// Industria /55



Il Padiglione Italia di Expo 2015

di Stefano Consonni / Politecnico di Milano e presidente LEAP e Martina Fantini / Ricercatrice LEAP e Coordinatrice CLEANKER

Il cemento è un materiale antico: è stato inventato dai romani ma brevettato dai francesi e dagli inglesi solo 200 anni fa. È applicato in molte opere pubbliche (ponti, strade, edifici, ...) con funzioni strutturali; recentemente è stato anche utilizzato per produzioni artistiche (basti pensare al padiglione Italia di Expo 2015 a Milano). Il cemento è quindi un materiale che, pur antico, grazie alla sua versatilità riesce sempre a risultare moderno. Spesso però se ne parla senza capire esattamente di cosa si tratti.

Quando si cita il "cemento" occorre distinguere tra:

 clinker: prodotto del trattamento ad alta temperatura (1.450 °C) di una miscela di calcare (80 per cento) e argilla (20 per cento) finemente macinati;

- cemento: legante idraulico finemente macinato, costituito da clinker, gesso ed eventualmente da altri componenti. Mescolato con acqua, forma una pasta che fa presa e indurisce;
- calcestruzzo: miscela di cemento, acqua e aggregati (sabbia e ghiaia) che formano un impasto denso e viscoso che può essere versato in casseforme.

Ad oggi, la produzione mondiale di calcestruzzo supera i 15 miliardi di tonnellate/anno. Per il cemento si stimano oltre 4 miliardi di tonnellate/anno, di cui il 50 per cento circa prodotto in Cina. Quanto ci costa questa produzione in termini di emissioni in atmosfera?

Se parliamo di emissioni antropiche di CO_2 [il gas climalterante che più di ogni altro contribuisce all'effetto serra] il 6 per cento circa del totale è attribuibile proprio al settore del cemento. Se si vuole produrre clinker, e quindi cemento, non si può prescindere dalla produzione di CO_2 . Il clinker, infatti, è un materiale ottenuto per cottura ad

elevata temperatura di una miscela di materie prime costituite principalmente da calcare – carbonato di calcio ($CaCO_3$) – che, una volta scaldato, si scinde in ossido di calcio (CaO) e anidride carbonica (CO_2).

Il meccanismo di generazione di anidride carbonica per questo settore è quindi duplice: non solo l'utilizzo di combustibili fossili, funzionale a raggiungere le temperature necessarie al processo, ma anche la scissione del calcare in ossido di calcio e anidride carbonica.

Come illustrato in Figura 1, ad ogni

"Ad oggi, la produzione mondiale di cemento supera i 4 miliardi di tonnellate/anno mentre il calcestruzzo raggiunge i 15 miliardi di tonnellate. Quanto ci costa tutto ciò in termini di emissioni in atmosfera?"

The cement industry is a key-sector for the reduction of CO_2 emissions. CO_2 generation in cement production processes in fact, cannot be disregarded due to the calcination of limestone ($CaCO_3$ dissociated to CaCO and CO_2), the most important raw material. Around 60% of the direct CO_2 emissions from the clinker burning process are due to this reaction. In addition, there are the emissions from combustion of mostly fossil fuels, as well as the generation of electric power required by the process (e.g. grinding), as indirect CO_2 emissions. Gement production is thus responsible for about 27% of global anthropogenic CO_2 emissions from industrial sources worldwide and for 6%

of anthropogenic global CO₂ emissions. Cement industry should contribute to the largest CO₂ emission reduction through CCS in Europe, in order to meet the target of 2°C of global temperature increase (IEA 2DS scenario). There are currently no feasible methods to produce clinker, and thus cement, without releasing CO₂ from CaCO₃, and, given the lifetime of a cement plant (30-50 years), the technologies to be developed have to be retrofittable.

In addition to oxyfuel combustion and post-combustion solvent-based capture technologies, which have attracted most of the research efforts up to now, Calcium Looping is recognized as another very promising emerging technology for CO₂ capture in cement plants. Calcium looping (or carbonate looping) is a regenerative process, which takes advantage of the capacity of calcium oxide-based sorbents to capture CO₂ at high temperatures. The process is divided in two basic steps:

1) the capture of CO₂ by "carbonation" of CaO to form CaCO₃ in a reactor operating around 650 °C, and;

tonnellata di cemento prodotta è associata un'emissione di $\mathrm{CO_2}$ di circa 680 kg [Bref Cement, Lime and Magnesium Oxide, 2013] di cui meno del 40 per cento attribuibile alla combustione. Non potendo prescindere dal restante 60 per cento poiché insito nella materia prima utilizzata, l'unica soluzione per questo settore resta quella della cattura con successivo stoccaggio ed eventualmente utilizzo in altri processi che richiedono $\mathrm{CO_2}$ come materiale di input.

Con la ventunesima edizione della

Conference of Parties (COP21) tenuta a Parigi nel 2015 è stato raggiunto un accordo storico in materia di politica ambientale: un accordo voluto, sostenuto e condiviso da 195 Paesi e destinato ad avere un forte impatto sul nostro modo di vivere, di produrre e di accedere alle risorse. L'obiettivo ultimo è stabilizzare le concentrazioni di gas serra in atmosfera ad un livello tale da escludere qualsiasi pericolosa interferenza delle attività umane sul sistema climatico.

Entro il 2050 l'Unione Europea in-

dell'80 per cento rispetto al valore del 1990, preso come riferimento. La cattura e lo stoccaggio geologico del biossido di carbonio (CCS) è una delle strategie su cui l'Unione Europea ha puntato per conseguire l'obiettivo. Senza essere un incentivo per aumentare la quota di centrali a combustibili fossili; infatti, il suo sviluppo prescinde dagli sforzi, in termini sia di ricerca che finanziari, volti a sostenere le politiche di risparmio energetico, le energie rinnovabili e altre tecnologie sostenibili.

tende ridurre le emissioni di gas serra

Puntando sulla CCS, l'Unione Europea dimostra di essere consapevole del fatto che per alcuni settori (vale in particolare per cemento e acciaio) la produzione di importanti quantità di CO₂ è imprescindibile. Quindi, cattura, trasporto e stoccaggio di CO₂ in una formazione geologica adatta risulta essere, ad oggi, l'unica soluzione percorribile.

Dal 2007 il SET (Strategic Energy Technology) Plan affianca le politiche clima-energia definendo le prospettive per lo sviluppo delle nuove tecnologie e la loro applicazione industriale, riportando l'innovazione tecnologica al centro delle strategie per ridurre le emissioni e accelerare lo sviluppo delle tecnologie low-carbon. Tra le azioni chiave del SET Plan un posto speciale



Stefano Consonni



Martina Fantir

2) oxyfuel calcination in a reactor operating above 900-920 °C, which makes the CaO available again and releases a gas stream of nearly pure CO₂.

The highly integrated Calcium Looping process configuration allows achieving high-energy efficiency, with CO₂ capture efficiency target over 90 percent. The overall energy consumption can be kept low by proper integration with raw meal preheating and heat recovery from the kiln flue gases. The adoption of entrained flow gas-solid reactors is particularly suitable for this Calcium Looping configuration, because in such reactors, the same very fine raw material can be used for clinker production (CaO) and for CO2 sorption without additional milling requirements. Moreover, entrained flow reactors are already commonly used in cement plants. The core activity of the project is the design, construction and operation of a CaL demonstration system including the entrained-flow carbonator (the GO₂ absorber) and the entrained-flow oxyfuel calciner (the sorbent regenerator). This demonstration system, connected to the Buzzi

Unicem kiln of the Vernasca cement plant (Italy), will capture the CO2 from a portion of the flue gases of the kiln, using as CO₂ sorbent the same raw meal that is used for clinker production. Other activities will include:

- screening of different raw meals to assess their properties as CO₂ sorbent;
- reactors and process modelling;
- scale-up study;
- economic analysis;
- life cycle assessment;
- CO₂ transport, storage and utilization study;
- demonstration of the complete value chain, including mineral carbonation of waste ash with the CO2 captured in the pilot system;
- exploitation study for the demonstration of the technology at TRL>7 and for its first commercial exploitation based on CO2 transport and storage opportunities.

The project is coordinated by research centre LEAP (Italy).

"Puntando sulla CCS, l'Unione Europea dimostra di essere consapevole del fatto che per alcuni settori – in particolare cemento e acciaio – l'emissione di importanti quantità di CO₂ è imprescindibile, poiché insita nella materia prima di utilizzo"

va al CCUS (Carbon Capture Utilization & Storage) per cui l'Unione ha investito quasi 700 milioni di euro nel 2015.

Il progetto CLEAN clinKER production by calcium looping process [CLEANKER] è finanziato dal programma Horizon 2020 (H2020), il Programma Quadro settennale (2014-2020) della Commissione Europea per il finanziamento delle più promettenti attività di ricerca, innovazione e trasferimento tecnologico. I bandi Horizon possono ammettere diverse tipologie di azioni, ovvero

diversi strumenti di finanziamento. Ciascuno strumento è caratterizzato da finalità proprie, da specifici meccanismi di rimborso dei costi sostenuti e da propri criteri di valutazione. CLEANKER, selezionato tra i progetti presentati nell'ambito della call LCE 29 - 2017, Topic: CCS in industry, including Bio-CCS, è finanziato per circa 9 milioni di euro (vedi Tabella 1).

Il progetto intende dimostrare la fattibilità tecnica della cattura dell'anidride carbonica in un ambiente in-

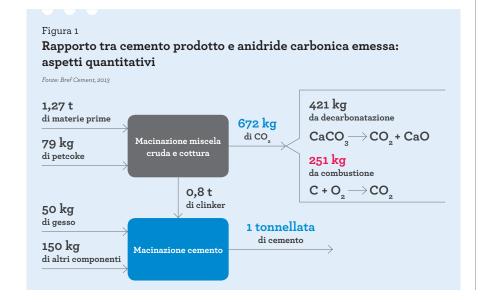


Tabella 1 Breve scheda del progetto CLEANKER Data di inizio: 1º ottobre 2017 Durata: 4 anni **Budget:** 9.237.851,25 di euro Contributo europeo: 8.972.201.25 di euro 13 organizzazioni da 5 Stati membri più Svizzera e Cina Coordinatore: Laboratorio Energia Ambiente Piacenza – LEAP

dustriale come quello della produzione di cemento, utilizzando la tecnologia del calcium looping. Tale tecnologia permette di raggiungere un'efficienza di cattura della CO₂ globalmente emessa dall'impianto superiore al 90 per cento, evitando tra l'altro costose e complicate modifiche degli impianti esistenti.

Il processo sfrutta la capacità dell'ossido di calcio di catturare CO₂ ad una temperatura di circa 650 °C. Dopo avere catturato la CO₂ formando calcare (CaCO₃), l'ossido di calcio viene rigenerato in un calcinatore alimentato ad ossigeno. Il ciclo (in inglese: loop) dell'ossido di calcio si sviluppa nelle seguenti due reazioni:

- 1. **Carbonatazione**: la CO_2 reagisce con ossido di calcio secondo la reazione $CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + calore$
- 2. **Calcinazione**: la CO₂ è rilasciata, secondo la reazione inversa

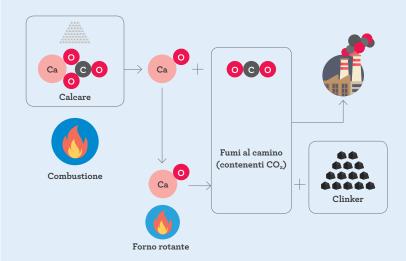
 $CaCO_3 + calore \longrightarrow CaO + CO_2$

Realizzando la calcinazione in ossigeno (anzichè in aria) si genera un gas dal quale si ottiene CO₂ pressochè pura, pronta per lo stoccaggio in siti geologici adatti o l'eventuale utilizzo. Questa tecnologia, dunque, è particolarmente adatta all'industria del cemento per due motivi: l'industria del cemento già utilizza carbonato di calcio (CaCO₃) quale materia prima principale nella miscela generatrice del clinker; i cementifici sono già dimensionati per la gestione di ingenti quantità di materiali solidi e per reazioni solido-gas.

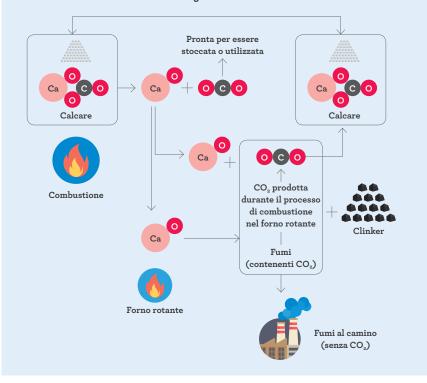
Il processo calcium-looping è da anni oggetto di studio e la sua fattibilità è stata ampiamente testata a livello sperimentale in laboratorio. Ma gli elevati co-

Figura 2
Dal calcare al clinker: situazione attuale (A)
e con tecnologia calcium looping (B)

A. Dal calcare al clinker - situazione attuale



B. Dal calcare al clinker - tecnologia CaL



sti derivanti dalla necessità di integrare il carbonatore e il calcinatore (i componenti in cui avvengono le due reazioni sopra descritte) in una linea di cottura clinker hanno fino ad oggi limitato la possibilità di una dimostrazione a livello industriale.

Grazie al finanziamento ottenuto, il

progetto CLEANKER integrerà per la prima volta al mondo questa tecnologia su scala pilota in un impianto produttivo industriale messo a disposizione dal Gruppo Buzzi Unicem (cementeria di Vernasca, Piacenza). Il sistema calcium-looping è sostanzialmente costituito da un ciclo

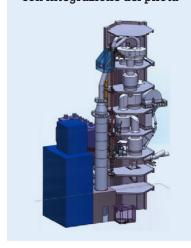


interno (vedi Figura 2b) agli attuali flussi del forno di cottura clinker, mentre il sorbente è costituito dalla farina cruda in alimentazione al preriscaldatore.

Dal punto di vista impiantistico, il carbonatore sarà costituito da un tubo verticale in acciaio a collo di cigno di lunghezza e diametro tali da consentire il necessario tempo di rigenerazione del sorbente. Il calcinatore, alimentato ad ossigeno per evitare di avere importanti quantità di azoto nei gas, sarà costituito anch'esso da una tubazione in acciaio. In Figura 3 si può vedere il rendering dell'impianto.

I partner del consorzio dispongono di competenze eterogenee e complementari che, integrate sinergicamente su attività modellistiche e sperimentali, consentiranno di verificare la fattibi-

Figura 3 Rendering dell'impianto con integrazione del pilota



lità industriale del calcium-looping.

I risultati saranno diffusi a livello sia europeo sia extra-europeo, anche grazie alla presenza nel consorzio di un partner cinese (Università Tsinghua di Pechino). I principali partner industriali sono Buzzi Unicem e Italcementi (Gruppo Heidelberg), tra gli attori protagonisti del settore del cemento a livello mondiale. Le sperimentazioni condotte a livello accademico riguarderanno la modellizzazione dei flussi e delle reazioni di carbonatazione e ri-carbonatazione allo scopo di identificare le più efficienti condizioni operative dell'impianto.

L'ingegnerizzazione e la realizzazione dei componenti dell'impianto pilota richiederanno circa 2 anni, dopo i quali inizierà la fase di montaggio e sperimentazione. Durante la fase sperimentale saranno eseguite prove di breve e lunga durata all'interno delle quali verranno campionati i materiali (farina, clinker, sorbente) ed il flusso di aria circolante con l'obiettivo di ricavare le necessarie informazioni di efficienza e affidabilità. È prevista anche l'installazione di un piccolo impianto (100 litri) all'interno del quale sperimentare la mineralizzazione della CO2 catturata usando dei materiali inorganici sperimentati da un centro universitario. La mineralizzazione della CO2 è un processo chimico che, per reazione con matrici contenenti metalli alcalino-terrosi, è in grado di produrre carbonati praticamente insolubili in acqua e quindi chimicamente stabili.

Grazie al finanziamento ottenuto dall'Unione Europea, il progetto CLE-ANKER consentirà di verificare la fatti-

"In questo progetto l'Italia gioca un ruolo cruciale. Non solo poiché il coordinamento (LEAP) e tre fondamentali partner (Buzzi Unicem, Politecnico di Milano, Italcementi) sono italiani. Ma anche perché la sperimentazione sarà condotta nel nostro Paese"

bilità del calcium-looping in ambito industriale. Se tale verifica avrà esito positivo si aprirà la strada ad una drastica riduzione delle emissioni di gas serra nell'industria del cemento. Le possibili implicazioni sono estremamente significative, di rilevanza strategica sia a livello nazionale che internazionale. Se l'obiettivo dell'efficienza di cattura della CO2 del 90 per cento si dimostrasse effettivamente conseguibile, il contributo del settore del cemento alle emissioni antropiche di CO2 potrebbe diminuire dal 6 allo 0,6 per cento. Si tratterebbe di un risultato di grande prestigio per l'Italia, che in CLEANKER gioca un ruolo cruciale. Non solo poichè il coordinamento del progetto (LE-AP) e tre fondamentali partner (Buzzi Unicem, Politecnico di Milano, Italcementi) sono italiani, ma anche perchè la sperimentazione sarà condotta nel nostro Paese.

Per approfondimenti: www.cleanker.eu