



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA

SCIENZE E TECNOLOGIE DELLA TERRA E DELL'AMBIENTE

Ciclo XXIX

TITOLO TESI

**Contenimento delle emissioni di anidride carbonica da sorgenti puntiformi
attraverso carbonatazione accelerata di rifiuti industriali**

Settore scientifico disciplinare di afferenza

ICAR/03

Presentata da:

Alessio Nieddu

Coordinatore Dottorato

Prof. Ing. Aldo Muntoni

Tutor

Prof. Ing. Giovanna Cappai

Esame finale anno accademico 2015 – 2016

Tesi discussa nella sessione d'esame marzo – aprile 2017



La presente tesi è stata prodotta durante la frequenza del corso di dottorato in Scienze e Tecnologie della Terra e dell'Ambiente dell'Università degli Studi di Cagliari, XXIX ciclo, con il supporto di una borsa di studio finanziata con le risorse del P.O.R. SARDEGNA F.S.E. 2007-2013 - Obiettivo competitività regionale e occupazione, Asse IV Capitale umano, Linea di Attività 1.3.1 "Finanziamento di corsi di dottorato finalizzati alla formazione di capitale umano altamente specializzato, in particolare per i settori dell'ICT, delle nanotecnologie e delle biotecnologie, dell'energia e dello sviluppo sostenibile, dell'agroalimentare e dei materiali tradizionali

Sommario

Introduzione	1
1 Generalità sulle tecniche di cattura e stoccaggio della CO₂	3
1.1 Tecnologie di Cattura e Stoccaggio della CO ₂ (CCS).....	4
1.2.1 Cattura della CO ₂	6
1.2.2 Trasporto.....	7
1.2.3 Stoccaggio della CO ₂	8
2 Il sequestro mineralogico della CO₂	11
2.1 Generalità sul Sequestro Mineralogico.....	11
2.2 Processo di carbonatazione naturale.....	13
2.3 Carbonatazione accelerata.....	14
2.3.1 Carbonatazione di minerali alcalini.....	14
2.3.1.1 Carbonatazione diretta.....	16
2.3.1.2 Carbonatazione indiretta.....	18
2.3.2 Carbonatazione accelerata di residui industriali alcalini.....	19
2.4 Meccanismi di reazione nella carbonatazione accelerata.....	25
2.5 Performance del processo di carbonatazione accelerata.....	27
2.5.1 Requisiti energetici.....	27
2.5.2 Life Cycle Assessment (LCA).....	29
3 Materiali	31
3.1 Scoria Waelz.....	31
3.1.1 Breve cenno sul ciclo produttivo e caratteristiche del residuo prodotto.....	31
3.1.2 Comportamento ambientale e possibile riutilizzo.....	33
3.2 Rifiuti da costruzione e demolizione (CDW).....	34
3.2.1 Breve cenno sul ciclo produttivo e caratteristiche del residuo prodotto.....	34
3.2.2 Comportamento ambientale e possibile riutilizzo.....	36
3.3 Polveri da cementifici (CKD).....	37
3.3.1 Breve cenno sul ciclo produttivo e caratteristiche del residuo prodotto.....	37
3.3.3 Comportamento ambientale e possibile riutilizzo.....	39
4 Attività sperimentale	41
4.1 Prelievo e preparazione dei residui.....	42
4.2 Caratterizzazione fisica.....	43
4.2.1 Analisi granulometrica.....	43
4.3 Comminuzione e macinazione.....	44

4.3.1	Determinazione dell'indice di Bond	45
4.4	Caratterizzazione chimica	47
4.4.1	Perdita a fuoco (Loss Of Ignition, LOI)	47
4.4.2	Composizione elementare	48
4.4.3	Composizione mineralogica	49
4.4.4	Zolfo totale.....	49
4.4.5	Mercurio totale.....	49
4.5	Comportamento ambientale	50
4.5.1	Test di cessione EN 12457-2	50
4.5.2	Capacità di neutralizzazione acida (ANC).....	50
4.6	Modellazione Geochimica.....	52
4.7	Sequestro teorico della CO ₂	52
4.8	Prove di carbonatazione accelerata	53
4.8.1	Prove di carbonatazione ad umido	54
4.8.2	Prove di carbonatazione slurry.....	55
4.8.3	Determinazione del grado di sequestro.....	55
4.8.3.1	Variazione in peso.....	55
4.8.3.2	Calcimetria	56
4.8.3.3	Misura del carbonio totale mediante analizzatore elementare CHN	57
4.8.3.4	Termogravimetria (TGA).....	58
4.9	Life Cycle Assessment (LCA)	58
4.9.1	Definizione.....	59
4.10.2	Struttura.....	59
4.10.3	Metodi di valutazione degli impatti	61
5	Scorie Waelz: Risultati e discussione	63
5.1	Caratterizzazione fisica	63
5.1.1	Analisi granulometrica.....	63
5.2	Composizione elementare	64
5.3	Composizione mineralogica.....	65
5.4	Prove di carbonatazione ad umido	66
5.4.1	Influenza della granulometria	66
5.4.2	Influenza del contenuto d'acqua e della pressione	70
5.5	Prove di carbonatazione slurry.....	75
5.5.1	Influenza del contenuto d'acqua e della granulometria	76
5.6	Effetto della carbonatazione sulla mineralogia	78

5.6	Test ANC.....	81
5.7	Test di cessione	82
5.8	Modellazione Geochimica.....	83
5.9	Calcolo dell'energia di macinazione	86
6	CDW: Risultati e discussione	87
6.1	Caratterizzazione fisica	87
6.2	Composizione elementare	88
6.3	Composizione mineralogica.....	89
6.4	Test ANC.....	90
6.5	Test di cessione	91
6.6	Prove di carbonatazione accelerata	92
6.7	Influenza della carbonatazione sulla mineralogia dei residui CDW	96
6.8	Influenza del processo di carbonatazione sulla lisciviabilità dei metalli e sulla capacità di neutralizzazione acida	97
7	Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione	99
7.1	Definizione dell'obiettivo	99
7.2	Inventario (LCI)	102
7.2.1	Bilancio di materia.....	102
7.2.2	Fabbisogno energetico	103
7.2.3	Valutazione dell'impatto (LCIA).....	108
7.2.4	Analisi di sensitività.....	112
7.3	Interpretazione.....	115
	Conclusioni.....	116
	Bibliografia.....	119

Introduzione

Il continuo e crescente aumento delle emissioni in atmosfera di anidride carbonica, dovuto principalmente alle attività antropiche, è stato riconosciuto dalla comunità scientifica come la principale causa del riscaldamento globale della superficie terrestre.

Tra le varie opzioni proposte per stabilizzare la concentrazione atmosferica di CO₂, le tecnologie di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica (CCS) sono state indicate come uno dei metodi più validi per la riduzione delle emissioni da sorgenti puntiformi nel medio-breve periodo. In generale, le CCS prevedono raccolta e concentrazione della CO₂, e successivo stoccaggio in appositi siti di smaltimento, come serbatoi geologici (falde acquifere, giacimenti esauriti di petrolio e gas), oceani e, in alternativa, la trasformazione chimica in minerali carbonati inorganici.

Quest'ultimo processo, comunemente indicato con il nome di carbonatazione minerale, riproduce, incrementandone la cinetica, il naturale processo di alterazione delle rocce, e consiste nella reazione esotermica della CO₂ con ossidi metallici alcalini (solitamente calcio (Ca) e magnesio (Mg)) derivati da minerali naturali (in particolare silicati come olivina e serpentino) o residui alcalini industriali (ad esempio scorie d'acciaieria). Nonostante il processo sia favorito dal punto di vista termodinamico, la carbonatazione naturale dei minerali silicatici è piuttosto lenta e, pertanto, la reazione dev'essere accelerata per garantire uno stoccaggio su vasta scala. Per questo motivo, nel corso degli anni sono stati studiati, e sviluppati, diversi percorsi di carbonatazione in grado di aumentare le efficienze di reazione. Essi comprendono: un processo diretto, in cui la dissoluzione dei minerali silicatici e la reazione con la CO₂ avvengono in un unico stadio, e un processo indiretto, nel quale gli elementi alcalini reattivi sono, in un primo momento, estratti dalla matrice del minerale e, successivamente, carbonatati a diverse condizioni operative.

In alternativa ai minerali naturali, possono essere impiegati, come fonte di alcalinità, i residui alcalini derivanti da processi termici o da attività di costruzione e demolizione. Poiché richiedono condizioni operative di trattamento meno onerose da un punto di vista energetico, questi materiali presentano diversi vantaggi, in quanto sono spesso prodotti in prossimità di sorgenti di emissione e tendono ad essere chimicamente più reattivi rispetto ai minerali naturali. Inoltre, il processo di carbonatazione è capace di influenzare la mobilità degli elementi in tracce presenti nei residui, migliorandone la stabilità chimica e favorendo il potenziale riutilizzo.

L'attività svolta nel corso del Dottorato di Ricerca ha avuto come obiettivo generale quello di valutare la possibilità di applicare il processo di carbonatazione accelerata a tre tipologie di rifiuti alcalini: scorie Waelz, residui da costruzione e demolizione (CDW) e polveri da cementificio (Cement Kiln Dust, CKD). Nello specifico, il progetto di ricerca si è proposto di acquisire una conoscenza approfondita dei processi di sequestro attraverso l'identificazione delle condizioni operative ottimali in grado di massimizzare i sequestri di CO₂, e la valutazione dell'influenza sul comportamento ambientale dei residui.

I residui hanno subito un pretrattamento di riduzione granulometrica e sono stati caratterizzati dal punto di vista fisico, chimico e mineralogico, prima e dopo trattamento di carbonatazione.

Le scorie Waelz, provenienti dall'impianto metallurgico di Portovesme (Italia), sono state trattate mediante un percorso di carbonatazione diretto in fase acquosa, con rapporti liquido-solido (L/S) che variano da un minimo di 0 l/kg, ad un massimo di 10 l/kg. Inoltre, sono stati studiati gli effetti di parametri operativi quali granulometria (4-0.045 mm) e pressione (1-20 bar), sul grado di sequestro e sulle cinetiche di reazione. Per quanto riguarda i CDW, sono stati prelevati 5 differenti campioni da due impianti siti in Iglesias (Italia). Il trattamento di carbonatazione ha previsto l'utilizzo di due specifici rapporti L/S (0.4 e 5 l/kg), due granulometrie (4 e 0.045 mm) e una pressione di 5 bar. Per quanto riguarda i residui CKD, si è fatto uso dei risultati di prove di carbonatazione effettuate nel corso di precedenti sperimentazioni, condotte con rapporti L/S compresi tra 0.4 e 10 l/kg, pressioni tra 1 e 10 bar e temperature tra 25 e 100 °C.

La fase finale del progetto, che ha previsto un periodo di 3 mesi di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Metallurgia dell'Università KU Leuven (Belgio), è stata dedicata alla conduzione di uno studio preliminare delle performance ambientali del processo di carbonatazione accelerata mediante analisi del ciclo di vita (LCA). L'analisi è stata applicata alle scorie Waelz ed alle polveri CKD.

Il presente lavoro di tesi è strutturato in sette Capitoli. Nel Capitolo 1 è dato un inquadramento generale sulle emissioni globali di CO₂ e le tecnologie di cattura e stoccaggio attualmente disponibili; nel Capitolo 2 è presentato il sequestro mineralogico della CO₂, con specifico riferimento ai fondamenti su cui si basa il processo e lo stato dell'arte in merito alla tecnica di carbonatazione accelerata applicata ai minerali e residui alcalini; il Capitolo 3 descrive approfonditamente i rifiuti alcalini presi in esame nel corso del Dottorato, mentre il Capitolo 4 è dedicato alla descrizione dell'attività sperimentale; nei Capitoli dal 5 al 6 sono presentati e discussi i risultati ottenuti: in particolare, la caratterizzazione chimico-fisica e mineralogica delle scorie Waelz e CDW e l'andamento delle prove di carbonatazione alle diverse condizioni operative testate; infine, nel Capitolo 7 sono riassunti i risultati dello studio preliminare delle performance ambientali del processo di carbonatazione, attraverso la metodologia LCA applicata ai residui ed alle condizioni operative risultati più interessanti dal punto di vista del sequestro della CO₂. A seguire, nella sezione dedicata alle Conclusioni, sono riassunti i principali risultati ottenuti, accompagnati da alcune considerazioni finali sugli esiti dell'attività sperimentale svolta.

1 Generalità sulle tecniche di cattura e stoccaggio della CO₂

Negli ultimi decenni è stato dimostrato che l'attività antropica ha contribuito, in maniera significativa, al riscaldamento globale (Global Warming). La comunità scientifica, in particolare il Comitato Intergovernativo sul Cambiamento Climatico (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC), negli ultimi decenni, ha raccolto e pubblicato diverse prove a sostegno del fatto che la principale causa di questo fenomeno è la crescente emissione, in atmosfera, di gas ad effetto serra (GHG), in particolare anidride carbonica (CO₂) (IPCC, 2007).

Dall'inizio della rivoluzione industriale ad oggi, è stato registrato un progressivo ed allarmante aumento della concentrazione di CO₂ (da circa 280 a 389 ppm nel 2010) ed è previsto un ulteriore incremento di circa 1-2 ppm all'anno. Nel "Synthesis Report" del 2014, redatto dall'IPCC, viene stimata una emissione totale annua dei GHG in miliardi di tonnellate di CO₂ equivalente (GtCO₂eq/anno) nel periodo che intercorre fra il 1970 e il 2010. Il report attesta che tra 2000 al 2010 le emissioni annue di gas serra sono aumentate in media di 1 GtCO₂eq per anno, raggiungendo nel 2010 il massimo pari a 49 ± 4.5 GtCO₂eq/anno (IPCC, 2014) (Figura 1.1). Negli ultimi due secoli e mezzo, tale crescita è stata attribuita a due importanti flussi: i) emissioni dovute ai processi industriali e all'utilizzo di combustibili fossili, che rappresentano circa il 75 % delle emissioni antropiche di CO₂; ii) cambiamenti nell'uso del suolo, in particolare la deforestazione (Raupach et al., 2007; Bobicki et al., 2012).

Poiché i consumi energetici continueranno ad aumentare, soprattutto nei Paesi in via di sviluppo, i combustibili fossili rimarranno il principale flusso del mix energetico globale, almeno sino al 2030. Senza l'attuazione di interventi di mitigazione, nel 2030, le emissioni di CO₂ legate alla produzione energetica, potrebbero superare del 110 % quelle del 2000 (circa 23.5 Gt di CO₂ all'anno). Inoltre, entro il 2100, si suppone che le concentrazioni raggiungeranno circa i 540-970 ppm, determinando un conseguente incremento della temperatura media globale di 1.8-4 °C (IPCC, 2007). Ad un tale aumento di temperatura conseguirebbero ondate di calore assidue e durature, eventi di precipitazione estremi più frequenti ed intensi, sconvolgimento delle correnti marine e innalzamento del livello del mare, fenomeni di desertificazione e di eutrofizzazione. Inoltre, i mutamenti climatici creerebbero significative alterazioni degli ecosistemi a livello globale, aumentando il rischio di estinzione delle specie (Bobicki et al., 2011).

1. Generalità sulle tecniche di cattura e stoccaggio della CO₂

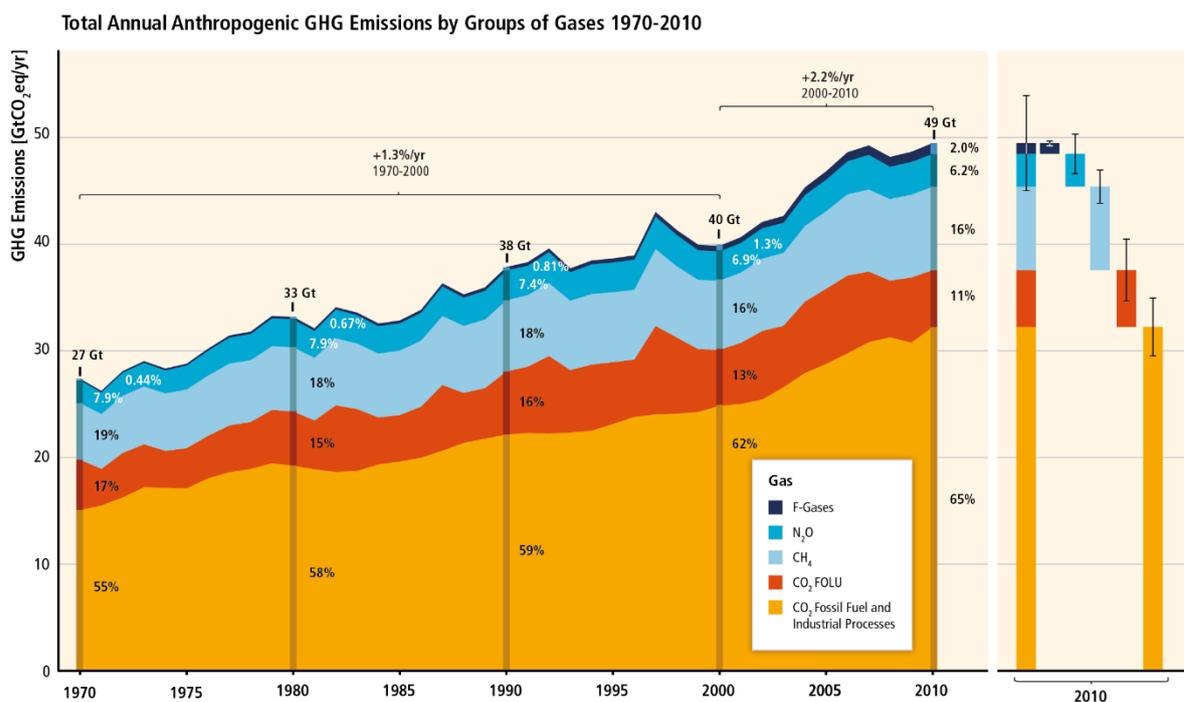


Figura 1.1. Emissioni totali annuali di gas serra di origine antropica stimate tra il 1970 e il 2010 (IPCC, 2014).

In risposta al riscaldamento globale, i governi di tutto il mondo hanno sottoscritto degli impegni volti a limitare le emissioni di gas serra. Nel 1992 fu organizzata una prima conferenza a Rio de Janeiro, in Brasile, con lo scopo di stendere un piano attinente al problema, ma, non essendoci ancora regole chiare e condivise, per molti anni i singoli Paesi hanno agito per conto proprio, con pareri discordanti circa la strategia migliore da seguire per ridurre le emissioni.

Successivamente, nel 1997, i governi di oltre 160 Paesi hanno stilato il Protocollo di Kyoto, in cui venivano stabiliti tempi e procedure per conseguire l'obiettivo della riduzione delle emissioni di GHG di almeno il 5 %, in rapporto ai livelli del 1990, nel periodo compreso tra il 2008 e il 2012. Tuttavia, diversi Stati non aderirono o si ritirarono prima della fine del primo periodo di adempimento. Pertanto, il protocollo non ebbe quindi il successo sperato, soprattutto perché i Paesi considerati in via di Sviluppo, non risultavano vincolati al dover adottare le misure vincolanti.

Nel 2015, la Conferenza di Parigi sui cambiamenti climatici (COP21) ha compiuto un ulteriore passo in avanti. L'accordo prevedeva l'impegno di 196 Paesi al fine di contenere l'innalzamento della temperatura globale al di sotto di 2 °C in più rispetto ai livelli pre-industriali e di creare un fondo sia per lo sviluppo di tecnologie basate sulle energie rinnovabili, sia per aiutare i Paesi più poveri. Inoltre, ha istituito la possibilità di creare una stretta collaborazione tra Paesi per favorire il raggiungimento di questi scopi.

1.1 Tecnologie di Cattura e Stoccaggio della CO₂ (CCS)

Nel corso degli ultimi decenni, la comunità scientifica ha proposto differenti tecniche in grado di limitare le emissioni, basate sia sulla prevenzione, sia sulla rimozione diretta della CO₂ presente nei gas effluenti, le quali hanno raggiunto un diverso livello di maturità per

1. Generalità sulle tecniche di cattura e stoccaggio della CO₂

l'applicazione in piena scala. Le opzioni finalizzate alla prevenzione delle emissioni si propongono di ottenere un miglioramento delle rese di conversione energetica, l'utilizzo di combustibili a basso impatto (es. biomasse) e/o di energie rinnovabili, e l'utilizzo di tecnologie a zero emissioni; la rimozione della CO₂, invece, prevede l'impiego di tecnologie di cattura e stoccaggio della CO₂ (CCS) (IPCC, 2001a). Tuttavia, per far sì che l'obiettivo di riduzione venga conseguito, è necessario l'utilizzo combinato di queste tecniche.

Il fabbisogno energetico del pianeta, al momento, dipende dai combustibili fossili, che forniscono attualmente l'86 % dell'energia globale e contribuiscono, per circa il 75 %, alle emissioni di CO₂. Nell'attesa che fonti alternative di energia trovino sempre più applicazione e sviluppo, le tecnologie CCS sono state indicate come uno dei metodi più efficaci per il contenimento delle emissioni puntiformi nel medio-breve periodo, almeno fino a quando la produzione energetica e industriale continuerà a fare affidamento, principalmente, sui combustibili fossili (IPCC, 2005).

L'Unione Europea ritiene che le CCS, insieme alle fonti rinnovabili ed alla promozione del risparmio energetico, siano una strada promettente da seguire, in quanto si stima che, entro il 2050, possano contribuire a ridurre le emissioni di CO₂ di circa il 20%.

In generale, le CCS si sviluppano in tre fasi distinte: in primo luogo avviene la cattura e la concentrazione della CO₂ prodotta dalle sorgenti di emissione, il trasporto verso un sito di stoccaggio adatto e, quindi, l'immagazzinamento in maniera permanente in appositi siti di smaltimento, come formazioni geologiche, oceani e giacimenti esauriti di petrolio e carbone, o la trasformazione chimica in minerali carbonati inorganici (IPCC, 2005; Lackner et al., 2002) (Figura 1.2).

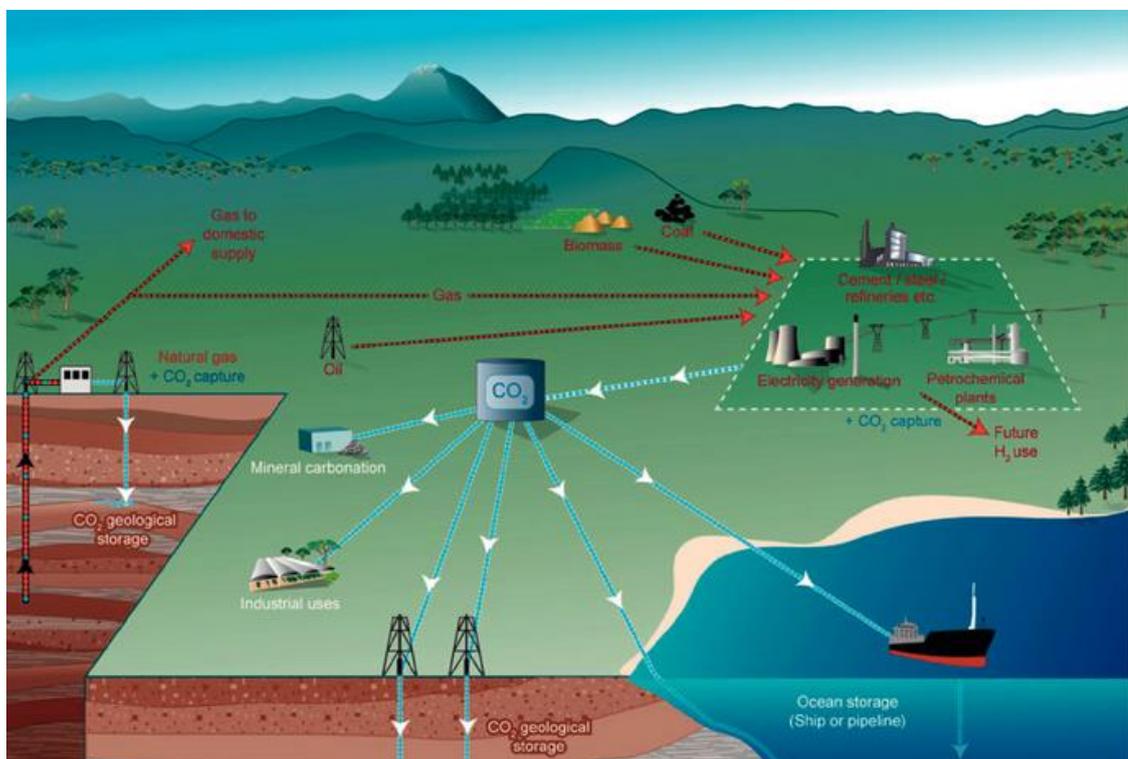


Figura 1.2. Diagramma schematico dei sistemi CCS applicati a differenti sorgenti di emissione (IPCC, 2005).

1.2.1 Cattura della CO₂

In base al processo industriale o energetico in questione, esistono 3 principali approcci per catturare la CO₂ generata da combustibili fossili, biomasse, o combinazione di questi:

- *Sistemi post-combustione*: separano la CO₂ dai gas esausti prodotti dalla combustione del combustibile primario. Questi sistemi utilizzano, solitamente, solventi liquidi per catturare la piccola frazione di CO₂ (circa il 3-15 % in volume) presente in un flusso di gas di scarico, in cui il principale costituente è l'azoto (N₂). Per una moderna centrale a carbone o una centrale a gas naturale a ciclo combinato, gli attuali sistemi di cattura post-combustione impiegano tipicamente un solvente organico, come la monoetanolamina (MEA). Questa tecnica è attualmente utilizzata per assorbire la CO₂ dai gas esausti generati da numerose centrali esistenti, ed è commercialmente utilizzata nell'industria della trasformazione del gas naturale. Tuttavia, a causa della bassa concentrazione di CO₂, la cattura implica il trattamento di un grande volume di gas, che comporta, a sua volta, una grande quantità di energia per la rigenerazione del solvente (Girardi et al., 2011);
- *Sistemi pre-combustione*: trattano il combustibile primario in un reattore contenente vapore e aria/ossigeno (O₂) per produrre un'atmosfera costituita principalmente da monossido di carbonio (CO) e idrogeno (H₂) (syngas). Ulteriore idrogeno, insieme a CO₂, viene prodotto facendo reagire il CO con vapore in un secondo reattore (reattore catalitico). La risultante miscela viene successivamente separata in due flussi differenti: la CO₂ viene stoccata mediante assorbimento fisico o chimico, mentre l'idrogeno, essendo stato depurato, può essere bruciato per produrre energia e/o calore. Le alte concentrazioni di CO₂ prodotte nel reattore catalitico (intorno al 15-60 % in volume, su base secca) e le alte pressioni a cui si opera in queste applicazioni, rendono più semplice e favorevole la separazione della CO₂. Queste tipologie di sistemi sono impiegate specialmente in centrali elettriche che utilizzano una tecnologia integrata di gassificazione a ciclo combinato;
- *Sistemi ossi-combustione*: utilizzano ossigeno anziché aria per la combustione primaria, producendo un gas di scarico costituito essenzialmente da vapore acqueo e CO₂ in concentrazione maggiore dell'80 % in volume. Questa tipologia di sistemi richiede la separazione a monte dell'ossigeno dall'aria, con una purezza del 95-99 %, che lo rende conseguentemente svantaggioso in termini di costi e di richiesta di energia.

In Figura 1.3 è mostrato un diagramma schematico dei principali sistemi di cattura della CO₂, in cui è possibile osservare come tutti richiedano una fase di separazione della CO₂, dell'O₂ o H₂ da una miscela gassosa. Queste fasi possono essere realizzate da solventi chimici, membrane, sorbenti solidi o separazione criogenica. Ovviamente, la scelta specifica della tecnica di cattura dipende dalle condizioni di processo con le quali si deve operare.

1. Generalità sulle tecniche di cattura e stoccaggio della CO₂

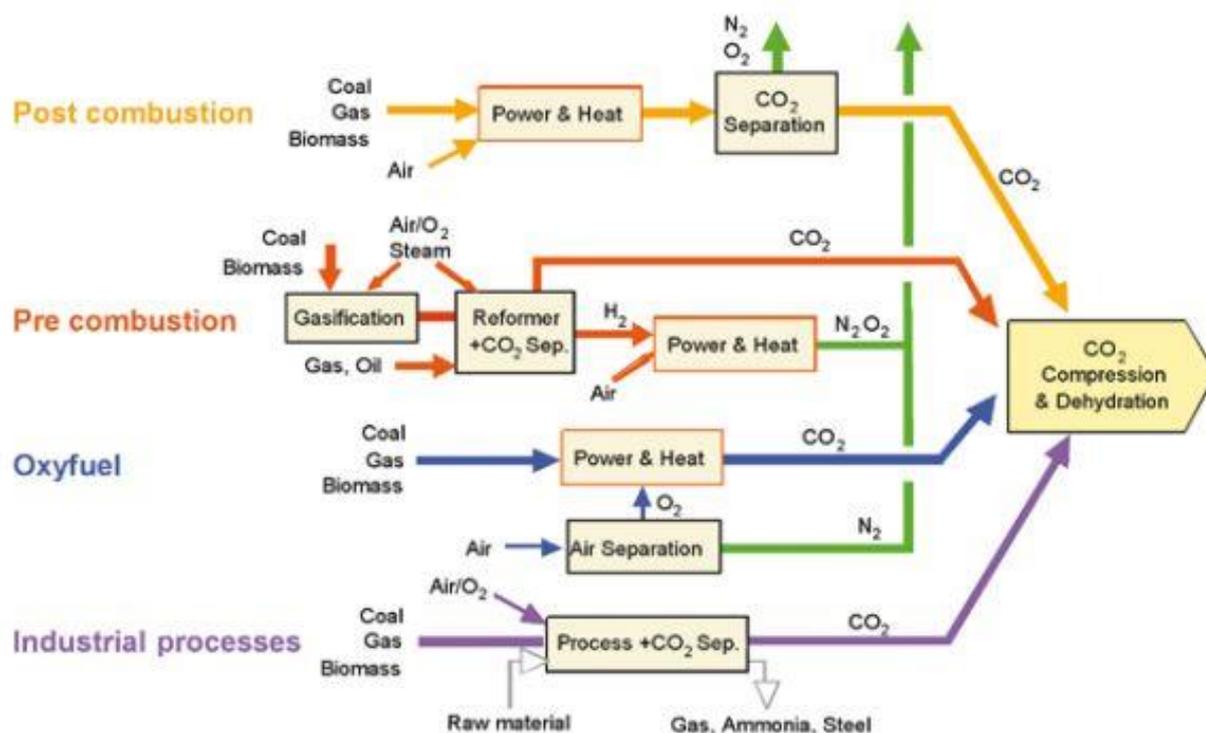


Figura 1.3. Schematizzazione dei processi e sistemi di cattura della CO₂ (IPCC, 2005).

La sfida più grande, per lo sviluppo di queste tecnologie, è quella di cercare di ridurre il fabbisogno energetico dei processi di cattura. Infatti, è stato comprovato che per catturare circa il 90 % della CO₂ generata da una centrale dotata di questo sistema è necessario circa il 10-40 % in più di energia rispetto ad un impianto equivalente sfornito (IPCC, 2005).

1.2.2 Trasporto

Una volta che la CO₂ viene separata, nella maggior parte dei casi, dev'essere trasportata verso i siti di stoccaggio, poiché, raramente, questi si trovano in prossimità della fonte di emissione (IPCC, 2005). Ad oggi, le condotte rappresentano il metodo più comune di trasporto della CO₂. Il primo gasdotto a lunga distanza fu inaugurato nel 1970. Le condotte operano in fase densa (vi è una continua progressione dalla fase gas a quella liquida, senza un cambiamento di fase distinto), solitamente a temperatura ambiente e ad alte pressioni (oltre 80 bar) generate dall'utilizzo di compressor montati all'estremità a monte. Per evitare le corrosioni all'acciaio delle pareti dovute alla presenza di umidità, il gas, prima dell'immissione in condotta, dev'essere preventivamente disidratato.

In alternativa, in alcune situazioni o a seconda dei luoghi, la CO₂ può essere trasportata via nave, in particolare quando deve essere spostata a grandi distanze o all'estero, risultando più vantaggioso dal punto di vista economico. I gas di petrolio liquefatti (GPL) (principalmente propano e butano) sono trasportati su larga scala commerciale su petroliere marine. La CO₂ può essere spostata più o meno allo stesso modo (solitamente ad una pressione di 0.7 MPa), ma attualmente, a causa della domanda limitata, questo avviene solo su piccola scala.

L'utilizzo di cisterne stradali o ferroviarie può essere un'alternativa tecnicamente fattibile, anche se la CO₂ dev'essere trasportata ad una temperatura di -20 °C e alla pressione di 20 bar.

1. Generalità sulle tecniche di cattura e stoccaggio della CO₂

Pertanto, questo sistema risulta essere svantaggioso dal punto di vista economico, a meno che non si consideri il trasporto su piccola scala.

1.2.3 Stoccaggio della CO₂

Affinché le tecniche CCS risultino un'opzione valida per la riduzione delle emissioni di CO₂, quest'ultima dev'essere stoccata per tempi geologici (almeno migliaia di anni) (IPCC, 2005).

Attualmente, l'unica tecnologia impiegata su scala significativa ma non abbastanza grande da avere un reale effetto di mitigazione delle emissioni di CO₂ (ad esempio in Colorado, Stati Uniti e Weyburn, Canada), è lo stoccaggio geologico in cavità sotterranee (Figura 1.4). Questa tipologia di immagazzinamento si ottiene iniettando la CO₂, in forma liquida o in stato supercritico, in formazioni rocciose al di sotto della superficie terrestre, solitamente a profondità superiori agli 800 m. Le formazioni geologiche, ritenute di maggiore interesse in relazione alla possibile applicazione della tecnologia, sono: riserve di petrolio e gas naturale, le formazioni saline profonde e i letti di carbone fossile non coltivabili. Una volta che la CO₂ viene iniettata, la sua permanenza sotto la superficie terrestre dipende principalmente da meccanismi di intrappolamento fisico e geochimico. L'intrappolamento fisico è dato da uno strato geologico impermeabile di scisto o argilla situato al di sopra della formazione di stoccaggio (cap rock). Per quanto riguarda il meccanismo, noto come intrappolamento geochimico, si verifica non appena la CO₂ reagisce con i fluidi presenti nella roccia ospitante. Inizialmente, la CO₂ si dissolve nell'acqua presente in situ (in una scala temporale che va dalle centinaia alle migliaia di anni), dopodiché, la soluzione satura diventa più densa e affonda all'interno della formazione. Successivamente, nell'arco di milioni di anni, le reazioni chimiche tra la CO₂ disciolta e i minerali presenti consentiranno di convertire parte della CO₂ iniettata in minerali carbonati (IPCC, 2005).

La capacità potenziale di stoccaggio della CO₂, da parte del sequestro geologico, è stimata in circa 675-900 GtCO₂ per giacimenti di petrolio e di gas, 3-200 GtCO₂ per giacimenti profondi di carbone e 1000-10000 GtCO₂ per formazioni saline profonde (Tabella 1.1).

Tabella 1.1. Stime di capacità di stoccaggio geologico a seconda del tipo di serbatoio (IPCC, 2005).

Reservoir type	Lower estimate of storage capacity (GtCO ₂)	Upper estimate of storage capacity (GtCO ₂)
Oil and gas fields	675 ^a	900 ^a
Unminable coal seams (ECBM)	3-15	200
Deep saline formations	1,000	Uncertain, but possibly 10 ⁴

^a These numbers would increase by 25% if 'undiscovered' oil and gas fields were included in this assessment.

Ad oggi, sono attivi tre progetti di stoccaggio geologico su scala industriale che consentono di immagazzinare, nel complesso, circa 3-4 Mt di CO₂ in acquiferi salini (Sleipner in Norvegia, Weyburn in Canada e Salah in Algeria). Tuttavia, il più grande problema del sequestro geologico è rappresentato dal rischio di perdite o fuoriuscite dal sito di immagazzinamento, che implica un monitoraggio continuo e accurato dei siti per migliaia di anni. Difatti, si sostiene che anche se dovesse registrarsi una fuoriuscita pari all'1 % dell'anidride carbonica rimanente, ogni mille anni, ciò significherebbe che in 200,000 anni si avrebbe una perdita di circa l'87 %. Il

1. Generalità sulle tecniche di cattura e stoccaggio della CO₂

conseguente rilascio di CO₂ sarebbe superiore rispetto a quello che si potrebbe presentare senza l'impiego delle tecnologie CCS, in quanto l'energia consumata per la cattura e lo stoccaggio della CO₂ comporta, a sua volta, emissioni aggiuntive (Sipila et al., 2008).

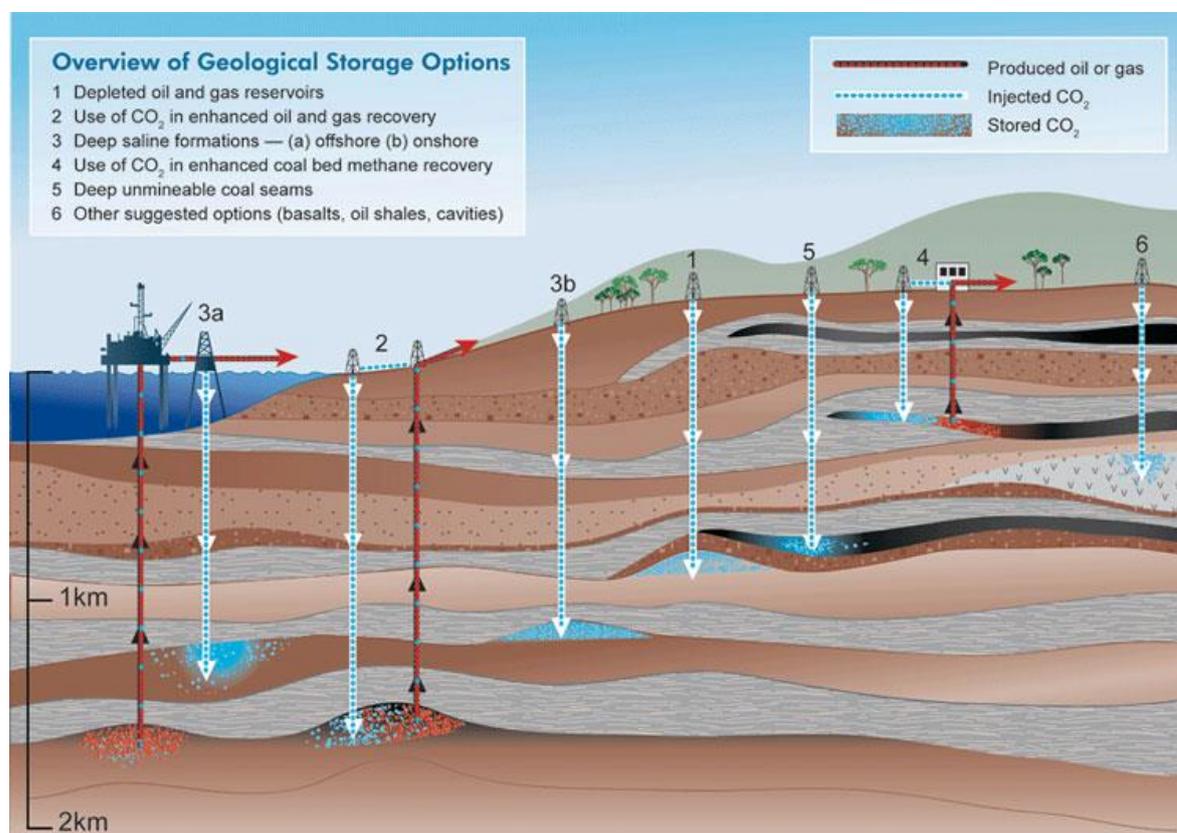
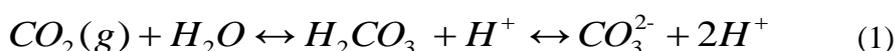


Figura 1.4. Metodi di stoccaggio della CO₂ in formazioni geologiche sotterranee profonde (IPCC, 2005).

Un'ulteriore alternativa di sequestro, ampiamente studiata, consiste nell'iniezione diretta della CO₂ nelle profondità dell'oceano (superiori a 1000 m), in cui il gas può reagire per formare acido carbonico (H₂CO₃). Quest'ultimo si dissocia formando uno ione bicarbonato (HCO₃⁻) e uno ione H₂ secondo la seguente equazione 1:



La Figura 1.5 mostra alcune delle principali metodologie che possono essere impiegate per lo stoccaggio oceanico. Il sistema di sequestro è ancora in fase di ricerca, e non sono stati implementati sistemi su scala pilota.

In teoria, non vi è alcun limite fisico alla quantità di CO₂ antropica che può essere stoccata in oceano. Tuttavia, su scala temporale millenaria, questa quantità dipende fondamentalmente dall'equilibrio che si crea tra oceano e atmosfera. Ad esempio: una concentrazione atmosferica di CO₂ stabile tra 350-1000 ppm implicherebbe che una quantità compresa tra le 2000 e 12,000 GtCO₂ finirebbe per risiedere nell'oceano, anche senza l'iniezione volontaria. Questo range rappresenta il limite superiore di stoccaggio dell'oceano mediante iniezione attiva.

1. Generalità sulle tecniche di cattura e stoccaggio della CO₂

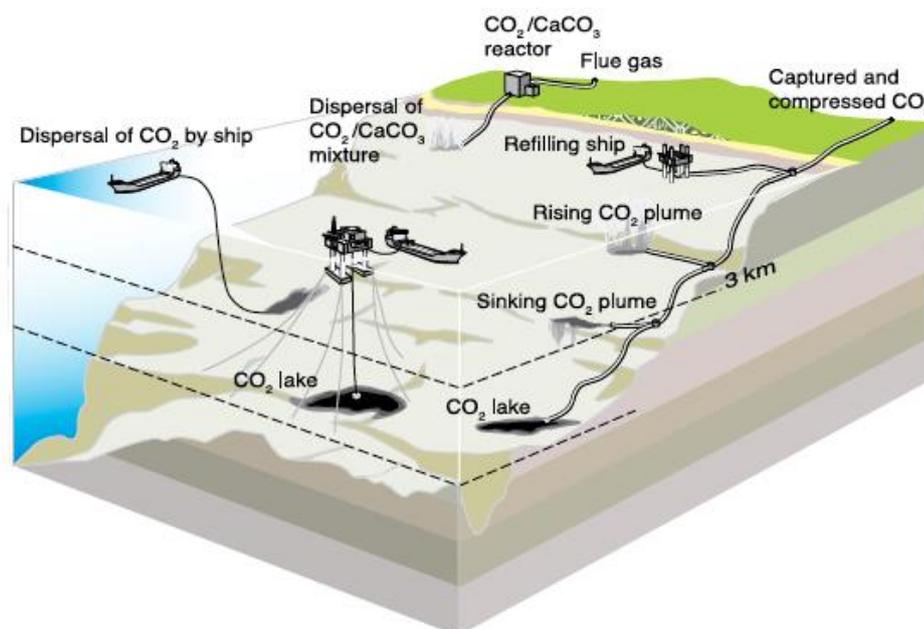


Figura 1.5 Metodi di stoccaggio oceanico

Nel tentativo di incrementare il limite superiore di CO₂ trattenuta, sono state formulate diverse ipotesi, tra cui: formare idrati solidi di CO₂ e/o laghi di CO₂ liquida sul fondo dell'oceano; dissolvere minerali alcalini, come il calcare, al fine di neutralizzare l'acidità della CO₂, dovuta alla formazione di H₂CO₃. La dissoluzione di minerali carbonati potrebbe prolungare la scala di tempo di stoccaggio di circa 10,000 anni, riducendo al minimo le variazioni di pH e pressione parziale della CO₂. Tuttavia, per realizzare questo tipo di approccio, sarebbero necessarie enormi quantità di calcare ed energia per la movimentazione del materiale.

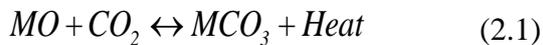
Lo stoccaggio oceanico potrebbe fornire una facile e veloce alternativa per la riduzione delle emissioni di CO₂ ma, durante il corso degli ultimi anni, ha perso attrattiva a causa della grande incertezza relativa alle possibili conseguenze ambientali (abbassamento del pH oceanico), con possibili ripercussioni sulla flora e fauna del fondale, di cui, ancora, non si conosce abbastanza (Huesemann, 2006; Armor, 2007; Sipila et al., 2008). In particolare, prendendo in considerazione scale temporali di diversi mesi, sono stati condotti esperimenti concernenti gli effetti di alte concentrazioni di CO₂ su organismi che vivono in prossimità della superficie oceanica. I risultati ottenuti hanno evidenziato un progressivo rallentamento nella crescita, riproduzione, apporto di ossigeno e mobilità, nonché un aumento della mortalità. Tuttavia, gli effetti cronici dell'iniezione diretta di CO₂ sugli ecosistemi di vaste aree oceaniche non sono ancora stati studiati (IPCC, 2005).

Una terza applicazione di stoccaggio, tuttora emergente, agisce in maniera differente rispetto alle precedenti opzioni elencate, ed è il sequestro mineralogico della CO₂. Questa particolare tecnica, ripresa dettagliatamente nel Capitolo, 2 anziché immagazzinare la CO₂ all'interno di serbatoi naturali, agisce attraverso una serie di reazioni chimiche esotermiche che portano alla formazione di minerali carbonati.

2 Il sequestro mineralogico della CO₂

2.1 Generalità sul Sequestro Mineralogico

Comunemente indicato anche con il nome di carbonatazione accelerata, il sequestro mineralogico indica la possibilità di immagazzinare la CO₂ attraverso l'utilizzo di ossidi metallici alcalini e alcalino-terrosi, in particolare ossido di magnesio (MgO) e di calcio (CaO), presenti in natura sotto forma di silicati, come il serpentino e olivina. L'obiettivo fondamentale del sequestro mineralogico è quello di imitare i processi di alterazione naturale, in cui la CO₂ atmosferica reagisce, mediante una reazione esotermica, con ossidi metallici contenuti nei minerali alcalini o nei residui industriali per formare minerali carbonati insolubili, chimicamente e termodinamicamente stabili (IPCC, 2005; Sipilä et al., 2008; Pan et al., 2012) (equazione 2.1).



Il calore sviluppato dalla reazione implica che la formazione dei minerali carbonati è termodinamicamente favorita a basse temperature, mentre per alte temperature prevale il processo inverso di calcinazione (Lackner et al., 1995). La quantità di calore emessa dipende sia dal metallo specifico (M) coinvolto, sia dal tipo di minerale contenente il metallo stesso. In genere, si tratta di una grande frazione (fino al 46 % nel caso dell'ossido di calcio) del calore rilasciato da un processo di combustione che porta alla formazione di CO₂ (circa 393.8 kJ/mol CO₂ per il carbonio elementare).

Potenzialmente, i metalli alcalini (Na e K), alcalino-terrosi (Ca e Mg) e altri elementi quali manganese (Mn), cobalto (Co), nichel (Ni), zinco (Zn) e rame (Cu) rappresentano i principali elementi disponibili per la carbonatazione. Tuttavia, tra tutti, i silicati di calcio e magnesio risultano i più adatti al processo poiché ricoprono più del 2 % della crosta terrestre e, quindi, sono disponibili in grandi quantità. È stato calcolato che la quantità di ossidi metallici, presenti nelle rocce silicatiche, supera di gran lunga la quantità necessaria per stoccare tutta la CO₂ prodotta dalla combustione di tutte le riserve di combustibili fossili disponibili (Figura 2.1) (Lackner, 2003). 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 nelle costruzioni (Lackner, 2002).

Sebbene questo tipo di reazioni siano favorite termodinamicamente, la carbonatazione dei minerali silicatici è molto lenta, per cui richiede una considerevole accelerazione della reazione per rendere questo metodo di stoccaggio fattibile e percorribile su larga scala (Bacocchi et al., 2011).

In alternativa ai minerali presenti in natura, i residui derivanti da processi termici o da attività di costruzione e demolizione possono essere utilizzati come fonte di materiali alcalini. Dal punto di vista chimico, questi materiali sono estremamente reattivi per via dell'alta concentrazione in ossidi metallici di calcio, magnesio, alluminio, ferro e manganese (Pan et al., 2012). L'elevata reattività del materiale consente di ridurre i processi di pretrattamento necessari e, conseguentemente, di utilizzare condizioni operative meno onerose dal punto di

vista energetico, per ottenere un sequestro significativo di CO₂. Inoltre, in diversi studi, è stato dimostrato che il processo di carbonatazione influenza la mobilità di alcuni metalli pesanti presenti nei residui (ad esempio Cu, Zn, Cd, Cr, V, Pb, e Ba), migliorandone potenzialmente la qualità ambientale per un eventuale riutilizzo (Lackner, 2003; Fernandez-Bertos *et al.*, 2004a; Huijgen *et al.*, 2005, c; Costa *et al.*, 2007; Eloneva *et al.*, 2008a; Bonenfant *et al.*, 2009; Huntzinger *et al.*, 2009a; Gunning *et al.*, 2010; Lim *et al.*, 2010).

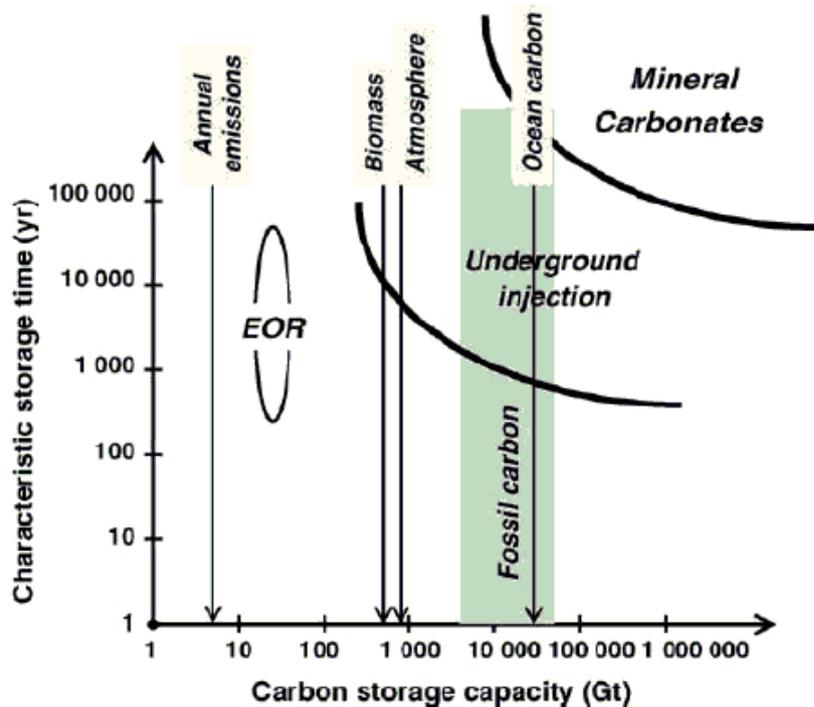


Figura 2.1. Stima delle capacità di stoccaggio dei diversi metodi di sequestro in funzione degli orizzonti temporali (Zevenhoven *et al.*, 2006).

A differenza degli altri percorsi, il sequestro mineralogico fornisce un'opzione di sequestro permanente, senza rischio di perdite e senza la necessità di un sistema di monitoraggio, nel momento in cui la CO₂ viene convertita in forma carbonatica (Figura 2.2) (IPCC, 2005). In un recente studio condotto da Teir *et al.* (2008), ove è stata valutata la stabilità dei carbonati di calcio e magnesio sottoposti ad un ambiente acquoso acido (pioggia acida), è stato riscontrato che i carbonati di Ca/Mg sarebbero abbastanza resistenti da evitare problemi ambientali locali in un sito di stoccaggio di minerali carbonati. Inoltre, il processo di carbonatazione accelerata risulta essere l'unica opzione di sequestro disponibile nei Paesi dove non esistono grandi serbatoi sotterranei e non è fattibile lo stoccaggio oceanico, come nel caso della Finlandia e della Corea.

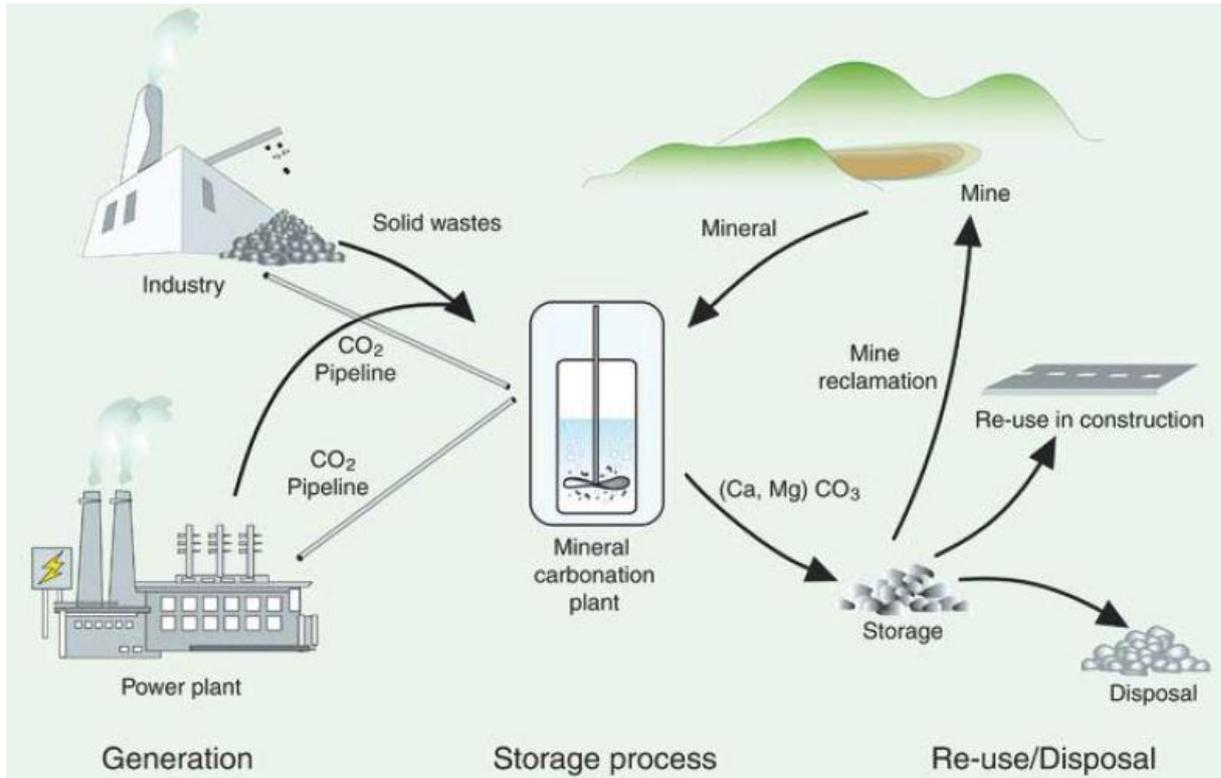
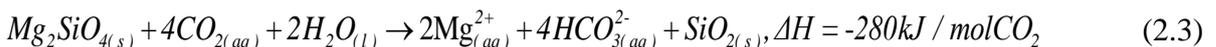
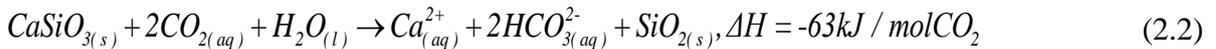


Figura 2.2 Schema di carbonatazione accelerata di rocce o residui industriali (IPCC, 2005)

2.2 Processo di carbonatazione naturale

In natura, la reazione di carbonatazione avviene spontaneamente, secondo le seguenti reazioni chimiche:



Prima di tutto, la CO₂ atmosferica si dissolve in acqua piovana comportando la formazione di un acido debole, l'acido carbonico (H₂CO₃), che determina, a sua volta, un abbassamento del pH. Pertanto, i silicati di calcio e magnesio vengono lisciviati dalla matrice minerale, in seguito al contatto con l'acqua piovana che li trasporta verso le acque interne superficiali e, successivamente, verso l'oceano, dove precipitano in forma carbonatica, come mostrato nell'equazione 2.4:



L'alterazione chimica dei minerali naturali rappresenta uno dei principali meccanismi che contribuiscono al ciclo geochimico globale del carbonio (Gerdemann et al., 2007). Le cinetiche di carbonatazione naturali sono estremamente lente a causa della concentrazione relativamente bassa di CO₂ in atmosfera, circa 0.03-0.06 % (Lackner et al., 2002; Costa et al., 2007).

2.3 Carbonatazione accelerata

Nel tempo, la ricerca nel campo della carbonatazione minerale si è concentrata sullo studio di percorsi di carbonatazione capaci di raggiungere velocità di reazione funzionali per scopi industriali, e atte rendere le reazioni più efficienti (IPCC, 2005; Teir et al., 2008). In particolare, è stata investigata la possibilità di massimizzare lo stoccaggio di CO₂, interagendo sui parametri operativi che influiscono maggiormente sul processo, ovvero: pretrattamento del materiale in ingresso; granulometria; pressione della CO₂; temperatura di esercizio e rapporto liquido-solido (L/S) (Costa et al, 2007; Huntzinger et al, 2009b; Haug et al, 2010; Chang et al, 2011a, b). I primi studi di carbonatazione accelerata furono condotti da Seifritz (1990), in cui minerali alcalini (silicati di calcio) vennero fatti reagire con CO₂ ad elevata purezza e in presenza di umidità, al fine di favorire la reazione in tempi che variavano tra i minuti e le ore.

Il processo di carbonatazione accelerata può essere classificato in due categorie: carbonatazione di minerali alcalini presenti in natura e carbonatazione di rifiuti solidi alcalini. Nei successivi sotto-paragrafi vengono riportati i principi fondamentali delle due tipologie di carbonatazione, insieme ai principali risultati, presenti in letteratura, ottenuti nei rispettivi settori.

2.3.1 Carbonatazione di minerali alcalini

Il primo passo, necessario per l'applicazione del processo di carbonatazione minerale, consiste nella selezione del materiale più appropriato. Come riportato in precedenza, i minerali contenenti calcio e magnesio sono quelli che meglio si prestano al sequestro della CO₂ poiché ampiamente disponibili nella crosta terrestre. Tra le rocce ignee mafiche e ultramafiche, le peridotiti e le serpentiniti sono particolarmente ricche in magnesio. In particolare, le peridotiti presentano un elevato contenuto in olivina ((Mg, Fe)₂SiO₄), minerale silicatico intermedio di una serie isomorfa che va dalla forsterite (estremo magnesifero, Mg₂SiO₄) alla fayalite (estremo ferriero, Fe₂SiO₄). Invece, le serpentiniti sono ricche in serpentino (Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄), minerale fillosilicato idrato presente, in natura, in tre forme: lizartite, crisolito e antigorite.

Tra i minerali ricchi in calcio più diffusi, la wollastonite (CaSiO₃) è quello che più facilmente si estrae dalla matrice solida, ed è reperibile tra i calcari metamorfici. È un minerale appartenente alla famiglia dei pirosseni monoclini e, in natura, si presenta sotto tre diverse forme: la pseudowollastonite (β-CaSiO₃), forma stabile ad alte temperature, la wollastonite-1A, (triclina) e la wollastonite-2M (monoclina), entrambe appartengono alla forma stabile a bassa temperatura, (α-CaSiO₃) (Crooks, 1999).

In Tabella 2.1 sono riportate alcune tra le principali rocce utilizzate negli studi di carbonatazione minerale. In grassetto sono messe in evidenza le rocce che hanno permesso di sequestrare i maggiori quantitativi di CO₂ (Bacocchi et al., 2010).

Tabella 2.1. *Principali minerali utilizzati negli studi di letteratura tra il 2008 e il 2010 (Bacocchi et al., 2010).*

Brucite	Mg(OH) ₂
Crisotile	Mg₃Si₂O₅(OH)₄
Dunite	90 % olivina
Forsterite	Mg₂SiO₄
Harzburgite	CaMgSi ₂ O ₆ + (Mg, Fe) ₂ SiO ₄
Olivina	(Mg, Fe)₂SiO₄
Ortopirossene	CaMgSi ₂ O ₆ + (Fe,Al)
Peridotite	funzione della formazione rocciosa
Pirossenite	diverse rocce pirosseniche
Rocce arenarie	funzione della formazione rocciosa
Serpentino	Mg₃Si₂O₅(OH)₄
Serpentinite	funzione della formazione rocciosa
Vetro basaltico	funzione della formazione basaltica
Wollastonite	CaSiO₃

Un particolare aspetto della carbonatazione di minerali naturali è la necessità di attivare, dal punto di vista fisico e chimico, la superficie del minerale, in modo tale da incrementare l'efficienza di reazione. L'attivazione del minerale può essere ottenuta attraverso una serie di pretrattamenti fisici, come la riduzione granulometrica delle particelle di cui il minerale è composto, il trattamento termico, che consente di eliminare l'acqua di legame, l'attivazione con vapore e la separazione magnetica degli elementi ferrosi eventualmente presenti che, ossidandosi, condurrebbero alla formazione di uno strato di ematite (Fe₂O₃) sulla superficie dei grani. Un'altra alternativa è rappresentata dai pretrattamenti chimici che consistono, essenzialmente, nell'utilizzo di acidi (es. acido solforico, H₂SO₄) capaci di aumentare la superficie specifica dei grani del minerale (O'Connor et al., 2005).

La dimensione dei grani del minerale rappresenta uno degli elementi che incidono maggiormente sull'efficienza e sulla cinetica di carbonatazione minerale. Uno studio condotto da O'Connor et al. (2005) ha dimostrato come, a seguito della riduzione granulometrica del minerale olivina da 150 µm a 37 µm, si ottenga un aumento di efficienza di carbonatazione dal 10 al 90 %. Invece, per ottenere elevate rese di carbonatazione del minerale serpentino è stato necessario abbinare, al processo di macinazione, un pretrattamento termico in grado di rimuovere i gruppi ossidrilici presenti, favorendo un relativo aumento della superficie specifica del minerale.

Una volta che il minerale subisce un processo di attivazione, può essere carbonatato seguendo uno dei diversi percorsi di carbonatazione riportate in Figura 2.2, (Sipila et al., 2008; Bobicki et al., 2011; Pan et al., 2012; Bacocchi et al., 2011). In generale, i processi di carbonatazione minerale possono essere suddivisi in due macrocategorie principali: carbonatazione diretta e carbonatazione indiretta.

La prima prevede che la reazione di carbonatazione avvenga in una singola fase. Al contrario, al fine di controllare individualmente singoli parametri al loro valore ottimale, la seconda

include una prima fase di estrazione del metallo alcalino-terroso dalla matrice del minerale, seguita dalla fase di carbonatazione.

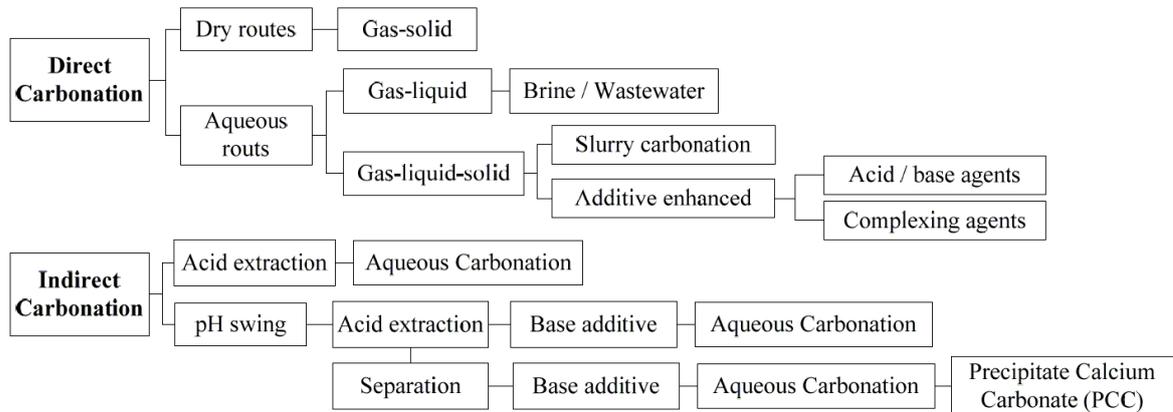


Figura 2.2. Percorsi (routes) di carbonatazione accelerata per il sequestro della CO₂ (Pan et al., 2012).

2.3.1.1 Carbonatazione diretta

La route di carbonatazione diretta può essere applicata sia in fase acquosa, sia mediante un processo diretto gas-solido.

Il processo di **carbonatazione gas-solido** è stato studiato per la prima volta da Lackner et al. (1995). Lo studio consisteva nel convertire ossidi o silicati minerali in carbonati, utilizzando CO₂ gassosa o in condizioni supercritiche. I potenziali vantaggi di questo approccio sono dovuti, oltre alla relativa semplicità del sistema, anche alla possibilità di recuperare calore per produrre vapore e generare elettricità durante il sequestro della CO₂ (Sipila et al., 2008). La reazione di carbonatazione procede molto lentamente, soprattutto a temperatura ambiente (IPCC, 2005; Bobicki et al., 2011). Pertanto, per accelerare la reazione, il processo richiede costantemente l'uso di alte temperature e pressioni; tuttavia, al di sopra di una determinata temperatura, l'equilibrio della reazione favorisce la formazione della CO₂, determinando un limite superiore, oltre il quale non si verifica più la carbonatazione. Tale limite di temperatura può essere innalzato ulteriormente, aumentando la pressione del sistema (Lackner et al., 1997).

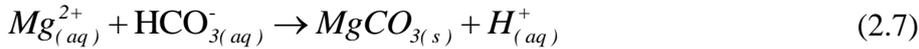
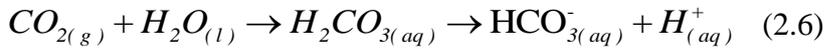
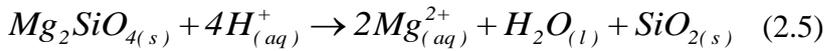
In un primo studio, condotto da Bhatia e Perlmutter (1983), è stata esaminata la cinetica di carbonatazione della calce (CaO), mediante termogravimetria (TGA) a diverse temperature e in atmosfera pura di CO₂. La conversione massima del CaO è stata del 70 % a 500 °C e pressione atmosferica.

Per quanto concerne i minerali silicatici, la massima resa di conversione ottenuta è stata del 25 %: per due ore, particelle di serpentino da 100 µm sono state esposte ad una pressione di 340 bar e una temperatura di 500 °C (Lackner et al., 1997).

Il processo di **carbonatazione diretta in fase acquosa** comporta la reazione della CO₂ con i minerali alcalini in una sospensione acquosa, secondo un sistema trifase, che consente di accelerare ulteriormente la velocità di reazione. Questo percorso di carbonatazione avviene principalmente in tre fasi (O'Connor et al., 2000):

- 1) lisciviazione del metallo alcalino-terroso dalla matrice del minerale (equazione 2.5);

- 2) dissoluzione e contemporanea conversione della CO₂ prima in bicarbonato, e poi in carbonato (equazione 2.6);
- 3) formazione del minerale carbonato (equazione 2.7).



Huijgen et al. (2006b) hanno condotto uno studio di carbonatazione diretta della wollastonite, ottenendo una resa di conversione massima del 70 % ad una temperatura di 200 °C, una pressione parziale della CO₂ di 20 bar, una granulometria di 38 µm e un tempo di reazione di 15 minuti. I risultati sulla cinetica di carbonatazione del minerale hanno consentito di identificare due regimi di temperatura in grado di influenzare la reazione. Per temperature inferiori a quella ottimale, è stato ipotizzato un fattore limitante derivato dalla formazione di un guscio silicatico povero in calcio, capace di inibire la lisciviazione di quest'ultimo verso l'esterno, rallentandone la velocità di reazione. Diversamente, per temperature più alte, il fattore limitante è dettato dalla scarsa formazione di calcite; la temperatura troppo elevata determina una minore solubilità della CO₂ nella soluzione, riducendo l'attività del bicarbonato (Huijgen et al., 2006b). Inoltre, è stato riscontrato che la pressione parziale di CO₂ influisce sulla reazione di carbonatazione, difatti, pressioni elevate facilitano la dissoluzione della CO₂, favorendo il proseguo della reazione (Bobicki et al., 2011).

Risultati simili sono stati ottenuti anche in sperimentazioni condotte su minerali silicati magnesiaci, come l'olivina (O'Connor et al., 2005). I test preliminari effettuati a temperatura ambiente e pressione di CO₂ subcritica (sotto i 74 bar) hanno evidenziato una formazione di carbonati molto lenta. Tuttavia, utilizzando additivi, come bicarbonato di sodio (NaHCO₃) e cloruro di sodio (NaCl), a temperature e pressioni elevate, alcuni minerali silicati sono stati carbonatati nell'arco di un'ora (O'Connor et al., 2005) (Figura 2.3).

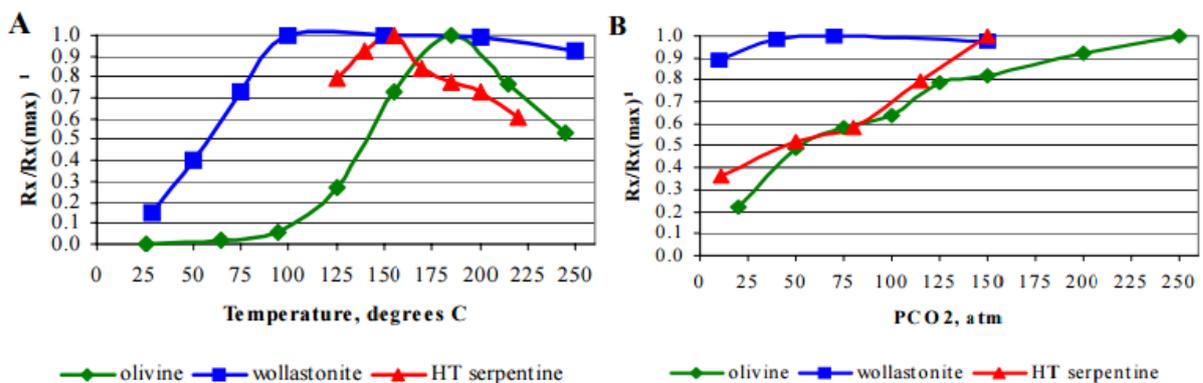


Figura 2.3. Principali risultati riportati da O'Connor et al., 2005. Rx rappresenta il l'efficienza di carbonatazione ottenuta in un'ora; Rxmax il rendimento massimo potenziale.

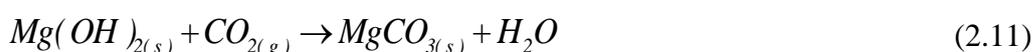
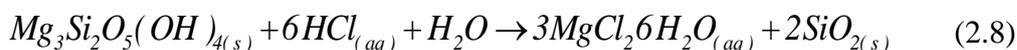
I diversi esempi di letteratura sopracitati hanno dimostrato che le condizioni operative (temperatura di esercizio, pressione della CO₂, rapporto L/S, velocità di agitazione, additivi

chimici, materiale alcalino, granulometria) influenzano il processo di carbonatazione in fase acquosa. Infatti, sono state raggiunte alte rese di conversione e cinetiche di reazione a seguito di ottimizzazione delle condizioni di reazione, modificando, ad esempio, la chimica della soluzione e pretrattando il materiale (Huijgen e Comans, 2003; Maroto-Valer et al., 2005; Bobicki et al., 2011). Tuttavia, la fase di pretrattamento del materiale risulta essere molto dispendiosa dal punto di vista energetico e, di conseguenza, il percorso di carbonatazione in fase acquosa è ancora troppo costoso per essere applicato su vasta scala. Nonostante ciò, viene tuttora considerato come il metodo più promettente per il sequestro della CO₂ (Huijgen e Comans, 2003; Bobicki et al., 2011).

2.3.1.2 Carbonatazione indiretta

Il percorso di carbonatazione minerale indiretta fa riferimento a qualsiasi sistema di carbonatazione plurifase. Questo tipo sistema prevede l'estrazione dei componenti reattivi (Mg²⁺ e Ca²⁺) dai minerali, utilizzando acidi (es. acido cloridrico e acido acetico) o altri solventi; successivamente, i componenti estratti reagiscono con la CO₂ in fase gassosa o acquosa. Un vantaggio tipico di questo processo è la possibilità di produrre carbonati puri, poiché le impurità (ad esempio silice e ferro) vengono rimosse prima della precipitazione del minerale carbonato (Eloneva et al., 2008).

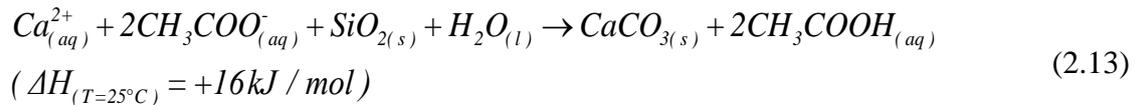
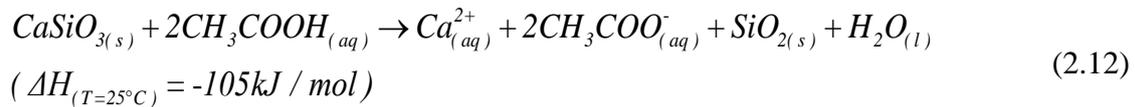
La carbonatazione degli ossidi di Ca e Mg, ottenuti dalla dissoluzione di minerali silicati attraverso l'impiego di HCl, è stata analizzata in diversi studi (Sipilä et al., 2008). Il processo di estrazione con acido cloridrico (HCl) è stato sviluppato nel corso del decennio '40/'50 per estrarre il magnesio dal serpentino (Goff et al., 1998). Come mostrato nelle seguenti reazioni, il processo è composto essenzialmente da tre fasi di estrazione, a cui ne segue una quarta di carbonatazione:



I silicati di magnesio vengono decomposti in HCl a circa 100 °C, formando il cloruro di magnesio (MgCl₂), e un gel di silice recuperato per filtrazione. Qualunque eccesso di acido e acqua viene portato ad ebollizione a circa 260 °C (equazione 2.9), temperatura in cui il MgCl₂ si decompone, rigenerando HCl e formando il cloruro di magnesio idrato, che a sua volta si decompone per formare idrossido di magnesio Mg(OH)₂ e nuovamente cloruro di magnesio. Quindi, l'Mg(OH)₂ viene separato dalla soluzione, mentre il MgCl₂ viene riciclato nella fase di recupero dell'acido (Goff e Lackner, 1998). Lo svantaggio principale di questo sistema è dato dall'elevata richiesta di energia per l'evaporazione della soluzione acquosa e dalle variazioni di energia libera risultanti dalla formazione dei prodotti intermedi. Il medesimo sistema è stato utilizzato anche per la carbonatazione dei silicati di calcio (Lackner et al., 1995). In questo caso, il minerale macinato, viene sciolto in acido cloridrico a 80 °C, producendo cloruro di calcio CaCl₂. In seguito alla filtrazione del gel di silice, il CaCl₂ viene fatto reagire con l'Mg(OH)Cl,

producendo idrossido di calcio (Ca(OH)₂) e MgCl₂; successivamente, il Ca(OH)₂ viene separato dalla soluzione e fatto reagire con la CO₂.

Kakizawa et al. (2001) si sono occupati della carbonatazione indiretta del silicato di calcio. In questo caso, l'estrazione degli ioni calcio, è avvenuta mediante l'utilizzo di acido acetico (CH₃COOH) (equazione 2.12). Successivamente, l'SiO₂ che precipita viene separato per mezzo di un addensante, e la CO₂ gassosa viene iniettata nella soluzione, determinando la formazione di calcite (equazione 2.13).



La massima resa di conversione ottenuta è stata del 20 % in 60 minuti, ad una pressione totale di 30 bar. Tale resa è stata calcolata sulla base della quantità di precipitato prodotto, la cui composizione chimica di quest'ultimo non è stata riportata.

Infine, Park et al. (2003) hanno studiato la dissoluzione del serpentino in soluzioni acquose di HCl, acido acetico, acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), acido ortofosforico e acido ossalico per una successiva carbonatazione. Gli autori hanno evidenziato che una miscela composta da acido ortofosforico, acido ossalico ed EDTA consente di ottenere la miglior resa di estrazione del magnesio. Tuttavia, l'utilizzo di un solvente acido determina un abbassamento della resa di sequestro a causa di una limitata dissoluzione della CO₂. Per ovviare a questo problema, Park e Fan svilupparono un processo di pH swing, in cui, dopo l'estrazione del magnesio, il pH della soluzione viene incrementato a circa 9.5 mediante l'aggiunta di NH₄OH per favorire la successiva carbonatazione. Le impurità, come il ferro, vengono rimosse in forma di ossidi amorfi ad un pH intermedio, prima che avvenga la reazione di carbonatazione. Questo risultato permette di ottenere minerali carbonati con un alto grado di purezza, disponibili al commercio (Park e Fang, 2004).

I risultati presenti in letteratura evidenziano che il percorso indiretto di carbonatazione non è fattibile economicamente senza riciclo chimico (Teir et al., 2007). Ciononostante, il problema del riciclo dell'agente estraente rimane tuttora irrisolto, e la ricerca scientifica afferma che ci sono ancora molti studi da fare prima che questo sistema di carbonatazione possa essere considerato una via attraente per lo stoccaggio della CO₂, a lungo termine.

2.3.2 Carbonatazione accelerata di residui industriali alcalini

Nonostante la capacità di stoccaggio dei minerali silicati presenti in natura sia sufficiente per sequestrare tutta la CO₂ emessa dalla combustione di tutte le riserve di combustibili fossili (Figura 2.1), il processo di carbonatazione accelerata richiede l'estrazione di un'enorme quantità di minerali e un elevato consumo energetico. Un'alternativa valida, in grado di evitare alcuni di questi inconvenienti, è l'utilizzo dei residui industriali alcalini.

L'applicazione dei residui alcalini nel processo di carbonatazione accelerata presenta diversi vantaggi, ovvero: non è richiesta l'estrazione dei minerali, e di conseguenza si evita l'utilizzo di materie prime (Huijgen et al., 2005); si riducono gli impatti ambientali associati a tali operazioni; in molti casi, è possibile evitare il pretrattamento di riduzione granulometrica, in quanto alcuni residui già presentano una granulometria adatta al processo (Gerdemann et al., 2007); i rifiuti sono deprezzati, quindi disponibili a buon mercato (Huijgen e Comans, 2003); infine, sono generati in prossimità della fonte puntuale di emissione, cosicché i costi di trasporto sono notevolmente ridotti (Bobicki et al., 2011).

I residui alcalini, a temperatura ambiente, sono altamente reattivi e non richiedono pretrattamenti di attivazione (Huijgen e Comans, 2003). Inoltre, il processo di carbonatazione può migliorare la qualità ambientale del rifiuto consentendone smaltimento, riutilizzo o vendita come sottoprodotti (Huijgen e Comans, 2003; Bobicki et al., 2011).

Anche se la quantità di residui disponibile è ridotta rispetto alle risorse naturali, questi materiali, potenzialmente, possono sequestrare una quantità significativa di CO₂, in determinati settori industriali, in particolare quando rifiuto e CO₂ sono prodotti dallo stesso impianto. In aggiunta, tali residui, facilmente carbonatabili e relativamente economici, possono contribuire allo sviluppo della tecnologia su scala industriale (IPCC, 2005; Huijgen et al., 2005; Bobicki et al., 2011).

I criteri di selezione dei residui alcalini adatti sono analoghi a quelli applicati ai minerali naturali. I più idonei sono quelli che presentano un'elevata concentrazione in metalli alcalino-terrosi e, tra questi, i residui generati in prossimità della fonte di emissione e che non richiedono processi di comminazione. Per questo motivo, nel corso degli anni, è stata presa in esame una larga varietà di scorie e residui, che comprendeva: scorie siderurgiche, rifiuti cementizi, rifiuti da costruzione e demolizione (CDW), scarti di lavorazione dei minerali, ceneri volanti (FA), ceneri pesanti (BA), scorie Waelz e residui alcalini delle cartiere. La capacità di sequestro di questi materiali è variabile e dipende, in gran parte, dal contenuto di calcio e magnesio e dalla disponibilità alla carbonatazione delle fasi minerali presenti. Pertanto, risulta difficile confrontare l'efficienza dei vari rifiuti nel processo di carbonatazione proprio perché possiedono caratteristiche diverse e contrastanti. Ad esempio, un rifiuto può avere una bassa capacità di sequestro ma comunque essere generato in grandi quantità; può avvenire anche il caso contrario, in cui il rifiuto, nonostante presenti elevate capacità di sequestro, venga generato in quantità ridotte. Inoltre, le informazioni disponibili, relative ad esempio all'economia del processo e all'analisi del ciclo di vita, variano da un rifiuto all'altro.

In Tabella 2.2 si riassumono i residui industriali principalmente studiati in letteratura, mentre la Figura 2.4 ne riporta, in un diagramma ternario, la composizione chimica.

Tabella 2.2. Esempi di rifiuti alcalini analizzati in letteratura (Pan et al., 2012).

Types of Alkaline Solid Waste	Examples	Reference
Slag	Steelmaking slag (BOF, EAF)	Huijgen et al., 2005c; Bonenfant et al., 2008;
	Coal slag	Eloneva et al., 2008b; Kodama et al., 2008;
	Blast furnace slag (UF, FA, BFS)	Bacocchi et al., 2009b; Doucet, 2010;
	Waelz slag	Chang et al., 2011 a, b; Cappai et al., 2009
Air pollution control (APC) residue	Municipal solid waste incinerator (MSWI) APC residue	Costa et al., 2007; Bacocchi et al., 2009a; Montes-Hernandez et al., 2009; Nyambura et al., 2011; Cappai et al., 2012
Fly ash	MSWI fly ash	Li et al., 2007; Uibu et al., 2009b; Uibu and Kuusik, 2009a; Wang et al., 2010; Uibu et al., 2011
	Coal fly ash	
	Oil shale ash	
Bottom ash	MSWI bottom ash	Arickx et al., 2006; Rendek et al., 2006
Cement wastes	Cement kiln dust (CKD)	Haselbach, 2009; Huntzinger et al., 2009a, b
	Cement bypass dust (CBD)	
	Construction and demolition waste	
	Cement/Concrete waste	
	Blended hydraulic slag cement (BHC)	
Mining and mineral processing waste	Asbestos tailings	Khaitan et al., 2009; Yadav et al., 2010
	Nickel tailings	
	Red mud (Bauxite)	
Sludge (incinerator) ash	Sewage sludge incinerator ash (SSA)	Gunning et al., 2010
	Steel wastewater sludge (SWS)	
	Paper sludge incinerator ash (PSIA)	
Paper pulping and mill waste	Paper mill waste (calcium mud)	Bird and Talberth, 2008; Pérez-López et al., 2008
	Green sludge dreg	
	Lime mud	
	Lime slaker grits	

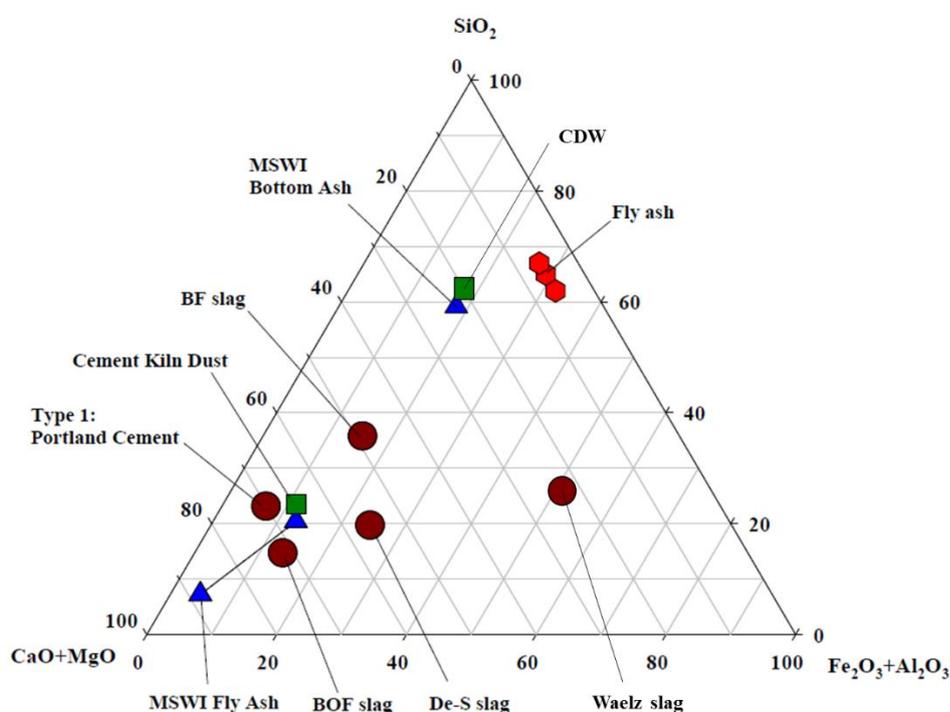


Figura 2.4. Diagramma ternario rappresentante la composizione chimica di differenti residui alcalini (Pan et al., 2012).

La carbonatazione accelerata dei residui industriali è stata inizialmente studiata sia secondo un percorso diretto in fase acquosa e, in minor parte, gas-solido, sia indiretto (Fernández-Bertos, 2004; Van; Huijgen and Comans, 2006; Baciocchi et al., 2006). La fase acquosa diretta è stata ulteriormente suddivisa in:

- Processo slurry: utilizza solitamente un rapporto L/S superiore a 5 l/kg (Stolaroff et al., 2005; Huijgen et al., 2005; Baciocchi et al., 2011). È particolarmente sfruttato nel caso in cui si abbiano a disposizione residui a bassa solubilità, nei quali il CaO è generalmente legato come silicato;
- Processo ad umido (wet): ottenuto umidificando il materiale con quantità d'acqua tali da ottenere L/S inferiori a 1.5 (Johnson et al., 2000; Fernández-Bertos, 2004b; Poletini e Pomi, 2004; Li et al., 2007; Huntzinger et al., 2009).

L'industria siderurgica emette quantità significative di CO₂ (6-7% delle emissioni globali), e le scorie prodotte (315-420 Mt/yr) possono essere utilizzate nei processi di carbonatazione accelerata (Doucet, 2010; Eloneva et al., 2008; Gendermann et al., 2007). A seconda del processo da cui sono state generate, vengono prodotte quattro tipologie principali di scorie siderurgiche: loppe d'altoforno (BF), scorie da ossidazione con ossigeno puro (BOF), scorie da forno elettrico (EAF) e scorie da siviera (LF). Sono composte principalmente da ossidi di calcio, ferro, silicio, alluminio, magnesio e manganese, presenti in diverse fasi mineralogiche (Bonenfant et al., 2008). L'elevata alcalinità (circa pH 12), combinata con l'elevato contenuto in calcio (32-52 % CaO), rende questi materiali candidati ideali per il sequestro della CO₂ (Eloneva et al., 2008).

Gli studi di letteratura condotti su questi rifiuti si concentrano principalmente sul processo di carbonatazione diretta e indiretta in fase acquosa. Il percorso diretto è stato analizzato da Huijgen et al. (2005), Bonenfant et al. (2008) e Lekakh et al. (2008), raggiungendo con successo sequestri significativi di CO₂ (circa 274 g CO₂/kg di scoria) sia in condizioni ambientali, sia ad elevate temperature e pressioni (resa di conversione del 74 % a 100 °C e 19 bar). Benché il grado di carbonatazione raggiunto dipenda principalmente dalla composizione elementare e mineralogica della scoria, la cinetica di carbonatazione risulta significativamente più veloce a temperature e pressioni elevate. Le scorie con alto contenuto in Ca si sono dimostrate più reattive, soprattutto se il Ca è presente in forme libere come CaO o Ca(OH)₂ (Bonenfant et al., 2008). Anche la granulometria del materiale rappresenta una variabile importante: a seguito di macinazione, le particelle più fini (38-106 µm) carbonatavano meglio rispetto a quelle più grandi (Huijgen et al., 2005; Bonenfant et al., 2008; Lekakh et al., 2008; Bobicki et al., 2011).

La route di carbonatazione indiretta è stata studiata da Kodama et al. (2008), utilizzando come agente di estrazione il cloruro d'ammonio (NH₄Cl). Lo studio ha evidenziato che la lisciviazione dei metalli alcalino-terrosi reattivi aumentava per granulometria decrescente e per temperature di reazione elevate, mentre la resa di conversione aumentava diminuendo sia la granulometria, sia la temperatura. Sulla base dei dati forniti in questo studio, una resa di conversione massima del 70 % del Ca ha consentito di stimare un sequestro di circa 0.16 kg CO₂/kg di scoria (Figura 2.5).

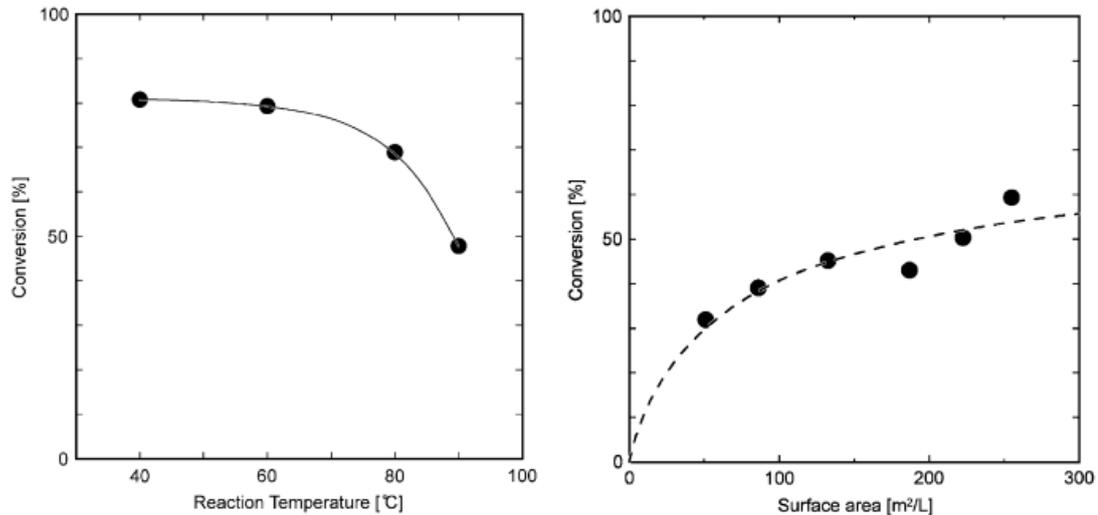


Figura 2.5. Effetti della temperatura e della superficie specifica sulla resa di carbonatazione (Kodama et al., 2008).

L'industria del cemento contribuisce, in maniera ragguardevole (circa il 5 %), alle emissioni globali di CO₂. Circa la metà della CO₂ generata proviene dal processo di calcinazione (conversione della calcite in calce), mentre la restante parte deriva dall'utilizzo di combustibili fossili (Huntzinger et al., 2009). Oltre all'emissione di CO₂, l'industria cementiera produce anche milioni di tonnellate di rifiuti, come ad esempio le polveri da cementifici (CKD) (van Oss e Padovani, 2003). Le CKD sono composte da polveri sottili di materie prime parzialmente incombuste e vengono recuperate dai gas di combustione, all'interno dei forni o sistemi di preriscaldamento. Un altro prodotto simile alle CKD è il classico rifiuto cementizio, generato come sottoprodotto dei processi di riciclaggio di aggregati. Entrambi i rifiuti possiedono un'elevata frazione in massa di CaO (20-60 %), sono disponibili in grande quantità, e sono altamente reattivi a causa dell'elevata superficie specifica (il residuo cementizio necessita di macinazione, se non deriva da processi di recupero), ragion per cui, possono essere utilizzate come materie prime nel sequestro mineralogico. Inoltre, il prodotto di carbonatazione (principalmente CaCO₃) essendo chimicamente inerte, può essere riutilizzato nella produzione del cemento (evitando l'utilizzo di calcare vergine) o in altri processi industriali.

Huntzinger et al. (2009) e Gunning et al. (2010) hanno condotto diversi studi sulla carbonatazione delle CKD, ottenendo un sequestro di CO₂ pari al 11.5 % in massa (a temperatura e pressione ambiente per 3 giorni) e al 9 % (temperatura ambiente e 2 bar per 72 ore). Ipotizzando un sequestro medio di circa il 10 %, e considerando che la massa di CKD, globalmente prodotta ogni anno, è il 15 % di 2.8 Gt (massa della produzione globale di cemento), è stato calcolato un potenziale stoccaggio di circa 42 Mt di CO₂ all'anno, ossia lo 0.1 % delle emissioni globali di CO₂ derivanti dalla combustione di carburante fossile (OECD/IEA, 2010; Bobicki et al., 2011). Al contrario, Iizuka et al. (2004) hanno proposto di utilizzare i residui cementizi per la carbonatazione, suddividendo tale processo in due step: il primo consisteva nell'estrazione del calcio dalla matrice del residuo, usando CO₂ pura e in pressione, il secondo consisteva nel ridurre la pressione, favorendo la precipitazione del calcio estratto sotto forma di calcite. Gli esperimenti hanno dimostrato che oltre il 50 % del calcio presente nel residuo può essere estratto con una pressione di 9-30 bar (Iizuka et al., 2004) (Figura 2.6).

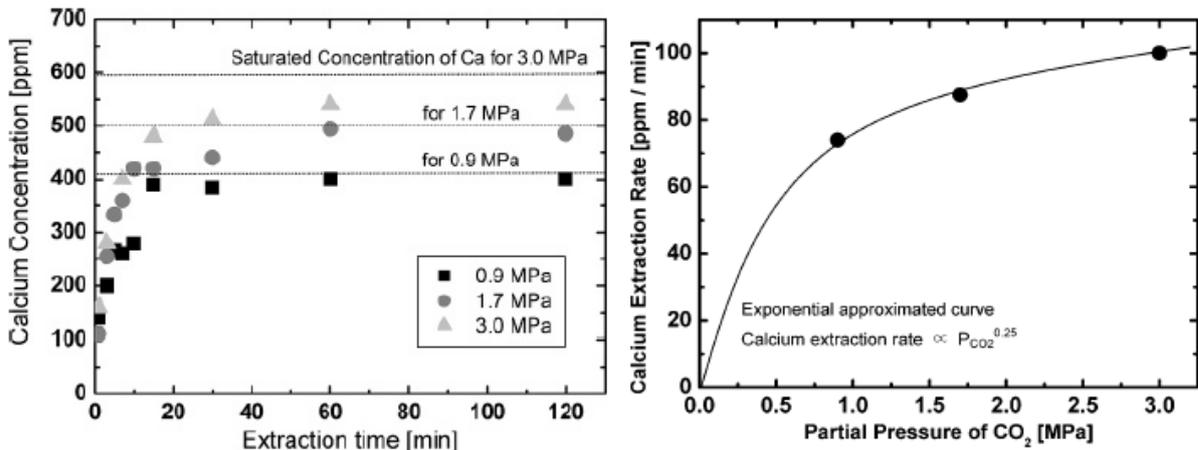


Figura 2.6. Estrazione degli ioni calcio in funzione della pressione di CO₂ (Iizuka et al., 2004).

Anche il processo di incenerimento dei rifiuti solidi urbani (MSWI) genera residui solidi alcalini ed effluenti gassosi contenenti circa il 12 % v/v di CO₂ (Rendek et al., 2006). In particolare, si formano due flussi di rifiuti: le ceneri pesanti (BA) e le ceneri volanti da trattamento fumi (APC), entrambi ricchi in ossido di calcio (Fernández Bertos et al., 2004). Le BA sono una miscela eterogenea di scorie, metalli, ceramica, vetro, altri materiali non combustibili e incombusti, mentre le APC sono costituite da una miscela di particelle di ceneri volanti, calce e carbonio. Tra di essi, le ceneri volanti sono considerate un rifiuto pericoloso a causa dell'elevata concentrazione di calce, metalli pesanti, sali solubili e composti clorurati (Fernández Bertos et al., 2004; Li et al., 2007; Cappai et al., 2012), e, pertanto, la carbonatazione accelerata può essere utilizzata per la stabilizzazione della cenere prima del suo smaltimento in discarica o del suo riutilizzo.

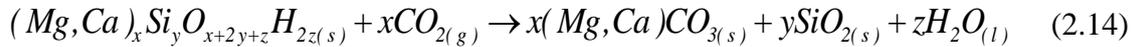
La ricerca sulla carbonatazione dei MSWI si è concentrata soprattutto sul percorso diretto gas-solido. In particolare, Rendek et al. (2006) hanno osservato una capacità di sequestro, da parte delle BA, di circa 24 litri di CO₂ per chilogrammo di cenere, a temperatura ambiente e pressione di 1 bar, mentre Li et al. (2007) hanno ottenuto un sequestro del 7-10 % v/v dalle APC, a temperatura ambiente e pressione di 3 bar.

Anche il contenuto d'acqua gioca un ruolo importante nel processo. Secondo uno studio condotto da Cappai et al. (2012), le APC sono in grado di sequestrare circa 200 kg di CO₂ per tonnellata di residuo, utilizzando un rapporto L/S di 2.5 l/kg. Tuttavia, un elevato rapporto L/S limiterebbe la reazione di carbonatazione, ostacolando la diffusione della CO₂ all'interno dei pori del solido (Fernandez Bertos et al., 2004). Per le FA è stato riportato un valore ottimale di L/S di 0.3 l/kg (Li et al., 2007).

Come asserito nel paragrafo 2.1, il processo di carbonatazione di residui alcalini, in particolare il grado di carbonatazione raggiunto, influenza notevolmente la mobilità dei metalli pesanti presenti. La comprensione di questi aspetti risulta ancora incompleta, in quanto si sta ancora studiando sia la cinetica di scomparsa e neoformazione di fasi mineralogiche in grado di adsorbire i contaminanti, sia il comportamento di elementi ossianionici quali Cr, Mo, As e Sb (Bacocchi et al., 2011).

2.4 Meccanismi di reazione nella carbonatazione accelerata

Come già riportato nel paragrafo 2.1, il processo di carbonatazione minerale si basa su una reazione acido-base, in cui l'acido carbonico viene neutralizzato da una base (minerale alcalino). La reazione chimica alla base del processo di carbonatazione accelerata di silicati di calcio e magnesio può essere riassunta attraverso l'espressione proposta da Teir et al. (2008):



In Figura 2.7 viene riportato il meccanismo di carbonatazione accelerata proposto da Pan et al. (2012), secondo cui la reazione di carbonatazione avviene in quattro modalità: 1) conversione degli ioni carbonato (CO₃²⁻) in particelle solide all'interno del residuo; 2) cristallizzazione sulla superficie del grano di nuove fasi mineralogiche; 3) lisciviazione dello ione Ca²⁺ e precipitazione sotto forma di CaCO₃ nel bulk liquido; 4) deposito del minerale carbonato in soluzione sulla superficie del grano

Ipotesi simili sono state formulate da Huntzinger et al. (2009) e Uibu et al. (2009), i quali suggeriscono diversi meccanismi di reazione capaci di influenzare la velocità e il grado di carbonatazione: a) meccanismi di trasporto controllato, come ad esempio la diffusione di Ca²⁺ e CO₂ da/verso i siti reattivi; b) effetti dello strato limite (fenomeni di diffusione attraverso i rivestimenti delle particelle); c) dissoluzione del Ca(OH)₂ sulla superficie della particella; d) occlusione dei pori del residuo; e) rivestimento della superficie del grano, a seguito di precipitazione dei carbonati.

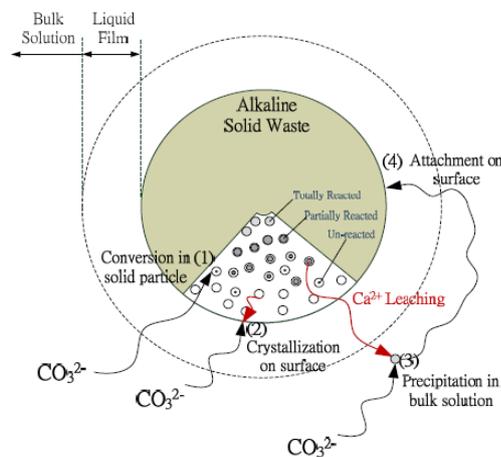
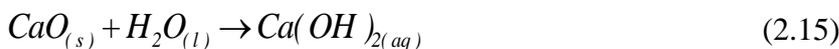


Figura 2.7. Meccanismo di carbonatazione accelerata proposto da Pan et al., (2012).

Alcune ricerche, condotte da Thiery et al. (2007) e Montes-Hernandez et al. (2009) e riguardanti la carbonatazione delle scorie d'acciaieria, suggeriscono un semplice meccanismo di reazione composto da due fasi in sequenza: in primo luogo, avviene l'idratazione irreversibile del CaO (equazione 2.15) e, successivamente, la carbonatazione spontanea della sospensione contenente Ca(OH)₂ (equazione 2.16):



L'idrossido di calcio non è l'unico composto idrato in grado di reagire con la CO₂; difatti, anche i silicati di calcio idrati (C-S-H) reagiscono, formando CaCO₃ e un gel di silice (Thiery et al., 2007; Saito et al., 2010; Fernández-Bertos et al. 2004).

Tuttavia, è noto che gli ossidi sono raramente presenti in forma pura, ma sempre combinati con silicati o altre fasi complesse. La predisposizione degli ossidi per la formazione di carbonati dipende principalmente dal numero di siti alcalini reattivi presenti sulla superficie del materiale e dalla forza di adsorbimento della CO₂, che varia in base il seguente ordine: ossidi alcalini (CaO, MgO) > ossidi anfoteri (Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, MnO, Fe₂O₃) > ossidi acidi (SiO₂) (Bonenfant et al., 2009). Quindi, la capacità di sequestro della CO₂ dei residui alcalini dipende direttamente dalla proporzione di ossidi (CaO e MgO) e idrossidi (Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂) contenuti nella matrice (Montes- Hernandez et al., 2009; Bonenfant et al., 2009).

Essenzialmente, la reazione di carbonatazione è regolata dagli equilibri presenti in soluzione. Il pH è un elemento importante da cui dipende tutto il processo; infatti, un ambiente alcalino, favorisce la solubilizzazione della CO₂, determinando la precipitazione di minerali carbonati. La solubilità dei carbonati può essere riportata secondo un ordine decrescente: Mg²⁺ > Ca²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺ > Pb²⁺ (Salminen and Prausnitz, 2007). In Figura 2.8 viene riportato il prodotto di solubilità, in funzione della temperatura di alcuni minerali carbonati.

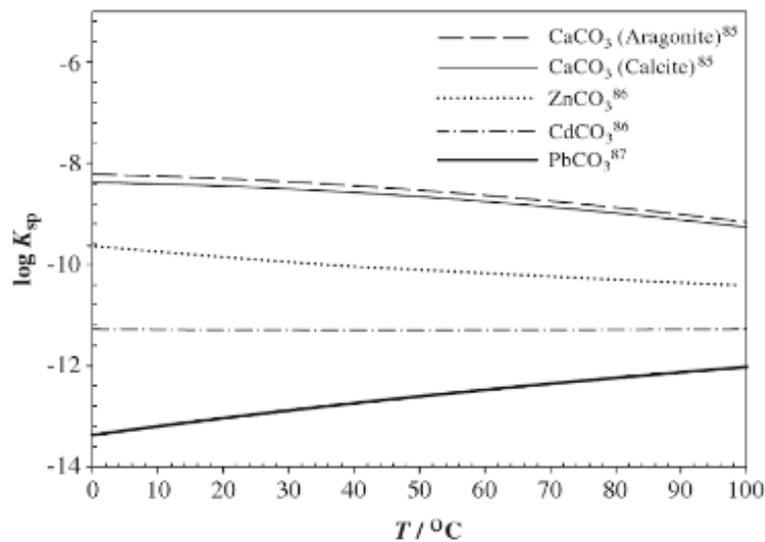


Figura 2.8. Prodotto di solubilità di comuni minerali carbonati.

Solitamente, la combinazione tra ioni metallici e ioni carbonato è molto veloce. Ad esempio, è stato dedotto che la reazione di carbonatazione (equazione 2.17) sia del primo ordine, rispetto alle concentrazioni di Ca e CO₃ (Ishida and Maekawa, 2000). Il tasso di carbonatazione può essere espresso dalla seguente equazione differenziale:

$$Q_{CO_2} = \frac{d(C_{CaCO_3})}{dt} = -\frac{d(CO_3^{2-})}{dt} = k[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (2.17)$$

in cui C_{CaCO_3} è la concentrazione di carbonato di calcio (moli/litro) e K il coefficiente di velocità della reazione (1/mol·sec). Il grado di precipitazione è legato alla concentrazione di CO_3 nella fase liquida, ma non alla concentrazione di altre specie carbonatiche.

2.5 Performance del processo di carbonatazione accelerata

2.5.1 Requisiti energetici

Nonostante nei paragrafi precedenti sia stata provata, in scala di laboratorio, la fattibilità del processo di carbonatazione, l'applicazione su scala industriale è tuttora mancante a causa delle incertezze legate alla domanda energetica e di materia prima. Per quanto riguarda la richiesta energetica, al fine di ottenere sequestri significativi della CO_2 in tempi ragionevoli, è stato necessario modificare le condizioni operative del sistema, utilizzando maggiori pressioni e temperature e/o pretrattando il materiale per renderlo più reattivo. Recentemente, diversi studi si sono concentrati sulla valutazione dei requisiti energetici associati alla carbonatazione in ottica di un possibile sviluppo su scala industriale, adottando principalmente uno schema slurry (O'Connor et al., 2005; Huijgen et al., 2006; Kelly et al., 2011; Kirchofer et al., 2012).

L'Albany Research Centre (ARC) ha presentato uno studio preliminare volto a sviluppare un processo in fase acquosa in grado di convertire olivina e serpentino in carbonati (O'Connor et al., 2005). I risultati ottenuti hanno evidenziato un fabbisogno energetico di 352 MW per lo stoccaggio del 100 % delle emissioni (circa 1100 t CO_2 /h) di una centrale elettrica a carbone da 1.3 GW. La domanda energetica del processo, espressa in termini di emissioni di CO_2 , equivale a circa il 28 % della quantità totale sequestrata dall'olivina ($L/S = 2.33$ l/kg, tempo di reazione di 120 min a 185 °C, 150 bar e granulometria < 37 μ m) (O'Connor et al., 2005).

Nel 2006, Huijgen et al. hanno valutato la prestazione energetica di un processo di carbonatazione in fase acquosa di minerali silicati di Ca e residui industriali. Nello specifico, sono stati considerati i dati ottenuti dagli esperimenti effettuati su scala di laboratorio, utilizzando wollastonite e scorie d'acciaieria come materie prime. Su queste, successivamente, hanno elaborato un processo di carbonatazione determinando l'efficienza di sequestro a diverse condizioni operative. I più bassi consumi di energia, espressi come rapporto percentuale tra la CO_2 emessa e quella sequestrata, sono stati rispettivamente del 16 % e 17 % per le scorie e wollastonite, ottenuti con un tempo di reazione di 15 min a 200 °C, 20 bar, $L/S = 5$ l/kg e granulometria inferiore a 38 μ m. La riduzione del contenuto d'acqua ($L/S = 2$ l/kg) ha comportato un aumento del consumo energetico, in particolare delle scorie d'acciaieria (31 %). Inoltre, la macinazione della materia prima e la compressione della CO_2 hanno rappresentato le principali fasi di processo energeticamente più dispendiose.

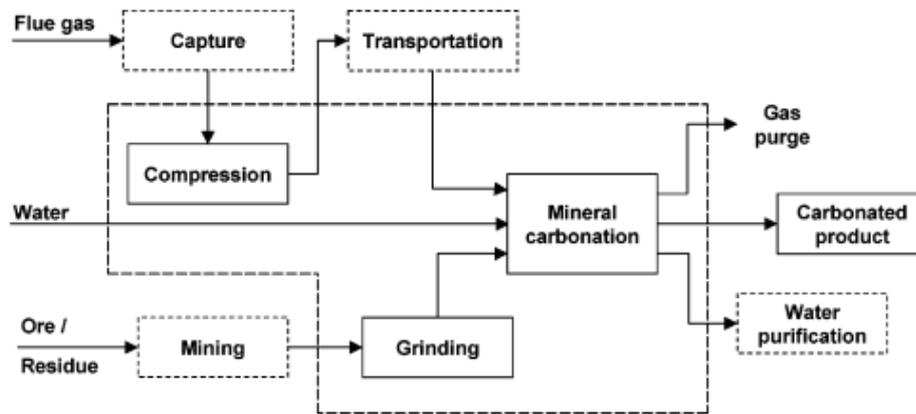


Figura 2.9. Schema a blocchi del processo di carbonatazione utilizzato da Huijgen et al. (2006) per la valutazione energetica.

Kelly et al., nel 2011, hanno presentato un bilancio energetico preliminare per tre percorsi di carbonatazione su scala industriale, ovvero: residui caustici, minerali naturali e rifiuti industriali. La stima dei consumi energetici di olivina e wollastonite è stata eseguita sulla base dei lavori precedentemente svolti (O'Connor et al., 2005; Huijgen et al., 2006), tenendo in considerazione i consumi dovuti all'estrazione del minerale e la cattura della CO₂. I consumi energetici variavano tra il 55-69 % per l'olivina e oltre il 100 % per la wollastonite. Per quanto riguarda i residui industriali, Kelly et al. hanno concluso che la domanda energetica per la carbonatazione delle scorie d'acciaieria fosse superiore al 100 %, rendendo di fatto impossibile la realizzazione su vasta scala.

Recentemente, Kirchofer et al. (2012) hanno valutato le prestazioni di diversi processi di carbonatazione in fase acquosa, attraverso lo studio del ciclo di vita del processo (Life Cycle Assessment, LCA). Anche in questo caso, sono stati utilizzati sia silicati naturali (serpentino e olivina), sia residui industriali, come le CKD, le ceneri volanti derivate dalla combustione del carbone (Back et al., 2008) e le scorie d'acciaieria (Huntzinger et al., 2009). In tale studio, la richiesta minima di energia è stata ottenuta dalle CKD (14 %), in condizioni di temperatura e pressione ambiente. Tra le diverse condizioni operative testate, il riscaldamento dello slurry ha fornito il contributo più importante in termini di energia spesa, seguita dalla miscelazione e macinazione.

Anche Zingaretti et al. (2013) hanno condotto uno studio volto a determinare le prestazioni energetiche del processo di carbonatazione in fase slurry e, per la prima volta, in fase wet. In questo lavoro, avente l'obiettivo finale di individuare i fattori chiave necessari per attuare il processo su larga scala, sono stati utilizzati diversi residui industriali. Per i processi in fase slurry, il fabbisogno energetico più basso è stato stimato nel range di 1300-2750 MJ/tCO₂. Un'analisi più specifica ha evidenziato che determinati parametri quali granulometria, composizione mineralogica, rapporto L/S e temperatura di esercizio si sono dimostrati i più influenti in termini energetici. I risultati più promettenti sono stati raggiunti per materiali ricchi in minerali di calcio e magnesio, con una dimensione limitata delle particelle e un rapporto L/S inferiore a 5 l/kg. Per ridurre ulteriormente il fabbisogno energetico totale, sarebbe vantaggioso macinare ulteriormente i residui, al fine di ottenere un miglioramento efficace della reattività del materiale.

Il processo ad umido, invece, ha evidenziato un fabbisogno energetico minimo tra 550 e 2600 MJ/tCO₂. Questa tipologia di processo è risultata interessante per residui caratterizzati da elevati contenuti di idrossidi e silicati di calcio, e granulometria molto fine. I parametri operativi, in questo caso, hanno dimostrato di non avere un ruolo primario (Zingaretti et al., 2013).

2.5.2 Life Cycle Assessment (LCA)

Sulla base del fabbisogno energetico e di materia prima delle varie fasi del processo di carbonatazione, si rende necessaria la valutazione delle emissioni di CO₂ e dell'efficienza energetica del sistema di sequestro mineralogico, dal punto di vista del life cycle assessment. Lo studio LCA prende in considerazione gli impatti ambientali generati da tutte le attività che compongono la catena di produzione di un prodotto: dall'estrazione delle materie prime (cradle), allo smaltimento finale (grave).

Come descritto in precedenza, esiste una grande varietà di processi di carbonatazione in fase di ricerca e sviluppo. Ma, nel particolare, solo due processi, ben noti, sono stati utilizzati come riferimento per alcuni studi di LCA. Questi sistemi sono stati sviluppati dalla National Energy Technology Laboratory (NETL) e dalla Åbo Akademi University (ÅAU), e trattano, rispettivamente, percorsi di carbonatazione diretta e indiretta.

Il processo NETL è stato applicato a minerali come olivina, serpentino e wollastonite. Prima della fase di carbonatazione, i minerali subiscono un trattamento meccanico di frantumazione e macinazione. Successivamente, avviene l'attivazione termica o meccanica (un'altra fase di macinazione) del materiale, alla quale segue la miscelazione con acqua e il pompaggio all'interno del reattore, ove viene aggiunta una soluzione 0.64 M di bicarbonato di sodio (NaHCO₃) e 1 M di NaCl, con lo scopo di aumentare il pH e favorire la precipitazione dei carbonati.

Il processo ÅAU ha dimostrato di essere adatto solo per la produzione di carbonati dal minerale serpentino. Come per il processo NETL, avviene un primo pretrattamento meccanico del minerale, a cui segue una fase di estrazione delle fasi reattive per la carbonatazione, in questo caso, ioni Mg²⁺. L'estrazione avviene mediante una reazione endotermica con solfato d'ammonio. L'elemento estratto (Mg(OH)) viene, successivamente, inviato ad un reattore a letto fluido ad una pressione di 50 bar e 550 °C.

La ricerca condotta da Giannoulakis et al. (2014), che rappresenta probabilmente lo studio LCA più dettagliato e completo in merito alla carbonatazione accelerata, confronta gli impatti ambientali dei processi NETL e ÅAU applicati rispettivamente ad una centrale elettrica a gas naturale a ciclo combinato e una a carbone polverizzato, con l'obiettivo di sequestrare la CO₂ emessa per generare 1 MWh di energia elettrica. In particolare, il calore necessario per riscaldare il materiale e il fabbisogno energetico, a loro volta legati alle fasi di estrazione del minerale, al pretrattamento e al consumo di carburante, si sono rivelati i maggiori elementi impattanti. Un altro studio LCA comparativo, condotto da Nduagu et al. (2011) sui processi NETL e ÅAU, ha avuto come obiettivo quello di valutare la richiesta energetica e di materiale per sequestrare 1 tonnellata di CO₂, l'emissione netta di gas serra associata al sequestro mineralogico mediante l'utilizzo del serpentino e, infine, il confronto dei risultati LCA dei due

processi considerati. I risultati hanno evidenziato come nonostante il sistema ÅAU abbia un consumo energetico leggermente superiore rispetto al processo NETL, quest'ultimo sembra essere più impattante. I fattori che hanno inciso nell'abbassamento dei carichi ambientali sono legati al recupero di reagenti chimici, alla temperatura di reazione più bassa e al recupero di calore sfruttando la reazione esotermica di carbonatazione del Mg(OH)₂.

Nel 2014, Xiao et al. hanno eseguito uno studio LCA comparativo su percorsi di carbonatazione diretta e indiretta delle scorie d'acciaieria. Il percorso diretto di carbonatazione si è dimostrato più efficiente, con una resa di conversione del 56.6-93.5 %, rispetto a quello indiretto che ha ottenuto una conversione del 25.5-59 %. Tuttavia, la carbonatazione diretta è avvenuta a temperature elevate, richiedendo un consumo energetico superiore e incidendo notevolmente sugli impatti finali. Infatti, guardando l'intero ciclo di vita del processo, il percorso indiretto ha evidenziato impatti minori, indicando che il consumo di energia dovuto al riscaldamento del materiale ha inciso significativamente sulle emissioni di CO₂.

3 Materiali

L'attività sperimentale ha previsto la conduzione di prove di carbonatazione accelerata aventi l'obiettivo di valutare il potenziale di sequestro della CO₂ di differenti residui alcalini e, sulla base dei risultati ottenuti, analizzare le performance energetiche e le implicazioni ambientali del processo di carbonatazione. Sulla base delle proprietà fisico-chimiche e della disponibilità su scala regionale, sono stati presi in considerazione tre residui alcalini di differente origine: le scorie Waelz, i residui da costruzione e demolizione (CDW) e le polveri da cementifici (CKD).

3.1 Scoria Waelz

3.1.1 Breve cenno sul ciclo produttivo e caratteristiche del residuo prodotto

In Europa, la produzione industriale dell'acciaio produce oltre 1,000,000 di tonnellate l'anno di polveri da forno elettrico ad arco (EAF). Questa tipologia di polvere è considerata rifiuto pericoloso dalle agenzie di protezione ambientale europea e americana, in quanto presenta elevate concentrazioni in metalli pesanti che possono potenzialmente essere rilasciati in ambiente e causare seri problemi alla salute (European Waste Catalog, 2002; Catalog of Hazardous Waste 2004). L'alto tenore di metalli, presente nel residuo, conferisce a quest'ultimo un valore economico dettato dalla possibilità di recuperare tali metalli al fine del riutilizzo.

Le polveri EAF possono essere riciclate sfruttando il processo Waelz, che converte il residuo in ossido di zinco impuro (ossido Waelz), mediante un processo di ossidazione-riduzione all'interno di un forno a tamburo rotante (ISPRA, 2003). Attualmente, tale processo rappresenta la tecnologia più diffusa al mondo per il trattamento delle polveri EAF, ed è riconosciuto nelle note BREF (Best Available Techniques Reference Document) della comunità Europea come la Best Available Technology (BAT).

Dopo aver miscelato le polveri EAF con coke (agente riducente) e altri additivi (calce o sabbie silicee), la carica viene continuamente introdotta in un forno a tamburo rotante, dove avanza controcorrente rispetto ai gas caldi della combustione in ambiente ossidante. Le alte temperature raggiunte all'interno del forno consentono riduzione e vaporizzazione di zinco e altri metalli volatili (Pb e Cd) che vengono recuperati, a seguito di processi di ossidazione e condensazione, sotto forma di ossido Waelz. All'interno del forno rotante si possono identificare tre differenti zone (Figura 3.1):

- ✓ nella prima, la temperatura raggiunge approssimativamente i 600 °C, rimuovendo l'umidità della carica zincifera e degli altri componenti. Nel caso in cui sia presente una carica carbonatica, oppure sia aggiunto calcare come fondente, avvengono reazioni endotermiche di decomposizione dei carbonati;
- ✓ nella seconda, la temperatura aumenta sino a 1100 °C e ha inizio la combustione del coke. In questa zona avviene, principalmente, la volatilizzazione dei cloruri e la decomposizione delle ferriti di zinco. Inoltre, all'interno della carica, si sviluppano reazioni di riduzione di zinco, piombo e ossidi di ferro;
- ✓ infine, nella terza zona, ad una temperatura di circa 1300 °C, gli ossidi di zinco e ferro subiscono una riduzione sotto l'influenza della reazione di Boudouard. I vapori di zinco

metallico, che si generano dalla carica insieme al monossido di carbonio, vengono ossidati a contatto con l'atmosfera ossidante del forno (gas di combustione e aria di ossidazione), producendo ossidi di zinco che vengono trascinati sotto forma di polveri finissime dalla corrente gassosa (ISPRA, 2003).

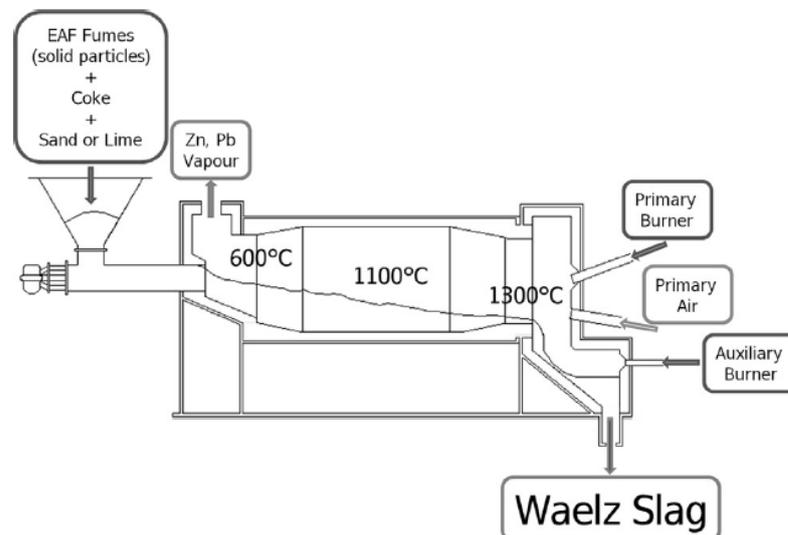


Figura 3.1. Schema del forno rotante Waelz (Mombelli et al., 2015).

Nel corso del processo Waelz di trattamento delle polveri EAF si possono scegliere due differenti procedure operative: l'aggiunta di calce (marcia basica) o di silice (marcia acida). La marcia basica prevede una temperatura di esercizio relativamente bassa (650-700 °C) e un consumo specifico di coke intorno ai 220-240 kg/ton di carica. Il modulo di basicità della carica, calcolato attraverso l'equazione 3.1, è mantenuto intorno al valore 3 mediante aggiunta di calcare o calce, in modo tale da ottenere una scoria poco viscosa, di caratteristiche ideali dal punto di vista del regolare avanzamento nel forno.

$$BI = \frac{(CaO + MgO)}{SiO_2} \quad (3.1)$$

I parametri della marcia acida presentano notevoli differenze rispetto a quelli basici. In questo caso, il modulo di basicità è molto basso (0.3-0.5) ed il consumo specifico di coke risulta più alto: circa 300-350 kg/ton di carica. L'elevata percentuale di coke aggiunto ha come obiettivo principale quello di incrementare la resa di volatilizzazione del piombo, ulteriormente favorita, dall'elevato regime di temperatura stabilito all'interno del forno (temperatura dei gas all'uscita del forno tra 800 e 850 °C) (ISPRA, 2003). Inoltre, l'eccesso di coke contribuisce (insieme alla sabbia silicea) a migliorare il controllo delle caratteristiche fisiche della scoria, dal punto di vista del suo regolare scorrimento nel forno, controllo tanto più necessario in quanto si raggiungono facilmente condizioni di fusibilità della carica e della scoria.

Dal punto di vista ambientale, la maggiore criticità del processo Waelz è data dalla produzione, a valle, di un rifiuto, ossia la scoria Waelz. Il Waelz rientra in quella classe di processi che non recupera il ferro contenuto nei fumi, ma solo lo zinco. La scoria, è un residuo costituito principalmente da ferro ridotto, in quanto il ferro presente nei fumi viene perso precipita nella

scoria, insieme a tutti i fondenti aggiuntivi, ovvero silice, calce e allumina. In definitiva, per ogni tonnellata di EAF trattati, si producono circa 750-850 kg di scorie (ISPRA, 2003).

In base alla composizione della carica alimentata, alla marcia adoperata e alle tecniche di raffreddamento del residuo, è possibile ottenere due differenti tipologie di scorie: quelle ricche in silice e quelle in calce (Barna et al., 2000). In Tabella 3.1 è riportata una generica composizione elementare della scoria Waelz ricca in calce (Quijorna et al., 2014). Il residuo è composto principalmente da ossido di ferro (espresso come Fe_2O_3), ossido di calcio e silice, per un contributo totale di oltre il 75 % in massa.

Nonostante la maggior parte di zinco, piombo e cadmio venga rimosso e recuperato durante il trattamento delle polveri EAF, la scoria Waelz è comunque caratterizzata da un'elevata concentrazione in elementi come As, Cd, Cr^{6+} , Cu, Pb, Ba e V (Barna et al., 2000). Dal punto di vista mineralogico, la scoria è costituita essenzialmente da minerali in ferro, quali Wüstite (FeO) e magnetite (Fe_3O_4). La presenza di questi minerali è piuttosto comune poiché le condizioni fortemente riducenti, utilizzate nel processo, ne determinano la formazione. Inoltre, possono essere identificati anche silicati e ossidi di calcio come larnite (Ca_2SiO_4) e calce (CaO), e altri minerali presenti in minor quantità (allumina e quarzo) (Vegas et al., 2008; Quijorna et al., 2014).

Tabella 3.1. Composizione elementare della scoria Waelz (Quijorna et al., 2014).

Major oxides	Mean (wt. %)	Trace elements	(mg/kg^{-1})
Fe_2O_3	52.74 ± 2.74	Pb	57300 ± 260.18
CaO	20.03 ± 2.6	Zn	21900 ± 206.14
SiO_2	8.97 ± 1.01	S	7100 ± 40.82
MnO	5.08 ± 1.24	F	4400 ± 923.76
MgO	3.11 ± 0.42	Cu	4100 ± 916.52
Al_2O_3	2.91 ± 0.58	Cr	3800 ± 414.77
Na_2O	0.49 ± 0.26	Cl	2200 ± 17.26
P_2O_5	0.45 ± 0.08	Ba	910 ± 127.03
Ti_2O	0.21 ± 0.02	Ni	430 ± 89.78
K_2O	0.1 ± 0.05	Sb	309 ± 59.27
LOI	-3.69 ± 1.18	Mo	110 ± 32.56
		As	62 ± 8.5
		Se	<3
		Cd	1.1 ± 0.67

3.1.2 Comportamento ambientale e possibile riutilizzo

In quanto alle caratteristiche della scoria, essa non rientra in tipologie che ne consentono la messa a dimora in discariche per inerti. Secondo la vecchia normativa, le scorie Waelz sono caratterizzabili, in base alla delibera del C. I. del 27.07.1984, come rifiuto tossico e nocivo qualora il limite previsto per il Pb (< 0.5%) non sia rispettato. Comunque, anche alla luce della vecchia normativa ambientale sopra citata, il raggiungimento del tenore dello 0.5% in Pb non sarebbe di per sé una condizione sufficiente alla declassificazione delle scorie Waelz, essendo l'eluato dei test di cessione, in ogni caso, fuori dei limiti consentiti. Tuttavia, ad oggi, il

Catalogo Europeo dei Rifiuti (CER) identifica la scoria come rifiuto non pericoloso, posizionandola all'interno della categoria delle scorie di prima e seconda fusione, secondo il codice 10 05 01.

Secondo alcuni studi recenti il rifiuto può essere classificato come pericoloso: è stato riscontrato un superamento del valore limite di legge, da parte di alcuni metalli pesanti presenti nell'eluato, rappresentando così un potenziale onere ambientale (Cappai et al., 2006).

Studi condotti da Sorlini et al. (2004) e Vegas et al. (2007) hanno avanzato una possibile proposta alternativa allo smaltimento in discarica, in cui si ipotizza il riciclo del materiale sia in sostituzione agli aggregati naturali, sia come base strutturale per la pavimentazione stradale. I risultati hanno dimostrato che le caratteristiche fisico-meccaniche (compressione, trazione, flessione e modulo di elasticità) sono idonee per tali impieghi.

3.2 Rifiuti da costruzione e demolizione (CDW)

3.2.1 Breve cenno sul ciclo produttivo e caratteristiche del residuo prodotto

I rifiuti da costruzione e demolizione sono identificati dalla macro-categoria 17 del CER (Figura 3.2) e rappresentano un flusso significativo, sia dal punto di vista quantitativo (la quantità prodotta in Europa è di circa 850 milioni di tonnellate; circa il 25-30 % di tutti i rifiuti generati), sia dal punto di vista qualitativo (ECT/SCP, 2009). La generazione pro-capite tra i vecchi membri dell'EU varia considerevolmente a causa delle differenze nella tradizione costruttiva, nella geologia, ma anche nell'economia all'interno del settore, che influenza la produzione di rifiuti.

17	RIFIUTI DELLE OPERAZIONI DI COSTRUZIONE E DEMOLIZIONE (COMPRESO IL TERRENO PROVENIENTE DA SITI CONTAMINATI)
17 01	cemento, mattoni, mattonelle e ceramiche
17 01 01	cemento
17 01 02	mattoni
17 01 03	mattonelle e ceramiche
17 01 07	miscugli o scorie di cemento, mattoni, mattonelle e ceramiche, diverse da quelle di cui alla voce 17 01 06
17 02	legno, vetro e plastica
17 02 01	legno
17 02 02	vetro
17 02 03	plastica
17 03	miscele bituminose, catrame di carbone e prodotti contenenti catrame
17 03 02	miscele bituminose diverse da quelle di cui alla voce 17 03 01
17 04	metalli (incluse le loro leghe)
17 04 01	rame, bronzo, ottone
17 04 02	alluminio
17 04 03	piombo
17 04 04	zinco
17 04 05	ferro e acciaio
17 04 06	stagno
17 04 07	metalli misti
17 04 11	cavi, diversi da quelli di cui alla voce 17 04 10
17 05	terra (compreso il terreno proveniente da siti contaminati), rocce e fanghi di dragaggio
17 05 04	terra e rocce, diverse da quelle di cui alla voce 17 05 03
17 05 06	fanghi di dragaggio, diversa da quella di cui alla voce 17 05 05
17 05 08	pietrisco per massicciate ferroviarie, diverso da quello di cui alla voce 17 05 07
17 06	materiali isolanti e materiali da costruzione contenenti amianto
17 06 04	materiali isolanti diversi da quelli di cui alle voci 17 06 01 e 17 06 03
17 08	materiali da costruzione a base di gesso
17 08 02	materiali da costruzione a base di gesso diversi da quelli di cui alla voce 17 08 01
17 09	altri rifiuti dell'attività di costruzione e demolizione
17 09 04	rifiuti misti dell'attività di costruzione e demolizione, diversi da quelli di cui alle voci 17 09 01, 17 09 02 e 17 09 03

Figura 3.2. Macro-categoria 17 del Catalogo Europeo dei Rifiuti

In Italia, secondo l'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), si sono prodotte circa 50.2 milioni di tonnellate di rifiuti C&D, solo nel 2014.

Il residuo è generalmente composto da vari costituenti di diversa natura e composizione. In Tabella 3.2 sono riportate, a livello esplicativo, le composizioni percentuali medie del rifiuto in Italia (Di Lauro et al., 2007).

Tabella 3.2. Composizione percentuale media in peso del CDW

Categoria di rifiuto	% in peso sul totale
Calcestruzzo	30
<i>Calcestruzzo non armato</i>	10
<i>Calcestruzzo armato</i>	20
Laterizio (tegole, mattoni, forati)	50
Asfalti	5
Scavi	6-10
Carta e cartone	0.6-0.4
Metallo	3
Varie	1-4

I dati riportati evidenziano che il maggior quantitativo di rifiuti da C&D è costituito da frazioni inerti in possesso di grandi potenzialità di recupero e riutilizzo. La componente più significativa è rappresentata dal calcestruzzo, laterizi e terre da scavo, materiali che, se opportunamente trattati, possono essere recuperati, contribuendo alla riduzione dell'estrazione di materie prime. Tuttavia, la composizione di tali residui risulta estremamente variabile, in quanto funzione della sua origine e dell'eterogeneità delle strutture demolite (Bacocchi et al., 2010).

Uno studio condotto da Bianchini et al. (2005), incentrato sulla possibilità di riciclaggio dei CDW, ha permesso di determinarne la composizione chimica e mineralogica. In particolare, il materiale è stato sottoposto a trattamento preliminare di separazione delle frazioni inerti, ripartizione in classi dimensionali mediante setacciatura ed eventuale frantumazione. Sono stati presi in considerazione sia i materiali in ingresso alla discarica (TQ), di granulometria e composizione variabile, su cui è effettuata una separazione di frazioni indesiderate, sia i materiali frantumati e divisi in tre fusi granulometrici. Due campioni rappresentativi di ciascuna tipologia sono stati ulteriormente macinati per ottenere le seguenti frazioni granulometriche: >4 mm, 4-2 mm (fine gravel), 2-0.6 mm (coarse sand), 0.6-0.125 mm.

Successivamente, i campioni appartenenti alle diverse classi dimensionali sono stati analizzati in termini di composizione chimica, esibendo quantità non trascurabili di CaO e MgO, in intervalli compresi tra 33-12 % e 5-13 % in peso (Tabella 3.3).

Tabella 3.3. Composizione chimica del campione 1 della frazione TQ dei CDW (Bianchini et al., 2005).

mm	>4	4-2 fine gravel	2-0.6 Coarse sand	0.6-0.125 Medium sand	0.125-0.075 Fine sand	<0.075
			TQ1-Feb			
	TQ1 A	TQ1 B	TQ1 C	TQ1 D	TQ1 E	TQ1 F
SiO ₂	38.57	34.01	47.32	60.20	39.96	36.64
TiO ₂	0.29	0.24	0.28	0.30	0.41	0.42
Al ₂ O ₃	7.26	6.04	7.64	8.75	8.39	8.60
Fe ₂ O ₃	2.87	2.94	2.95	2.82	3.72	3.86
MnO	0.11	0.14	0.12	0.10	0.14	0.14
MgO	5.27	5.09	3.75	2.78	2.91	3.14
CaO	21.74	23.96	17.64	11.60	20.76	22.04
Na ₂ O	0.86	0.71	1.08	1.53	0.92	0.82
K ₂ O	1.43	1.10	1.57	1.84	1.58	1.60
P ₂ O ₅	0.15	0.21	0.21	0.17	0.35	0.42
LOI	21.44	25.55	17.45	9.92	20.85	22.31
Totale	100	100	100	100	100	100

Dal punto di vista mineralogico, invece, i campioni analizzati, tramite diffrattometria a raggi X, indicano una presenza significativa di quarzo, calcite, dolomite, feldspati e quantità minori di idrossidi silicatici (comuni nei residui cementizi), di calcio-alluminio-ferro e wollastonite.

3.2.2 Comportamento ambientale e possibile riutilizzo

Nei residui, comunque, possono essere presenti anche sostanze pericolose, quali amianto, Cr, Cd, Pb, Hg e policlorobifenili (PCB). Tali sostanze sono comunque presenti in concentrazioni minime. Ad esempio, in Gran Bretagna si è stimato che solo l'1 % circa dei rifiuti da costruzione e demolizione presenta caratteristiche di pericolosità (Bacocchi et al., 2010). Uno studio condotto da Sani et al. (2003) ha consentito di valutare il comportamento ambientale dei CDW, utilizzati come aggregato inerte in sostituzione all'inerte naturale per la produzione di calcestruzzo. In generale, è stato osservato un rilascio inferiore per unità di peso nei calcestruzzi con inerti naturali, causato da un maggiore grado di addensamento del materiale, che determina, a sua volta, un abbassamento della porosità e dell'area specifica superficiale. L'impiego dei CDW sembra ridurre la sola mobilità dello ione calcio, nonostante la maggiore porosità della struttura. L'effetto di questo fenomeno è stato attribuito al maggior contenuto di portlandite (e quindi di calcio solubile) da parte campioni confezionati con inerti naturali.

Dato che i residui CDW costituiscono una quantità significativa di rifiuti da smaltire, e che nel corso degli anni la produzione continua ad aumentare, la Direttiva Quadro sui Rifiuti (2008/98/CE) della Commissione Europea invita gli Stati membri dell'Unione Europea a prendere tutte le misure necessarie per perseguire l'obiettivo di riutilizzo, riciclaggio e recupero del 70% dei CDW entro il 2020. Alcuni degli Stati membri dell'UE, come Paesi Bassi, Danimarca, Germania ed Estonia, hanno impiegato diverse strategie in grado di raggiungere un grado di riutilizzo dei rifiuti di circa l'80% (Butera et al., 2014). Allo stato attuale, in Italia, le potenzialità di recupero vengono, in larga misura disattese, per via di una forte resistenza culturale all'utilizzo di materiale riciclato, poiché considerato inferiore da un punto di vista prestazionale (Mei et al., 2014). Secondo i dati ANPAR (Associazione Nazionale Produttori Aggregati Riciclati) riferiti all'anno 2010, la percentuale di rifiuti CDW riciclati è pari al 10 % (ANPAR, 2010).

Il settore maggiormente interessato dal recupero dei CDW è quello dell'ingegneria civile, in quanto possono essere impiegati nella costruzione di infrastrutture stradali e ferroviarie a causa delle modeste prestazioni richieste ai materiali. Il materiale, una volta trattato in modo opportuno, può essere utilizzato nel campo delle costruzioni civili e delle infrastrutture, dei recuperi ambientali, della vivaistica e giardinaggio, delle piste ciclabili e dei campi sportivi (Baciocchi et al., 2010).

3.3 Polveri da cementifici (CKD)

3.3.1 Breve cenno sul ciclo produttivo e caratteristiche del residuo prodotto

Il processo di produzione del cemento avviene attraverso la decomposizione del CaCO_3 , a circa $900\text{ }^\circ\text{C}$, in CaO e CO_2 ; dopodiché, l'ossido di calcio reagisce ad alte temperature per formare minerali silicati, alluminati e ferriti di calcio, principali costituenti del clinker (Figura 3.3). Successivamente, il clinker viene macinato insieme al gesso e ad altri additivi per produrre il cemento. In base alla quantità d'acqua utilizzata, si distinguono quattro diversi processi di produzione: a secco; semi secco; semi umido; umido. La scelta dipende principalmente dal contenuto d'acqua presente nelle materie prime.



Figura 3.3. Impianto di produzione del cemento (Italcementi Group, 2015)

Di tutto il ciclo di produzione, la fase di cottura del clinker è quella che determina il più elevato impatto ambientale, producendo scarti di lavorazione come le CKD.

Le CKD sono costituite da una miscela di particelle parzialmente calcinate, polvere di clinker e cenere, arricchita di solfati alcalini, alogenuri e altri composti volatili. Queste particelle vengono catturate e raccolte in dispositivi di controllo del particolato, quali, ad esempio, cicloni e precipitatori elettrostatici (Figura 3.4). Da ogni 100 tonnellate di cemento prodotto, si

generano circa 15-20 t di CKD; per cui, la produzione globale è stimata approssimativamente intorno alle 30 milioni di tonnellate per anno (Sreekrishnavilasam et al., 2006; Bobicki et al., 2012).



Figura 3.4. Dispositivo di controllo polveri (Haynes e Kramer 1982).

Le caratteristiche in termini di composizione chimica e mineralogica delle CKD sono, ad oggi, ben note grazie a diversi studi condotti da Huntzinger et al. (2009) e Gunning et al. (2010). In generale, è stato osservato come, nonostante la composizione chimica del cemento Portland sia omogenea a livello mondiale, si ottengano differenze significative nella composizione delle CKD. Tali differenze dipendono essenzialmente dalla tipologia di cottura del clinker, dal tipo di raccolta della polvere e dal combustibile utilizzato (Baciocchi et al., 2010). Tuttavia, per fornire un punto di riferimento generale, in Tabella 3.3 viene riportata la composizione media elementare delle CKD, basata sull'analisi di 63 set di dati pubblicati (58 dei quali provenienti da impianti locati negli Stati Uniti) (Sreekrishnavilasam et al., 2006).

Tabella 3.3. Dati statistici sulla composizione delle CKD (63 campioni analizzati)

	Mean (%)	S.D.	COV (%)	Max	Min
CaO	43.99	8.01	18	61.28	19.4
SiO ₂	15.05	4.74	31	34.3	2.16
Al ₂ O ₃	4.43	1.82	41	10.5	1.09
Fe ₂ O ₃	2.23	1.04	47	6	0.24
MgO	1.64	0.68	41	3.5	0.54
SO ₃	6.02	3.93	65	17.4	0.02
Na ₂ O	0.69	1.02	147	6.25	0
K ₂ O	4	3.01	75	15.3	0.11
LOI	21.57	8.5	39	42.39	4.2
Free CaO	6.75	7.83	116	27.18	0
Total alkali	3.32	2.44	74	11.42	0.14
TRO	21.49	12.97	60	56.08	1.86
HM	2.33	1.61	69	13.91	0.53

HM = modulo di idratazione = $\text{CaO} / [\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3]$.

TRO = contenuto di ossidi reattivi = $[\text{CaO} + \text{MgO} - \text{LOI}] - [\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}]$; total alkali = $\text{Na}_2\text{O} + 0.658 \text{K}_2\text{O}$.

Dalla tabella si evince che il CaO e l'SiO₂ rappresentano i principali componenti delle CKD, mostrando un'ampia variabilità per quanto riguarda i restanti elementi analizzati, la perdita al fuoco e la calce libera. Inoltre, le CKD contengono quantità trascurabili di metalli in tracce; tuttavia, a causa delle proprietà corrosive dovute all'elevato grado di alcalinità del residuo e, in alcuni casi, alla possibile presenza di piombo, zinco o rame in concentrazioni elevate, il rifiuto viene considerato potenzialmente pericoloso (Gunning et al., 2010; Huntzinger et al., 2009).

Dal punto di vista mineralogico, Haynes e Kramer (1982) hanno analizzato 113 campioni di CKD provenienti da impianti statunitensi, osservando che il rifiuto è costituito principalmente da calcite, quarzo e, in quantità minore, da calce, anidrite e dolomite. Le analisi compiute da Cappai et al. (2013) su CKD, prelevate da un cementificio sito in Sardegna (Italia), hanno confermato la presenza di calcite, calce ed ettringite, e rilevato piccole quantità di portlandite e bixybite. In conclusione, anche la composizione mineralogica è difficilmente generalizzabile, in quanto dipende fortemente dal processo produttivo da cui ha avuto origine (Bacocchi et al., 2010).

3.3.3 Comportamento ambientale e possibile riutilizzo

Per quanto riguarda il comportamento ambientale delle CKD, una sperimentazione di Duchesne e Reardon (1998) ha mostrato che la lisciviazione degli elementi è controllata sia dalla precipitazione di fasi mineralogiche secondarie, come ettringite e solfati, sia dalla mobilità intrinseca all'interno della soluzione del lisciviato.

I test di lisciviazione delle CKD hanno evidenziato che i lisciviati sono ricchi in K, solfati e, in minor concentrazione, Cr e Mo. In particolare, elementi come Na, Cl, Cr, Mo e, in alcuni casi, K sono rilasciati da fasi mineralogiche altamente solubili o da Sali. Al contrario, la solubilità di Si e Ca è regolata da minerali come portlandite e silicati idrati di calcio.

Attualmente, il sistema di gestione delle CKD prevede lo smaltimento in discarica, oppure il riciclo nel processo di produzione del cemento come componente integrante della materia prima alimentata nel forno (Cappai et al., 2013). Inoltre, le CKD vengono utilizzate in campo agricolo nel Nord Africa (Bacocchi et al., 2010).

4 Attività sperimentale

La Figura 4.1 illustra schematicamente il progetto sperimentale condotto durante il corso del Dottorato.

Si è anzitutto effettuata la selezione specifiche tipologie di residui potenzialmente idonei. Il criterio di selezione utilizzato ha tenuto conto di requisiti quali il possesso di proprietà fisico-chimiche necessarie per reagire con la CO₂, la disponibilità del residuo su scala regionale e la necessità di migliorarne le caratteristiche ambientali in vista di un suo riutilizzo o smaltimento. La scelta è ricaduta sulle seguenti tipologie di materiali:

Scorie Waelz;

Residui da costruzione e demolizione (CDW);

Polveri da cementificio (CKD).

Una volta identificati, i residui oggetto dello studio sono stati prelevati dal sito di appartenenza e caratterizzati dal punto di vista fisico-chimico e mineralogico. In particolare, la caratterizzazione ha previsto la valutazione di: perdita al fuoco (LOI), granulometria, composizione elementare (in termini di elementi maggiori e in tracce) e composizione mineralogica. Successivamente, sono state svolte le prove di carbonatazione seguendo due differenti percorsi di carbonatazione acquosa (ad umido e in slurry), ed in differenti condizioni operative, facendo variare parametri quali rapporto L/S, pressione della CO₂ e tempo di durata della prova. La valutazione del comportamento ambientale, prima e dopo carbonatazione, è stata compiuta mediante test di cessione a pH naturale (EN-12457-2) e test di capacità di neutralizzazione acida (ANC 15364:2006).

Nell'ambito del presente studio di dottorato, la caratterizzazione dei materiali e le successive prove di carbonatazione hanno interessato le prime due tipologie di residui. Per quanto riguarda le polveri da cementificio, il presente studio è consistito nella elaborazione dei risultati ottenuti mediante una precedente sperimentazione (Cappai et al., 2013), in cui sono state condotte prove di carbonatazione a diversi rapporti L/S, pressioni della CO₂, temperature e durata.

I risultati delle prove di carbonatazione condotte sui diversi residui ed a diverse condizioni operative hanno consentito di identificare i materiali e le condizioni sperimentali caratterizzati dai più alti gradi di sequestro. In riferimento a questi, sono stati definiti gli schemi di processo sui quali è stato applicato uno studio preliminare delle performance ambientali attraverso l'analisi del ciclo di vita (LCA).

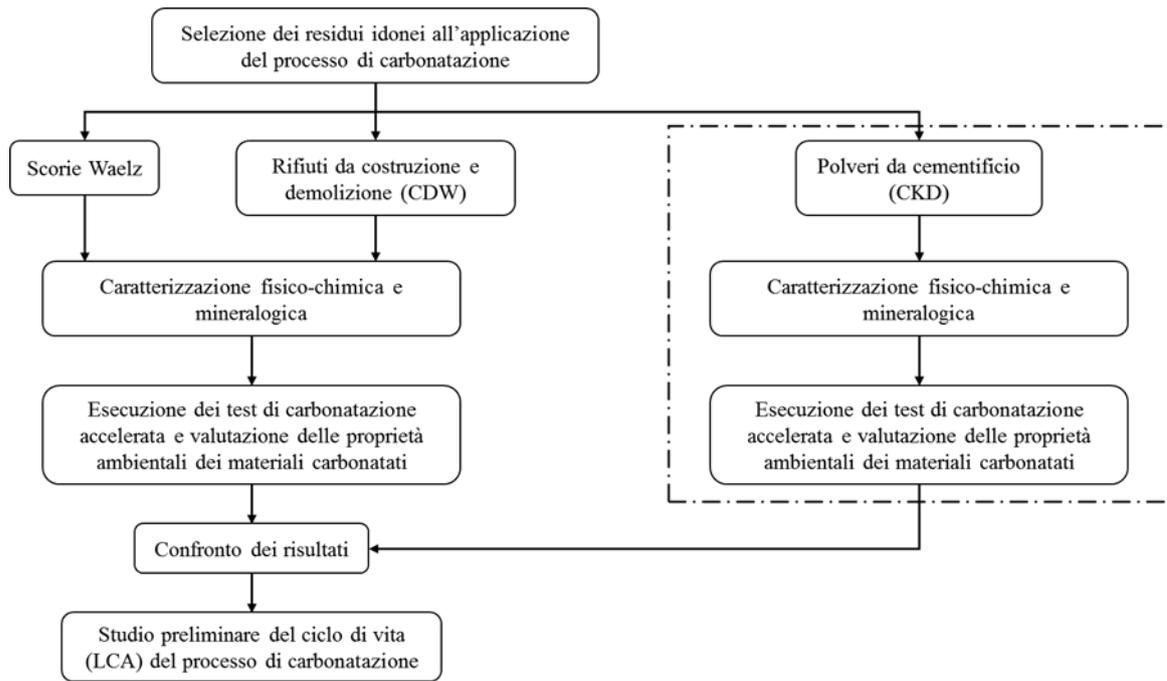


Figura 4.1. Schema dell'attività sperimentale. In tratteggio: prove effettuate nel corso di una precedente sperimentazione (Cappai et al., 2013)

4.1 Prelievo e preparazione dei residui

Le scorie Waelz provengono dall'impianto metallurgico di Portovesme, il quale si serve di due forni rotativi per trattare circa 60,000 tonnellate di polveri EAF e altri residui, utilizzando una marcia basica. Un campione rappresentativo di circa 200 kg è stato raccolto da cumuli di stoccaggio dei residui prodotti da più di 48 ore, durante le normali condizioni di funzionamento.

Per quanto riguarda i residui CDW, quattro tipologie di materiali sono state prelevate in un impianto di riciclaggio per rifiuti inerti sito a Bindua (Italia), di proprietà della Ecoinerti srl. I rifiuti conferiti all'impianto, provenienti da diversi siti di demolizione e prodotti in diversi periodi di tempo, vengono trattati e preparati per essere successivamente riciclati. Il trattamento del materiale consiste in una prima separazione delle classi merceologiche indesiderate (ad esempio plastiche e metalli), un successivo processo di frantumazione delle frazioni più grossolane e ripartizione mediante stacciatura nei cumuli di stoccaggio. I quattro materiali sono stati prelevati in quantità pari a 50 kg ciascuno da altrettanti cumuli di stoccaggio aventi differente composizione chimica e granulometrica (30-40; 10-20; 0-20; 0-8 mm). Per semplicità, tali materiali saranno indicati, da qui in avanti, con le seguenti sigle: CDW30-40; CDW10-20; CDW0-20; CDW0-8. Un quinto residuo, rappresentato da calcestruzzo residuo da attività di costruzione (CDWcem), è stato prelevato da un cantiere edile locato in Iglesias (Italia).

Il residuo CKD è stato prelevato dal cementificio di Samatzai, situato nel sud della Sardegna (Italia). L'impianto in questione adotta un processo semisecco, basato sulla Lepol Grate Technology, in cui i gas caldi provenienti dalla fornace, dal bruciatore ausiliario e, talvolta, dal refrigeratore, vengono inviati in due camere per la calcinazione e l'essiccazione della materia prima. Ciascuna camera è divisa orizzontalmente in due scomparti, separati da una griglia. Il

gas caldo entra nella prima camera di calcinazione alla temperatura di 1000 °C e passa attraverso il materiale grezzo, per poi finire in cicloni per la depolverazione. Successivamente, un ventilatore intermedio aspira i gas provenienti dai cicloni e li invia alla camera di essiccazione, a circa 300-350 °C. Una volta attraversata la camera, il gas finisce nei dispositivi di controllo di inquinamento dell'aria (filtro elettrostatico). Da qui è stato raccolto un campione di rifiuto CKD di circa 60 kg.

I rifiuti, una volta prelevati, sono stati sottoposti a processo di essiccazione alla temperatura di 40 °C, quartatura e omogeneizzazione, e stoccaggio in contenitori ermetici al fine di evitare il verificarsi di reazioni di carbonatazione naturale; dopodiché, hanno seguito percorsi differenti. Mentre le CKD, essendo polvere, sono state direttamente caratterizzate dal punto di vista chimico e mineralogico, le scorie Waelz e i CDW sono stati preventivamente suddivisi in aliquote omogenee mediante quartatore manuale e, successivamente, un campione rappresentativo di ognuno è stato macinato sotto 45 µm, mediante mulino a sfere, e sottoposto a caratterizzazione.

4.2 Caratterizzazione fisica

4.2.1 Analisi granulometrica

L'analisi granulometrica dei materiali è stata eseguita secondo la procedura standard ASTM D422 (ASTM, 2007). Una quantità nota di materiale è stata introdotta all'interno di una pila di setacci disposti in serie e aventi maglie di apertura via via decrescente man mano che ci si sposta verso il fondo di essa. La colonna di setacci viene poi posata all'interno di uno scuotitore meccanico (RO-TAP) per circa 3-4 minuti, passato il quale si procede alla pesatura delle frazioni di solido trattenute da ciascun vaglio (Figura 4.2). Il peso di ciascuna frazione viene rapportato al peso del residuo totale per ottenere la percentuale di materiale trattenuto. Infine, i dati ottenuti permettono di costruire la curva granulometrica, mettendo in relazione il trattenuto percentuale di materiale con il diametro dei grani.



Figura 4.2. Setacci e RO-TAP utilizzati per la vagliatura del materiale

4.3 Comminuzione e macinazione

In vista delle prove di carbonatazione, le scorie Waelz e i CDW sono stati sottoposti a pretrattamento di riduzione granulometrica.

Come indicato in Tabella 4.1, le scorie Waelz sono state frantumate e macinate al di sotto di sei specifici D_{100} (diametro al quale corrisponde il 100 % di residuo passante) in vista delle prove di carbonatazione. Il processo di frantumazione è stato effettuato adottando un sistema a circuito chiuso che consiste nella vagliatura, e successiva comminuzione, mediante Double-roll crusher (Figura 4.3), della frazione sopravvaglio rimanente da ciascun D_{100} considerato. Questa operazione è stata applicata per ottenere tutti i materiali ad esclusione di quello a granulometria più fine. La granulometria corrispondente al $D_{100} = 0.045$ mm è stata ottenuta macinando un'aliquota del campione a 4 mm in un mulino planetario "Retsch PM 100" (Figura 4.4), impostato a 400 rpm, per 5 minuti. Nel seguito del presente lavoro di tesi, i diversi campioni saranno identificati con la lettera W seguita dal corrispettivo D_{100} .

Tabella 4.1. Dimensioni granulometriche di riferimento per le scorie Waelz

D_{100} (mm)	Sigla materiale
< 4	W4mm
< 2	W2mm
< 1	W1mm
< 0.5	W0.5mm
< 0.3	W0.3mm
< 0.045	W0.045mm

Per quanto riguarda i CDW, un'aliquota di ciascun campione prelevato dall'impianto di riciclaggio è stata ridotta ad una granulometria inferiore ai 4 mm. Successivamente, un'ulteriore aliquota di materiale frantumato è stata macinata al di sotto dei 0.045 mm, impostando il mulino planetario a 500 rpm per 2 minuti.



Figura 4.3. Double-roll crusher mulino a sfere



Figura 4.4. Mulino a sfere Retsch PM 100

4.3.1 Determinazione dell'indice di Bond

Come già precisato in precedenza, la carbonatazione accelerata è un processo che presenta varie incertezze legate alla domanda energetica. È stato dimostrato che le condizioni operative e i pretrattamenti dei materiali comportano una spesa energetica significativa. In particolare, il processo di macinazione è uno dei fattori che incide maggiormente sul bilancio energetico complessivo del sistema. A questo proposito, si è scelto di calcolare l'energia necessaria per macinare le scorie Waelz, attraverso la determinazione dell'indice di Bond (Bond et al., 1961). La scoria Waelz, essendo composta principalmente da minerali di ferro (paragrafo 2.1), è un materiale resistente e, di conseguenza, l'energia di macinazione non può essere trascurata.

Secondo Bond, l'attitudine di un materiale alla macinabilità viene espressa mediante un indice W_i (work index), detto anche indice di Bond, che esprime il lavoro necessario atto a ridurre 907 kg (1 sh.ton.) di solido da una dimensione teoricamente infinita ad una dimensione di $d_{80} = 100 \mu\text{m}$ (ossia tale che l'80 % del prodotto di comminuzione passi al vaglio con apertura di maglia pari a $100 \mu\text{m}$). Il materiale su cui si vuole eseguire l'analisi deve essere ridotto, mediante frantoio a mascelle (Figura 4.5), ad una dimensione inferiore ai 3.327 mm (vaglio di Bond).



Figura 4.5. Frantoio a mascelle

Il processo per la determinazione del W_i viene effettuato in laboratorio, utilizzando un mulino a sfere di determinate caratteristiche (dimensioni, velocità di rotazione, carica), su un campione di materiale la cui massa deve restare costante (in peso) per tutta la serie di prove. La procedura di laboratorio ha previsto le seguenti fasi:

- ✓ Quartatura di circa 19 kg di scoria Waelz, al fine di ottenere un campione rappresentativo;
- ✓ Scelta della dimensione di un vaglio di riferimento sulla base delle dimensioni di comminuzione che si vogliono realizzare. In questo caso è stato scelto un vaglio di 106 μm ;
- ✓ Riduzione granulometrica sotto i 3.327 mm del campione rappresentativo, quartatura del materiale passante al vaglio di Bond e determinazione della curva granulometrica;
- ✓ Estrazione di un campione rappresentativo da disporre in un cilindro graduato da 1000 cc. Il materiale deve essere ben costipato all'interno del cilindro, sino al raggiungimento del livello di 700 cc. Successivamente, si ricava la massa di alimentazione (m_a), che dev'essere mantenuta costante mediante reintegri effettuati nel corso dei successivi cicli di macinazione;
- ✓ Si stabilisce la durata della prova fissando il numero di giri (n_1), si alimenta il mulino di Bond (Figura 4.6) con il campione di massa m_a e si effettua il primo ciclo di macinazione. Al termine di n_1 giri si recupera tutto il materiale (anche quello che aderisce alle pareti) e lo si vaglia utilizzando il vaglio di riferimento scelto. Il prodotto passante viene pesato per determinare la massa (p_1), mentre al trattenuto viene aggiunta nuova alimentazione, in modo tale da ricostruire la massa originaria (m_a);
- ✓ Si prosegue con un nuovo ciclo di macinazione, avente numero di giri n_2 . Il numero di giri n_i viene calcolato in modo tale che il materiale passante abbia una massa pari al 28.6 % di quella alimentante. I cicli di comminuzione vengono ripetuti sino a quando la massa di passante si stabilizza;
- ✓ Calcolo dell'indice di macinabilità I_m [g/giro], ottenuto dal rapporto tra il valore medio degli ultimi tre valori di massa passante (p_i) e il numero di giri del ciclo corrispondente (equazione 4.2).

$$I_m = \frac{\sum_{i=1}^3 p_i}{\sum_{i=1}^3 n_i} \quad (4.2)$$

- ✓ Determinazione dell'indice di Bond attraverso la seguente equazione:

$$w_i = \frac{44.5}{(d_r)^{0.23} (I_m)^{0.82} \left(\frac{10}{\sqrt{d_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{D_{80}}} \right)} \quad (4.3)$$

w_i = indice di Bond [kwh/sh.ton.];

d_{80} e D_{80} = dimensioni alle quali si ha, rispettivamente, l'80 % di passante del prodotto e dell'alimentazione [μm].

Una volta determinato w_i , l'energia necessaria (W) per ridurre un solido dalla dimensione finita D alla dimensione d è data dalle seguenti formule:

$$W_c = w_i 11 \left(\frac{\sqrt{D_{80}} - \sqrt{d_{80}}}{\sqrt{D_{80}} - \sqrt{d_{80}}} \right) \quad (4.4)$$

$$W_m = 10w_i \left(\frac{1}{\sqrt{d_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{D_{80}}} \right) \quad (4.5)$$

L'equazione 4.4 viene utilizzata per operazioni di frantumazione grossolane del materiale (Darling, 2011), mentre la 4.5 è utilizzata per operazioni di macinazione verso granulometrie più fini.



Figura 4.6. Mulino di Bond

4.4 Caratterizzazione chimica

4.4.1 Perdita al fuoco (Loss Of Ignition, LOI)

La LOI è una semplice metodologia, utilizzata specialmente in ambito mineralogico, in grado di stimare il contenuto di acqua chimicamente legata (in forma di idrossidi o reticolare), di materia organica e di minerali carbonati presenti in un materiale. L'analisi è stata effettuata seguendo il metodo sequenziale proposto da Heiri et al. (2001) e ripreso successivamente da Sentisteban et al. (2004), il quale proponeva un'analisi termica differenziale. La prima fase prevedeva l'essiccazione di un campione rappresentativo in stufa a 105 °C per 12-24 ore, in modo tale da eliminare l'umidità e l'acqua gravifica. Una volta essiccato il campione, un'aliquota di 1 g è stata sottoposta ad un ciclo termico in muffola, passando da una temperatura di 500-550 °C per le prime 4 h, in cui la materia organica viene ossidata, a una temperatura

finale di 950 °C per 2 h, in cui si ottiene la completa dissociazione dei minerali carbonati, producendo CO₂.

Una volta raffreddato il campione, si è svolta la pesatura, e il calcolo del LOI è stato eseguito attraverso l'equazione seguente:

$$LOI = \frac{M_{initial} - M_{final}}{M_{camp.i}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

dove $M_{initial}$ rappresenta il peso iniziale complessivo di campione e tara, M_{final} il peso finale complessivo dopo muffola a 950 °C e $M_{camp.i}$ il peso iniziale del campione.

4.4.2 Composizione elementare

La composizione elementare dei residui è stata valutata attraverso l'analisi degli elementi maggiori e in tracce.

Il contenuto di elementi maggiori è stato determinato mediante digestione alcalina con metaborato di litio (LiBO₂). Un campione rappresentativo di ciascun rifiuto è stato essiccato a 105 °C per circa 24 ore e, successivamente, tre aliquote da 0.1 g sono state trasferite all'interno di un crogiolo in platino, a cui è stato aggiunto 1 g di metaborato di litio. I crogioli sono stati dunque inseriti all'interno di un forno e riscaldati alla temperatura di 950-1000 °C per un'ora. Dopo aver fatto raffreddare il campione fuso all'aria, quest'ultimo è stato introdotto in un becher contenente una soluzione al 2.5 % di acido nitrico (HNO₃) concentrato e lasciato sotto agitazione per, 24 h, su piastra rotante. Infine, la soluzione è stata portata a volume noto e la concentrazione dei maggiori è stata misurata mediante spettrometria ottica di emissione al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-OES, Perkin Elmer Optima DV 7000) (Figura 4.7).

Seguendo il metodo EPA 3052, il contenuto degli elementi in tracce è stato determinato mediante digestione acida in microonde. Un triplo di campioni rappresentativi di circa 0.5 g, precedentemente essiccati a 105 °C, vengono trasferiti all'interno di contenitori in teflon per microonde (bombe), all'interno del quale verrà poi introdotta una miscela acida composta da 3 ml di HCl, 9 ml di HNO₃ e 2 ml di HF. Successivamente, i contenitori vengono inseriti all'interno del microonde, impostato a 1000 Watt, e riscaldati seguendo un determinato profilo di temperatura che prevede: 5.5 min a temperatura crescente sino a 180 °C; 9.5 min con temperatura stabile a 180 °C; 10 min di raffreddamento per ventilazione. A seguito del raffreddamento, i campioni sono stati fatti evaporare su piastra, diluiti con H₂O distillata e 1 ml di HNO₃, filtrati con filtro 2-5 µm, portati a volume e analizzati mediante ICP-OES.

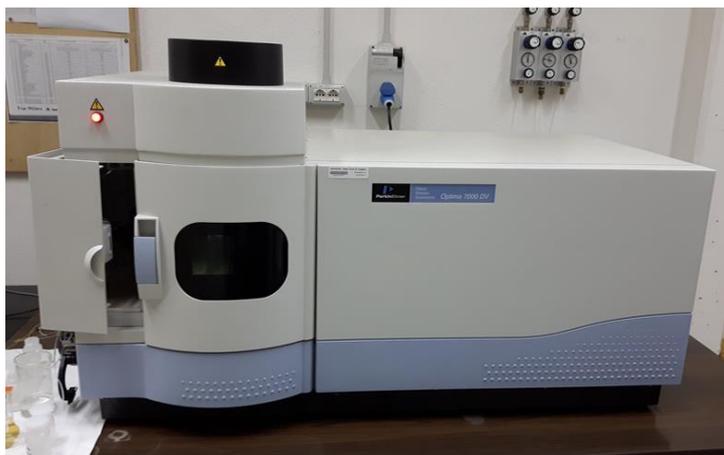


Figura 4.7. ICP-OES, Perkin Elmer Optima DV 7000

4.4.3 Composizione mineralogica

La composizione mineralogica dei residui è stata analizzata attraverso l'analisi XRD, svolta con un diffrattometro convenzionale θ - 2θ (Phillips X'PERT MPD) con radiazioni Cu Ka (1.5418 Å). L'XRD è un'analisi semi quantitativa che sfrutta l'altezza dei singoli picchi, relazionandoli tra loro, con lo scopo di determinare approssimativamente la frazione in peso di dei minerali presenti all'interno di una matrice solida.

Campioni rappresentativi di circa 200 mg di ciascun rifiuto sono stati macinati in un mortaio ad agata e pressati all'interno di portacampioni utilizzati per l'analisi di diffrazione a raggi X. I picchi dei minerali sono assegnati tramite le Power Diffraction Cards, che utilizzano un software X'Pert Highscore plus.

Le analisi di spettroscopia ad assorbimento all'infrarosso (Fourier transform infrared, FTIR) sono state condotte utilizzando uno spettrofotometro Bruker Equinox 55. La FTIR è un metodo quantitativo basato sulle interazioni tra le radiazioni infrarosse e il materiale esaminato.

4.4.4 Zolfo totale

L'analisi è basata sulla solubilizzazione dello zolfo, presente nei campioni in forma di solfuro, come solfato, in ambiente acido e altamente ossidante. La procedura prevede che ad un campione di 0.5 g, previamente essiccato a 105 °C, siano addizionati 2.70 ml di acqua ossigenata (H₂O₂) al 30 % (v/v), 2 ml di HNO₃ al 65 % e 2 ml di HCl al 37 %. Il tutto viene posto su piastra riscaldata a 100 °C per 1 h. Trascorso tale tempo, si lascia evaporare sino a raggiungere uno stato di quasi secchezza, dopodiché, si aggiungono 0.5 ml di HNO₃ e 2 ml di H₂O distillata, e si continua a riscaldare per 15 min, riducendo la temperatura. Successivamente, il campione viene filtrato per gravità con filtri Filter-Lab (2-4 µm), portato a volume noto, e la concentrazione dello zolfo totale viene valutata mediante analisi ICP-OES.

4.4.5 Mercurio totale

La determinazione del mercurio totale è stata effettuata esclusivamente sulle scorie Waelz, seguendo il metodo EPA 3052, opportunamente modificato. Un triplo di campioni da 0.25 g, precedentemente essiccati a 105 °C, sono stati trasferiti all'interno di contenitori in teflon (bombe), ai quali sono stati aggiunti 9 ml di HNO₃ al 65 % e 3 ml di HF. Successivamente, i

contenitori vengono inseriti all'interno del microonde, impostato a 1000 Watt, e riscaldati secondo il profilo di temperatura utilizzato per la caratterizzazione elementare (vedi paragrafo 4.4.2). Una volta raffreddati, i campioni subiscono un processo di evaporazione su piastra a 150 °C sino allo stato di quasi secchezza. Successivamente, si aggiungono 2 ml di acqua distillata e 1 ml di HNO₃ e vengono riscaldati per altri 20 minuti. Dopodiché, il tutto viene filtrato per gravità con filtri Filter-Lab (2-4 µm) e trasferito in matraccio tarato da 100 ml. Al volume finale sono aggiunti 0.5 ml di KMnO₄ (5 %) e alcune gocce di idrossilammina cloridrato (HONH₂·HC) ad una concentrazione di 120 g/l. Quest'ultima impedisce la formazione del precipitato di MnO₂, ossido in grado di adsorbire il mercurio in soluzione. La soluzione finale viene quindi analizzata all'analizzatore PerkinElmer (Figura 4.8)

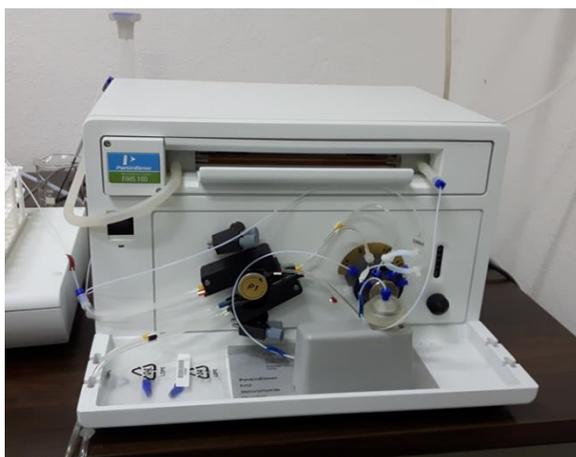


Figura 4.8. Analizzatore PerkinElmer FIMS 100

4.5 Comportamento ambientale

Come già detto in precedenza, il processo di carbonatazione può influenzare la mobilità di alcuni metalli pesanti, stabilizzando, in alcuni casi, il rifiuto alcalino. Pertanto, la valutazione del comportamento ambientale dei residui, prima e dopo il trattamento di carbonatazione accelerata, è stata eseguita attraverso la conduzione di test di cessione e di capacità di neutralizzazione acida.

4.5.1 Test di cessione EN 12457-2

La procedura utilizzata ha previsto l'utilizzo di campioni in triplo da 10 g, inserito all'interno di beute da 250 ml, a cui sono stati aggiunti 100 ml di acqua distillata, in modo tale da ottenere un rapporto L/S pari a 10 l/kg. La risultante soluzione viene posta in agitazione per un tempo di 24 h, in seguito al quale si procede alla misurazione del pH e alla filtrazione per gravità con filtri Filter-Lab (2-4 µm). L'eluato finale viene acidificato con HNO₃ per la successiva analisi all'ICP-OES. In particolare, sono stati analizzati i seguenti elementi: Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, V, Zn.

4.5.2 Capacità di neutralizzazione degli acidi (ANC)

Il test consente di valutare l'effetto tampone generato da un materiale sottoposto a variazioni di pH, in un tempo di 48 h. La metodica prevede che il materiale, preventivamente macinato ad una granulometria inferiore a 1 mm, sia posto a contatto con soluzioni acide a concentrazione

crescente, provocando la dissoluzione delle fasi mineralogiche solubili. Inoltre, da questa analisi è possibile stimare, indirettamente, il contenuto di fasi mineralogiche in grado di neutralizzare la soluzione acida per specifici intervalli di pH. Solitamente, le reazioni di neutralizzazione degli acidi sono associate alla presenza di composti alcalini di calcio o magnesio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgCO_3 e CaCO_3). Prodotti carbonati, come la calcite, sono noti per avere un'elevata capacità tampone: questi minerali sono in grado di neutralizzare rapidamente l'acido (in pochi secondi o minuti). La Tabella 4.2 riporta, per alcuni minerali, l'intervallo di pH entro il quale esercitano l'effetto tampone.

Tabella 4.2. Intervalli di pH e di capacità di neutralizzazione potenziale di minerali alcalini (Bendz et al., 2009)

Group	Formula	Buffering pH-range	Neutralization potential range (indicative)* (mol H ⁺ /kg)
Carbonates			10–27
calcite, aragonite	CaCO_3	5.5 – 6.9	20
dolomite			22
siderite	FeCO_3	5.1 – 6.0	do not contribute to NP
malachite	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	5.1 – 6.0	
Oxides			
gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	3.7 – 4.3	
limonite/goethite	FeOOH	3.0 – 3.7	
ferrihydrite	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.8 – 3.0	
Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	1.7 – 2.0	
Aluminosilicates		0.5 – 1.5	
Feldspar Group			
K-feldspar	$(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$		0.01-0,03
anorthite(An51- An100)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		0,1-0,25
Mica Group			
muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$		0.006
biotite	$\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$		0,05-0,2
Chlorite Group	$(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6$		0.02-0,4
Clay Group	$(\text{Me})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		-0,05-0,6
Apatite Group	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$		0,05-0,2
Miscellaneous			
talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		0,03
serpentine	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6$		0,3-2
epidote	$\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$		0,02-0,06
wollastonite	CaSiO_3		9

L'esecuzione della metodica prevede che ad una serie di otto beute, contenenti campioni da 15 g dello stesso materiale, siano aggiunti 150 ml di soluzione acquosa contenente HNO_3 a concentrazione crescente, ottenendo un L/S pari a 10 l/kg (Figura 4.9). Il tutto è stato posto in agitazione per 48 h, durante le quali, le variazioni di pH sono state registrate seguendo differenti intervalli di tempo: 30 min, 2 h, 4 h, 44 h, e 48 h. Il test può considerarsi valido se, nell'intervallo di tempo 44 - 48 h, le variazioni di pH registrate non superano le 0.3 unità. Una volta effettuata la lettura finale di pH, come per il test di cessione precedentemente descritto, il campione viene filtrato con filtri Filter-Lab (2-4 μm) e analizzato all'ICP-OES.



Figura 4.9. Campioni in beuta per test ANC

4.6 Modellazione Geochimica

Al fine di determinare la tipologia di minerali in grado di regolare la solubilità dei metalli in soluzione, prima e dopo carbonatazione, è stata effettuata una modellazione geochimica utilizzando il software PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2003). Ai fini della modellazione, sono state considerate le reazioni chimiche di dissoluzione avvenute in seguito ai test ANC e, pertanto, in input al sistema, sono state utilizzate le concentrazioni dei metalli misurate negli eluati, prima e dopo carbonatazione. Le fasi mineralogiche potenzialmente regolatrici della solubilità sono state selezionate tra quelle proposte dal modello ed aventi un indice di saturazione (SI) prossimo allo zero ($-1 < SI < 1$). La concentrazione in soluzione di ciascun elemento è stata calcolata aggiungendo, ad ogni simulazione, uno dei minerali selezionati, ipotizzando che sia presente in quantità infinita. Le curve di solubilità predette dal modello sono state infine confrontate con i dati sperimentali e selezionate sulla base della somiglianza con quest'ultimo. Per le analisi è stato utilizzato il database termodinamico Minteq opportunamente modificato (Felmy et al., 1984).

4.7 Sequestro teorico della CO₂

Terminata la caratterizzazione dei materiali, è stato possibile determinare la massima capacità di sequestro teorico della CO₂, assumendo che ogni mole dei metalli alcalini/alcalino-terrosi, presente nella matrice solida del residuo, sia in grado di reagire per formare una mole di minerale carbonato (Bacocchi et al., 2012; Bacocchi et al., 2013). Il calcolo è stato eseguito utilizzando le equazioni 4.1 e 4.2: esse prendono in considerazione sia gli elementi alcalini che partecipano attivamente al processo di carbonatazione, e quindi offrono un contributo positivo, sia gli anioni che, invece, sottraggono o rendono indisponibili alla reazione gli elementi alcalini (solitamente carbonati e solfati), fornendo così un contributo negativo.

$$Th.Uptake_{waelz} = \left(\frac{Ca_{in} [\%]}{40} + \frac{Fe_{in} [\%]}{55.8} + \frac{Mg_{in} [\%]}{24.3} + \frac{Mn_{in} [\%]}{54.9} - \frac{CO_{3in} [\%]}{60} - \frac{SO_{3in} [\%]}{80.1} \right) \cdot 44 \quad (4.1)$$

$$Th.Uptake_{CDW} = \left(\frac{Ca_{in} [\%]}{40} + \frac{Fe_{in} [\%]}{55.8} + \frac{Mg_{in} [\%]}{24.3} + \frac{K_{in} [\%]}{39.1} + \frac{Na_{in} [\%]}{23} - \frac{CO_{3in} [\%]}{60} \right) \cdot 44 \quad (4.2)$$

Al numeratore delle frazioni sono presenti le percentuali in peso dei diversi elementi coinvolti, ottenute attraverso le analisi di caratterizzazione, mentre i coefficienti numerici, presenti nel denominatore, indicano le masse molari degli elementi al numeratore. Il coefficiente 44, infine, rappresenta la massa molare dell'anidride carbonica, ed è utilizzato per convertire il risultato in termini di percentuale di CO₂ sequestrata.

Una volta calcolato il sequestro teorico di un materiale, è possibile valutare l'efficienza di sequestro, o resa di conversione η , sfruttando l'equazione 4.3 e 4.4. Tale equazione esprime il rapporto tra la CO₂ effettivamente sequestrata, a valle di prove sperimentali, dal materiale preso in considerazione e il sequestro teorico precedentemente calcolato.

$$\eta_{Waelz} [\%] = \frac{CO_{2Uptake} [\%] / 44}{\frac{Ca_{in} [\%]}{40} + \frac{Fe_{in} [\%]}{55.8} + \frac{Mg_{in} [\%]}{24.3} + \frac{Mn_{in} [\%]}{54.9} - \frac{CO_{3in} [\%]}{60} - \frac{SO_{3in} [\%]}{80.1}} \quad (4.3)$$

$$\eta_{CDW} [\%] = \frac{CO_{2Uptake} [\%] / 44}{\frac{Ca_{in} [\%]}{40} + \frac{Fe_{in} [\%]}{55.8} + \frac{Mg_{in} [\%]}{24.3} + \frac{K_{in} [\%]}{39.1} + \frac{Na_{in} [\%]}{23} - \frac{CO_{3in} [\%]}{60}} \quad (4.4)$$

4.8 Prove di carbonatazione accelerata

Le prove di carbonatazione accelerata sono state svolte seguendo sia un percorso di carbonatazione diretta ad umido (wet), sia un percorso diretto slurry. Ciascun test è stato condotto utilizzando un reattore batch pressurizzato e termostato, dotato di recipiente in Teflon interno da 1.7 l e di rivestimento elettrico per il controllo della temperatura (Figura 4.10).

Per entrambi i percorsi di carbonatazione esaminati, la fase sperimentale è stata predisposta in modo tale da poter valutare l'influenza delle condizioni operative sul grado di sequestro dei diversi residui analizzati. Per questo motivo, i diversi test sono stati condotti facendo variare differenti parametri operativi: rapporto L/S, pressione della CO₂, granulometria dei materiali. In Tabella 4.3 si riporta uno schema delle condizioni sperimentali adottate sui due residui analizzati, con i valori assunti dalle variabili operative nel corso dei diversi test. L'attività sperimentale si è intensificata in particolare sulle scorie Waelz, per le quali è stato possibile testare diverse combinazioni dei parametri sperimentali. L'attività sperimentale sui residui CDW ha previsto invece l'esecuzione di un numero inferiore di prove, configurandosi come uno studio preliminare. Le combinazioni di valori per le variabili operative sono state scelte sulla base delle informazioni desunte dalla letteratura in merito alle condizioni sperimentali plausibilmente più favorevoli al sequestro della CO₂.

Tabella 4.3. Condizioni sperimentali adottate per l'analisi del processo di carbonatazione

Percorso	Residui	L/S [l/kg]	T [°C]	P [bar]	Granulometria [mm]	Tempo di residenza [h]
Ad umido	Waelz	0; 0.2; 0.4; 1	25	1; 3; 5; 10; 20	4; 2; 1; 0.5; 0.3; 0.045	0.5; 1; 2; 5; 10; 24; 48; 72; 144; 240
	CDW	0.4		5	4; 0.045	72
Slurry	Waelz	2.5; 5; 10	25	5	4; 1	24
	CDW	5			4; 0.045	72

Figura 4.10. Reattore "highpreactor" con bombola di CO₂

4.8.1 Prove di carbonatazione ad umido (L/S = 0, 0.2, 0.4, 1 l/kg)

Gli esperimenti ad umido sono stati condotti ponendo campioni dello stesso materiale da 2.5 g, accuratamente pesati sino alla quarta cifra decimale, all'interno di navicelle in plastica 25x25 mm (Figura 4.11). I campioni sono stati successivamente umidificati, in modo tale da fissare il L/S su valori prestabiliti, e posti all'interno del reattore mediante trespolo. Sulla base del reattore, è stata aggiunta una soluzione di acqua distillata con cloruro di sodio (NaCl) per garantire un'umidità interna del 75 %. Dopo aver posizionato i campioni all'interno del reattore, l'atmosfera interna è stata riempita con CO₂ pura, lasciando aperta la valvola di uscita del gas per flussare e lavare l'aria atmosferica presente. Una volta chiusa l'uscita, viene regolata la pressione desiderata e mantenuta costante durante tutto l'arco della prova, sostituendo la CO₂ consumata. L'evoluzione del processo di carbonatazione è stato valutato sia ricavando la cinetica, quindi sottoponendo il materiale a contatto con la CO₂ seguendo differenti tempi di residenza, sia determinando direttamente la resa globale di carbonatazione.



Figura 4.11. Navicelle con campioni di Waelz e CDW

Al termine della prova, i campioni sono stati essiccati in stufa a 40 °C per 24 h ed è stato stimato il grado di sequestro attraverso diverse metodiche descritte in dettaglio nei paragrafi seguenti.

4.8.2 Prove di carbonatazione slurry (L/S = 2.5, 5, 10 l/kg)

Per ogni esperimento, circa 25 g di CDW e 80 g di Waelz sono stati miscelati con acqua distillata in quantità tale da ottenere il rapporto L/S predefinito. Il risultante slurry, è stato, di seguito, inserito all'interno del recipiente in Teflon del reattore e posto in agitazione (300 rpm per i CDW e 500 per le Waelz). Esattamente come per le prove ad umido, l'atmosfera interna del reattore è stata riempita con CO₂ pura, lavando via l'aria atmosferica presente. Terminata la prova, il campione viene filtrato con filtri Filter-Lab (2-4 µm) ed essiccato in stufa a 40 °C per 24 h (Figura 4.12).



Figura 4.12. Campione slurry CDW essiccati

4.8.3 Determinazione del grado di sequestro

Terminate le prove di carbonatazione, il grado di sequestro raggiunto dai residui è stato determinato mediante l'applicazione di quattro differenti metodiche:

- ✓ Variazione in peso
- ✓ Calcimetria
- ✓ Carbonio totale, determinato mediante analizzatore elementare CHN
- ✓ Termogravimetria

4.8.3.1 Variazione in peso

La metodica si basa sull'ipotesi che l'incremento in massa osservato tra i campioni iniziali (prima del processo di carbonatazione) e i prodotti carbonatati finali sia uguale alla massa di CO₂ sequestrata dal materiale (Huntzinger et al., 2009):

$$CO_{2Uptake} = \frac{M_t - M_{t=0}}{M_{t=0}} 100 \quad (4.5)$$

dove M_t rappresenta la massa del campione carbonatato e $M_{t=0}$ la massa iniziale del campione. Nel processo di calcolo, l'effetto di dissoluzione degli elementi reattivi, e la conseguente perdita in peso associata, è stato considerato trascurabile. Questa procedura è stata applicata esclusivamente per le prove ad umido condotte sulle scorie Waelz poiché, per quanto riguarda i CDW, la possibile formazione di composti idrati e gel di silice avrebbe comportato una sovrastima di lettura.

4.8.3.2 Calcimetria

L'analisi calcimetrica consente di determinare la quantità di $CaCO_3$ presente nel campione prima e dopo il processo di carbonatazione accelerata, misurando il volume di CO_2 sviluppato a seguito di una reazione con una soluzione 1:1 v/v di HCl. Lo strumento utilizzato per svolgere l'analisi è il calcimetro di Fruling-Dietrich (Figura 4.13).

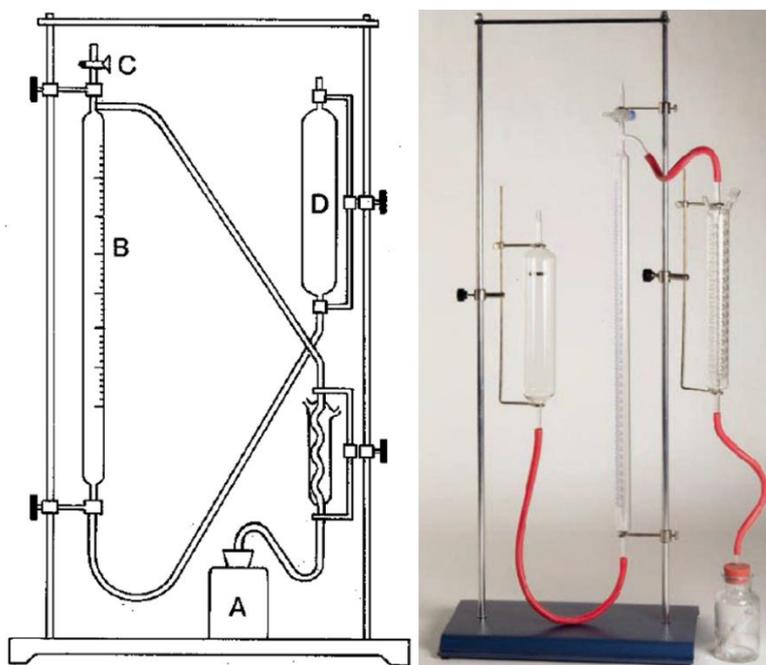
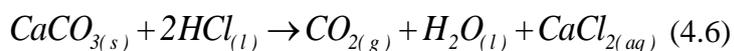


Figura 4.13. Calcimetro di Fruling-Dietrich

La procedura prevede l'inserimento, all'interno del contenitore "A", di una provetta in vetro contenente 10 ml della soluzione in HCl con 0.5 g di campione precedentemente essiccato e finemente macinato. Una volta azzerata l'apparecchiatura eguagliando la pressione interna con quella esterna, si chiude il sistema mediante il rubinetto "C" e si inclina il contenitore "A", favorendo il contatto tra la soluzione acida e il campione, e il conseguente sviluppo di CO_2 , secondo la reazione 4.6:



Il gas sviluppato determina un abbassamento dell'acqua presente nel cilindro graduato "B". Terminata la reazione, si eguaglia la pressione interna con quella esterna livellando il menisco

dell'acqua nel tubo "D" con quella del tubo "B" e si procede alla lettura del volume di CO₂ sviluppata.

Tenendo conto della temperatura e pressione atmosferica con le quali è stata condotta l'analisi, il volume di CO₂ risultante è stato standardizzato alla temperatura di 0 °C e alla pressione di 760 mm di Hg (101.325 kPa), mediante l'equazione 4.7:

$$V_0 = \frac{V_t(P_t - \varphi)273}{760(273 + t)} \quad (4.7)$$

dove,

V₀ = volume standardizzato di CO₂ [ml];

V_t = volume di CO₂ ottenuto dall'analisi [ml];

P_t = pressione atmosferica alla quale è stata eseguita l'analisi [mm Hg];

t = temperatura alla quale è stata eseguita l'analisi [°C];

φ = tensione di vapore dell'acqua alla temperatura t [mm Hg].

Standardizzato il volume, si procede al calcolo del contenuto totale di calcite, secondo l'equazione 4.7:

$$C = \frac{V_0 \cdot 0.0044655 \cdot 1000}{M} \quad (4.8)$$

in cui, C rappresenta il contenuto totale di calcite [g/kg], il coefficiente numerico indica l'equivalente gas-volumetrico e M è la massa del campione utilizzata per l'analisi [g].

Il valore di concentrazione risultante viene, infine, convertito in CO₂ rapportando i pesi molecolari, consentendo di determinare la CO₂ sequestrata dal residuo, sfruttando l'equazione 4.9:

$$CO_{2Uptake} = \frac{CO_{2carb} - CO_{2in}}{100 - CO_{2carb}} 100 \quad (4.9)$$

CO_{2 Uptake} = contenuto di CO₂ sequestrata dal residuo [%];

CO_{2 carb.} = contenuto di CO₂ riscontrata nel residuo dopo carbonatazione [%];

CO_{2 ini.} = contenuto di CO₂ riscontrata nel residuo non trattato [%].

4.8.3.3 Misura del carbonio totale mediante analizzatore elementare CHN

La misura del carbonio totale (TC), effettuata mediante analizzatore elementare CHN (LECO 1000) (Figura 4.14) sui campioni prima e dopo carbonatazione, ha permesso di stimare, per differenza, la CO₂ sequestrata. Lo strumento, gestito da un software, determina la concentrazione di carbonio, idrogeno e azoto contenuto in una matrice solida.

Il principio di funzionamento prevede una combustione rapida (Flash) di circa 0.1 g di campione finemente macinato, alla temperatura di 950 °C, in un'atmosfera che presenta un eccesso di ossigeno. I gas formati, raccolti successivamente all'interno di un contenitore (Ballast), vengono omogeneizzati ed inviati ai rilevatori ad assorbimento infrarosso.

Come per l'analisi calcimetrica, i risultati finali sono convertiti in CO₂ e il grado di sequestro è stato determinato tramite l'equazione 4.9.



Figura 4.14. Analizzatore elementare LECO CHN-1000

4.8.3.4 Termogravimetria (TGA)

La termogravimetria si riferisce alla misura delle variazioni di massa di un campione posizionato all'interno di una termobilancia e sottoposto a temperatura crescente, in atmosfera controllata. L'analisi è stata condotta portando un campione di residuo finemente macinato ad una temperatura di 1000 °C, seguendo una rampa di 15 °C/min, all'interno di un'atmosfera composta da aria. Il sequestro di CO₂ è stato determinato calcolando la differenza della perdita in peso registrata nei campioni, prima e dopo trattamento di carbonatazione, all'interno del range di temperatura 800-1000 °C e in relazione al peso iniziale del materiale (equazione 4.10). In questo intervallo, infatti, avviene il fenomeno della calcinazione, ovvero la decomposizione dei carbonati che comporta la liberazione di CO₂. Pertanto, la perdita in peso registrata è direttamente proporzionale alla quantità equivalente di CO₂ liberata.

$$CO_{2Uptake} = \frac{CO_{2carb} - CO_{2in}}{(100 - H_2O - CO_{2carb})} 100 \quad (4.10)$$

Dove:

CO_{2 carb.} = contenuto di CO₂ rilasciato dal campione carbonatato [%];

CO_{2 ini.} = contenuto di CO₂ rilasciato dal campione non carbonatato [%];

H₂O = perdita in peso corrispondente al contenuto d'acqua rilasciato dal campione nel range di temperatura 50-100 °C [%].

4.9 Life Cycle Assessment (LCA)

L'analisi ambientale del processo di carbonatazione ad umido e slurry è stata valutata attraverso uno studio LCA comparativo applicato su due residui, entrambi selezionati in seguito a confronto dei risultati delle prove di carbonatazione.

Lo studio LCA è stato condotto presso il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali dell'Università KU Leuven (Belgio), mediante l'utilizzo del software SimaPro 8.3.2, il quale

software permette di raccogliere, analizzare e monitorare i dati relativi alle prestazioni ambientali di prodotti e servizi. In particolare, consente di modellizzare e analizzare cicli di vita di prodotti complessi, valutare l'impatto ambientale lungo tutte le fasi di produzione e identificare i punti di debolezza del sistema.

4.9.1 Definizione

L'analisi LCA si sviluppa in seguito alla crescente attenzione, da parte della comunità mondiale, per le tematiche ambientali ed energetiche. In particolare, negli anni '80 e '90 questa tecnica si è rivelata come strumento potenzialmente idoneo all'analisi delle diverse problematiche ambientali.

Secondo la definizione del SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), l'LCA rappresenta " *un processo oggettivo di valutazione dei carichi ambientali connessi con un prodotto, processo o attività, condotto attraverso l'identificazione e la quantificazione dell'energia e dei materiali impiegati e dei rifiuti rilasciati nell'ambiente, per valutare l'impatto di questi usi di energia e materiali e rilasci nell'ambiente, e per vagliare e realizzare le opportunità di miglioramento ambientale. La valutazione include l'intero ciclo di vita del prodotto, processo o attività, includendo l'estrazione e il trattamento delle materie prime, la fabbricazione, il trasporto e la distribuzione, l'uso, il riuso, la manutenzione, il riciclo e lo smaltimento finale.*"

Il concetto appena espresso evidenzia come l'LCA si propone di stimare gli effetti sull'ambiente dovuti al consumo di risorse e alle emissioni nei diversi comparti ambientali (acqua, aria e suolo), identificando, tra le possibili alternative, le soluzioni più opportune per ottenere una riduzione dei carichi ambientali.

Le linee guida di riferimento per condurre uno studio LCA sono le serie 14040 della norma ISO. La standardizzazione introdotta dalle norme ha permesso di poter certificare uno studio LCA secondo uno schema prestabilito che consente di evidenziare le caratteristiche di completezza, affidabilità e riproducibilità dell'analisi. L'intento principale è quindi quello di dotare uno studio di LCA di requisiti essenziali che ne permettano un utilizzo come riferimento per eventuali analisi o modifiche da apportare all'oggetto dello studio.

4.10.2 Struttura

Come stabilito dalla ISO 14040, la struttura della LCA è divisa in 4 fasi differenti (Figura 4.15):

Definizione dell'obiettivo e dello scopo. In questa fase è stato definito in maniera esplicita l'obiettivo dello studio, che consiste nel confrontare le implicazioni ambientali dei vari percorsi di carbonatazione (ad umido e slurry), applicati su due residui selezionati. Inoltre, viene data una precisa descrizione dello schema di processo e dell'unità funzionale scelta per lo studio. Lo schema di processo è stato definito per ciascuna prova (scenario) considerata, stabilendo i confini del sistema e descrivendo quali fasi operative unitarie, e apparecchiature sono necessarie per l'analisi. I confini del sistema indicano le unità di processo che devono essere incluse all'interno dell'analisi. Per semplicità, il processo viene rappresentato attraverso un diagramma di flusso, composto da blocchi che raffigurano sequenze di processi (boxes), e frecce che raffigurano flussi di materiali.

Per quanto concerne l'unità funzionale, il suo scopo principale è quello di fornire un riferimento rispetto al quale si devono normalizzare i dati che compongono i flussi in entrata e in uscita dal sistema. Tale riferimento è necessario per consentire la comparabilità dei risultati di una LCA. La scelta è arbitraria e dipende dall'obiettivo del sistema.

Nello specifico, tutti i valori in ingresso e in uscita da ciascuna fase operativa del sistema sono stati calcolati in riferimento alla capacità dell'impianto di carbonatazione di sequestrare 1 tCO₂ per ora (Rebitzer et al. 2004; Swedish Standards Institute, 2006; Pré-Sustainability).

Inventario (Life Cycle Inventory, LCI). In questa fase, la più importante di una LCA, sono stati identificati e quantificati, per ogni processo analizzato, tutti gli input e output energetici e di materiale associati a ciascuna unità operativa, all'interno dei confini del sistema. I dati raccolti si possono distinguere in tre categorie: dati primari che provengono da rilevamenti diretti; dati secondari ricavati sia da letteratura, tramite software SimaPro e manuali tecnici, sia da altri studi presenti; dati terziari provenienti da test realizzati in laboratorio e da statistiche ambientali.

Nel presente studio, i dati utilizzati rientrano nella seconda e terza categoria. Per ogni fase operativa del processo in esame, sulla base dei risultati sperimentali e di letteratura ottenuti, è stato eseguito un bilancio attraverso il quale è stato possibile determinare il consumo complessivo di: materia prima, acqua ed energia. Il calcolo di ciascun flusso di inventario è stato rapportato all'unità funzionale definita nella fase precedente.

Valutazione degli impatti (Life Cycle Impact Assessment, LCIA). L'obiettivo di questa fase è stato quello di valutare gli impatti ambientali generati dai flussi di materia ed energia definiti nella fase di analisi dell'inventario. Secondo le indicazioni della ISO 14042 (ISO, 2000), la fase LCIA è costituita, a sua volta, da tre differenti step:

- *Classificazione*: in questa sotto-fase, i dati dell'LCI sono stati assegnati alle diverse categorie di impatto a cui fanno riferimento (ad esempio, climate change, eutrophication, human health, ecc.). Al termine della presente fase, all'interno di ogni categoria d'impatto sono contenuti tutti gli input e output del ciclo di vita che contribuiscono allo sviluppo dei diversi problemi ambientali.
- *Caratterizzazione*: immediatamente successiva alla classificazione, ha avuto come scopo quello di fornire i requisiti necessari per quantificare il potenziale impatto ambientale dei risultati uscenti dall'LCI. Essa trasforma le sostanze presenti nell'inventario, precedentemente classificate, in indicatori di carattere numerico attraverso la definizione del contributo relativo ad ogni singola sostanza emessa e/o risorsa utilizzata. Ciascuna sostanza, che contribuisce in maniera differente allo stesso problema ambientale, viene moltiplicata per un "fattore equivalente" che ne misura l'intensità dell'effetto sul problema ambientale considerato.
- *Normalizzazione e attribuzione di peso*: La normalizzazione è un passaggio facoltativo che permette di comprendere meglio la magnitudo del risultato ottenuto all'interno di una categoria di impatto. Si calcola rapportando l'indicatore del risultato per un valore di riferimento determinato in letteratura. Invece, l'attribuzione di peso consente di

aggregare i risultati delle categorie d'impatto moltiplicandoli per fattori di peso che esprimono l'importanza, intesa come criticità, attribuita a ciascun problema ambientale. I risultati finali hanno tutti la stessa unità di misura, e possono essere sommati per creare un unico single score che rappresenti l'impatto ambientale di un prodotto o di uno scenario.

Interpretazione (Life Cycle Interpretation). In questa fase si è proceduto con l'interpretazione dei risultati ottenuti nelle fasi di LCI e LCIA, ipotizzando possibili conclusioni e raccomandazioni per il miglioramento delle performance ambientali dei sistemi studiati. In particolare, prevede l'identificazione di fattori significativi (ad esempio energia o categorie d'impatto), la valutazione e verifica dell'affidabilità dei risultati attraverso un'analisi di sensitività e le eventuali conclusioni e raccomandazioni.

Dopo aver individuato i punti più critici di ogni processo analizzato, sono stati apportati eventuali miglioramenti e valutate differenti opzioni, nell'ottica di riduzione dei carichi ambientali.

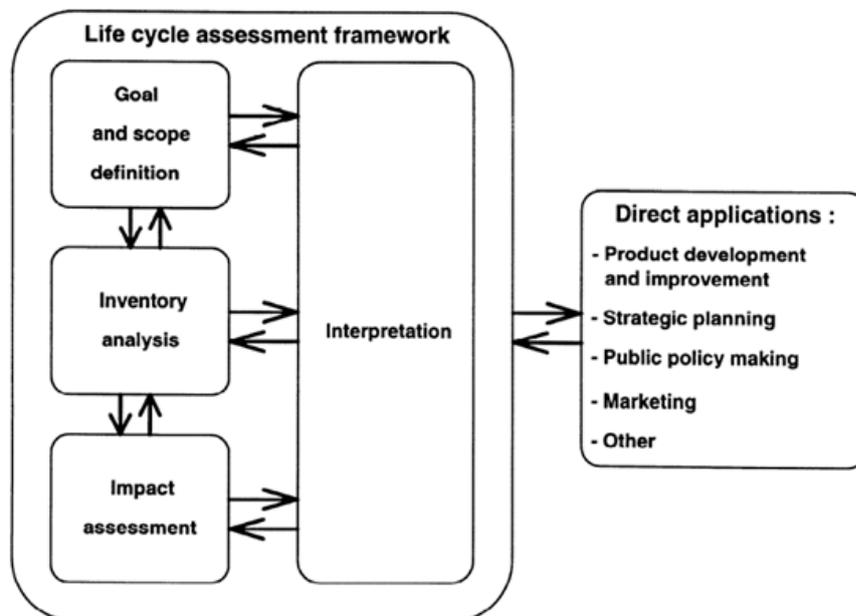


Figura 4.15. Struttura dell'LCA proposta dalla norma ISO 14040

4.10.3 Metodi di valutazione degli impatti

La valutazione degli impatti avviene attraverso l'impiego di metodi di calcolo differenti tra loro. Tuttavia, nel presente studio è stato deciso di servirsi del metodo ReCiPe. L'acronimo nasce dalle iniziali degli istituti che hanno principalmente contribuito alla sua creazione, ovvero RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu), CML, Pre Consultants, Radboud Universiteit Nijmegen e CE Delft, ed è a tutti gli effetti il successore di due metodiche precedenti, ovvero l'Eco-indicator 99 e il CML.

Il metodo CML presenta un approccio a livello midpoint (approccio orientato al problema), il quale copre le categorie d'impatto legate ai problemi ambientali, come ad esempio il climate change e l'eutrophication. Questa tipologia di indicatori permette di analizzare il modo in cui ogni singola unità di processo contribuisce alle diverse categorie d'impatto. I risultati sono

caratterizzati da un basso grado di incertezza ma, tuttavia, non sono facilmente confrontabili, soprattutto quando vengono analizzati diversi scenari (Benetto, Rousseaux e Blondin 2004). Al contrario, l'Eco-indicator 99 è un metodo di calcolo che consente di esprimere i risultati a livello della categoria di danno (endpoint), convertendo e aggregando le categorie d'impatto in tre principali aree di protezione (AoPs) rivolte alla salute umana, all'ecosistema e al consumo di risorse naturali (categorie di danno). I risultati ottenuti, seguendo questo tipo di approccio, sono più facili da interpretare e confrontare ma, al contrario del livello midpoint, sono caratterizzati da un'elevata incertezza (Prè-consultancy).

La metodologia ReCiPe permette di combinare questi due metodi, offrendo la possibilità di poter scegliere su quale livello riportare gli indicatori di categoria. In particolare, include un primo set di diciotto categorie d'impatto al livello midpoint, le quali possono essere ulteriormente aggregate in tre differenti AoPs, orientate al danno (Figura 4.16) (De-Schryver et al., 2009; Goedkoop et al, 2009).

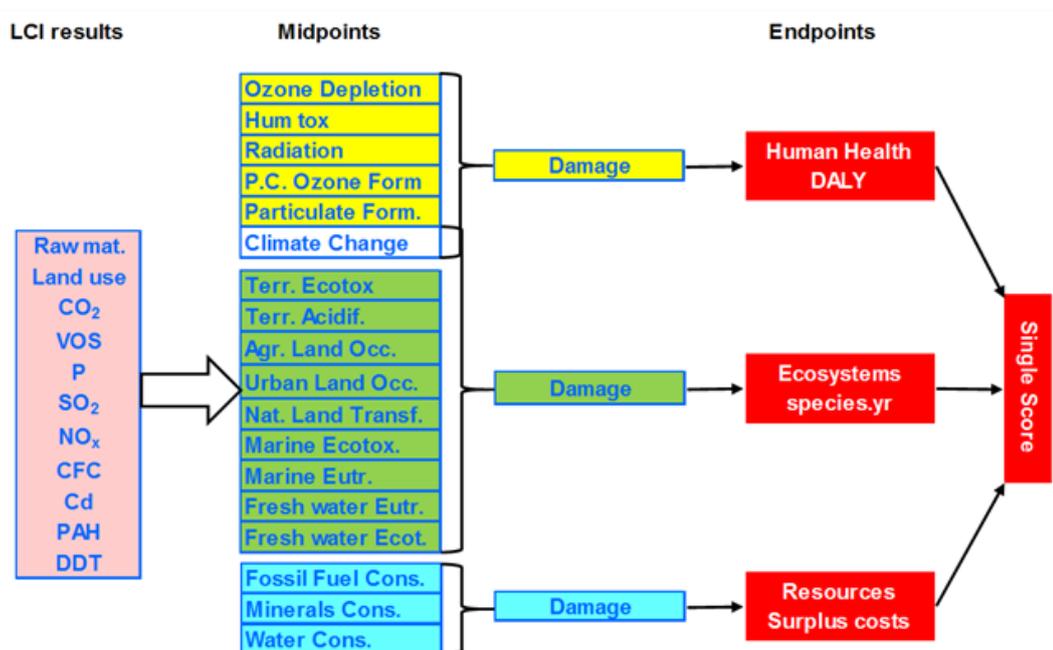


Figura 4.16. Schema delle categorie d'impatto e di danno del metodo ReCiPe.

In Tabella 4.4 sono riportate le categorie d'impatto insieme ai fattori di caratterizzazione e unità di misura.

Tabella 4.4. Overview delle categorie d'impatto a livello midpoint (Goedkoop et al, 2009)

Impact Category	Characterisation Factor	Unit
Climate Change	Global Warming Potential (GWP)	(kg CO ₂ to air)
Ozone Depletion	Ozone Depletion Potential (ODP)	kg (CFC-11 ⁵ to air)
Terrestrial Acidification	Terrestrial Acidification Potential (TAP)	kg (SO ₂ to air)
Freshwater Eutrophication	Freshwater Eutrophication Potential	kg (P to freshwater)
Marine Eutrophication	Marine Eutrophication Potential (MEP)	kg (N to freshwater)
Human Toxicity	Human Toxicity Potential (HTP)	kg (14DCB to urban air)
Photochemical Pxidant Formation	Photochemical Pxidant Formation Potential (POFP)	kg (NMVOC ⁶ to air)
Particulate Matter Formation	Particulate Matter Formation Potential (PMFP)	kg (PM ₁₀ to air)
Terrestrial Ecotoxicity	Terrestrial Ecotoxicity Potential (TETP)	kg (14DCB to industrial soil)
Freshwater Ecotoxicity	Freshwater Ecotoxicity Potential (FETP)	kg (14DCB to freshwater)
Marine Ecotoxicity	Marine Ecotoxicity Potential (METP)	kg (14-DCB ⁷ to marine water)
Ionising Radiation	Ionising Radiation Potential (IRP)	kg (U ²³⁵ to air)
Agricultural Land Occupation	Agricultural Land Occupation Potential (ALOP)	m ² xyr (agricultural land)
Urban Land Occupation	Urban Land Occupation Potential (ULO)	m ² xyr (urban land)
Natural Land Transformation	Natural Land Transformation Potential (NLTP)	m ² (natural land)
Water Depletion	Water Depletion Potential (WDP)	m ³ (water)
Mineral Resource Depletion	Mineral Depletion Potential (MDP)	kg (Fe)
Fossil Resource Depletion	Fossil Depletion Potential (FRD)	kg (oil)

5 Scorie Waelz: Risultati e discussione

Il presente lavoro di dottorato ha avuto come obiettivo l'applicazione del processo di carbonatazione accelerata su differenti residui alcalini, al fine di valutare l'influenza di diversi parametri operativi sulla capacità di sequestro della CO₂ e di individuare la combinazione ideale di funzionamento in grado di ottenere il massimo sequestro. In particolare, sono stati condotti test di carbonatazione in fase acquosa (ad umido e slurry), facendo variare la granulometria del materiale (sono stati utilizzati sei diversi D₁₀₀), la pressione della CO₂ (1, 3, 5, 10 e 20 bar) e la durata del processo (fino ad un massimo di 240 ore).

Nel presente capitolo saranno illustrati e discussi i risultati ottenuti relativi al trattamento di caratterizzazione chimico-fisica e mineralogica, e carbonatazione delle scorie Waelz.

5.1 Caratterizzazione fisica

5.1.1 Analisi granulometrica

Dall'istogramma presentato in Figura 5.1, sul quale sono riportate le frazioni percentuali (in peso) di materiale trattenute dai vagli, è possibile osservare che le scorie Waelz possiedono una granulometria eterogenea, poiché circa il 72 % della dimensione dei grani è compresa tra 8 e 1 mm. La curva di frequenza indicata in Figura 5.1b, evidenzia che il campione è caratterizzato da una piccola percentuale di fini passante ai 100 µm. I risultati ottenuti sono simili a quelli mostrati da Vegas et al. (2008). Tuttavia, in tale studio, il materiale ha mostrato una curva discontinua causata dalla carenza di materiale fine passante ai 2 mm.

Tabella 5.1. Apertura maglie dei vagli.

Maglie setacci [mm]
22.4
16
8
4
2
1
0.5
0.25
0.125
0.063

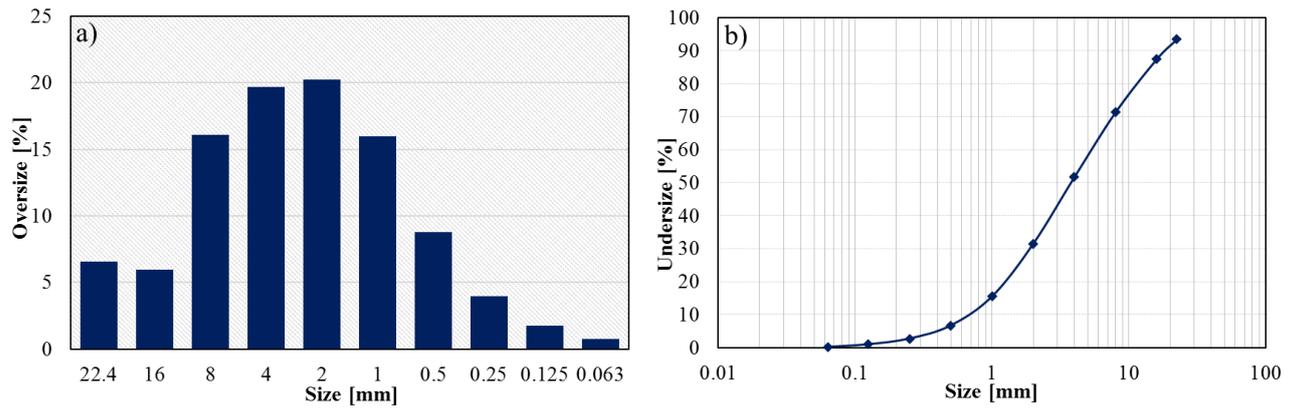


Figura 5.1. Analisi granulometrica delle scorie Waelz tal quale: a) Istogramma di frequenza; b) Curva di distribuzione granulometrica.

Il grafico, mostrato in Figura 5.2, riporta le curve di distribuzione granulometrica dei prodotti di frantumazione e macinazione, insieme alla curva tal quale del residuo. Come previsto, il pretrattamento di riduzione granulometrica ha prodotto sia un cambiamento di forma delle curve, dovuto al processo di comminuzione, sia una graduale traslazione della curva tal quale verso granulometrie più fini.

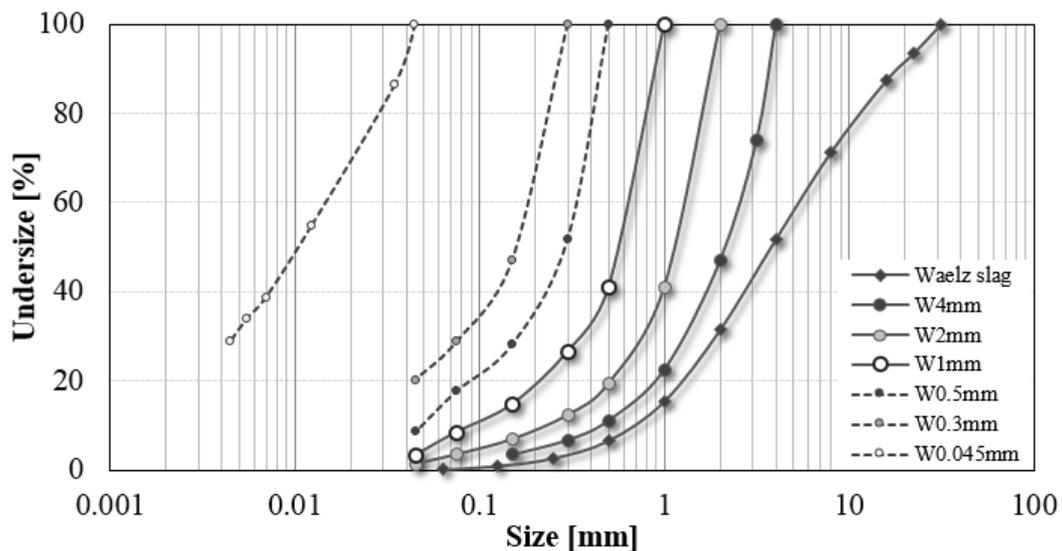


Figura 5.2. Curva di distribuzione granulometrica dei prodotti di frantumazione e macinazione ai diversi $D_{100} = 4; 2; 1; 0.5; 0.3$ e 0.045 mm.

5.2 Composizione elementare

La concentrazione degli elementi maggiori e in tracce, determinata attraverso le metodiche descritte nel paragrafo 4.4.2, è riportata in Tabella 5.2.

Tenuta in considerazione la materia prima caricata nel forno Waelz, le condizioni operative e le caratteristiche di raffreddamento, la composizione elementare della scoria Waelz, oggetto dello studio, risulta essere in accordo con i pochi dati presenti in letteratura (Barna et al., 2000; Sorlini et al., 2004; Quijorna et al., 2014; Mombelli et al., 2015). Come mostrato in Tabella, i principali costituenti del residuo sono il Fe (espresso come Fe_2O_3), seguito da Ca e Si, che

contribuiscono per un totale di oltre l'85 % in peso. L'analisi dello zolfo totale (espresso come SO₃) ha evidenziato una concentrazione notevolmente superiore rispetto ai valori riscontrati in letteratura. La presenza di questo elemento incide negativamente sul processo di sequestro poiché potrebbe legarsi al Ca, formando CaSO₄, riducendo conseguentemente la quantità disponibile per la reazione di carbonatazione. Per quanto riguarda gli elementi in traccia, sono state riscontrate concentrazioni elevate in Zn, Cu, Cr e Pb. La concentrazione di mercurio presente sul campione, determinata attraverso la metodica indicata nel paragrafo 4.4.5, è risultata in accordo con quanto riscontrato da Sorlini et al. (2000).

Una volta caratterizzato il materiale, è stato possibile determinare il sequestro teorico delle scorie utilizzando l'equazione 4.1. Dal calcolo è emerso che la scoria Waelz è potenzialmente in grado di sequestrare 353 kg di CO₂ per tonnellata di materiale, vale a dire una quantità pari al circa il 35%.

Il valore negativo ottenuto dall'analisi del LOI è indice di un avvenuto incremento in massa del campione analizzato, dovuto probabilmente a reazioni di ossidazione da parte di minerali di ferro. In questo caso, il processo di ossidazione ha prevalso sulla perdita in peso generata dalla volatilizzazione di H₂O e CO₂.

Tabella 5.2. Composizione elementare della scoria Waelz (n = numero di replicati)

Elements	Mean (n=3) (%)	Elements	Mean (n=3) (mg/kg)
Al ₂ O ₃	3.78 ± 0.43	As	79.95 ± 1.98
Fe ₂ O ₃	47.81 ± 0.74	Ba	21.71 ± 5.66
MnO	3.78 ± 0.15	Cd	28.32 ± 0.09
MgO	4.66 ± 0.24	Co	214 ± 4
CaO	23.34 ± 1.24	Cr	2580 ± 43
K ₂ O	0.15 ± 0.01	Cu	7388 ± 360
Na ₂ O	0.51 ± 0.09	Hg	0.64 ± 0.05
TiO ₂	0.26 ± 0.02	Mo	132 ± 2
P ₂ O ₅	0.51 ± 0.06	Ni	815 ± 15
SiO ₂	16.12 ± 1.60	Pb	2377 ± 104
SO ₃	4.65 ± 0.07	Sb	522 ± 14
<u>LOI (950°C)</u>	<u>-5.57 ± 0.02</u>	V	329 ± 11
		<u>Zn</u>	<u>9213 ± 71</u>

5.3 Composizione mineralogica

L'analisi XRD ha evidenziato la presenza di diverse fasi mineralogiche che costituiscono la scoria Waelz. In funzione della composizione chimica del materiale, i risultati ottenuti indicano

che il Fe è presente principalmente nella forma di Wüstite (FeO), mentre il Ca si può trovare in due fasi distinte: Larnite (Ca_2SiO_4) e Mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Inoltre, è stato riscontrato che il manganese è presente nel minerale Hausmannite (Mn_3O_4) come fase indipendente, e il Mg può essere rilevato nella Wüstite come sostituito ionico del Fe. La mineralogia risultante non differisce particolarmente da quanto osservato da Vegas et al. (2008) e Quijorna et al. (2014). La presenza della Wüstite, nel residuo, è piuttosto comune, infatti, le condizioni fortemente riducenti utilizzate nel forno rotante del processo Waelz ne determinano la formazione.

5.4 Prove di carbonatazione ad umido

5.4.1 Influenza della granulometria

Per valutare l'influenza della granulometria sulla capacità di sequestro della CO_2 , le prove di carbonatazione sono state condotte secondo quanto descritto nel paragrafo 4.8.1, utilizzando sei diversi D_{100} (4, 2, 1, 0.5, 0.3 e 0.045 mm), ottenuti in seguito a processo di comminuzione, adottando un rapporto L/S di 0.4 l/kg, una pressione della CO_2 di 5 bar e una temperatura di 25 °C. L'evoluzione del processo è stata valutata attraverso la determinazione della cinetica di carbonatazione, prelevando un campione ai seguenti intervalli di tempo prestabiliti: 0.5, 1, 2, 5, 10, 24, 48, 72, 144 e 240 ore.

In Figura 5.3 sono riportati i risultati dei test di carbonatazione applicati alle differenti dimensioni granulometriche delle scorie Waelz. I gradi di sequestro, riportati nel grafico, sono stati valutati attraverso la tecnica dell'incremento in massa, come indicato nel paragrafo 4.8.3.

In generale, si può notare come non siano evidenti differenze nell'evoluzione del processo di carbonatazione al variare della granulometria, mentre, al contrario, le cinetiche e il grado di sequestro della CO_2 ne risultano fortemente influenzate.

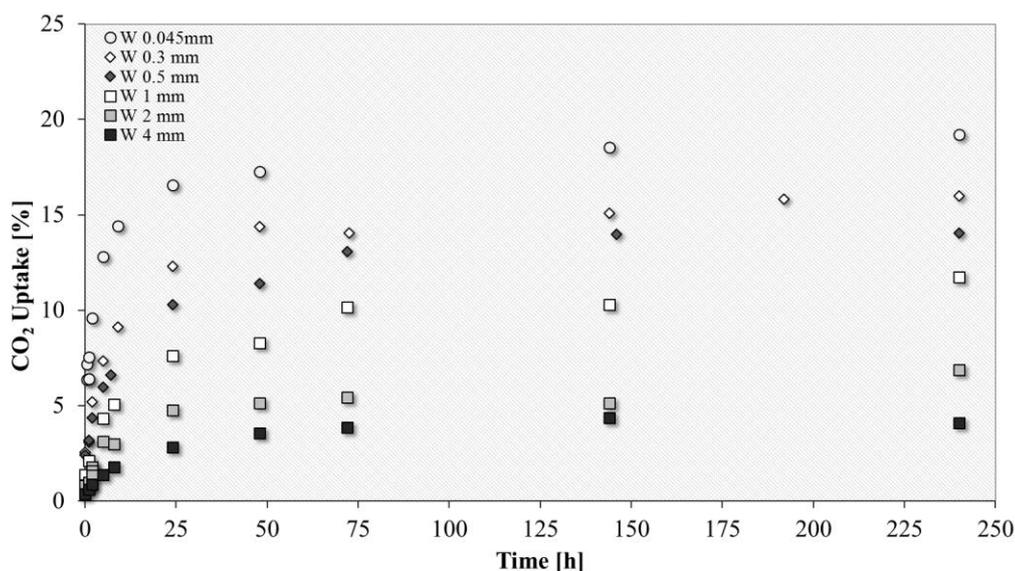


Figura 5.3. Sequestri di CO_2 ottenuti durante le prove di carbonatazione accelerata, in funzione del tempo e della dimensione delle particelle solide ($P_{\text{CO}_2} = 5$ bar, $T = 20$ °C: $L/S = 0,4$ l/kg).

Le curve rappresentate in figura suggeriscono che le cinetiche di carbonatazione sono influenzate da una combinazione di meccanismi di reazione. Per descrivere l'evoluzione del grado di sequestro nel tempo sono stati utilizzati, come riferimento, gli studi di Lee et al. (2004) Shih et al. (1999), entrambi basati sul fenomeno dell'unreactive core-type model, in cui il tempo richiesto per convertire completamente gli elementi reattivi alcalini di una particella è controllato da due fasi di reazione: uno guidato dalle reazioni chimiche e l'altro dalla diffusione.

Il modello sopracitato attesta che, durante le fasi iniziali di reazione, la velocità di carbonatazione dipende dalla costante cinetica k (tempo^{-1}), a sua volta influenzata da una serie di fattori, tra cui: superficie specifica, umidità, temperatura e concentrazione di CO_2 . All'aumentare del grado di conversione, la velocità di reazione viene attenuata dalla formazione di un rivestimento carbonatico sulla superficie delle particelle (Huntzinger et al., 2009), sino al raggiungimento di uno spessore limite, oltre il quale non avvengono ulteriori reazioni.

Pertanto, il grado di carbonatazione, in funzione del tempo, può essere espresso attraverso la seguente espressione (Lee et al., 2004; Huntzinger et al., 2009):

$$\frac{dX}{dt} = k \left(1 - \frac{X}{X_U} \right)^n \quad (5.1)$$

dove $X(t)$ è il grado di carbonatazione al tempo t , X_U il grado massimo raggiunto nel corso della prova e n un parametro. Al fine di esprimere esplicitamente il grado di carbonatazione in funzione del tempo, Lee et al. (2014) integrano l'equazione 5.1 con $n = 1$ e 2 , ottenendo le seguenti espressioni esponenziali, rispettivamente del primo (5.2) e secondo ordine (5.3):

$$X(t) = X_U \left[1 - e^{-\left(\frac{k}{X_U} t\right)} \right] \quad (5.2)$$

$$X(t) = \frac{X_U t}{(X_U/k) + t} \quad (5.3)$$

Per individuare quale dei due modelli matematici proposti potesse essere più adeguato per lo specifico processo di carbonatazione studiato, è stata condotta un'analisi di regressione sui dati sperimentali. In Figura 5.4 viene riportato il confronto tra i valori predetti dalle equazioni 5.2 e 5.3, e quelli osservati, prendendo come caso specifico il campione W0.3mm. L'elevato coefficiente di correlazione r^2 ottenuto con l'equazione 5.3 (0.98), suggerisce che i dati di sequestro possono essere rappresentati con maggiore verosimiglianza dall'espressione esponenziale del secondo ordine. Risultati simili sono stati ottenuti per ciascuna curva sperimentale presente in Figura 5.3.

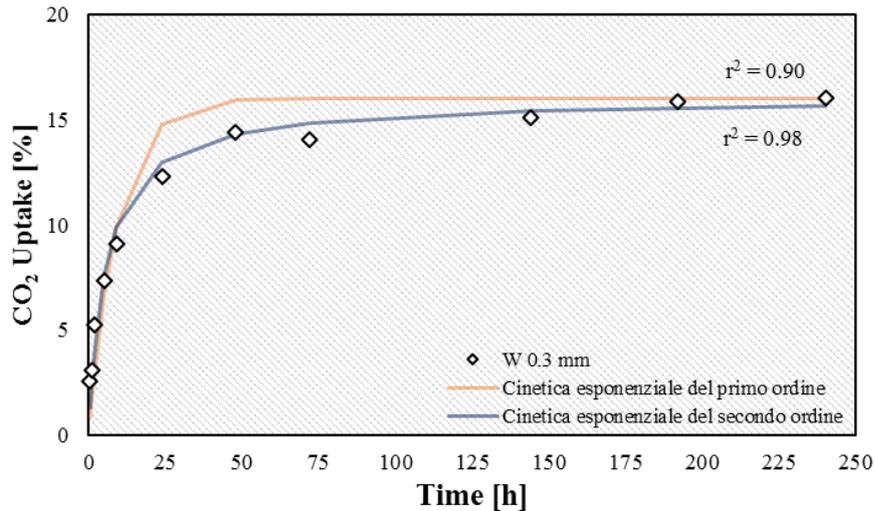


Figura 5.4. Confronto tra gradi di carbonatazione osservati e predetti dalle equazioni cinetiche teoriche

In generale, dalle prove di carbonatazione si denota che al diminuire della granulometria del materiale, aumenta sia il sequestro massimo di CO₂ ottenibile, sia la velocità di reazione, come testimoniato dalle costanti cinetiche k riportate in Tabella 5.3. Il grado di sequestro più alto (190 kg CO₂/t Waelz; $\eta = 54\%$) è stato ottenuto per il campione più finemente macinato (W0.045mm).

Tabella 5.3. Costanti cinetiche k ricavate per ciascuna granulometria analizzata.

D_{100} (mm)	k (h ⁻¹)
0.045	10.14
0.3	2.86
0.5	2.04
1	1.03
2	0.64
4	0.46

La maggiore reattività verso la CO₂ del W0.045mm può essere ascritta all'incremento di superficie specifica delle particelle più fini, che favorisce il processo di dissoluzione nel bulk liquido delle fasi reattive dalla matrice solida e la successiva precipitazione in forma di carbonati (Poletti et al., 2016). I risultati ottenuti concordano con i diversi studi presenti in letteratura, i quali hanno riscontrato che la granulometria dei materiali gioca un ruolo rilevante nel processo di carbonatazione, incidendo in maniera più significativa della composizione elementare (Lekakh et al., 2008; Baciocchi et al., 2009; Poletti et al., 2016).

La correlazione tra i massimi sequestri ottenuti e la granulometria delle scorie Waelz è stata valutata attraverso un'analisi di regressione semplice (Figura 5.5). Il modello di regressione, indicato dall'equazione 5.4, mostra un elevato grado di correlazione tra le due variabili considerate ($r = 0.99$; $p < 0.05$).

$$\text{MaxCO}_2\text{Uptake} = 1 / (0.0472975 + 0.0485839 \cdot \text{ParticleSize}) \quad (5.4)$$

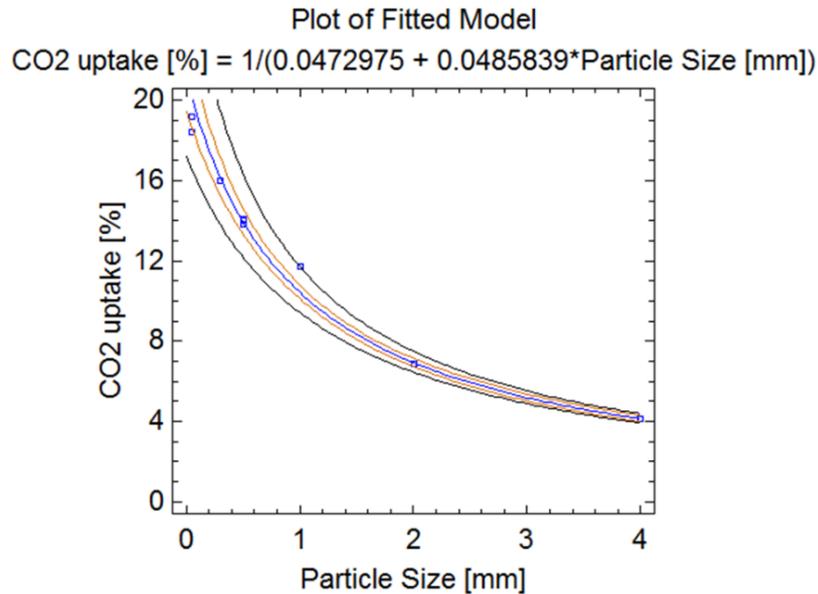


Figura 5.5. Sequestro massimo di CO_2 in funzione della granulometria (D100), secondo l'equazione 5.4

Le immagini al microscopio dei campioni W4mm e W2mm (Figura 5.5) confermano che durante la carbonatazione le nuove fasi mineralogiche si formano per precipitazione sulla superficie della particella, formando un rivestimento esterno. Questo fenomeno può essere ascritto al meccanismo del unreacted core-type model. Durante le prime fasi del processo, essendo la cinetica di reazione molto rapida, avviene una precipitazione/formazione di prodotti carbonati sulla superficie della particella, secondo i meccanismi descritti da Pan et al. (2012) (vedi paragrafo 2.4). Dopo questa fase iniziale, una volta che si è sviluppato uno strato carbonatico sulla regione esterna, la velocità di reazione diminuisce a causa della limitata diffusione della CO_2 all'interno del residuo (Lee et al., 2004). Il fenomeno è tanto più rilevante quanto minore è la superficie specifica del materiale, poiché risulta limitato il contatto tra fase liquida e gassosa, riducendo i fenomeni di dissoluzione dei minerali originari e, di conseguenza, la successiva conversione.

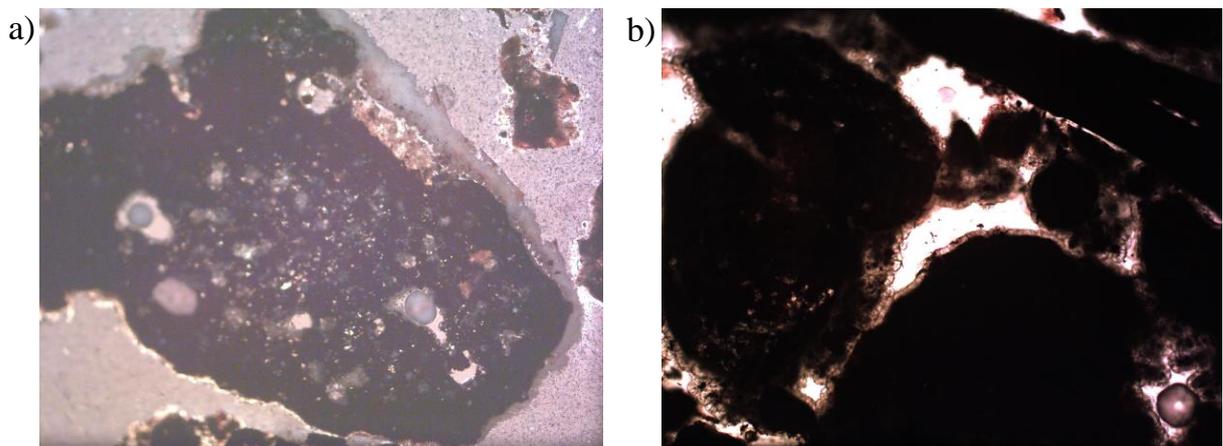


Figura 5.6. Immagini al microscopio ottico (20x) di sezioni lucidate dei campioni carbonatati W4mm (a) e W2mm (b).

5.4.2 Influenza del contenuto d'acqua e della pressione

L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di valutare quale fosse la combinazione ideale del contenuto d'acqua e pressione della CO₂ in grado di garantire il massimo sequestro di CO₂ nel minor tempo possibile. Pertanto, sono stati condotti test di carbonatazione a temperatura ambiente (25 °C) e granulometria del materiale passante ai 4 mm, modificando il rapporto L/S (0, 0.2, 0.4 e 1 l/kg) e la pressione della CO₂ (1, 3, 5, 10 e 20 bar). La granulometria utilizzata nelle prove è stata scelta in quanto richiede il più basso consumo energetico per essere prodotta. Per quanto riguarda la prova eseguita a L/S = 0 l/kg, il campione utilizzato possedeva un contenuto d'acqua pari all'umidità naturale dalla scoria (1,11%).

Le prove, la cui durata è stata di 240 ore, prevedevano il prelievo di campioni a diversi intervalli di tempo al fine di determinare la cinetica di carbonatazione (η) (vedi paragrafo 5.4.1). Il grado di sequestro è stato valutato mediante incremento in massa.

Nella seguente Tabella 5.4 viene riportato uno schema riassuntivo delle prove di carbonatazione svolte.

Tabella 5.4. Schema degli esperimenti di carbonatazione

Run	L/S (l/kg)	P (bar)	Run	L/S (l/kg)	P (bar)
1	0	1	9	0.4	1
2	0	5	10	0.4	3
3	0	10	11	0.4	5
4	0	20	12	0.4	10
5	0.2	1	13	0.4	20
6	0.2	5	14	1	1
7	0.2	10	15	1	5
8	0.2	20	16	1	10
			17	1	20

In Figura 5.6 sono riportati i valori di sequestro massimo e le relative rese di conversione, in termini di valori medi e deviazione standard. Si può notare che, al variare del contenuto d'acqua e della pressione, si ottengono diversi gradi di sequestro: il massimo uptake è stato ottenuto ad un L/S di 1 l/kg e una pressione di 20 bar (6.48 %, $\eta = 18.32$ %), mentre il più basso per un L/S = 0 l/kg e pressione 1 bar.

Al fine di verificare se le condizioni operative sperimentate abbiano consentito di ottenere differenze statisticamente significative tra i diversi sequestri, è stato condotto un test ANOVA (utilizzando l'F-Test), mediante il software Statgraphics Centurion. Inoltre, per distinguere quali valori medi fossero statisticamente differenti tra loro, è stata fatta una comparazione multipla, attraverso il Multiple Range Test. Questo metodo calcola la differenza per ogni coppia di valori e, successivamente, determina un intervallo di confidenza sulla base del metodo di calcolo utilizzato. Nella presente analisi è stata utilizzata la procedura di Fisher LSD (Least Significant Difference), la quale calcola l'intervallo di confidenza utilizzando una distribuzione t di Student (Statgraphics Centurion XV.II, 2005). Il risultato finale di questa analisi è la costituzione di diversi gruppi omogenei, ciascuno dei quali rappresenta un insieme di medie, in

cui non è stata riscontrata nessuna differenza statisticamente significativa. La Figura 5.7, evidenzia la presenza di sei gruppi omogenei, indicati con le lettere A, B, C, D, E e F.

Come previsto, gli esperimenti condotti ad un L/S = 0 l/kg, indipendentemente dalla pressione adottata (gruppo omogeneo A), hanno ottenuto i gradi di sequestro più bassi. Difatti, è ben noto in letteratura che l'acqua rappresenta un elemento necessario al processo di carbonatazione, poiché favorisce la dissoluzione e l'idratazione degli ossidi alcalini e dei minerali silicati alcalini, fungendo da veicolo per la CO₂ all'interno del materiale. Al contrario, i processi gas-solido sono caratterizzati da cinetiche di reazione molto lente e, pertanto, richiedono elevate pressioni e temperature per essere accelerate (Prigiobbe et al., 2009; Pan et al., 2012). Tuttavia, applicare rapporti L/S troppo alti può limitare sia il raggiungimento delle condizioni di saturazione necessarie alla precipitazione dei minerali carbonati di neo-formazione, sia la diffusione della CO₂ attraverso i pori della matrice solida. Di conseguenza, come suggerito in letteratura, sulla base del residuo alcalino studiato, il rapporto liquido-solido ottimale può variare, aggirandosi intorno ai 0.2-0.4 l/kg per i residui da incenerimento e sino a 20 l/kg per le scorie d'acciaieria (Pan et al., 2012; Li et al., 2007; Fernandez Bertos et al., 2004).

Per quanto riguarda la presente sperimentazione, sulla base del range di L/S applicati, è stato riscontrato che, all'aumentare del contenuto d'acqua, il sequestro di CO₂ subisce un incremento rilevante, raggiungendo il massimo per un L/S di 1 l/kg e mantenendo costante la pressione di CO₂.

In generale, l'uptake è aumentato al crescere singolarmente della pressione e del rapporto L/S (vedi gruppi E ed F).

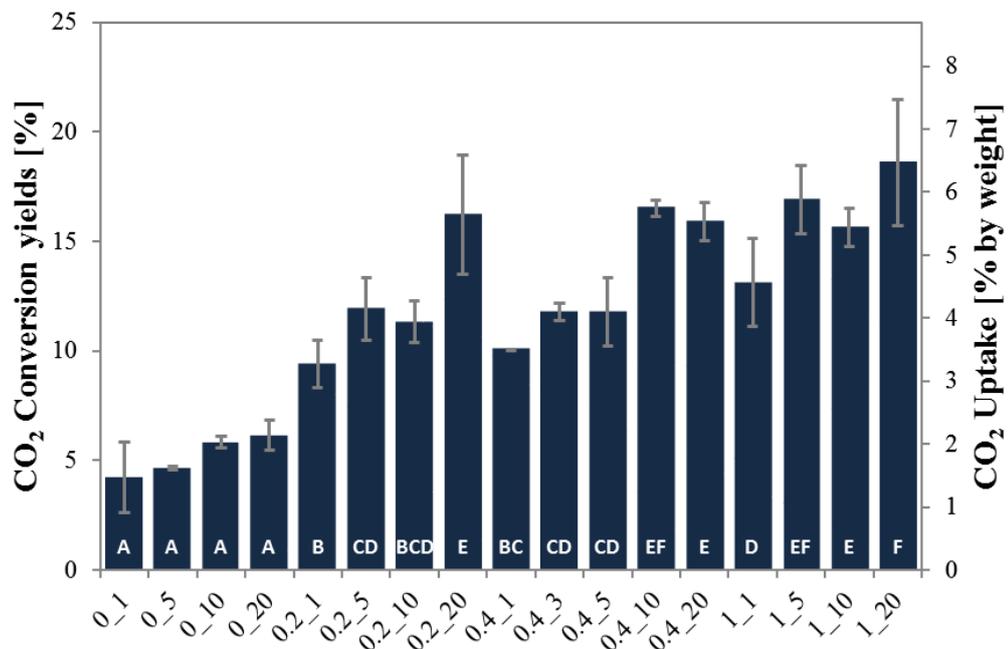


Figura 5.7. Massimi sequestri di CO₂ e rese di conversione. I valori facenti parte dei gruppi omogenei ($p < 0.05$) sono etichettati con le differenti lettere maiuscole.

L'effetto delle condizioni operative e delle loro interazioni congiunte sulla resa di carbonatazione del processo è stata interpretata e descritta da un modello di regressione multipla, conformemente alla seguente equazione polinomiale del secondo ordine (Statgraphics Centurion XV.II, 2005):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 \quad (5.5)$$

In cui, y è la variabile indipendente (CO_2 uptake), β_{ij} ($i, j = 1, 2$) sono i coefficienti ignoti dell'equazione e x_i ($i = 1, 2$) le variabili predittive (pressione e L/S).

Al termine dell'analisi, il modello di regressione finale, presentato nell'equazione 5.6, mostra un coefficiente di correlazione del 90 %, indicando che le variabili predittive esercitano una forte influenza sul grado di carbonatazione.

$$\text{CO}_2\text{Uptake} = 1.0793 + 0.1531P_{\text{CO}_2} + 10.0461 \cdot \frac{L}{S} - 0.0217 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot \frac{L}{S} - 0.0035 \cdot (P_{\text{CO}_2})^2 - 6.6846 \cdot \left(\frac{L}{S}\right)^2 \quad (5.6)$$

In particolare, come sottolineato anche dalla Figura 5.8, si può notare come il rapporto L/S sembra avere un effetto predominante sul grado di sequestro rispetto alla pressione.

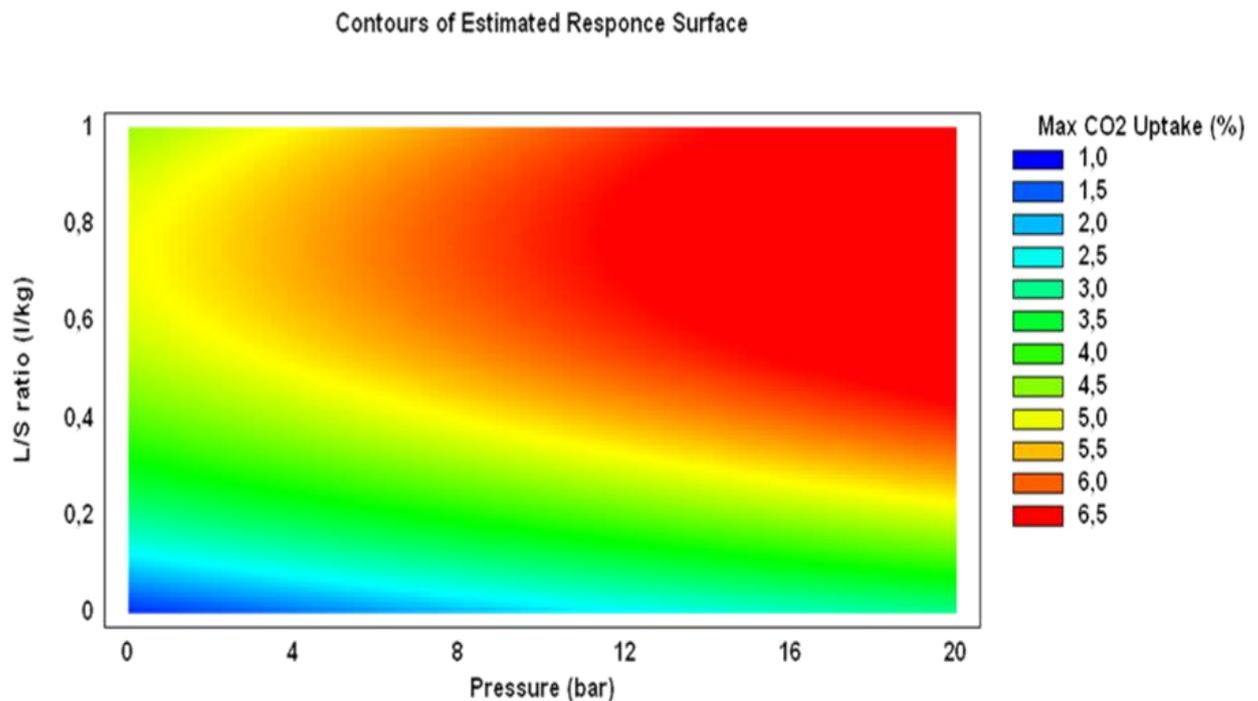


Figura 5.8. Contour plot raffigurante i risultati dell'analisi di regressione multipla

La sperimentazione ha, inoltre, consentito di studiare l'influenza delle condizioni operative adottate sulle cinetiche del processo. In Figura 5.9 sono riportate le cinetiche di sequestro in funzione del tempo e del rapporto L/S, a pressione costante (da 1 a 20 bar): osservando i grafici, si denota una forte influenza legata al contenuto d'acqua.

Per valutare il modo in cui il contenuto d'acqua abbia influenzato la velocità di reazione, per ciascuna sperimentazione è stato ricavato il parametro cinetico k (Tabella 5.5) mediante l'utilizzo delle equazioni 5.2 e 5.3. Successivamente, è stata condotta un'analisi di regressione

al fine di verificare quale equazione è in grado di descrivere, in maniera appropriata, le curve di carbonatazione. I risultati dell'analisi mostrano che i test condotti ad un rapporto L/S pari a 0 l/kg sono adeguatamente descritti dall'equazione esponenziale del primo ordine (5.2) in virtù del più alto r^2 riscontrato, mentre al crescere del contenuto d'acqua si verifica una variazione della cinetica di carbonatazione che comporta, a sua volta, un cambiamento della legge teorica che descrive le curve, passando ad un modello del secondo ordine.

Tabella 5.5. Parametro cinetico k relativo ai modelli del primo e secondo ordine (equazione 5.2 e 5.3)

P (bar)	L/S (l/kg)	1° ordine (n = 1)		2° ordine (n = 2)	
		k (h ⁻¹)	r ² -	k (h ⁻¹)	r ² -
1	0	0.021	0.88	0.034	0.79
	0.2	0.081	0.95	0.140	0.96
	0.4	0.129	0.86	0.262	0.93
	1	0.065	0.8	0.126	0.87
5	0	0.013	0.89	0.019	0.80
	0.2	0.078	0.95	0.138	0.98
	0.4	0.245	0.96	0.449	0.97
	1	0.085	0.91	0.151	0.95
10	0	0.019	0.98	0.029	0.91
	0.2	0.129	0.95	0.233	0.96
	0.4	0.118	0.78	0.255	0.86
	1	0.177	0.95	0.322	0.96
20	0	0.014	0.91	0.019	0.87
	0.2	0.167	0.93	0.334	0.94
	0.4	0.377	0.95	0.668	0.96
	1	0.247	0.95	0.458	0.96

Dall'osservazione del coefficiente k si evince che la velocità di reazione aumenta al crescere del contenuto d'acqua, raggiungendo il massimo ad un L/S di 0.4 l/kg per poi diminuire a valle di un ulteriore incremento del rapporto L/S a 1 l/kg. L'unica eccezione è rappresentata dalla prova condotta a $P = 10$ bar, in cui la cinetica di carbonatazione continua a crescere anche a $L/S = 1$ l/kg.

Il rallentamento delle cinetiche, dovuto ad un elevato contenuto d'acqua, potrebbe essere dovuto ad una difficoltosa diffusione della CO_2 attraverso lo spessore aumentato del film d'acqua intergranulare (Bacocchi et al., 2009).

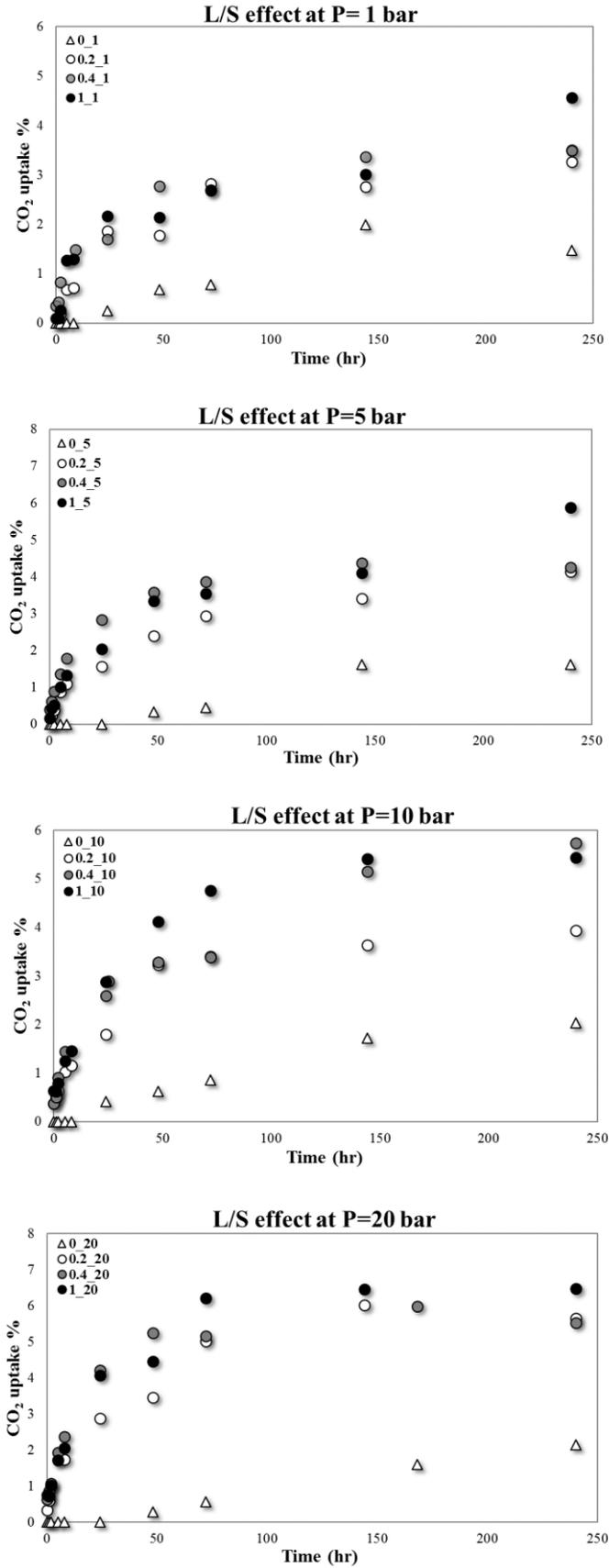


Figura 5.9. Effetto del rapporto L/S sulle cinetiche di carbonatazione: a) P = 1bar; b) P = 5bar; c) P = 10bar; d) P = 20bar

Per quanto concerne l'influenza della pressione, la Figura 5.10 mostra le cinetiche di carbonatazione ottenute ad un rapporto L/S prefissato di 0.4 l/kg. Come confermato dal grafico stesso, ad ogni aumento di pressione, corrisponde un incremento della velocità di reazione. Invece, la prova condotta a pressione $P = 10$ bar presenta una cinetica inaspettatamente più lenta rispetto a quella effettuata a 5 bar.

In generale, i risultati sono in accordo rispetto a quanto riscontrato in letteratura: difatti, il ruolo svolto dalla pressione nel processo di carbonatazione è stato ampiamente studiato da diversi autori (Sipila et al., 2008; Rendek et al., 2006), i quali hanno scoperto che la pressione svolge un ruolo considerevole nel velocizzare le cinetiche di reazione, ma non influisce sulla quantità finale di minerali carbonati formati. L'utilizzo di elevate pressioni favorisce la solubilizzazione della CO_2 , determinando un calo del pH, causato dalla formazione dell'acido carbonico che, a sua volta, favorisce l'estrazione degli elementi alcalini dalla matrice del materiale.

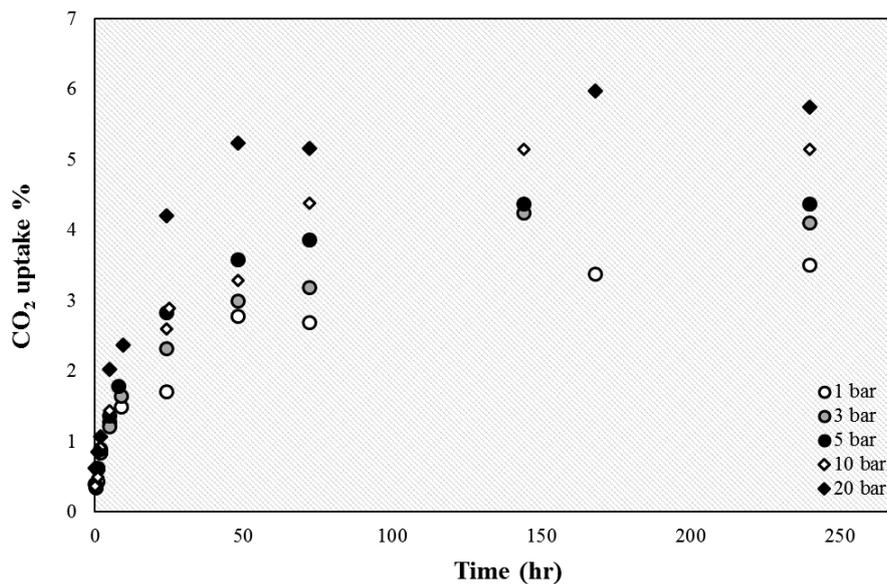


Figura 5.10. Effetto della pressione sulle cinetiche di carbonatazione

Al fine di ricavare considerazioni quantitative utili a comprendere meglio gli effetti dei parametri operativi sulla velocità del processo, è stata ripetuta l'analisi di regressione multipla, utilizzando l'equazione 5.4. Il modello di regressione finale (equazione 5.7) ha evidenziato un coefficiente di correlazione pari all'86 %, indicando una buona influenza delle variabili predittive sulla cinetica di carbonatazione. Anche in questo caso, è emerso che il contenuto d'acqua influisce maggiormente sulla velocità di reazione rispetto alla pressione. In particolare, Il grafico mostrato in Figura 5.11 suggerisce che il massimo valore del parametro cinetico k possa essere raggiunto in corrispondenza di un contenuto d'acqua di circa 0.6-0.8 l/kg e una pressione di 16-20 bar.

$$k = -0.023 - 0.002 \cdot P_{CO_2} + 1.277 \cdot \frac{L}{S} + 0.016 \cdot P_{CO_2} \cdot \frac{L}{S} + 0.0003 \cdot (P_{CO_2})^2 - 1.161 \cdot \left(\frac{L}{S}\right)^2 \quad (5.7)$$

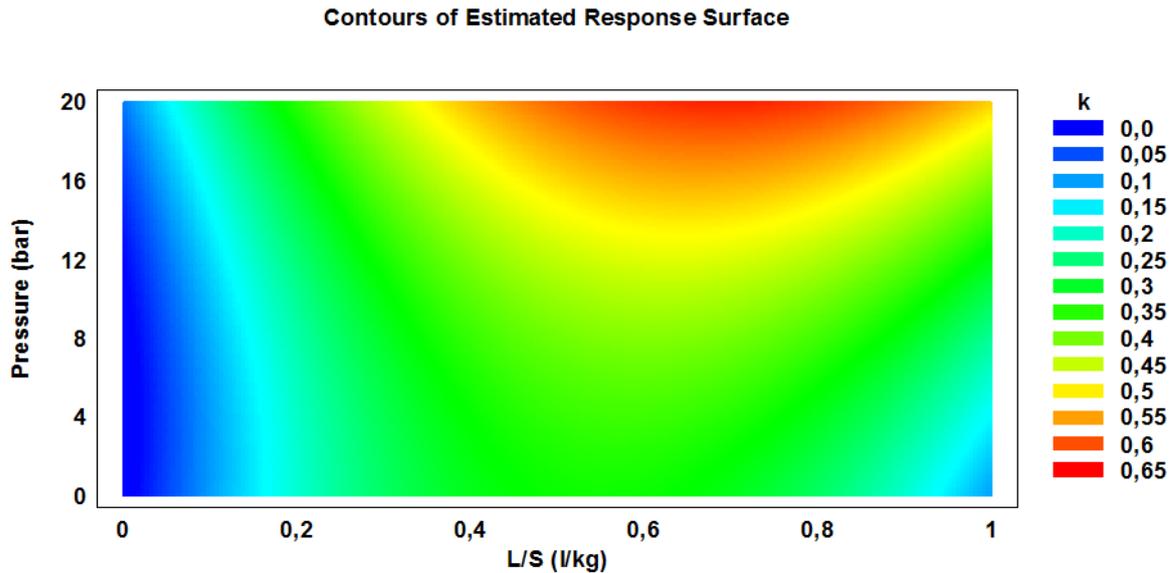


Figura 5.11. Contour plot raffigurante i risultati dell'analisi di regressione multipla

5.5 Prove di carbonatazione slurry

5.5.1 Influenza del contenuto d'acqua e della granulometria

La presente sperimentazione ha avuto come obiettivo quello di valutare l'influenza della granulometria e del contenuto d'acqua sulla capacità di sequestro della CO₂ della scoria Waelz. Pertanto, sono state svolte prove di carbonatazione slurry, utilizzando una temperatura di 25 °C e una pressione di 5 bar, dimensioni granulometriche inferiori a 4 e 1 mm, rapporti L/S di 2.5, 5 e 10 l/kg, e un tempo di permanenza all'interno del reattore pari a 24 h. Il grado di sequestro al termine delle prove è stato valutato attraverso l'analisi del carbonio totale, mediante CHN.

Lo schema delle prove viene riportato schematicamente nella seguente Tabella 5.6:

Tabella 5.6. Schema degli esperimenti di carbonatazione

L/S [l/kg]	D ₁₀₀ [mm]	Pressure [bar]	Temperature [°C]
2.5	4	5	25
	1		
5	4		
	1		
10	4		
	1		

Il sequestro di CO₂ finale e la corrispettiva resa di carbonatazione sono mostrati in Figura 5.12. In generale, dal grafico si evince come le condizioni operative abbiano prodotto variazioni significative nell'uptake finale, raggiungendo un massimo del 9.31 % per il campione carbonatato ad un rapporto L/S = 10 l/kg e avente granulometria inferiore a 1 mm.

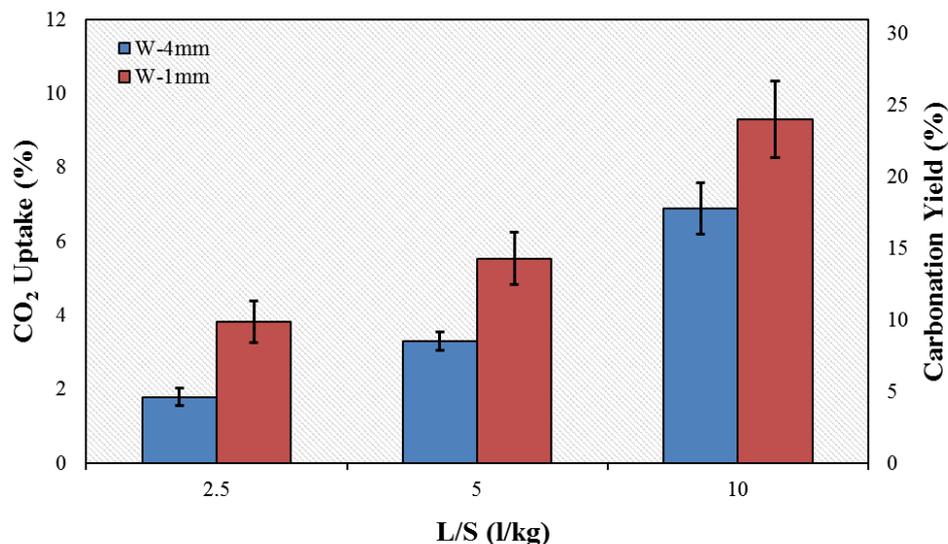


Figura 5.12. Massimi sequestri di CO₂ e corrispettive rese di conversione in funzione della granulometria e del L/S ($P = 5$ bar; $T = 25$ °C; $t = 24$ h).

I risultati sembrano confermare quanto già avvenuto nelle prove ad umido: il pretrattamento di riduzione granulometrica ha consentito di accrescere la reattività del materiale verso la CO₂ grazie alla maggiore superficie specifica delle particelle più fini, permettendo ad una quantità maggiore di elementi alcalini reattivi di passare in soluzione.

Anche in questo caso, si ipotizza che le reazioni di carbonatazione, come già spiegato nel paragrafo 5.4.1, potrebbero evolversi dalla superficie del grano secondo il meccanismo dell'unreactive core-type model, ostacolando il processo di diffusione della CO₂ all'interno dei pori, impedendo la dissoluzione degli ioni dagli strati più interni e, di conseguenza, la precipitazione degli stessi sotto forma di carbonati.

Per quanto riguarda l'influenza del contenuto d'acqua, la Figura 5.10 evidenzia che ad ogni aumento del rapporto L/S, corrisponde un maggiore sequestro di CO₂. Anche in questo caso, la maggiore quantità d'acqua può aver favorito la solvatazione e l'idratazione della CO₂ all'interno della fase liquida, abbassando il pH e favorendo il rilascio di elementi alcalini dalla matrice solida (Iizuka et al., 2004). Un'altra possibile spiegazione del fenomeno è dovuta al fatto che, assumendo un valore fissato della solubilità dei minerali di partenza in soluzione acquosa, un elevato rapporto L/S comporta un maggiore trasferimento di massa degli elementi reattivi e della CO₂ in fase liquida e, pertanto, un maggiore grado di conversione in carbonati.

Da un confronto con i risultati delle prove ad umido svolte in condizioni operative affini, dopo un tempo di reazione di 24 ore, emerge che i sequestri dei campioni aventi granulometria inferiore ai 4mm, ottenuti ad un rapporto L/S di 5 e 10 l/kg, sono più alti. Invece, per quanto riguarda il materiale W1mm, solo il test condotto a L/S = 10 l/kg ha mostrato capacità di sequestro superiori alle prove wet. Presumibilmente, in condizioni slurry si è verificata una limitazione del trasferimento di massa tra le diverse fasi solido/liquido/gas rispetto alle condizioni wet. Tuttavia, l'agitazione operata durante il corso delle prove slurry può aver

favorito l'omogeneizzazione della sospensione, migliorando il trasferimento di massa e determinando una più efficace cinetica di precipitazione dei carbonati di neoformazione.

5.6 Effetto della carbonatazione sulla mineralogia

È noto che le reazioni di carbonatazione comportano trasformazioni mineralogiche dovute alla formazione di minerali carbonati, determinando cambiamenti di composizione del materiale.

L'evoluzione della mineralogia è stata valutata in funzione dei parametri operativi analizzati per le prove di carbonatazione ad umido. Un primo studio è stato condotto sulle cinetiche di carbonatazione di campioni aventi differente granulometria (W0.5mm e W0.045mm) con lo scopo di osservare le differenze mineralogiche che si generano durante il corso della prova.

La Tabella 5.7 e la Figura 5.13 illustrano i cambiamenti mineralogici osservati dall'analisi XRD sui campioni W0.5mm e W0.045mm, prelevati dopo mezz'ora e 48 ore di reazione. Come si deduce dal paragrafo 5.3, la mineralogia del materiale di partenza è caratterizzata dalla presenza prevalentemente di ossidi di ferro (wüstite), silicati di calcio (larnite), calco alluminati (mayenite) e ossidi di manganese (hausmannite).

Il minerale carbonato di calcio è stato osservato in entrambi i campioni, subito dopo 30 minuti di reazione, confermando che le cinetiche di carbonatazione sono relativamente veloci. Inoltre, la Figura 5.11 rimarca l'avvenuta formazione di altre fasi carbonatiche. In particolare, il picco presente al $2\theta = 29^\circ$ può essere attribuito alla presenza di kutnohorite $[\text{Ca}(\text{Mn},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2]$. Spostandosi lungo la parte destra del pattern, si può osservare la presenza di altri segnali. Ad esempio, il segnale basso, presente tra il $2\theta = 29^\circ$ e 33° , è direttamente correlato alla presenza di fasi carbonatiche amorfe.

Tabella 5.7. Evoluzione mineralogica dei campioni W4mm e W0.5. La X indica la presenza del minerale in quantità superiori allo 0.5-1 %.

		Time (h)									
		0.5	1	2	5	10	24	48	72	144	240
Wüstite (FeO)	W0.5mm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	W0.045mm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Calcite (CaCO ₃)	W0.5mm	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-
	W0.045mm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Mayenite (Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃)	W0.5mm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	W0.045mm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Larnite (Ca ₂ SiO ₄)	W0.5mm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	W0.045mm	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-
Hausmannite (Mn ₃ O ₄)	W0.5mm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	W0.045mm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Kutnohorite (Ca(Mn,Mg)(CO ₃) ₂)	W0.5mm	-	-	-	X	X	X	X	X	X	X
	W0.045mm	-	-	-	X	X	X	X	-	X	X

L'analisi XRD del campione W0.5mm presenta caratteri peculiari distintivi rispetto al W0.045. Infatti, il picco I100 della calcite può essere osservato entro le prime due ore di reazione, mentre in seguito scompare. Invece, il picco relativo al minerale larnite decresce in intensità (Figura 5.13b, plot blu), ma risulta comunque presente anche dopo 240 ore. Al contrario, per quanto

riguarda il campione W0.045mm, il minerale calcite è sempre rilevabile durante tutto l'arco della prova, mentre, trascorse 10 ore di reazione, non è stata più riscontrata la presenza della larnite (Figura 5.13a).

È importante chiarire che i pattern XRD rappresentati in Figura non riportano in maniera chiara e definita le fasi mineralogiche amorphe presenti. Pertanto, è stato necessario integrare tali risultati con quelli derivanti dalle analisi FTIR. Tali analisi hanno confermato quanto sostanzialmente osservato dall'XRD ed hanno inoltre permesso di rilevare la presenza di silice amorfa in entrambi i campioni. Stabilito ciò, si potrebbe avanzare l'ipotesi che la calcite, inizialmente presente in forma cristallina, può aver subito un ulteriore processo di ridissoluzione, per poi precipitare nuovamente sotto forma di kutnohorite, più altre fasi amorphe. Si può affermare, inoltre, che il minerale larnite rappresenta, probabilmente, la principale sorgente di ioni calcio per il processo di carbonatazione.

Riassumendo, il meccanismo di sequestro della CO₂ del W0.5mm sembra essere guidato dalla formazione di un doppio sale di Ca e Mn, più la formazione di carbonati amorfì. Viceversa, i prodotti di carbonatazione del W0.045mm sono principalmente calcite, kutnohorite e, in quantità inferiori, carbonati amorfì.

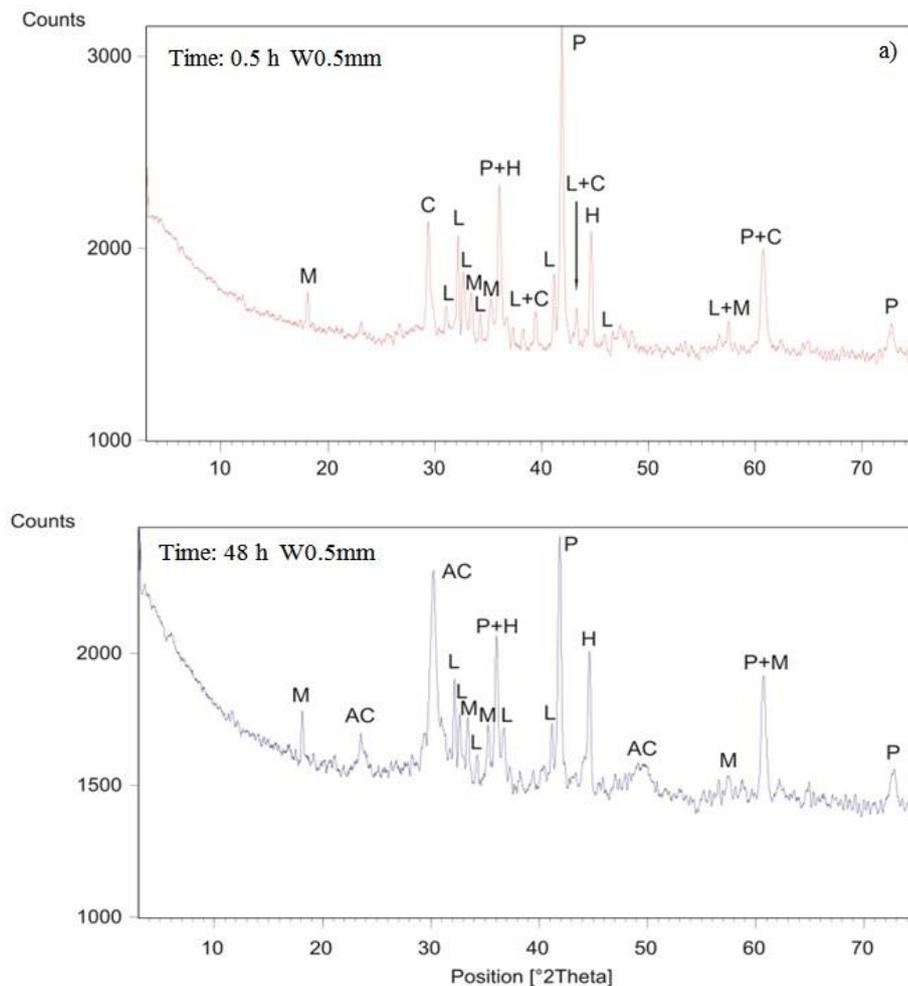


Figura 5.13a. Patterns XRD del campione W0.5mm, dopo 0.5 (red plot) e 48 h (blu plot) di reazione. W = Wüstite; C = Calcite; L = Larnite; H = Hausmannite; M = Mayenite; AC = Carbonati amorfì + Kutnohorite.

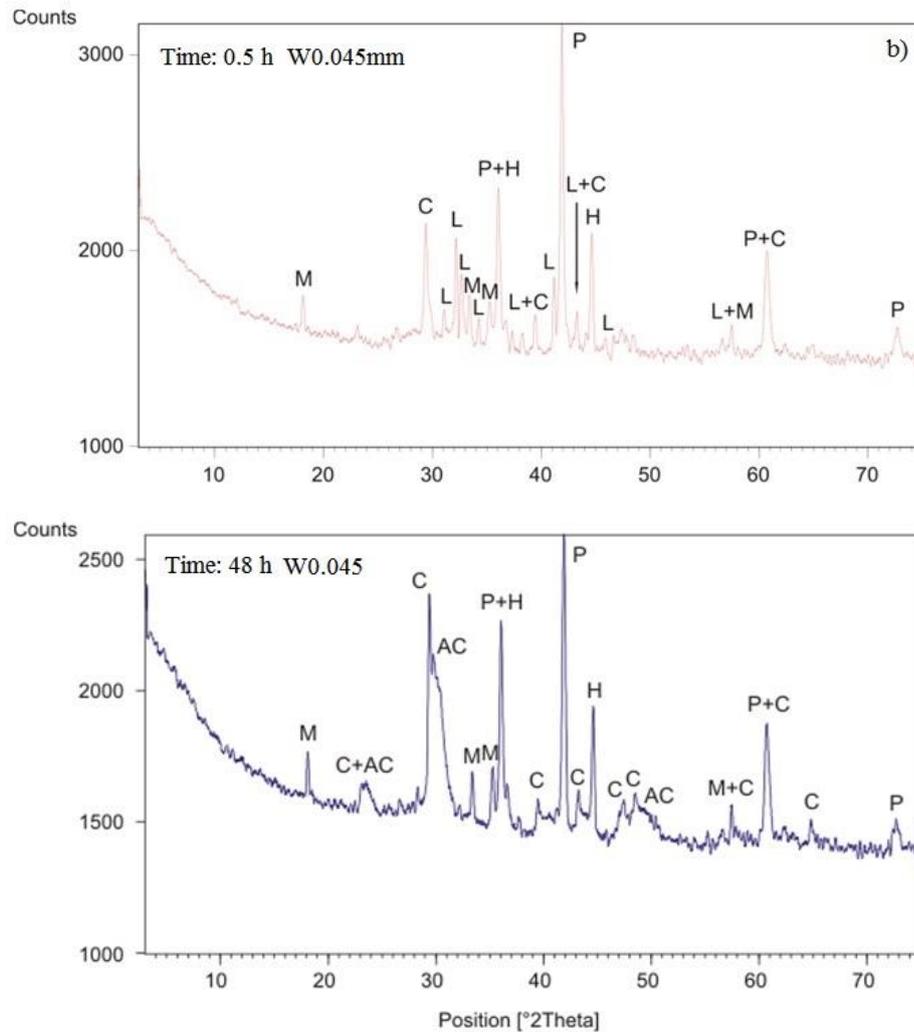


Figura 5.13b. Patterns XRD del campione W0.045mm (b), dopo 0.5 (red plot) e 48 h (blu plot) di reazione. W = Wüstite; C = Calcite; L = Larnite; H = Hausmannite; M = Mayenite; AC = Carbonati amorfi + Kutnohorite.

Una seconda analisi mineralogica è stata condotta sul campione W4mm, carbonatato ad un L/S di 1 l/kg e una pressione di 20 bar. La Figura 5.14 riporta la sequenza dei pattern XRD corrispondenti ai diversi tempi di prelievo del campione dal reattore. Anche in questo caso, il picco I100 della larnite diminuisce di intensità durante tutto l'arco della prova, rappresentando la principale fonte di ioni Ca. L'area in grigio, mette in risalto la formazione progressiva di nuovi picchi dovuti alla generazione di nuove fasi mineralogiche carbonatiche. Combinando l'analisi XRD con la FTIR è stato possibile riconoscere che il processo di carbonatazione ha comportato principalmente la precipitazione di carbonati amorfi, a partire dalle 24 ore, e di kutnohorite, dopo 72 ore. I picchi della calcite sono riconoscibili in relazione ai prodotti di carbonatazione accessori.

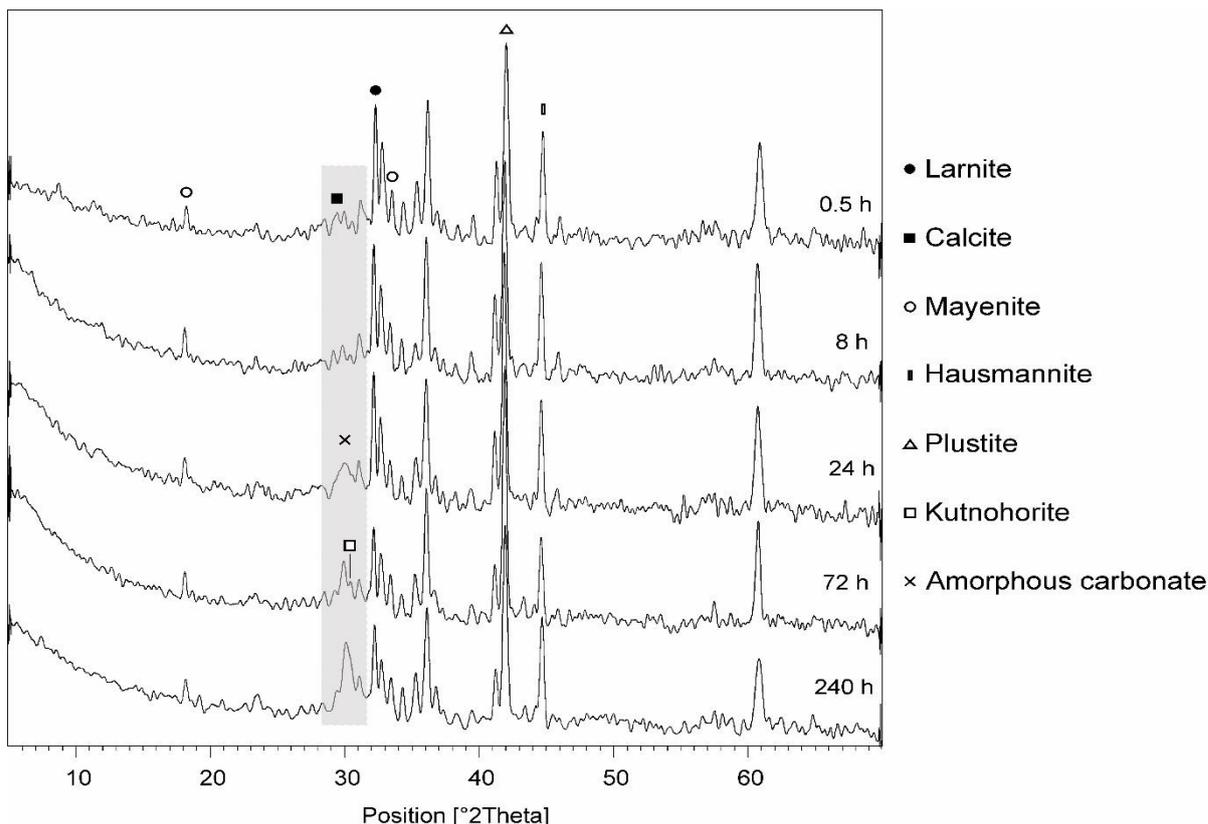


Figura 5.14. Evoluzione mineralogica campione W4mm ($L/S = 1$ l/kg; $P = 20$ bar), dopo 0.5, 8, 24, 72 e 240 h. L'area in grigio evidenzia i picchi attribuiti alle fasi mineralogiche di neoformazione.

5.6 Test ANC

Il confronto della capacità di neutralizzazione degli acidi da parte dei campioni Waelz, prima e dopo carbonatazione è riportato in Figura 5.15. I due campioni di scoria mostrano curve di titolazione degli acidi differenti tra loro, con un pH che decresce da 10.46, per il campione grezzo (macinato sotto 0.045 mm), a circa 8.3, per il materiale carbonatato ($L/S = 0.4$ l/kg; $P = 5$ bar; $D_{100} < 0.045$ mm).

La curva del campione non trattato evidenzia una serie di inflessioni, senza mostrare un plateau ben definito. Questo comportamento suggerisce che la capacità di neutralizzazione acida viene esercitata da diversi minerali alcalini, ma nessuno di essi è presente in quantità elevate.

Come conseguenza del processo di carbonatazione, l'andamento della curva ANC del campione carbonatato presenta un andamento differente. Le reazioni di carbonatazione comportano la dissoluzione delle fasi minerali presenti nella matrice del rifiuto, generandone di nuove. I carbonati di neoformazione possiedono una diversa solubilità e, pertanto, le caratteristiche del residuo cambiano. Infatti, come si può osservare dal grafico, la curva presenta un plateau all'interno del range di pH 7-7.5, la cui presenza è associata ad un sistema tampone esercitato dal minerale calcite.

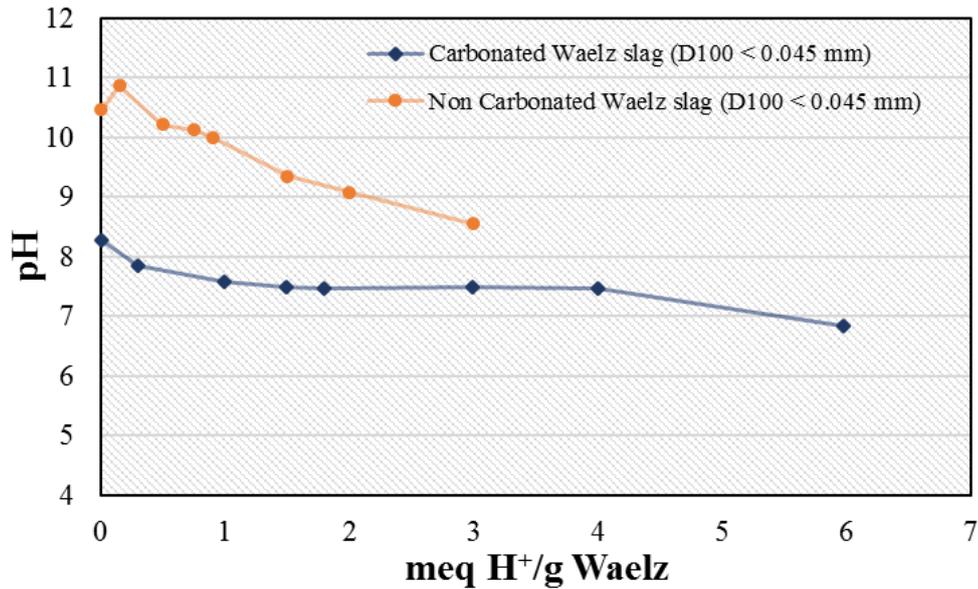


Figura 5.15. Effetto della carbonatazione sulla capacità di neutralizzazione acida della scoria

5.7 Test di cessione

In Tabella 5.8 sono riportati i risultati dei test di cessione EN12457-2, condotti su campioni di scoria Waelz grezzi e carbonatati, secondo un rapporto L/S di 0 e 1 l/kg, una pressione di 20 bar e una durata complessiva della prova di 240 ore. Insieme alla concentrazione degli elementi nel lisciviato, la tabella riporta il pH della soluzione ed un confronto con i valori limite stabiliti dall'Unione Europea per l'accettazione in discarica dei rifiuti inerti.

Per quanto riguarda il campione non carbonatato, è stato osservato che la concentrazione nel lisciviato di Mo e Sb risulta superiore ai valori normati. Coerentemente con i gradi di sequestro mostrati in Figura 5.8, i test condotti ad un L/S = 1 l/kg mostrano un significativo abbassamento del pH, mentre non avviene nessuna variazione nei test a L/S = 0 l/kg.

In generale, in accordo con quanto riportato in letteratura, il processo di carbonatazione accelerata ha influito sulla mobilità di alcuni metalli pesanti. Si può notare che la concentrazione di Ba decresce significativamente in entrambi i materiali, probabilmente a causa della formazione di BaCO₃, il quale può essere, a sua volta, incorporato all'interno della struttura del CaCO₃, riducendo il coefficiente di attività e, quindi, la solubilità (Huijgen et al., 2006; Gunning et al., 2010). Viceversa, la formazione di minerali carbonati determinerebbe un meccanismo di rilascio del Sb in soluzione e, pertanto, la lisciviazione di questo elemento aumenta dopo carbonatazione, raggiungendo valori per i quali si richiede lo smaltimento in discariche per rifiuti pericolosi (Cornelis et al., 2006; Baciocchi et al., 2009). Per quanto riguarda i restanti elementi analizzati, non si riscontrano variazioni significative.

Tabella 5.8. Risultati dei test di cessione EN 12457-2 prima e dopo carbonatazione e confronto con i limiti normativi EU per l'accettazione in discarica. DL = detection limit.

Elements (mg/l)	Untreated	Carbonated L/S=0 (l/kg)	Carbonated L/S=1 (l/kg)	Inert waste landfills	NH landfill	H landfill (mg/l)
As	< DL	< DL	< DL	0.05	0.2	2.5
Ba	0.102±0.048	0.050±0.007	0.060±0.021	2	10	30
Cd	< DL	< DL	< DL	0.004	0.1	0.5
Cr	< DL	< DL	< DL	0.05	1	7
Cu	< DL	0.007±0.002	< DL	0.2	5	10
Mo	0.379±0.080	0.247±0.037	0.385±0.009	0.05	1	3
Ni	0.009±0.002	< DL	0.011±0.007	0.04	1	4
Pb	< DL	< DL	< DL	0.05	1	5
Sb	0.030±0.002	0.063±0.003	0.165±0.019	0.006	0.07	0.5
Se	< DL	< DL	< DL	0.01	0.05	0.7
Zn	0.029±0.014	0.035±0.009	0.019±0.011	0.4	5	20
pH (-)	11.63±0.91	11.65±0.21	9.47±0.05			

5.8 Modellazione Geochimica

L'influenza della carbonatazione accelerata sulla mobilità degli elementi presenti in concentrazioni più significative è stata valutata attraverso un confronto del comportamento al rilascio tra campioni carbonatati a diverso rapporto L/S e diversa granulometria (L/S = 5 e 10 l/kg; D100 = 4 e 1 mm). In particolare, in Figura 5.16 sono riportate le concentrazioni degli elementi Ca, Mg, Na, K, Al e Mn, ricavate a seguito di test ANC, insieme ai risultati della modellazione geochimica. Come ulteriore confronto, vengono riportati anche i dati relativi alla scoria non trattata. Dall'osservazione dei grafici, si può dedurre che il processo di lisciviazione è in gran parte controllato dal pH della soluzione. Tra i cosiddetti macro-elementi, il Ca è sicuramente l'elemento predominante (Figura 5.16a): la concentrazione massima, osservata all'interno di un range di pH di 4-5, risulta simile in tutti i campioni analizzati (circa 8000 mg/l), mentre per pH superiori a 8 la solubilità decresce seguendo comportamenti differenti in base alle condizioni operative utilizzate. Il rilascio di entrambi i campioni W1mm risulta significativamente più basso sia del materiale grezzo, sia del carbonatato W4mm, probabilmente a causa di una maggiore conversione delle specie minerali larnite e mayenite in fasi mineralogiche più stabili, quali kutnohorite e calcite. Nonostante l'analisi XRD, precedentemente svolta, abbia confermato la presenza di questi minerali, le curve di solubilità predette dalla modellazione geochimica presentano una concentrazione di 1-2 ordini di grandezza più bassa rispetto ai risultati sperimentali. Questo fenomeno è comunemente osservato, in particolare nei rifiuti, ed è ancora materia oggetto di studio (Schramke, 1992; Meima e Comans, 1997; Huijgen et al., 2006). Per quanto riguarda il campione non trattato, il controllo della solubilità sembra essere esercitato dalla presenza del silicato monticellite (CaMgSiO₄), minerale solitamente presente come rivestimento refrattario nei forni del processo. Inaspettatamente, la concentrazione di Ca del campione W4mm, è risultata superiore rispetto a quella del campione grezzo. Tale comportamento potrebbe essere attribuito al fatto

che le rese di carbonatazione del campione W4mm sono piuttosto ridotte, per cui non è prevedibile una variazione significativa delle specie controllanti la solubilità rispetto al materiale tal quale.

La lisciviazione del Mg (Figura 5.16b) non subisce variazioni significative, implicando che, probabilmente, non è avvenuta una carbonatazione spinta di questo elemento.

Dal confronto delle curve di solubilità di Na e K (Figura 5.16c e d) si osserva che, nei campioni non carbonatati, l'influenza del pH risulta trascurabile. Al contrario, a seguito del processo di carbonatazione, la solubilità dei due elementi non solo è inferiore a quella del materiale grezzo, ma risulta anche dipendente dal pH, aumentando al diminuire del pH. Questo comportamento potrebbe essere ascrivibile ad una diminuzione della porosità dei grani in seguito a carbonatazione, la quale ostacolerebbe la diffusione degli elementi in soluzione. I risultati ottenuti risultano in accordo con quanto riscontrato in letteratura su altri residui, come bottom ash e malte (van Gerven et al., 2005). Si può asserire, pertanto, che la ridotta solubilità di Na e K è probabilmente dovuta ad una combinazione di meccanismi quali riduzione di porosità, carbonatazione e pH.

La dipendenza dal pH, da parte del rilascio dell'Al, è tipicamente caratteristica del suo comportamento anfotero, e la sua solubilità dipende essenzialmente dalla presenza di idrossidi ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Figura 5.16e). Il processo di carbonatazione ha determinato una maggiore disponibilità dell'elemento in soluzione. La curva di lisciviazione dei campioni può essere modellata adeguatamente dalla solubilità del minerale $\text{Al}(\text{OH})_3$, mentre per pH superiore a 8, il campione non carbonatato sembra esibire la presenza di Gibbsite.

In tutti i campioni analizzati, la solubilità del Mn aumenta rapidamente una volta che il pH si abbassa sotto 10 (Figura 5.16f). A seguito delle reazioni di carbonatazione, non si osservano differenze di rilascio in soluzione. Il controllo della solubilità sembra essere esercitato dal minerale kutnohorite, in accordo con quanto rilevato dall'analisi XRD, e rhodocrosite (MnCO_3), mentre non è stata fornita nessuna indicazione attendibile dal modello geochimico a riguardo del campione non trattato.

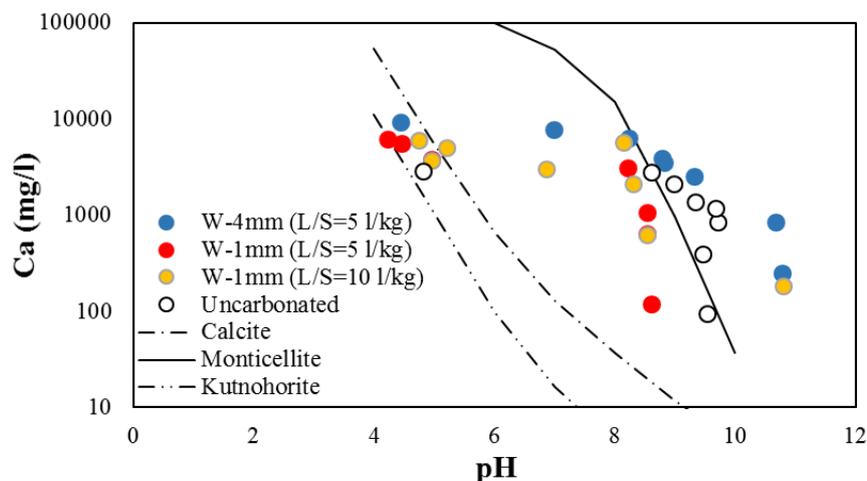


Figura 5.16a. Andamento della concentrazione del calcio in funzione del pH.

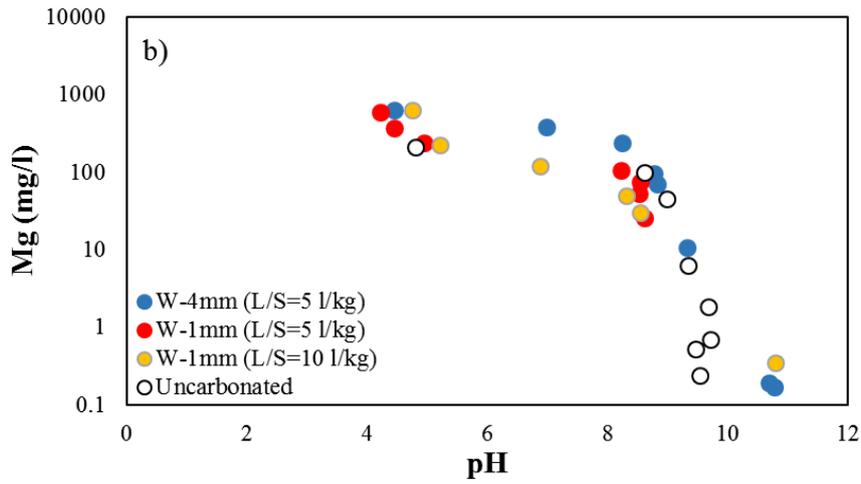


Figura 5.16b. Andamento della concentrazione del magnesio in funzione del pH.

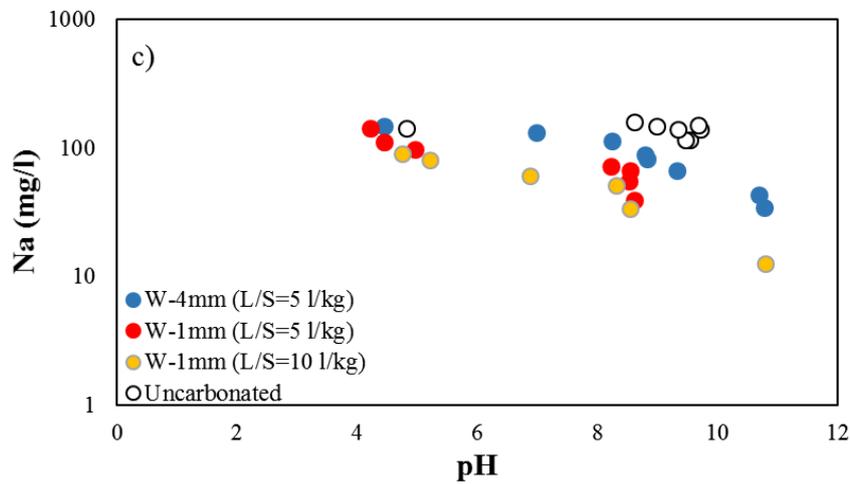


Figura 5.16c. Andamento della concentrazione del sodio in funzione del pH.

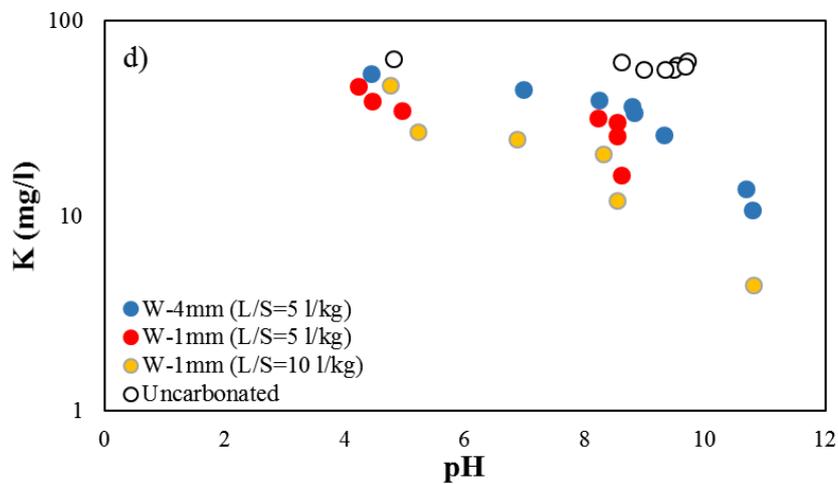


Figura 5.16d. Andamento della concentrazione del potassio in funzione del pH.

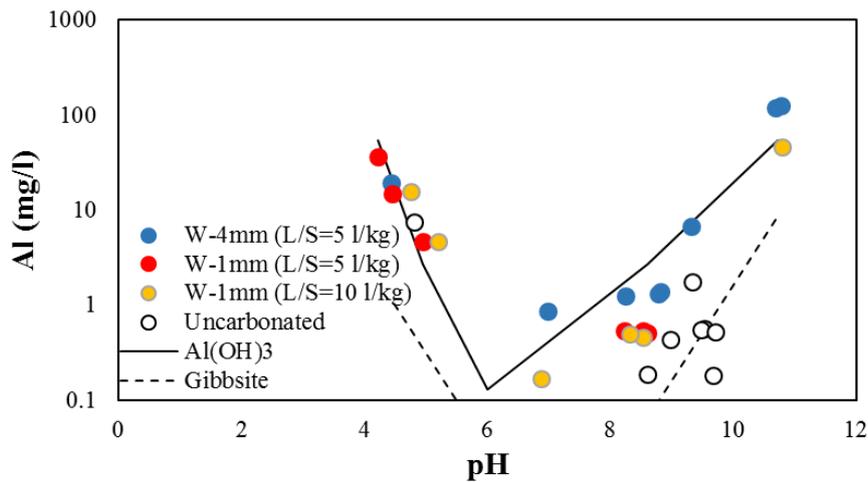


Figura 5.16e. Andamento della concentrazione dell'alluminio in funzione del pH.

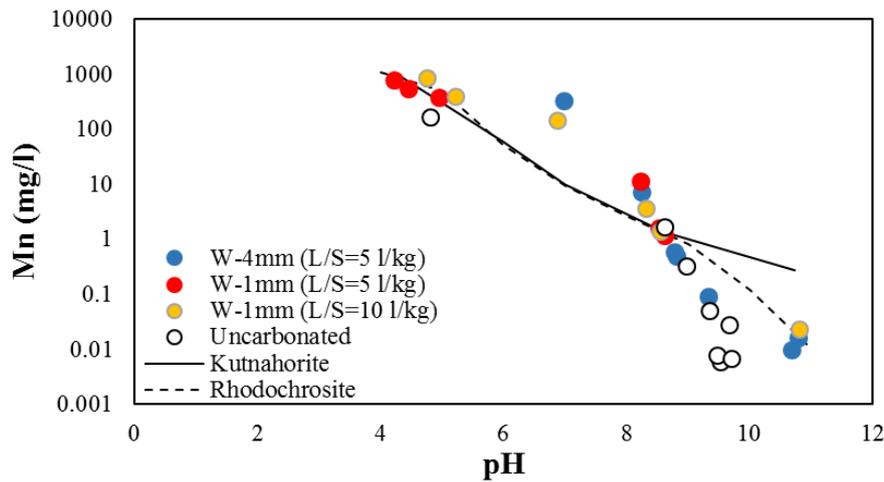


Figura 5.16f. Andamento della concentrazione del manganese in funzione del pH.

5.9 Calcolo dell'energia di macinazione

L'energia necessaria per la comminuzione delle scorie Waelz è stata valutata attraverso la procedura descritta nel paragrafo 4.3.1, calcolando l'indice di Bond. Sul campione rappresentativo, una volta frantumato sotto i 3.327 mm, è stata determinata la curva granulometrica (Figura 5.17), estrapolandone il relativo D₈₀ (2796 μm).

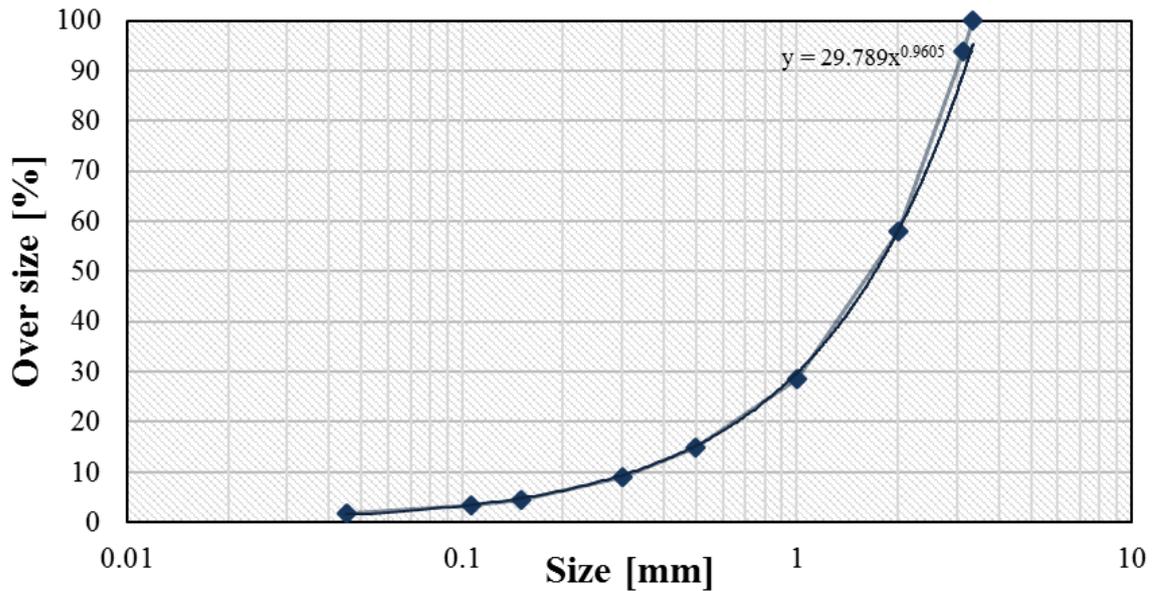


Figura 5.17. Curva di frequenza cumulata del materiale passante in alimentazione al mulino.

Una volta ricavata la massa di alimentazione (m_a), di circa 741.7 g, si è proceduto con l'esecuzione dei cicli di macinazione al fine di determinare l'indice di macinabilità. Come mostrato in Tabella 5.9, affinché la massa passante al vaglio di riferimento si stabilizzasse intorno al 28.6 %, è stato necessario eseguire otto cicli di macinazione. Sul prodotto finale è stata eseguita l'analisi granulometrica che ha permesso di determinare il d_{80} (75 μm) dalla corrispondente curva mostrata in Figura 5.18. Infine, il calcolo dell' I_m è stato effettuato mediante l'equazione 4.3, ed è risultato pari a 1.364 g/rpm

Tabella 5.9. Cicli di macinazione e relative setacciature al vaglio di riferimento (106 μm).

Ciclo	Giri [rpm]	Trattenuto		Passante		Totale	
		[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
1	70	1306.4	90.69	134.1	9.31	1440.5	100
2	70	1339.9	93.11	99.1	6.89	1439.0	100
3	100	1300.2	90.43	137.6	9.57	1437.8	100
4	130	1248.4	86.66	192.1	13.34	1440.5	100
5	200	1148.9	80.19	283.8	19.81	1432.7	100
6	292	1033.8	71.94	403.2	28.06	1437.0	100
7	292	1051.6	73.15	386.0	26.85	1437.6	100
8	298	1025.6	71.24	414.0	28.76	1439.6	100

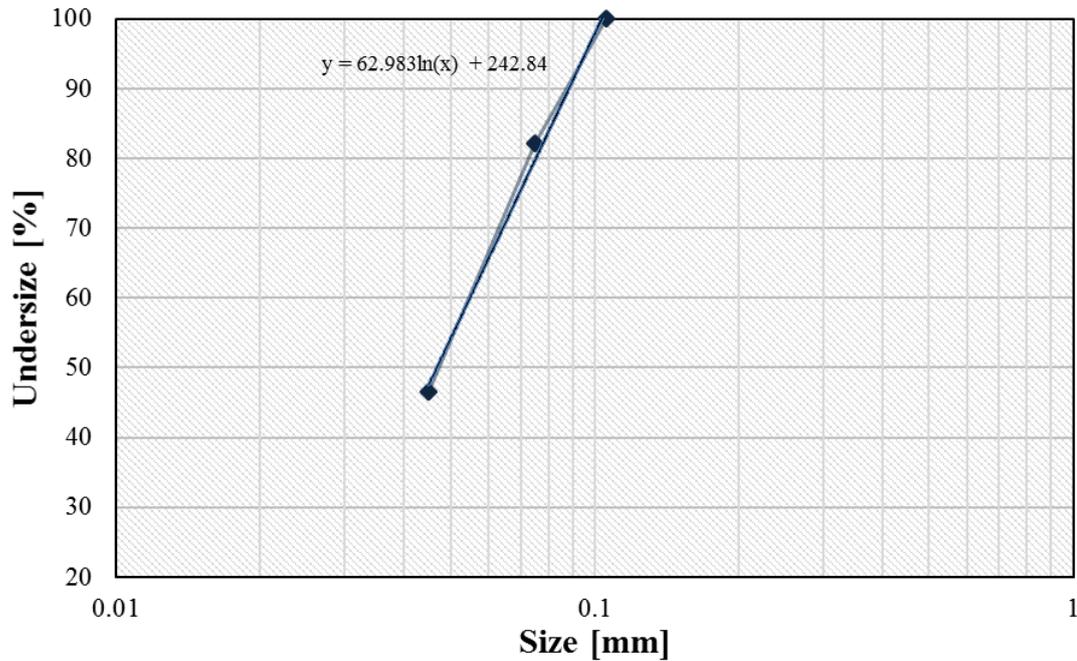


Figura 5.18. Curva di frequenza cumulata del materiale passante prodotto.

Una volta determinati tutti i parametri necessari, è stato possibile calcolare l'indice di Bond (W_i) della scoria Waelz (11.02 kWh/t) e, successivamente, l'energia per la comminuzione del materiale utilizzando le equazioni 4.4 e 4.5. In Tabella 5.10 vengono riportati i diversi consumi energetici associati ai diversi D_{100} impiegati. I risultati evidenziano come il consumo energetico del trattamento di frantumazione e macinazione aumenti al decrescere della granulometria del materiale. In particolare, il processo di macinazione comporta una spesa energetica rilevante rispetto alla frantumazione.

Tabella 5.10. Energia di macinazione associata ai corrispettivi D_{100} .

Final size [mm]	Energy Consumption [kWh/t]
4	0.98
2	1.65
1	2.89
0.5	3.29
0.3	3.77
0.045	19.82

6 CDW: Risultati e discussione

Come descritto in precedenza, sono stati prelevati quattro differenti campioni CDW da un impianto di riciclaggio e uno da un cantiere edile sito in Iglesias. L'obiettivo del lavoro svolto su questa matrice di residui è stato quello di valutarne il potenziale sequestro di CO₂, conducendo test di carbonatazione in fase acquosa (ad umido e slurry) a diversa granulometria (4 e 0.045 mm) e condizioni operative prefissate (durata del processo, pressione della CO₂ e temperatura). Nel presente capitolo saranno mostrati e discussi i risultati concernenti la caratterizzazione fisico-chimica e mineralogica dei materiali, e i risultati delle diverse prove di carbonatazione.

6.1 Caratterizzazione fisica

La Figura 6.1 presenta le curve di distribuzione granulometrica dei diversi materiali ottenuti dopo frantumazione. In generale, tutte le curve espongono un andamento simile, in cui si osserva che i diversi materiali sono costituiti principalmente da una ghiaia molto fine, avente dimensione dei grani prevalentemente compresa tra 4 e 2 mm. Il grafico mostrato in Figura 6.2 mette in evidenza il fatto che tutti i campioni presentano un basso contenuto di materiale fine passante al vaglio 0.125 mm.

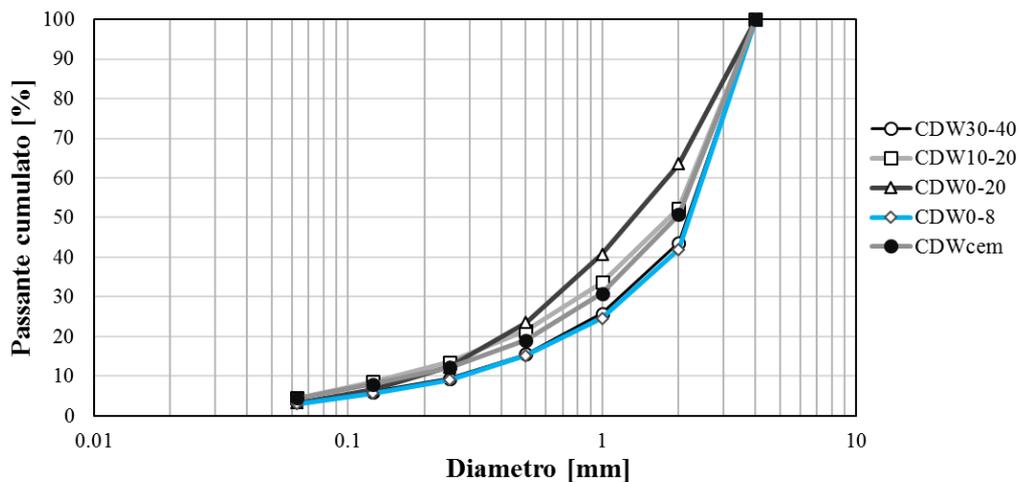


Figura 6.1. Curve granulometriche dei campioni CDW

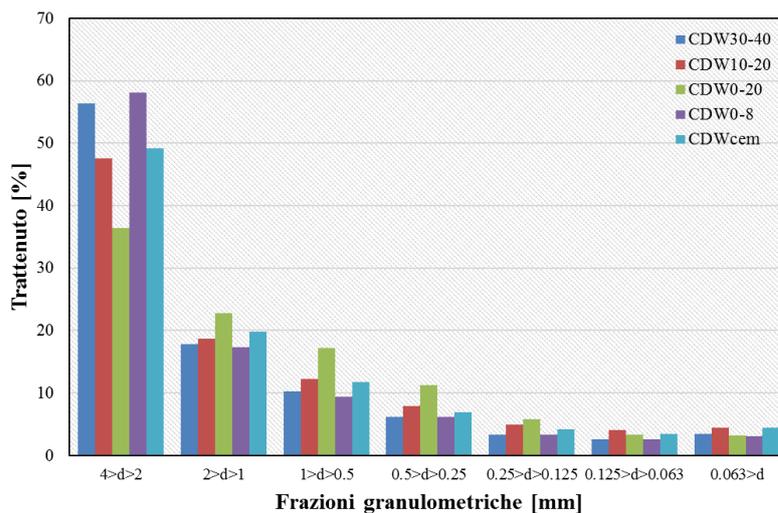


Figura 6.2. Percentuale di trattenuto nelle diverse frazioni granulometriche.

6.2 Composizione elementare

La composizione elementare in termini di elementi maggiori, zolfo totale, contenuto di carbonati iniziale e capacità di sequestro teorico della CO_2 è stata riportata in Tabella 6.1, dalla quale si evince che tutti i residui CDW analizzati contengono elevate quantità, seppur variabili da residuo a residuo, di Ca e Mg. Rispetto alla massa totale del rifiuto, le concentrazioni di Ca variano da un minimo dell'8 %, osservato per il CDW0-20, ad un massimo del 42 % per il CDWcem, mentre il Mg oscilla all'interno di un range compreso tra il 2 e 4 %. Data la tipica variabilità della composizione dei CDW, le concentrazioni riportate in Tabella sono comunque simili ai dati disponibili in letteratura (Baciocchi et al, 2010; Anjiali et al, 2011.; Bianchini et al, 2005; Chang et al, 2012). Nonostante l'elevato contenuto in Ca e Mg, l'analisi calcimetrica condotta su ciascun campione di residuo, ha rivelato che non tutte le specie alcaline sono presenti in forma reattiva. In particolare, il calcestruzzo ha mostrato un elevato contenuto di carbonati (fino al 45 % in peso della massa totale), indicando che gran parte del Ca e Mg non è disponibile per reagire con la CO_2 . Per quanto riguarda i restanti residui, la concentrazione di carbonati varia da un minimo del 10 %, sul CDW10-20, ad un massimo del 21 % sul rifiuto CDW30-40. Pertanto, la capacità di sequestro teorico della CO_2 , calcolata attraverso l'equazione 4.2, è risultata bassa ma simile per tutti i residui considerati, nonostante la differente composizione chimica. I risultati della perdita al fuoco sembrano confermare quanto mostrato dalla calcimetria, indicando un elevato contenuto in idrossidi e carbonati soprattutto per il campione CDWcem.

La concentrazione degli elementi in tracce, mostrata in Tabella 6.2, sottolinea che il bario (Ba) e lo zinco (Zn) sono gli elementi dominanti, presenti a più alte concentrazioni; in particolare, il residuo CDW0-20 mette in evidenza un contenuto in Ba sino a otto volte superiore rispetto ai restanti residui.

Tabella 6.1. *Composizione elementare dei diversi CDW, insieme al contenuto di carbonati e alla capacità di sequestro teorico.*

Element (%)	CDW30-40	CDW10-20	CDW0-20	CDW0-8	CDWcem
Al ₂ O ₃	9.51 ± 0.12	11.97 ± 0.49	8.34 ± 0.04	8.47 ± 0.13	2.46 ± 0.02
Fe ₂ O ₃	2.98 ± 0.04	3.95 ± 0.12	2.36 ± 0.08	2.90 ± 0.07	0.79 ± 0.03
MnO	0.07 ± 0.00	0.06 ± 0.00	0.08 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.15 ± 0.01
MgO	4.46 ± 0.08	2.38 ± 0.07	3.37 ± 0.03	2.46 ± 0.01	2.36 ± 0.06
CaO	15.58 ± 0.18	8.36 ± 0.16	12.11 ± 0.33	13.15 ± 0.10	42.31 ± 1.80
K ₂ O	2.51 ± 0.01	3.43 ± 0.16	2.60 ± 0.08	2.64 ± 0.02	0.83 ± 0.11
Na ₂ O	0.96 ± 0.49	1.00 ± 0.09	0.58 ± 0.14	1.07 ± 0.09	0.32 ± 0.01
TiO ₂	0.35 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.29 ± 0.00	0.07 ± 0.00
SiO ₂	47.30 ± 0.89	58.83 ± 1.12	55.90 ± 0.79	54.82 ± 0.54	19.54 ± 0.12
SO ₃	0.42 ± 0.04	0.36 ± 0.02	0.31 ± 0.00	0.41 ± 0.01	0.46 ± 0.01
LOI (950°C)	16.48	8.68	13.54	13.54	32.94
CO ₃ ²⁻ (%)	21.12	9.62	14.86	15.01	44.62
<i>Th. CO₂ Uptake</i>	7.33	5.08	4.03	4.42	5.46

Tabella 6.2. *Elementi in tracce*

Element (mg/l)	CDW30-40	CDW10-20	CDW0-20	CDW0-8	CDWcem
As	17.25 ± 1.08	2.91 ± 0.20	6.06 ± 0.69	14.10 ± 8.70	9.05 ± 0.09
Ba	784.17 ± 97.21	717.97 ± 9.23	6217.82 ± 47.42	1203.14 ± 132.82	1197.11 ± 9.69
Cd	9.96 ± 2.34	8.88 ± 0.82	8.41 ± 1.36	2.51 ± 1.31	0.42 ± 0.45
Co	5.4 ± 0.97	8.52 ± 0.08	2.37 ± 0.04	6.41 ± 0.12	1.35 ± 0.04
Cr	121.95 ± 1.61	164.38 ± 1.49	147.81 ± 0.29	215.32 ± 0.02	50.68 ± 1.19
Cu	22.23 ± 1.43	28.32 ± 1.17	22.48 ± 0.08	20.69 ± 0.33	26.68 ± 0.33
Mo	0.57 ± 0.60	<DL	0.09 ± 0.00	0.53 ± 0.15	5.34 ± 0.15
Ni	14.53 ± 1.08	20.68 ± 0.46	16.22 ± 0.21	17.06 ± 0.00	10.82 ± 0.07
Pb	69.81 ± 5.88	65.6 ± 2.38	339.73 ± 4.25	124.92 ± 0.3.0	190.02 ± 0.1
Sb	3.54 ± 0.80	3.29 ± 0.44	11.83 ± 0.59	4.18 ± 1.21	4.76 ± 0.24
Se	<DL	<DL	<DL	<DL	0.85 ± 0.44
Tl	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
V	39.49 ± 2.84	68.38 ± 2.1	41.53 ± 0.63	42.77 ± 0.50	31.44 ± 0.10
Zn	1331.35 ± 67.86	1161.04 ± 17.33	1434.61 ± 9.04	310.91 ± 6.88	36.4 ± 6.97

6.3 Composizione mineralogica

L'analisi degli spettri XRD dei CDW non trattati, mostrata in Figura 6.3, ha riscontrato una presenza cospicua essenzialmente di silice (SiO₂), calcite (CaCO₃), dolomite [MgCa(CO₃)₂], Na e K feldspati, più fillosilicati, quali montmorillonite [(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·n(H₂O)],

muscovite $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2]$ e clinocloro $[(Mg_5Al)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8]$. Presumibilmente, la variabilità mineralogica mostrata tra i diversi campioni analizzati, deriva dalla tipica eterogeneità e complessità delle matrici di questi rifiuti. A differenza dei CDW prelevati dall'impianto di riciclaggio, lo spettro XRD del calcestruzzo CDWcem ha evidenziato la presenza di una notevole quantità di portlandite $[Ca(OH)_2]$, mentre non è stato possibile identificare nessun minerale fillosilicato.

A grandi linee, la composizione mineralogica risulta del tutto simile con quanto riscontrato in letteratura. Lo studio di Bianchini et al. (2005) ha confermato la presenza di silice, calcite e feldspati, mentre sono stati identificati, con picchi di intensità minore, minerali di gehlrite e wollastonite (minerali tipici di mattonelle e terracotta). Risultati analoghi sono stati presentati anche da Angulo et al. (2009), in cui quarzo e feldspati costituiscono le fasi mineralogiche presenti in tutti i campioni.

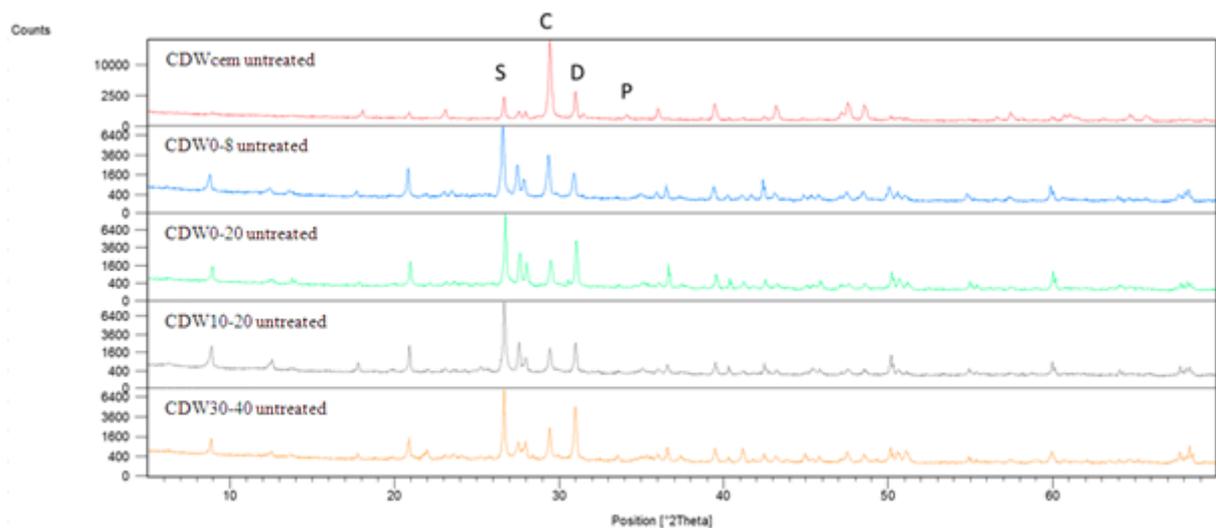


Figura 6.3. Diffattogrammi relativi ai campioni CDW non trattati (C = Calcite; D = Dolomite; S = Silice; P = Portlandite).

6.4 Test ANC

Le curve ANC mostrate in Figura 6.4 rispecchiano la composizione mineralogica dei rifiuti CDW descritta nel precedente paragrafo. Fatta eccezione per il CDWcem, la capacità di neutralizzazione acida dei restanti campioni appare molto simile, mostrando un importante effetto tampone compreso tra valori di pH alcalini e neutri, come sottolineato dai plateau intorno a pH 7-8, che confermano la presenza, in grandi quantità, del minerale calcite. Nello specifico, l'estensione del plateau del campione CDW30-40 è maggiore rispetto a quella degli altri campioni provenienti dal centro di riciclaggio, risultando difatti il materiale con il più alto contenuto di calcio e di carbonati.

D'altra parte, la curva di titolazione del residuo CDWcem mostra una forma differente ed una capacità tampone molto superiore se confrontata con i restanti CDW, indicando, pertanto, diverse fonti di alcalinità. Partendo da un pH alcalino di 12.42, l'aggiunta di 2 mmol di H^+ per grammo di materiale ha determinato una riduzione del pH a circa 7-8, a seguito della quale si estende un vasto plateau. Questo comportamento indica, probabilmente, la presenza di un

sistema tampone iniziale particolarmente debole dovuto alla presenza di idrossidi di calcio, seguito da un altro più esteso causato dalla presenza di calcite, in accordo con quanto osservato dall'analisi XRD.

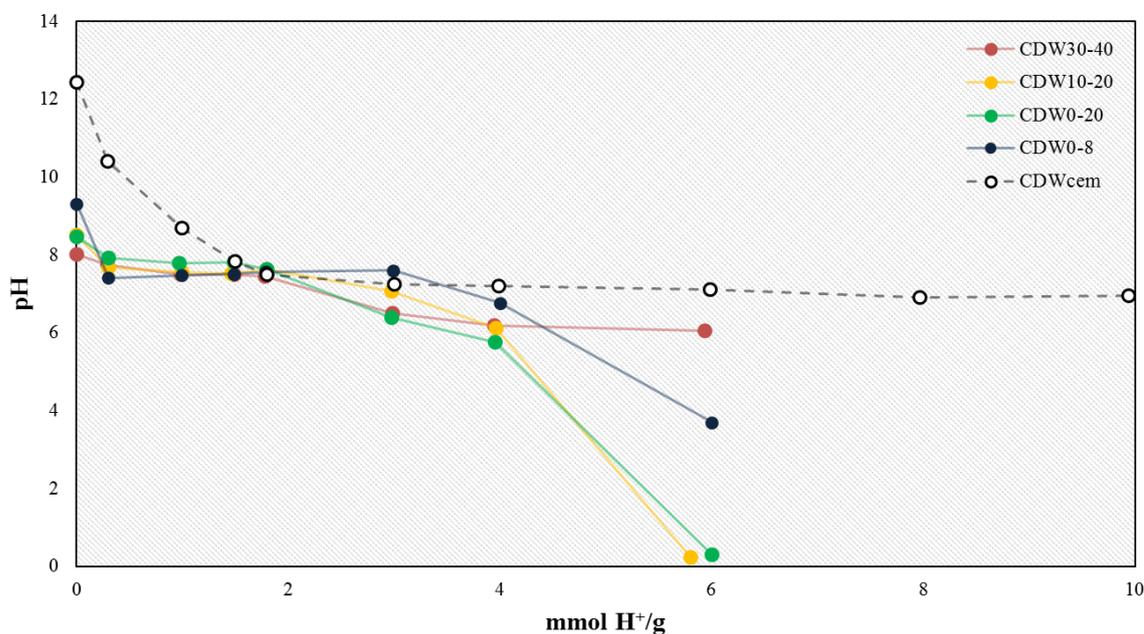


Figura 6.4. Capacità di neutralizzazione acida dei campioni non trattati CDW30-40, CDW10-20, CDW0-20, CDW0-8, CDWcem.

6.5 Test di cessione

I risultati dei test di conformità 12457-2, condotti sui campioni non carbonatati, sono riportati in Tabella 6.3 insieme ai valori limite previsti dall'Unione Europea per lo smaltimento in discarica per rifiuti inerti. Come previsto, ad eccezione del CDWcem, la concentrazione degli elementi nel lisciviato si è dimostrata modesta, confermando che i diversi rifiuti prelevati dal centro di riciclaggio, dal punto di vista normativo, possono essere smaltiti presso una discarica per rifiuti inerti. Al contrario, il campione CDWcem, nonostante la concentrazione della maggior parte degli elementi analizzati sia inferiore al limite di rilevabilità dello strumento, sottolinea una mobilità in Ba e Mo decisamente superiore ai limiti imposti per lo smaltimento in discarica per inerti. A testimonianza dell'eterogeneità e complessità di composizione dei CDW, differenti risultati sono stati ottenuti in uno studio condotto da Butera et al. (2014), in cui è stata osservata una rilevante mobilità di elementi come cromo, solfati e cloruri, in campioni contenenti tracce di muratura e in parte carbonatati.

Tabella 6.3. Risultati test di cessione 12457-2 condotti sui CDW non trattati

Elements	CDW30-40	CDW10-20	CDW0-20	CDW0-8	CDWcem	Inert waste landfills
As	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.05
Ba	0.041	0.027	0.086	0.056	5.584	2
Cd	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.004
Cr	0.019	0.024	0.011	0.027	0.005	0.05
Cu	< DL	< DL	0.006	0.006	< DL	0.2
Mo	0.007	0.004	0.008	0.012	0.068	0.05
Ni	< DL	< DL	0.012	< DL	< DL	0.04
Pb	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.05
Sb	< DL	< DL	0.005	0.006	< DL	0.006
Se	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.01
Zn	< DL	< DL	< DL	0.022	< DL	0.4

6.6 Prove di carbonatazione accelerata

La capacità di sequestro dei rifiuti CDW è stata valutata attraverso la conduzione di diversi test di carbonatazione in fase acquosa, ad una temperatura di 25 °C e una pressione di esercizio pari a 5 bar. In particolare, sono stati utilizzati due differenti rapporti L/S: 0.4 l/kg e 5 l/kg, corrispondenti rispettivamente ad un percorso di carbonatazione ad umido e slurry. Per quanto riguarda il percorso ad umido, le prove sono state condotte su CDW aventi granulometria passante a 4 mm e 45 micrometri, mentre i test slurry sono stati condotti esclusivamente sul materiale finemente macinato.

In Figura 6.5 sono riportati i risultati dei test di carbonatazione, espressi in termini di CO₂ uptake e resa di conversione (η [%]). Si può notare come, al variare delle condizioni operative si siano ottenute considerevoli variazioni del grado di sequestro: il massimo assorbimento di CO₂ è stato raggiunto dal campione CDWcem a seguito di macinazione sotto 45 μm e seguendo un percorso di carbonatazione slurry, mentre il più basso è stato osservato sul materiale CDW10-20, indipendentemente dalle condizioni operative utilizzate.

La differente granulometria si è rivelata un parametro operativo in grado di influenzare attivamente il processo di cattura della CO₂. Infatti, le prove condotte sui CDW, aventi dimensione dei grani sotto 4 mm, hanno mostrato un basso valore di uptake, in particolare per il CDW10-20, sul quale non è stata rilevata nessuna attività di sequestro. Viceversa, a seguito del trattamento di macinazione, il grafico riportato in figura evidenzia un generale incremento del grado di carbonatazione. Questo comportamento può essere legato ad una maggiore superficie specifica del materiale a seguito di pretrattamento di macinazione, il quale sembra aver favorito e facilitato la dissoluzione dei minerali alcalini in soluzione, aumentando conseguentemente la reattività verso la CO₂ (Huijgen et al., 2004).

In letteratura esistono pochissimi studi concernenti la carbonatazione dei residui CDW; in particolare, un'analisi condotta da Anjali et al. (2011) ha avuto come obiettivo quello di esaminare la fattibilità del processo di carbonatazione attraverso l'utilizzo di CDW generati in

India. Le prove di carbonatazione sono state condotte seguendo un percorso ad umido alla temperatura di 40 °C e cambiando il rapporto L/S, da un minimo di 0.2 ad un massimo di 1.2 l/kg. Dai risultati è emerso che un L/S di 0.4 l/kg rappresenta il contenuto d'acqua ottimale per la carbonatazione dei rifiuti in fase wet, raggiungendo un grado di sequestro del 9 %. Dal confronto con i risultati della presente sperimentazione si può notare che sono stati raggiunti gradi di carbonatazione più bassi, probabilmente a causa della diversa composizione della matrice e del più alto contenuto di carbonati inizialmente presente, rendendo la maggior parte del Ca indisponibile per la reazione.

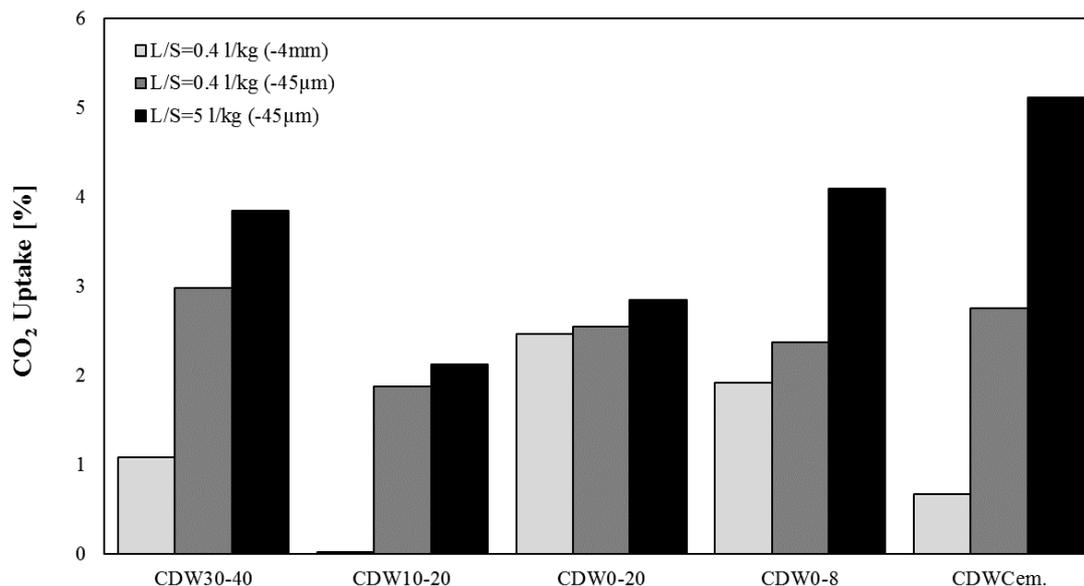


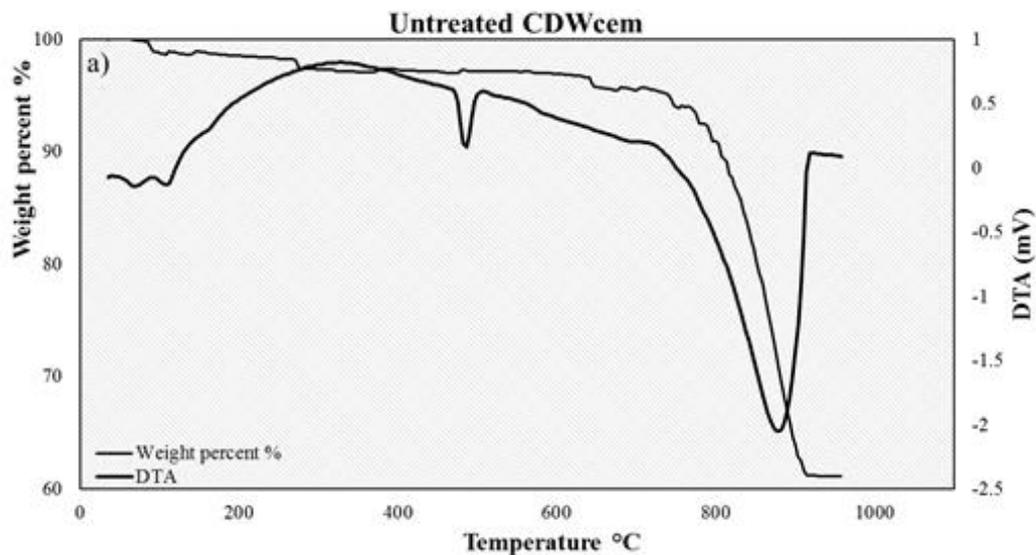
Figura 6.5. Gradi di sequestro e rese di conversione dei CDW alle diverse condizioni operative.

Per quanto riguarda l'effetto del contenuto d'acqua, il grafico riportato in figura (in particolare le barre nere) rende evidente che i sequestri più alti sono stati ottenuti a seguito delle prove di carbonatazione in fase slurry, con un valore massimo del 5.11 %, osservato nel campione CDWcem. Questo comportamento è in accordo con quanto riscontrato nello studio di Iizuka et al. (2004), in cui si attesta che un aumento del contenuto d'acqua produce un effetto benefico sul grado di carbonatazione dei rifiuti a matrice cementizia. Un elevato rapporto L/S dovrebbe favorire la dissoluzione delle specie reattive, comportando una più efficace cinetica di precipitazione del CaCO_3 . Anche in questo caso, l'agitazione ha contribuito ad un più favorevole trasferimento di massa tra le diverse fasi, omogenizzando il sistema. Il più alto grado di sequestro raggiunto dal calcestruzzo può essere spiegato tenendo in considerazione il fatto che è l'unico residuo in cui è stata identificata la presenza di portlandite, minerale noto in letteratura per essere caratterizzato da una forte reattività nei confronti della CO_2 e può ricristallizzare in calcite in tempi molto brevi (Regnault, 2009).

Per accertare la validità dei risultati ottenuti, sono state eseguite analisi termogravimetriche (TGA/DTA) sui campioni CDW0-8 e CDWcem, prima e dopo carbonatazione (L/S = 0.4 l/kg; granulometria passante ai 45 µm). La Figura 6.6 riporta i diversi termogrammi finali, sui quali sono presenti due curve: la perdita in peso percentuale e la curva DTA (Differential Thermal Analysis). Per quanto riguarda il campione CDWcem non trattato, dalla curva DTA (Figura

6.6a) si possono osservare due picchi endotermici importanti: uno più piccolo, intorno ai 500 °C, attribuibile alla reazione di ossidazione del minerale portlandite, e un secondo picco molto più rilevante, tra 800 e 1000 °C, dovuto alla reazione di dissociazione dei carbonati. La conseguente perdita di peso percentuale registrata dallo strumento ha consentito di stimare la frazione di carbonati presente nella matrice, ottenendo un valore del 47.21 %, coerentemente con quanto ottenuto dalle analisi calcimetriche (vedi Tabella 6.1). In seguito alla prova di carbonatazione (Figura 6.6b), la curva DTA non presenta nessun picco endotermico tra 400 e 600 °C, suggerendo quindi la completa conversione del Ca(OH)_2 a carbonato. In conseguenza a ciò, la perdita in peso, relativa alla decomposizione dei carbonati, è maggiore, ad indicare un aumento del contenuto di CO_3^{2-} (49.24 %).

Per quanto riguarda il residuo CDW0-8, la curva DTA in Figura 6.6c mostra un modesto picco endotermico tra 500-600 °C, visibile anche dopo trattamento di carbonatazione (Figura 6.6d). Considerando l'elevata quantità di quarzo riscontrata dall'analisi XRD, il picco può essere attribuito alla reazione di transizione strutturale del minerale, da α -quarzo a β -quarzo, il quale non partecipa alle reazioni di carbonatazione (Földvári, 2011). Il secondo picco, invece, aumenta in intensità una volta che il residuo è stato carbonatato. Anche in questo caso, il contenuto di carbonati aumenta da un 12.77 % ad un 15.17 %. I gradi di sequestro risultanti, calcolati con l'equazione 4.10, sono in accordo con quanto ottenuto dall'analisi del TC.



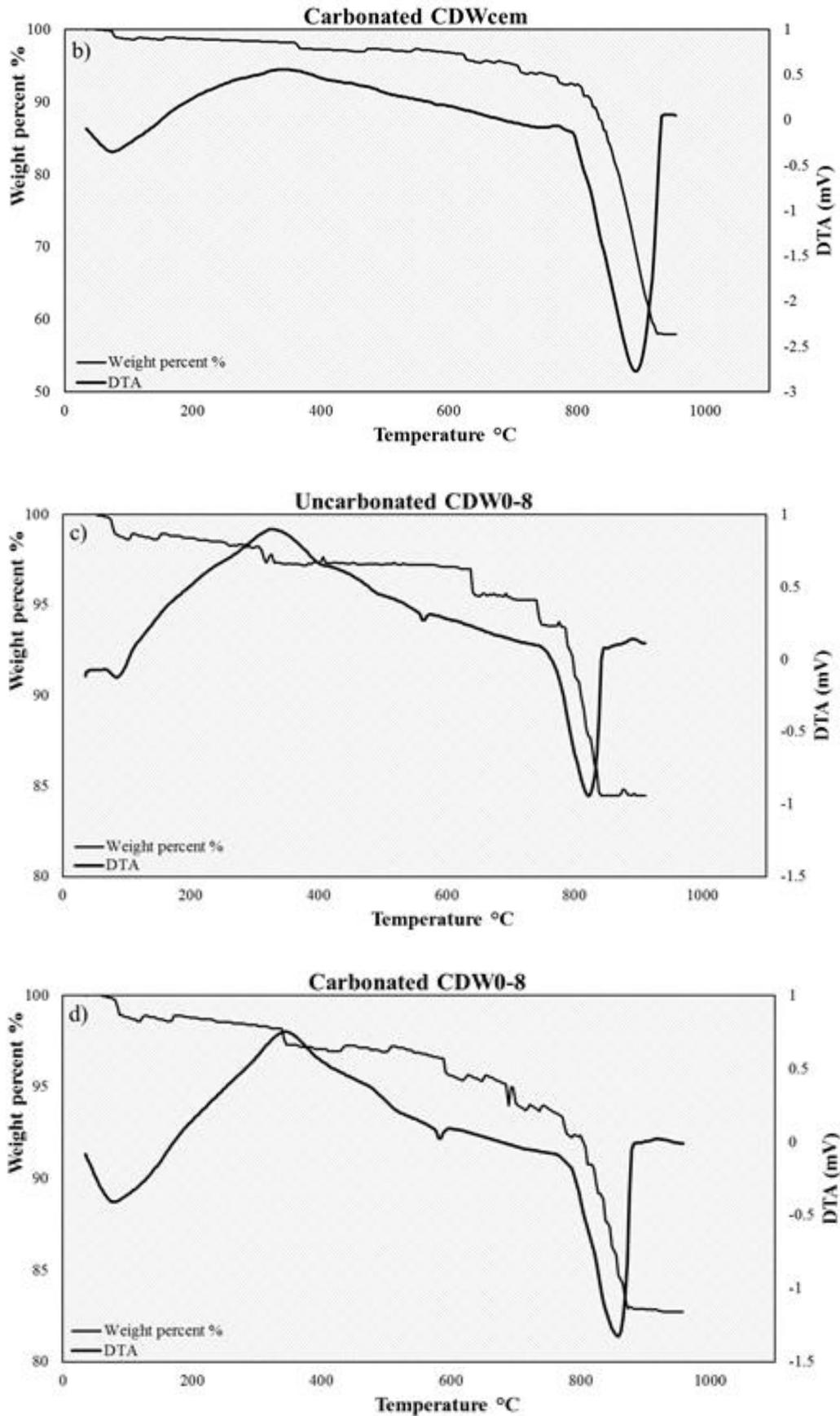


Figura 6.6. Analisi termogravimetriche condotte sui campioni CDWcem e CDW0-8, prima e dopo carbonatazione ($L/S = 0.4$ l/kg; $P = 5$ bar; $D_{100} < 0.045$ mm).

6.7 Influenza della carbonatazione sulla mineralogia dei residui CDW

La Figura 6.7 mostra, i cambiamenti mineralogici avvenuti sui residui CDWcem e CDW0-8 in seguito alle prove di carbonatazione, sulla base dei corrispettivi spettri XRD. La qualità dei minerali di calcio del residuo CDWcem cambia, poiché il picco della portlandite svanisce dopo carbonatazione, confermando quanto rilevato con l'analisi TGA (Figura 6.7a). Inoltre, l'intensità del picco I100 associato alla presenza di calcite e dolomite mostra un moderato aumento.

Per quanto riguarda il CDW0-8 (Figura 6.7b), l'intensità del picco I100 del minerale dolomite raddoppia di intensità dopo carbonatazione ad umido, mentre, quello della calcite aumenta significativamente in seguito all'esperimento slurry. In questo caso, la qualità dei minerali di calcio e magnesio non cambia attraverso le prove sperimentali, ma sono state rilevate solo alcune variazioni nella frazione dei fillosilicati.

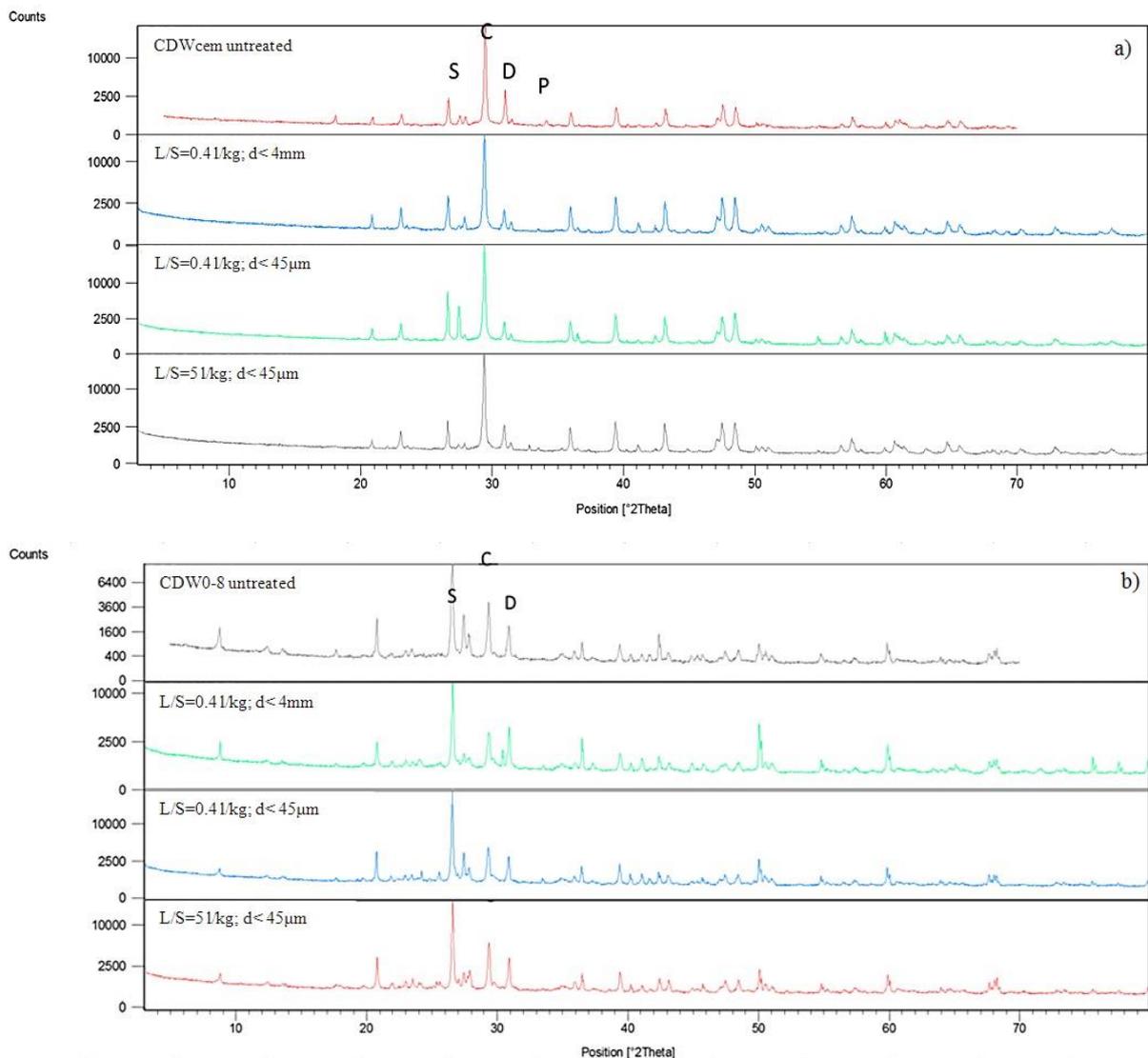


Figura 6.7. Diffratogrammi relativi ai campioni CDWcem e CDW0-8 prima e dopo carbonatazione. C = Calcite; D = Dolomite; S = Silica; P = Portlandite.

6.8 Influenza del processo di carbonatazione sulla lisciviabilità dei metalli e sulla capacità di neutralizzazione acida

La Tabella 6.4 riporta il confronto tra i test di cessione EN12457-2 svolti sul campione CDWcem prima e dopo carbonatazione, insieme ai valori limite normati dall'UE per lo smaltimento in discarica. Dal confronto, si può osservare che il processo di carbonatazione ha fortemente influenzato la mobilità del Ba, riducendone quasi completamente la concentrazione nell'eluato. Esattamente come per le scorie Waelz (vedi paragrafo 5.7), questo comportamento potrebbe essere associato sia alla precipitazione di carbonati di bario, sia all'inglobamento dell'elemento all'interno dei cristalli di calcite di nuova formazione (Huijgen et al., 2006; Gunning et al., 2010). D'altro canto, la tabella rimarca un deciso aumento della concentrazione di Sb in soluzione, con valori che superano i limiti per lo smaltimento in discarica per rifiuti non pericolosi.

Tabella 6.4. Risultati dei test di cessione EN 12457-2, prima e dopo carbonatazione, per il campione CDWcem e confronto con i limiti normativi EU per l'accettazione in discarica. DL = limite di rilevabilità.

Elements	Untreated CDWcem (mg/l)	Carbonated CDWcem (mg/l)	Inert waste landfill (mg/l)	NH landfill (mg/l)	H landfill (mg/l)
As	< DL	< DL	0.05	0.2	2.5
Ba	5.584	0.0505	2	10	30
Cd	< DL	< DL	0.004	0.1	0.5
Cr	0.005	0.0085	0.05	1	7
Cu	< DL	< DL	0.2	5	10
Ni	< DL	0.0065	0.04	1	4
Pb	< DL	< DL	0.05	0.07	5
Sb	< DL	0.0905	0.006	0.07	0.5
Se	< DL	< DL	0.01	0.05	0.7
Zn	< DL	< DL	0.4	5	20

Considerando il residuo CDWcem, in Figura 6.8 sono raffigurate le curve di capacità di neutralizzazione acida prima e dopo carbonatazione. Come si può notare dal grafico, la carbonatazione ha determinato un calo del pH rispetto a quello naturale di partenza. Ciò è dovuto al processo di dissoluzione della portlandite, inizialmente presente sul campione, che riprecipita sotto forma di minerale calcite, in accordo con quanto rilevato dall'analisi XRD e TGA. Pertanto, la curva di titolazione del campione carbonatato presenta un più esteso plateau intorno al range 7-8, dovuto al sistema tampone legato alla presenza di calcite e dolomite.

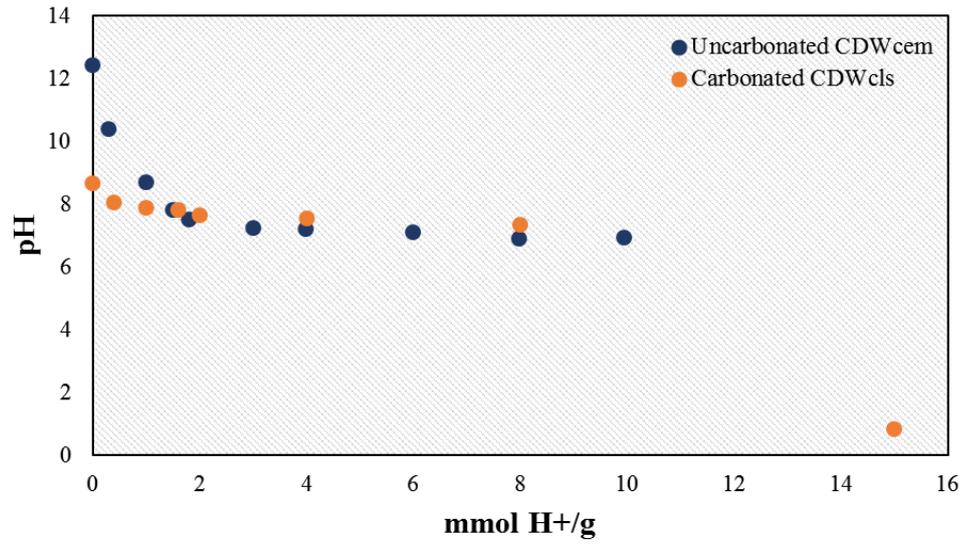


Figura 6.8. Effetto della carbonatazione sulla capacità di neutralizzazione acida del CDWcem.

7 Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

Una volta terminate le prove, per ogni percorso di carbonatazione analizzato si è proceduto al confronto dei risultati sperimentali al fine di individuare i materiali e le condizioni operative caratterizzati dal più alto grado di sequestro della CO₂. In Tabella 7.1 sono riportati i migliori risultati dei test di carbonatazione condotti su ciascun materiale.

Tabella 7.1. Confronto tra le prove di carbonatazione con il più alto grado di sequestro raggiunto

Experiment Informations	Wet			Slurry		
	Waelz	CDW	CKD (Cappai et al., 2013)	Waelz	CDW	CKD (Cappai et al., 2013)
Uptake [kg CO ₂ /t waste]	190	30	68	95	51.1	98
L/S [l/kg]	0.4	0.4	0.4	10	5	2.5
P [bar]	5	5	5	5	5	3
T [°C]	25	25	25	25	25	50
d ₁₀₀ [mm]	0.045	0.045	-	1	0.045	-
t [h]	240	72	24	24	72	5

Dal confronto è emerso che, a prescindere dal percorso scelto (ad umido o slurry), utilizzando condizioni operative simili, le scorie Waelz e i residui CKD hanno ottenuto gradi di carbonatazione maggiori rispetto ai residui CDW. Pertanto, il presente capitolo intende fornire una prima indicativa analisi ambientale del processo di carbonatazione accelerata, effettuando uno studio LCA comparativo applicato ai residui CKD ed alle scorie Waelz. In particolare, sono state valutate le implicazioni energetiche e ambientali dei percorsi di carbonatazione ad umido e slurry attraverso una simulazione d'impianto in scala reale.

Dato che un tempo di permanenza troppo elevato può essere poco praticabile nell'ottica di una possibile implementazione su scala industriale del processo, si è deciso di condurre lo studio LCA utilizzando una durata di reazione di 5 ore. L'unica eccezione è rappresentata dalla prova slurry delle scorie Waelz, poiché, essendo stato determinato un unico valore di sequestro dopo 24 ore, si è deciso di mantenere questo tempo di residenza.

Di seguito sono riportate e discusse le varie fasi che compongono l'LCA applicata al processo di carbonatazione.

7.1 Definizione dell'obiettivo

Come già detto in precedenza, lo scopo principale dello studio è stato quello di mettere a confronto l'efficienza energetica e le implicazioni ambientali di due differenti percorsi di carbonatazione accelerata, applicati su scorie Waelz e residui CKD, facendo uso della metodologia LCA. In particolare, è stata valutata sia la richiesta di materia prima e di energia necessaria per sequestrare la CO₂, sia i carichi ambientali associati a queste operazioni.

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

L'unità funzionale scelta per lo studio è stata espressa in termini di 1 tonnellata di CO₂ sequestrata dal processo di carbonatazione accelerata; pertanto, tutti gli input (che includono i residui, l'acqua e l'energia) e output (emissioni) del sistema dovranno fare riferimento ad essa. Inoltre, sulla base dell'unità funzionale scelta, è stato condotto uno scale-up dei processi attraverso una modellazione dei risultati di carbonatazione ottenuti su scala di laboratorio.

Lo schema di processo utilizzato per rappresentare i diversi percorsi di carbonatazione prende spunto da precedenti modelli proposti in letteratura da O'Connor et al. (2005), Huijgen, Comans e Witkamp (2007), e Zingaretti et al. (2013).

Il presente studio LCA ha previsto la definizione di quattro diversi scenari di carbonatazione, riportati in forma di modelli di flusso in Figura 7.1. Per ciascuno di essi, il flusso gassoso uscente dall'unità di cattura, che si supponga essere CO₂ pura al 100 %, è stato pressurizzato in un compressore multistadio, in modo tale da raggiungere la pressione operativa desiderata, e alimentato all'unità di reazione. L'unità di cattura della CO₂ non è stata considerata nell'analisi LCA e, pertanto, è stata collocata all'esterno dei confini del sistema.

Il percorso di carbonatazione ad umido, mostrato in Figura 7.1a e 7.1b, presenta una struttura molto semplice, in quanto costituito da poche unità operative. Lo scenario 1, che riguarda la carbonatazione delle scorie Waelz, prevede una prima fase di pretrattamento fisico di riduzione granulometrica: in primis, la scoria è stata frantumata ad una granulometria inferiore ai 4 mm e, in seguito, inviata alle due unità di macinazione, con l'obiettivo di ottenere una granulometria finale di 0.045 mm. In secondo luogo, le Waelz macinate sono state introdotte all'interno di un reattore continuo pressurizzato, in cui avvengono le reazioni di carbonatazione, utilizzando un rapporto L/S di 0.4 l/kg. Al contrario, lo scenario 2 presenta una struttura di processo molto più semplice: i residui CKD, essendo già allo stato di polvere, non richiedono un trattamento di riduzione granulometrica e, pertanto, sono alimentati direttamente nel reattore.

La struttura dei processi di carbonatazione slurry, illustrati nelle Figure 7.1c e 7.1d, è più complessa rispetto a quelle analizzate in precedenza. In questo caso, la scoria Waelz (scenario 3) è stata macinata ad una granulometria inferiore al millimetro, alimentata all'interno di un miscelatore che opera ad un determinato rapporto L/S e, in seguito, la risultante sospensione finale è stata pompata, mediante pompa centrifuga, all'unità di reazione. Terminata la prova di carbonatazione, la scoria uscente dal reattore, è stata separata dall'acqua attraverso una unità di separazione solido-liquido. Per quanto riguarda il quarto scenario, le CKD sono direttamente alimentate al miscelatore. In seguito, la sospensione uscente sarà inviata ad uno scambiatore di calore in modo tale da raggiungere la temperatura di reazione prefissata e, infine, alimentata al reattore di carbonatazione. Allo stesso modo dello scenario precedente, il residuo carbonatato è stato inviato all'unità di separazione solido-liquido.

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

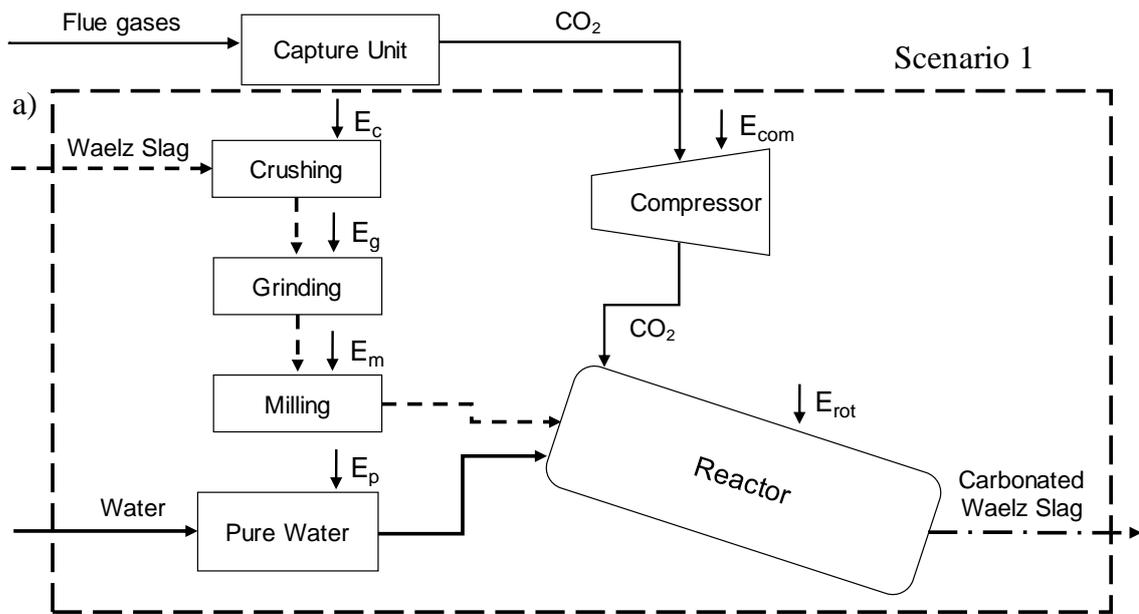


Figura 7.1a. Diagramma di flusso carbonatazione wet scorie Waelz

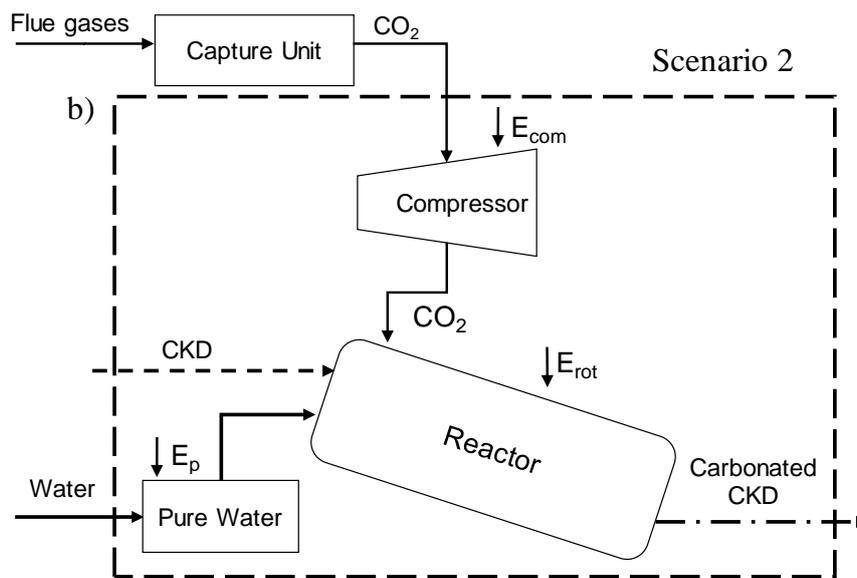


Figura 7.1b. Diagramma di flusso carbonatazione wet residui CKD

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

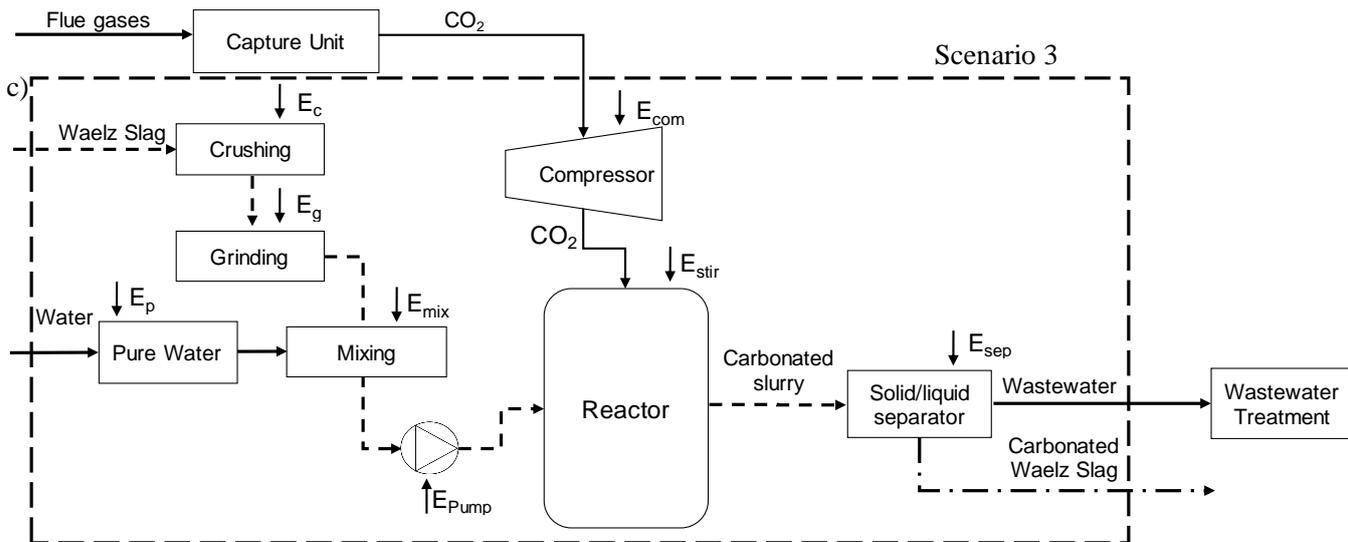


Figura 7.1c. Diagramma di flusso carbonatazione slurry scorie Waelz

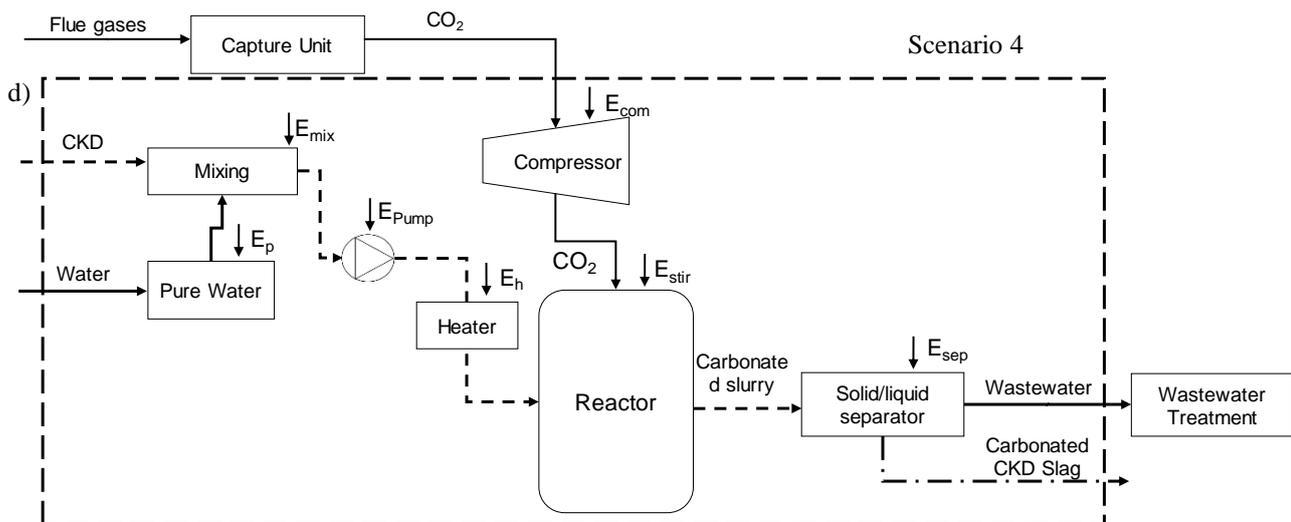


Figura 7.1d. Diagramma di flusso carbonatazione slurry residui CKD.

7.2 Inventario (LCI)

Come specificato nel paragrafo 4.10.2, in questa fase sono quantificati e discussi gli input e output energetici e di materia associati ad ogni scenario analizzato. Per uniformità di calcolo, tutti i valori saranno normalizzati rispetto all'unità funzionale scelta, che nello specifico è riferita alla capacità del processo di sequestrare 1 tonnellata di CO₂. Per la modellazione dei processi di produzione elettrica e di materia prima è stato utilizzato il database Ecoinvent v3.2

7.2.1 Bilancio di materia

Sulla base dei risultati ottenuti su scala di laboratorio, la quantità di materiale (m_{res}) necessario per assorbire una tonnellata di CO₂ è stata calcolata mediante la seguente equazione 7.1:

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

$$m_{res} = \frac{R_{CO_2}}{\eta} \quad (7.1)$$

in cui R_{CO_2} rappresenta la massa stechiometrica di residuo per unità di massa di CO_2 , e η la resa di carbonatazione dei residui. Ovviamente, quest'ultimo riporta il valore ottenuto durante gli esperimenti.

La quantità di materiale risultante è riportata in Tabella 7.2, insieme alla massa d'acqua (m_{H_2O}) ottenuta moltiplicando la massa del residuo per il rapporto L/S utilizzato durante la sperimentazione (vedi Tabella 7.1)

Tabella 7.2. *Quantitativo di materiale richiesto da ciascuno scenario.*

Parameters	Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3	Scenario 4
R_{CO_2} [t_{stec}/t_{CO_2}]	2.83	7.46	2.83	7.46
η [%]	42.5	46	27	73
m_{res} [t/t_{CO_2}]	7	16.21	10.5	10.17
m_{H_2O} [t/t_{CO_2}]	2.8	6.48	105	25.43

7.2.2 Fabbisogno energetico

Una volta determinata la richiesta di residuo e acqua, la valutazione del fabbisogno energetico è stata condotta considerando la configurazione impiantistica mostrata in Figura 7.1 e delle condizioni operative. Pertanto, per ogni unità operativa, in questa sezione si propone una breve descrizione della metodica di calcolo. Inoltre, si presuppone che gli impianti di carbonatazione accelerata siano stati costruiti in Italia, e accoppiati, al corrispettivo processo Waelz e impianto di produzione del cemento. Pertanto, per quanto concerne la produzione di energia elettrica, è stato considerato il mix energetico Italiano.

Compressore

Per la fase di compressione della CO_2 , il gas, supposto disponibile a pressione atmosferica, è stato portato alla pressione di esercizio mediante compressore multistadio.

La stima del fabbisogno energetico di ogni singolo stadio considerato è stata calcolata (2 stadi in tutto) attraverso l'applicazione dell'equazione 7.2 (McCollum, 2006):

$$E_{compr.,i} = \left(\frac{Z_s R T_{in}}{M \eta_{is}} \right) \left(\frac{k_s}{k_s - 1} \right) \left[(CR)^{k_s - 1/k_s} - 1 \right] \quad (7.2)$$

dove, Z_s rappresenta la compressibilità della CO_2 , R la costante universale dei gas, T_{in} la temperatura in ingresso della CO_2 (ipotizzata di 25 °C), η_{is} il rendimento isoentropico del compressore (ipotizzato pari a 0.75), M la massa molare della CO_2 , k_s il rapporto tra il calore specifico molare a pressione costante e quello a volume costante, e CR il rapporto di compressione di ciascuno stadio, espresso mediante l'equazione 7.3.

$$C_R = \left(\frac{P_{fin}}{P_{in}} \right)^{\frac{1}{N}} \quad (7.3)$$

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

P_{fin} = pressione finale raggiunta nell'i-esimo stadio [bar];

P_{in} = pressione in ingresso all'i-esimo stadio [bar];

N = numero di stadi utilizzato.

I risultati finali sono riassunti in Tabella 7.3.

Tabella 7.3. Potenza richiesta per la compressione della CO₂.

P_{in} (bar)	P_{fin} (bar)	E_{stage} (kW)		E_{comp} (kWh/t _{CO2})
		Stage 1	Stage 2	
0.1	0.3	20.17	4.75	24.92
0.1	0.5	20.17	16.46	36.63

Pretrattamento di riduzione granulometrica

Il consumo energetico relativo all'operazione di frantumazione e macinazione delle scorie Waelz è stato calcolato utilizzando rispettivamente le equazioni 4.4 e 4.5 (vedi paragrafo 4.3.1).

I risultati finali sono riportati in Tabella 5.8.

Miscelatore

L'unità operativa in questione svolge la funzione di formare e omogeneizzare lo slurry da inviare successivamente al reattore di carbonatazione. La miscelazione avviene con una massa d'acqua variabile, legata al rapporto liquido-solido utilizzato nel corso della sperimentazione (vedi Tabella 7.1). Il fabbisogno energetico del miscelatore è stato calcolato in relazione alla potenza assorbita per miscelare un determinato volume di slurry, applicando l'equazione 7.4:

$$E_{mix} = k\rho N^3 D^5 \quad (7.4)$$

Dove k è una costante selezionata in base alle caratteristiche del miscelatore (0.32 per elica con tre lame e regime turbolento), ρ la densità dello slurry, N la velocità di rotazione della girante e D il diametro dell'elica, solitamente assunto pari ad un terzo del diametro della vasca (Tchobanoglous, 1991). Il volume totale delle vasche di miscelazione è stato stimato in funzione di un tempo di residenza idraulico (τ) dello slurry all'interno della vasca e della portata stessa della sospensione. In Tabella 7.4 sono riassunti i parametri utilizzati per il calcolo e l'energia richiesta dai due scenari analizzati.

Tabella 7.4. Energia richiesta dall'unità di miscelazione.

	τ (h)	Q_{tot} (m ³ /h)	D (m)	ρ (kg/m ³)	N (rpm)	E_{mix} (kWh/t _{CO2})
Scenario 3	0.1	107.69	0.87	1080	300	21.95
Scenario 4	0.1	29.12	0.52	1341	300	2.14

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

Scambiatore di calore

L'energia richiesta dallo scambiatore per riscaldare lo slurry delle CKD alla temperatura di 50 °C è stata calcolata tramite l'equazione 7.5. La formula in questione è in funzione della portata massica del materiale da riscaldare (m), del calore specifico massico dello slurry (stimato tenendo in considerazione la composizione chimica del residuo e dell'acqua) (Cp), e della differenza tra la temperatura di reazione e quella in ingresso allo scambiatore (ΔT):

$$E_{heat.} = mC_p\Delta T \quad (7.5)$$

Il calore specifico di ciascun elemento costituente lo slurry è stato quantificato attraverso l'applicazione di una serie di espressioni, riportate in Tabella 7.5, valide entro un determinato range di temperatura variabile (Robie et al., 1978). L'energia risultante, necessaria per portare lo slurry alla temperatura di 50 °C, è pari a 802.34 kWh/tCO₂.

Tabella 7.5. Espressioni del calore specifico per le diverse fasi presenti

Phase	Heat capacity equation
CaCO ₃	$c_p^0 = 99.715 + 2.6920 \times 10^{-2}T - 2.1576 \times 10^6T^{-2}$
CaO	$c_p^0 = 52.422 + 3.673 \times 10^{-3}T - 50.988T^{0.5} - 7.5068 \times 10^5T^2$
Mn ₂ O ₃	$c_p^0 = 61.943 + 0.10847T - 3.3789 \times 10^{-5}T^2 + 1.4552 \times 10^6T^2$
Fe ₂ O ₃	$c_p^0 = -838.61 + 86.525T^{0.5} - 2.3434T + 6.0519 \times 10^{-4}T^2 + 2.7821 \times 10^4T^1$
SiO ₂	$c_p^0 = 44.603 + 3.7754 \times 10^{-2}T - 1.0018 \times 10^6T^2$
H ₂ O	$c_p^0 = 75.19$
Al ₂ O ₃	$c_p^0 = 1.5736 \times 10^2 + 7.1899 \times 10^{-4}T - 9.8804 \times 10^2T^{-0.5} - 1.8969 \times 10^6T^{-2}$
Mg,Ca(CO ₃) ₂	$c_p^0 = 5.4788 \times 10^2 - 0.16759T + 7.7076 \times 10^{-5}T^2 - 6.5479 \times 10^3T^{-0.5}$

Pompa slurry

L'unità di pompaggio dello slurry ha svolto la funzione di portare la sospensione alla pressione operativa richiesta, e di alimentarla all'interno del reattore di carbonatazione. Il fabbisogno energetico corrispondente, riportata in Tabella 7.6, è stato calcolato attraverso la seguente equazione.

$$E_{pump} = Q_{slurry}\Delta H\rho_{slurry}g \quad (7.6)$$

Si può osservare come l'espressione dipenda direttamente dalla portata volumetrica dello slurry (Q_{slurry}), dalla sua densità (ρ_{slurry}), dall'accelerazione gravitazionale (g) e dalla prevalenza geodetica (H), ovvero l'energia per unità di peso che la pompa cede al fluido. Quest'ultima è stata calcolata mediante l'equazione 7.7:

$$H = H_g + \frac{P_{fin} - P_{in}}{\gamma} + \sum Y_{tub} \quad (7.7)$$

in cui, H_g rappresenta il dislivello geodetico (ipotizzato), P_{fin} e P_{in} , rispettivamente, la pressione operativa all'interno del reattore e quella in ingresso alla pompa (equivalente a quella

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

atmosferica) e Y_{tub} la somma delle perdite concentrate e distribuite lungo la condotta (ipotizzato).

Tabella 7.6. Potenza richiesta per la pompa slurry

	P_{in}	P_{fin}	ΔH	ρ	Q_{slurry}	E_{pump}
	(bar)	(bar)	(m)	(kg/m ³)	(m ³ /h)	(kWh/t _{CO2})
Scenario 3	1	5	44.75	1080	107.69	141.86
Scenario 4	1	3	28.20	1341	29.12	30.00

Reattore di carbonatazione slurry

L'unico requisito energetico del reattore di carbonatazione è legato all'agitazione dello slurry all'interno di esso. Come per il caso del miscelatore, il volume del reattore è stato calcolato considerando il tempo di residenza prestabilito per la carbonatazione e sulla base della portata di slurry in ingresso. Quindi, il volume totale risultante è stato suddiviso in diverse unità, per ognuna delle quali è stata calcolata la potenza richiesta per l'agitazione, mediante l'equazione 7.4. I parametri utilizzati per il calcolo sono riportati in Tabella 7.7, insieme all'energia richiesta dalla singola unità di reazione.

Tabella 7.7. Parametri di calcolo e potenza richiesta per l'agitazione dello slurry.

	τ	V_{tot}	D	ρ	N	Unità	E_{slu}
	(h)	(m ³)	(m)	(kg/m ³)	(rpm)		(kWh/t _{CO2})
Scenario 3	24	2584.45	0.61	1080	500	250	16.23
Scenario 4	5	145.62	0.45	1341	300	30	1.03

Reattore di carbonatazione ad umido

Tenendo in considerazione i diversi parametri operativi che caratterizzano il percorso di carbonatazione ad umido, e vista l'impossibilità di applicare un reattore batch discontinuo a causa del basso rapporto L/S richiesto, si è reso necessario optare per una diversa soluzione impiantistica. Prendendo spunto dalla letteratura, Zingaretti et al. (2013) proposero, per la prima volta, di impiegare un reattore cilindrico rotante a funzionamento continuo, in modo tale da garantire l'avanzamento del materiale all'interno del reattore e, una volta terminata la reazione di carbonatazione, essere estratto con facilità a valle. Di conseguenza, anche il presente studio prenderà come riferimento impiantistico l'utilizzo di un tamburo rotante attorno al proprio asse.

Il calcolo della potenza richiesta dall'unità di reazione è stato eseguito per mezzo di una serie di passaggi. In primo luogo, è stata determinata la massa di materiale da alimentare all'interno del reattore, ipotizzando un riempimento di circa il 13 %, in modo tale da ottenere uno strato sufficientemente sottile da garantire una carbonatazione ottimale del residuo. Sulla base delle dimensioni del reattore (ipotizzate), riportate in Tabella 7.8, è stato definito il numero di unità operative utilizzate e, in seguito, la velocità di rotazione necessaria ad assicurare il tempo di permanenza prestabilito dalla prova di carbonatazione sperimentale (Perry et al, 1984).

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

$$\omega = \frac{L}{t_r \cdot \pi \cdot D \cdot \text{tg}\beta} \quad (7.8)$$

Il termine t_r delinea il tempo di residenza stabilito per le prove di carbonatazione, mentre D , L e β sono rispettivamente la lunghezza, il diametro l'angolo di inclinazione del reattore.

Una volta determinati tutti i parametri, il consumo energetico (equazione 7.9), associato alla rotazione del tamburo rotante, è stato calcolato considerando il momento torcente (τ) che si genera in opposizione al moto a causa degli attriti dinamici presenti.

$$E_{wet} = \tau \cdot \omega \quad (7.9)$$

Il parametro τ è stato calcolato a sua volta tramite la seguente equazione:

$$\tau = \mu_k \cdot M_{tot} \cdot g \cdot D_{bearing} \quad (7.10)$$

dove, μ_k è il coefficiente d'attrito dinamico presente tra l'asse di rotazione e il cuscinetto del tamburo (0.55), M_{tot} la massa totale che carica sull'asse (residuo più reattore), g l'accelerazione gravitazionale e $D_{bearing}$ il diametro del cuscinetto (ipotizzato pari a 0.3 m). In Tabella 7.8, oltre ai parametri dimensionali e operativi utilizzati, sono riportati i risultati finali di energia.

Tabella 7.8. Fabbisogno energetico legato alla rotazione del reattore a tamburo rotante.

	τ	M_{tot}	D	L	ω	τ	Unità	E_{wet}
	(h)	(kg)	(m)	(m)	(rpm)	Nm		(kWh/t _{CO2})
Scenario 1	5	35846	3.02	8.4	2.53	58022.5	3	15.37
Scenario 2	5	27295	3.02	8.5	2.56	44180.2	8	11.84

Separatore solido-liquido

Lo slurry uscente dalle vasche di reazione sarà poi convogliato all'unità di separazione. Nel caso specifico, è stato ipotizzato l'utilizzo di un separatore centrifugo a filtro conico ad alimentazione continua, capace di separare da una sospensione i solidi presenti ad una concentrazione fino al 10 %. L'energia necessaria per trattare una tonnellata di materiale secco è stata assunta direttamente da letteratura pari a 1 kWh (Perry et al., 1998).

Produzione di acqua pura

Nel caso di percorso di carbonatazione ad umido, il processo di produzione dell'acqua pura, necessaria al miscelatore o al reattore, è stato selezionato direttamente dalla banca dati Ecoinvent del software SimaPro. Perciò, il fabbisogno energetico è stato calcolato dal programma sulla base della quantità d'acqua necessaria per ottenere il rapporto L/S desiderato.

Una volta determinate tutte le informazioni necessarie, la fase successiva dello studio si occuperà della costruzione dei modelli su SimaPro. All'interno del programma, per ogni unità operativa, è stato creato un nuovo processo indipendente, sul quale sono stati inseriti gli input di materia ed energia calcolati in precedenza. Successivamente, per effettuare l'analisi del ciclo di vita di ciascuno scenario, le unità indipendenti create sono state riunite sulla base delle caratteristiche d'impianto.

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

7.2.3 Valutazione dell'impatto (LCIA)

Una volta completato l'inventario, attraverso l'utilizzo di tutti i risultati ottenuti mediante modellazione dei dati secondari e terziari è stato possibile completare la valutazione del carico ambientale dovuto all'applicazione del processo di carbonatazione accelerata. Questa fase è stata condotta adoperando il metodo ReCiPe, descritto nel paragrafo 4.10.3, del software SimaPro 8.3.2.

Approccio orientato al problema (midpoint)

Di tutte le categorie incluse nel metodo ReCiPe, il presente studio ne analizza quattro: climate change, human toxicity, particulate matter formation e fossil depletion. La motivazione di questa scelta si basa sul fatto che, una volta aggregate, queste categorie costituiscono circa il 96 % degli impatti totali ottenuti al livello endpoint (Tabella 7.9).

Tabella 7.9. Contributo delle categorie d'impatto selezionate sugli impatti totali al livello endpoint (single score).

	Climate Change	Human toxicity	Particulate Matter Formation	Fossil Depletion
	%	%	%	%
Scenario 1	50.26	2.33	7.12	36.59
Scenario 2	50.16	2.44	7.21	36.31
Scenario 3	50.17	2.43	7.20	36.33
Scenario 4	50.21	2.39	7.17	36.43

Dato che l'obiettivo principale del processo di carbonatazione accelerata è la riduzione delle emissioni di CO₂ e che il climate change contribuisce per oltre il 50 % degli impatti, questa categoria è stata analizzata con maggiore dettaglio. In Figura 7.2, sono riportati i contributi di ciascuno scenario analizzato sulla categoria d'impatto. In generale, si possono osservare rilevanti variazioni nei livelli di CO₂ equivalente emessa, le quali, probabilmente, sono condizionate dalla tipologia di materiale adoperato (e conseguentemente dalla quantità utilizzata e dalla capacità di sequestro), dalle condizioni operative e dai consumi energetici.

I primi due scenari, rappresentanti rispettivamente i percorsi di carbonatazione ad umido di Waelz e CKD, evidenziano una quantità di CO₂ emessa molto bassa se confrontato con i percorsi slurry, i quali mostrano notevoli differenze. In particolare, lo scenario 3 si afferma come il processo che contribuisce maggiormente al climate change, generando circa 2202 kg CO₂/t CO₂ seq.

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

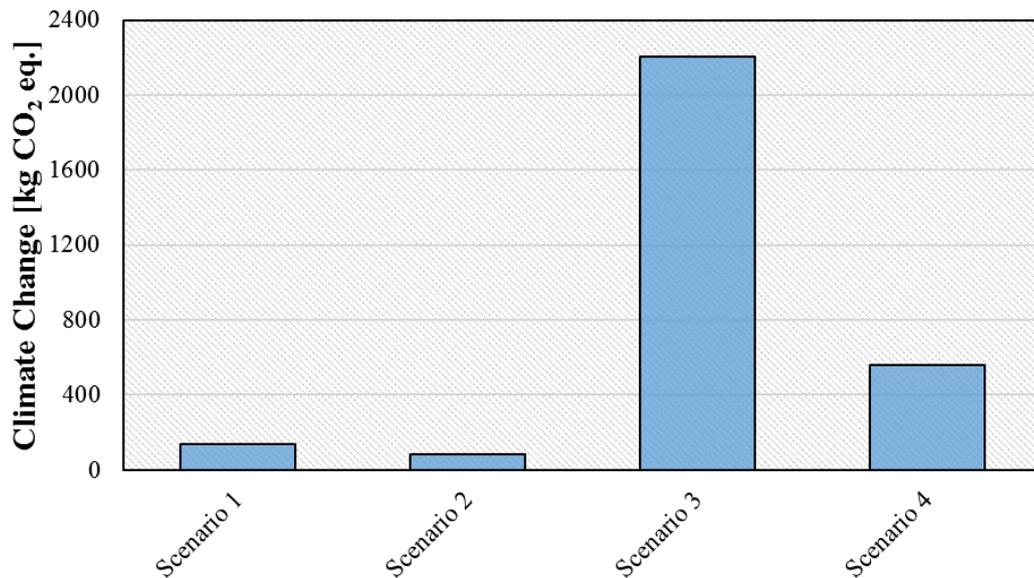


Figura 7.2. Contributo di ciascuno scenario alla categoria del climate change.

Considerando la CO₂ sequestrata, in Tabella 7.10 vengono riportate le emissioni nette di CO₂ di ciascuno scenario, calcolato come differenza tra la CO₂ generata e quella sequestrata.

Tabella 7.10. Emissioni nette di CO₂

Net contribution to climate change	
	[kg CO ₂]
Scenario 1	-862.06
Scenario 2	-915.12
Scenario 3	1202.47
Scenario 4	-440.95

Osservando i valori presenti in Tabella, si può dedurre che solo lo scenario 3 agisce negativamente sulla categoria d'impatto, in quanto la quantità di anidride carbonica prodotta è tale da superare quella assorbita, rendendo di fatto il processo una sorgente di CO₂ piuttosto che un sito di stoccaggio. Al contrario, i percorsi di carbonatazione ad umido e, in maniera minore, il processo slurry delle CKD hanno contribuito con valori negativi, comportando un'effettiva riduzione delle emissioni di CO₂ e, di conseguenza, un effetto benefico sul climate change.

Per ciascuno scenario, in Figura 7.3 è riportato il contributo percentuale sul cambiamento climatico delle singole unità di processo. Dai risultati ottenuti, appare chiaro che il fabbisogno energetico ha giocato un ruolo chiave nella determinazione degli impatti.

Analizzando nel dettaglio i percorsi wet, il trattamento di riduzione granulometrica della scoria Waelz (scenario 1) rappresenta la fase maggiormente impattante a causa di un importante fabbisogno energetico. In particolare, il 50 % del totale delle emissioni di CO₂ deriva dal processo di macinazione intensivo a cui è stato sottoposto il materiale. Seguono l'unità di reazione e il compressore che contribuiscono rispettivamente con il 21 e 16 %. L'impatto

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

generato dalla fase di carbonatazione può essere associato alle dimensioni massicce dei reattori, necessarie per trattare grandi quantità di materiale, i quali richiedono parecchia energia per essere mantenuti in movimento. Per quanto riguarda la carbonatazione ad umido delle CKD, sono i reattori i principali responsabili delle emissioni (68 %). I risultati sottolineano che, nonostante il trattamento di riduzione granulometrica consenta di ridurre il quantitativo di Waelz da trattare (grazie ad una maggiore reattività acquisita dalla scoria) e, conseguentemente, il fabbisogno energetico dei reattori, lo scenario delle CKD risulta comunque meno impattante, in quanto la macinazione intensiva ha una rilevanza notevole sul consumo energetico.

Per lo scenario di carbonatazione slurry delle Waelz, l'unità di reazione costituisce il principale elemento impattante, poiché rappresenta il 90 % del totale delle emissioni. L'enorme richiesta di energia di questa fase è principalmente legata alla necessità di mantenere in agitazione la sospensione per un tempo di residenza del materiale di 24 ore. Inoltre, l'elevato rapporto L/S di 10 l/kg, comporta il trattamento di una notevole portata di slurry. Invece, per l'ultimo scenario riguardante le CKD, il trattamento termico, necessario per portare alla temperatura di reazione la sospensione, ha contribuito per l'88 % alle emissioni totali, riducendo la capacità complessiva di cattura della CO₂ da parte sistema.

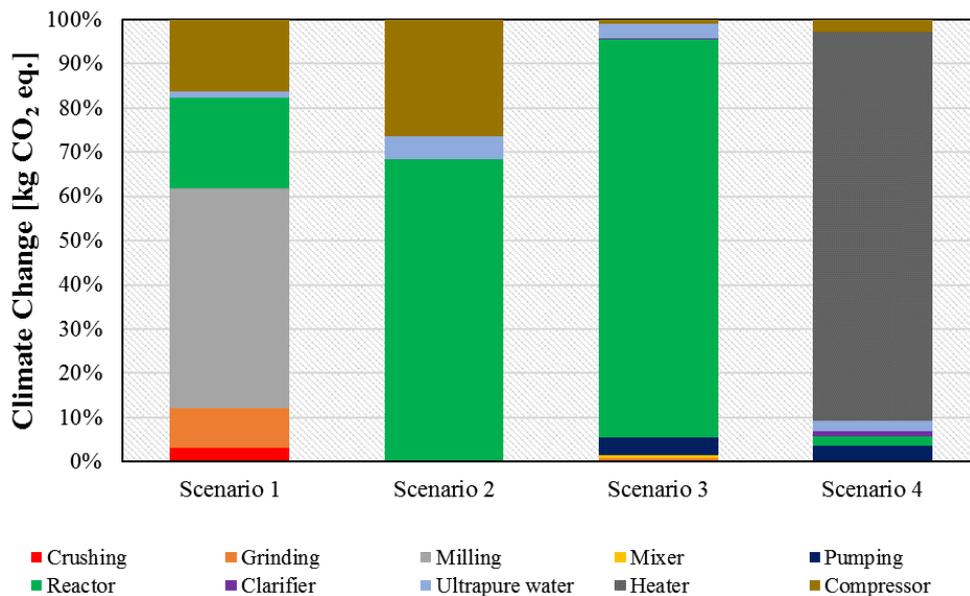


Figura 7.3. Contributo delle singole unità operative al climate change.

Per quanto riguarda le restanti categorie d'impatto, in Figura 7.4 sono raffigurati i risultati percentuali in relazione al massimo valore determinato nella rispettiva categoria. In tutti i casi, il contributo di ciascuno scenario rispecchia quanto ottenuto nel climate change.

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

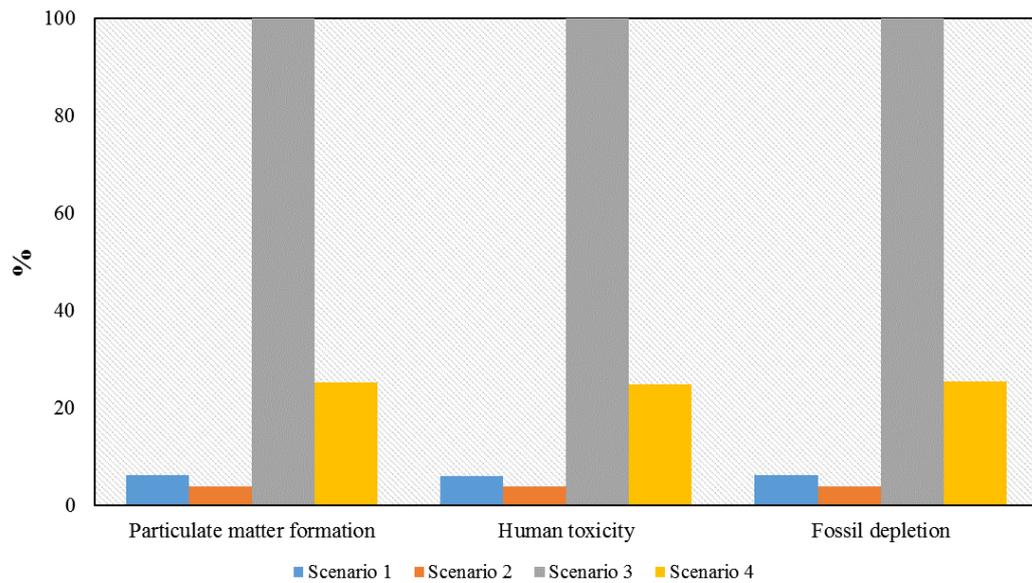


Figura 7.4. Contributo dei diversi scenari alle restanti categorie d'impatto.

Approccio orientato al danno (endpoint)

In questa sezione, le diverse categorie d'impatto sono state raggruppate in tre principali categorie di danno (AoPs), sulle quali, successivamente, è stata condotta una normalizzazione che ha permesso di determinare un punteggio globale (single score), facilitando così il confronto tra i diversi scenari. Dalla Figura 7.5 si può notare come gli impatti maggiori si concentrano principalmente sulla salute umana e sulle risorse.

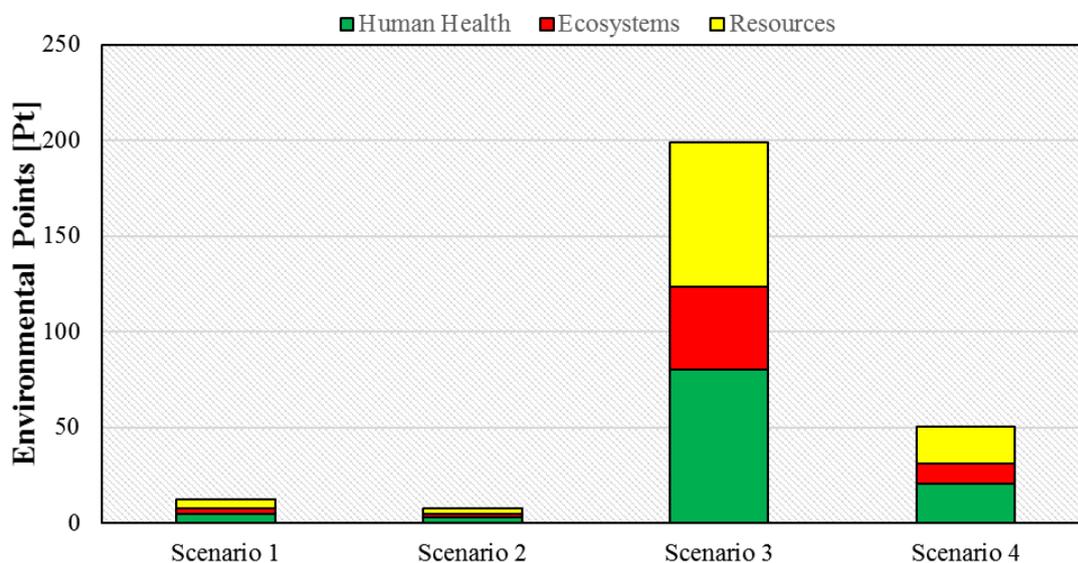


Figura 7.5. Contributo al single score da parte dei diversi scenari

Nella figura sottostante è riportato il contributo delle singole categorie d'impatto alla definizione del single score. Il grafico ha evidenziato che il climate change rappresenta il principale elemento impattante nelle aree della salute umana e della qualità dell'ecosistema. Per

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

quanto riguarda il consumo di risorse, la categoria fossil fuel incide maggiormente rispetto al metal depletion poiché direttamente utilizzato per la produzione energetica dei diversi scenari.

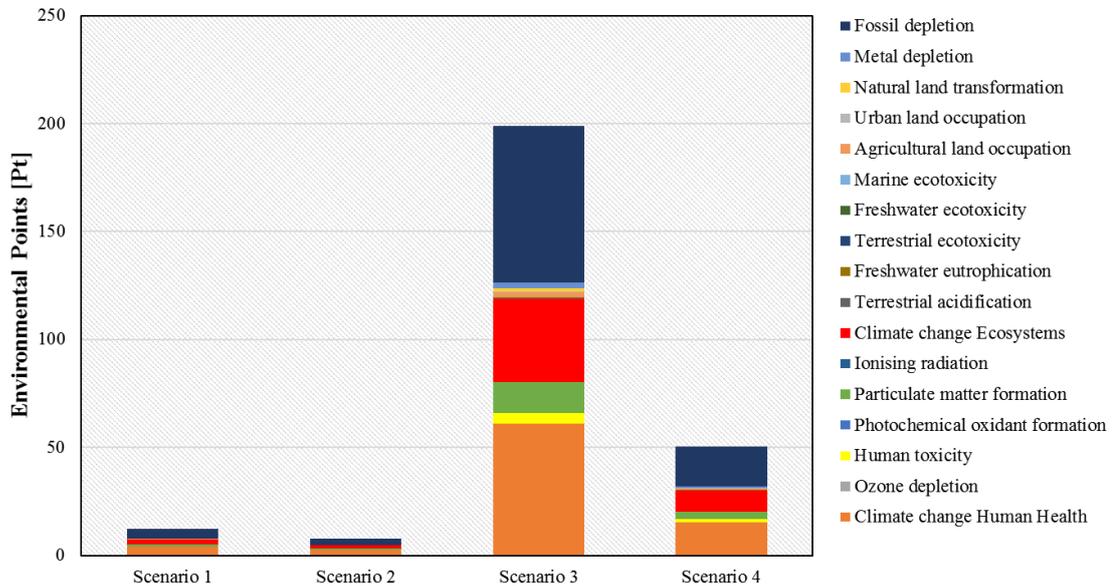


Figura 7.6. Contributo di ogni singola categoria d'impatto al single score.

7.2.4 Analisi di sensitività

I risultati mostrati nel precedente paragrafo hanno dimostrato che il consumo energetico rappresenta l'elemento principale responsabile degli impatti nelle diverse categorie.

Come precisato in precedenza, per la produzione di energia elettrica da fornire agli impianti è stato utilizzato il mix energetico italiano, selezionandolo dalla banca dati Ecoinvent del software SimaPro. Il processo si compone di differenti fonti energetiche, ciascuna delle quali contribuisce con una determinata percentuale (Tabella 7.10).

Tabella 7.10. Mix energetico Italiano (Wernet, G. et al, 2016).

Energy sources	Contribute [%]
Hard coal	11.7
Oil	8.6
Natural gas	47
total Hydropower	13.8
Wind	1.5
Biomass	1.2
Geothermal	1.6
Imported energy	13.1
Treatment of Blast furnace gas	1.5

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

La composizione mostrata in Tabella rimarca come oltre il 67.3 % dell'energia prodotta sia fornita dai combustibili fossili (Hard coal, Oil e Natural gas) che, presumibilmente, hanno avuto un ruolo determinante nel generare i carichi ambientali osservati al livello midpoint, in particolare nelle categorie del climate change e fossil depletion.

Pertanto, tenendo in considerazione l'incertezza dei calcoli legati alla modellazione su scala industriale dei diversi scenari, in questo paragrafo è stata condotta un'analisi di sensitività, con l'obiettivo di verificare una possibile riduzione degli impatti, attraverso la modifica del mix energetico.

Sulla base di questi dati, l'analisi di sensitività ha permesso di valutare l'effetto di un aumento del contributo delle fonti rinnovabili sulla produzione di energia elettrica, secondo quanto previsto dalla direttiva 2009/28/CE, il cui obiettivo è quello di promuovere la diffusione delle tecnologie energetiche rinnovabili, raggiungendo un target del 20 % entro il 2020, in tutta l'Unione Europea. Inoltre, ogni Stato membro è tenuto a comunicare, alla Commissione Europea, un Piano Nazionale di Azione per le Energie Rinnovabili (NREAP), all'interno del quale devono essere descritti i requisiti necessari per mettere in atto le politiche nazionali, al fine di raggiungere l'obiettivo prefissato. In particolare, il Piano NREAP Italiano prevede di aumentare la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili al 26.4 %, coprendo circa il 17 % di tutta l'energia consumata (EWEA, 2011). Da questa percentuale, il NREAP prevede di potenziare soprattutto l'energia solare ed eolica.

La modifica del mix energetico di partenza è stata eseguita ipotizzando una drastica riduzione dell'energia elettrica prodotta dal petrolio e, in maniera più lieve, dal gas naturale. Pertanto, il mix energetico finale, nel 2020, è mostrato nella seguente Tabella 7.11.

Tabella 7.11. Mix energetico Italiano ipotizzato per il 2020.

<u>Energy sources</u>	<u>Contribute [%]</u>
Hard coal	13
Oil	3
Natural gas	43.4
total Hydropower	11
Wind	5
Solar	3
Biomass	5
Geothermal	2
Imported energy	13.1
Treatment of Blast furnace gas	1.5

La Figura 7.7 presenta il modo in cui si modificano gli impatti a seguito di un aumento del contributo delle energie rinnovabili, prendendo, come caso specifico, il processo di carbonatazione slurry delle Waelz (scenario 3). Anche in questo caso, le categorie analizzate sono state selezionate sulla base del loro contributo all'impatto totale. Rispetto alla selezione precedente, si osserva la presenza della categoria agricultural land occupation che, in seguito

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

all'analisi di sensitività, presenta un notevole incremento dell'impatto di circa il 66 %, indicando, rispetto alle altre, una maggiore sensibilità alla variazione del mix. La ragione di questo aumento è, quasi certamente, correlato ad un maggiore contributo dell'energia solare e, in minima parte, alle biomasse che sfruttano grandi porzioni d'area per essere utilizzate.

Le restanti categorie segnalano una lieve diminuzione degli impatti. Per quanto riguarda il climate change, si osserva una debole riduzione delle emissioni di circa il 10 %, seguito dalla categoria human toxicity, sulla quale non si denota alcun cambiamento significativo. Infine, gli impatti dovuti alla particulate matter formation e fossil depletion subiscono un calo di circa il 12 % in seguito al minor contributo offerto dai combustibili fossili.

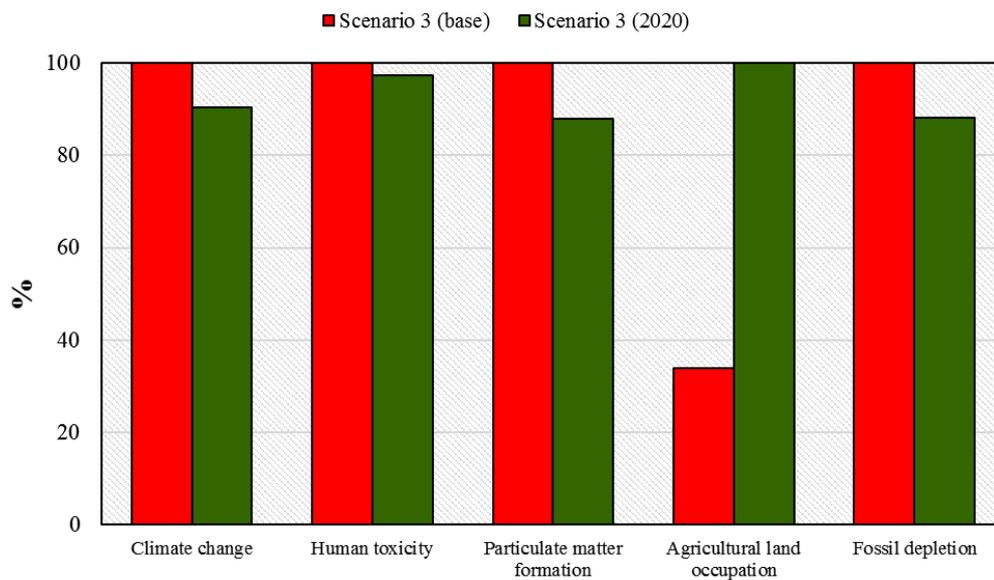


Figura 7.7. Effetto della modifica del mix energetico sulle categorie d'impatto per lo scenario 3.

Al fine di rendere più chiari i risultati ottenuti dall'analisi di sensitività, le diverse categorie sono state raggruppate nelle corrispettive categorie di danno (Figura 7.8). Dal grafico si osserva che i principali cambiamenti delle prestazioni ambientali sono stati ottenuti nelle categorie della salute umana e delle risorse, a causa della riduzione osservata nelle categorie del climate change e del fossil depletion, ovvero quelle principalmente influenzate dalla produzione energetica. Al contrario, l'aumento del carico ambientale associato alla categoria dell'agricultural land occupation ha determinato un peggioramento nella categoria di danno dell'ecosistema.

7. Life Cycle Assessment applicata al processo di carbonatazione

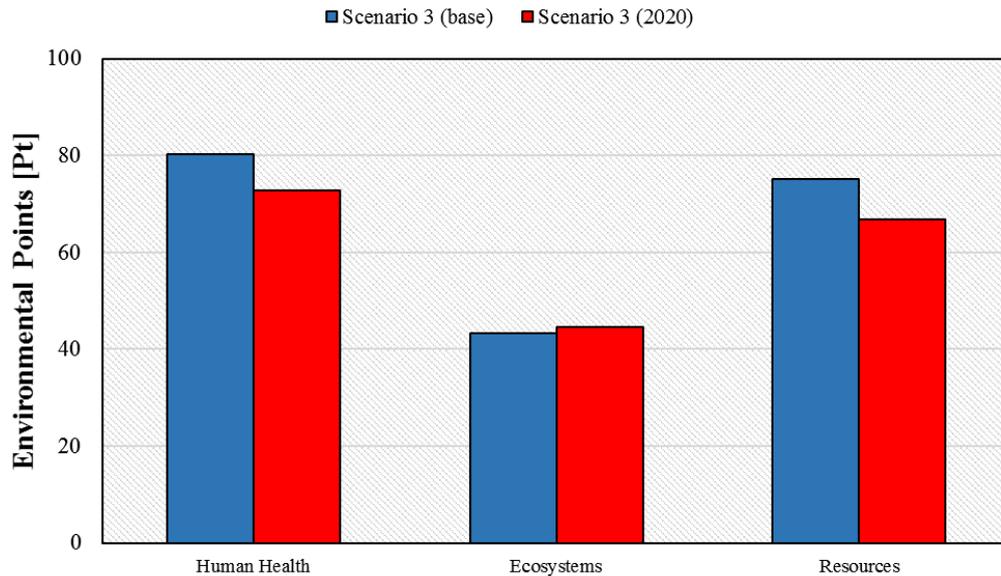


Figura 7.8. Effetto della modifica del mix energetico sulle categorie di danno per lo scenario 3.

7.3 Interpretazione

Una volta che tutti i risultati sono stati analizzati, si possono fare alcune deduzioni: i) il percorso di carbonatazione ad umido, per entrambi i materiali, presenta carichi ambientali decisamente inferiori rispetto al percorso slurry, mostrando potenziali di sequestro netto molto più alti. Per quanto riguarda i residui analizzati, le CKD esibiscono impatti più bassi delle scorie Waelz, poiché non richiedono pretrattamento di riduzione granulometrica, essendo già in forma di polvere; ii) l'energia necessaria per il trattamento di carbonatazione può essere considerata un elemento chiave, in quanto dipende dalla quantità di materiale da trattare e dalle condizioni operative utilizzate; iii) il percorso di carbonatazione slurry delle scorie Waelz rappresenta lo scenario meno performante a livello ambientale, poiché l'elevato tempo di residenza del reattore determina un elevato volume di sospensione da mantenere in agitazione. Le emissioni di CO₂ generate dall'impianto sono due volte superiori rispetto alla quantità sequestrata, contribuendo attivamente al climate change. Pertanto si ipotizza di valutare i risultati conseguibili a seguito di riduzione del tempo di residenza; iv) l'analisi di sensitività ha evidenziato che una modifica del mix energetico, attraverso l'aumento del contributo delle energie rinnovabili, consente di ottenere una lieve riduzione degli impatti sulle categorie maggiormente influenzate dall'apporto dei combustibili fossili.

Conclusioni

Il fine ultimo dell'attività svolta nel corso del Dottorato di Ricerca consisteva nel valutare la possibilità di applicare il processo di carbonatazione accelerata a differenti tipologie di rifiuti alcalini: scorie Waelz, residui da costruzione e demolizione (CDW) e polveri da cementificio (CKD). Nello specifico, il progetto di ricerca intendeva acquisire una conoscenza approfondita dei processi di sequestro attraverso l'identificazione delle condizioni operative ottimali in grado di massimizzare i sequestri di CO₂ e la valutazione dell'influenza sul comportamento ambientale dei residui.

Le scorie Waelz, provenienti dall'impianto metallurgico di Portovesme (Italia), sono state trattate utilizzando un percorso di carbonatazione diretto acquoso, con rapporti liquido-solido (L/S) che variano da un minimo di 0 l/kg, ad un massimo di 10 l/kg. Inoltre, sono stati studiati gli effetti di parametri operativi quali granulometria (4-0.045 mm) e pressione (1-20 bar), sul grado di sequestro e sulle cinetiche di reazione. Per quanto riguarda i CDW, sono stati prelevati 5 differenti campioni da due impianti siti in Iglesias (Italia). Il trattamento di carbonatazione ha previsto l'utilizzo di due specifici rapporti L/S (0.4 e 5 l/kg), due granulometrie (4 e 0.045 mm) e una pressione di 5 bar.

I risultati degli esperimenti di carbonatazione accelerata hanno mostrato differenti gradi di sequestro della CO₂ e rese di conversione, in funzione della tipologia di residuo analizzato.

Per quanto riguarda le scorie Waelz, i risultati sperimentali indicano che il materiale possiede un grande potenziale per la riduzione delle emissioni di CO₂ da sorgenti puntuali, tra cui lo stesso impianto Waelz. Le caratteristiche chimiche e mineralogiche si dimostrano ideali per reagire con la CO₂, a causa dell'elevato contenuto di Ca, principalmente sotto forma di silicati.

Nel corso delle prove ad umido, il parametro operativo che ha influito maggiormente sul sequestro di CO₂ della scoria è stata la dimensione granulometrica, ed in particolare la superficie specifica delle particelle. Macinando il materiale a dimensioni inferiori a 0.045 mm, è stata ottenuta una capacità di sequestro pari a 0.19 t CO₂/t Waelz. Utilizzando un fattore di emissione proposto dall'EPA per gli impianti Waelz, di circa 3,66 t CO₂/t Zn, e considerando che per ogni tonnellata di zinco vengono prodotte circa 3 tonnellate di scoria, il trattamento di carbonatazione potrebbe potenzialmente sequestrare circa il 16% della CO₂ emessa dall'impianto.

Anche i parametri come il rapporto L/S e la pressione della CO₂ sono stati in grado di condizionare, seppur in misura inferiore, il grado e le cinetiche di processo. L'analisi di regressione multipla ha rilevato chiaramente che, tra le due, il contenuto d'acqua ha influito maggiormente sul grado di sequestro rispetto alla pressione, raggiungendo un massimo del 6,48 ± 1,00% ad un L/S = 1 l/kg e pressione P = 20 bar. La resa di conversione corrispondente è stata del 18.32 %, indicando che il potenziale di sequestro della scoria è stato sfruttato solo parzialmente.

Per quanto riguarda le prove slurry, i risultati sembrano confermare quanto già avvenuto nelle prove ad umido: il pretrattamento di riduzione granulometrica ha consentito di accrescere la reattività del materiale verso la CO₂ grazie alla maggiore superficie specifica delle particelle

più fini. Il sequestro più alto del 9.31 % è stato raggiunto dal campione W-1mm ad un L/S = 10 l/kg.

Il rilascio in soluzione degli elementi maggiori, insieme ai risultati della modellazione geochimica, ha mostrato come, dopo trattamento di carbonatazione accelerata, sia avvenuta una modifica nei minerali responsabili della solubilità. Il processo ha comportato una diminuzione della concentrazione dei metalli alcalino-terrosi nel lisciviato, a causa della formazione di minerali carbonati, meno solubili dei minerali di partenza, implicando possibili effetti positivi sul comportamento ambientale della scoria.

I risultati ottenuti dai CDW evidenziano che la capacità di assorbimento della CO₂ varia in relazione alla tipologia di residuo considerato a causa della tipica eterogeneità delle strutture demolite, e della disomogeneità dei flussi di CDW. Inoltre, le condizioni di processo devono essere attentamente selezionate per ottenere importanti sequestri di CO₂. Utilizzando un L/S di 5 l/kg e una granulometria inferiore a 0.045 mm, è stato possibile ottenere un sequestro massimo di 5.11 % (corrispondente ad una resa di conversione η del 93.75 %) sul campione CDWcem.

Lo studio ha dimostrato che i residui da costruzione e demolizione presentano capacità di sequestro più basse rispetto alle scorie Waelz e ad altre tipologie di residui alcalini testati. Gran parte del calcio e del magnesio contenuto in queste matrici è, difatti, già presente in forma di minerale carbonato e, pertanto, non è disponibile per reagire con la CO₂, determinando una minor capacità di sequestro dei CDW rispetto a materiali con egual contenuto alcalino. Ciò nonostante, l'applicazione del processo di carbonatazione accelerata su tali residui sembra essere attraente per via della grande quantità di materiale disponibile, e per il potenziale riutilizzo dei prodotti carbonatati. Ipotizzando un sequestro di 51 kg CO₂ per tonnellata di CDW, e stimando una produzione europea di rifiuti CDW di circa 0.85 Gt/y, la capacità di stoccaggio di CO₂ sarebbe pari a circa 43 Mt CO₂/y, corrispondente all'1,16% delle emissioni totali Europee di CO₂.

La fase finale del progetto è stata dedicata alla conduzione di uno studio preliminare delle performance ambientali del processo di carbonatazione accelerata mediante analisi LCA. In particolare, è stato effettuato uno studio comparativo su due residui, selezionati in seguito a confronto dei risultati sperimentali ottenuti nel corso della presente sperimentazione e di quelli ottenuti, in precedenza, sulle polveri da cementificio (CKD). Per quanto riguarda lo studio sui residui CKD, la capacità di assorbimento della CO₂ è risultata variabile a seconda delle condizioni operative, raggiungendo il valore massimo del 9.8 % (corrispondente ad una resa di conversione η del 73.5 %) a valori di L/S=2.5 l/kg, pressioni di 3 bar e temperature di 50 °C, con tempi di reazione di 5 h.

Dal confronto è emerso che, a prescindere dal percorso scelto, utilizzando condizioni operative simili, le scorie Waelz e i residui CKD hanno ottenuto gradi di carbonatazione maggiori rispetto ai residui CDW e, pertanto, lo studio LCA comparativo è stato condotto sui percorsi di carbonatazione ad umido e slurry applicato ai residui CKD e scorie Waelz.

I risultati hanno mostrato che, fatta eccezione per la carbonatazione in fase slurry delle Waelz, i restanti scenari sono in grado di fornire un contributo alla mitigazione dei cambiamenti climatici. Il percorso di carbonatazione ad umido presenta carichi ambientali decisamente

inferiori rispetto al percorso slurry, mostrando potenziali di sequestro molto più alti. Per quanto riguarda i residui analizzati, il trattamento di carbonatazione delle CKD mostra impatti più bassi rispetto alle scorie Waelz, poiché non richiede pretrattamento di riduzione granulometrica, essendo i residui già in forma di polvere. Inoltre, gli impatti generati al livello midpoint indicano che l'energia, necessaria per il trattamento di carbonatazione, gioca un ruolo chiave, in quanto dipende dal mix energetico utilizzato, dalla quantità di materiale da trattare e dalle condizioni operative. Il livello midpoint (approccio orientato al problema) copre le categorie d'impatto legate ai problemi ambientali, permettendo di analizzare il modo in cui ogni singola unità di processo contribuisce alle diverse categorie.

L'analisi di sensitività ha evidenziato che una modifica del mix energetico, attraverso l'aumento del contributo delle energie rinnovabili, consente di ottenere una lieve riduzione degli impatti sulle categorie maggiormente influenzate dall'apporto dei combustibili fossili.

In conclusione, questo studio ha permesso di raccogliere nuove informazioni in merito alla possibilità di applicare il processo di carbonatazione accelerata sulle scorie Waelz, sui residui da costruzione e demolizione e sulle polveri da cementificio. I risultati ottenuti nel corso dell'attività sperimentale hanno dimostrato, in via preliminare, che il sequestro mineralogico rappresenta una tecnica promettente per lo stoccaggio della CO₂.

Dal punto di vista della valutazione delle performance ambientali attraverso studi di LCA, sarebbe opportuno proseguire la sperimentazione utilizzando impianti a scala pilota, in modo tale da valutare le prestazioni del processo sulla base di dati più vicini alle condizioni di applicazione e quindi caratterizzati da maggiore affidabilità rispetto a quelli di laboratorio.

Bibliografia

American National Standard Institute 2007, ASTM D422 – 63: Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils.

Angulo, S.C., Ulsen, C., John, V.M., Kahn, H. & Cincotto, M.A. 2009, "Chemical-mineralogical characterization of C&D waste recycled aggregates from São Paulo, Brazil", *Waste Management*, vol. 29, no. 2, pp. 721-730.

Anjali G., Bhavya M., and Arvind Kumar N. 2011, "CO₂ Sequestration Potential of Construction and Demolition Alkaline Waste Material", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 54, pp. 947-952.

Armor, J.N. 2007, "Addressing the CO₂ dilemma", *Catalysis Letters*, vol. 114, no. 3-4, pp. 115-121.

Baciacchi R., Costa G., Di Gianfilippo M., Poletini A., Pomi R., Stramazzo A. 2012, "Evaluation of the CO₂ storage capacity of different types of steel slag subjected to accelerated carbonation", *In: Proceedings of Crete 2012, 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*, Chania, Crete (Greece), 12-14 September 2012.

Baciacchi R., Costa G., Di Gianfilippo M., Poletini A., Pomi R., Stramazzo A., Zingaretti D. 2013, "Influence of CO₂ partial pressure on direct accelerated carbonation of steel slag", *In: Proceedings of ACEME 2013, 4th International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering*, Leuven (Belgium), 9-12 April 2013.

Baciacchi R., Costa G., Zingaretti D., Cazzotti M., Werner M., Poletini A., Pomi R., Falasca M. 2010, Studio sulle potenzialità della carbonatazione di minerali e residui industriali per lo stoccaggio di anidride carbonica prodotta da impianti di piccola/media taglia. Report RdS/2010/48, 1-17.

Baciacchi, R., Costa, G., Poletini, A., Pomi, R. & Prigiobbe, V. 2009, "Comparison of different reaction routes for carbonation of APC residues", *Energy Procedia*, pp. 4851.

Barna, R., Bae, H.-., Méhu, J., Sloot, H.V.D., Moszkowicz, P. & Desnoyers, C. 2000, "Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag", *Waste Management*, vol. 20, no. 2-3, pp. 115-124.

Bendz, D., Wahlström, M., Laine-Ylijoki, J., Kaartinen, T., Hjelmar, O. 2009, "Acid neutralization capacity of waste - specification of requirement stated in landfill regulations", *Nordic Council of Ministers*, Copenhagen K.

Benetto, E., Rousseaux, P. & Blondin, J. 2004, "Life cycle assessment of coal by-products based electric power production scenarios", *Fuel*, vol. 83, no. 7-8, pp. 957-970.

Bianchini, G., Marrocchino, E., Tassinari, R. & Vaccaro, C. 2005, "Recycling of construction and demolition waste materials: A chemical-mineralogical appraisal", *Waste Management*, vol. 25, no. 2 SPEC. ISS., pp. 149-159.

Bobicki, E.R., Liu, Q., Xu, Z. & Zeng, H. 2012, "Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, no. 2, pp. 302-320.

Bond, F.C. 1961, "Crushing and Grinding Calculations. Part 1", *Br. Chem. Eng.* vol. 6, pp. 378-385.

Bonenfant, D., Kharoune, L., Sauvé, S., Hausler, R., Niquette, P., Mimeault, M. & Kharoune, M. 2008, "CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 20, pp. 7610-7616.

Bonenfant, D., Kharoune, L., Sauvé, S., Hausler, R., Niquette, P., Mimeault, M. & Kharoune, M. 2009, "Molecular analysis of carbon dioxide adsorption processes on steel slag oxides", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 3, no. 1, pp. 20-28.

Bressi, G., Pavesi, E., 2010. "Il settore del riciclaggio dei rifiuti inerti. Rapporto ANPAR 2010 sul settore del riciclaggio dei rifiuti inerti"

Butera, S., Christensen, T.H. & Astrup, T.F. 2014, "Composition and leaching of construction and demolition waste: Inorganic elements and organic compounds", *Journal of hazardous materials*, vol. 276, pp. 302-311.

Butera, S., Christensen, T.H. & Astrup, T.F. 2014, "Composition and leaching of construction and demolition waste: Inorganic elements and organic compounds", *Journal of hazardous materials*, vol. 276, pp. 302-311.

Cappai, G., Dettori, C., Muntoni, A., Mostbauer, P., 2006, "Artificial weathering of Waelz slags", *Proc. First International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering*, London (UK).

Cappai, G., Cara, S., Muntoni, A. & Piredda, M. 2012, "Application of accelerated carbonation on MSW combustion APC residues for metal immobilization and CO₂ sequestration", *Journal of hazardous materials*, vol. 207-208, pp. 159-164.

Cappai, G., Carucci, A., De Giudici, G., Medas, D., Muntoni, A., Orru, G., Piredda, M. 2013, "CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION BY ACCELERATED CARBONATION OF CEMENT KILN DUST (CKD)", *Proceedings Sardinia 2013, Fourteenth International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 30 September – 4 October 2013*.

Catalog of Hazardous, 2004, "Solid Waste Publications", *17th ed. U.S. Environmental Protection Agency*, Washington, DC.

Chang, E.-., Chen, C.-., Chen, Y.-., Pan, S.-. & Chiang, P.-. 2011a, "Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor", *Journal of hazardous materials*, vol. 186, no. 1, pp. 558-564.

Chang, E.-., Pan, S.-., Chen, Y.-., Chu, H.-., Wang, C.-. & Chiang, P.-. 2011b, "CO₂ sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor", *Journal of hazardous materials*, vol. 195, pp. 107-114.

- Chang, E.-., Pan, S.-., Chen, Y.-., Tan, C.-. & Chiang, P.-. 2012, "Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed", *Journal of hazardous materials*, vol. 227-228, pp. 97-106.
- Cornelis, G., Van Gerven, T. & Vandecasteele, C. 2006, "Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash", *Journal of hazardous materials*, vol. 137, no. 3, pp. 1284-1292.
- Costa, G., Baciocchi, R., Poletini, A., Pomi, R., Hills, C.D. & Carey, P.J. 2007, "Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues", *Environmental monitoring and assessment*, vol. 135, no. 1-3, pp. 55-75.
- Crooks, A.F., 1999, "Wollastonite in South Australia", Department of Primary Industries and Resources. Report Book, 99/16.
- De Schryver, A.M., Brakkee, K.W., Goedkoop, M.J. & Huijbregts, M.A.J. 2009, "Characterization factors for global warming in life cycle assessment based on damages to humans and ecosystems", *Environmental Science and Technology*, vol. 43, no. 6, pp. 1689-1695.
- Di Lauro A., Sitcher S., Grimaldi D. 2007, "Linee guida sui rifiuti speciali 5, Costruzione e Demolizione", PHARE TWINNING PROJECT RO2004/IB/EN-07, Arpa Liguria, Tabella 3.2.
- Doucet, F.J. 2010, "Effective CO₂-specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view of industrial mineral carbonation", *Minerals Engineering*, vol. 23, no. 3, pp. 262-269.
- Duchesne, J. & Reardon, E.J. 1998, "Determining controls on element concentrations in cement kiln dust leachate", *Waste Management*, vol. 18, no. 5, pp. 339-350.
- Eloneva, S., Teir, S., Salminen, J., Fogelholm, C.J. & Zevenhoven, R. 2008, "Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag", *Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 1461-1467.
- ETC/SCP - European Topic Centre on Sustainable Consumption and Production 2009, "EU as a Recycling Society. Present recycling levels of Municipal Waste and Construction & Demolition Waste in the EU", ETC/SCP working paper, 2/2009. Available at <http://scp.eionet.eu.int/>. Last visit: june 2015.
- European Parliament and of the Council 2008, Directive 2008/98/CE. *Official Journal of the European Union*, 22 October, p. 312.
- European Waste, 2002, "Catalogue and Hazardous Waste List", *Environmental Protection Agency*, Ireland.
- EWEA 2011, "EU energy policy to 2050 achieving 80–95% emissions reductions", *European Wind Energy Association*.
- Felmy, A.R., Girvin, D.C. & Jenne, E.A. 1984, "MINTEQ - A Computer Program for Calculating Aqueous Geochemical Equilibria", EPA-600/3-84-032.

- Fernández Bertos, M., Simons, S.J.R., Hills, C.D. & Carey, P.J. 2004, "A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂", *Journal of hazardous materials*, vol. 112, no. 3, pp. 193-205.
- Gerdemann, S.J., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Penner, L.R. & Rush, H. 2007, "Ex situ aqueous mineral carbonation", *Environmental Science and Technology*, vol. 41, no. 7, pp. 2587-2593.
- Giannoulakis, S., Volkart, K. & Bauer, C. 2014, "Life cycle and cost assessment of mineral carbonation for carbon capture and storage in European power generation", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 21, pp. 140-157.
- Girardi G., Calabrò A., Deiana P., Giammartini S. 2011, "Le Tecnologie di Carbon Capture and Storage", ENEA, Report EAI 1-2/2011, pp. 22- 31.
- Goedkoop M., Heijungs R., Huijbregts M., De Schryver A., Struijs J., and Van Zelm R. 2009, "A Life Cycle Impact Assessment Method Which Comprises Harmonised Category Indicators at the Midpoint and the Endpoint Level", Pre-Sustainability ReCiPe Report.
- Goff, F. & Lackner, K.S. 1998, "Carbon dioxide sequestering using uitramaf IC rocks", *Environmental Geosciences*, vol. 5, no. 3, pp. 89-101.
- Gunning, P.J., Hills, C.D. & Carey, P.J. 2010, "Accelerated carbonation treatment of industrial wastes", *Waste Management*, vol. 30, no. 6, pp. 1081-1090.
- Haug, T.A., Kleiv, R.A. & Munz, I.A. 2010, "Investigating dissolution of mechanically activated olivine for carbonation purposes", *Applied Geochemistry*, vol. 25, no. 10, pp. 1547-1563.
- HAYNES, B.W. & KRAMER, G.W. 1982, "CHARACTERIZATION OF U. S. CEMENT KILN DUST.", *Inf Circ US Bur Mines*, .
- Heiri, O., Lotter, A.F. & Lemcke, G. 2001, "Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: Reproducibility and comparability of results", *Journal of Paleolimnology*, vol. 25, no. 1, pp. 101-110.
- Huesemann, M.H. 2006, "Can advances in science and technology prevent global warming? A critical review of limitations and challenges", *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, vol. 11, no. 3, pp. 539-577.
- Huesemann, M.H., Skillman, A.D. & Crecelius, E.A. 2002, "The inhibition of marine nitrification by ocean disposal of carbon dioxide", *Marine pollution bulletin*, vol. 44, no. 2, pp. 142-148.
- Huijgen W.J.J., Comans R.N.J. 2003, "Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review", ECN-C-03016, 2003.
- Huijgen W.J.J., Witkamp G.J., Comans R.N.J. 2004, "Mineral CO₂ sequestration in alkaline solid residues", *In: Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Vancouver, Canada, September 2004.

Huijgen, W.J.J. & Comans, R.N.J. 2006b, "Carbonation of steel slag for CO₂ sequestration: Leaching of products and reaction mechanisms", *Environmental Science and Technology*, vol. 40, no. 8, pp. 2790-2796.

Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J. & Witkamp, G.-. 2007, "Cost evaluation of CO₂ sequestration by aqueous mineral carbonation", *Energy Conversion and Management*, vol. 48, no. 7, pp. 1923-1935.

Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.-. & Comans, R.N.J. 2005, "Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation", *Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 24, pp. 9676-9682.

Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.-. & Comans, R.N.J. 2006a, "Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process", *Chemical Engineering Science*, vol. 61, no. 13, pp. 4242-4251.

Huntzinger, D.N., Gierke, J.S., Kawatra, S.K., Eisele, T.C. & Sutter, L.L. 2009a, "Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation", *Environmental Science and Technology*, vol. 43, no. 6, pp. 1986-1992.

Huntzinger, D.N., Gierke, J.S., Sutter, L.L., Kawatra, S.K. & Eisele, T.C. 2009b, "Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles", *Journal of hazardous materials*, vol. 168, no. 1, pp. 31-37.

Iizuka, A., Fujii, M., Yamasaki, A. & Yanagisawa, Y. 2004, "Development of a new CO₂ sequestration process utilizing the carbonation of waste cement", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 24, pp. 7880-7887.

International Energy Agency 2010, "CO₂ emissions from fuel combustion", Available from: Paris (France): OECD/IE, <http://www.iea.org/co2highlights/CO2highlights.pdf>.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 2001, "Climate Change 2001: Mitigation", *Contribution of Working Group III, Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, (Eds.) Cambridge University Press, UK.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 2005, "Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage", Cambridge University Press, USA.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 2007, "Synthesis Report: Climate Change 2007", *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* Cambridge University Press, USA.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 2014, "Synthesis Report: Climate Change 2014".

Ishida, T. and Maekawa, K. 2000, "Modeling of pH Profile in Pore Water Based on Mass Transport and Chemical Equilibrium Theory", *Proc. JSCE*, vol. 648, pp. 203–215.

ISPRA, Il ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico in Italia, 2003. Rapporto n 38/2003, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale.

Johnson D.C. 2000, "Accelerated carbonation of waste calcium silicate materials", *SCI Lecture Papers Series*.

- Kakizawa M, Yamasaki A, Yanagisawa Y. 2001, "A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid" *Energy*, vol. 26, pp. 341-354.
- Kelly, K.E., Silcox, G.D., Sarofim, A.F. & Pershing, D.W. 2011, "An evaluation of ex situ, industrial-scale, aqueous CO₂ mineralization", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, no. 6, pp. 1587-1595.
- Kirchofer, A., Brandt, A., Krevor, S., Prigiobbe, V. & Wilcox, J. 2012, "Impact of alkalinity sources on the life-cycle energy efficiency of mineral carbonation technologies", *Energy and Environmental Science*, vol. 5, no. 9, pp. 8631-8641.
- Kodama, S., Nishimoto, T., Yamamoto, N., Yogo, K. & Yamada, K. 2008, "Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution", *Energy*, vol. 33, no. 5, pp. 776-784.
- Lackner, K.S. 2002, "Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon", *Annual Review of Energy and the Environment*, vol. 27, pp. 193-232.
- Lackner, K.S. 2002, "Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon", *Annual Review of Energy and the Environment*, vol. 27, pp. 193-232.
- Lackner, K.S. 2003, "A guide to CO₂ sequestration", *Science*, vol. 300, no. 5626, pp. 1677-1678.
- Lackner, K.S., Butt, D.P. & Wendt, C.H. 1997, "Progress on binding CO₂ in mineral substrates", *Energy Conversion and Management*, vol. 38, no. SUPPL. 1, pp. S259-S264.
- Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D.P., Joyce Jr., E.L. & Sharp, D.H. 1995, "Carbon dioxide disposal in carbonate minerals", *Energy*, vol. 20, no. 11, pp. 1153-1170.
- Lee, D.K. 2004, "An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide", *Chemical Engineering Journal*, vol. 100, no. 1-3, pp. 71-77.
- Lekakh, S.N., Rawlins, C.H., Robertson, D.G.C., Richards, V.L. & Peaslee, K.D. 2008, "Kinetics of aqueous leaching and carbonization of steelmaking slag", *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 39, no. 1, pp. 125-134.
- Li, X., Bertos, M.F., Hills, C.D., Carey, P.J. & Simon, S. 2007, "Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes", *Waste Management*, vol. 27, no. 9, pp. 1200-1206.
- Lim, M., Han, G.-., Ahn, J.-. & You, K.-. 2010, "Environmental remediation and conversion of carbon dioxide (CO₂) into useful green products by accelerated carbonation technology", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 7, no. 1, pp. 203-228.
- Mei, G., Balletto, G., Francesconi, L., Fucas, C., Naitza, S., Pani, L., Trulli, N. 2014, "Reuse of Construction and Demolition Wastes (CDW). The Case of Sardinia Island (Italy)", CRETE 2014 4th International Conference, Industrial and Hazardous Waste Management, 2-5 September 2014.

Meima, J.A. & Comans, R.N.J. 1997, "Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash", *Environmental Science and Technology*, vol. 31, no. 5, pp. 1269-1276.

Mombelli, D., Mapelli, C., Barella, S., Gruttadauria, A. & Di Landro, U. 2015, "Laboratory investigation of Waelz slag stabilization", *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 94, no. C, pp. 227-238.

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*, vol. 161, no. 2-3, pp. 1347-1354.

Nduagu, E., Bergerson, J. & Zevenhoven, R. 2012, "Life cycle assessment of CO₂ sequestration in magnesium silicate rock - A comparative study", *Energy Conversion and Management*, vol. 55, pp. 116-126.

O'Connor W.K., Dahlin, D.C., Rush, G.E., Gerdemann, S.J., Penner, L.R. and Nilsen, D.N. 2005, "Aqueous Mineral Carbonation: Mineral Availability, Pretreatment, Reaction Parameters, and Process Studies", DOE/ARCTR-04-002, Albany Research Center (ARC), US.

O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Rush, G.E., Dahlin, C.L. & Collins, W.K. 2002, "Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: Process mineralogy of feed and products", *Minerals and Metallurgical Processing*, vol. 19, no. 2, pp. 95-101.

Pan, S.-., Chang, E.E. & Chiang, P.-. 2012, "CO₂ capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: A review on its principles and applications", *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 12, no. 5, pp. 770-791.

Park, A.-A. & Fan, L.-. 2004, "CO₂ mineral sequestration: Physically activated dissolution of serpentine and pH swing process", *Chemical Engineering Science*, vol. 59, no. 22-23, pp. 5241-5247.

Park, A.-A., Jadhav, R. & Fan, L.-. 2003, "CO₂ mineral sequestration: Chemically enhanced aqueous carbonation of serpentine", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 81, no. 3-4, pp. 885-890.

Parkhurst, D.L. Appelo, C.A.J. 2003, "User's guide to PHREEQC".

Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. 1984, "Perry's Chemical Engineering Handbook", Sixth edition, pp. 19-102 - 19-103.

Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. 1997, "Perry's Chemical Engineering Handbook", Seventh edition, pp. 18-120.

Peter Darling 2011, "Mining Engineering Handbook, Third Edition", *SME*, USA, 401-403.

Polettini, A. & Pomi, R. 2004, "The leaching behavior of incinerator bottom ash as affected by accelerated ageing", *Journal of hazardous materials*, vol. 113, no. 1-3, pp. 209-215.

Polettini, A., Pomi, R. & Stramazzo, A. 2016, "Carbon sequestration through accelerated carbonation of BOF slag: Influence of particle size characteristics", *Chemical Engineering Journal*, vol. 298, pp. 26-35.

Pré Sustainability 2015, "LCA Methodology", available at: <https://www.pre-sustainability.com/lca-methodology>.

Prigiobbe, V., Polettini, A. & Baciocchi, R. 2009, "Gas-solid carbonation kinetics of Air Pollution Control residues for CO₂ storage", *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, no. 2-3, pp. 270-278.

Quijorna, N., de Pedro, M., Romero, M. & Andrés, A. 2014, "Characterisation of the sintering behaviour of Waelz slag from electric arc furnace (EAF) dust recycling for use in the clay ceramics industry", *Journal of environmental management*, vol. 132, pp. 278-286.

Raupach, M.R., Marland, G., Ciais, P., Le Quéré, C., Canadell, J.G., Klepper, G. & Field, C.B. 2007, "Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 104, no. 24, pp. 10288-10293.

Rebitzer, G., Ekvall, T., Frischknecht, R., Hunkeler, D., Norris, G., Rydberg, T., Schmidt, W., Suh, S., Weidema, B.P. & Pennington, D.W. 2004, "Life cycle assessment Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications", *Environment international*, vol. 30, no. 5, pp. 701-720.

Rendek, E., Ducom, G. & Germain, P. 2006, "Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash", *Journal of hazardous materials*, vol. 128, no. 1, pp. 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 Pascal) Pressure and at Higher Temperatures", United States Government Printing Office: WA.

Saito, T., Sakai, E., Morioka, M. & Otsuki, N. 2010, "Carbonation of γ -Ca₂SiO₄ and the mechanism of vaterite formation", *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 273-280.

Salminen, J. and Prausnitz, J. 2007, "Carbon Dioxide in Chemical Processes, In *Development and Applications in Solubility*", Letcher, T.M. (Ed.), Royal Society of Chemistry, UK, pp. 337-349.

Sani D., Moriconi G., G. Fava, Corinaldesi V, 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.

Santisteban, J.I., Mediavilla, R., López-Pamo, E. et al. 2004, "Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?", *Journal of Paleolimnology*, vol. 32, p. 287.

Seifritz, W. 1990, "CO₂ disposal by means of silicates [12]", *Nature*, vol. 345, no. 6275, pp. 486.

Schramke, J.A. 1992, "Neutralization of alkaline coal fly ash leachates by CO₂(g)", *Applied Geochemistry*, vol. 7, no. 5, pp. 481-492.

Sipilä J., Teir S. and 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.

Sorlini, S., Collivignarelli, C., Plizzari, G., Delle Foglie, M., 2004, "Reuse of Waelz slag as recycled aggregate for structural concrete", In: *Proceedings of the International RILEM Conference on the use of recycled materials in buildings and structures*, 9–11 November. RILEM Publications, Barcelona, pp.1086–1094.

Sreekrishnavilasam, A., King, S. & Santagata, M. 2006, "Characterization of fresh and landfilled cement kiln dust for reuse in construction applications", *Engineering Geology*, vol. 85, no. 1-2, pp. 165-173.

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*, vol. 46, no. 5, pp. 687-699.

Swedish Standards Institute 2006, "Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework (ISO 140:2006)".

Tchobanoglous, G., Burton, F. L. 1., & Stensel, H. D. 2003, "Wastewater engineering: Treatment and reuse (4th ed.)". Boston: McGraw-Hill.

Teir S. 2008, "Fixation of carbon dioxide by producing carbonates from minerals and steelmaking slags" Doctoral dissertation, Helsinki University of Technology.

Teir, S., Eloneva, S., Fogelholm, C.-. & Zevenhoven, R. 2007, "Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production", *Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 528-539.

Thiery, M., Villain, G., Dangla, P. & Platret, G. 2007, "Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics", *Cement and Concrete Research*, vol. 37, no. 7, pp. 1047-1058.

Uibu, M. & Kuusik, R. 2009, "Mineral trapping of CO₂ via oil shale ash aqueous carbonation: Controlling mechanism of process rate and development of continuous-flow reactor system", *Oil Shale*, vol. 26, no. 1, pp. 40-58.

Van Gerven, T., Van Keer, E., Arickx, S., Jaspers, M., Wauters, G. & Vandecasteele, C. 2005, "Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling", *Waste Management*, vol. 25, no. 3, pp. 291-300.

Van Oss, H.G. & Padovani, A.C. 2003, "Cement manufacture and the environment, Part II: Environmental challenges and opportunities", *Journal of Industrial Ecology*, vol. 7, no. 1, pp. 93-126.

Vegas, I., Ibañez, J.A., San José, J.T. & Urzelai, A. 2008, "Construction demolition wastes, Waelz slag and MSWI bottom ash: A comparative technical analysis as material for road construction", *Waste Management*, vol. 28, no. 3, pp. 565-574.

Wernet G, Bauer C, Steubing B, Reinhard J, Moreno-Ruiz E and Weidema B 2016, The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *Int J Life Cycle Assess*, vol. 21(9), pp. 1218–1230.

Xiao, L.-., Wang, R., Chiang, P.-., Pan, S.-., Guo, Q.-. & Chang, E.E. 2014, "Comparative life cycle assessment (LCA) of accelerated carbonation processes Using Steelmaking Slag for CO₂ Fixation", *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 14, no. 3, pp. 892-904.

Zingaretti, D., Costa, G. & Baciocchi, R. 2013, "Assessment of the energy requirements for CO₂ storage by carbonation of industrial residues. Part 1: Definition of the process layout", *Energy Procedia*, pp. 5850.