

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria chimica e dei materiali

***Relazione per la prova finale
«Processi di valorizzazione di
polveri di rifiuto (carbonati e
graniti) dalla lavorazione di
pietre naturali»***

Tutor universitario: Prof. Roberta Bertani

Laureando: *Giacomo Fiorentin*

Padova, 21/11/2023

Problematiche ambientali e conseguenze sulla salute umana dell'industria estrattiva sia a livello di cava che di successive lavorazioni

- Grandi quantità di materiale polverulento e cocciame
- Volatilità del particolato: problemi di salute in particolare sul sistema respiratorio
- Contaminazione dei fanghi prodotti nella rete idrica e nelle acque superficiali
- Dispersione dei residui nelle aree coltivate

→ ***Alterazione dell'ambiente***



Maggiori produzioni mondiali 2019

PAESE	QUOTA DI MERCATO	
Cina	48.000	31.4%
India	26.000	17.0%
Turchia	12.000	7.8%
Iran	9.000	5.9%
Brasile	8.250	5.4%
Italia	6.000	3.9%
Egitto	5.000	3.3%
Spagna	4.950	3.2%
Portogallo	3.000	2.0%
Stati Uniti	2.850	1.9%
Grecia	1.450	1.0%
Francia	1.350	0.9%
Arabia Saudita	1.300	0.8%
Pakistan	1.200	0.7%
Sub-totale	130.350	85.2%
Altri	22.650	14.8%
MONDO	153.000	100.0%

Dati in milioni di tonnellate

-Industria estrattiva italiana nel mondo: confronto con l'Egitto: avente una quota di mercato simile a quella italiana

-Dati sulla produzione mondiale: Cina , India e Turchia i maggiori produttori

-Legislazione che regola gli scarti di cava e lo smaltimento: Decreto Legislativo n.36 del 2003 modificato dal decreto legislativo 121 del 2020 che prevede la progressiva riduzione dei rifiuti che vanno portati in discarica, mentre incentiva in riciclaggio e il recupero di essi.

Le **polveri** vengono usate

- come additivi in cementi autocompattanti
- in cementi ad alte prestazioni
- le concentrazioni vanno ottimizzate per ottenere le migliori prestazioni meccaniche riducendo i problemi di segregazione e aumento di viscosità.
- come filler nelle materie plastiche (es. PET o HDPE) per produrre compositi con migliore resistenza al fuoco

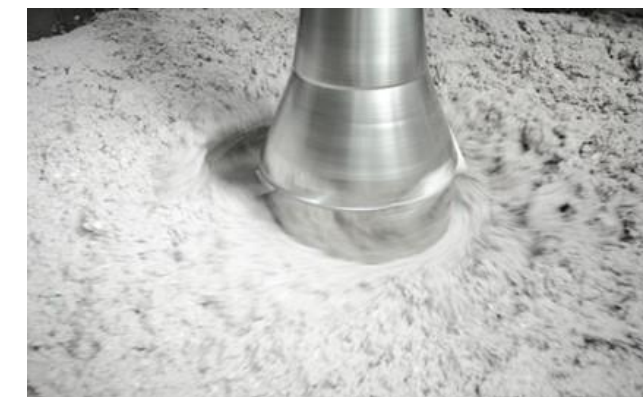
Attualmente gran parte di queste polveri è posta in discarica → problema ambientale

Il **cocciamme** viene utilizzato nei fondi stradali

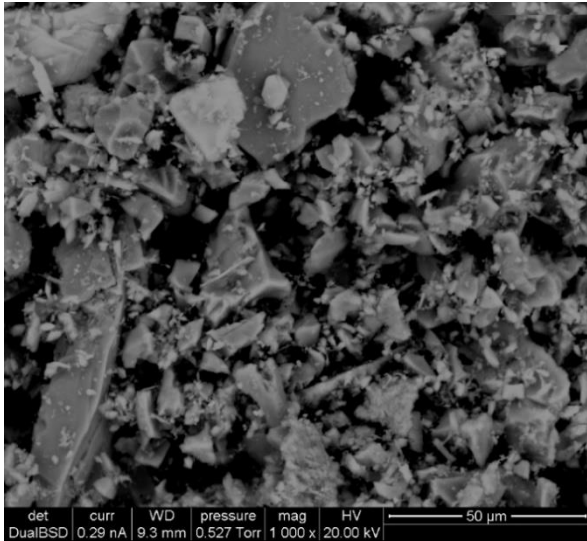


https://www.archiproducts.com/it/prodotti/master-builders-solutions/legante-espansivo-per-calcestruzzi-autocompattanti-masteremaco-a-650-scc_311149#

In questa tesi si sono voluti studiare processi di conversione chimica per la valorizzazione di polveri di scarto provenienti da lavorazione di marmi e granito nella Val Pantena (Vicenza)

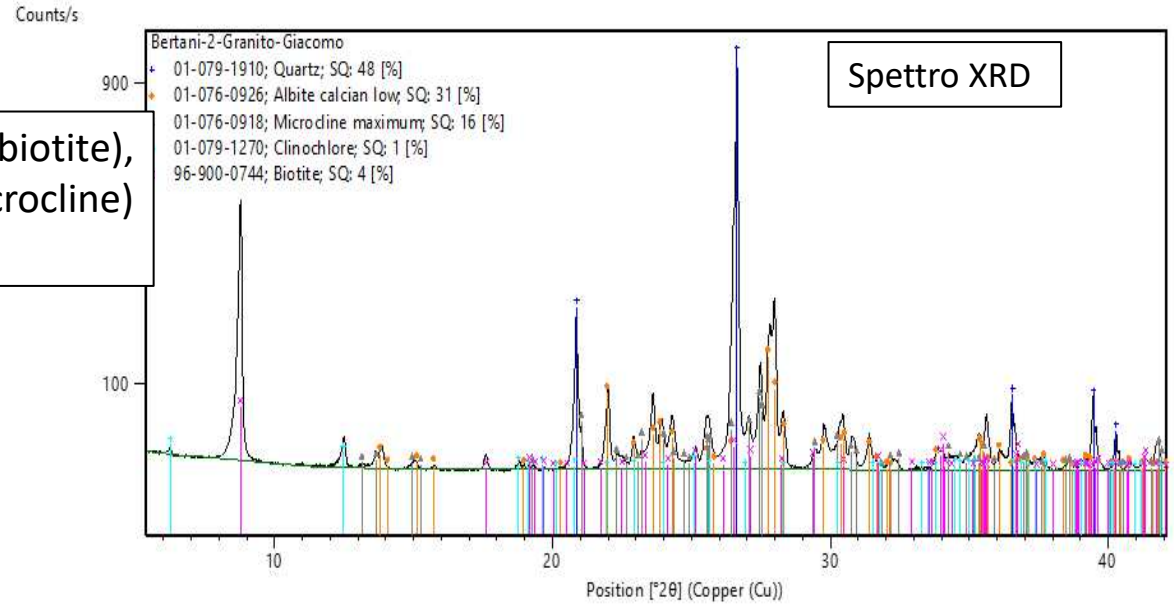
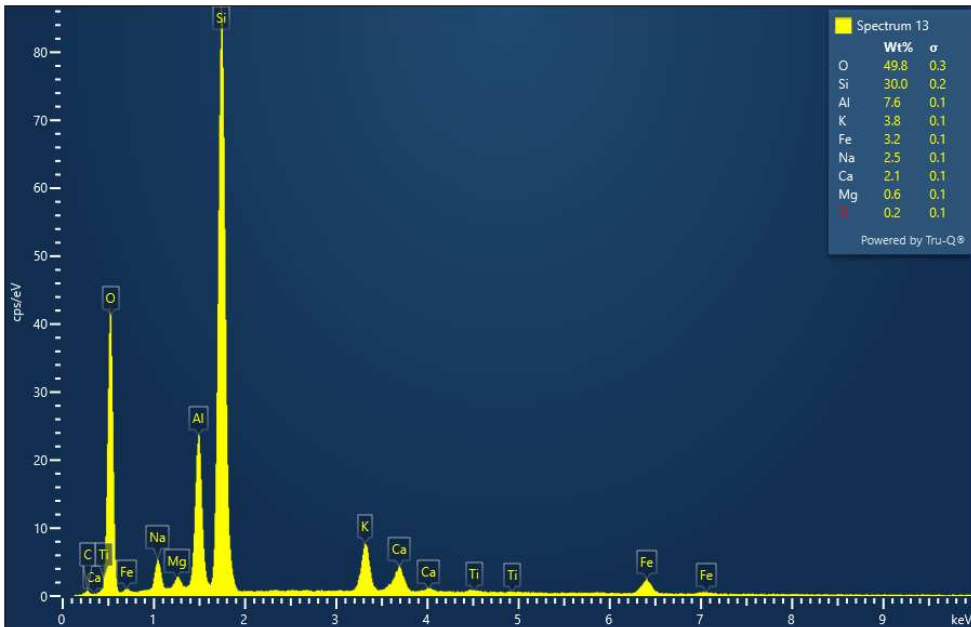


<https://www.i-design.it/blog/il-marmo-e-gli-scarti/>

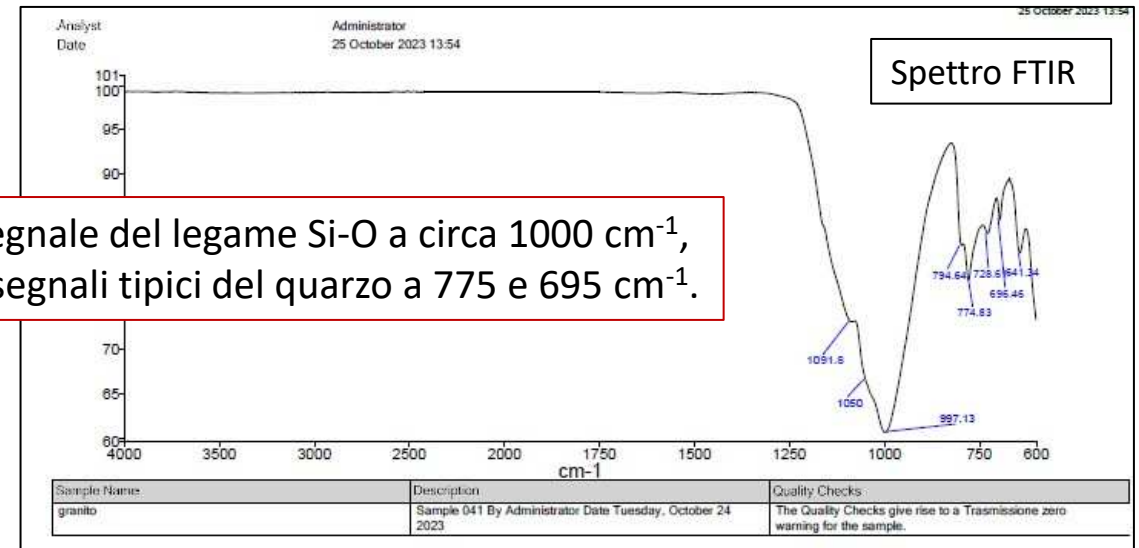


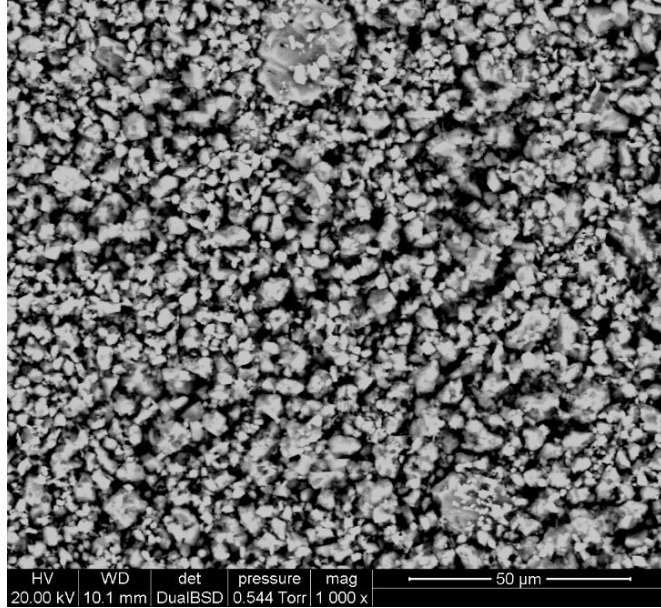
Nel granito mica (biotite), feldspato (albite, microcline) e quarzo

Immagine ESEM in BSD a 1000X e analisi semiquantitativa in fluorescenza a raggi X



il segnale del legame Si-O a circa 1000 cm⁻¹, e i segnali tipici del quarzo a 775 e 695 cm⁻¹.

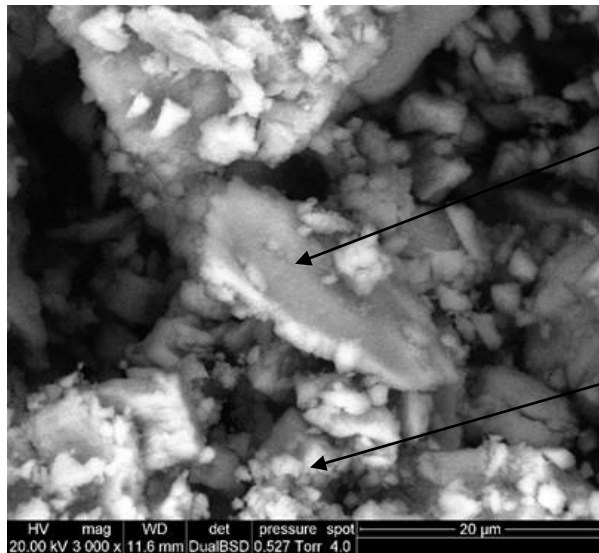
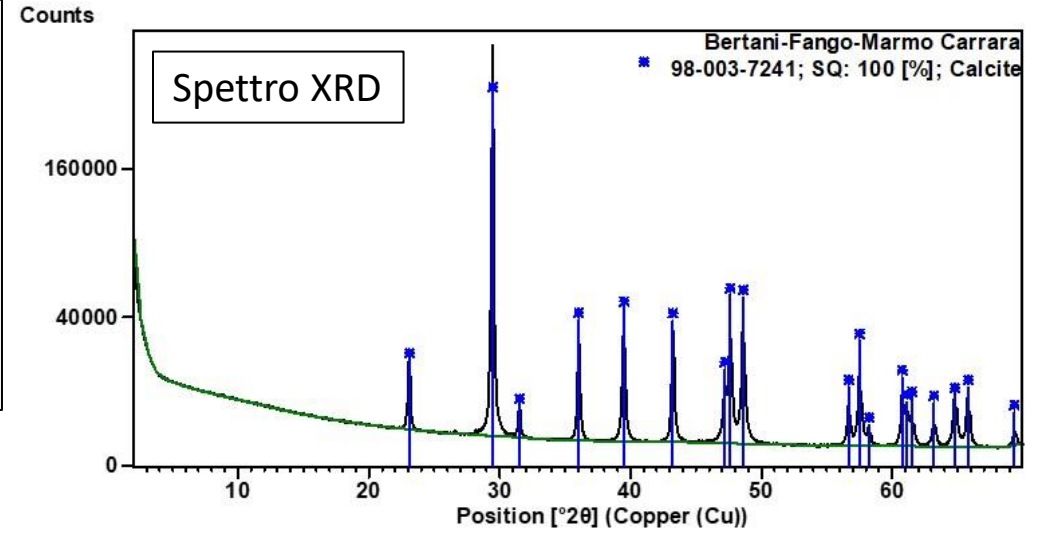




Dai rapporti atomici si deduce che i cristalli più grandi sono di CaCO_3

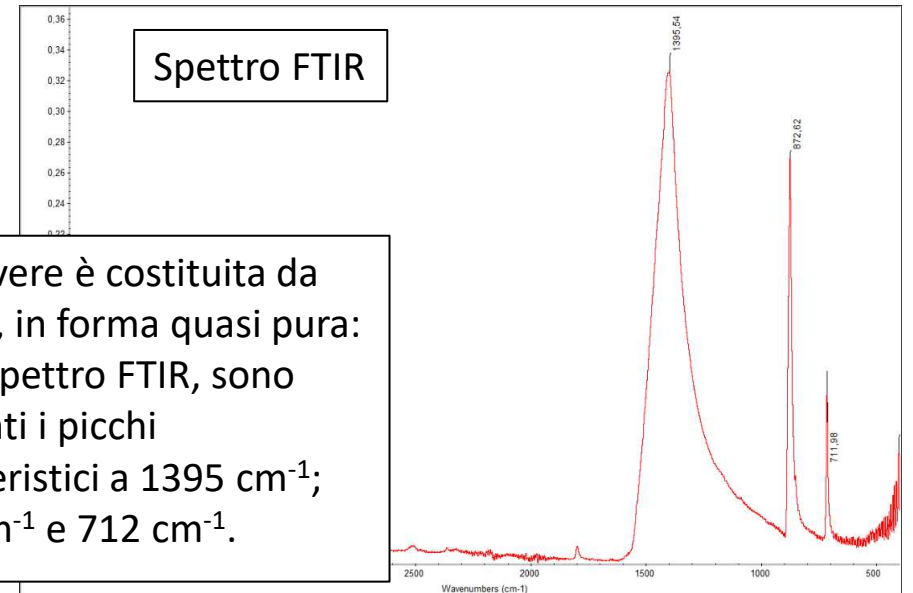
Le particelle più piccole, dato che il carbonio è presente in rapporto atomico inferiore sono un misto di carbonato e idrossido di calcio circa 1:1.

Immagine ESEM a 1000X



Element	Weight %	Atomic %
C	9,17	15,32
O	51,98	65,22
Ca	38,85	19,46

C	7,51	13,6
O	44,33	60,27
Ca	48,16	26,13



La polvere è costituita da CaCO_3 , in forma quasi pura: nello spettro FTIR, sono presenti i picchi caratteristici a 1395 cm^{-1} ; 872 cm^{-1} e 712 cm^{-1} .

- Dare una nuova vita ad uno scarto dalla lavorazione del marmo ad oggi solo parzialmente utilizzato convertendolo in altri prodotti chimici commercializzabili.
- Valorizzare lo scarto della lavorazione del granito studiandone la possibile attivazione per la applicazione nella formulazione di cementi ad alte prestazioni e geopolimeri.



- Ridurre i costi del conferimento in discarica a livello aziendale e avvio di nuove produzioni sostenibili



impatto positivo sul territorio



<https://www.ecomondo.com/blog/20339734/riutilizzo-facciamo-il-punto>



Resa: 83.64 %

-Reazione spontanea e esotermica a RT

$$\Delta H = - 120.84 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G = - 119.32 \text{ kJ/mol}$$

- CaCl_2 ha numerose applicazioni (de-icing e additivo in vari prodotti industriali); estremamente igroscopico

-Si può raccogliere la CO_2 per rendere il processo più sostenibile attraverso delle altre reazioni con NaOH o KOH



$$\Delta H = - 127.44 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = - 119.22 \text{ kJ/mol}$$

Resa = 7.95 g (75%)



$$\Delta H = - 34.62 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = - 16.72 \text{ kJ/mol}$$

Resa = 11.19 g (81%)

Sistema allestito per condurre la reazione con HCl o con HNO_3 e per raccogliere CO_2



-Reazione spontanea e esotermica a RT:

$$\Delta H = -1875.4 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G = -1795.94 \text{ kJ/mol}$$

Resa :4.52 g (87.6%)

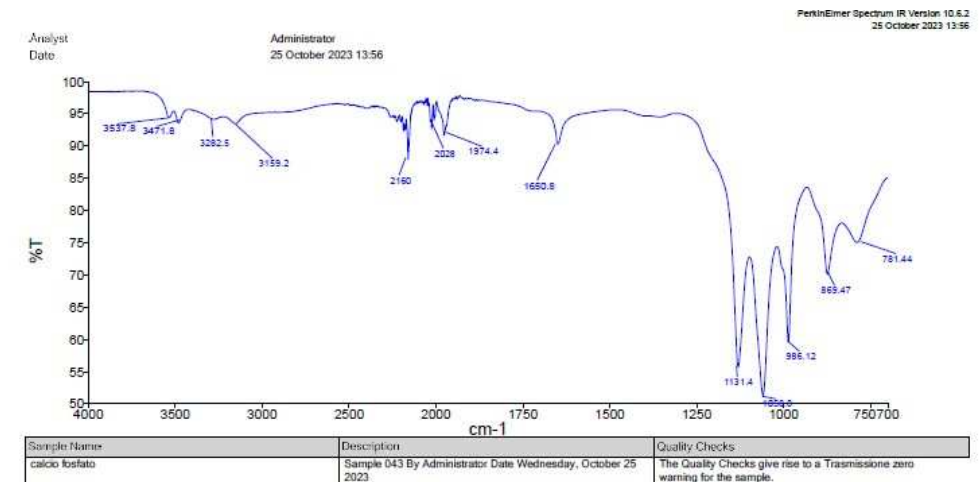
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nei diversi campi industriali:

in generale è usato come integratore sia per l'uomo che per gli animali e fertilizzante. Viene sfruttato anche per le sue proprietà abrasive e antiplacca nel campo dell'igiene dentale.

-Oggi la sua produzione a livello industriale può avvenire in 2 modi:

-Facendo reagire fosfato roccioso solubile e sali di calcio

-Ad alta temperatura facendo reagire ossido di calcio e acido fosforico



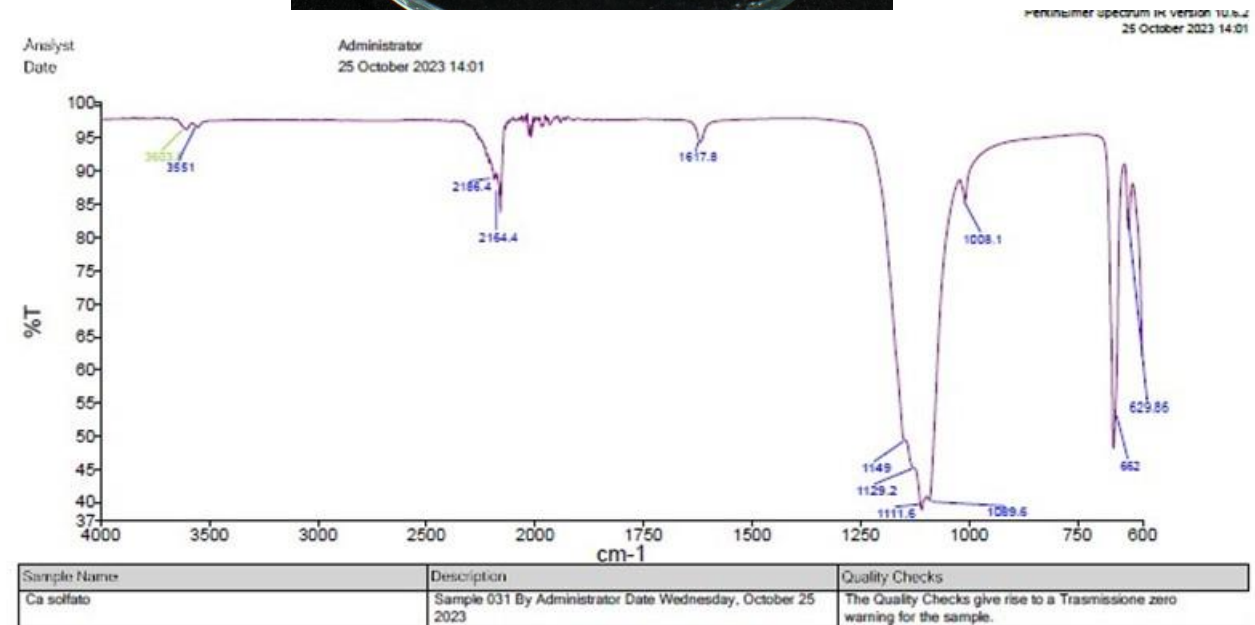
Lo spettro FT IR mostra i segnali caratteristici a 1131, 1054 e 986 cm^{-1} dello stretching P-O, mentre i segnali a 869 e 781 cm^{-1} vengono attribuiti a vibrazioni del gruppo O-P-O.



-Reazione spontanea e endotermica a RT:
 $\Delta H = 7.77 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G = -3.91 \text{ kJ/mol}$
 Resa : 5.90 g (86.6%)

- CaSO_4 nei diversi campi industriali:
 è usato come integratore alimentare e come
 fertilizzante per ampi latifondi.

-Sfruttato anche molto a livello medico per la
 ricostruzione di parti ossee danneggiate.



Lo spettro FTIR è caratterizzato da un forte assorbimento attorno a 1100 cm^{-1} del gruppo solfato, accompagnato dal segnale sharp a 662 cm^{-1} , quando il composto è anidro.



-Reazione spontanea e esotermica a RT:

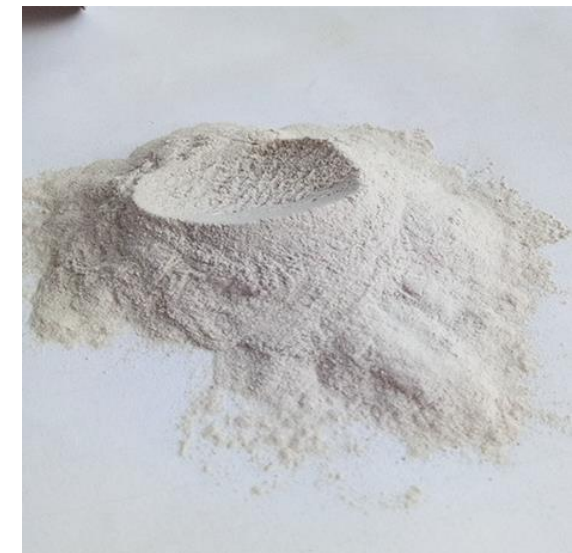
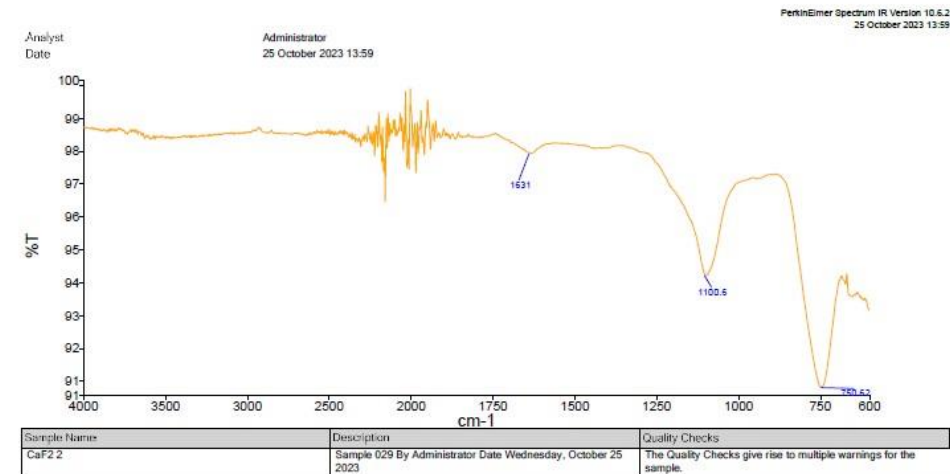
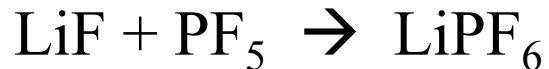
$$\Delta H = -17.50 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G = -28.59 \text{ kJ/mol}$$

Resa : 3.32 g (84.3%)

- CaF_2 nei diversi campi industriali:

Il principale utilizzo è quello di essere un flussante per la produzione di alluminio, magnesio e acciai.

-Si sta studiando per sfruttarlo nella produzione delle batterie al litio per produrre di LiPF_6 , un sale molto performante in questo campo. Per tali applicazioni CaF_2 serve molto puro.





-Reazione spontanea e esotermica a RT:

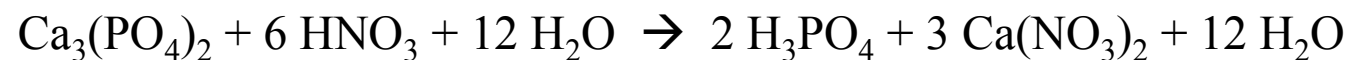
$$\Delta H = -17.93 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G = -75.57 \text{ kJ/mol}$$

Resa: 10.02 g (83.64%).

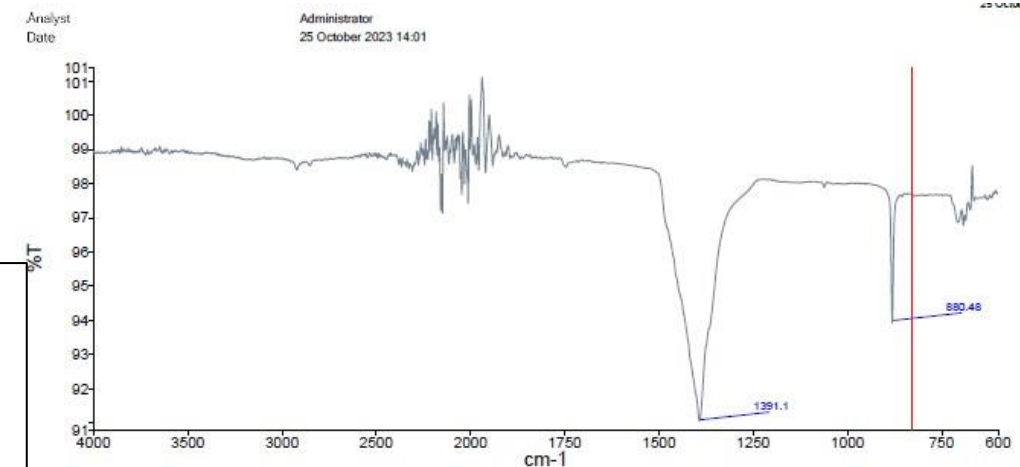
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nei diversi campi industriali:

prevalentemente sfruttato per la produzione di nitrofosfato, si sfrutta anche nella produzione di fuochi artificiali grazie alla sua ininfiammabilità.

-A livello industriale oggi si produce anche attraverso il processo Odda:



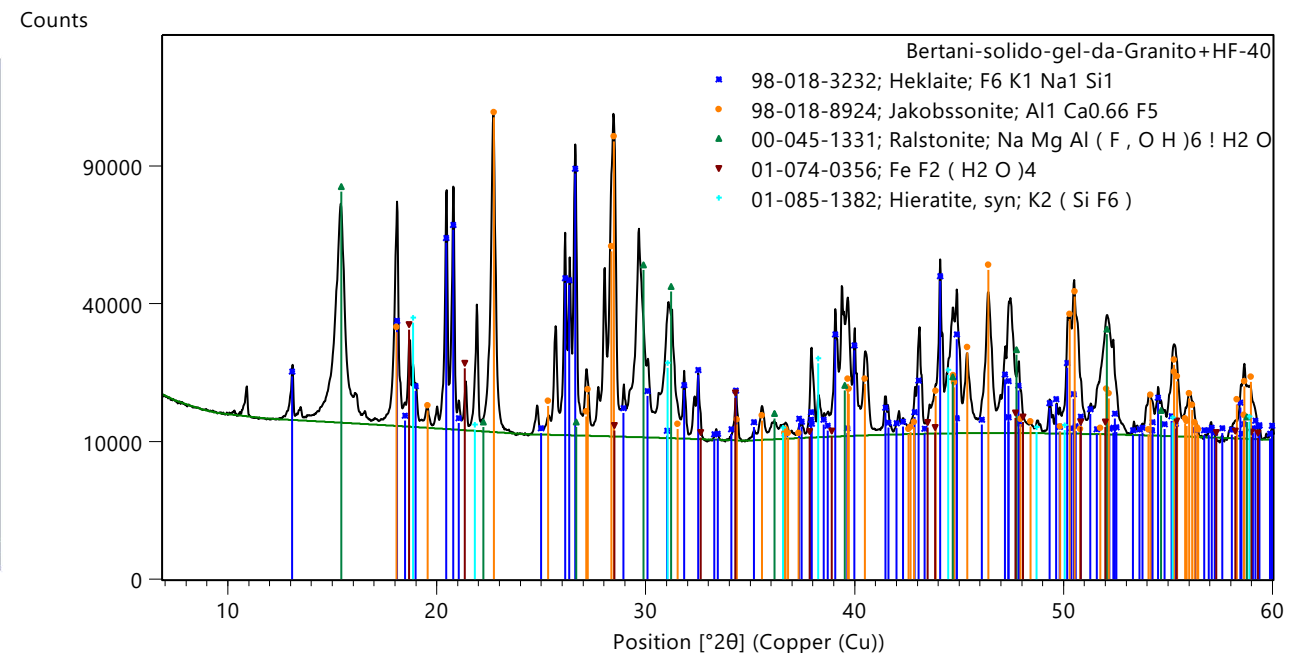
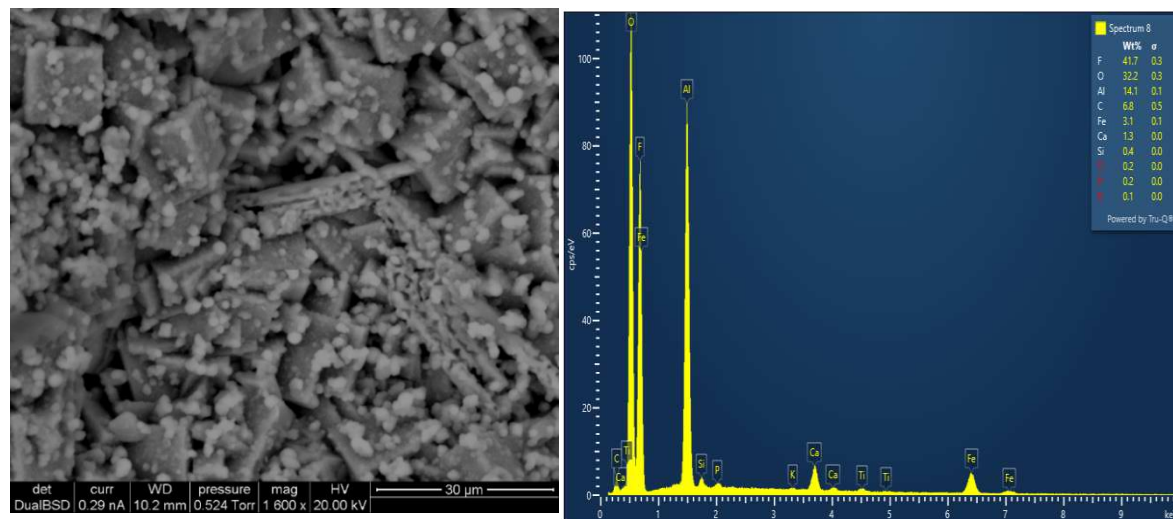
che poi prosegue per la produzione di nitrofosfato per reazione con NH_3



Lo spettro mostra i segnali caratteristici 1391 e 880 cm^{-1} .

Polvere di granito umida è stata fatta reagire con HF al 40 % in soluzione acquosa a temperatura ambiente. La reazione che ne è risultata è stata molto violenta, è stata fatta procedere per 24 h sotto agitazione a T ambiente. Da questo processo si è ottenuta una sospensione biancastra dall'aspetto lattiginoso che è stata filtrata su carta e il solido filtrato è stato asciugato ottenendo il **PRODOTTO A** e dalla soluzione il **PRODOTTO B**. Entrambi i composti sono stati analizzati mediante XRD e ESEM.

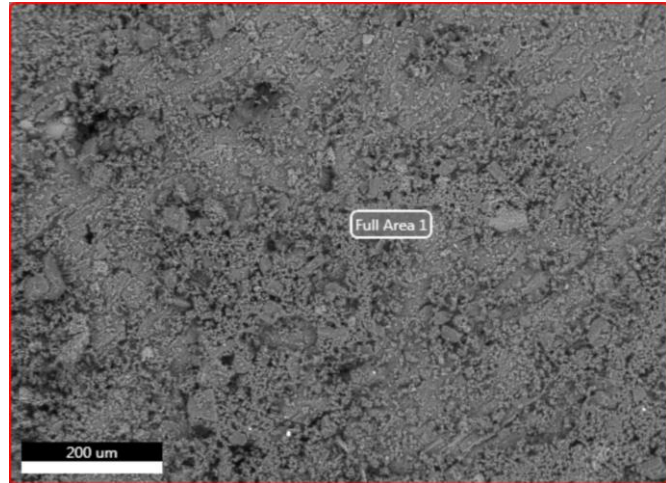
Prodotto A



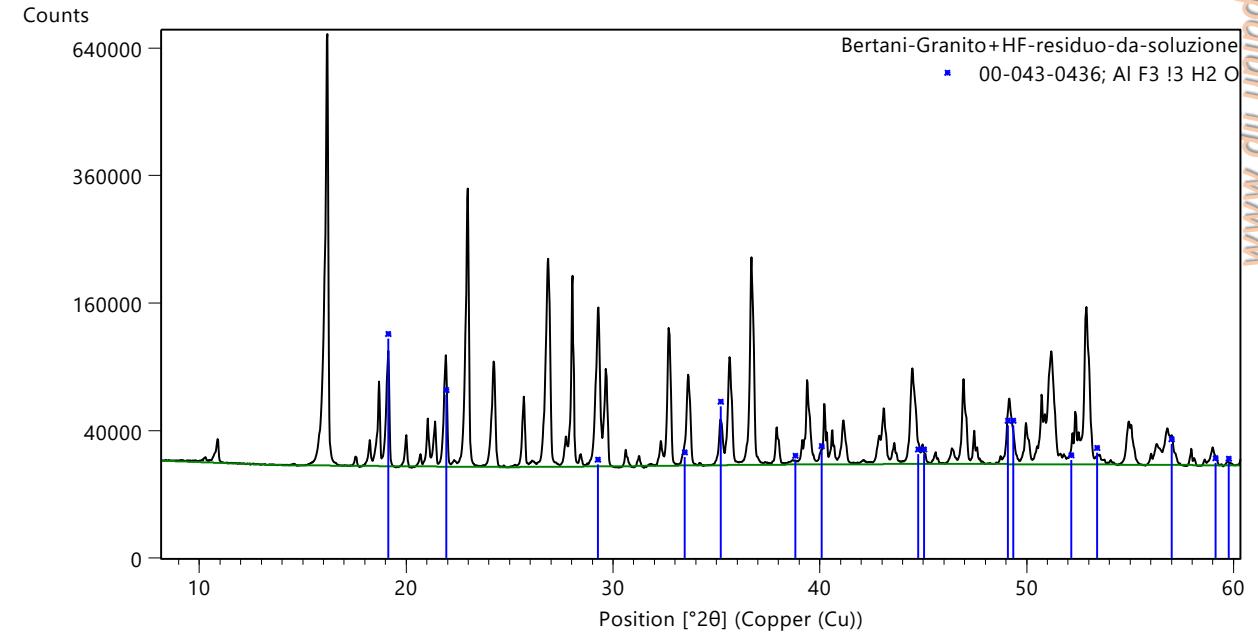
Lo spettro XRD mostra la formazione di numerose specie fluorurate contenenti F; in particolare

Heklaite, KNaSiF_6 ; Jakobssonite, AlCaF_5 Ralstonite, $\text{Na}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x}(\text{F},\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ $\text{FeF}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ Hieratite, K_2SiF_6

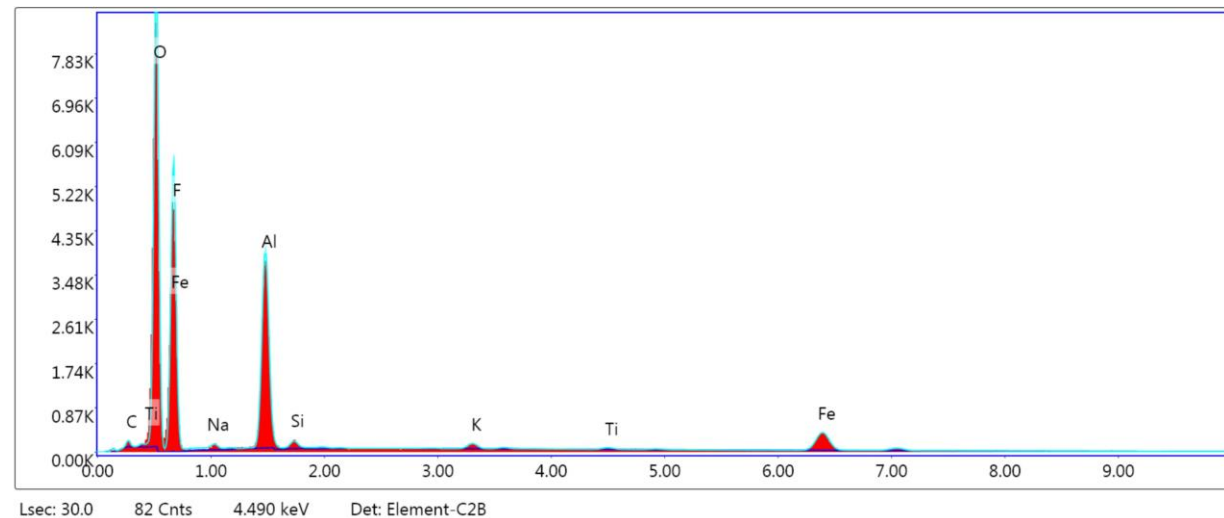
Prodotto B



Element	Weight %	Atomic %
C K	1.62	2.59
O K	32.91	39.53
F K	43.48	43.99
NaK	0.60	0.50
AlK	15.69	11.17
SiK	0.47	0.32
K K	0.50	0.25
TiK	0.23	0.09
FeK	4.51	1.55



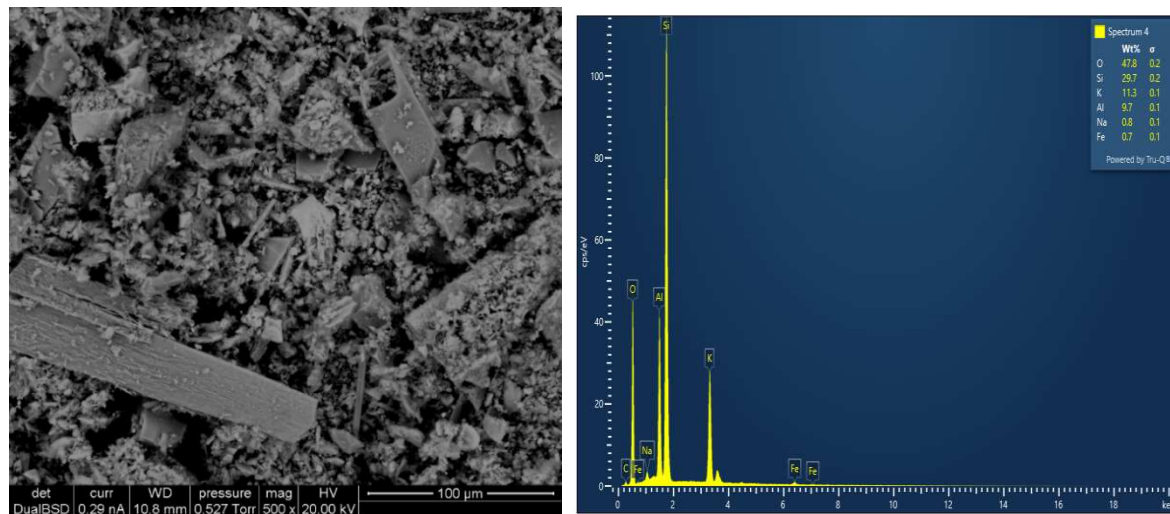
Lo spettro XRD mostra la formazione di numerose specie cristalline, ragionevolmente fluorurate non identificate. Tra esse si riconosce soltanto la presenza di $AlF_3(H_2O)_3$.



Si può osservare che nelle condizioni utilizzate si ottengono due prodotti che però contengono entrambi poco Si, che evidentemente si è liberato in forma gassosa sotto forma di SiF_4 .

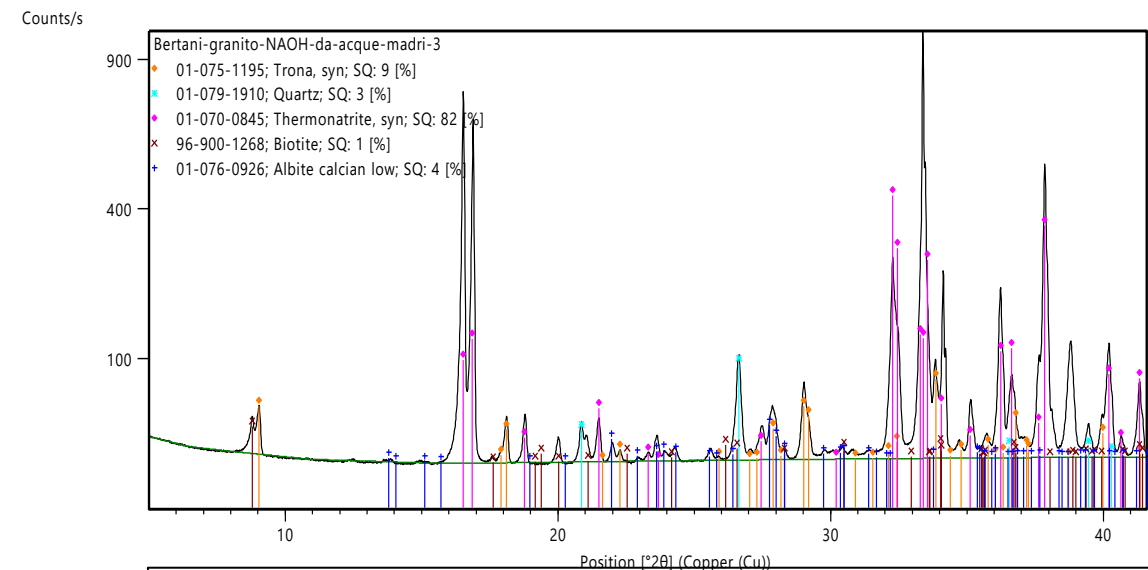
La reazione è stata condotta a RT per 24 ore a partire da 50 g di polvere di granito umida e una soluzione di NaOH 4 M. Si sono ottenute una polvere grigia (prodotto C, 34.80 g) e dalle acque madri una polvere bianca (prodotto D, 7.26 g).

Prodotto C



Le immagini ESEM mostrano la presenza di frammenti di varie dimensioni e le analisi RFX e XRD indicano che il materiale è granito pressoché invariato.

Prodotto D



Sia la termonatrite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) che la trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sono carbonati di sodio, formati per assorbimento di CO_2 da parte di NaOH.

Le polveri dalla lavorazione del marmo

- Le polveri sono state convertite in prodotti commercialmente sfruttabili ottenuti in alta resa, attraverso reazioni in acqua e a RT
 - Le reazioni, già note a livello industriale, sono state riviste in particolare per studiare la fattibilità di processi che permettano la cattura dell'anidride carbonica per dare ancora prodotti utilizzabili
 - Si possono ottenere prodotti di elevata purezza nonostante si parta da scarti di produzione
- Si valuteranno le applicazioni industriali*

Le polveri dalla lavorazione del granito

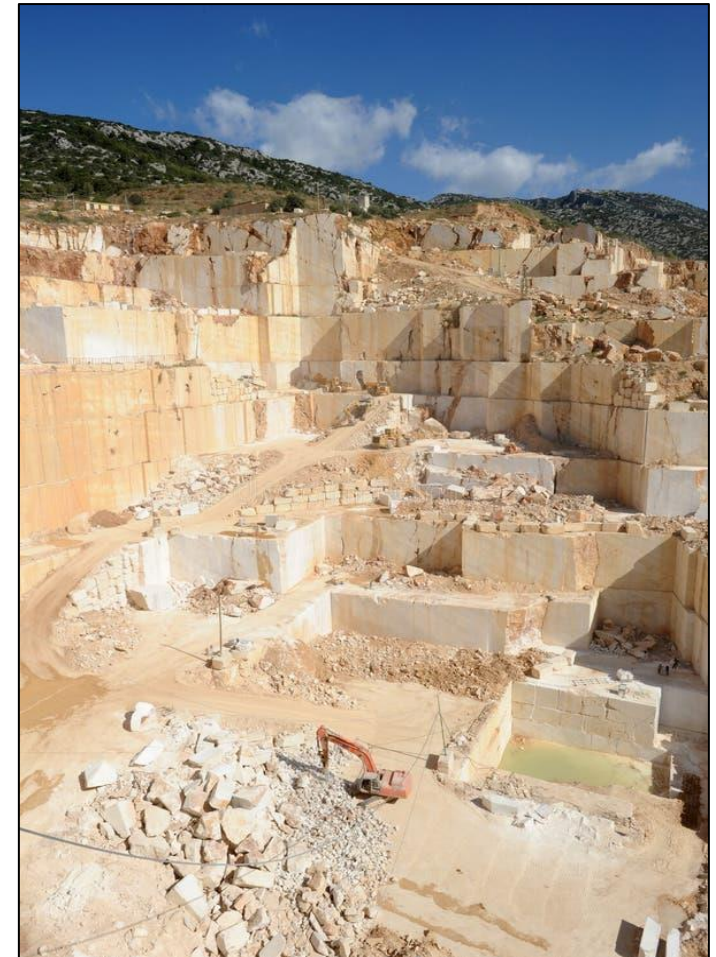
- Le reazioni con HF** a RT hanno portato alla osservazione che il silicio si libera sotto forma di SiF_4 le reazioni saranno condotte quindi intrappolando SiF_4 , in soluzione acquosa ad esempio di NaOH secondo le seguenti reazioni:
- granito + HF \rightarrow SiF_4 + altri prodotti; $\text{SiF}_4 + 4\text{NaOH} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{NaF} + 2 \text{H}_2\text{O}$; dalla quale essendo NaF solubile in acqua si potrebbe ottenere silice pura. SiF_4 in acqua forma H_2SiF_6 , che a sua volta potrebbe essere fatto reagire con NaCl secondo la reazione
- $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{Na}_2\text{SF}_6 + 2 \text{HCl}$; oppure semplicemente H_2SiF_6 viene fatto idrolizzare in acqua per liberare HF (che potrebbe essere a sua volta raccolto in acqua per chiudere il ciclo) e formare SiO_2 .

Le reazioni con NaOH a RT non hanno portato alla attivazione voluta.

Le reazioni saranno ulteriormente studiate in condizioni più accurate e più drastiche.



La valorizzazione di queste polveri (e in generale delle polveri da lavorazione di pietre naturali) può portare a una riduzione significativa dell'impatto ambientale e all'avvio di nuove produzioni industriali sostenibili



Grazie per l'attenzione

1. Sadek Dina M., Mohamed M. El-Attar, Haitham A. Ali, Reusing of marble and granite powders in self-compacting concrete for sustainable development, *Journal of Cleaner Production*, Volume 121, 2016, Pages 19-32,
2. Rashwan M.A., Al Basiony T.M., Mashaly A.O., Khalil M.M., Behaviour of fresh and hardened concrete incorporating marble and granite sludge as cement replacement, *Journal of Building Engineering*, Volume 32, 2020, 101697
3. Emin Çınar M., Kar F., Characterization of composite produced from waste PET and marble dust, *Construction and Building Materials*, Volume 163, 2018, Pages 734-741,
4. Lazzerini M., Luti L., Aquino A., Gallelo G., Pagnotta S., Effect of marble waste powder as a binder replacement on the mechanic resistance of cements mortars., *Applied sciences*, Volume 12, 2022, Pages 4481
5. Steen J., Aasum H., Heggeboe T., *Manual of fertilizer processing*, 1986
6. Thomas M.V., Pauleo D.A. Calcium sulfate: Properties and clinical applications, *J Biomed Mater res B Appl Biomater*, Volume 88, 2009, Pages 597-610
7. Thomas M.V., Puleo D.A., Al-Sabbagh M., Calcium sulfate: a review, *J Long Term Eff Med Implants*, Volume 15, 2005, Pages 599-607
8. Destainville A., Synthesis, Characterization and Thermal Behavior of Apatitic Tricalcium Phosphate, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 80, 2003, Pages 269-277
9. Rey C., Combes C., Drouet C., Grossin D. *Comprehensive Biomaterials*, Volume 1, 2011, Pages 187-221
10. Jian Liu, Yuanli Cai, Huan Pang, Bin Cao, Chengzhi Luo, Zhenghao Hu, Chaoqun Xiao, Hu Zhang, Fulu Lv, Yitao Cao, Lei Yu, Chloro-free synthesis of LiPF₆ using the fluorine-oxygen exchange technique, *Chinese Chemical Letters* vol. 33 (2022) pag.4061–4063
11. ZHI, L. L., & ZAINI, M. A. Potassium carbonate-treated palm kernel shell adsorbent for congo red removal from water. *Jurnal Teknologi*, 2015, 233-239.
12. McQuarrie D.A., Rock P.A., Gallogly E.B. *Chimica generale appendice D*, Zanichelli,
13. Atkins P., Jones L. *Fondamenti di chimica generale appendice 2*, Zanichelli

- S1 Arpat, Impatto ambientale - la marmettola, <https://www.arpato.toscana.it/temi-ambientali/sistemi-produttivi/attivita-estrattiva/impatto-ambientale-la-marmettola>
- S2 Allianz, L'industria italiana del marmo 2022, https://www.allianz-trade.com/it_IT/news-e-approfondimenti/studi-economici/studi-di-settore/settore-del-marmo.html
- S3 ICE - Agenzia per la promozione all'estero e l'internazionalizzazione delle imprese italiane, Note di mercato del settore lapideo 2018
- Chromeextension://efaidnbmnnpbceajpcglefindmkaj/https://www.ice.it/it/sites/default/files/inline-files/Nota%20di%20Mercato%20-%20Lapideo%20-%20June%202021.pdf
- S4 Granite, Minerals education coalition, <https://mineralseducationcoalition.org/minerals-database/granite/>
- S5 Calcium carbonate, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10112>
- S6 Tonini A. INDUSTRIA CLORO-SODA – PARTE 2: PROCESSO SOLVAY, Downloads/andytonini_industria-cloro-2%20(3).pdf
- S7 Vrana L.M. Calcium chloride, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.0301120318050904.a01.pub2>
- S8 Calcium chloride, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-Chloride>; S9 Calcium nitrate, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-nitrate>
- S10 Calcium sulfate, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-sulfate>; S11 Calcium Phosphate, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-Phosphate>
- S12 Calcium fluoride, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-Phosphate>;
- S13 Big Chemical Encyclopedia (engels and precht process) https://chempedia.info/info/engel_precht_process/
- S14 Ullman's encyclopedia of industrial chemistry: Potassium Compounds
- Heinz S., Günter B., Schachl E., Hagedorn F., Schmittinger P., https://www.researchgate.net/publication/229634012_Potassium_Compounds
- S15 Potassium carbonate, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-Carbonate>; S16 Trona, Rock identifier, <https://rockidentifier.com/it/wiki/Trona.html>
- S17 Sodium carbonate, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-Carbonate>