

LA CALCE COME DEPOSITO NATURALE DI CARBONIO

Esempi di carbonatazione minerale
nella calce



INDICE

INTRODUZIONE	3
LA CALCE E LE SUE APPLICAZIONI	4
IL CICLO DELLA CALCE	6
ANALISI DEI BENEFICI DELLA CARBONATAZIONE	8
ESEMPI DI CARBONATAZIONE NELLE APPLICAZIONI DELLA CALCE	11
CONCLUSIONI	14
ALLEGATI	15
Acciaio	
Malte di calce	
Calcecanapulo	
Acqua potabile	
Trattamento fumi	
Industria della carta	
Alluminio	
DEFINIZIONI	30
COS'È L'EULA	32

INTRODUZIONE

Ogni anno in Europa si producono oltre 20 milioni di tonnellate di calce in varie forme. Per la sua abbondanza e versatilità, la calce è richiesta in molti processi, dalla produzione di ferro e acciaio alla depurazione dell'acqua potabile. È un agente purificante in grado di catturare le sostanze inquinanti negli ambienti industriali più estremi, ma si rivela utile anche nella lavorazione alimentare e per migliorare le caratteristiche dei terreni. La calce è quindi indispensabile per la nostra società.

Per ottenere la calce, il calcare (CaCO_3) viene riscaldato fino a trasformarsi in calce viva (CaO) di elevata purezza, rilasciando durante questa reazione chimica anidride carbonica (CO_2), denominata "CO₂ di processo".

La produzione di calce è quindi un processo che prevede intrinsecamente elevate emissioni di carbonio. L'industria europea della calce, rappresentata da EuLA (European Lime Association), riconosce un ruolo importante da svolgere nelle politiche UE che puntano ad un'impatto zero in termini di emissioni di gas serra entro il 2050, e intende impegnarsi a fondo per perseguire gli obiettivi del Green Deal [1].

L'industria della calce vuole dare il proprio contributo a questa transizione orientandosi verso un minore impiego di combustibili fossili e aumentando l'efficienza energetica dei processi di produzione. Questo ridurrà le emissioni dovute alla combustione di combustibili fossili. Tuttavia, queste emissioni rappresentano meno di un terzo della quantità totale di CO₂ emessa durante i processi produttivi. Il resto è costituito dalla CO₂ di processo, che non può essere evitata.

La cattura di CO₂ e il suo riutilizzo o stoccaggio sono necessari per giungere a una produzione di calce che sia ad impatto zero cercando di risolvere il problema delle emissioni di CO₂ alla fonte. Queste tecnologie sono ancora in fase di sviluppo e allo stato attuale non sono commercialmente sostenibili.

Purtuttavia, la calce possiede una proprietà importante che rimane ancora da documentare o applicare integralmente nel calcolo dell'impronta di carbonio di questo settore. Man mano che si trasforma in calcare mediante un processo naturale chiamato carbonatazione (o mineralizzazione per carbonatazione), la calce cattura infatti la CO₂ ambientale.

L'entità di questo fenomeno nella pratica dipende dalla quantità di calce utilizzata. Studi dimostrano che, in applicazioni come la depurazione dell'acqua potabile, il tasso di carbonatazione arriva al 100%, ovvero la quantità totale di CO₂ di processo (generata durante la produzione della calce) viene catturata quando questa stessa calce viene impiegata per produrre acqua potabile. Il sequestro di CO₂ è permanente e questo gas non viene rilasciato in atmosfera perché la calce è diventata calcare (CaCO_3).

In questo documento EuLA presenta i risultati di uno studio condotto dal Politecnico di Milano (PoliMI) che ha preso in considerazione i dati disponibili in letteratura sui tassi di carbonatazione di varie applicazioni della calce. Da questi risultati si evince che, in media, il 33% della quantità di CO₂ di processo emessa durante la produzione della calce viene sequestrata con la carbonatazione.



LA CALCE E LE SUE APPLICAZIONI

Un attivatore indispensabile

La calce è uno di quei prodotti solitamente invisibili che esercitano un effetto profondo sulla vita di tutti i giorni. Viene infatti utilizzata in numerosi settori come, per nominarne solo alcuni, la siderurgia, l'edilizia, l'industria alimentare, l'agricoltura e in molte applicazioni ambientali. La calce veniva già impiegata nell'antichità: i Romani si servirono della malta di calce per costruire il loro impero. Oggi, la sua versatilità e le sue caratteristiche uniche contribuiscono a ottimizzare i prodotti nei comparti edile e manifatturiero, oltre a svolgere un importante ruolo nell'agricoltura, nella produzione alimentare e nel trattamento delle acque.

La calce viene spesso impiegata, sotto forma di malta, nell'edilizia, sfruttando le sue caratteristiche di malleabilità quando è umida e il processo naturale di carbonatazione e trasformazione in carbonato di calcio quando fa presa. Questo processo è particolarmente prezioso nel restauro di strutture architettoniche antiche. Nelle malte moderne, la calce viene miscelata con altri composti che ne accelerano le proprietà leganti. Analogamente, il calcecanapulo è frutto della combinazione tra la calce e il nucleo legnoso interno della pianta di canapa.

In numerose applicazioni odierne la calce viene impiegata come composto basico (alcalino) per neutralizzare l'acidità di altri materiali o sequestrare le impurità acide. Ciò avviene in maniera estremamente evidente nell'industria metallurgica, dove la calce si lega agli elementi acidi durante il processo di fusione per rimuovere le impurità (scorie). La calce è stata impiegata per affrontare il problema delle piogge acide alla fine del secolo scorso ed è usata tuttora per pulire gli acidi dai fumi da camino di stabilimenti industriali e centrali elettriche. Durante la produzione di alluminio, la calce viene adoperata in una miscela caustica per la digestione della bauxite (minerale contenente alluminio).

La calce viene usata per depurare e addolcire l'acqua potabile, oltre che per trattare acque reflue e residui industriali. In alcune applicazioni, la calce viene sospesa in acqua e combinata con CO₂ per produrre varie forme del cosiddetto precipitato di carbonato di calcio (PCC), essenzialmente calcare purificato, usato come pigmento o carica in vari materiali, ad es. la carta o le vernici.



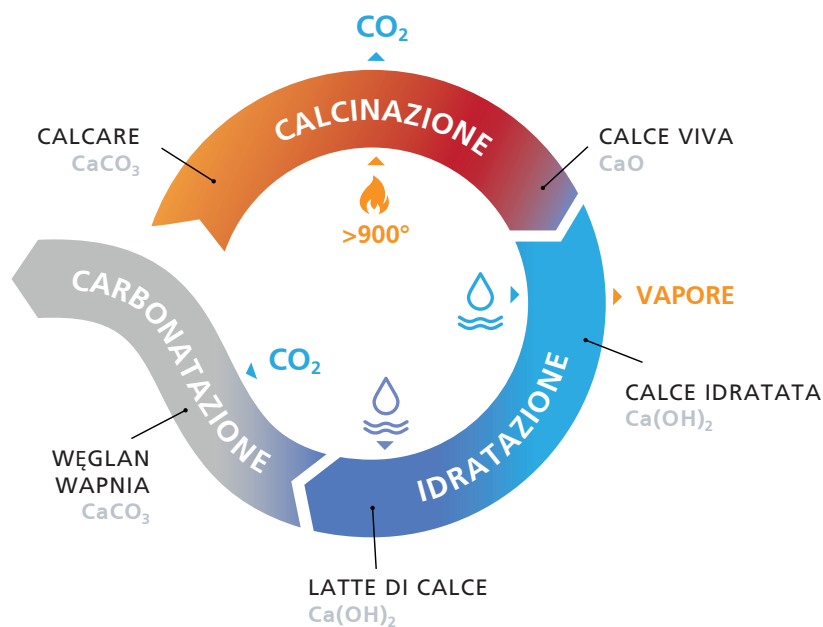


IL CICLO DELLA CALCE

Le fasi di produzione della calce

Il ciclo della calce è fondamentale per le numerose applicazioni di questo materiale, e ci consente di convertire il calcare,

risorsa base estratta dalle cave, in una famiglia di prodotti eterogenei che includono la calce viva, la calce idrata e la sospensione di acqua e calce (latte di calce). Ognuno di questi prodotti viene impiegato in una varietà di differenti applicazioni.



La CO_2 processo

La produzione della calce è un processo che comporta il rilascio di grandi quantità di CO_2 dal calcare (la cosiddetta " CO_2 di processo"). Anche il consumo di combustibili per generare calore emette CO_2 , che in questo caso viene chiamata " CO_2 di combustione". Generalmente, la CO_2 di processo costituisce più di 2/3 delle emissioni di CO_2 dell'industria della calce in Europa, mentre meno di 1/3 è rappresentato dalla CO_2 di combustione. Mentre la CO_2 di combustione può essere ridotta passando a fonti energetiche di minore impatto in termini di emissioni, lo stesso non può dirsi per la CO_2 di processo, in quanto queste emissioni fanno intrinsecamente parte della reazione chimica da cui la calce ha origine.

La calce come deposito naturale di carbonio

La calce in natura si trasforma in calcare catturando la CO_2 presente nell'ambiente. Questo fenomeno si chiama carbonatazione (o mineralizzazione per carbonatazione) ed è fondamentale in molti usi della calce.

Le malte a base di calce, ad esempio, catturano la CO_2 atmosferica che reagisce con la calce dando vita a cristalli di carbonato di calcio. È per questo che le malte a base di calce si induriscono col passare del tempo. La calce pura è spesso chiamata calce aerea, in contrasto con la calce idrata, che si indurisce al contatto con l'acqua. I cristalli di carbonato di calcio, più grandi dei cristalli di calce, si formano negli spazi vuoti, ad esempio nelle fessure, crescendo fino a sigillarle. Questa caratteristica di "autoriparazione" riduce la penetrazione dell'acqua e aumenta la durabilità delle malte.

Tasso di carbonatazione

Il tasso di carbonatazione di un'applicazione descrive la percentuale di CO_2 catturata in rapporto alla CO_2 emessa durante il processo di produzione. Il trattamento dell'acqua potabile (addolcimento), ad esempio, ha un tasso di carbonatazione del 100%. In questa applicazione, la calce viene esposta intenzionalmente a CO_2 allo scopo di farla precipitare sotto forma di carbonato di calcio.



ANALISI DEI BENEFICI DELLA CARBONATAZIONE

Durante la precipitazione di tutta la calce presente nell'acqua, la quantità di CO₂ sequestrata equivale alla CO₂ di processo emessa durante la produzione della calce. Nella produzione dell'acciaio, la calce viene utilizzata per rimuovere impurità diverse dall'anidride carbonica; di conseguenza, il tasso di carbonatazione di questa applicazione, al termine del processo siderurgico vero e proprio, è inferiore. Negli ultimi anni sono stati condotti e pubblicati numerosi studi sulla cattura permanente di CO₂ dovuta alle proprietà della calce. Per un'analisi accurata dell'impronta di carbonio dell'industria della calce, è necessario considerare la quantità di CO₂ sequestrata dalla calce nelle diverse applicazioni con questo materiale. A tale scopo, è necessario disporre dei dati relativi al tasso di carbonazione di tutte le principali applicazioni della calce e alle rispettive quote occupate rispetto all'industria della calce nel suo complesso.

Per acquisire queste informazioni, nel 2018 EULA ha commissionato al Politecnico

di Milano (PoliMI) una revisione della letteratura peer-reviewed sulla carbonatazione della calce [2]. Il PoliMI ha analizzato i processi di carbonatazione naturali e forzati (vedi più avanti) in varie applicazioni della calce, prendendo in considerazione la quantità e l'attendibilità dei dati e delle informazioni disponibili.

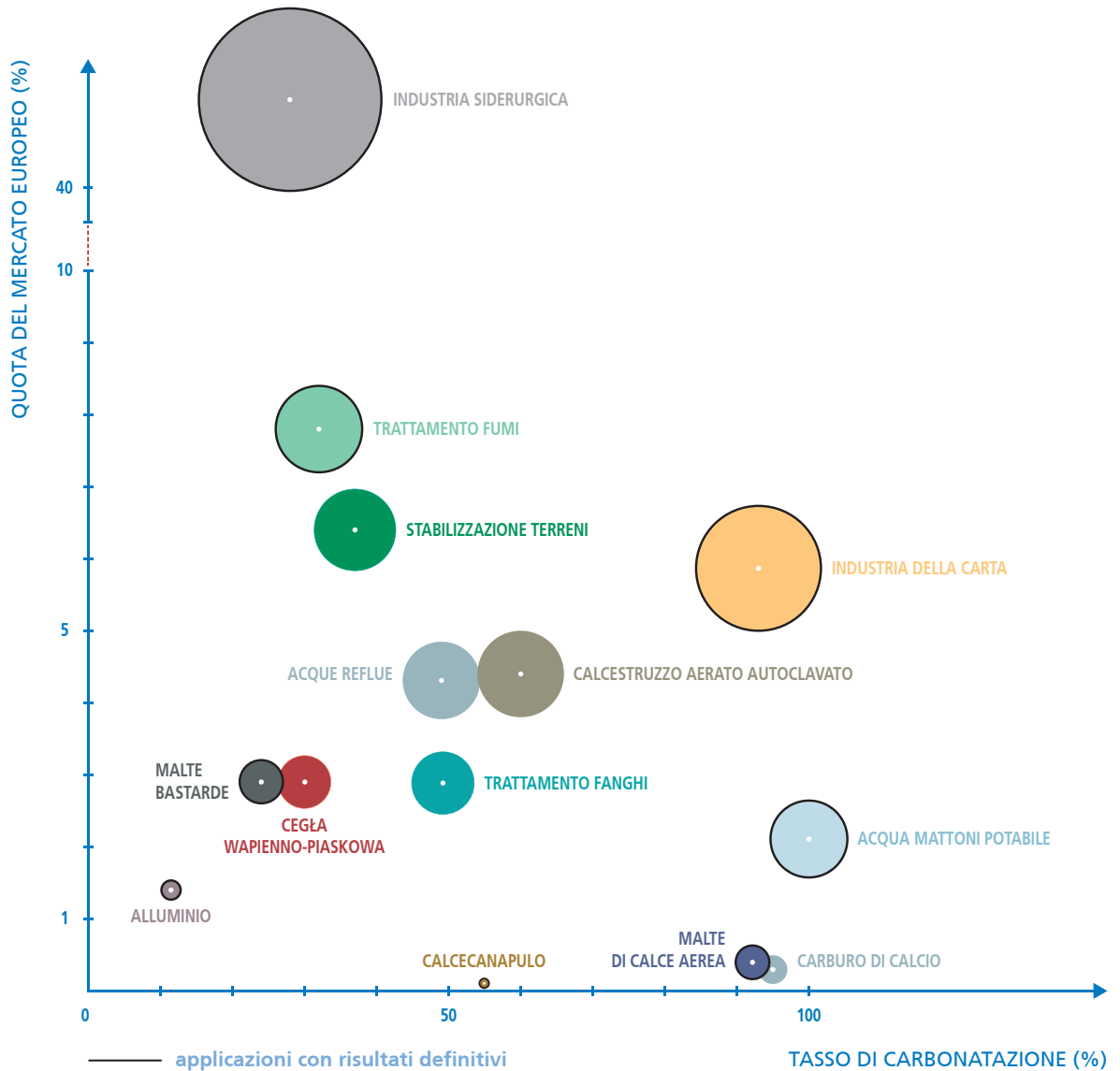
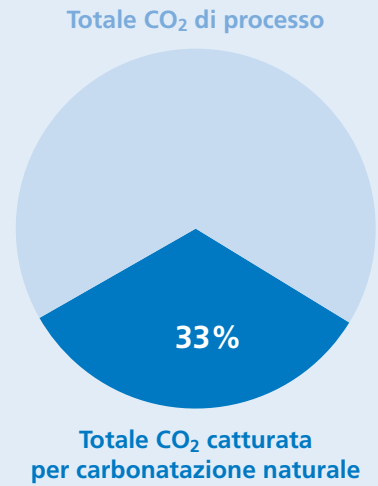
Cosa sappiamo con certezza?

Esistono dati scientifici definitivi sul tasso di carbonatazione per otto applicazioni, che per tale motivo sono state denominate "applicazioni definitive", e comprendono il primo e il secondo settore di impiego della calce: la produzione di ferro e acciaio e il trattamento degli effluenti gassosi. Insieme, queste otto applicazioni rappresentano il 23% delle emissioni totali di CO₂ di processo dovute alla produzione di calce in Europa. Per altre sei comuni applicazioni, i dati a disposizione non sono altrettanto completi, ma sembrano indicare il sequestro di un ulteriore 10% di emissioni di CO₂ di processo legate alla calce in Europa.

Il tasso di carbonatazione naturale dell'industria della calce in Europa potrebbe rappresentare in media il 33% delle emissioni di CO₂ di processo originariamente generate dalla produzione di calce.

La carbonatazione naturale della calce cattura in media il 33% della CO₂ di processo emessa durante la produzione.

Nel grafico sottostante sono indicate le quantità di CO₂ catturata per carbonatazione naturale. Per ogni applicazione, l'area del cerchio rappresenta la quantità di CO₂ catturata ed espressa come percentuale del totale di CO₂ di processo emessa durante la produzione di calce per il mercato europeo.



La carbonatazione forzata

La carbonatazione avviene come fenomeno naturale, conseguente all'uso della calce. In alcuni casi è possibile modificare le modalità di impiego della calce allo scopo di massimizzare il tasso di carbonatazione. Spesso il modo migliore per ottenere questo risultato è quello di massimizzare il contatto tra la calce e la CO_2 , sia in termini di superficie che di concentrazione di CO_2 , pressione e tempo. Altre opzioni consistono nel migliorare l'efficienza dei processi, regolare il rapporto tra calce e reagenti oppure ridurre le impurità e controllare l'umidità relativa, l'acidità e la temperatura della reazione.

Le informazioni raccolte da PoliMI dimostrano un potenziale di carbonatazione combinato pari al 40% circa delle emissioni di CO_2 di processo quando si applicano tecniche di carbonatazione naturali e forzate.

Tempi della carbonatazione

Quando la calce viene utilizzata per il trattamento degli effluenti gassosi, il trattamento dell'acqua potabile o la produzione di carta e cellulosa, la carbonatazione avviene in maniera istantanea. Nell'industria metallurgica, la carbonatazione avviene durante la conservazione delle scorie all'aperto, e dura generalmente da 3 a 6 mesi. La calce impiegata in vari materiali per l'edilizia, come le malte e il calcecanapulo, subisce la carbonatazione in modo graduale lungo l'arco di vita dell'edificio.

Mentre esistono enormi differenze nei tempi della carbonatazione fra le diverse applicazioni, la maggior parte delle reazioni da carbonatazione si verifica durante il primo anno.

La carbonatazione è permanente

La cattura di CO_2 tramite carbonatazione è un fenomeno permanente; il rilascio infatti richiede un'enorme quantità di energia termica. In altre parole, se non procede alla ricottura della calce, la CO_2 rimane sequestrata in modo permanente.

Pertanto, la calce può essere davvero considerata un deposito di carbonio permanente.





ESEMPI DI CARBONATAZIONE NELLE APPLICAZIONI DELLA CALCE

Nella pagina successiva vengono presentati esempi di applicazioni della calce dove sono disponibili dati definitivi sulla carbonatazione. Un'analisi più dettagliata è stata condotta da PoliMI [2]. Ulteriori informazioni acquisite da questa ricerca sono contenute negli allegati inclusi alla fine del presente opuscolo. In queste pagine viene illustrato il ruolo svolto dalla calce in ciascuna di queste applicazioni definitive, con indicazioni sui tempi e sui modi della carbonatazione naturale. Per ogni applicazione vengono forniti i dati seguenti:

- **Tasso di carbonatazione:** la quantità di CO₂ catturata durante l'uso ed espressa come percentuale della CO₂ di processo emessa durante la produzione di calce per l'applicazione in questione.
- **Tasso di carbonatazione forzata:** indica il tasso o i tassi di carbonatazione raggiungibili adottando ulteriori misure volte specificamente a massimizzare la carbonatazione.
- **Pubblicazioni di interesse:** il numero di pubblicazioni contenenti dati attendibili per una data applicazione rispetto al numero totale di pubblicazioni prese in esame.

SIDERURGIA



Impiego: la calce neutralizza gli elementi acidogeni, rimuove le impurità, consente il rigonfiamento delle scorie da EAF e protegge il refrattario del forno

Carbonatazione naturale: ha luogo durante la conservazione delle scorie di acciaio all'aria per un periodo di 3-6 mesi

Tasso di carbonatazione: 5-28%

Tasso di carbonatazione forzata: 39-56%

Pubblicazioni di interesse: 55 su 72 esaminate

CALCECANAPULO



Impiego: miscela di calce aerea e canapulo per la realizzazione di mattoni o pannelli, che si induriscono tramite il processo di carbonatazione

Carbonatazione naturale: avviene nel corso della vita dell'edificio

Tasso di carbonatazione: 55%

Tasso di carbonatazione forzata: 65%

Pubblicazioni di interesse: 9 su 15 esaminate

MALTE DI CALCE AEREA



Impiego: dalla miscela di calce aerea e aggregati si originano le malte, che si induriscono per carbonatazione, trasformandosi in calcare

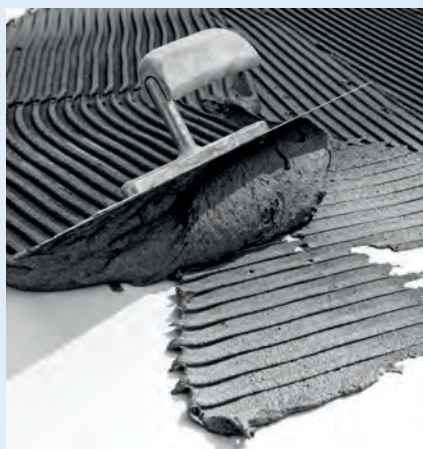
Carbonatazione naturale: avviene nel corso della vita dell'edificio

Tasso di carbonatazione: 80%

Tasso di carbonatazione forzata: 92%

Pubblicazioni di interesse: 21 su 100 esaminate

MALTE BASTARDE



Impiego: miscela di calce aerea con un secondo legante e aggregati. La calce idrata si indurisce per carbonatazione, diventando calcare, mentre l'indurimento del secondo legante avviene tramite un'altra reazione, spesso per idratazione

Carbonatazione naturale: avviene nel corso della vita dell'edificio

Tasso di carbonatazione: 20%

Tasso di carbonatazione forzata: 23%

Pubblicazioni di interesse: 27 su 90 esaminate

ACQUA POTABILE



Impiego: la calce idrata provoca la precipitazione del calcio, rimuove le impurità e regola l'acidità dell'acqua

Carbonatazione naturale: la CO_2 si dissolve nell'acqua sotto forma di bicarbonati e precipita insieme al calcio

Tasso di carbonatazione: 100%

Tasso di carbonatazione forzata: 100%

Pubblicazioni di interesse: 2 su 14 esaminate

TRATTAMENTO FUMI



Impiego: la calce idrata reagisce con i gas acidi presenti nelle emissioni degli stabilimenti industriali

Carbonatazione naturale: la calce libera reagisce con la CO_2 contenuta negli effluenti gassosi

Tasso di carbonatazione: 32%

Tasso di carbonatazione forzata: 59-64%

Pubblicazioni di interesse: 23 su 39 esaminate

INDUSTRIA DELLA CARTA



Impiego: la calce idrata precipita trasformandosi in diverse forme di carbonato di calcio

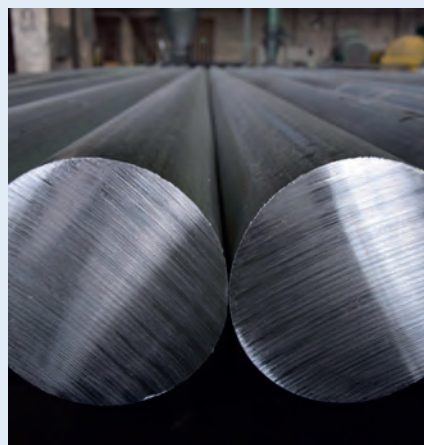
Carbonatazione naturale: durante il processo viene aggiunta CO_2 per indurre la precipitazione

Tasso di carbonatazione: 93%

Tasso di carbonatazione forzata: 100%

Pubblicazioni di interesse: 26 su 41 esaminate

ALLUMINIO



Impiego: la calce viva o la calce idrata vengono utilizzate in una miscela per la digestione della bauxite

Carbonatazione naturale: la calce libera reagisce con la CO_2 atmosferica durante la conservazione dei residui

Tasso di carbonatazione: 12%

Tasso di carbonatazione forzata: 12%

Pubblicazioni di interesse: 13 su 52 esaminate

CONCLUSIONI

In media, il 33% di tutta la CO₂ di processo emessa durante la produzione della calce in Europa viene catturata tramite carbonatazione durante le varie applicazioni e, con l'uso di particolari tecniche, questa percentuale potrebbe arrivare fino al 40%.

È importante tenere presente che il processo di carbonatazione avviene in gran parte durante il primo anno.

Poiché la cattura di CO₂ è permanente, questa quota deve essere tenuta in considerazione nel calcolo dell'impronta di carbonio di questo settore.

Definire e quantificare in modo chiaro il ruolo della calce nell'eliminazione e nello stoccaggio permanente di CO₂ consentirà all'industria europea della calce di diventare un partner di primo piano nella campagna condivisa per la neutralità in termini di emissioni carboniche in Europa,

pur mantenendo intatta la propria competitività sui mercati internazionali.

EuLA è fortemente impegnata a sostenere un'Europa che raggiunga la neutralità delle emissioni carboniche entro il 2050, nella consapevolezza che sarà necessario avere a disposizione non solo innovazioni tecnologiche, ma anche un solido quadro normativo. Riteniamo che un computo adeguato dei processi di carbonatazione dovuti ai numerosi impieghi della calce sia parte integrante di questo quadro.

EuLA sta sviluppando delle aree di ricerca allo scopo di acquisire ulteriori dati sui processi di carbonatazione naturale e forzata per quelle applicazioni in cui le informazioni o le ricerche scientifiche attualmente disponibili non permettono ancora di trarre conclusioni certe.

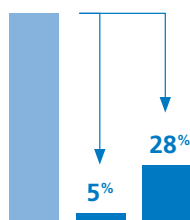
In tal modo potremo ottenere una visione ancor più dettagliata della carbonatazione indotta dall'uso della calce.

BIBLIOGRAFIA

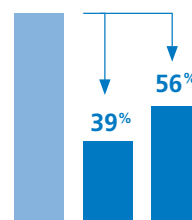
1. EC. 2019. Comunicazione della Commissione sul Green Deal. COM(2019) 640 final. Bruxelles. https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-greendeal/actions-being-taken-eu_it
2. Grosso M., Biganzoli L., Campo F. P., Pantini S., Tua C. 2020. Literature review on the assessment of the carbonation potential of lime in different markets and beyond. Report prepared by Assessment on Waste and Resources (AWARE) Research Group at Politecnico di Milano (PolIMI), for the European Lime Association (EuLA). Pp. 333.
3. Campo F. P., Tua C., Biganzoli L., Pantini S., Grosso M. 2021. Natural and enhanced carbonation of lime in its different applications: A review. Submitted in Environmental Technology Journal.



ALLEGATI



TASSO DI CARBONATAZIONE NATURALE
AUMENTO GRADUALE NEL TEMPO



TASSO DI CARBONATAZIONE FORZATA
AUMENTO GRADUALE NEL TEMPO

Tasso di carbonatazione naturale del 5-28% (< 1 anno) durante lo stoccaggio delle scorie di acciaio.

Tasso di carbonatazione potenziata dal 39% al 56% (< 5 anni) durante lo stoccaggio delle scorie di acciaio.

FATTORI CHE INCIDONO SUL TASSO DI CARBONATAZIONE

Il processo di carbonatazione naturale della calce nell'industria siderurgica è influenzato da:

- L'area esposta dei cumuli di scorie di acciaio.
- La bassa porosità dei cumuli, che impedisce il contatto con CO₂.

Il tasso di carbonatazione forzata è influenzato da:

- La composizione delle scorie di acciaio.
- La granulometria e la superficie che entra in contatto con CO₂.

Impiego della calce nella produzione di ferro e acciaio

La presenza di composti di calcio nelle scorie di acciaio è dovuta all'uso di calce viva (CaO) o di carbonato di calcio (CaCO₃) durante i processi metallurgici per la produzione di ferro e acciaio. La calce viene utilizzata nei processi di desolfurazione della ghisa fusa come anche nei processi dei forni basici a ossigeno (BOF) e dei forni elettrici ad arco (EAF). La calce funge da flussante per la creazione di una scoria alcalina in grado di proteggere il refrattario, neutralizzare gli elementi acidogeni e rimuovere le inclusioni di zolfo, fosforo, silice e allumina.

La calce viene impiegata anche in una grande varietà di processi metallurgici secondari per la rimozione di altre impurità e per impedire il riassorbimento di impurità contenute nelle scorie. Inoltre può servire, insieme ad altri materiali come la fluorite, a creare una scoria sintetica usata come flussante per rimuovere ulteriori quantità di zolfo durante il processo di affinazione dell'acciaio. Nel processo di produzione della ghisa, l'uso di calce è molto più ridotto. In questo caso viene miscelata con calcare in un rapporto 1:6, soprattutto nel processo di sinterizzazione.

Processo di carbonatazione

La carbonatazione naturale ha luogo durante lo stoccaggio all'aria aperta delle scorie di acciaio, quando la calce idrata ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) contenuta nelle scorie reagisce con la CO_2 atmosferica. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è il risultato della completa idratazione dell'ossido di calcio (CaO) libero ancora presente nelle scorie.

L'idratazione è necessaria per il riciclaggio delle scorie come materiale per l'edilizia e avviene tramite l'esposizione all'aria aperta dei cumuli di scorie, di solito per un periodo di 3-6 mesi. Nelle scorie ferrose, la carbonatazione viene considerata trascurabile addirittura dopo 100 anni.

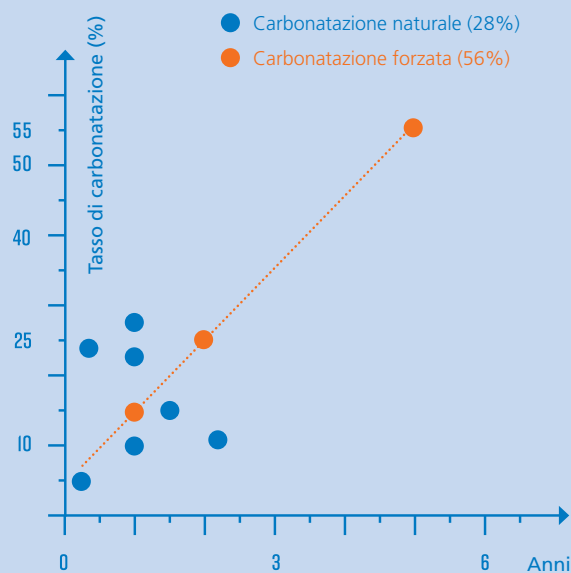
Tempi della carbonatazione

La carbonatazione della calce nelle scorie di acciaio in funzione del tempo è rappresentata dall'equazione seguente.

Tasso di carbonatazione

- Per i primi 5 anni:
= $0,0085\sqrt{\text{numero di giorni}}$.
- Dopo i primi 5 anni: 39-56%.

In base a questa equazione, il tasso minimo di carbonatazione forzata (39%) viene raggiunto dopo 5 anni. Questo valore è leggermente sovrastimato, in quanto i 2/3 della calce libera presente nelle scorie reagisce entro i primi 5 anni, mentre la carbonatazione dei silicati e degli alluminati di calcio richiede più di 5 anni e raggiunge un grado di carbonatazione finale di solo 1/3. Pertanto, il 39% può essere considerato come un tasso di carbonatazione naturale massimo teorico, di solito raggiunto dopo più di 5 anni. Poiché la superficie del cumulo di scorie diventa meno porosa dopo la carbonatazione, la diffusione di CO_2 si riduce in funzione del tempo.



Scorie di acciaio

Pubblicazioni esaminate: 72

Pubblicazioni con dati e informazioni di interesse e attendibili: 34

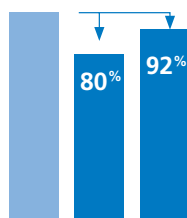
Scorie di ferro

Pubblicazioni esaminate: 72

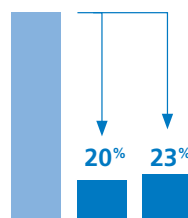
Pubblicazioni con dati e informazioni di interesse e attendibili: 21



MALTE DI CALCE



MALTE DI CALCE AEREA
AUMENTO GRADUALE NEL TEMPO



MALTE BASTARDE
AUMENTO GRADUALE NEL TEMPO

TASSO DI CARBONATAZIONE NATURALE

Il tasso di carbonatazione naturale è influenzato dalla profondità della malta. La carbonatazione della calce è prevista per uno spessore da 0 a 191 mm al di sotto della superficie nell'arco di 100 anni.

Impiego della calce nelle malte

Le malte a base di calce sono impiegate fin dall'antichità. Le **malte di calce aerea** sono composte da calce idrata ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Le **malte basterde** sono

ottenute miscelando la calce con altri materiali, ad es. il cemento Portland, per accelerare le proprietà leganti.

Processo di carbonatazione

L'indurimento delle **malte di calce aerea** avviene in seguito all'esposizione alla CO_2 atmosferica e alla conseguente formazione di carbonato di calcio (CaCO_3). La carbonatazione è quindi una fase del processo di indurimento e autoriparazione

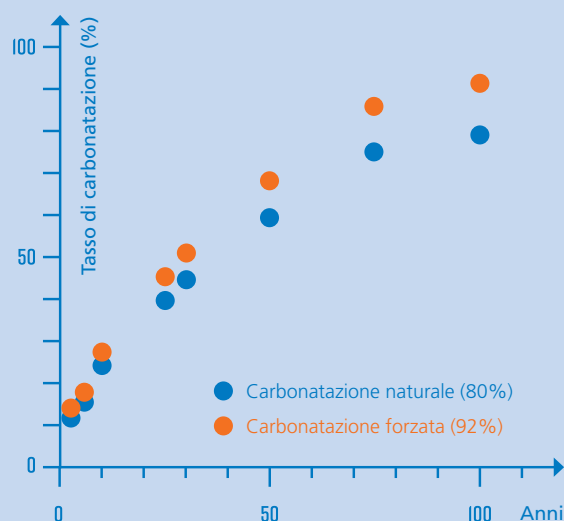
delle malte di calce aerea. Nelle **malte basterde**, la calce idrata si indurisce per carbonatazione, diventando calcare, mentre l'indurimento dell'altro legante avviene tramite un'altra reazione, spesso per idratazione.

Tempi della carbonatazione per le malte di calce aerea

Il tasso di carbonatazione naturale in funzione del tempo per le malte di calce aerea è assunto nell'equazione:

$$[CR=NCR \cdot K \cdot \sqrt{t}/\text{prof}]$$

- **CR** = tasso di carbonatazione (%).
- **NCR** = tasso di carbonatazione naturale (80%).
- **t** = tempo espresso in giorni.
- **K** = costante di carbonatazione pari a 1 mm/√giorno.
- **prof** = lo spessore della malta applicata sottoposta a carbonatazione dopo 100 anni (191 mm).

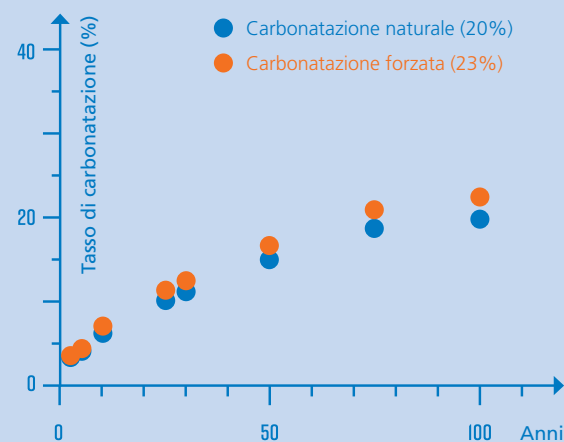


Tempi della carbonatazione per le malte bastarde

La carbonatazione naturale nelle malte bastarde è influenzata dalla percentuale di sostituzione con cemento Portland, che riduce la porosità. Ciò a sua volta riduce il tasso di carbonatazione a un quarto di quello delle malte di calce aerea. Formula assunta:

$$[CR=NCR \cdot K \cdot \sqrt{t}/\text{prof}]$$

- **CR** = tasso di carbonatazione (%).
- **NCR** = tasso di carbonatazione naturale (20%).
- **t** = tempo espresso in giorni.
- **K** = costante di carbonatazione pari a 0,25 mm/√giorno.
- **prof** = lo spessore della malta applicata sottoposta a carbonatazione dopo 100 anni (191 mm).



Malte di calce aerea

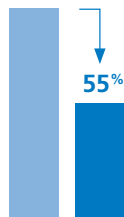
Pubblicazioni esaminate: 100

Pubblicazioni con dati e informazioni di interesse e attendibili: 21

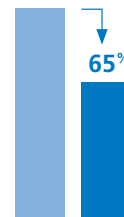
Malte bastarde

Pubblicazioni esaminate: 90

Pubblicazioni con dati e informazioni di interesse e attendibili: 27



TASSO DI CARBONATAZIONE NATURALE
AUMENTO GRADUALE NEL TEMPO



TASSO DI CARBONATAZIONE FORZATA
AUMENTO GRADUALE NEL TEMPO

Il tasso di carbonatazione è influenzato da:

- La composizione dei leganti.
- Il contatto con CO₂.

Impiego di calcecanapulo nell'edilizia

I materiali edili a base di calce e canapulo sono usati soprattutto in Francia e nel Regno Unito, da dove proviene la maggior parte degli studi pubblicati. Il canapulo è il nucleo legnoso interno

degli steli sminuzzati della canapa, a cui viene aggiunto un legante, rappresentato da calce aerea, e additivi quali cemento pozzolanico, calce idraulica e, in alcuni casi, tensioattivi.

Processo di carbonatazione

Il legante è la calce idrata (Ca(OH)₂), che durante l'utilizzo di materiali edili a base di calcecanapulo subisce un processo di carbonatazione reagendo

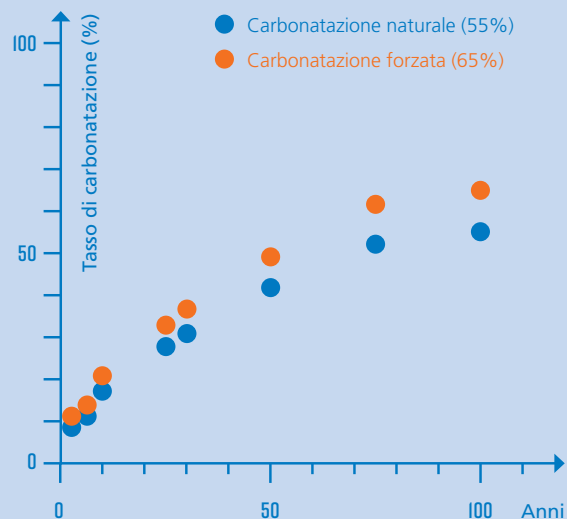
con la CO₂ atmosferica e formando carbonato di calcio (CaCO₃). Il tasso di carbonatazione naturale indicato dalla letteratura è pari al 55%.

Tempi della carbonatazione

Il processo avviene a una profondità di 50 mm, con una carbonatazione completa della calce dopo 91 giorni. La costante di carbonatazione che misura l'avanzamento della carbonatazione nel tempo equivale pertanto a 5,24 mm/ $\sqrt{\text{giorno}}$, data dal rapporto tra 50 mm e la radice quadrata di 91 giorni. Il tasso di carbonatazione naturale in funzione del tempo per il calcecanapulo è assunto dall'equazione:

$$[CR = NCR \cdot K \cdot \sqrt{t} / \text{prof}]$$

- **CR** = tasso di carbonatazione (%).
- **NCR** = tasso di carbonatazione naturale (55%).
- **t** = tempo espresso in giorni.
- **K** = costante di carbonatazione pari a 5,24 mm/ $\sqrt{\text{giorno}}$.
- **prof** = lo spessore della malta applicata sottoposta a carbonatazione dopo 100 anni (1001 mm).



Calcecanapulo

Pubblicazioni esaminate: 15

Pubblicazioni con dati e informazioni di interesse e attendibili: 9



**TASSO DI CARBONATAZIONE NATURALE
ISTANTANEO**

Il tasso di carbonatazione è influenzato da:

- Bassa solubilità del carbonato di calcio e dell'idrossido di magnesio.
- Aggiunta di agenti coagulanti e flocculanti per accelerare il processo.
- Aggiunta di inerti fini, come sabbia o CaCO_3 precipitato in precedenza, che agiscono come centri di nucleazione per aumentare la velocità della reazione.

Impiego della calce nel trattamento dell'acqua potabile

La calce viene usata nel trattamento dell'acqua potabile per numerose applicazioni come l'addolcimento, la regolazione del pH, la neutralizzazione di acidi, la rimozione di metalli, la regolazione dell'alcalinità o la rimozione di fluoruri, fosfati, solfati e azoto. Una delle principali applicazioni

è l'addolcimento, volto a ridurre la durezza (ossia i bicarbonati di calcio e di magnesio) dell'acqua da trattare, ridurre l'alcalinità e rimuovere la silice per evitare effetti indesiderati come l'eccessiva presenza di calcare.

Processo di carbonatazione

L'acqua troppo dura viene addolcita utilizzando calce idrata ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), che causa la precipitazione del calcio e del magnesio disciolti nell'acqua sotto forma dei composti insolubili carbonato di calcio e idrossido di magnesio. Dopo la sedimentazione, questi composti eliminati tramite filtrazione.

La calce utilizzata per l'addolcimento dell'acqua è considerata totalmente carbonata, in quanto CaO e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ non sono presenti nel prodotto derivato contenente calcio sotto forma di carbonato (CaCO_3).

Tempi della carbonatazione

Il tasso di carbonatazione naturale in funzione del tempo per l'acqua potabile non viene citato nella letteratura presa in esame. Il processo

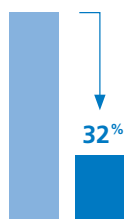
è presumibilmente istantaneo, ossia il 100% delle emissioni di processo viene assorbito durante l'uso della calce in questa applicazione.

Acqua potabile

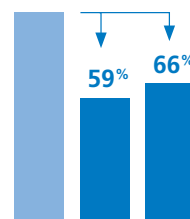
Pubblicazioni esaminate: 14

Pubblicazioni con dati e informazioni di interesse e attendibili: 2

TRATTAMENTO FUMI



TASSO DI CARBONATAZIONE NATURALE
ISTANTANEO



TASSO DI CARBONATAZIONE FORZATA
ISTANTANEO

Il tasso di carbonatazione è influenzato da:

- Le caratteristiche degli effluenti gassosi (composizione, temperatura...).
- La formazione di uno strato esterno di composti di calcio, caratterizzato da bassa porosità, che inibisce la diffusione di CO₂.
- Il processo di trattamento degli effluenti incide sul tasso di carbonatazione: una progettazione non ottimale può comportare un aumento del dosaggio specifico per la rimozione delle sostanze acide (maggiore rapporto stechiometrico), che a sua volta aumenta il potenziale di reazione con la CO₂ presente nei fumi e di conseguenza la carbonatazione naturale.

Il tasso di carbonatazione è influenzato da:

- Temperatura:
 - 20-30°C per la carbonatazione in fase acquosa,
 - oltre 350 °C per la carbonatazione in fase solida-gassosa.
- Rapporto liquidi-solidi per la carbonatazione in fase acquosa:
 - rapporto liquidi-solidi pari a 0,2-0,3 per una carbonatazione ottimale.
- Presenza di SO₂:
 - SO₂ occlude i pori dei residui APC e riduce il tasso di carbonatazione.

Impiego della calce nel trattamento dei gas effluenti

La calce viene usata per eliminare i gas acidi (HCl, SO_x, HF) contenuti negli effluenti degli impianti di combustione: centrali termoelettriche, impianti di combustione a biomassa e inceneritori.

Il trattamento degli effluenti gassosi può avvenire tramite un processo a secco o a semi-secco, in base al tipo di calce utilizzato.

Nei processi di tipo (semi-)umido, si utilizza la calce sotto forma di soluzione o sospensione acquosa, ad esempio latte o dispersione di calce (Ca(OH)₂).

Durante la reazione con gli effluenti gassosi nei processi a umido si produce un fango che dovrà essere successivamente trattato.

Nei processi di tipo semi-umido, l'acqua evapora e i prodotti della reazione ne sono privi. Nei processi di tipo (semi)-secco, viene utilizzata direttamente calce idrata (Ca(OH)₂) come assorbente. In entrambi i processi, i prodotti della reazione vengono separati in un'unità di depolverazione convenzionale (in genere un filtro a manica).

Processo di carbonatazione

Durante il trattamento degli effluenti gassosi, la calce reagisce con HCl, HF e SO_x ma anche con CO₂, formando carbonato di calcio.

Dato il breve tempo di contatto tra la calce assorbente e i gas inquinanti (di solito nell'ordine di pochi secondi) e i limiti cinetici delle reazioni chimiche, la quantità di calce fornita è in eccesso rispetto alla quantità di gas acidi previsti, normalmente in un rapporto stechiometrico compreso tra 1,3 e 2,5. Di conseguenza, i residui solidi generati dal processo e denominati residui APC (Air Pollution Control),

contengono una certa quantità di calce libera disponibile per la carbonatazione.

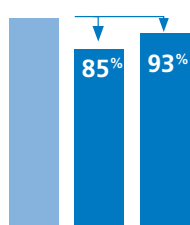
La carbonatazione forzata dei residui APC è stata una tecnologia proposta da molti per migliorare la stabilità chimica e il comportamento di lisciviazione di questi residui prima del loro riciclaggio o dello smaltimento finale. Inoltre, la carbonatazione forzata dei residui APC consente contestualmente il sequestro di CO₂ direttamente al punto di emissione sorgente, laddove questi residui vengono generati.

Trattamento fumi

Pubblicazioni esaminate: 39

Pubblicazioni con dati e informazioni di interesse e attendibili: 23

INDUSTRIA DELLA CARTA



TASSO DI CARBONATAZIONE NATURALE
ISTANTANEO



TASSO DI CARBONATAZIONE FORZATA
ISTANTANEO

Il tasso di carbonatazione è influenzato da:

- Tasso di dissoluzione dell'idrossido di calcio nella sospensione.
- Pressurizzazione della reazione di carbonatazione.
- Uso di additivi speciali.

Impiego della calce nella produzione di carta e cellulosa

Il precipitato di carbonato di calcio (PCC) è ampiamente utilizzato come pigmento per rivestimenti o carica nell'industria della carta, ma anche in altre applicazioni industriali. Il PCC si ottiene chimicamente dalla combinazione di anidride carbonica (CO₂) e calce (CaO) in condizioni operative controllate. La sospensione di calce idrata viene messa in contatto con effluenti gassosi contenenti CO₂, causando la ricarbonatazione della calce. In questo modo si riforma il carbonato di calcio che, essendo insolubile in acqua, precipita. Per garantire un PCC di elevata

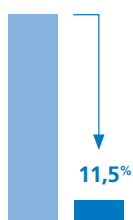
purezza si procede quindi alla separazione delle impurità dalla sospensione di calce.

La precipitazione può produrre una o più delle tre forme cristalline di PCC (calcite, aragonite e vaterite), a seconda delle condizioni di reazione. Le caratteristiche del PCC possono essere modificate a piacimento regolando la temperatura, la concentrazione e la portata di CO₂, la velocità di agitazione, la granulometria, la concentrazione della sospensione di calce idrata e l'uso di additivi.

Industria della carta

Pubblcazioni esaminate: 52

Pubblcazioni con dati e informazioni di interesse e attendibili: 13



TASSO DI CARBONATAZIONE NATURALE
TEMPI NON CITATI NELLA LETTERATURA PRESA IN ESAME

Il tasso di carbonatazione naturale è influenzato da:

- La composizione dei fanghi rossi.
- I tempi di esposizione a partire dalla dissoluzione dei minerali contenenti Ca tipicamente presenti nei fanghi rossi.
- Il livello di agitazione dei fanghi rossi durante la conservazione e, di conseguenza, l'estensione della superficie esposta alla CO₂ atmosferica.

Impiego della calce nella produzione di alluminio

La calce viene utilizzata nel processo Bayer, il principale mezzo di raffinazione della bauxite per l'estrazione dell'allumina. Durante il processo Bayer, la bauxite viene digerita in un liquido caustico contenente calce. Questo processo genera due prodotti in uscita: un liquor ricco di allumina, utilizzato per la successiva produzione di alluminio, e delle sostanze solide, i cosiddetti fanghi rossi, destinate allo smaltimento. I fanghi rossi sono delle

dispersioni basiche con un contenuto d'acqua pari a circa il 50-70% e un pH in genere superiore a 13. Attualmente le procedure di smaltimento dei fanghi rossi consistono nell'uso di bacini di stoccaggio a secco per l'ispessimento fino ad ottenere almeno il 48-55% di materia solida. I fanghi rossi ispessiti vengono quindi stoccati in modo da favorirne il consolidamento e l'essiccamento.

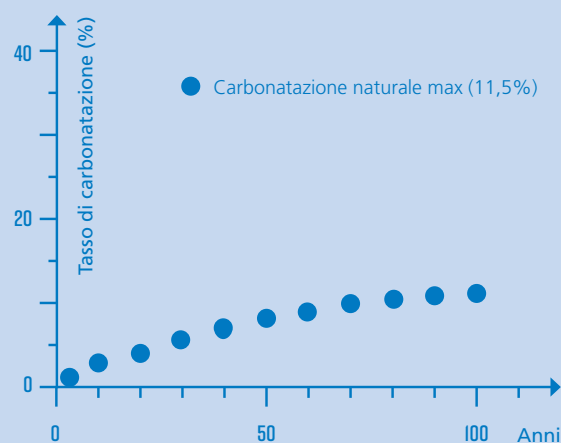
Processo di carbonatazione

La carbonatazione naturale dei fanghi rossi comporta sia una reazione di carbonatazione con acqua interstiziale sia reazioni in fase solida con dissoluzione di alluminato tricalcico (TCA) e precipitazione di calcite.

Per neutralizzare i fanghi, riducendone il pH, sono stati proposti diversi metodi di neutralizzazione che fanno ricorso all'acqua marina o a tecnologie che utilizzano brine artificiali ad elevato contenuto di Ca e Mg. Un'altro processo di neutralizzazione si basa sull'uso di CO₂, ossia una carbonatazione in condizioni forzate.

Tempi della carbonatazione

I tempi della carbonatazione naturale non vengono citati nella letteratura presa in esame. L'ipotesi più pessimistica è una carbonatazione che si prolunga per oltre 100 anni. Questo grafico presenta una stima di questa ipotesi.



Produzione di alluminio

Pubblicazioni esaminate: 41

Pubblicazioni con dati e informazioni di interesse e attendibili: 26

DEFINIZIONI

CALCE

Termine ampiamente utilizzato per riferirsi sia alla calce viva che alla calce spenta.

CALCE CARBONATATA

La parte di calce che si è trasformata in CaCO_3 (carbonato) ad opera della reazione con anidride carbonica (CO_2).

CALCE SPENTA O CALCE IDRATA

L'idrossido di calcio (Ca(OH)_2) prodotto dalla reazione tra calce viva e acqua.

CALCE VIVA

L'ossido di calcio (CaO) prodotto dalla calcinazione.

CALCECANAPULO

Materiale da costruzione originariamente creato per sostituire l'impasto di acqua, argilla e fibre naturali utilizzato come materiale di riempimento per gli edifici costruiti con un telaio di legno. I componenti sono il canapulo, ossia il nucleo legnoso interno degli steli delle piante di canapa (*Cannabis sativa*), opportunamente sminuzzati, un legante rappresentato da calce aerea con additivi come cemento pozzolanico o calce idraulica e, in alcuni casi, dei tensioattivi.

CALCINAZIONE

Termine riferito alla cottura di rocce calcaree o altre rocce composte principalmente da carbonato di calcio (CaCO_3) per ottenere calce viva, ossia ossido di calcio (CaO). Durante la scomposizione di CaCO_3 per effetto del calore (calcinazione) si ottengono due prodotti: CaO e CO_2 .

CARBONATAZIONE FORZATA

Processo mediante il quale si favorisce la carbonatazione aumentando le concentrazioni di anidride carbonica e/o ottimizzando i parametri di processo come temperatura, umidità relativa, reattività superficiale, pH e altri ancora, in base alla matrice della reazione nella fase solida, acquosa o gassosa. In tal modo si riducono i tempi della carbonatazione.

CARBONATAZIONE NATURALE

Processo mediante il quale la calce reagisce spontaneamente con l'anidride carbonica producendo carbonato di calcio (CaCO_3), che cattura l'anidride carbonica in modo permanente. Si tratta di una reazione esotermica e quindi termodinamicamente favorevole. A seconda della matrice di reazione (solida, acquosa o gassosa), la CO_2 può provenire dall'atmosfera, dall'acqua o da qualsiasi altra fonte.

CO₂ DI PROCESSO

La CO_2 rilasciata dalla scomposizione di CaCO_3 in CaO e CO_2 . Quando ci si riferisce alla CO_2 di processo non si considera la CO_2 emessa dalla combustione di combustibili, in quanto quest'ultima dipende fortemente dal tipo di energia utilizzata.

COSTANTE DI CARBONATAZIONE (K)

Parametro dell'equazione che esprime la progressione della carbonatazione in termini di profondità in relazione al tempo (t) nei materiali da costruzione: profondità di carbonatazione = $K\sqrt{t}$.

DEPOSITO DI CARBONIO

Termine riferito a un sistema naturale che assorbe e immagazzina l'anidride carbonica dall'atmosfera.

IDRATAZIONE

Termine riferito all'aggiunta di acqua alla calce viva per ottenere idrossido di calcio (Ca(OH)_2), prodotto dalla reazione tra la calce viva e l'acqua.

MALTE BASTARDE

Oggi è pratica diffusa incorporare un legante, ad esempio cemento Portland, alle miscele di malta. Ciò fornisce rapidamente maggiore resistenza al materiale, consentendo di velocizzare le fasi di costruzione. La calce (di norma calce idrata) viene aggiunta a queste malte per conferire una maggiore durabilità a lungo termine e migliori prestazioni complessive della muratura; queste miscele vengono chiamate malte bastarde.

MALTE DI CALCE AEREA

Nella maggior parte delle applicazioni in edilizia (inclusi materiali come malte, rasanti e intonaci), viene utilizzato l'idrossido di calcio, noto anche come calce idrata o calce spenta. Al contatto con l'anidride carbonica presente nell'atmosfera, la calce idrata si indurisce lentamente formando carbonato di calcio, una reazione chiamata carbonatazione. La calce che si comporta in questo modo viene anche chiamata "calce aerea", perché reagisce solo con l'aria.

PROFONDITÀ DI CARBONATAZIONE

La distanza dalla superficie esterna della calce fino al punto in cui la calce non è carbonatata. Si misura mediante un test con soluzione di fenoftaleina e viene espressa in mm.

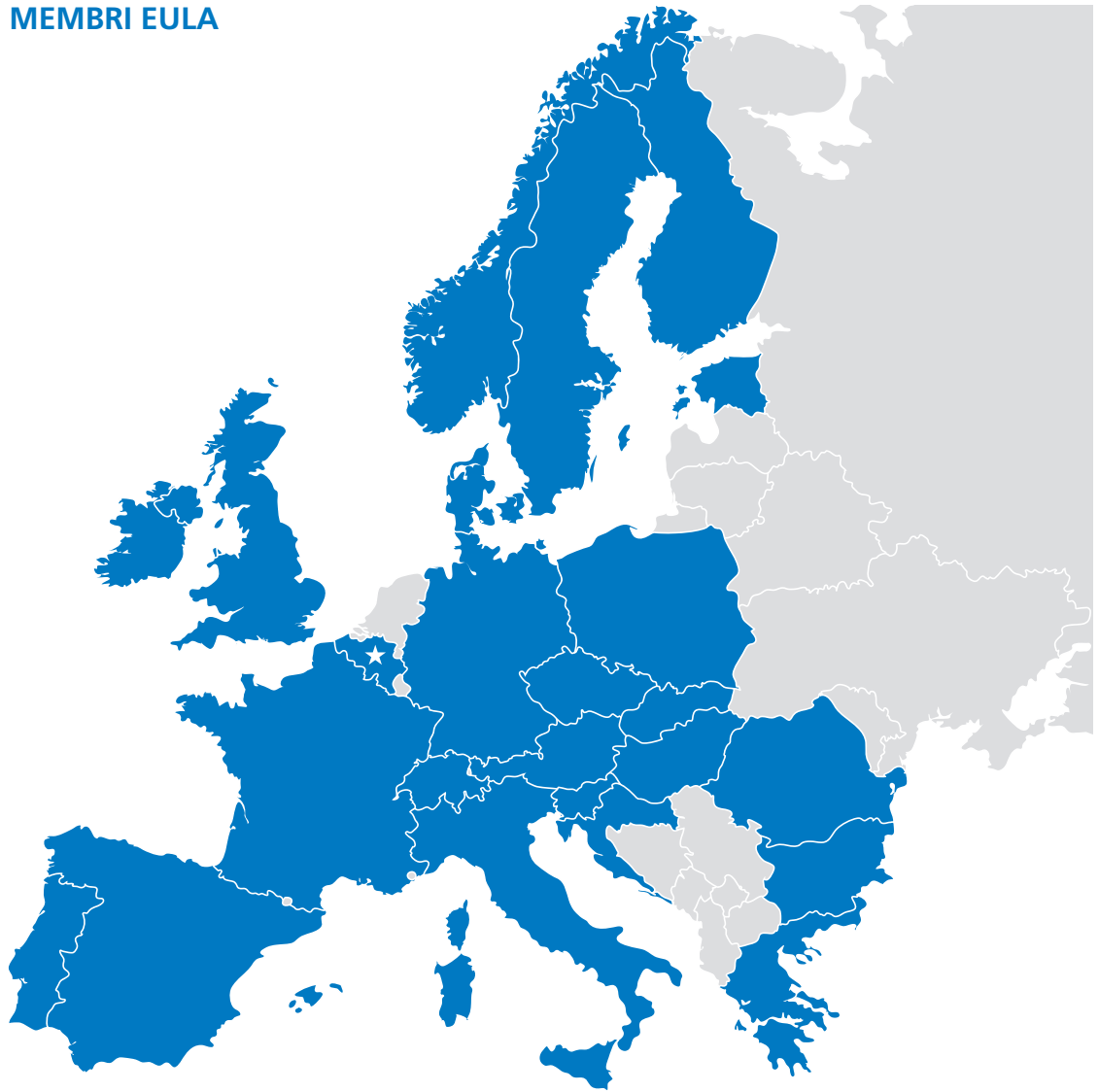
TASSO DI CARBONATAZIONE

Il rapporto percentuale tra la quantità di CO_2 assorbita durante la carbonatazione e la quantità di CO_2 di processo emessa durante la calcinazione.

TRATTAMENTO FUMI

Gli effluenti gassosi provenienti dagli impianti di combustione, in particolare da centrali elettriche a carbone e inceneritori di rifiuti, contengono una notevole quantità di gas acidi (HCl , SO_x , HF). L'eliminazione di questi gas acidi può avvenire utilizzando svariati agenti alcalini come la calce, il calcare, ecc. Questa applicazione viene anche chiamata desolforizzazione degli effluenti gassosi (FGD) o depurazione degli effluenti gassosi (FGC).

MEMBRI EULA



EuLA (European Lime Association) sostiene la realizzazione delle proposte dell'industria della calce. Nata per difendere gli interessi dei produttori europei della calce a livello europeo, sostiene i suoi membri nel perseguimento di obiettivi nazionali dando loro un'unica voce. EuLA è membro di IMA-Europe, l'Associazione Minerali Industriali Europea.



European Lime Association
c/o IMA-Europe
Rue des Deux Eglises, 26
1000 Brussels, Belgio
info@eula.eu | www.eula.eu