rapportando i pesi molecolari. La CO₂ contenuta nel materiale carbonatato è stata poi sottratta per il quantitativo iniziale presente nel residuo per calcolare il valore del sequestro di CO₂ netto ottenuto (CO₂ uptake):

$$CO_{2\text{uptake}} [\%] = \frac{CO_{2\text{fin}} [\%] - CO_{2\text{in}} [\%]}{100 - CO_{2\text{in}} [\%]} \times 100 \quad (22)$$

Prove di carbonatazione in fase slurry

Il processo di carbonatazione in fase slurry, che si è mostrato efficace per scorie di acciaieria di tipo BOF, con rese di carbonatazione superiori al 70% per un tempo di reazione inferiore ad 1 h, Huijgen et al. (2005) è stato selezionato per testare la reattività delle scorie EAF macinate, caratterizzate come descritto nel Paragrafo 2.2.1, da un contenuto significativo di fasi silicatiche, meno reattive con la CO₂ rispetto a quelle presenti nelle scorie AOD.

In ogni esperimento, 10 g di scorie sono stati miscelati con 100 ml di acqua distillata (L/S=10 l/kg) e lo slurry risultante è stato versato in un portacampione in teflon posto in un reattore in acciaio con una capacità di 300 ml dotato di mantello riscaldante, mostrato in Figura 55. Dopo aver posto il reattore in agitazione (velocità = 500 rpm) e aver avviato il riscaldamento, il reattore è stato flussato con azoto per l'eliminazione dell'aria ed evitare che la CO₂ presente all'interno reagisca con la soluzione prima di aver raggiunto la temperatura voluta. Successivamente, il reattore è stato pressurizzato con CO₂ al valore di pressione selezionato.

Gli esperimenti sono stati realizzati a diversi valori di temperatura, pressione e tempo di contatto, così come mostrato in Tabella 79. In ogni caso, in tutti gli esperimenti è stata impostata per l'agitatore magnetico è stato fissato ad una velocità di 500 rpm ed è stato utilizzato un rapporto liquido/solido pari a 10 l/kg.

Per ogni prova è stato raccolto e pesato il residuo solido separato dalla soluzione e dopo essiccamento è stato pesato e sottoposto a calcimetria, utilizzando la stessa procedura descritta per il processo di carbonatazione ad umido.

Il liquido recuperato è stato ulteriormente chiarificato per centrifugazione a 4000 rpm per due minuti e successivamente è stato misurato il pH. Un'aliquota è stata conservata per le successive determinazioni analitiche al cromatografo ionico (carbonati, cloruri, solfati), mentre la rimanente porzione è stata acidificata e conservata per le determinazioni in spettrofotometria ad assorbimento atomico.

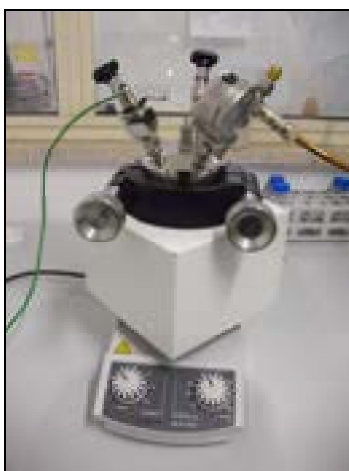


Figura 55. Immagine del reattore utilizzato per gli esperimenti in slurry

Per entrambe le due route di carbonatazione investigate, la fase sperimentale è stata organizzata al fine di individuare l'influenza delle condizioni operative sulle rese di carbonatazione conseguibili con i diversi tipi di residui siderurgici. A tal fine, sono state condotte prove al variare dei seguenti parametri: rapporto liquido/solido (L/S), nonché pressione e temperatura di esercizio. L'evoluzione del processo di carbonatazione è stato valutato sia in termini cinetici che di rese globali di cattura della CO₂.

In Tabella 79 sono riportate le condizioni sperimentali adottate per lo studio del processo di carbonatazione mediante le due routes di processo selezionate.

Tabella 79. Condizioni sperimentali adottate per l'analisi del processo di carbonatazione

Tipo di processo	L/S	T (°C)	p (bar)	Tempo di residenza (h)
Ad umido	0; 0,1; 0,13; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6	30; 40; 50	1; 3; 10	0.16; 0.33; 0.5; 1, 2; 4; 8; 24
In fase acquosa	10	50; 100; 150	10; 19	0.5; 1; 2; 4

Risultati delle prove di carbonatazione ad umido

Le prime prove sperimentali eseguite sono state mirate ad individuare i parametri operativi in grado di influenzare la cinetica e la resa del processo, valutarne l'importanza ed individuare le condizioni da impiegare per massimizzarle. Questa sperimentazione è stata condotta sulla classe più fine della miscela di scorie, che viene generalmente considerata più reattiva in virtù della maggiore superficie specifica (Huijgen, et al., 2005).

Nell'ordine, si è indagato sull'influenza dei seguenti parametri operativi:

- Pressione (10 bar, 3bar, 1bar);
- Rapporto L/S (0-0,6);
- Temperatura (30 °C, 40 °C, 50 °C);

Fissati i parametri operativi, sono state condotte prove a tempi diversi (12', 20', 1h, 2h, 4h, 8h e 24h) per ricostruire la cinetica delle reazioni nelle diverse condizioni sperimentali.

In generale, non è stato osservato aumento in peso nei campioni di controllo; per alcune prove si è osservato un aumento che è stato attribuito all'idratazione del materiale durante la prova; si è scartata l'ipotesi di una parziale carbonatazione in quanto l'aumento in peso si è avuto solo per pochi campioni ed in percentuali molto ridotte rispetto a quelle misurate nei campioni sottoposti al flusso di CO₂ pura, portando a concludere che la vera carbonatazione si è avuta solo per quest'ultimi nel reattore.

Influenza della pressione

Le prove, i cui risultati sono illustrati in Tabella 80 e in Figura 56a, sono state tutte condotte ad uno stesso rapporto L/S pari a 0.3 l/kg (intermedio tra quelli investigati nel presente lavoro) ed un valore di temperatura pari a 30°C (corrispondente al valore minimo investigato nel presente lavoro). Sono state studiate tre cinetiche, condotte a diverse pressioni di CO₂ pura, pari a 10, 3 e 1 bar; i cui risultati sono riportati in Figura 56a. La Tabella 80 riassume i valori medi di aumento in peso e di percentuale di sequestro di CO₂, misurati in corrispondenza di un tempo di prova pari a 0.5 e 2 ore.

Tabella 80: Risultati influenza della pressione (classe D, 30 °C, L/S 0.3 l/kg)

Pressione	t = 0,5 h		t = 2 h	
	Aumento in peso (%)	CO ₂ uptake (%)	Aumento in peso (%)	CO ₂ uptake (%)
P=10 bar	9,66	8,29	10,59	9,49
P=3 bar	8,78	7,64	10,21	8,69
P=1 bar	8,75	7,51	10,99	9,63

Dall'esame della Figura 56a, si osserva come il massimo sequestro di CO₂ si raggiunga già a tempi brevi (2 ore). Per tempi lunghi, quando cioè si suppone che le reazioni siano terminate e si sia raggiunta la conversione massima, la pressione non gioca un ruolo fondamentale; si osserva, infatti che a plateau si arriva ad una percentuale di sequestro di circa il 10% a 10, 3 e 1 bar.

L'evidenza della variazione di pressione è maggiore per tempi brevi; nella prima mezz'ora, infatti, si ha un aumento in peso ed una percentuale di sequestro maggiore di circa il 10% nelle prove a pressione più alta rispetto alle prove condotte ad 1 bar. L'evidenza sperimentale dunque è che l'effetto della pressione sia quello di accelerare la cinetica della carbonatazione.

I risultati ottenuti hanno quindi consentito di definire come valore ottimale una pressione di CO₂ pari a 3 bar, che consente di ottenere una cinetica sufficientemente veloce senza però richiedere rapporti di compressione troppo elevati, con conseguente aumento dei costi operativi.

Influenza del rapporto L/S

Si riportano in Tabella 81, i valori medi di aumento in peso e di percentuale di sequestro di CO₂, misurati rispettivamente a 0,5 e 2 ore, corrispondenti rispettivamente ad una fase iniziale della cinetica e ad una fase corrispondente al raggiungimento del plateau.

Tabella 81: Risultati influenza del L/S (classe D, 30 °C, 3 bar)

L/S	t = 0,5 h		t = 2 h	
	Aumento in peso (%)	CO ₂ uptake (%)	Aumento in peso (%)	CO ₂ uptake (%)
0	0,71	1,49	2,87	3,14
0,1	6,84	6,60	7,38	7,12
0,13	7,18	6,60	7,66	6,99
0,2	7,91	6,99	10,19	8,69
0,3	8,78	7,64	10,21	8,69
0,4	8,50	7,90	10,91	9,49
0,5	5,23	4,35	9,39	7,12
0,6	4,25	3,38	9,12	7,12

Come si può notare dalla Figura 56c, il massimo aumento in peso è stato osservato in corrispondenza a rapporti L/S pari a 0.4 l/kg. Si può notare che in corrispondenza di bassi rapporti L/S (ovvero pari a 0 e 0.1 l/kg) non si osserva alcuna differenza tra l'aumento in peso e l'incremento di contenuto di CO₂, la quale però cresce all'aumentare del rapporto L/S. Questo aumento della differenza è dovuto probabilmente alla

idratazione del materiale con conseguente formazione di composti metastabili contenenti acqua nel loro reticolo, la quale provoca un aumento in peso del materiale non dovuto esclusivamente alla formazione di carbonati.

Si può notare come sia per tempi di reazioni brevi che a plateau, la percentuale di carbonatazione aumenta all'aumentare del rapporto L/S, raggiunge un massimo in corrispondenza del valore ottimale, per poi decrescere fino al valore di L/S massimo investigato in questo studio. L'evidenza sperimentale testimonia come nelle condizioni operative a cui sono state effettuate le prove sia risultata necessaria un'aggiunta d'acqua per far avvenire la dissoluzione del calcio, ma allo stesso tempo questa non deve essere troppo elevata. Alle temperature e pressioni blande a cui si è lavorato e senza agitazione, probabilmente un minore apporto d'acqua aumenta la forza ionica con conseguente aumento della solubilità del calcio.

Influenza della temperatura

Si riportano nella Tabella 82 i valori medi di aumento in peso e di percentuale di sequestro di CO₂, misurati per la classe fine della miscela sottoposta a carbonatazione per un tempo pari a 0.5 e 2 ore.

Come si può notare dall'esame della Tabella 82 e della Figura 56b, l'aumento di temperatura ha notevolmente favorito la resa del processo di carbonatazione con un sensibile aumento della variazione in peso e della CO₂ sequestrata. Molto probabilmente l'aumento di temperatura ha favorito la dissoluzione, seppur parziale, di alcuni silicati, permettendone la reazione con la CO₂, in aggiunta agli ossidi che reagiscono già a temperature inferiori. Con l'aumento di temperatura aumenta inoltre la differenza tra la percentuale di aumento in peso e la percentuale di sequestro di anidride carbonica; a temperature più elevate dunque aumenta la probabilità di formazione di composti idratati, che accrescono ulteriormente l'aumento in peso. Sulla base delle osservazioni effettuate, e limitatamente al campo di temperatura investigata, il valore ottimale può essere fissato al valore massimo testato, pari a 50°C.

Tabella 82: Risultati influenza della temperatura (classe D, L/S 0.4 l/kg, 3 bar)

Temperatura	t = 0,5 h		t = 2 h	
	Aumento in peso (%)	CO₂ uptake (%)	Aumento in peso (%)	CO₂ uptake (%)
30°C	8,49	7,90	10,91	9,49
40°C	10,07	8,16	11,91	9,49
50°C	11,01	9,36	13,86	10,86

Risultati ottenuti per le altre tipologie di scorie testate

Nella Figura 56d sono riportati i risultati conseguiti in termini di sequestro di CO₂ da ciascuna delle classi granulometriche analizzate per la miscela, ottenute alle condizioni risultate ottimali per la classe D (50°C, 3 bar, L/S di 0.4 l/kg, 2 ore). Per la classe granulometrica più grossolana inoltre, è riportato anche il risultato ottenuto sul materiale macinato e vagliato con vaglio standard di apertura $\Phi=450\text{ }\mu\text{m}$.

Alle condizioni blande a cui le prove sono state condotte, la superficie specifica ha mostrato di esercitare un ruolo fondamentale sulla capacità di sequestro dei residui; ciò si può notare soprattutto dal comportamento della classe granulometrica più grossolana: l'andamento della curva decresce significativamente e all'aumentare della dimensione dei grani per poi risalire in corrispondenza del campione macinato; in particolare, alle condizioni operative fissate, lo stesso materiale, se macinato ha fatto registrato un aumento in peso di circa il 50% maggiore rispetto al non macinato nella prima mezz'ora e del 70% circa a plateau. Mentre per quanto riguarda il sequestro di CO₂ si ottiene un aumento del 75% nella prima mezz'ora, e di circa l'80% nella prova da due ore. Questa evidenza può essere uno spunto interessante per l'applicazione del processo studiato in scala industriale; macinando tutto il materiale fino a dimensioni medie di alcuni micron si è, infatti, in grado di aumentare la capacità di sequestro in ogni classe granulometrica. Per questo motivo si è dunque deciso di macinare finemente le scorie EAF.

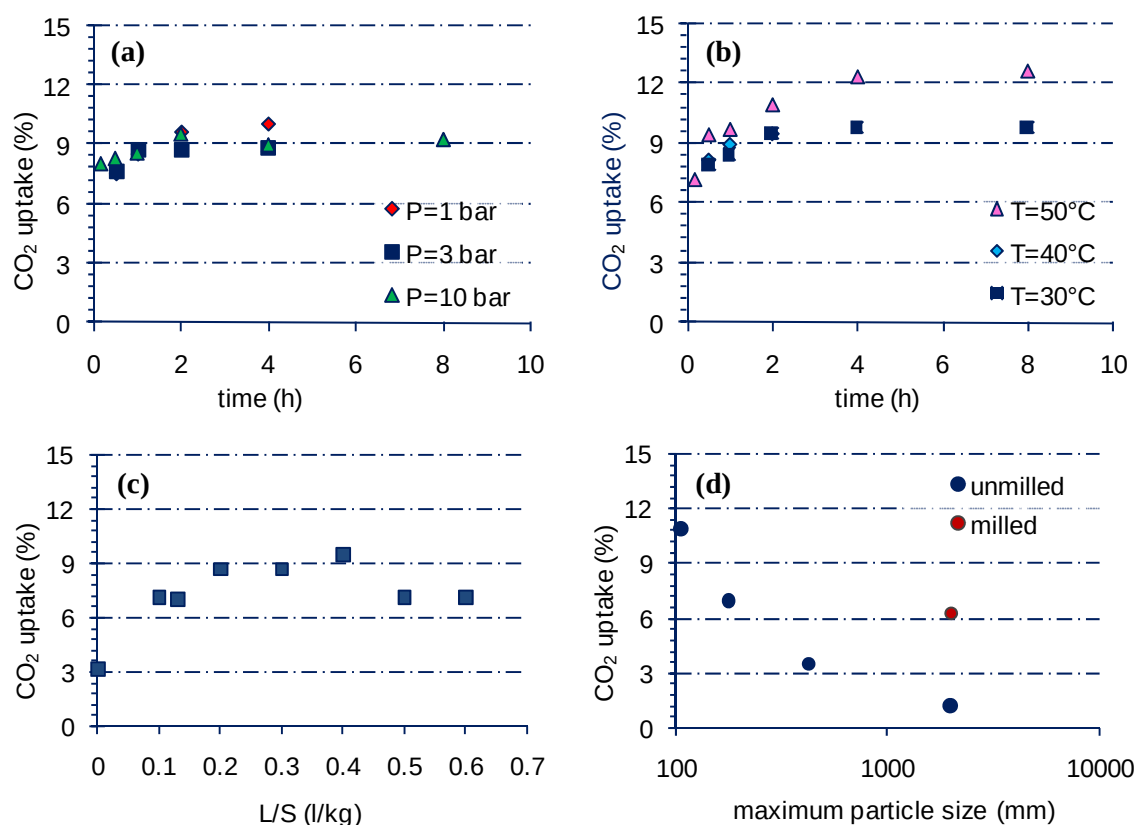


Figura 56. Effetto dei parametri operativi sul sequestro di CO₂ misurato per la miscela: a) effetto della pressione, b) effetto della temperatura c) effetto del rapporto L/S, d) effetto della granulometria

Nella Figura 57 sono riportati i risultati ottenuti sulle altre due tipologie di residui selezionati in funzione della pressione eseguiti alle condizioni che si sono dimostrate ottimali per la classe D della miscela (50°C, e L/S di 0.4 l/kg). Come mostrato in Figura 57a, la macinazione di questo materiale ha permesso di ottenere valori significativamente più alti (18% in confronto ad un valore medio del 6%) di quelli misurati per la miscela, che come discusso in precedenza presentava una composizione chimica ed una mineralogia simile a quella dei residui EAF. La cinetica di reazione si è dimostrata rapida, conseguendo valori costanti di sequestro di CO₂ dopo 2 ore di trattamento e non ha mostrato di essere significativamente influenzata dalla pressione, tranne che per tempi di reazione inferiori ad 1 ora, analogamente a quanto ottenuto per la classe D della miscela.

Le scorie AOD, come mostrato in Figura 57b, sono risultate il materiale più reattivo con la CO₂, facendo registrare un sequestro superiore al 30% in peso per una pressione di 10 bar dopo un tempo di contatto di 8 ore. Per questa tipologia di residui, la pressione ha mostrato di influenzare la cinetica di reazione, possibilmente legato ad un aumento della dissoluzione del silicato di calcio.

Inoltre, in Figura 57, sono anche riportati sull'asse di destra, i rendimenti di conversione del calcio disponibile in carbonati ottenuti per i due diversi materiali. Questo rendimento che fornisce una indicazione

sull'efficienza di sequestro ottenuta per un dato materiale è stata definita come il rapporto tra la CO₂ sequestrata espressa come percentuale in peso, e la percentuale in peso di specie reattive inizialmente presenti, entrambe definite rispetto al peso del campione iniziale, come mostrato nell'equazione seguente:

$$\eta[\%] = \frac{CO_{2\text{uptake}}[\%]}{Ca_{\text{reattivo}}[\%]} \times \frac{40}{44} \times 100 \quad (23)$$

I rendimenti di conversione sono stati dunque calcolati per ogni materiale sulla base del contenuto di calcio disponibile (o reattivo) dato dalla differenza tra il contenuto di calcio misurato dall'analisi elementare ed il contenuto iniziale di calcite, e del massimo sequestro di CO₂ riportato come calcio equivalente, ottenuto dalle prove sperimentali.

Per la miscela di residui sono stati ottenuti i seguenti risultati in termini di rendimento di conversione: 25% per la classe D; 15% per la classe C; 8% per la classe B; 3 o 13% per la classe A senza o previa macinazione. Osservando i risultati riportati in termini di conversione del calcio in Figura 57, è possibile notare come risulti molto migliore il risultato ottenuto per le scorie EAF macinate rispetto alla miscela (50% invece di 15%) e che per le scorie AOD sono stati raggiunti in 8 ore di trattamento valori di conversione superiori al 75%, simili ai valori riportati da Huijgen et al (2005) per scorie BOF finemente macinate e sottoposte a trattamento in slurry a 100 °C e 19 bar di CO₂.

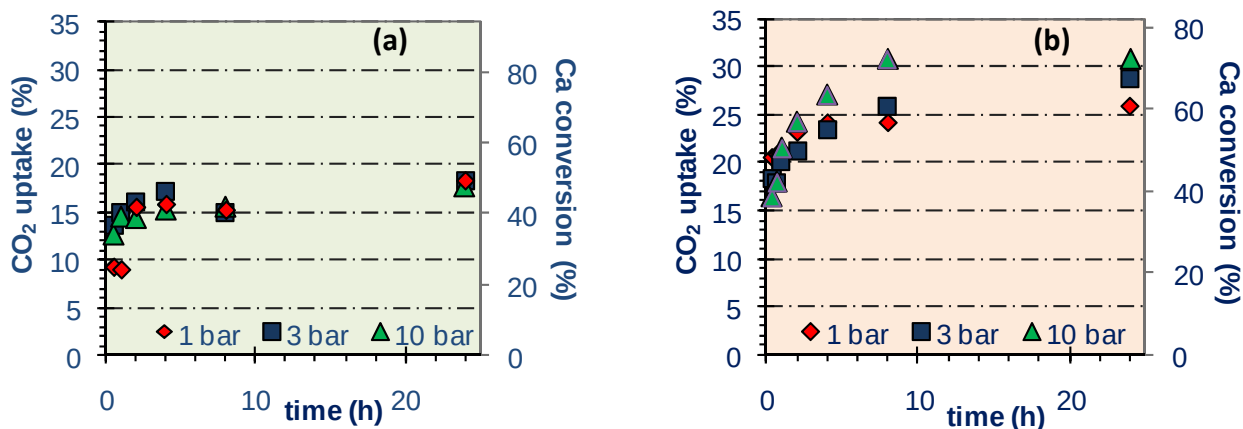


Figura 57. Effetto della pressione sulla cinetica del sequestro di CO₂ e sull'efficienza di conversione del calcio misurati per: a) scorie EAF macinate, b) scorie AOD

Risultati delle prove di carbonatazione in fase acquosa

Nel seguito vengono riportati i risultati ottenuti nel corso dei processi di carbonatazione in fase slurry, ovvero sia con rapporto L/S 10 l/kg. In accordo a quanto osservato in precedenti studi sperimentali, si è osservato che un incremento della temperatura di processo produce un effetto positivo sul processo di carbonatazione; in particolare, si è osservato che all'aumentare della temperatura, aumenta la quantità di carbonati che si formano e conseguentemente la quantità di anidride carbonica immagazzinata. (Huijgen et al., 2005; Lekakh et al., 2008; Kodama et al., 2006; Johnson 2000).

In Tabella 83 vengono mostrati i risultati ottenuti alla pressione operativa di 10bar, espressi in termini di CO₂ captata in funzione della temperatura di processo, variabile tra 50 e 150°C, ed in funzione del tempo di residenza idraulica, variabile tra 0.5 e 4 ore.

Tabella 83. CO₂ uptake misurato a seguito del processo di carbonatazione in fase slurry

	10 bar			
t (h)	0.5	1	2	4
50 °C	4.74	6.74	6.42	11.18
100 °C	4.19	5.23	7.83	13.94
150 °C	4.13	4.07	12.58	12.37

Occorre tuttavia osservare che esiste un valore ottimale della temperatura di processo, oltre il quale ulteriori incrementi si traducono in una riduzione delle rese di processo. Se, infatti, l'innalzamento della temperatura di processo promuove la dissoluzione del calcio dalla matrice solida, favorendone dunque la disponibilità in soluzione per la reazione con la CO₂, al contempo esso riduce la solubilità del biossido di carbonio. Osservando i risultati sperimentali rappresentati in Figura 58, si può osservare che nel caso esaminato, condizioni di temperatura estreme (T=150 °C), pur producendo un incremento della cinetica delle reazioni di carbonatazione, comportano tuttavia una lieve riduzione del quantitativo massimo di CO₂ captata. Alla T = 150 °C, il valore asintotico viene raggiunto già dopo un tempo di residenza idraulica di sole due ore, con un valore di CO₂ sequestrata significativamente superiore a quello osservato a T = 50 e 100 °C; trascorso un tempo di residenza idraulica pari a 4 ore, tuttavia, il quantitativo di CO₂ sequestrata quando la temperatura assume il valore di 100°C risulta superiore, anche se lievemente, di quello ottenuto alla temperatura più elevata tra quelle dell'intervallo considerato nella presente sperimentazione.

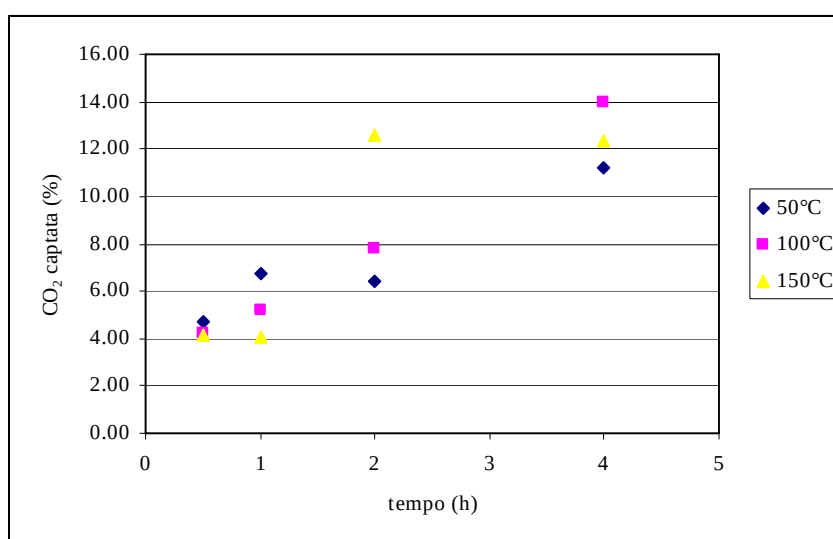


Figura 58. CO₂ sequestrata in fase slurry a 10 bar

Per quanto attiene alle prove condotte ad una pressione di processo pari a 19 bar, non è stato possibile eseguire prove a $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ poiché, dopo una serie di tentativi, si è constatato che la configurazione impiantistica realizzata per le prove di laboratorio non era in grado di sostenere siffatte condizioni operative. Anche a valori di temperatura inferiori, tuttavia, si è osservato che in generale ad una pressione di lavoro pari a 19 bar, la gestione dell'apparato sperimentale risultava più complessa, e i risultati ottenuti mostrano una maggiore dispersione ed un andamento meno chiaramente interpretabile (Figura 59).

I risultati ottenuti mostrano che anche nelle condizioni di pressione pari a 19 bar, si veda la Tabella 84, l'adozione di una temperatura di processo pari a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ si traduce in un incremento delle rese di carbonatazione.

Tabella 84. CO_2 sequestrata a seguito di carbonatazione in fase acquosa a 19 bar

	19 bar			
t	0.5	1	2	4
50 °C	7.06	3.95	10.08	7.06
100 °C	4.80	4.56	11.18	15.04

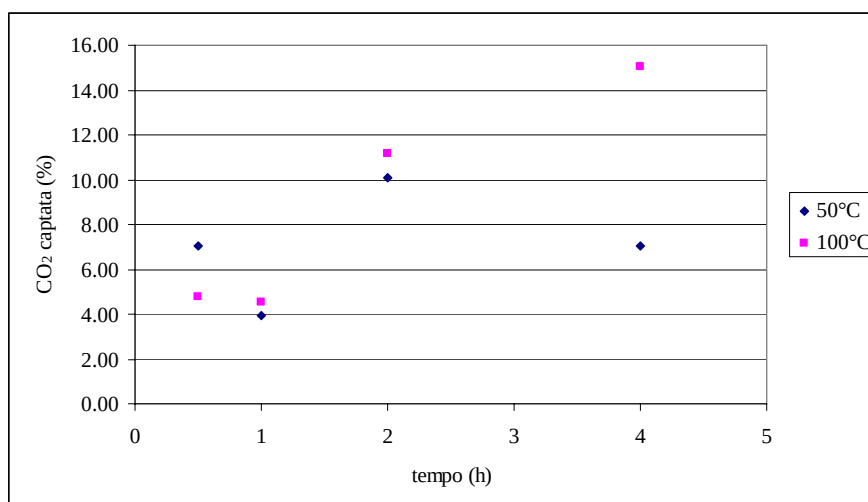


Figura 59. CO_2 sequestrata in fase acquosa a 19bar

Al fine di meglio comprendere l'effetto della pressione sul processo a parità di temperatura, si può fare riferimento alla Tabella 85 e seguenti ed alla Figura 60 e seguenti.

Tabella 85. CO_2 sequestrata a seguito di carbonatazione in fase acquosa a 50°C

	50 °C			
t	0.5	1	2	4
10 bar	4.74	6.74	6.42	11.18
19 bar	7.06	3.95	10.08	7.06

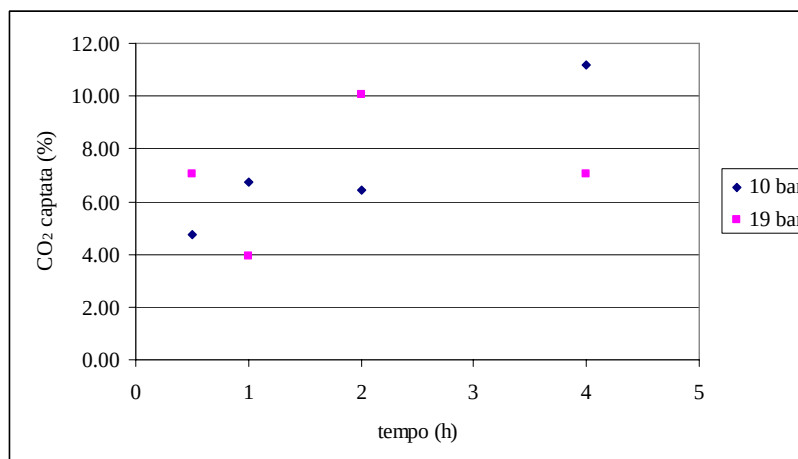


Figura 60. CO₂ sequestrata in fase acquosa a 50°C

Tabella 86. CO₂ sequestrata a seguito di carbonatazione in fase acquosa a 100°C

	100 °C			
t	0.5	1	2	4
10 bar	4.19	5.23	7.83	13.94
19 bar	4.80	4,56	11,18	15,04

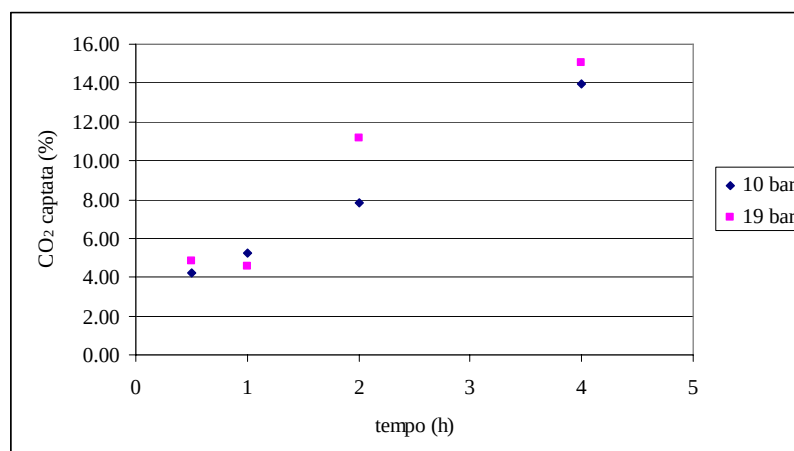


Figura 61. CO₂ sequestrata in fase acquosa a 100°C

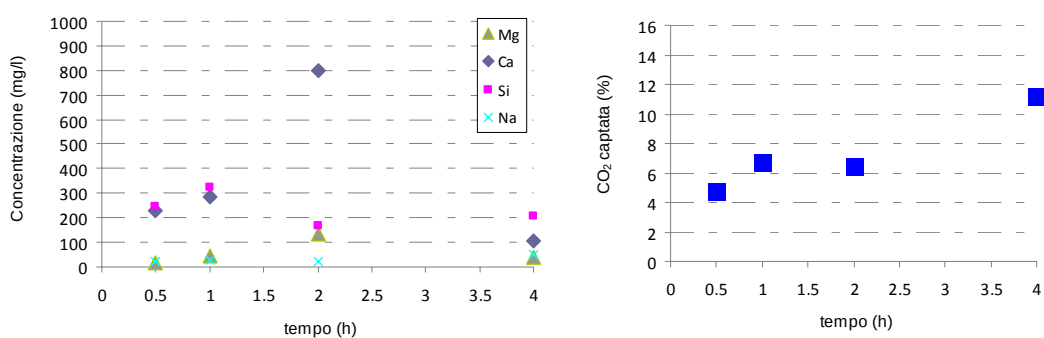
Si è osservato che un incremento del valore di pressione produce un effetto positivo sul processo soltanto in corrispondenza di una temperatura di processo pari a $T = 100^{\circ}\text{C}$. Occorre osservare anche che adottando

il valore di pressione superiore, si ottiene un incremento della cinetica del processo di carbonatazione. Per le prove condotte a $T = 50^{\circ}\text{C}$, non si osservano invece effetti significativi sulla evoluzione e sulle rese globali del processo di carbonatazione. Si osservi inoltre che a 50°C e 19 bar, in corrispondenza di tempi di residenza idraulica inferiori o uguali a 2 ore, i risultati sperimentali mostrano un andamento difficilmente interpretabile. Ciò è essenzialmente dovuto al fatto che nel corso della prova, si sviluppava in soluzione un abbondante gel difficilmente separabile dal liquido, la cui presenza ha notevolmente ridotto la precisione e la accuratezza dei risultati sperimentali ottenuti.

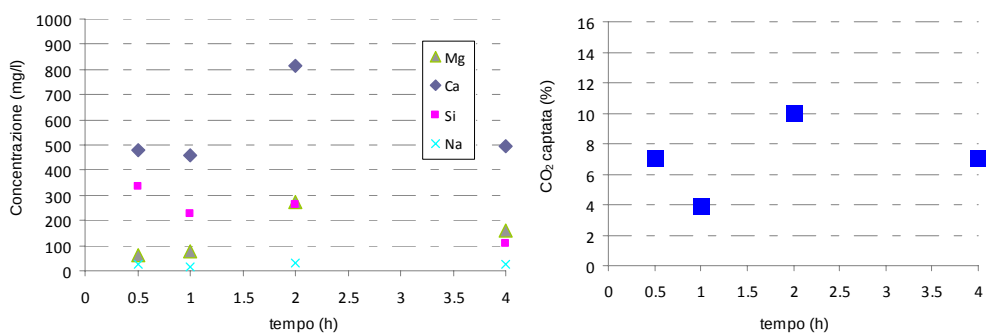
L'analisi della soluzione residua a valle del processo di carbonatazione ha consentito di valutare la mobilitazione dei macro e dei microelementi a seguito del processo di carbonatazione, nonché l'avvenuta formazione e precipitazione dei carbonati. In Figura 63 e Figura 65 si riporta la concentrazione nella soluzione di processo dei macro microelementi analizzati.

I grafici evidenziano la variazione della concentrazione dei macroelementi in funzione del tempo, per le diverse rese di carbonatazione osservate nelle singole prove eseguite. In particolare, è stato possibile osservare che a 50°C , sia che si lavori a pressioni pari a 10 bar, sia che si lavori a 19 bar, la maggiore mobilitazione si osserva, come previsto, nel caso del calcio. Tali elementi, per entrambe le condizioni analizzate, in corrispondenza di una durata del trattamento pari a 2 ore, raggiunge valori superiori agli 800 mg/l. Altro elemento di rilievo è il silicio che se a 50°C rappresenta il secondo elemento per abbondanza nella soluzione di processo, a 100°C , 10bar e 150°C 10bar, esso diviene addirittura l'elemento presente in concentrazione maggiore. Per quanto riguarda le prove condotte a 100°C e 19 bar, le concentrazioni di calcio e silicio si equiparano. Ciò conferma quanto già osservato, ovverosia che, ad elevate temperature, aumenta la quantità di calcio che passa in soluzione e quindi la quantità di biossido di carbonio captato.

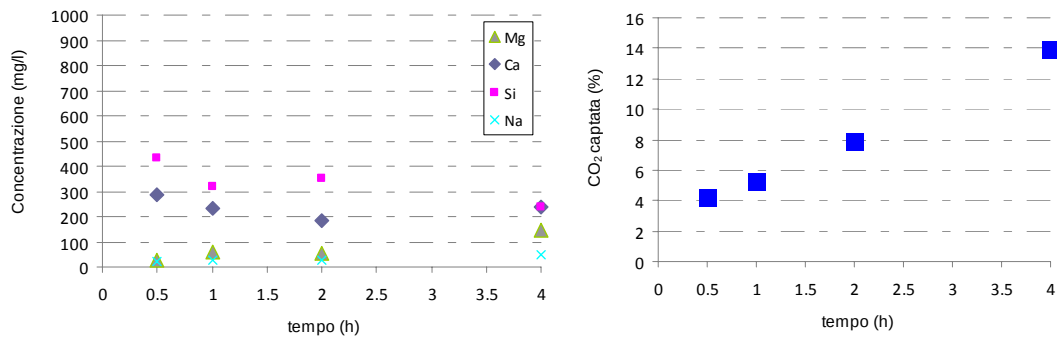
Come si può vedere in Figura 64 e Figura 65, tra i microelementi, il ferro è quello presente in maggiore quantità, seguito da rame e potassio.



T= 50°C; p= 19 bar



T= 100°C; p= 10 bar



T= 100°C; p= 19 bar

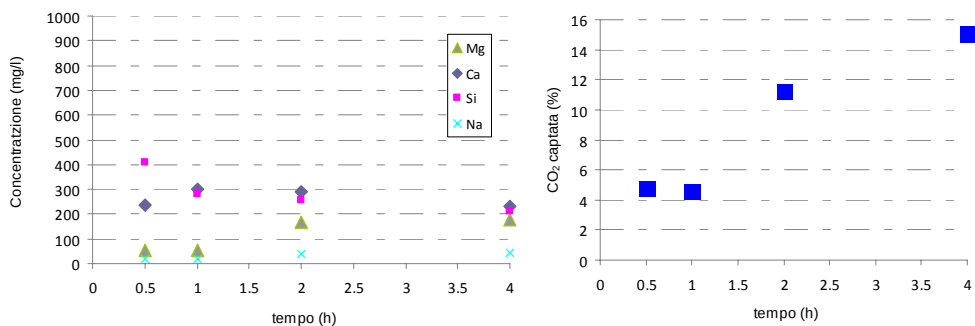


Figura 62. Concentrazione dei macroelementi nella soluzione di processo

T= 150°C; p= 10 bar

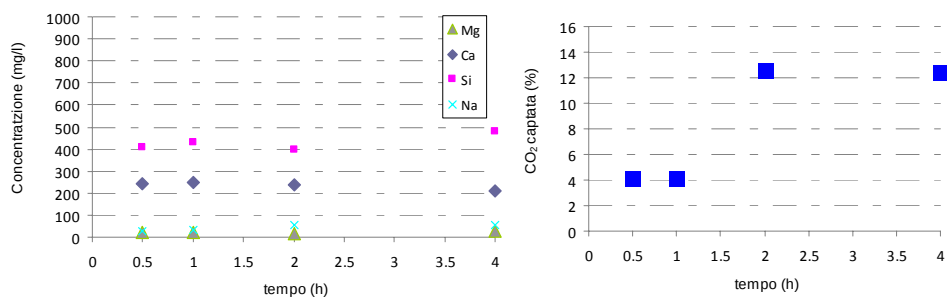


Figura 63. Concentrazione dei macroelementi nella soluzione di processo

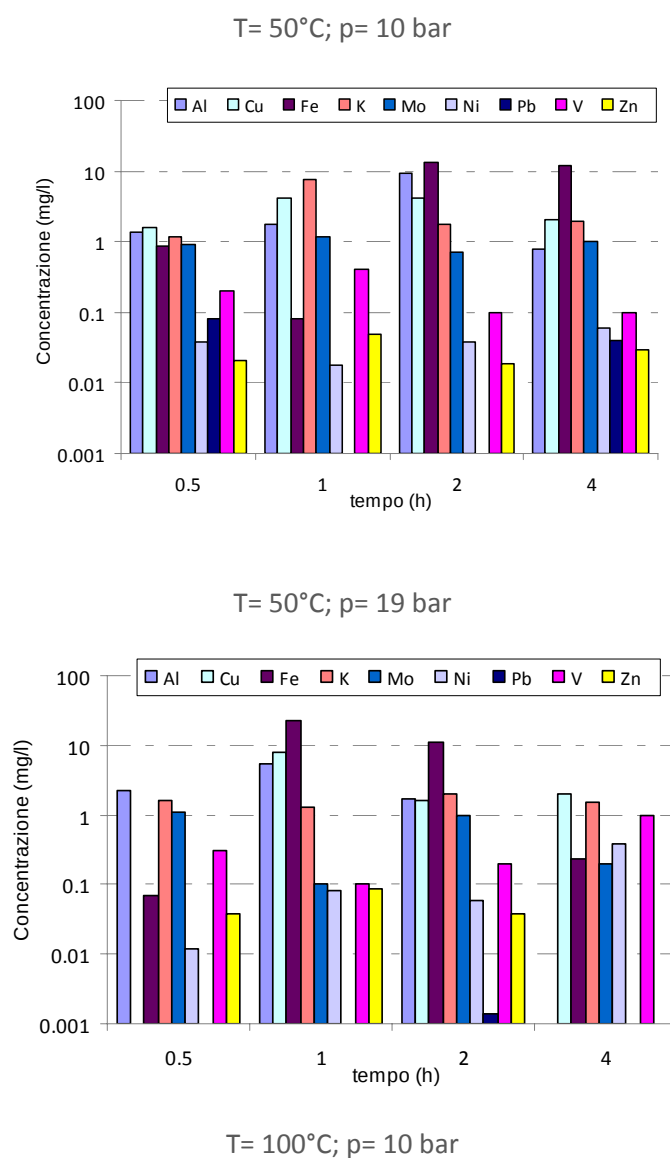
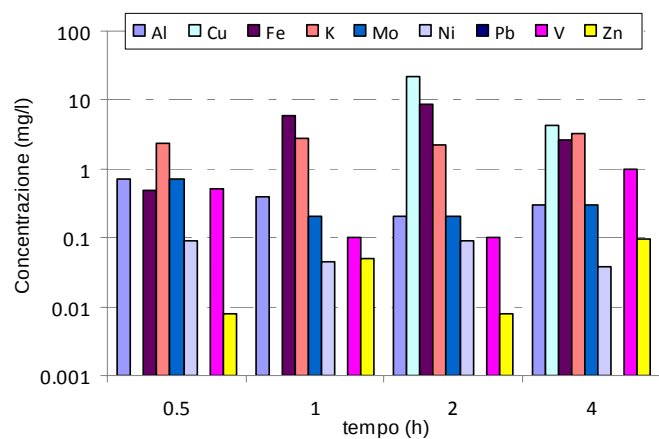
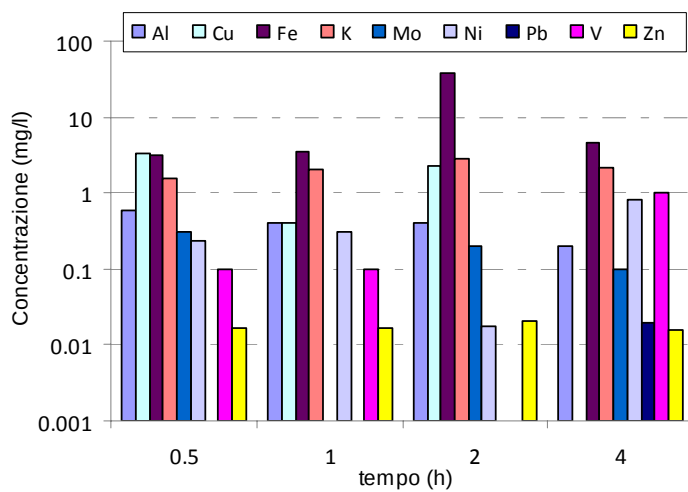


Figura 64. Concentrazione degli elementi in tracce (microelementi) nella soluzione di processo



T= 100°C; p= 19 bar



T= 150°C; p= 10 bar

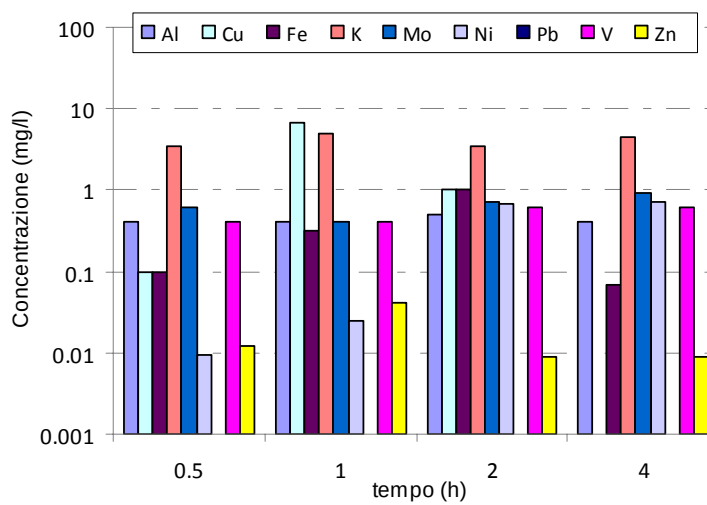


Figura 65. Concentrazione degli elementi in tracce (microelementi) nella soluzione di processo

2.2.3 EFFETTI DELLA CARBONATAZIONE SULLE PROPRIETÀ DEI MATERIALI

Materiali e Metodi

Per quanto attiene al *comportamento ambientale*, questo è stato valutato mediante l'esecuzione del test di cessione EN 12457-2 e ANC, come descritto nel Paragrafo 2.2.1.

Risultati

Effetti sulla mineralogia

Nella Figura 67 e Figura 68 sono riportate le principali fasi mineralogiche riscontrate nei campioni di scorie prima e dopo il trattamento di carbonatazione ad umido. Si può notare come il principale prodotto di reazione sia il carbonato di calcio, i cui picchi risultano visivamente più intensi e più definiti in tutti i campioni trattati.

Per la miscela e le scorie EAF, tra le specie che hanno reagito rientrano sicuramente tutti gli ossidi rintracciati: ossido di calcio alluminio e ferro ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{113,8}\text{Fe}_{0,14}\text{O}_{32}$), ossido di cromo e magnesio (MgCr_2O_4), ossido di ferro (Magnetite Fe_3O_4), ed ossido di magnesio (Periclasio MgO). Tra le due forme di ossido di silicio (SiO_2), sembra aver reagito solo il quarzo, mentre il picco della Cristobalite sembra rimanere invariato. Si nota un abbassamento anche per diversi silicati, quali il silicato di calcio ($\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$), silicato di magnesio (Forsterite, $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$) e le due forme di silicato di calcio e magnesio, Akermanite e Merwinite. Delle due forme di silico-alluminato di calcio si nota un abbassamento solo dell'Anortite ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) mentre rimane invariata la Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). Infine, rientra nelle specie che hanno reagito anche la Cuspidina, silicato di calcio idrato ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$). Per molti ossidi e silicati che hanno reagito i picchi non risultano definitivamente scomparsi, sebbene siano stati analizzati campioni per cui risultava raggiunta la conversione massima alle determinate condizioni operative (condizioni a plateau).

Per il materiale risultato più reattivo con la CO_2 (scorie AOD), si può osservare in Figura 67 dopo carbonatazione una notevole riduzione dei picchi di silicato di calcio, un invariato contenuto di fluoruro di calcio e come atteso una preponderanza di calcite.

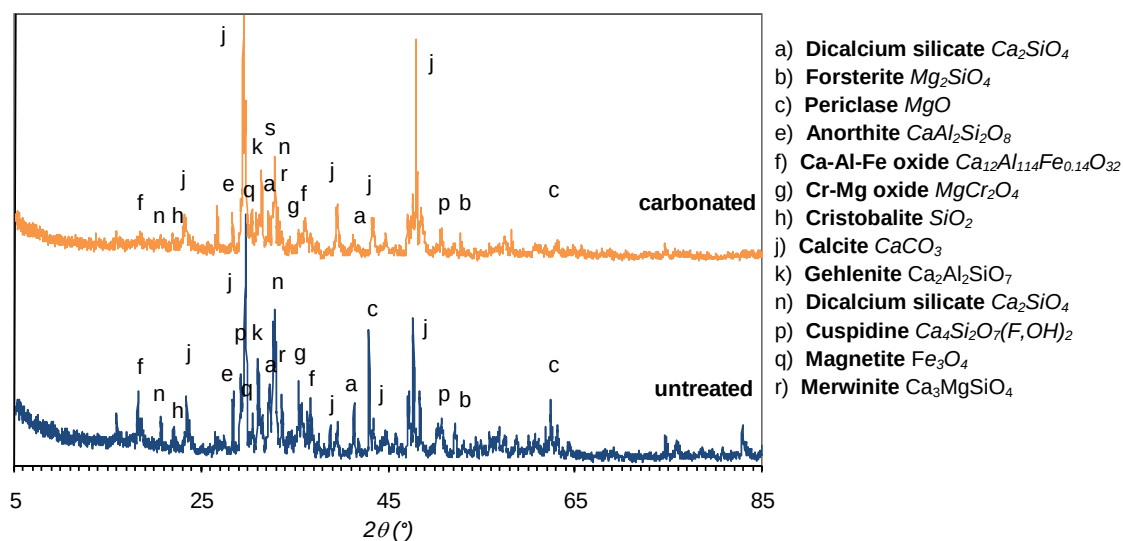


Figura 66. Effetti del processo di carbonatazione sulla mineralogia della miscela (classe D)

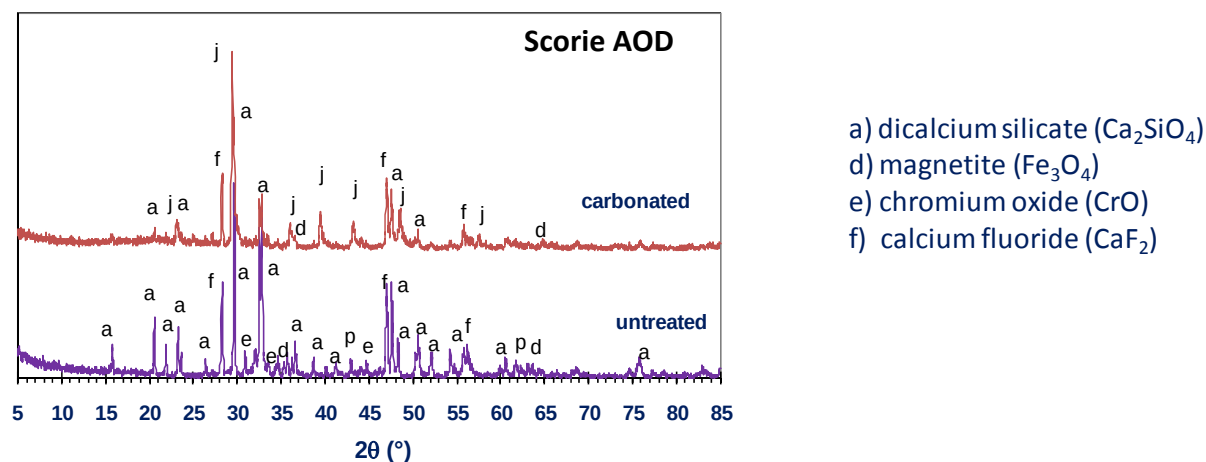
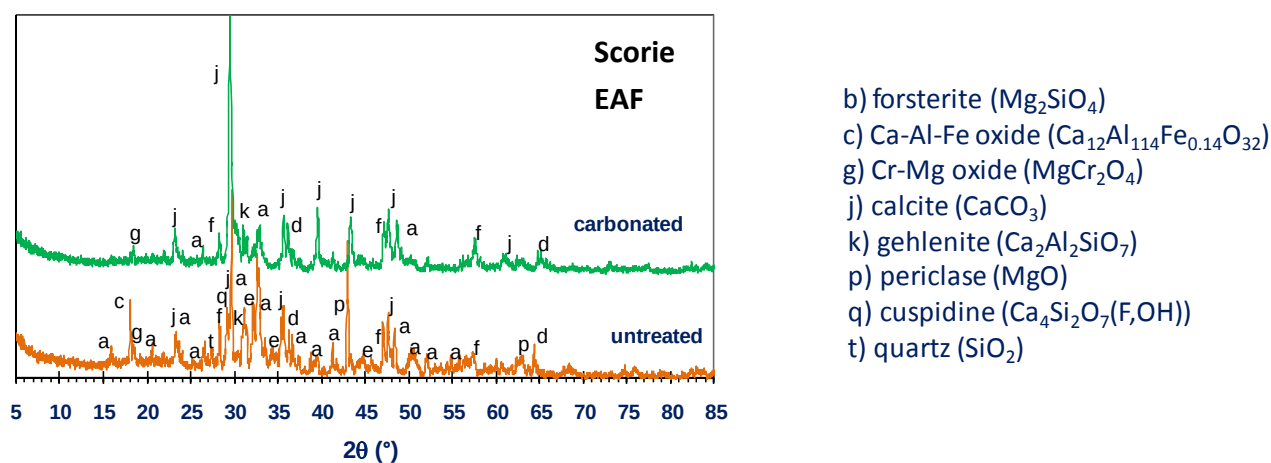


Figura 67. Effetto del trattamento di carbonatazione testato ($L/S=0.4$ l/kg; $T=50$ °C; $p=3$ bar; $t=2$ ore) sulla mineralogia delle scorie EAF e AOD

Per quanto attiene alle modificazioni che il processo di carbonatazione in slurry induce nel materiale, nella Figura 72 sono riportate i diffattogrammi ottenuti mediante XRD relativi ai campioni di scorie EAF carbonatate in fase acquosa ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ ore}$) e a monte del trattamento. Si osserva un incremento della calcite a seguito del processo di carbonatazione, ciò a dimostrazione dell'avvenuta carbonatazione. Si può osservare una lieve riduzione del contenuto di ossido di magnesio mentre il picco relativo al fluoruro di calcio si mantiene pressoché costante; contempo, si osserva una lieve diminuzione della cuspidina e una riduzione più rilevante dei picchi di silicato di calcio.

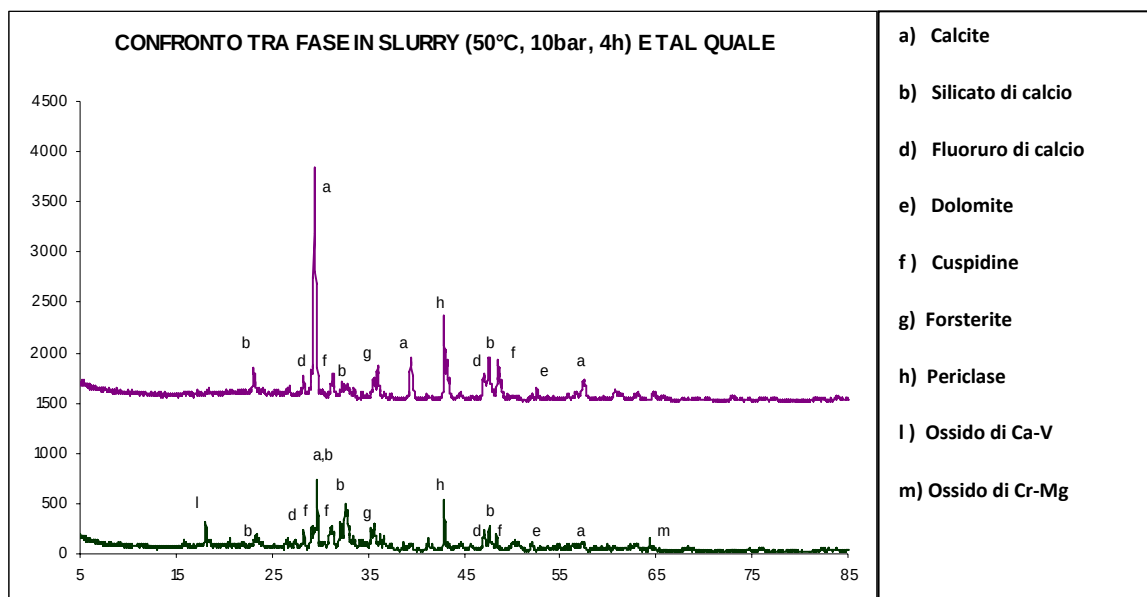


Figura 68. Mineralogia del campione tal quale (verde) e carbonatato (viola)

Effetti sulla lisciviazione a pH naturale

Come evidenziato in Figura 69, il trattamento di carbonatazione ha determinato una diminuzione del pH di tutte le scorie rispetto al valore iniziale di oltre 1.5 unità. La diminuzione di pH dipende soprattutto dall'equilibrio tra il tasso di dissoluzione del calcio dalla matrice solida ed il tasso di consumo mediante reazione con la CO_2 . Dal momento in cui, infatti, il calcio viene totalmente disciolto, tutto il processo di carbonatazione diventa controllato dalla diffusione ed il tasso di dissoluzione rallenta.

È interessante notare come, dopo il processo di carbonatazione, il valore di pH misurato risulti abbondantemente sotto il limite di legge, fissato pari a 12, dettato dal DM 5/2/98, per il riutilizzo del rifiuto. Questo potrebbe essere uno spunto interessante per l'applicazione del processo di carbonatazione anche nell'ottica di un miglioramento del comportamento ambientale delle scorie che le renda idonee al riutilizzo evitando onerosi stoccaggi in discarica.

Come si può notare dai grafici, e come ci si aspettava, il calcio diminuisce a seguito del processo di carbonatazione di circa un ordine di grandezza, dato che la solubilità del carbonato di calcio è molto minore rispetto a quella degli ossidi, idrossidi e silicati. A diminuire è anche l'alluminio, insieme al ferro, al potassio, al molibdeno, al nichel e allo zinco. Per altri elementi, quali il silicio e il vanadio si osserva invece un

incremento della concentrazione in soluzione. Altri elementi, come il magnesio e il sodio, si mantengono, invece, pressoché costanti. Il fatto che il contenuto di magnesio rimane inalterato a seguito del processo di carbonatazione implica che la formazione di altri carbonati, e nello specifico MgCO_3 , è poco significativa. Confrontando i valori dei metalli pesanti con quelli imposti dalla normativa (DM 03/08/2005) appare chiaro che quelli che potrebbero rappresentare un problema per lo smaltimento in discarica per rifiuti inerti sono: cromo, rame e nichel per il materiale tal quale e cromo e zinco per il carbonatato; va comunque tenuto conto che sono valori sovrastimati, poiché ai fini dell'applicazione della normativa, il test di lisciviazione andrebbe effettuato su materiali non finemente macinati.

Per quanto riguarda il silicio, invece, la lisciviazione dal materiale carbonatato cresce drammaticamente rispetto alle scorie non trattate. Si può notare come la lisciviabilità del cromo mediamente aumenti; probabilmente questo comportamento è dovuto alla formazione di sostanze idratate; in sistemi idratati, infatti, questo metallo tende a sostituire il silicio nei silicati di calcio idratati, i quali a seguito della diminuzione dei valori di pH subiscono polimerizzazione, con conseguente aumento della solubilità (Fernández Bertos et al., 2004). Inoltre a range di pH elevati, quali i valori misurati per le scorie, studi (Huijgen et al., 2005) hanno evidenziato un possibile effetto di immobilizzazione del cromo per adsorbimento su idrossidi o ossidi di ferro, alluminio e manganese.

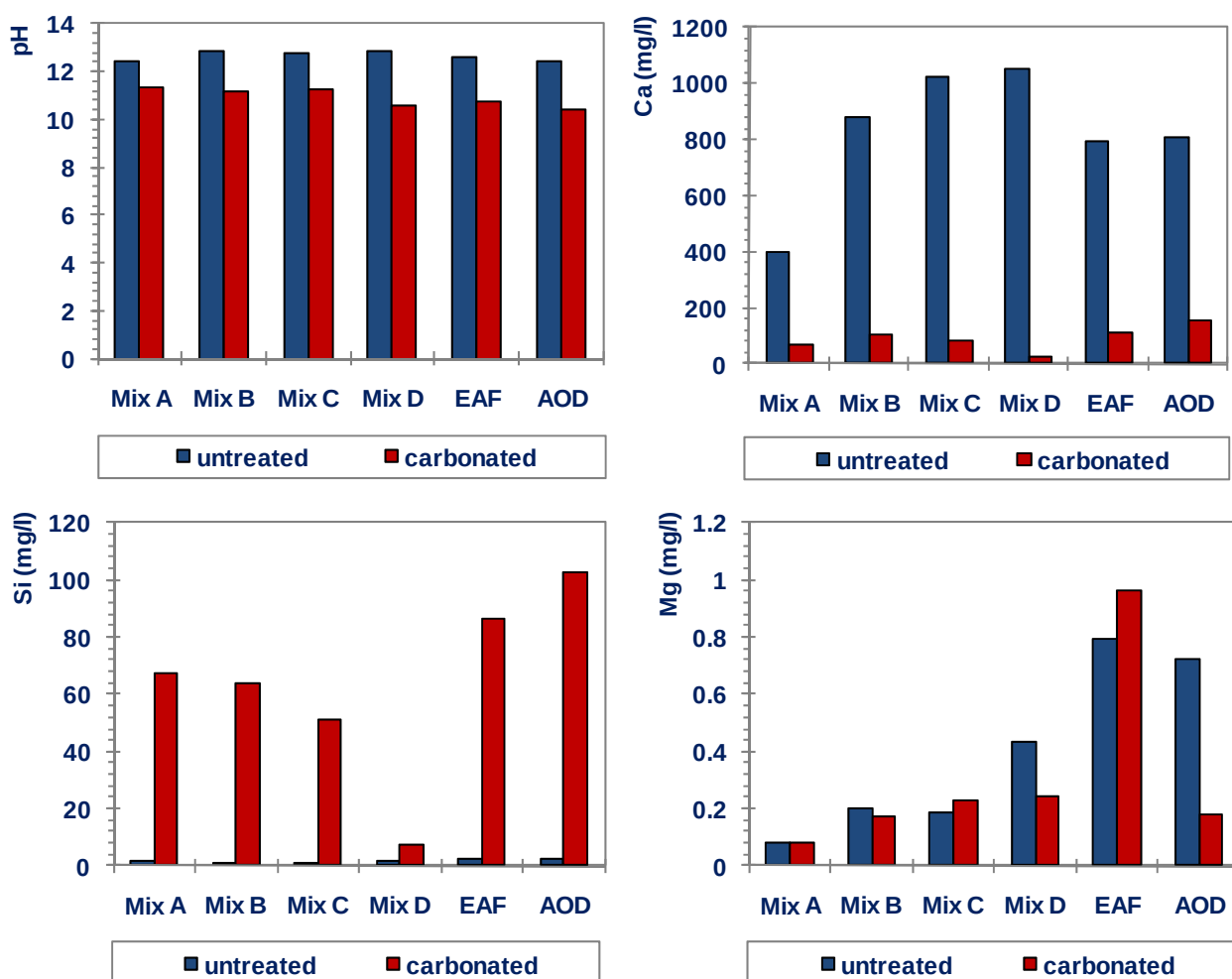


Figura 69. Effetti del processo di carbonatazione sulla lisciviazione dei residui a pH naturale

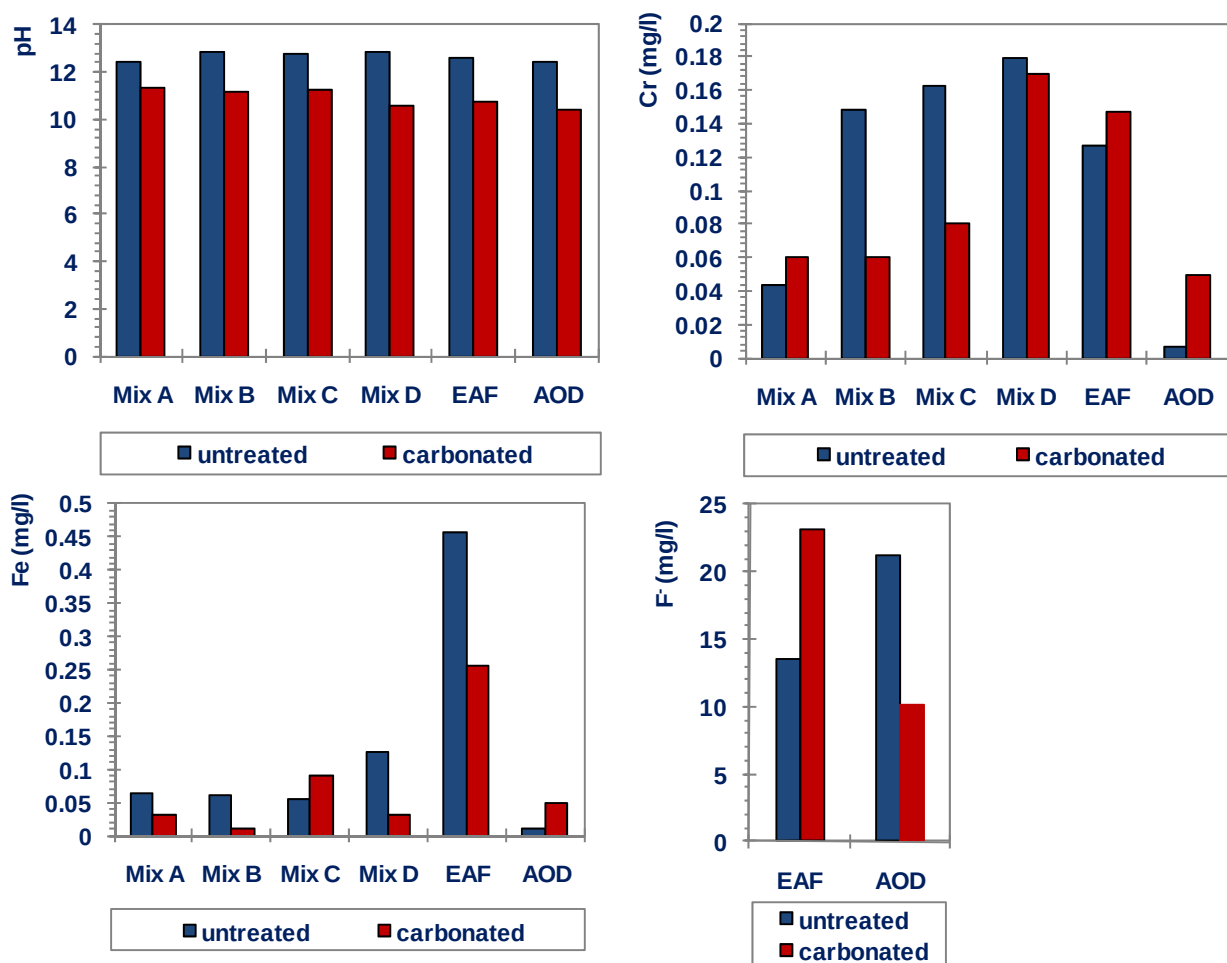


Figura 70. Effetti del processo di carbonatazione sulla lisciviazione dei residui a pH naturale

Effetti sulla lisciviazione a pH variabile

Per quanto attiene ai risultati ottenuti a seguito dell'applicazione del test ANC sui campioni carbonatati, i risultati sono riportati in Figura 71. Si osserva che fino a circa 8.5 meq/g di HNO_3 aggiunti, il pH dei campioni ottenuti utilizzando il materiale tal quale risulta maggiore, ma l'andamento della curva è il medesimo di quella ottenuta col materiale carbonatato. Successivamente, si osserva che il pH del materiale tal quale si riduce bruscamente mentre il pH del materiale carbonatato si mantiene costante fino a circa 15 meq/g di acido aggiunto. Tale regione evidenzia una capacità tampone del materiale, attribuibile alla presenza di carbonati.

Per quanto attiene alle concentrazioni misurate in soluzione, si osserva (cfr. Figura 72, Figura 73, Figura 74 e Figura 75) come la carbonatazione produca una variazione delle curve di solubilità per molti dei macroelementi e degli elementi in tracce analizzate, con un effetto sull'entità della mobilizzazione, in maniera analoga per tutte e tre le tipologie di scorie d'acciaieria testate.

Per quanto riguarda il calcio, la solubilità è profondamente variata soprattutto a valori di pH alti; in particolare, essa è molto diminuita a causa della formazione di calcite, la quale è meno solubile delle specie che controllano la solubilità presenti nel materiale tal quale (silicati e silicoalluminati). Questo andamento testimonia l'avvenuta conversione delle specie reattive in carbonati di calcio a seguito della reazione con la CO₂. A valori di pH inferiori ad 8 i carbonati risultano neutralizzati, per cui l'andamento della curva per il materiale carbonatato è uguale a quello della curva per il tal quale.

Anche il silicio è un elemento che cambia la speciazione a seguito della carbonatazione; durante il processo, infatti, i silicati di calcio si liberano del calcio e formano uno strato di silice intorno alle particelle di solido; conseguentemente la solubilità del silicio diventa governata da SiO₂ amorfo invece che dai silicati. Questa conversione genera un aumento della concentrazione del silicio ad eluati pH (Huijgen et al., 2005). L'andamento che si riscontra per tutti i campioni è simile ma risulta più blando per la miscela e le scorie EAF, probabilmente perché la conversione dei silicati è avvenuta solo in minima parte.

Per quanto riguarda il magnesio, la curva di solubilità cambia notevolmente a pH elevati, mentre sembra rimanere invariata per pH < 8,5. Una spiegazione può essere data dal fatto che il magnesio non è stato carbonatato in maniera significativa, perché presente in quantità meno abbondanti e perché poco reattivo alle condizioni operative adottate; di conseguenza non si ha la formazione di carbonato di magnesio, il quale risulta meno solubile a pH modesti, dunque porterebbe a concentrazioni minori, come nel caso del calcio. Al contrario la solubilità del magnesio aumenta per pH > 8,5 probabilmente per la formazione di composti idratati metastabili molto solubili.

La solubilità di alluminio e ferro non sembra cambiare in modo rilevante. Probabilmente, gli ossidi non hanno reagito nelle reazioni di carbonatazione e le specie che regolano la solubilità rimangono invariate. Il sequestro di CO₂ è da ritenersi esclusivamente conseguente dalla dissoluzione dei silicati di calcio quindi.

Per il cromo, studi hanno visto come per le scorie carbonatate la solubilità sia meglio rappresentata dalla forma ridotta Cr³⁺ (Huijgen et al., 2005). Effettivamente, nelle scorie di acciaieria formate in condizioni riducenti il cromo si trova nella forma ridotta Cr³⁺ e le reazioni di carbonatazione non ne dovrebbero influenzare la speciazione. Nel range di pH 8-12 sembra ancora sussistere l'effetto di immobilizzazione per adsorbimento su idrossidi o ossidi di ferro, alluminio e manganese, ad ulteriore testimonianza che questi non hanno preso parte alle reazioni di carbonatazione.

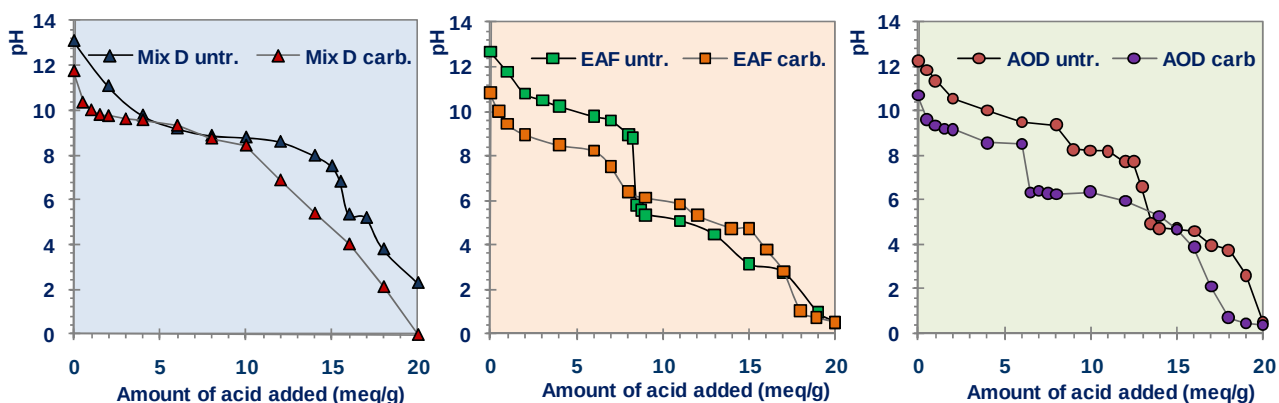


Figura 71. Effetto del trattamento sulla capacità di neutralizzazione delle scorie

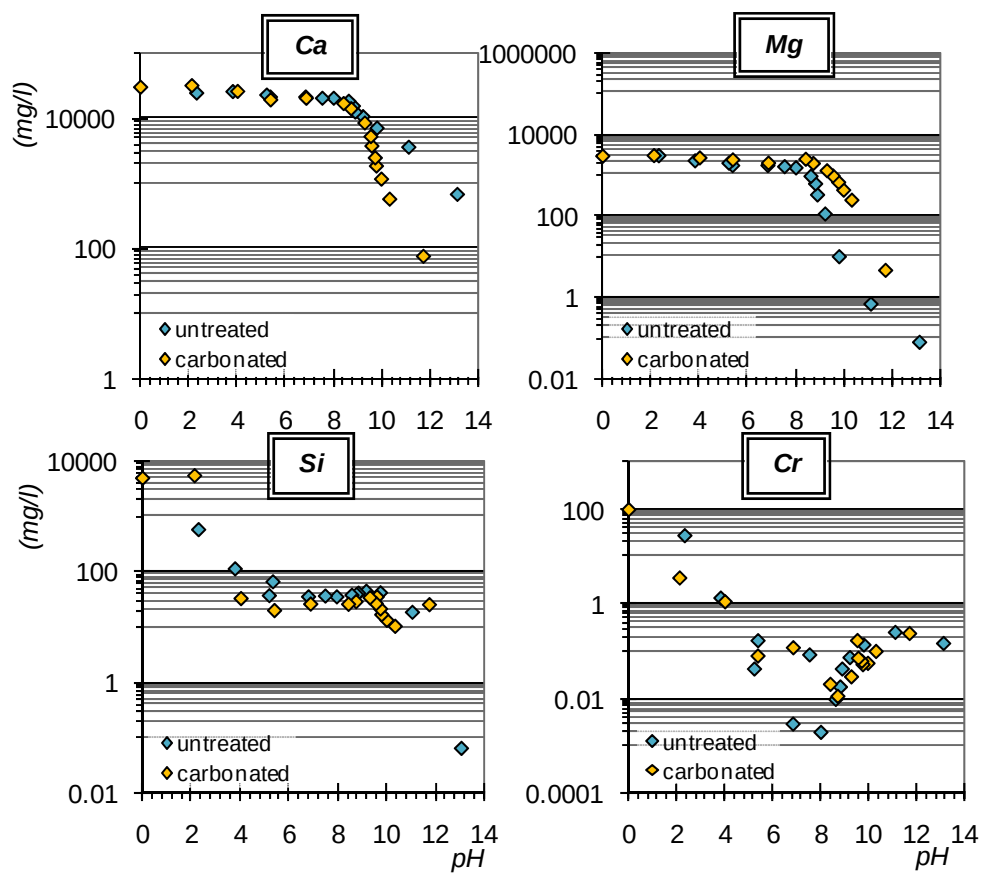


Figura 72. Effetti del processo di carbonatazione sulla lisciviazione della classe D mix a pH variabile

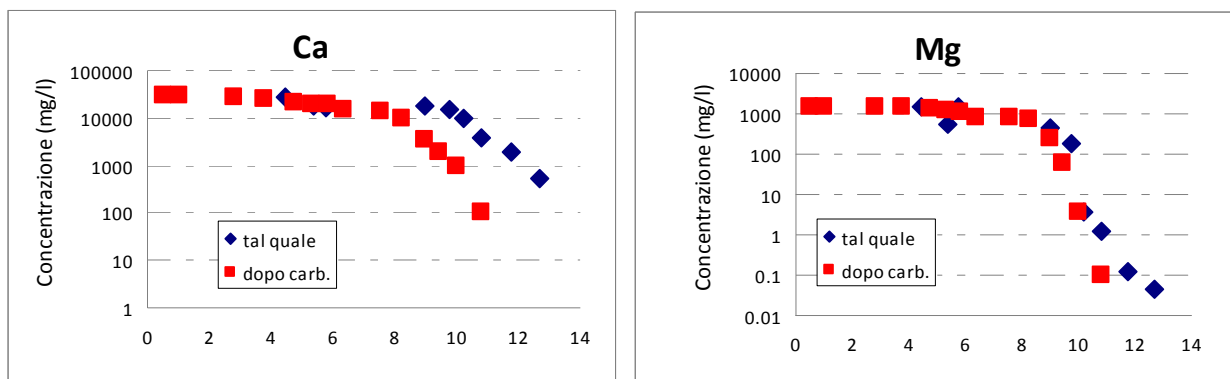


Figura 73. Effetti del processo di carbonatazione sulla lisciviazione delle scorie EAF a pH variabile

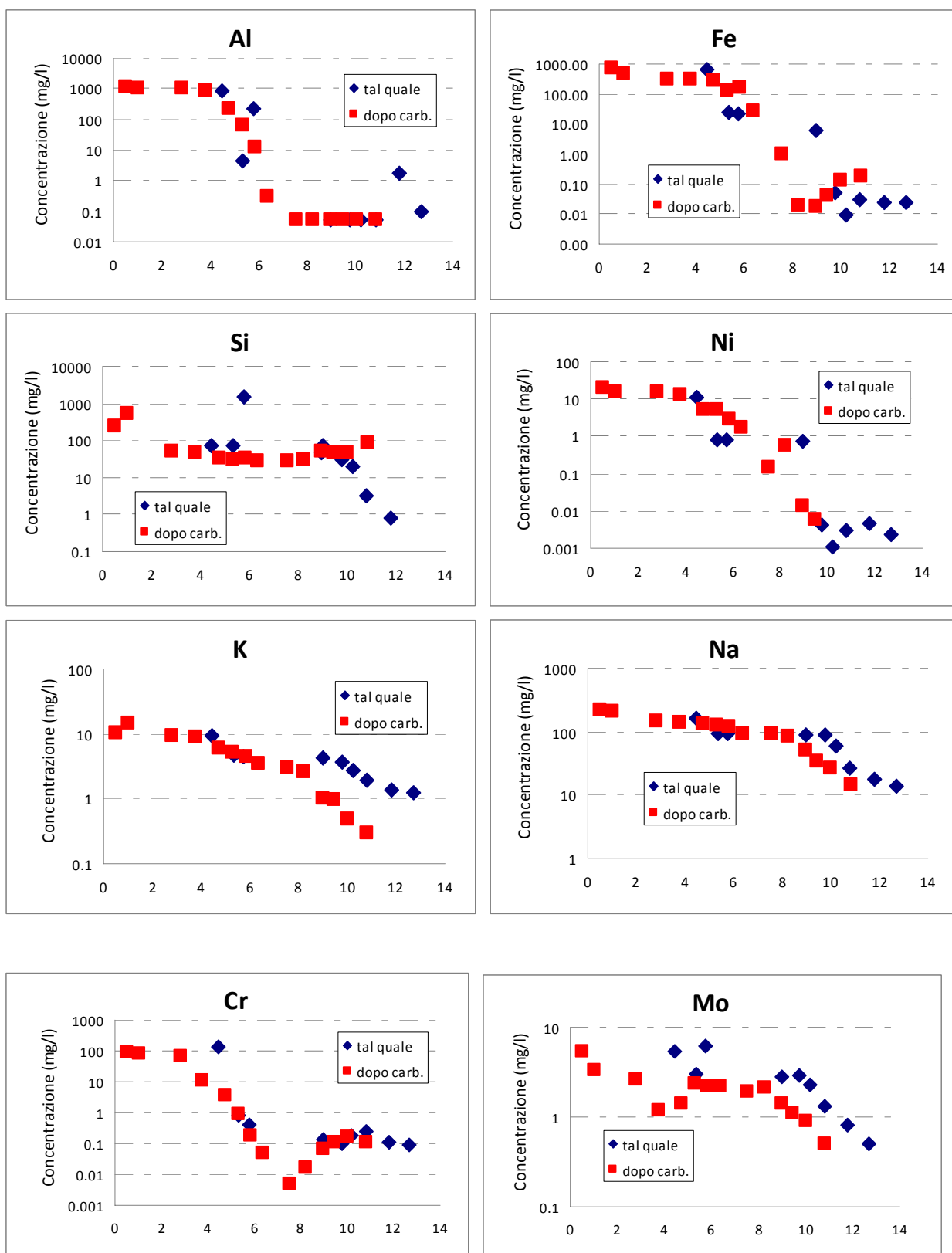


Figura 74. Effetti del processo di carbonatazione sulla lisciviazione delle scorie EAF a pH variabile

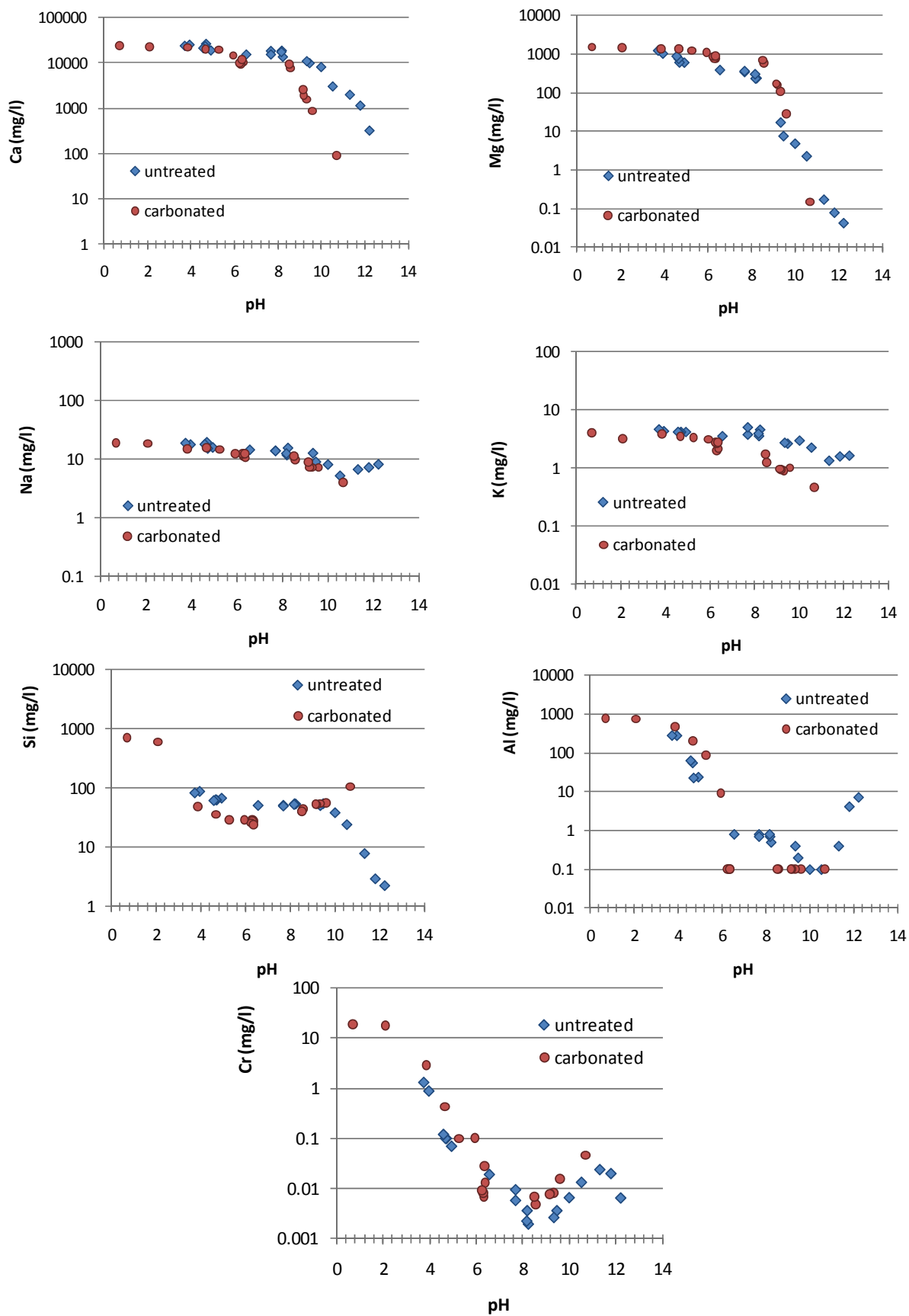


Figura 75. Effetti del processo di carbonatazione sulla lisciviazione delle scorie AOD a pH variabile

CONCLUSIONI

Lo studio condotto sul processo di carbonatazione minerale ha consentito di trarre importanti informazioni in merito alla sostenibilità energetica del processo. Considerando infatti il processo di carbonatazione basato sullo stato dell'arte (route acquosa diretta), è stato possibile valutare che il processo presenta una penalità energetica minima di circa il 20%. A fronte di una centrale con potenza termica di 20 MW, ciò significherebbe la necessità di assorbire 4 MW per la carbonatazione. Tale penalità si aggiungerebbe tra l'altro a quella già prevista per la cattura, e sostanzialmente equivalente, portando la penalità energetica complessiva del CCS a valori pari a circa il 40%. Tale considerazione evidenzia la necessità di ridurre tale penalità, obiettivo potenzialmente perseguibile almeno in due modi. Una possibilità, più facilmente perseguibile, consiste nella integrazione del processo di carbonatazione con l'impianto di generazione di energia. A tale scopo, i risultati ottenuti nel presente progetto di ricerca e discussi nel presente rapporto, possono essere utilmente impiegati inserendoli in un software di simulazione di processo. Una seconda possibilità, che richiede però una verifica sperimentale, consiste nella possibilità di integrare stoccaggio e cattura in un unico processo, contattando i minerali con la corrente di fumi, nel caso di processo post-combustione, o con il gas di sintesi, nel caso di processi pre-combustione. Per quanto attiene ai residui, i risultati ottenuti hanno evidenziato che diversi residui, anche di notevole disponibilità, sono efficacemente utilizzabili in un processo di carbonatazione minerale, adottando condizioni operative estremamente meno severe rispetto ai minerali. Purtroppo, la capacità di stoccaggio di CO₂ richiesta è di almeno una scala di ordine di grandezza superiore rispetto alle quantità di residui disponibili. Pertanto, si ritiene che la carbonatazione di residui possa essere valutata come opzione di stoccaggio esclusivamente per specifiche applicazioni, come ad esempio le acciaierie, dove CO₂ e residui sono prodotti nello stesso sito.

BIBLIOGRAFIA

- Agamuthu P., Palanisamy R. (2002). Carbide sludge management in acetylene producing plants by using vacuum filtration, *Waste Management & Research*, 20, 536–540.
- Aitec, Associazione Italiana Tecnico Economica Cemento (2008). Relazione Annuale 2008.
- Ajdukiewicz, A., Kliszczewicz, A. (2002). Influence of recycled aggregates on mechanical characteristics of HS/HPC. *Cement and Concrete Composites*, 24, 279–296.
- Alexander G., Maroto-Valer M.M. and Gafarova-Aksoy P. (2007). Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. *Fuel*, 86, 273-281.
- Ali N., Chan J.S., Simms S. (2001). Mechanistic Evaluation of Fly Ash Asphalt Concrete Mixtures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 8, 19-25.
- ANPAR (2007). La Produzione di Aggregati Riciclati in Italia.
- APAT (2003). Il ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico in Italia. Rapporti 38/2003.
- Arickx S., Van Gerven T. and Vandecasteele C. (2006). Accelerated carbonation for treatment of MSWI bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, B 137, 235-243.
- Armesto L., Merino J.L. (1999). Characterization of some coal combustion solid residues. *Fuel*, 78, 613–618.
- ARPA Sicilia (2004). Analisi ambientale del comparto produttivo cementifici, Convenzione con Apat Prot. 46520.
- Asquini L., Furlani E., Bruckner S., Maschio S. (2008). Production and characterization of sintered ceramics from paper mill sludge and glass cullet, *Chemosphere*, 71, 83–89.
- Assocarta (2009). Rapporto ambientale dell'industria cartaria italiana, dati 2006-2007.
- Assopiastrelle (1998). Rapporto Integrato. L' Industria italiana delle piastrelle di ceramica e dei materiali refrattari verso uno sviluppo sostenibile.
- Astrup T., Rosenblad C., Trapp S., Christensen T.H. (2005). Chromium release from waste incineration air-pollution-control residues. *Environmental Science and Technology*, 39, 3321-3329.
- Bacocchi R., Costa G., Di Bartolomeo E., Poletti A., Pomi R. (2009). The effects of accelerated carbonation on CO₂ uptake and metal release from incineration APC residues. *Waste Management*, 29, 2994-3003.

- Baciacchi R., Costa G., Lategano E., Marini C., Poletti A., Pomi R., Postorino P., Rocca S. (2010). Accelerated carbonation of different size fractions of bottom ash from RDF incineration. *Waste Management*, 30, 1310-1317.
- Baciacchi R., Poletti A., Pomi R., Prigiobbe, V., Von Zedwitz, V.N., Steinfeld, A. (2006a). CO₂ sequestration by direct gas-solid carbonation of APC residues. *Energy and Fuels*, 20, 1933-1940.
- Baciacchi R., Poletti A., Pomi R., Prigiobbe, V., Von Zedwitz, V.N., Steinfeld, A. (2006b). *Performance and kinetics of CO₂ sequestration by direct gas-solid carbonation of APC residues*. Proceedings of the 8th International Conference on Green House Gas Technology, 19-22th June 2006, Trondheim (Norway).
- Baciacchi R., Poletti A., Pomi R., Prigiobbe, V., Von Zedwitz, V.N., Steinfeld, A. (2006c). Accelerated gas/solid carbonation of incinerator residues: kinetics and effects on metal mobility. *Extended abstracts of the First International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering*, June 12-14, London UK, Cement and Concrete Science (Ed.).
- Back M., Kuehn M., Stanjeck H. and S. Peiffer (2008). Reactivity of alkaline lignite fly ashes towards CO₂ in water. *Environmental Science and Technology*, 42, 4520-4526.
- Barbieri L., Lancellotti I., Andreola F. (2009). Dispense del corso di Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia.
- Baronio, G., Binda, L., Bombardini, N., 1997. The role of brick pebbles and dust in conglomerates based on hydrated lime and crushed bricks. *Construction and Building Materials*, 11, 33–40.
- Bearat H., McKelvy M.J., Chizmeshya A.V.G., Gormley D., Nunez R., Carpenter R.W., Squires K. and Wolf, G.H. (2006). Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of passivating layer formation. *Environmental Science and Technology*, 40, 4802-4808.
- Bhatia S.K. and Perlmutter D.D. (1983). Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction. *AIChE Journal*, 29, 79-86.
- Bianchini G., Marrocchino E., Tassinari R., Vaccaro C. (2005). Recycling of construction and demolition waste materials: a chemical mineralogical appraisal. *Waste Management*, 25, 149–159.
- Bin-Shafique M.S., Walton J.C., Gutierrez N., Smith R.W. and Tarquin A.J. (1998). Influence of carbonation on leaching of cementitious waste forms. *Journal of Environmental Engineering*, 124, 463-467.
- BIOCEN (2004). Gestione e valorizzazione delle ceneri di combustione nella filiera Legno-Energia. Relazione tecnica conclusiva.
- Blencoe J.G., Anovitz L.M., Beard J.S. and Palmer D.A. (2003). Carbonation of Serpentine for Long-Term CO₂ Sequestration. In: FY 2003 ORNL Laboratory Directed Research and Development Annual Report, Oak Ridge National Laboratory.
- Blencoe J.G., Palmer D.A., Anovitz L.M. and Beard J.S. (2004). Carbonation of metal silicates for long-term CO₂ sequestration, Patent application WO 2004/094043.
- Bodéan F. and Deniard Ph. (2003). Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes. *Chemosphere*, 51, 335-347.

- Bonenfant D., Kharoune L., Sauvé S., Hausler R., Niquette P., Mimeault M. and Kharoune M. (2008a). CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7610-7616.
- Bonenfant D., Kharoune L., Sauvé S., Hausler R., Niquette P., Mimeault M. and Kharoune M. (2008b). CO₂ sequestration by aqueous red mud carbonation at ambient pressure and temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7617-7622.
- Borroni A. (2005). Relazione al seminario "Impatto ambientale della siderurgia da rottame", Brescia, 29 gennaio 2005.
- Borroni A. et al. (1987). Relazione al Seminario "Acciaieria elettrica e laminazione a caldo", Snop, Brescia, 12 giugno 1987.
- Butt D.P., Lackner K.S., Wendt C.H., Conzone S.D., Kung H., LU Y.C. and Bremser J.K. (1996). Kinetics of Thermal Dehydroxylation and Carbonation of Magnesium Hydroxide. *Journal of the American Ceramics Society*, 79, 1892–1898.
- Cardoso F.A., Fernandes H.C., Pileggi R.G., Cincotto M.A., John V.M. (2009). Carbide lime and industrial hydrated lime characterization. *Powder Technology* 195, 143-149.
- Chen Z.Y., O'Connor W.K. and Gerdemann S.J. (2006). Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results. *Environmental Progress*, 25, 161-166.
- Collins, R.J., Emery, J.J., (1983). Kiln Dust-Fly Ash System for Highway Bases and Subbases. Federal Highway Administration. Report FHWA/RD-82/167, U.S Department of Transportation, Washington D.C.
- Corinaldesi V., Morioni G. (2002). I materiali inerti da demolizioni nelle malte e nei calcestruzzi: nuove prospettive. *Recycling, demolizioni & riciclaggio*, 6, 95–99.
- Da Costa H.F., Fan M., Armistead T.R.(2010) Method to sequester CO₂ as mineral carbonate, U.S. Patent 0221163A1.
- Das B., Prakash S., Reddy P.S.R., Misra V.N. (2007). An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 50, 40-57.
- Dermirbas A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 219–230.
- Duchesne J., Reardon E.J. (1998). Determining controls on element concentrations in cement kiln dust leachate. *Waste Management*, 18, 339-350.
- ECOA (2007). Production and Utilisation of CCPs in 2007 in Europe.
- Eighmy T., Eudsen J., Marsella K., Hogan J., Domingo D., Kranowski J., Stampfli D. (1994). Particle petrogenesis and speculation of elements in MSW incineration bottom ashes. Environmental aspects of Construction with Waste Material. *Elsevier*, Amsterdam, 111-136.
- Eloneva S., Teir S., Salminen J., Fogelholm C.J. and Zevenhoven R. (2008a). Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag. *Energy*, 33, 1461-1467.

Eloneva S., Teir S., Salminen J., Fogelholm C.J. and Zevenhoven R. (2008b). Steel converter slag as raw material for precipitation of pure calcium carbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7104-7111.

ENEA–Federambiente (2009). Rapporto sul recupero energetico da rifiuti urbani in Italia -2a edizione.

ENEL (2008). Rapporto ambientale 2008.

ENEL produzione ricerca (2002). Valorizzazione delle ceneri provenienti dagli impianti di combustione a carbone.

ETC/SCP (2009). Review of selected waste streams: Sewage sludge, construction and demolition waste, waste oils, waste from coal-fired power plants and biodegradable municipal waste. Technical Report.

Euroslag, The European Slag Association (2006). Legal status of slag, Position paper.

Eusden J.D., Eighmy T.T., Hockert K., Holland E. and Marsella K. (1999). Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash. *Applied Geochemistry*, 14, 1073-1091.

Federacciai (2007). L'industria siderurgica italiana nel 2007. Relazione annuale.

Federacciai (2008). La siderurgia italiana in cifre, the Italian steel industry key statistics.

Fernández-Bertos M., Li X., Simons S.J.R., Hills C.D. and Carey P.J. (2004). Investigation of accelerated carbonation for the stabilization of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂. *Green Chemistry*, 6, 428-436.

Fise–Assoambiente (2009). Gli impianti per il trattamento dei rifiuti in Italia.

Freyssinet Ph., Piantone P., Azaroual M., Itard Y., Clozel-Leloup B., Guyonnet D., Baubron J.C. (2002). Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering. *Waste Management*, 22, 159-172.

Gerdemann S.J., O'Connor W.K., Dahlin D.C., Penner L.R., Rush H. (2007). Ex situ aqueous Mineral Carbonation. *Environmental Science & Technology*, 41, 2587-2593.

GSE (2008). Le biomasse e i rifiuti. Dati statistici al 31 Dicembre 2008.

Gunning P.J., Hills C.D., Carey P.J. (2010). Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. *Waste Management*, 30, 1081-1090.

Hänchen M., Krevor, S., Mazzotti, M. and Lackner, K.S. (2007). Validation of a population balance model for olivine dissolution. *Chemical Engineering Science*, 62, 6412-6422.

Hänchen M., Prigiobbe V., Baciocchi R., and Mazzotti M. (2008). Precipitation in the Mg-carbonate system – effects of temperature and CO₂ pressure, *Chemical Engineering Science*, 63, 1012-1028.

Hänchen M., Prigiobbe V., Storti G., Seward T.M. and Mazzotti M. (2006). Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90-150°C including effects of the presence of CO₂, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 70, 4403-4416.

Haynes W.B., Kramer G.W. (1982). Characterization of U.S. cement kiln dust, Information Circular 8885, U.S. Bureau of Mines, U.S. Department of the Interior, Washington D.C.

- Hemmings R.T. (1994). Cementitious properties of atmospheric fluidized bed combustion residues and their use in engineering applications. *Proceedings of the 49th Industrial Waste Conference*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan 48118.
- Hjelmar O. (1996). Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues. *Journal of Hazardous Materials*, 47, 345-368.
- Huijgen W.J.J. and Comans R.N.J. (2003). Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature Review. ECN-C—03016 (February 2003). Report downloadable from www.ecn.nl.
- Huijgen W.J.J. and Comans R.N.J. (2006a). Carbonation of steel slag for CO₂ sequestration: leaching of products and reaction mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 40, 2790-2796.
- Huijgen W.J.J., Witkamp G.J. and Comans R.N.J. (2006b). Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chemical Engineering Science*, 61, 4242-4251.
- Huntzinger D.N., Gierke J.S., Sutter L.L., Kawatra S.K., Eisele T.C. (2009). Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 31–37.
- IAWG (The International Ash Working Group: Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartlén, J., Hjelmar, O., Kosson, D., Sawell, S.E., van der Sloot, H.A., Vehlow, J.) (1997). *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*. Studies in Environmental Sciences 67, Elsevier Science, Amsterdam.
- Iizuka A., Fujii M., Yamasaki A. and Yanagisawa Y. (2004). Development of a new CO₂ sequestration process utilizing the carbonation of waste cement. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 7880-7887.
- IPCC (2005). *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- ISTAT (2007). Rapporto 2007.
- ISWA (2006). Working Group on Thermal Treatment of Waste. Energy from Waste - State-of-the-Art Report.
- Jakobsen J.D. (1992) Quantitativi, composizione e riciclaggio degli scarti di costruzione e demolizione in Europa. *Rifiuti Solidi*, 6, 81-84.
- Jia L. and Anthony E.J. (2000). Pacification of FBC ash in a pressurized TGA. *Fuel*, 79, 1109-1114.
- Johannesson B. and Utgennant P. (2001). Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 31, 925-931.
- Johnson D.C. (2000). Accelerated carbonation of waste calcium silicate materials. *SCI Lecture Papers Series*.
- Jung C.H., Matsuto T., Tanaka N. and Okada T. (2004). Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan. *Waste Management*, 24, 381-391.
- Kakizawa M., Yamasaki A. and Yanagisawa Y. (2001). A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. *Energy*, 26, 341-354.
- Kamon M., Nontananandh S. (1991). Combining industrial wastes with lime for soil stabilization. *Journal of Geotechnical Engineering*, 117, 1–17.

- Kantardjieff A., Jones J.P. (1997). Practical experiences with aerobic biofilters in TMP (thermomechanical pulping), sulfite and fine paper mills in Canada. *Water Science and Technology*, 35, 227-234.
- Kirby C.S. and Rimstidt J.D. (1993). Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environmental Science and Technology*, 27, 652-660.
- Klemm W.A. (1980). Kiln dust utilization. Martin Marietta Laboratories. Report. MML TR 80-12. Baltimore, MD.
- Kodama S., Nishimoto T., Yamamoto N., Yogo K. and Yamada K. (2008). Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution. *Energy*, 33, 776-784.
- Kodama S., Nishimoto T., Yogo K., Yamada K. (2006). Design and evaluation of a new CO₂ fixation process using alkaline-earth metal wastes. *Proceedings of the 8th International Conference on Green House Gas Technology*, 19-22 June 2006, Trondheim (Norway).
- Lackner K.S. (2003). Climate change: a guide to CO₂ sequestration. *Science*, 300, 1677-1678.
- Lackner K.S., Butt D.P. and Wendt C.H. (1997). Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management*, 38, S259-264.
- Lackner K.S., Wendt C.H., Butt D.P., Joyce E.L. Jr. and Sharp D.H. (1995). Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, 20, 1153-1170.
- Lekakh S.N., Rawlins C.H., Robertson D.G.C., Richards V.L. and Peaslee K.D. (2008a). Kinetics of aqueous leaching and carbonization of steelmaking slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39, 125-134.
- Lekakh S.N., Robertson D.G.C., Rawlins C.H., Richards V.L. and Peaslee K.D. (2008b). Investigation of a two-stage aqueous reactor design for carbon dioxide sequestration using steelmaking slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39, 484-492.
- Li X., Fernández-Bertos M., Hills C.D., Carey P.J., Simons S. (2007). Accelerated carbonation of municipal solid incineration fly ashes. *Waste Management*, 27, 1200-1206.
- Limbachiya, M.C., Leelawat, T., Dhir, R.K., (2000). Use of recycled concrete aggregate in high-strength concrete. *Materials and Structures*, 33, 574-580.
- Lombardi F., Mangialardi T., Piga L., Sirini P. (1998). Mechanical and leaching properties of cement solidified hospital solid waste incinerator fly ash. *Waste Management*, 18, 99-106.
- Luxán M.P., Sotolongo R., Dorrego F., Herrero E. (2000). Characteristics of the slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace. *Cement and Concrete Research*, 30, 517-519.
- Magdalinovic N. (1988). A procedure for Rapid Determination of the Bond Work Index. *International Journal of Mineral Processing*, 27, 125-132.
- Marabini A.M., Plescia P., Burrigato F., Pelino M. (1998). New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass- and rock-wool fibre. *International Journal of Mineral Processing*, 53, 121-134.
- Meima J.A., van der Weijden R.D., Eighmy T.T., Comans, R.N.J. (2002). Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. *Applied Geochemistry*, 17, 1503-1513.

Miller G.A., Zaman M., Rahman J., Tan K.N. (2003). Laboratory and field evaluation of soil stabilization using cement kiln dust. Final Report, No. ORA 125-5693. Planning and Research Division, Oklahoma Department of Transportation.

Montes-Hernandez G., Pérez-López R., Renard F., Nieto J.M., Charlet L. (2009). Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1346-1354.

Nussbaumer T. (2003). Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. *Energy & Fuels*, 17, 1510-1521.

O'Connor W.K., Dahlin D.C., Rush G.E., Gerdemann S.J., Penner L.R., Nilsen D.N. (2005). *Aqueous mineral carbonation: mineral availability, pretreatment, reaction parameters, and process studies*. DOE/ARC-TR-04-002. Albany Research Center, Albany OR, USA.

OECD (2008), Environmental Data Compendium 2006-2008, updates from the 2008 OECD/Eurostat Questionnaire on the State of the Environment, OECD, Paris.

Official Journal of the European Communities (2003). Council Decision of 19 December 2002. Establishing criteria and procedures for acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC, 16.1.2003.

Olorunsogo, F.T., Padayachee, N., (2002). Performance of recycled aggregate concrete monitored by durability indexes. *Concrete Research*, 32, 179–185.

Papadakis V.G., Vayenas C.G., Fardis M.N. (1991). Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chemical Engineering Science*, 46, 1333-1338.

Park A., Fan L.S. (2004). CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science*, 59, 5241-5247.

Park A., Jadhav R., Fan L.S. (2003). CO₂ mineral sequestration: chemically enhanced aqueous carbonation of serpentine. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81, 885-890.

Pérez-López R., Montes-Hernandez G., Nieto J.M., Renard F., Charlet L. (2008). Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere. *Applied Geochemistry*, 23, 2292–2300.

Perry R., Green D. (1985). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw Hill U.S.A.

Polettini A., Pomi R. (2004). The leaching behaviour of incineration bottom ash as affected by accelerated ageing. *Journal of Hazardous Materials*, B113 (1-3), 209-215.

Prigiobbe V., Polettini A., Baciocchi, R. (2009). Gas–solid carbonation kinetics of air pollution control residues for CO₂ storage. *Chemical Engineering Journal*, 148, 270-278.

Proctor D.M., Fehling K.A., Shay E.C. et al. (2000). Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags. *Environmental Science and Technology*, 34, 1576-1582.

Reddy K.J., Drever J.I., Hausfurther V.R. (1991). Effects of a CO₂ pressure process on the solubilities of major and trace elements in oil shale solid wastes. *Environmental Science and Technology*, 25, 1466-1469.

- Reddy K.J., Gloss S.P., Wang L. (1994). Reaction of CO₂ with alkaline solid wastes to contaminant mobility. *Water Research*, 28, 1377-1382.
- Rendek E., Ducom G. and Germain P. (2006a). Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash, *Journal of Hazardous Materials*, B128, 73-79.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. (1978). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and higher temperatures, *US Geological Survey Bulletin*, 1452.
- Sagoe-Crentsil, K.K., Brown, T., Taylor, A.H. (2001). Performance of concrete made with commercially produced coarse recycled concrete aggregate. *Cement and Concrete Research*, 31, 707–712.
- Sani D. et al. (2003). Proprietà meccaniche e meccanismi di lisciviazione di calcestruzzi contenenti inerti riciclati. In: VARIREI 2003, *Proceedings of the 4th International Congress Added Value and Recycling of Industrial Waste*, L'Aquila 2003, Stabilization in cement – Treatment of contaminated soils, TCS3.
- Sawada K., Matsuda H., Mizutani M. (2001). Immobilization of lead compounds in fly ash by mixing with asphalt, sulfur and sodium hydroxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 34, 878-883.
- Shen H. and Forssberg E. (2003). An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*, 23, 933-949.
- Shi C. (2004). Steel slag- its production, processing, characteristics, and cementitious properties. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 16, 230-236.
- Short N.R., Purnell P. and Page C.L. (2001). Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes. *Journal of Material Science*, 36, 35-41.
- Shtepenko O.L., Hills C.D., Coleman N.J., Brough A. (2005). Characterization and preliminary assessment of a sorbent produced by accelerated mineral carbonation. *Environmental Science and Technology*, 39, 345-354.
- Sipilä J., Teir S., Zevenhoven R. (2008). Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, literature review update 2005-2007, Åbo Akademi University Faculty of Technology Heat Engineering Laboratory, report VT 2008-1.
- Speiser C., Baumann T. and Niessner R. (2000). Morphological and chemical characterization of calcium-hydrate phases formed in alteration processes of deposited municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environmental Science and Technology*, 34, 5030-5037.
- Springer A. M. (1986). Industrial Environmental Control, Pulp and Paper Industry. *Wiley Interscience*, New York.
- Sreekrishnavilasam A., King S., Santagata M. (2006). Characterization of fresh and landfilled cement kiln dust for reuse in construction applications. *Engineering Geology*, 85, 165–173.
- SSC (Stazione sperimentale per i Combustibili), (2003). Sperimentazione in collaborazione con TC VVV Tirano. Relazione conclusiva.

Stolaroff J.K., Lowry G.V., Keith D.W. (2005). Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion and Management*, 46, 687–699.

Symonds, Travers, Morgan/Argus (1995). C&D waste project in the framework of the priority waste streams program of the European Commission. Report of the Project Group to the EC.

Tawfic T.A., Reddy K.J., Gloss S.P. (1995). Reaction of CO₂ with clean coal technology ash to reduce trace element mobility. *Water, Air and soil pollution*, 84, 385-398.

Teir S. (2008). Fixation of carbon dioxide by producing carbonates from minerals and steelmaking slags. *Doctoral dissertation*, Helsinki University of Technology.

Toffano A. (2009). Caratterizzazione petrochimica e petrofisica di materiali inerti secondari da costruzione e demolizione, per la realizzazione di impasti ceramici ordinari e calcestruzzi. Tesi di Dottorato di ricerca in scienze della Terra.

Tossavainen M., Engstrom F., Yang Q., Menad N., Lidstrom Larsson M., Bjorkman B. (2007). Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste Management*, 27, 1335–1344.

Uibu M. (2008). Abatement of CO₂ emissions in Estonian oil shale-based power production. *Doctoral dissertation*, Tallinn University of Technology.

Uibu M., Uus M., Kuusik R (2009). CO₂ mineral sequestration in oil-shale wastes from Estonian power production. *Journal of Environmental Management*, 90, 1253-1260.

Vamvuka D., Pitharoulis M., Alevizos G., Repouskou E., Pentari D. (2009). Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed. *Renewable Energy*, 34, 2662–2671.

van der Laan S.R., van Hoek C.J.G., van Zomeren A., Comans R.N.J., Kobesen J.B.A., Broersen P.G.J. (2008). Chemical reduction of CO₂ to carbon at ambient conditions during artificial weathering of converter steel slag while improving environmental properties. *Proceedings of the 2nd International Conference on Accelerated carbonation for Environmental and Materials Engineering ACEME08*, 1-3 October 2008, Rome, (Italy).

Van Gerven T., Geysen D., Stoffels L., Jaspers M., Wauters G., Vandecasteele C. (2005a) Management of incinerators residues in Flanders (Belgium) and in neighbouring countries: a comparison. *Waste Management*, 25, 75–87.

Van Gerven T., Van Keer E., Arickx S., Jaspers M., Wauters G. and Vandecasteele C. (2005b). Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling. *Waste Management*, 25, 291-300.

Villa A., Toschi A. (1992). Tecnologia del riciclaggio ed esperienze concrete di utilizzo. *Atti del convegno Il recupero di materiali inerti: trasformare per creare nuove opportunità*, Bergamo, 17 febbraio 1992.

Young J.F., Berger R.L., Breese J. (1974). Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO₂. *Journal of the American Ceramics Society*, 57, 394-397.

Zakaria, M., Cabrera, J.G. (1996). Performance and durability of concrete made with demolition waste and artificial fly ash-clay aggregates. *Waste Management*, 16, 151–158.

Zendri, E., Lucchini, V., Biscontin, G., Morabito, M. (2004). Interaction between clay and lime in “cocciopesto” mortars: a study by ^{29}Si MAS spectroscopy. *Applied Clay Science*, 25, 1–7.

Zevenhoven R., Teir S., Eloneva S. (2006). Chemical fixation of CO_2 in carbonates: routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today*, 115, 73-79.