



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI PROCESSI
INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – Indirizzo processi industriali)

**“STUDIO PER LA CARATTERIZZAZIONE E
OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI
PRODUZIONE DI CALCE E INTONACO”**

Relatore: Prof. Andrea Santomaso

Laureando: MATTIA PIN

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011

Riassunto

In questa tesi si espone il lavoro svolto a tirocinio, nel laboratorio analisi dell'azienda "Fassa Spa", che aveva come obiettivo l'analisi chimico fisica delle rocce utilizzate come inerti all'interno delle malte da muratura prodotte dell'azienda. Si attua indi un confronto fra i risultati così ottenuti e i dati elaborati dall'analisi del filler realmente presente negli impianti in funzione prendendo come riferimento i casi di tre stabilimenti esemplari: quello di Spresiano (TV) caratterizzato da roccia calcarea, quello di Bagnasco (CN) da dolomite e infine quello di Popoli (PS) soggetto alla presenza di silice cristallina. Si evidenziano infine le soluzioni progettuali e gestionali attuate negli impianti in relazione alla tipologia di roccia utilizzata e gli effetti sul prodotto finito.

Nella seconda parte della tesi si mettono in luce le potenzialità dell'evoluzione dell'impianto di produzione della calce mirata al recupero del calore proveniente dai fumi del forno di cottura del calcare e dal vapore uscente dall'idratatore dell'ossido di calcio prendendo come riferimento, tecnologico e quantitativo per i calcoli, lo stabilimento di Spresiano (TV). Si tratta di uno studio in gran parte teorico, con la sola conferma di una prova di laboratorio, che trova appoggio nei dati presenti in letteratura. Si espone inoltre la possibilità di modificare la temperatura stessa dell'acqua di spegnimento e i relativi effetti benefici attesi sul prodotto e sull'impianto. Tale sistema combinato e complementare, da me ideato, di recupero del calore non è attuato in nessun impianto non solo dell'azienda "Fassa Spa" ma, per certo, anche nel resto d'Italia e d'Europa.

Indice

INTRODUZIONE	1
PARTE 1 : ANALISI DELLE MATERIE PRIME (ROCCE PER FILLER) ED EFFETTI SULL'IMPIANTO	3
CAPITOLO 1 – Descrizione generale delle malte da muratura e degli intonaci	3
1.1 COMPONENTI	4
1.2 CLASSIFICAZIONE GENERALE ED UTILIZZI	6
CAPITOLO 2 – Analisi in laboratorio della roccia proveniente da cava	9
2.1 PRELIEVO ED OTTENIMENTO DEI CAMPIONI	9
2.2 ANALISI	11
2.2.1 Analisi fisica	12
2.2.1.1 <i>Porosità – Imbibizione</i>	12
2.2.1.2 <i>Distribuzione granulometrica</i>	13
2.2.1.3 <i>Superficie specifica</i>	16
2.2.1.4 <i>Colore</i>	17
2.2.2 Analisi chimica	17
2.2.2.1 <i>Composizione</i>	18

CAPITOLO 3 – Trasformazione e analisi del filler	23
3.1 DESCRIZIONE GENERALE DELL’IMPIANTO	23
3.2 ELABORAZIONE DEI DATI OTTENUTI DALL’ANALISI DEI CAMPIONI DI FILLER	26
3.3 CONFRONTO DEI RISULTATI OTTENUTI E GESTIONE DELL’IMPIANTO	29
PARTE 2: EVOLUZIONE DELL’IMPIANTO DI PRODUZIONE DI CALCE	33
CAPITOLO 4 – Descrizione del ciclo della vita e dell’impianto di produzione della calce	33
4.1 REAZIONI E DESCRIZIONE DELL’IMPIANTO IN FUNZIONE	33
CAPITOLO 5 – Studio dell’evoluzione dell’impianto e del processo di produzione della calce idrata	43
5.1 MODIFICHE TECNICHE E FUNZIONAMENTO	43
5.2 LA SITUAZIONE IN NUMERI	52
5.3 BILANCI DI MATERIA ED ENERGIA SULLE MODIFICHE	56
5.4 VARIABILI DA ANALIZZARE	64
5.5 PROVA SPERIMENTALE IN LABORATORIO	68
5.6 VANTAGGI E POTENZIALITA’	75
CONCLUSIONI	77
RINGRAZIAMENTI	79
NOMENCLATURA	81
APPENDICE	87
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	95

Introduzione

La tesi nasce dallo studio delle caratteristiche chimico fisiche delle rocce provenienti dalle cave di estrazione che alimentano gli impianti della ditta "Fassa Spa". Tale studio è mirato al controllo della materia prima utilizzata come inerte all'interno di prodotti pre-miscelati come intonaci e malte di allettamento in relazione allo standard qualitativo richiesto dall'azienda. Si necessita poi del confronto fra le analisi delle rocce in cava e le sabbie realmente prodotte in impianto, il tutto per tre stabilimenti chiave particolarmente esemplificativi dell'eterogeneità degli inerti utilizzati: quello di Spresiano (TV) tipico per la roccia calcarea, Bagnasco (CN) per la dolomite e Popoli (PE) caratterizzato da intrusioni di silice sottoforma di quarzo e non di silicati. Questa prima parte della tesi si divide in tre capitoli: il primo nel quale si descrivono in generale le malte, i componenti con cui sono realizzate e le varie tipologie di utilizzo in relazione a questi. Il secondo, molto più articolato, informa circa la procedura di analisi chimico-fisica delle rocce provenienti dalla cava: nel primo paragrafo si porge l'attenzione all'analisi della porosità tramite prove di imbibizione, della curva granulometrica ottenuta dalla vagliatura meccanica dei campioni, della superficie specifica misurata tramite il granulometro LASER e del colore connesso al punto di bianco e giallo rilevato da uno spettrofotometro. L'analisi chimica si esegue attraverso un primo calcolo della perdita a fuoco (L.O.I. a 975°C) per ricavare una stima primaria dell'anidride carbonica presente nella matrice da analizzare, un calcolo degli elementi presenti in tracce tramite l'analisi XRF e un perfezionamento di tale misura con una titolazione per mezzo di acido cloridrico tramite il calcimetro di Dietrich.

Nella seconda parte della tesi si descrivono invece la calce e il suo ciclo di vita: la cottura del calcare nel forno e la formazione di ossido di calcio, la sua idratazione a calce spenta e si fa infine cenno alla sua carbonatazione che chiude il ciclo. Per ogni stadio, nel capitolo 4, si fanno riferimenti alle tecnologie adottate e alle quantità di calore in gioco: si va dal forno ad archi a due tini paralleli in rigenerazione, all'idratatore a triplo stadio a nebulizzazione che quotidianamente emette in atmosfera una quantità di calore pari a quella proveniente dalla combustione di circa sei tonnellate di legname. Proprio dall'esigenza di recuperare questa grandissima mole di calore (con valori che si aggirano attorno ai 3 MW), evidenziata anche dall'esotermicità della reazione (solo un ordine di grandezza inferiore ad un'efficace combustione), nasce la proposta di condensare il vapore depolverizzato dopo il filtro a maniche tramite l'utilizzo di un condensatore a superficie acqua- vapore; il tutto combinato ad un ulteriore recupero di calore dai fumi uscenti dal forno. Il capitolo §5 propone quindi questo studio teorico descrivendo nel dettaglio il funzionamento di queste modifiche ideate con

l'aiuto di un disegno di marcia (in Appendice) delle parti dell'impianto modificate, sono poi esposti i bilanci di materia ed energia connessi a queste modifiche prestando attenzione alle varie pressioni (o depressioni) di esercizio che potrebbero svilupparsi all'interno dell'idratatore qualora variassero la temperatura dell'acqua di spegnimento e la quantità di aria falsa inserita. Sono quindi messe in luce tutte le variabili da regolare con attenzione qualora si procedesse alla progettazione definitiva di tale evoluzione impiantistica: parametri che vanno dai sopra-accennati valori della pressione e degli incondensabili presenti all'eccesso di acqua richiesto rispetto allo stechiometrico, al calore fornito dalla reazione nelle diverse condizioni di temperatura e pressione, al tempo di reazione, al mescolamento richiesto in queste nuove condizioni di processo e alle proprietà fisiche della calce idrata così prodotta. Nel successivo paragrafo viene descritta la prova di laboratorio eseguita idratando campioni di calce viva con acqua a temperature diverse e vengono commentati i risultati ottenuti. Infine nell'ultimo capitolo si descrivono tutti i vantaggi derivanti dall'applicazione di tale tecnologia nell'impianto che vanno dal palese recupero di calore, ad un considerevole risparmio d'acqua, ad una drastica e pressoché totale diminuzione dell'inquinamento termico e dell'emissione di particelle eventualmente presenti nel vapore, all'aumento della velocità di reazione/produzione, per non dimenticare l'atteso aumento della superficie specifica. Bisogna quindi ricordare che questo è uno studio teorico preliminare soggetto quindi a molti dubbi/carenze dati dalla mancanza di prove sperimentali adeguate, ma che l'attuazione pratica non sarebbe di difficile realizzazione dal punto di vista tecnologico. Tali modifiche sarebbero inoltre applicabili a tutti gli impianti del settore con i naturali benefici provenienti dallo scale up su impianti più grandi e sono comunque una forte fonte di innovazione nell'intero settore della produzione della calce.

PARTE 1 :

ANALISI DELLE MATERIE PRIME (ROCCE PER FILLER) ED EFFETTI SULL'IMPIANTO

La prima parte della tesi è dedicata alla caratterizzazione del processo produttivo delle malte di allettamento e da intonacatura, con analisi chimico fisiche delle materie prime come gli inerti comparate tra cava e impianto; il tutto confrontando i risultati ottenuti per ciascuno dei tre impianti della ditta "Fassa Spa" significativi per il tipo di roccia utilizzata calcarea ovvero dolomitica oppure con intrusioni di silice cristallina.

CAPITOLO 1

DESCRIZIONE GENERALE DELLE MALTE DA MURATURA E DEGLI INTONACI

Le malte in edilizia si dividono in due grandi categorie: le malte da muratura da allettamento, e quella da intonacatura; entrambe sono sempre composte da uno o più leganti (aerei o idraulici), da una grande dose di inerti (sabbie e non) e da una serie di additivi che la rendono lavorabile nei modi e tempi definiti. La formulazione specifica dei vari prodotti è legata alla loro finalità (strutturale o decorativa), agli ambienti in cui sono inseriti (aperto o chiuso) e deve sottostare alla normativa europea in materia che ne regola parametri come resistenza meccanica, durabilità e composizione indicativa, e obbliga le ditte del settore a certificare con il marchio CE ogni prodotto finito.

1.1 Componenti, classificazione generale ed utilizzi

Le malte sono, come anticipato, sempre composte da uno o più (nel caso delle malte bastarde) leganti, da inerti e da una combinazione articolata di additivi che vanno dagli acceleranti ai ritardanti, dagli aeranti agli idrofughi e così via.

Partendo dai *leganti* questi si dividono in due categorie contrapposte: quelli aerei, come calce e gesso, che induriscono all'aria, e quelli idraulici, come cemento Portland, calce idraulica naturale (e non), cementi speciali e pozzolanici che invece fanno presa anche in acqua e che per questo sono utilizzati in tutte le circostanze in cui la struttura si trovi parzialmente o totalmente immersa in acqua.

Tutto il ciclo di vita della calce verrà descritto ampiamente nel quarto capitolo, ora si delinea solo la differenza fra l'ossido di calcio, o calce viva, ottenuto dalla cottura di rocce calcaree e la calce idrata, o spenta, che deriva dalla prima dopo essere stata bagnata. Se l'idratazione avviene tramite nebulizzazione con rapporto molare quasi stechiometrico (l'ideale è circa due volte) si ottengono le specialità di calce in polvere denominate "Edilizia" e "Fiore", mentre qualora si applicasse il metodo per immersione si ottiene, dopo un'adeguata stagionatura, una pasta denominata "grassello". La presa avviene per disidratazione del grassello cui consegue la perdita dell'acqua in eccesso e la cristallizzazione dell'idrossido che poi si carbonata a contatto con l'anidride carbonica atmosferica che diffonde in questa.

Il gesso emi idrato β si ottiene mediante cottura a circa 160°C, solitamente a secco in forni rotanti, di rocce composte per la maggior parte da solfato di gesso bi idrato: l'impasto di questo con l'acqua lo riporta a bi idrato e lo fa precipitare facilitando la presa del prodotto. Tale materiale è vantaggioso perché indurisce rapidamente, è leggero, poroso e resistente alle variazioni di temperatura purtroppo però essendo solubile in acqua (circa 8 grammi per litro) non può essere considerato un legante idraulico sebbene faccia presa ma non indurisca anche in questa.

I leganti a base cementizia sono ottenuti dalla successiva disidratazione, de carbonatazione, calcinazione e clinkerizzazione di rocce particolarmente ricche di ferro e alluminio silicati, solitamente abbondanti nelle argille, con l'aggiunta di un'opportuna quantità di gesso come regolatore di presa. Tutti i leganti cementizi sono regolati dalla norma UNI-EN 197-1 che li distingue in sei classi di resistenza e 25 tipi come quelli Portland (brevettato da Aspdin nel 1824), pozzolanici, d'alto forno e una serie di cementi speciali (bianco, ferrico e ferrico-pozzolanico). Ciascuna tipologia deve assicurare resistenze a compressione minime garantite che vanno dai 32,5 ai 52,5 in N/mm² dopo i 28 giorni di stagionatura durante i quali avviene l'indurimento del campione, confezionato anch'esso tramite una rigorosa procedura stabilita, di cemento in questione (vedi Tabella 1.1A in Appendice).

Particolare attenzione va posta nel dosaggio del gesso all'interno dei prodotti a base cementizia dato che questo è sì utile in fase di presa, ma se resta presente anche nelle fasi successive di idratazione può dare origine a dei composti, noti come i "tumori del cemento", quali ettringite e thaumasite, sorti dall'attacco solfatico ai composti idratati, che danno indesiderati e assai pericolosi fenomeni di rigonfiamento e di disgregazione della struttura in oggetto.

Le calce idrauliche non sono altro che rocce contenenti dal 10% al 21% di argilla cotte ad una temperatura di circa 1000°C: possono essere di tipo naturale e in questo caso sono distinte dalla sigla NHL ovvero ottenute per semplice miscelazione di silicati e alluminati, di fatto miscelando del cemento Portland con una grossa quantità di filler: in questo caso sono denominate di tipo HL.

Considerando ora gli *inerti* questi possono essere di origine naturale come il carbonato di calcio, la dolomite e la sabbia silicea ovvero artificiali, organici o inorganici, come il polistirolo o l'argilla espansa, la perlite e il cocciopesto. Gli inerti raramente hanno la funzione di legare i vari componenti e di garantire una maggiore resistenza meccanica alla malta, bensì sono fondamentali per la loro capacità di prevenire indesiderati fenomeni di ritiro durante la fase di indurimento del prodotto idratato. Le sostanze leganti, tra queste soprattutto quelle di origine cementizia, nella fase di idratazione primaria tendono ad aumentare il proprio volume che, in seguito durante l'indurimento, riportano pressoché ai valori iniziali: qualora gli inerti non fossero presenti in quantità sufficiente si verrebbero a creare le cosiddette fessurazioni da ritiro. Un'importante proprietà degli inerti è la loro porosità, un eccessivo valore di questa, se trascurato in fase di formulazione dei pre-miscelati, può condurre all'aggiunta di un'insufficiente dose d'acqua (parte della quale rimane intrappolata all'interno dei pori) che non riesce ad idratare completamente il o i leganti producendo una malta friabile e dalle basse resistenze meccaniche. Gli inerti di origine artificiale sono inseriti per le loro proprietà speciali che danno alla malta finita particolari caratteristiche: il polistirolo espanso è per esempio inserito per la sua bassa conducibilità termica (solo doppia rispetto a quella dell'aria secca) quindi come isolante termico e si potrebbero riportare qui in seguito molti altri esempi del genere.

Gli *additivi* sono invece generalmente aggiunti in piccole dosi ma hanno finalità disparate e si distinguono in: plastificanti, espandenti, acceleranti, ritardanti, antigelo, incrementatori di resistenza meccanica, impermeabilizzanti, idrofobizzanti, addensanti e anti impaccanti. Vengono aggiunti, anche se aventi finalità contrapposte, proprio per raggiungere il livello qualitativo e prestazionale definito. Come additivi possono essere considerate anche le fibre polimeriche, solitamente di polietilene o di poliacrilonitrile, che talvolta vengono inserite all'interno di intonaci contro la formazione di micro cavillature che si possono creare qualora

questo venga steso all'esterno su pareti esposte al sole o al vento dando l'indesiderato effetto "a ragnatela" (causato anche da un'asciugatura superficiale troppo rapida).

1.2 Classificazione ed utilizzi

A livello europeo le malte di allettamento e gli intonaci sono regolate dalla norma CEN-UNI-EN 998, cioè una specifica tecnica approvata da un organismo sovra nazionale riconosciuto, che ha lo scopo di identificare un prodotto, fissarne i requisiti, stabilirne i limiti di accettazione, elencare i relativi metodi di prova e indicare le modalità del controllo di produzione stabilendo il livello di attestazione ai fini della marcatura CE obbligatoria per tutti i prodotti finiti.

La sezione 998-1 è dedicata alle malte per intonaco costituite da uno o più leganti inorganici, da acqua, aggregati ed eventuali additivi o aggiunte. L'intonaco era conosciuto sin dai tempi dei romani, basterà per esempio ricordare Vitruvio che nel "De Architettura" consigliava di stendere sei strati di malta più un settimo per il colore; ai nostri giorni ormai questo non è neanche più distinto nei tradizionali tre strati: rinzaffo (che funge da supporto), arriccio (che conferisce la tenuta all'aria e all'acqua) e velo (protettivo e decorativo), bensì da soli due o addirittura uno strato con l'avvento dei materiali pre-miscelati che migliorano l'aderenza e riducono la fessurabilità grazie all'accurato dosaggio di speciali additivi. In generale queste malte sono definite in base al concetto di prestazione garantita quando il metodo di produzione e la composizione sono scelti dal produttore per ottenere le proprietà specificate ovvero dosaggio a composizione prescritta quando le proprietà risultano dalla proporzione dichiarata dei costituenti. La resistenza a compressione del materiale indurito divide gli intonaci in quattro categorie (come evidenziato dalla Tabella 1.2) che vanno dai $0,4 \text{ N/mm}^2$ ai 6 N/mm^2 , dato che non svolgono una funzione strutturale bensì hanno come finalità, essendo una superficie di sacrificio, la regolarizzazione della superficie di supporto (in modo tale da poter ricevere uno strato sottile di finitura ed eventualmente una tinteggiatura finale) e la protezione della sottostante struttura dagli agenti atmosferici e dagli urti (laterizio, calcestruzzo e materiali da costruzione in genere sono soggetti a degrado se non adeguatamente protetti). Oltre alla resistenza a compressione sono voci in capitolo anche reazione al fuoco, adesione, tipo di frattura, assorbimento d'acqua, permeabilità al vapore acqueo, conducibilità termica, durabilità e l'esistenza di sostanze pericolose all'interno della miscela in oggetto.

Tabella 1.2 Categorie, proprietà relative e valori delle malte da intonacatura secondo la norma UNI-EN 998-1

PROPRIETA'	CATEGORIE	VALORI
Intervallo di resistenza a compressione a 28 gg	CS I	da 0,4 a 2,5 N/mm ²
	CS II	da 1,5 a 5 N/mm ³
	CS III	da 3,5 a 7 N/mm ⁴
	CS IV	> 6 N/mm ⁵
Assorbimento d'acqua per capillarità	W 0	non specificato
	W 1	< 0,4 kg / m ² * min ^{0,5}
	W 2	< 0,2 kg / m ² * min ^{0,6}
Conducibilità termica	T 1	< 0,1 W / m*K
	T2	< 0,2 W / m*K

La seconda sezione della norma detta le restrizioni relativamente alle malte di allettamento che sono anch'esse distinte in base alla resistenza meccanica a compressione, però i valori raggiunti in questo caso arrivano sino ai 20 N/mm² dato che queste hanno come compito non solo quello di collegare e tenere uniti altri materiali da costruzione ma soprattutto quello di distribuire il carico delle parti soprastanti sull'intera sezione orizzontale della struttura, compensando le irregolarità delle superfici. Le malte, in relazione al contenuto di legante presente nell'impasto, si distinguono in: malte magre o povere quando il legante presente non è sufficiente a riempire i vuoti esistenti tra i granuli di inerte e sono perciò poco resistenti e durevoli; malte grasse quando il legante riempie i vuoti dell'inerte in modo leggermente superiore al necessario, la malta risultante è resistente ma presenta, una volta asciutta, una superficie con fessurazioni dovute al fenomeno del ritiro; infine vi sono le malte bastarde quando vengono usati più leganti per ottenere particolari requisiti di idraulicità, plasticità e resistenza.

Si conclude ora questo paragrafo precisando che tutti i valori definiti dalle norme sopra esposte sono ottenuti su campioni di laboratorio, ricavati tramite rigorose procedure dati dalle disposizioni tecniche accennate, ed analizzati sempre mediante metodologie e strumenti stabiliti dagli stessi enti legiferanti in materia.

CAPITOLO 2

ANALISI IN LABORATORIO DELLA ROCCIA PROVENIENTE DA CAVA.

L'analisi chimico fisica delle materie prime come sono gli inerti riempitivi (noti anche come fillers) è di estrema importanza nel processo di produzione degli intonaci e delle malte da muratura dato che i risultati forniti sono essenziali sin nella decisione dell'acquisto (o meno) di una cava, conducono a progettazioni - gestioni specifiche degli impianti in funzione del tipo di roccia utilizzata e danno, in ultima, prodotti finiti dalle caratteristiche relativamente differenti.

2.1 Prelievo ed ottenimento dei campioni

Nel caso di analisi di rocce provenienti da una cava, geologi specializzati individuano inizialmente tramite approfonditi studi di geochimica, sedimentologia e stratigrafia indicativamente la regione di interesse; poi mediante la tecnica di prospezione geofisica caratterizzano le proprietà fisiche della stessa e infine campionano l'area definita tramite il carotaggio del sottosuolo o della parete. Durante la fase di analisi preliminare della cava si devono considerare una serie di problemi come la valutazione del tipo e grandezza del giacimento, le sue condizioni geologiche e topografiche, la posizione dell'esercizio tenendo conto delle potenzialità del trasporto da questa all'impianto più vicino e le prescrizioni qualitative richieste non trascurando il fattore prettamente economico della questione. Quest'ultimo aspetto è solitamente collegato all'influenza percentuale sul costo finale del trasporto del materiale; questo può essere minimizzato, ove possibile dalla vicinanza dei siti estrattivi a quelli produttivi, trasportando il materiale, dopo una sua prima frantumazione e selezione di massima, via nastro oppure tramite la tecnica del "fornello" cioè perforando verticalmente l'intera sezione montana e asportando a valle le rocce calate all'interno (soluzione difficilmente adottabile qualora siano presenti strati di rocce argillose che fanno da tappo e richiedono costosi lavaggi di pulizia). Superati i requisiti di carattere quantitativo (la "vita" di una cava deve essere minimo di 30 anni) , qualitativo di massima ed economico si passa quindi alla perforazione del fondo roccioso che deve considerare tutta l'area di coltivazione dando un numero di campioni significativo e rappresentativo che renda conto dell'eterogeneità inevitabilmente presente nella cava. I prelievi di rocce possono essere fatti anche facendo brillare piccoli quantitativi di esplosivo e ricavando in tal maniera un campione anche a profondità considerevoli.

Pur tuttavia, come sarà ben chiaro in seguito, i campioni ottenuti in entrambi i casi non saranno analizzabili direttamente dal punto di vista chimico, e anche fisico per quanto riguarda la superficie specifica e il colore, ma saranno necessarie macinazioni e vagliature, definite in seguito, dato che tali analisi sono compiute solo sulla parte inferiore ai 0,1mm. Questa scelta viene attuata non solo per avere dati accurati essendo il materiale omogeneo bensì anche perché in questa frazione granulometrica si deposita maggiormente lo “sporco” delle rocce dato soprattutto da ferro e alluminio silicati. Prima della macinazione si procede però ad un’analisi apparentemente insignificante, ma che risulterà poi centrale nella formulazione della malta finita, quella dell’imbibizione annessa alla porosità specifica della roccia in questione. Di tale procedura si parlerà diffusamente nel paragrafo §2.2.1.1, ora si continua nella descrizione della procedura dell’ottenimento dei campioni. In primo luogo si procede ad una macinazione delle rocce in laboratorio tramite l’utilizzo di un apposito mulinetto a martelli che produce una polvere in cui il diametro delle frammenti non supera mai i 4 mm. Ridotto in tale maniera il campione di partenza si ricorre ad una vagliatura meccanica della roccia tramite una serie di setacci a maglie con luce variabile dai 2mm a 0,1mm passando per varie dimensioni intermedie: i risultati qui ottenuti saranno descritti in seguito nel paragrafo §2.2.1.2, ora è utile solo dire che per tutte le altre analisi che non siano quelle relative alla curva granulometrica si utilizza l’inferiore ai 0,1mm per i motivi precedentemente esposti.

Le polveri ottenute sono utilizzate per la formazione di una pastiglia solida rigida per l’analisi di fluorescenza a raggi X (XRF) e spettrofotometrica: si distinguono qui i due casi in base alla matrice calcarea o silicatica di cui è composta la roccia. Nel primo caso la matrice è pressoché priva di impurità e quindi si ricorre ad una impastigliatrice meccanica a pressa per l’ottenimento del campione da analizzare. Si deposita uniformemente su tutta la superficie 1,5 g di materiale all’interno di un sostegno circolare in ferro dolce e si ricopre il tutto con circa 7 g di acido borico (H_3BO_3) con la duplice funzione di sostegno e di schermo delle radiazioni, tale materiale è ottimo essendo composto da materiali leggeri e che quindi non danno interferenze nell’analisi composizionale del campione in esame. Qualora invece la matrice risulti molto sporca di silicati la cui presenza si palesa ad occhio nudo in un colore giallognolo, tipico delle argille, e in una maggiore plasticità della polvere non si può ricorrere all’analisi mediante semplice pastiglia pressata dato che i risultati sarebbero fortemente influenzati dall’effetto matrice dato dai silicati: si passa quindi alla formazione di una “perla”. Lo strumento utilizzato denominato volgarmente perlatrice, dovuto alla brillantezza che assume il campione dopo tale lavorazione, attua una fusione del composto (circa un grammo) addizionato di tetraborato di litio (un fondente che non altera l’analisi). Dopo un riscaldamento (warm up) iniziale in cui la temperatura si innalza lentamente sino ai 500°C per

passare poi alla pre fusione del composto contenuto in un crogiolo di platino portato per alcuni minuti a 1000°C e infine alla fusione a 1300°C della polvere di roccia.

Il tutto viene poi versato in uno stampo e raffreddato mediante l'iniezione di aria compressa a temperatura ambiente: i risultati così ottenuti sono evidenti nella figura Figura 2.1 in cui quella di destra è una pastiglia pressata mentre l'altra è una "perla".



Figura 2.1 Perla a sinistra e pastiglia a destra.

Teoricamente anche per rocce con matrici molto complesse si potrebbe procedere alla semplice impastigliatura tramite pressa utilizzando poi in fase di analisi un programma specifico della macchina XRF e soprattutto ricorrendo ad un'accurata e precisa calibrazione del sistema. Si potrebbe optare per questo sistema di analisi dato che è molto più veloce di quello per la perlatura (2 minuti contro 20), consente di mantenere all'interno del composto anche gli elementi leggeri e volatili: tuttavia alcune rocce hanno così alte percentuali di silicati che ogni analisi effettuata sulla polvere risulterebbe per certo inesatta e per nulla ripetibile.

2.2 Analisi

L'analisi delle rocce si divide in una parte prettamente fisica della porosità, della curva granulometrica, della superficie specifica e del colore, e in una chimica durante la quale è analizzata la composizione sempre da un punto di vista quantitativo, talvolta qualitativo per mezzo del diffrattometro a raggi X. Tutti i risultati sono elaborati e confrontati per i tre stabilimenti di riferimento (tra tutti quelli della ditta "Fassa Spa" analizzati durante il tirocinio) descrivendone gli effetti attesi sui fillers e quindi sui prodotti finiti.

2.2.1 Analisi fisica

Nella descrizione dell'analisi fisica bisogna sempre porre attenzione al campione utilizzato dato che per esempio sulle rocce tal quali è analizzata l'imbibizione – porosità, sull'intero “macinato” e sull'inferiore ai 0,1mm si rileva la curva granulometrica mentre solo sul fine si misura la superficie specifica. Il colore invece è misurato tramite uno spettrofotometro su di una pastiglia ottenuta come descritto nel paragrafo precedente §2.1.

2.2.1.1 Imbibizione - porosità

La porosità si misura tramite la stima dell'imbibizione della roccia tal quale: cioè nella valutazione del moto delle molecole d'acqua che saturano il materiale riempiendo tutti i vuoti interni fisicamente raggiungibili (porosità effettiva o interconnessa), ma non quelli isolati (porosità assoluta o totale) influenti solo nel calcolo del volume specifico del campione, ma di scarsa utilità pratica. L'imbibizione è definibile quindi come la capacità di saturarsi ed è un indice diretto della porosità della roccia: è calcolata lasciando a bagno le rocce per minimo 24 ore, pesandole quando sono sature d'acqua, facendo evaporare l'acqua assorbita ponendole in stufa a circa 105°C e poi pesandole valutando così la differenza di peso tramite la formula:

$$imbibizione = \frac{\text{peso bagnato} - \text{peso asciutto}}{\text{peso asciutto}} ; \quad (2.1)$$

Con l'imbibizione espressa con un valore adimensionale, spesso percentuale; peso bagnato e asciutto sono misurati in kg e relativi alla roccia satura e asciutta.

Tabella 2.1 Imbibizione media per la roccia proveniente dalle cave rifornenti i tre stabilimenti.

STABILIMENTO	IMBIBIZIONE (%)
ROCCIA BAGN MEDIA	0,4
ROCCIA POP MEDIA	0,4
ROCCIA SPRE MEDIA	0,3

Come evidente dalla Tabella 2.1, l'imbibizione percentuale delle rocce delle cave che alimentano i tre impianti prescelti è circa uguale e questo denota una generale indipendenza della porosità della roccia dalla cava di provenienza; questa è invece influenzata dalla distribuzione dei diametri delle particelle (porosità intergranulare), dall'impacchettamento tridimensionale di queste (p. inetr cristallina) e soprattutto dalla sua origine morfologica. È noto infatti che minerali di origine effusiva, vulcanica presentano una notevole porosità specifica mentre rocce metamorfiche, sorte in condizioni di pressione litostatica e temperatura severa, risultano essere molto più compatte. L'imbibizione della roccia è un valore che non si può confrontare con quella teoricamente ricavabile dal filler dato che la porosità ricavata non

avrebbe alcun senso essendo già stata macinato il minerale: per questo tale analisi, seppur di semplice realizzazione pratica, deve essere eseguita con particolare accuratezza. Non ci si può permettere di sotto o sovra stimare la quantità d'acqua assorbita dall'inerte all'interno delle malte pre-miscelate dato che per esempio la mancanza d'acqua nell'impasto non permette la completa idratazione del o dei leganti presenti in essa producendo un prodotto di scarse resistenze meccaniche e facilmente deteriorabile. Qualora la porosità degli inerti raggiunga dei valori percentuali significativi, risulta dannosa per tutte le malte, in particolare per gli intonaci, dato che questi trattengono l'acqua all'interno dei pori e i continui cicli gelo-disgelo portano alla formazione di fessure lungo lo strato superficiale. In sintesi l'imbibizione indice diretto della porosità deve rimanere sempre inferiore al mezzo punto percentuale, ma può superarlo di poco qualora l'analisi sia eseguita correttamente e su un numero significativo di campioni riducendo al minimo l'errore compiuto in fase di dosaggio dell'acqua per l'idratazione dei leganti nella malta.

2.2.1.2 Distribuzione granulometrica

La curva granulometrica delle rocce campionate provenienti dalla cava è ottenuta nella sua globalità tramite una setacciatura meccanica per mezzo di un vibro vaglio: data la semplicità realizzativa questa tecnica è la più utilizzata nell'ingegneria civile per ottenere la distribuzione delle dimensioni di un solido granulare. Il vibro vaglio consiste in una serie di setacci aventi luci delle maglie, di cui sono composti, decrescenti dall'alto al basso: all'inizio di ogni analisi è posto in sommità sul piatto avente i fori più larghi un quantitativo, solitamente 100grammi (o per risultati con maggiore precisione il doppio), che iniziano a depositarsi nei vari setacci per effetto dell'agitazione meccanica dello scuotitore che si muove con moto sussultorio e rotatorio. Alla fine di ogni prova si pesano le quantità percentuali restate all'interno di ogni singolo setaccio, più quella di fondo in cui si deposita tutto il materiale con diametro inferiore ai 100 µm: per la roccia di ogni impianto si ottengono i risultati percentuali medi esposti nella seguente Tabella 2.2

Tabella 2.2 Risultati percentuali medi della setacciatura meccanica delle rocce macinate alimentanti gli impianti.

STABILIMENTO	>2 mm	1,4 mm	1,18 mm	1 Mm	0,6 mm	0,3 mm	0,1 mm	<0,1 Mm
VAGLI BAGN	11 ± 4	14 ± 3	5 ± 1	5 ± 0	13 ± 1	11 ± 1	11 ± 1	30 ± 7
VAGLI POP	10 ± 1	15 ± 1	7 ± 1	6 ± 0	15 ± 1	14 ± 0	13 ± 1	20 ± 2
VAGLI SPRE	11 ± 3	16 ± 3	7 ± 1	6 ± 1	16 ± 1	13 ± 1	12 ± 2	18 ± 4

Dall'analisi di tale tabella si evince come la roccia di Bagnasco (CN), di natura dolomitica, produce una quantità di fine elevata (dato che il 30% di questa è inferiore ai $100\mu\text{m}$) e ciò è segno di un'inferiore resistenza meccanica a compressione della roccia: ciò non è tanto importante al fine delle proprietà della malta da muratura, ma sarà un fattore di cui tener conto durante la progettazione e gestione dell'impianto dato che si tenderà ad avere un accumulo di fine a discapito di filler con diametri intermedi. Il valore dell'impianto di Popoli (PE) è significativo perché mette in luce una grande presenza di grandi quantitativi percentuali di frazione granulometriche leggermente superiori ai $0,1\text{mm}$ (vedi i dati a $0,3\text{mm}$ e $0,1\text{mm}$ in rapporto con quello degli altri impianti) e questo è dovuto alla presenza di intrusioni di silice non sottoforma di silicati molto friabili bensì come micro cristalli, molto resistenti e che tendono a rompersi in scaglie affilate che non raggiungono quasi mai dimensioni inferiori ai $100\mu\text{m}$. Infine si è messa in evidenza la grande uniformità della distribuzione granulometrica della roccia di Treviso macinata, questo risultato è ottimale nella gestione delle materie prime dato che non vi è alcun accumulo di una frazione indesiderata in eccesso. Bisogna però ora puntualizzare che il dato della roccia delle cave che alimentano lo stabilimento di Spresiano (TV) è ottenuto dalla media delle analisi sul minerale proveniente dalla cava di Sarone caratterizzata da un titolo assai elevato di carbonato di calcio e quella del Fadalto che presenta invece una roccia con percentuali maggiori di carbonato di magnesio. Dalla valutazione della deviazione standard delle varie distribuzioni granulometriche si mette in luce che le rocce dell'impianto nel bresciano e nel trevigiano sono caratterizzate da una maggiore variabilità e ciò è dovuto nel primo caso alla tipologia di roccia dolomitica utilizzata che ha intrinsecamente una minore costanza composizionale e dato che non si trova uniformemente distribuita all'interno della cava; nel caso di Spresiano (TV) questo valore sorge dal fatto che non si tratta di una sola tipologia di roccia ma, come anticipato, ha origine da due cave differenti.

L'analisi granulometrica non si può dire così conclusa ma va completata con il contributo del granulometro LASER che consente di ispezionare l'andamento della curva omonima nella frazione inferiore ai $100\mu\text{m}$. Tale strumento sfrutta il principio della diffrazione di Fraunhofer di un'onda LASER (Light Amplificated by Stimulated Emission of Radiation) sul contorno delle particelle di roccia macinata: si ha che minore è il diametro del grano, più ampio è l'angolo di diffrazione. Secondo l'ipotesi secondo cui le particelle siano sferiche e di diametri non eccessivamente differenti fra loro, si ottiene che i raggi si dispongono su di una serie di cerchi concentrici (come il disco di Airy) e quindi, secondo l'intensità rilevata, nella serie di sensori posti frontalmente alla sorgente luminosa (nel cui mezzo passano le particelle alimentate e continuamente aspirate ortogonalmente al fascio LASER) si misura la distribuzione percentuale delle particelle passanti.

Il granulometro LASER fornisce dei grafici come il seguente in cui sono sovrapposte varie tipologie di roccia provenienti dai tre impianti presi da riferimento.

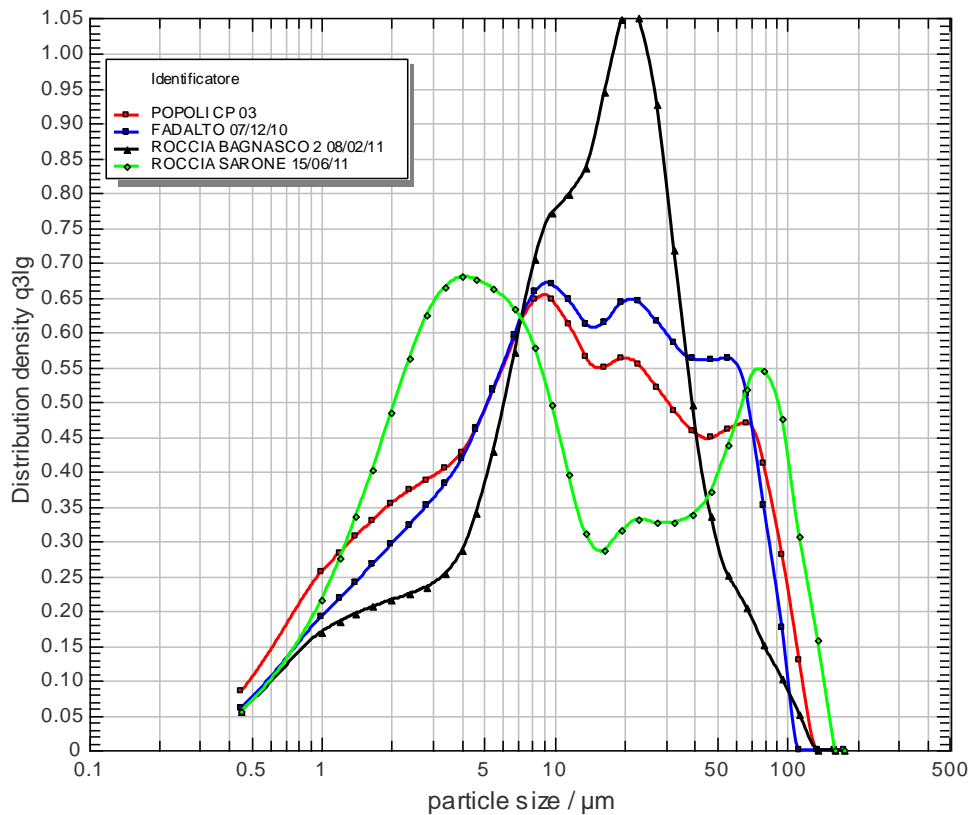


Figura 2.2 Curva granulometrica ottenuta con l'apposito strumento LASER per rocce provenienti dalle cave che alimentano gli impianti definiti.

Dalla Figura 2.2 si nota subito la netta differenza fra i vari tipi di roccia analizzati: inaspettatamente la roccia dolomitica, che ha una percentuale nettamente maggiore di fine rispetto a quella calcarea (vedi Sarone), si dispone con un massimo unico e molto definito attorno ai 20μm denotando una dimensione media superiore delle particelle inferiori ai 100μm. Questo fatto è dovuto molto probabilmente alla struttura cristallina della dolomite che è nota essere una combinazione di carbonato di calcio e magnesio, aventi quindi un raggio maggiore del grano di carbonato di calcio puro; si noti che non è inserito alcun grafico di roccia denominata Treviso bensì di due rocce dalla composizione e andamenti riconducibili Sarone e Fadalto.

L'effetto della silice non è chiaro come i precedenti e consiste solo nel dare un grafico con vari picchi, solitamente tre, e con percentuali decrescenti all'aumentare del diametro della particella: molto più evidente è il suo effetto sulla distribuzione granulometrica globale della roccia prelevata dalle cave e macinata in seguito in laboratorio.

2.2.1.3 Superficie specifica

La superficie specifica è l'area totale superficiale per unità di massa e solitamente per i materiali micro porosi è misurata per adsorbimento dei gas con il metodo BET sviluppato dagli studiosi Brunauer, Emmett e Teller; nella nostra analisi non è calcolata con tale procedimento bensì tramite una misura, sull'inferiore ai 0,1mm, sempre mediante il granulometro LASER il cui funzionamento è stato descritto nel sottoparagrafo precedente §2.2.1.2.

Tabella 2.3 Superficie specifica media delle rocce provenienti dalle cave che alimentano gli impianti presi come riferimento per le analisi.

STABILIMENTO	superficie specifica (cm²/g)
SUP. SPEC. ROCCIA BAGN MEDIA	2356 ± 355
SUP. SPEC. ROCCIA POP MEDIA	3172 ± 263
SUP. SPEC. ROCCIA SPRE MEDIA	3276 ± 299

Come atteso da un'analisi attenta della Figura 2.2 nel sotto paragrafo precedente, risulta minore la superficie specifica nella roccia dolomitica di Bagnasco che infatti è quella che ha la curva granulometrica spostata più a destra verso i 50µm: particelle mediamente più grosse sono naturalmente indice di una minore superficie specifica della roccia essendo, quest'ultima inoltre più densa di quelle calcaree. Le rocce di Popoli e Treviso, sebbene abbiano due composizioni chimiche diverse, hanno valore di superfici specifiche pressoché uguali: il doppio picco tipico di Sarone è mediato nei tre picchi successivi e decrescenti appartenenti alla curva granulometrica di Fadalto e Popoli.

Come nell'analisi della distribuzione granulometrica globale si nota la maggiore variabilità dei risultati relativi alle rocce del cuneese (e anche in parte minore di Treviso) per i motivi sopra riportati.

L'effetto della macinazione nei vari impianti, che adottano mulini di tipo diverso e/o con parametri di funzionamento relativamente differenti saranno chiariti in seguito nel capitolo §3 soprattutto nell'ultimo paragrafo §3.3.

2.2.1.4 Colore

Il colore delle rocce è misurato per mezzo di uno spettrofotometro che consente di rilevare (dopo una calibrazione specifica) con accuratezza e precisione la lunghezza d'onda relativa al materiale analizzato. Tale strumento dà come risultato i valori indice di punto di bianco e giallo della pastiglia ottenuta come descritto nel paragrafo §2.1: maggiore è il valore rilevato, più il colore effettivo della roccia si avvicina a quello definito.

STABILIMENTO	PUNTO DI BIANCO	PUNTO DI GIALLO
COLORE ROCCIA MEDIA BAGN	20	15
COLORE ROCCIA MEDIA POP	57	7
COLORE ROCCIA MEDIA SPRE	59	10

Tabella 2.4 Colore delle rocce dei vari impianti:punto di bianco e giallo.

La roccia di Treviso risulta mediamente più bianca di quella degli altri impianti, ma con una tendenza ad avere delle sfumature che la portano ad avere un dato maggiore rispetto a quello della roccia di Popoli (PE) anche nell'indice di giallo: questa non è una contraddizione dato che lo strumento rileva la vicinanza delle rispettive lunghezze d'onda a quelle calibrate come riferimento. La roccia di Bagnasco (CN) non è bianca e ha solo leggere nervature di giallo (simili agli altri impianti): tende infatti verso il grigio colore tipico delle rocce dolomitiche.

Il colore della roccia utilizzata come inerte risulta una caratteristica molto importante soprattutto qualora il filler prodotto venga inserito all'interno di un intonaco e che quindi sia richiesto, per un fattore prettamente estetico, un colore molto bianco del minerale essendo questo un componente fondamentale della malta. Pur tuttavia il colore della roccia resta comunque un fattore secondario non solo perché rocce eventualmente grigiastre possono essere utilizzate come inerti in malte di allettamento che hanno una funzione prettamente meccanica, bensì perché il colore è solitamente una conseguenza pressoché diretta della composizione chimica della roccia che quindi risulta il discriminante, insieme alla distribuzione granulometrica, tra una roccia adatta o meno agli utilizzi prescelti.

2.2.2 Analisi chimica

L'analisi chimica della roccia proveniente dalle cave che alimentano gli impianti è fondamentale non solo per la caratterizzazione del prodotto finito di cui saranno i componenti maggiori, ma soprattutto risultano cruciali nella gestione degli impianti di produzione dei pre-miscelati: tale controllo della composizione chimica è svolto solitamente dal punto di vista quantitativo tramite una complessa procedura analitica.

2.2.2.1 Composizione chimica

La composizione chimica media delle rocce non è calcolata direttamente per mezzo di uno strumento ma è il frutto di una specifica procedura analitica: gli elementi leggeri non sono infatti rilevati per mezzo dell'XRF (X-Ray Fluorescence) e perciò deve essere stimata l'anidride carbonica tramite una perdita al fuoco e quindi i carbonati presenti (nella fattispecie soprattutto il carbonato di calcio) con il calcimetro di Dietrich. Il campione adottato proviene dal materiale setacciato e inferiore ai 0,1mm, per i motivi esposti nel primo paragrafo §2.1, e l'analisi viene eseguita sempre sulla pastiglia ottenuta, tranne nei casi in cui sia previsto un rilevante quantitativo di silicati e quindi si prepara e scansiona la perla per diminuire gli effetti matrice insiti in tale tipologia di roccia.

Come prima attività, in entrambi i casi, si ottiene una stima dell'anidride presente nella roccia, a cui è sottratta l'umidità mediante una rapida asciugatura in una termo bilancia, per mezzo della perdita al fuoco (LOI cioè Loss On Ignition) a 975°C: temperatura alla quale avviene la completa calcinazione del calcare con liberazione della CO₂ legata. Dalla differenza relativa in peso del campione caricato a temperatura ambiente e di quello cotto e nuovamente raffreddato fino alla temperatura iniziale si ottiene la perdita al fuoco, secondo la formula che segue:

$$LOI(975^{\circ}C) = \frac{peso_{freddo} - peso_{cotto}}{peso_{freddo}}, \quad (2.2)$$

Dalla perdita al fuoco si calcola la percentuale di anidride carbonica liberata, tramite la conversione diretta con i pesi molecolari del composto: tale valore così ricavato è poi fissato nell'elaborazione dei risultati forniti dalla spettrometria di fluorescenza a raggi X: tale strumento infatti non rileva la presenza delle molecole leggere (CO₂ ed H₂O su tutte) e infatti riporta i risultati espressi in ossidi. L'XRF è utile per analisi quantitative ed è appositamente calibrata (con una serie di standard a composizione nota) e programmata per avere l'accuratezza e precisione maggiore per la rilevazione degli elementi presenti in tracce e/o in piccole percentuali: questo perché è impossibile avere contemporaneamente il grado di precisione massima, che arriva fino ai ppm, in tutti gli ordini di grandezza percentuali. Tale strumento funziona attraverso l'eccitazione dei vari atomi tramite raggi X, prodotti da un tubo di rodio, e la rilevazione con un sensore a scintillazione delle radiazioni caratteristiche derivano da transizioni degli elettroni tra gli orbitali. Dopo la ionizzazione dei livelli energetici interni, si viene così a creare una vacanza elettronica che viene rimpiazzata da un elettrone più esterno: la differenza di energia rilasciata avviene come fotoni X. Sul materiale colpito dalla radiazione avvengono inoltre contemporaneamente l'effetto foto elettrico, assorbimento, diffusione e diffrazione del raggio secondo le leggi di Compton, Rayleigh e da considerare è anche l'effetto Auger.

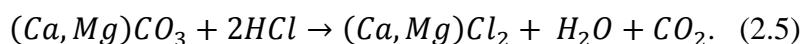
Pur tuttavia è secondo legge di Bragg (2.3)

$$n*\lambda = 2*d*sen\theta \quad (2.3)$$

in cui n è il numero di riflessioni compiute dal raggio, λ la lunghezza d'onda di questo, d la distanza fra i vari piani reticolari e infine θ è l'angolo di incidenza del raggio sul campione, che si rileva praticamente la percentuale di ossidi presenti nel minerale. Quando è inviato un raggio X sul campione sono note a priori le distanze interplanari del reticolo cristallino di cui è composta ogni molecola in questione e l'angolo di incidenza medio sulla superficie analizzata, si tratta solo quindi di rilevare la lunghezza d'onda riemessa dal campione eccitato e di elaborarne la presenza percentuale. Si sottolinea ora che in fase di elaborazione dei risultati da parte della macchina bisogna fissare la percentuale di anidride carbonica, ricavata con la perdita al fuoco, contenuta nel campione e non rilevata dallo strumento. Per quanto riguarda i dati ottenuti con l'XRF (che non sono quelli riportati in Tabella 2.4) relativi agli elementi presenti in piccole quantità, per esempio Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , S, K_2O , Al_2O_3 e Na_2O , tale analisi è più che sufficiente per ottenere una stima molto veritiera della loro presenza percentuale nel composto di composizione ignota: per quanto riguarda il dato relativo ai carbonati la procedura analitica non è completata. Per il carbonato di magnesio, solitamente presente come combinazione stechiometrica unitaria a quello di calcio nella dolomite, quando questo è presente in basse percentuali si attua una conversione diretta attraverso il rapporto dei rispettivi pesi molecolari tramite la formula seguente, diminuendo di un ordine di grandezza la precisione relativa al dato iniziale:

$$\%MgCO_3 = \frac{\%MgO}{PM_{MgO}} * PM_{MgCO_3}. \quad (2.4)$$

Per stime in rocce in cui è grande la presenza di carbonato di magnesio, ma soprattutto di calcio si utilizza una stima della somma dei due valori secondo il metodo di Dietrich-Fruling con titolazione per mezzo di acido cloridrico di un quantitativo definito di campione, sempre inferiore ai 100µm per assicurare il completamento della reazione. L'omonimo strumento è essenzialmente composto da un contenitore porta campione, da una serpentina di raffreddamento e da un tubo ad U graduato da cui si legge il risultato della reazione fra i carbonati e l'acido diluito: si ha infatti una rapida produzione di anidride carbonica gassosa dall'interazione dell'acido cloridrico, immesso con una provetta, con la calcite e una produzione secondaria di un altro quantitativo di CO_2 quando reagisce anche la dolomite:



Dato quindi che il volume di CO_2 liberata è direttamente proporzionale, dopo un'apposita taratura con carbonato di calcio puro al 100%, con quello del carbonato presente si ottiene una stima globale circa la presenza dei composti sopra citati: solitamente il valore finale del

carbonato è ottenuto come la differenza dal 100% con tutti gli altri ottenuti tramite questa serie di procedimenti.

Dall'analisi statistica di una serie di misurazioni eseguite su rocce provenienti dalle cave che alimentano gli impianti in questione si ottiene la Tabella 2.4 : ossido di titanio, potassio e sodio sono solitamente presenti in tracce e non conferiscono alla roccia particolari caratteristiche fisiche. Il valore dello zolfo è importante in quanto qualora superi il punto percentuale e sia come ione solfato, può andare a reagire con i leganti cementizi inseriti nelle malte dando origine a dei composti (vedi §1.1) che tendono ad espandersi durante l'idratazione causando un crollo della resistenza meccanica del prodotto finito. La percentuale di ossidi di ferro e alluminio è invece connessa a quella di silice presente: questo dato infatti contribuisce ad un'analisi non solo quantitativa del materiale ma anche qualitativa: alte percentuali dei primi ossidi denotano la presenza di silicati e non di silice cristallina.

Tabella 2.4 Composizione chimica media delle rocce delle cave che alimentano gli impianti di riferimento.

Stabilimento	Fe₂O₃ (%)	TiO₂ (%)	SiO₂ (%)	S (%)	K₂O (%)	Al₂O₃ (%)	Na₂O (%)	MgCO₃ (%)	altro (%)	CaCO₃ (%)
ROCCIA BAGN MEDIA	0,34	0,04	1,78	0,03	0,19	0,83	0,04	39,9	0,4	56,5
ROCCIA POP MEDIA	0,14	0,00	2,53	0,01	0,02	0,12	0,02	0,8	0,3	96,0
ROCCIA SPRE MEDIA	0,19	0,03	1,20	0,03	0,05	0,48	0,01	1,0	0,3	96,7

ROCCIA BAGN ST. DEV.	0,15	0,04	1,07	0,01	0,09	0,52	0,00	2,5	0,1	2,0
ROCCIA POP ST. DEV.	0,02	0,01	1,80	0,00	0,01	0,06	0,01	0,1	0,2	1,9
ROCCIA SPRE ST.DEV.	0,09	0,02	0,62	0,02	0,03	0,29	0,00	0,2	0,1	1,2

I silicati sono infatti solitamente alluminio e/o ferro silicati e quindi se vi è una percentuale relativamente alta di questi paragonata con il valore dell' SiO_2 evidenziano subito la natura chimica della roccia campionata: se invece, com'è il caso dell'impianto di Popoli (PE), vi è una percentuale consistente di silice (oltre il 2%) e questa non è correlata ad alti valori degli altri due ossidi vuol dire che si tratta di una roccia con intrusioni di silice cristallina. Naturalmente per avere un'idea molto meno approssimativa della percentuale reale delle varie forme cristalline presenti nella roccia in questione, si può adottare il diffrattometro a raggi X : l'XRPD (X- Ray Powder Diffraction) funziona sempre irradiando il campione con un fascio di raggi X ma, diversamente dalla fluorescenza, il parametro ora rilevato nella legge di Bragg è la distanza interplanare da cui ne deriva uno spettro che analizzato fornisce i dati qualitativi circa il campione. Come detto nel paragrafo §2.1, è d'uopo ricordare che se sul campione si riscontrano alte percentuali di silicati si può procedere ad un'analisi di massima mediante il programma cosiddetto semi quantitativo dell'XRF; una stima molto più accurata della composizione chimica del campione si ottiene mediante la realizzazione della "perla" dalla roccia macinata.

Dalla Tabella 2.4 nella pagina precedente si evince che, come più volte già ripetuto, la roccia che alimenta l'impianto di Bagnasco è dolomitica (quasi unitario, 1.2 per la precisione, è il rapporto molare fra carbonato di calcio e magnesio): l'alta percentuale consistente di carbonato di magnesio presente arreca una maggiore variabilità nei risultati sperimentali e quindi una maggiore aleatorietà nella corretta formulazione dei pre miscelati.

La roccia di Treviso risulta avere caratteristiche riconducibili ad una roccia calcarea: soprattutto quella proveniente dalla cava di Sarone è ideale come inerte nelle malte da intonacatura: è bianca, poco porosa, con una distribuzione granulometrica ottimamente bilanciata e di composizione chimica costante e tipicamente pura. Si pensi addirittura che questa roccia è utilizzata nell'impianto trevigiano anche per la produzione di calce spenta con un contenuto finale del 90% di prodotto idratato (per ulteriori informazioni sul processo vedi capitolo §4.1 e seguenti).

Molto differente è il caso del pescarese: la cava in questo caso infatti è mediamente molto pura, come riscontrabile dal tenore di carbonato di calcio presente 96% (di soli sette decimi inferiore a quella di Spresiano (TV)), purtroppo però è caratterizzata dalla presenza di intrusioni di silice cristallina, materia che nella scala di Mohs ha una durezza di 7/10. Tale valore, che è indice di un'enorme resistenza a frattura da parte dei micro cristalli di quarzo presenti, non è tanto importante in fase di formulazione di un prodotto dato che non fa variare molto le caratteristiche di presa della malta, bensì è fondamentale nella gestione accurata del suo processo produttivo sin dalla progettazione dell'impianto.

CAPITOLO 3

TRASFORMAZIONE E ANALISI DEL FILLER.

L'analisi del filler in impianto è svolta quasi giornalmente in fase di produzione ed ha come scopo il controllo della conformità chimico fisica del materiale prodotto rispetto i parametri fissati sia in fase di progettazione e gestione dell'impianto che di formulazione del prodotto finito; si confronteranno e commenteranno di seguito i risultati delle analisi per i campioni così ottenuti e quelli provenienti dalle rocce delle cave che alimentano gli impianti di riferimento.

3.1 Descrizione generale dell'impianto

L'impianto di produzione di pre-miscelati è molto ampio: si descrivono in seguito, mediante uno schema a blocchi, le operazioni più importanti che la roccia proveniente dalla cava subisce prima di essere stoccata nei silos dai quali verrà prelevata e addizionata a leganti ed additivi per dare la malta desiderata.

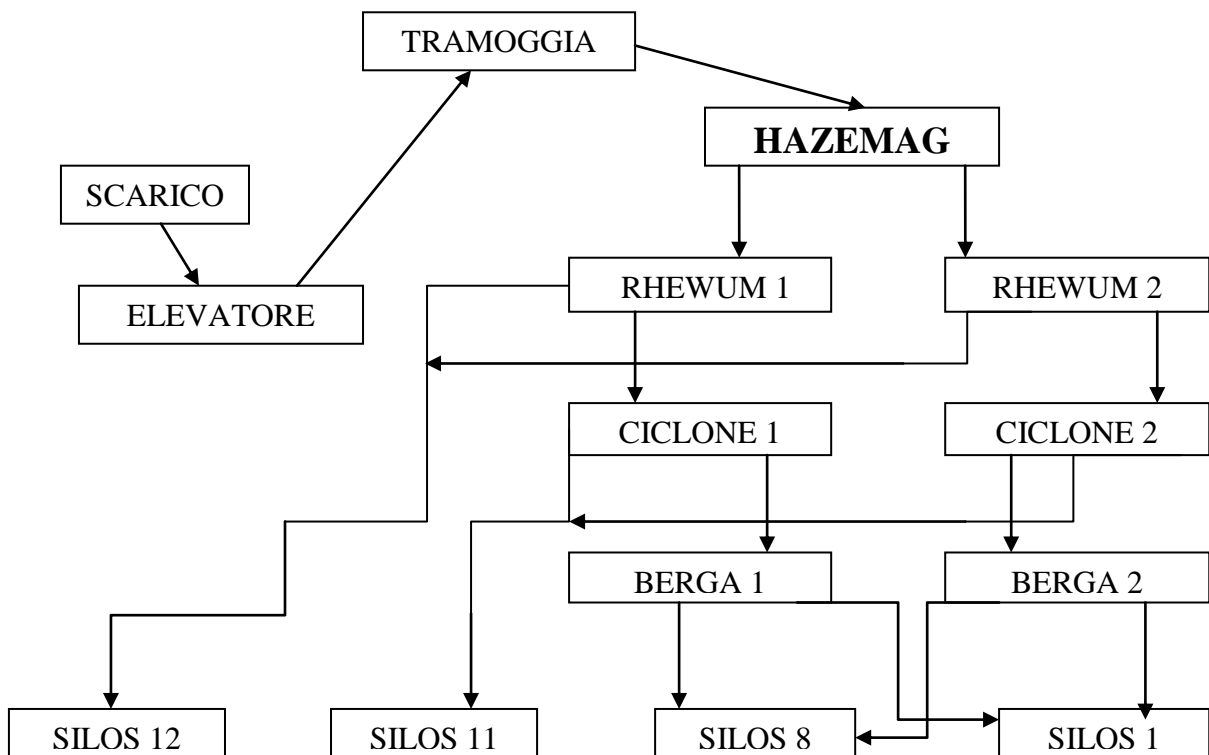


Figura 3.1 Schema a blocchi del processo di macinazione e vagliatura della roccia proveniente dalla cava.

Il materiale proveniente dalle cave arriva in impianto già grossolanamente secondo la pezzatura desiderata dal produttore e viene prelevato da un elevatore ed inviato tramite una tramoggia al primo mulino, noto come mulino Hazemag dalla ditta costruttrice. Tale mulino solitamente frantuma la roccia alimentata per mezzo di una serie di martelli rotanti (vedi il numero dei giri di questi per minuto nella Tabella 3.1) lasciando passare solo i frammenti aventi le dimensioni stabilite da una apposita griglia sottostante, la cui luce delle maglie è il discriminante fra il materiale che passa nella sezione di setacciatura e quella che viene nuovamente macinata: quando il materiale raggiunge la finezza desiderata passa all'interno della sezione di vagliatura. Inizialmente una coppia di setacci Rhewum (ci si riferisce sempre alla ditta produttrice) separa il materiale più grosso che va a finire direttamente nel silos 12 (vedi Tabella 3.1 e la 3.2A per le deviazioni standard in Appendice), con quello dal diametro minore che invece continua il proprio frazionamento come chiaro dallo schema in Figura 3.1. Tali vagli primari si distinguono per l'elevata precisione nella separazione delle varie frazioni ottenuta tramite l'eccitazione diretta della rete vagliante: sono queste infatti macchine totalmente statiche in cui la corrente elettrica, trasmessa dagli elettromagneti, agisce attraverso un sistema di leve sulle reti imprimendo accelerazioni anche di 14g. Grazie ad un sofisticato sistema di controllo elettrico è possibile regolare l'ampiezza di oscillazione di ciascun piano vagliante e delle zone di carico e scarico; inoltre, programmandolo alla massima intensità, può funzionare come dispositivo di auto pulizia annullando il rischio di intasamento della macchina.

Ai due vagli Rhewum in parallelo, di cui detto, seguono due cicloni ad aria, che separano il materiale inferiore ai 100 μ m da quello a grana più grossa: la grande efficacia di tale sistema che utilizza l'aria compressa per far precipitare al centro il materiale più pesante è riscontrabile dal bassissimo valore di deviazione standard di ogni frazione granulometrica presente nel silos 11 in cui va a depositarsi il materiale fine così suddiviso e dal fatto che la percentuale di roccia superiore a 0,3 mm sia pressoché pari a zero. Dato che quasi il 90% del materiale ha dimensioni inferiori ai 0,1mm e che quindi è alta la tendenza della roccia ad impaccarsi ed ad ostruire i condotti di alimentazione e dosaggio rendendo vana ogni accurata setacciatura, si rimuove l'umidità in eccesso nella roccia e nell'aria inevitabilmente presente riscaldando l'ambiente di stoccaggio e controllando costantemente il tasso di umidità.

Ai cicloni seguono due vagli detti Berga, posti in parallelo, che separano la roccia rimasta tra quella inferiore ai 0,3 mm e le frazioni superiori: naturalmente risulta fisicamente difficile ottenere delle frazioni intermedie definite senza ottenere del fine e proprio per questo nell'analisi granulometrica attuata sul materiale stoccato nel silos 1 si nota la presenza del 2% medio di inferiore ai 0,1mm.

Tutti i dati medi ottenuti dalle vagliature in laboratorio dei campioni direttamente prelevati dai vari silos di stoccaggio presenti nell'impianto di Spresiano (TV) della ditta "Fassa Spa" sono riportati ora in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Distribuzione granulometrica media materiale depositato nei silos in questione all'interno dell'impianto di Treviso.

SILOS	>2 mm	1,4 mm	1,18 mm	1 mm	0,6 mm	0,3 mm	0,1 mm	<0,1 mm	rpm Haz.	umidità (%)
SIL 1 TV MEDIA	0	0	2	11	68	17	0	2	1655	-
SIL 8 TV MEDIA	0	0	0	0	0	42	48	10	1700	-
SIL 11 TV MEDIA	0	0	0	0	0	0	10	89	1503	0,40
SIL 12 TV MEDIA	14	43	21	13	8	0	0	0	1650	-

Il materiale così stoccato nei vari silos è poi dosato, secondo precise formulazioni, all'interno dei prodotti finiti in modo da assicurarne le desiderate caratteristiche fisiche: il filler a grana grossa assicura una forte resistenza meccanica durante la fase di ritiro del legante che indurisce, mentre il materiale fino è inserito per riempire tutte le micro cavità che si potrebbero creare in fase di impasto causando un crollo della proprietà meccaniche del prodotto finito. Il dosaggio deve essere particolarmente accorto e riguardare anche una percentuale di roccia avente frazione granulometrica intermedia perché l'impasto non deve segregare longitudinalmente o peggio ancora colare non consentendo un'adeguata stesura dell'intonaco. Eccessi di materiale fine, è questo il caso soprattutto del filler inferiore ai 0,1mm, mettono infatti al riparo dalla mancanza di riempimento dei vuoti intergranulari però causano una richiesta d'acqua da parte dell'impasto maggiore che da un lato assicura sì una maggiore lavorabilità della malta ma dall'altro fa diminuire bruscamente la resistenza meccanica a compressione della malta di allettamento e produce fessurazioni esteticamente intollerabili in un intonaco.

Si deve infine puntualizzare il fatto che la formulazione esatta dei materiali è sì proveniente da un calcolo rigoroso delle proprietà desiderate ma deve essere sempre accompagnata da un'intima conoscenza delle materie prime utilizzate e delle loro proprietà proveniente da anni di lavoro nel campo.

3.2 Elaborazione dei dati ottenuti dall'analisi dei campioni di filler

L'analisi chimico fisica del filler prelevato direttamente in impianto, a valle del mulino Hazemag, è seguita in laboratorio come descritto nel capitolo §2; pur tuttavia si puntualizza che il campione in questione non deve essere macinato, come accadeva invece per la roccia proveniente dalle cave, essendo già stata eseguita questa attività dal mulino nell'impianto. Come si riferiva già nel sotto paragrafo §2.2.1.1 non è possibile eseguire una stima precisa dell'imbibizione del filler e quindi per tale valore in fase di formulazione dei prodotti ci si deve sempre attenere al dato ottenuto, vedi Tabella 2.1, precedentemente nell'analisi del minerale prelevato in cava.

L'analisi fisica granulometrica è quindi ottenuta con i medesimi strumenti e procedure del paragrafo §2.2.1.2 sul campione tal quale prelevato in impianto; i risultati medi delle analisi sono esposti nella seguente Tabella 3.4. Da notare l'aggiunta del numero dei giri medio del mulino per cui sono rilevate queste misurazioni: è infatti compito di estrema importanza dal punto di vista gestionale dell'impianto, come sarà più chiaro dal seguente paragrafo §3.3, riportare il valore di rpm del rotore dell'Hazemag quando si esegue il prelievo, dato che i valori ottenuti dalla granulometria devono essere sempre relazionati a quest'ultimo e, per un'analisi più precisa, anche alla luce della griglia posta al di sotto del mulino.

Tabella 3.4 Distribuzione granulometrica globale media del filler prelevato negli impianti di riferimento.

STABILIMENTO	>2 mm	1,4 mm	1,18 mm	1 mm	0,6 mm	0,3 Mm	0,1 mm	<0,1 mm	rpm
HAZEMAG BAGN	23 ± 2	15 ± 0	6 ± 1	5 ± 0	13 ± 0	10 ± 0	8 ± 1	21 ± 1	1100 ± 0
HAZEMAG POP	16 ± 5	10 ± 2	5 ± 1	5 ± 1	21 ± 5	17 ± 3	11 ± 1	14 ± 4	1654 ± 131
HAZEMAG SPRE	17 ± 6	13 ± 2	5 ± 1	5 ± 1	16 ± 2	14 ± 1	12 ± 2	18 ± 3	1463 ± 89

Dai risultati si nota che la roccia dolomitica di Bagnasco (CN) conserva il dato percentuale maggiore per quanto concerne la percentuale di filler inferiore ai 100µm diminuendola però dal 30% riscontrato in fase di analisi delle rocce di cava al 21% e presenta il valore in assoluto maggiore fra tutti quelli medi riscontrati nelle misurazioni per la frazione grossolana 23% di inerti superiore di diametro ai due millimetri. La roccia del pescarese invece continua a denotare percentuali delle frazioni granulometriche comprese tra i 0,3mm e 1mm anche nettamente maggiori rispetto a quelle riscontrate negli altri impianti presi come riferimento. Esempio è inoltre il dato del filler prodotto nello stabilimento di Spresiano (TV) tipico per la sua costanza e uniformità in tutte le frazioni granulometriche setacciate: indice questo non solo di un ottimo bilanciamento fra le rocce provenienti dalle cave che lo alimentano, ma di una gestione dell'impianto pressoché ideale.

Si evidenziano ora dei dati tabulati particolarmente interessanti e che saranno ripresi nel seguente paragrafo: il filler prelevato dall'impianto di Popoli ha un'enorme variabilità totale (22% la somma) diversamente da quello ipotizzato dalle analisi eseguite sulla roccia, mentre sono fra loro differenti di circa il 30%, rispetto a quello di Treviso, i valori dei giri per minuto dei martelli all'interno del mulino Hazemag.

Dall'elaborazione statistica delle misurazioni di superficie specifica sul materiale campionato dall'impianto, setacciato in laboratorio e di dimensioni inferiore ai 0,1mm si riscontrano i valori tabulati nella successiva tabella.

Tabella 3.5 Superficie specifica media del filler, inferiore ai 0,1mm, prelevato negli impianti di riferimento.

STABILIMENTO	superficie specifica (cm²/g)
SUP. SPEC. FILLER BAGN MEDIA	3807 ± 329
SUP. SPEC. FILLER POP MEDIA	7394 ± 754
SUP. SPEC. FILLER SPRE MEDIA	4734 ± 498

Palese è la non uniformità fra i dati rilevati nei vari stabilimenti con la superficie specifica media dell'impianto di Popoli (PE) nettamente superiore a quella degli altri impianti, valore doppio (mentre negli altri casi aumenta mediamente di un 50%) di quello misurato sulla roccia proveniente da cava e macinato con il mulinetto da laboratorio e soggetto ad una variabilità consistente; l'andamento della curva granulometrica del filler è riportato a titolo di nota in Appendice nella Figura 3.2A.

Il colore del filler, come ipotizzabile, non differisce da quello della roccia da cui è prodotto e infatti la Tabella 3.6 è pressoché identica con la corrispondente 2.4 nel paragrafo §2.2.1.4.

Tabella 3.6 Punto di bianco e giallo del filler campionato in impianto.

STABILIMENTO	PUNTO DI BIANCO	PUNTO DI GIALLO
COLORE FILLER MEDIO BAGN	23	13
COLORE FILLER MEDIO POP	55	9
COLORE FILLER MEDIA SPRE	58	11

Il colore del filler cuneese risulta essere grigio come palesato dal basso valore nel punto di bianco rilevato sulla pastiglia di campione prodotta; gli inerti degli altri stabilimenti presentano un tipico colore bianco con alcune sfumature giallognole con indici comunque uguali a quelli ricavati precedentemente.

La composizione chimica del campione prelevato in impianto e vagliato con il relativo ottenimento dell'inferiore ai 100µm è misurata sempre mediante gli strumenti e la procedura descritta nel paragrafo §2.2.2.1 e i risultati sono riportati in seguito in Tabella 3.7.

Tabella 3.7 Composizione chimica media del filler campionato negli impianti di riferimento: analisi ottenute in laboratorio con i medesimi strumenti e la stessa procedura descritta nel paragrafo §2.2.2.1 nel caso delle rocce provenienti da cava.

Stabilimento	Fe₂O₃ (%)	TiO₂ (%)	SiO₂ (%)	S (%)	K₂O (%)	Al₂O₃ (%)	Na₂O (%)	MgCO₃ (%)	altro (%)	CaCO₃ (%)
FILLER BAGN MEDIA	0,29	0,03	1,58	0,03	0,16	0,69	0,03	39,6	0,4	57,2
FILLER POP MEDIA	0,18	0,01	3,44	0,02	0,05	0,40	0,01	0,9	0,6	94,4
FILLER SPRE MEDIA	0,21	0,03	1,36	0,02	0,07	0,60	0,01	1,0	0,3	96,4

FILLER BAGN ST. DEV.	0,08	0,02	0,42	0,00	0,03	0,23	0,00	1,2	0,1	1,3
FILLER POP ST. DEV.	0,01	0,00	0,63	0,00	0,01	0,09	0,00	0,0	0,0	0,7
FILLER SPRE ST. DEV.	0,06	0,02	0,44	0,01	0,03	0,21	0,00	0,1	0,1	0,9

La composizione chimica del filler prelevato in impianto appare anch'essa praticamente identica a quella ottenuta in precedenza ed è ivi confrontata per controllare che l'indagine preliminare svolta sulle rocce prelevate in cava sia davvero rappresentativa del minerale presente in questa. Nella roccia di Bagnasco (CN) si riscontra la tipica percentuale di carbonato di calcio e magnesio, con rapporto molare di 1.2 anche in questa circostanza, di una roccia dolomitica, da notare nel contempo che le deviazioni standard sono mediamente maggiori rispetto a quella degli altri stabilimenti. Come previsto anche le composizioni delle rocce degli impianti del trevigiano e pescarese restano costanti: la prima è caratterizzata da una purezza elevata con il titolo di carbonato di calcio ancora superiore ai 96 punti, la seconda evidenza, ancor maggiormente, la presenza di intrusioni silicee cristalline dato che la percentuale di SiO₂ sale al 3% mentre quelle degli ossidi di ferro e alluminio rimangono costanti.

3.3 Confronto dei dati ottenuti e gestione dell'impianto

La gestione degli impianti è fortemente condizionata dalla roccia utilizzata da inerte all'interno delle malte, per questo sono fondamentali le analisi chimico fisiche compiute in laboratorio sia sul minerale proveniente dalla cava che sul filler campionato. I dati ottenuti sono ora confrontati nel seguente paragrafo motivando analogie e differenze ivi riscontrate tra le misurazioni dei vari impianti, in relazione alla differente progettazione e gestione dei vari stabilimenti, ma anche relativamente a ciascuno di essi nel passaggio fra roccia e filler prodotto.

È più stato più volte ribadito come la scelta di questi tre impianti di Bagnasco (CN), Popoli (PE) e Spresiano (TV) sia stata dettata dal voler prendere dei casi esemplari e differenti fra loro nel tipo di roccia utilizzata: le analisi chimiche hanno infatti riscontrato, come previsto, che il minerale utilizzato nel cuneese sia di origine dolomitica, quello del trevigiano calcarea di ottima purezza e che quello del pescarese presenti alcune intrusioni di silice cristallina (al riguardo vedi Tabella 3.8A in Appendice). Le analisi di laboratorio sia della roccia prelevata dalla cava che quelle del filler manifestano un'evidente ricorrenza dei valori che risultano essere pressoché sovrapponibili: da notare però che i secondi risultano mediamente più ricchi di impurità e ciò è molto probabilmente dovuto alla natura stessa del prelievo delle rocce da cava. Bisogna infatti ricordare che i sondaggi superano raramente i 40 campioni e che l'area di indagine può essere estesa per parecchi ettari quadrati nonché per svariati metri di profondità: da notare che la variabilità composizionale fra le diverse carote provenienti dalla stessa cava può avere persino un valore minore a quella interna ad una stessa carota sezionata verticalmente. Da tutte queste considerazioni si può giungere alla conclusione che sia quasi impossibile ispezionare in tutta la sua eterogeneità un campo di coltivazione, pur tuttavia si deve render conto come comunque le differenze riscontrate siano massimo di un punto percentuale e quindi non sufficienti per condurre ad errori macroscopici in fase di selezione della cava. Tra l'altro le stesse tipologie di roccia hanno intrinsecamente delle diverse variabilità composizionali: la roccia di Bagnasco (CN) dolomitica risulta essere quella che con la maggiore deviazione standard mentre il caso di Treviso, che, sebbene sia alimentato da più di una cava, è invece esemplare per la costanza delle analisi in entrambi le circostanze e questo ne facilita notevolmente la gestione a livello impiantistico. Totalmente differente è la questione dello stabilimento pescarese: dalla composizione della roccia risulta sì la presenza di silice cristallina, ma questo dato è maggiormente evidente dall'analisi sul filler in cui la percentuale di SiO_2 cresce fino ad oltre il 3% indicando una sostanziale impossibilità fisica nel riuscire ad ottenere dei campioni rappresentativi di un fenomeno aleatorio come quello delle intrusioni di micro cristalli di quarzo. A conferma di ciò, già da una semplice elaborazione statistica dei dati, risulta che la massima deviazione standard

riscontrata (eccetto quella del carbonato di Bagnasco che però ha un peso relativo molto inferiore) sia quella relativa proprio alla silice presente nella roccia di Popoli (PE): questo dato è il 70% del valore medio ed è quindi segnale di un'estrema variabilità compositiva tipica della presenza di quarzo nel minerale. La presenza di silice cristallina non è, in queste percentuali, dannosa per le malte da muratura e nemmeno per gli intonaci, anche se bisogna ricordare per completezza d'informazione come la stesura dell'impasto di facilitata da grani poliedrici (come sono quelli dei carbonati visualizzati mediante il microscopio elettronico SEM) e non da scaglie di origine solitamente silicea: il pericolo maggiore è per l'impianto. Avendo infatti tale materiale una durezza di 7/10 in scala di Mohs, il mulino di macinazione tradizionale verrebbe usurato troppo rapidamente (anche nell'arco di un solo mese) e il costo della continua manutenzione e sostituzione dei martelli sarebbe spropositato: proprio per queste ragioni si è sostituito il tradizionale mulino con uno di nuova generazione. In questo i martelli ruotano sincronizzando il movimento al passaggio della roccia (mediante un apposito sistema di sensori), questi colpiscono direttamente il minerale che rimbalza sulla corazza e va a fluire direttamente nella conduzione di uscita. Si osservi dai dati in Tabella 3.9A in Appendice come il numero dei giri del rotore interno al mulino sia notevolmente superiore rispetto a quello degli altri stabilimenti (circa il 50% in più rispetto a quello di Bagnasco (CN)) dato che la roccia deve comunque raggiungere il grado di macinazione desiderato compiendo un numero minore di urti nell'Hazemag. Questo mulino, come intuibile, non utilizza la griglia al di sotto del rotore dato che questa verrebbe immediatamente distrutta dal passaggio delle frazioni di roccia macinata, aumenterebbe il tempo di permanenza del minerale all'interno dell'apparecchio e perderebbe ogni sua funzione "filtrante" essendo in questo caso ininfluenza il diametro della maglia utilizzato. Il processo avviene quindi minimizzando il numero di urti di ciascun grano all'interno della corazza che è comunque costruita, come d'altronde lo sono anche i martelli, in un materiale particolarmente resistente all'usura che ne aumenta la durata. Un altro particolare modificato nell'impianto è quello inerente alle tubazioni: nelle curve il materiale tende per inerzia a continuare linearmente il suo moto usurando particolarmente il lato sempre a contatto con il minerale trasportato: per questo in fase di progettazione di tale impianto si sono minimizzati i gomiti presenti ed è stato diminuito l'angolo di incidenza fra le due direzioni. Si sono poi ideate delle sacche metalliche poste ortogonalmente al passaggio, in cui del materiale è depositato e funge da schermo alla parete del tubo di appoggio: questa soluzione evita di dover rinforzare con materiali speciali assai costosi ogni curva presente in impianto. Si constati ora tramite la Tabella 3.10A in Appendice come la modifica apportata nell'impianto pescarese abbia come effetto, soprattutto per quanto riguarda la variazione del mulino, un aumento esponenziale oltre il 100% della superficie dell'inferiore ai 0,1 mm, ma non del fine prodotto dato che l'assenza della griglia non assicura un ricircolo del materiale.

D'altro canto è proprio la maggiore l'intensità con cui vengono colpite che rende il fine prodotto di dimensioni mediamente inferiori come evidente anche dalla Figura 3.2A in Appendice.

La distribuzione granulometrica evidenzia invece come il materiale tenda ad avere maggiori percentuali di roccia con diametro superiore ai 2 mm rispetto a quella macinata in laboratorio. Nella serie di dati relativa alla vagliatura sul campione proveniente dall'Hazemag si nota anche il grande incremento nelle frazioni leggermente superiori ai 100 μ m tipici della roccia avente intrusioni silicee che si sfaldano in scaglie acuminate; al contempo si riscontra una deviazione standard generalmente superiore a quella degli altri impianti dovuta proprio alla suddetta modifica impiantistica apportata.

A questo punto val bene precisare che in laboratorio il mulino funziona ad un numero di giri stabilito e che l'unico fattore che influenza la macinazione è il grado di usura dei martelli, mentre nell'impianto è proprio questo parametro insieme secondariamente alla luce della maglia della griglia, qualora presente, che condiziona la distribuzione granulometrica del filler prodotto. Si evince dalla Tabella 3.9A come gli rpm del mulino di Bagnasco (CN) siano inferiori del 30% a quelli riscontrati mediamente nello stabilimento trevigiano; inoltre molto rilevante è anche la relativa deviazione standard che è pari a zero, non perché il dato sia unico ma bensì perché, nella decina di dati elaborati, si è riscontrata la costanza del numero di giri. Questo dato è indice quindi di un'ottima regolazione dell'impianto che subisce raramente variazioni dei parametri di processo non solo perché è stato correttamente progettato ma anche per la costanza delle proprietà fisiche della roccia in questione. La scelta di diminuire il numero di giri è dunque frutto dell'analisi granulometrica delle rocce che li alimentano in cui si riscontra nel cuneese una produzione di fine inferiore ai 0,1mm superiore di oltre due terzi a quella dell'altro impianto in questione: diminuendo il numero di giri del mulino si riduce così l'ultima frazione granulometrica percentuale ma si aumenta al contempo quella avente il diametro più grande. È vero che la percentuale di macinato con diametro superiore di 2 mm più che raddoppia, mentre negli altri impianti si attesta attorno ad un aumento del 50% ; però è proprio grazie alla variazione del numero di giri al minuto che si ottengono distribuzioni granulometriche pressoché simili. La roccia dolomitica evidenzia comunque sempre il valore maggiore sull'inferiore ai 100 μ m, ma la differenza rispetto all'impianto tipo di Spresiano (TV) cala bruscamente e contemporaneamente aumenta anche il dato circa la frazione di grosso ancora presente restando però prossima a quella del trevigiano.

L'ottenimento della curva granulometrica ottimale è fondamentale nella gestione dell'intero impianto in cui non vi devono essere accumuli indesiderati né di materiale fine che alla lunga tende inesorabilmente a impaccarsi diventando inutilizzabile e che crea problemi nella movimentazione del minerale macinato, né quello di diametro maggiore di alcun interesse

economico qualora la percentuale superi quella strettamente necessaria nelle malte prodotte all'interno di quell'impianto. Proprio per tutte queste ragioni gli stessi prodotti specifici della ditta "Fassa Spa" non vengono fabbricati nelle stesse quantità nei diversi impianti, ottimizzando così le frazioni granulometriche caratteristiche di quella roccia.

La superficie specifica rilevata sul filler setacciato inferiore ai 0,1mm aumenta di circa il 50% rispetto a quella relativa alla roccia delle cave per entrambi gli impianti alimentati da minerali con alti titoli di carbonati, mentre a Popoli (PE) tale valore raddoppia come conseguenza delle modifiche apportate al mulino; gli andamenti della curva granulometrica restano però caratteristici del tipo di roccia utilizzata (tranne uno spostamento del primo picco del filler pescarese) e ciò è facilmente riscontrabile confrontando visivamente le Figure 2.2 e 3.2A .

Proprietà fisiche che sono solitamente ritenute erroneamente secondarie sono il colore e l'imbibizione; se per la seconda come detto non esistono prove in laboratorio in entrambi i casi, per la prima si nota in Tabella 3.11A la costanza delle analisi fra roccia e filler mentre palese è la differenza fra il colore biancastro delle rocce trevigiane e di Pescara rispetto a quella grigia di Bagnasco (CN). Ed è proprio a causa del colore della roccia che in quest'ultimo impianto si è stabilito di non produrre intonaci bensì di utilizzare gli inerti solo all'interno delle malte di allettamento.

È bene concludere la trattazione in questione mettendo in luce come certamente la conoscenza, per mezzo di accurate analisi statistiche, delle proprietà chimico fisiche della roccia utilizzata come inerte nelle malte sia fondamentale per un'adeguata progettazione impiantistica e per un più idoneo controllo in fase di marcia dello stesso; ma va ricordata l'importanza dell'esperienza, anche in fase di gestione tecnica e logistica dello stabilimento, fondamentale nel campo dell'edilizia.

PARTE 2 :

EVOLUZIONE DELL'IMPIANTO DI PRODUZIONE DI CALCE.

La seconda parte della tesi descrive il ciclo produttivo della calce e una sua possibile evoluzione impiantistica atta al recupero del calore del vapore uscente dall'idratatore tramite la sua condensazione, combinandolo con quello proveniente dai fumi del forno di cottura del calcare. Si tratta di uno studio teorico e preliminare validato da una serie di dati provenienti dalla letteratura specifica e dall'esito di una prova di laboratorio.

CAPITOLO 4

DESCRIZIONE DEL CICLO DI VITA E DELL'IMPIANTO DI PRODUZIONE DELLA CALCE.

La vita della calce non ha mai una fine bensì questa è ciclica, infatti come il calcare diventa ossido di calcio mediante cottura e poi idrato tramite il suo spegnimento, il prodotto di tali processi tende sempre a ricarbonatarsi dando di nuovo origine al carbonato di calcio di cui la roccia era inizialmente composta. Le reazioni in gioco e la loro gestione impiantistica, con la tecnologia adottata al giorno d'oggi, sono descritti nel seguente paragrafo.

4.1 Reazioni e descrizione dell'impianto di produzione

La produzione di calce avviene tramite una prima cottura della rocce calcaree (solitamente di origine sedimentaria), precedentemente selezionate in relazione alla qualità di prodotto che si vuole ottenere, durante la quale avviene la reazione di de-carbonatazione:



Si produce così la calce viva o in zolle tramite, nel caso dell'impianto di Spresiano (TV) dell'azienda "Fassa Spa", l'utilizzo di un forno a due tini rigenerativo di cui ora si descrive a larghi tratti il funzionamento.

Il *forno* è alimentato quotidianamente, tramite 110 cicli (715 secondi ciascuno), da circa 57 tonnellate (516 kg per carica) di legname (che ha un potere calorifico di 3800 kcal/kg) e ha una produzione giornaliera che si attesta a circa 260 tonnellate di ossido di calcio, con una potenzialità di 300 t e un limite inferiore di 160 t. La roccia calcarea utilizzata deve essere precedentemente vagliata e lavata (per un forno standard la pezzatura ottimale va dai 30 mm ai 70 mm), eliminando così oltre lo sporco anche tutte quelle frazioni granulometriche dannose per il corretto funzionamento del forno che possono causare un eccessivo impaccamento dello stesso (frazioni fini) ovvero una cottura non completa (frazioni di diametro elevato); l'acqua circola in circuito chiuso con un solo reintegro mentre i fanghi uscenti dal filtro pressa possono essere commercializzati previo il controllo dei metalli pesanti eventualmente presenti in essi.

Il forno funziona in “semi batch” cioè il minerale da cuocere è alimentato alternativamente nei due tini secondo cicli da 715 secondi ciascuno, mentre nel fondo della struttura è costantemente prelevato l'ossido reagito. Questo può essere alimentato sia da gas che da legname ma si preferisce quest'ultimo non solo per il suo prezzo modico in rapporto all'altro che è per di più soggetto a grandi oscillazioni del costo nei mesi invernali, ma anche perché la percentuale di zolfo contenuta nella legna è inferiore a quella nel gas e viene quindi prodotto un ossido di calcio più puro e che non darà problemi di impaccamento nell'idratazione come sarà spiegato in seguito. Il forno (vedi Figura 4.1) è strutturato dalla presenza di due cilindri verticali concentrici, per ogni tino, supportati fra loro da una serie di archi che ne garantiscono la stabilità meccanica durante il funzionamento; alla sommità di questi è inserito ciclicamente il calcare da de-carbonatare caricato dal silo di stoccaggio del minerale lavato. Una serie di 18 lance poste al centro di ogni tino nel mezzo del minerale iniettano il legname, precedentemente macinato, che funge da combustibile, e l'aria comburente all'interno del forno conducendo il materiale ad una temperatura di circa 1000°C nella zona di cottura. Dal basso giunge nel contempo un volume di aria fredda utile non solo al raffreddamento della calce viva così prodotta, ma anche a movimentare all'interno del secondo tino l'aria in eccesso e l'anidride carbonica sprigionata: avviene così il parziale recupero del calore dei fumi uscenti tramite il pre-riscaldamento del materiale caricato in contemporanea nel secondo. Durante la calcinazione il calore di combustione viene trasferito tramite convezione e irraggiamento alle particelle di calcare ed è trasmesso dalla superficie al nucleo facendo decomporre il calcare in calce e anidride carbonica che al contrario diffonde dal centro del materiale sino all'atmosfera circostante. Macroscopicamente il calcare si dilata durante il trasferimento del calore dalla temperatura ambiente a quella di calcinazione e, raggiunto tale valore, il volume dei pori superficiali aumenta fino a quando si verifica un indesiderato fenomeno di sinterizzazione di questi limitato tramite un'accurata gestione della temperatura di cottura.

I fumi che escono dal tino sono ad una temperatura che oscilla dai 170°C ai 195°C e vengono abbattuti tramite un gigantesco sistema di filtri a maniche che mantiene le povere entro i limiti stabiliti per legge.

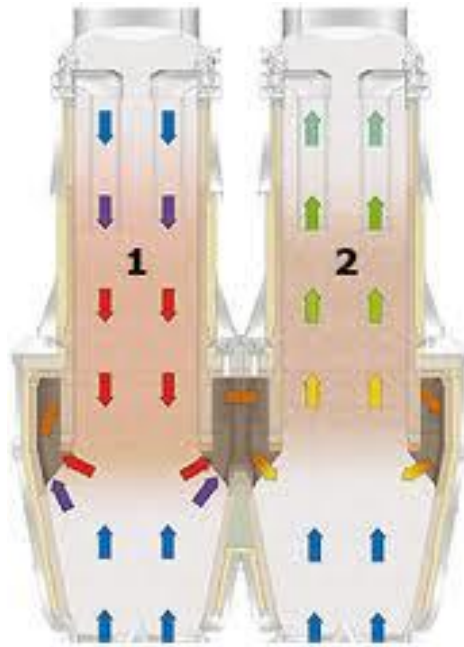


Figura 4.1 Schema del forno a due tini rigenerativo.

Il rendimento calorico, che corrisponde al calore necessario per la produzione di un kilogrammo di ossido di calcio, garantito da questa tipologia di forni che lavorano 24 ore su 24 tutto l'anno è di circa 830 kcal/ kg CaO, quindi con un'energia richiesta per mole di ossido prodotto pari a circa 46,5 kcal/ mol CaO. La differenza fra il calore teorico necessario per il completamento della reazione e quello reale è data in gran parte da quello perso per irraggiamento perché, sebbene ogni tino sia isolato da una barriera di refrattario, le temperature in gioco sono elevate così come la superficie di scambio (i tini sono alti una decina di metri) e tale meccanismo di scambio termico è regolato dalla legge di Stephan Boltzmann con dipendenza dalla temperatura alla quarta potenza. Rendimenti migliori (attorno agli 800 kcal/kg CaO) sono ottenibili sempre mediante un forno a due tini rigenerativo ma senza gli archi di sostegno con solo una struttura metallica di collegamento denominata a cilindri sospesi. Tale tipologia è migliore perché assicura uno scambio di calore più efficace evitando la formazione di hot spot che portano ad ossidi “stracotti” o di punti in cui lo scambio di calore non sia così efficace diminuendo così la conversione della reazione: gli ossidi prodotti risultano meno reattivi e quindi di qualità inferiore. Tale struttura del forno consente inoltre di pulire più facilmente le pareti di refrattario rispetto alla soluzione con gli archi che d'altro canto assicura una stabilità maggiore che i cilindri sospesi non assicurano, richiedendo infatti un controllo capillare e costante del ponte metallico di sostegno.

L'ossido prodotto nello stabilimento di Spresiano (TV) ha una composizione media, calcolata a partire dalle analisi medie dei primi mesi dell'anno, espressa in Tabella 4.1 :

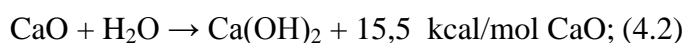
	CaO (%)	CaCO₃ (%)	MgO (%)	SiO₂ (%)	Fe₂O₃ (%)	Al₂O₃ (%)	S (%)	MnO (%)	Altro (%)
CaO MEDIA TV	91,6	6,6	0,7	0,32	0,09	0,10	0,02	0,01	0,51

CaO ST.DEV. TV	0,4	0,4	0,0	0,04	0,00	0,02	0,01	0,00	0,05
---------------------------	------------	------------	------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Tabella 4.1 Composizione media dell'ossido di calcio prodotto nello stabilimento di Spresiano (TV).

Si denota subito una grande purezza della roccia calcarea di partenza, solitamente proveniente dalla cava di Sarone, palesata da una bassa percentuale di ossidi di magnesio (è infatti noto come questa non sia una roccia dolomitica), di silicati e degli altri elementi presenti solo in tracce: particolarmente interessante è anche il valore molto basso dello zolfo e quindi degli ioni solfato. Il carbonato di calcio, misurato grazie al calcimetro di Dietrich, denota la quantità relativa di carbonato non reagito che si tratti di incotto o stracotto; all'aumentare di questo diminuisce drasticamente la reattività dell'ossido prodotto e un valore troppo alto (superiore ai 10 punti percentuali) è indice di un certo cattivo funzionamento nel forno di cottura in cui si possono essere formate delle zone di materiale segregato in cui il calore non è trasmesso con l'efficacia desiderata.

La calce viva così prodotta viene idrata secondo la reazione:



associata ad un forte rilascio di calore ed alla disgregazione quasi esplosiva dell'ossido per mezzo della sua rapida espansione volumica. A seconda della quantità d'acqua con cui è spenta la calce viva si parla di grassello quando se ne utilizza un grande eccesso producendo una pasta colloidale; se l'acqua invece è quella necessaria, al netto dell'evaporata, per il completamento della reazione si ottiene la calce aerea in polvere.

Nel primo caso l'idratazione avviene inizialmente in una vasca in cui la calce in zolle è immersa in acqua e si ha lo spegnimento, seguita poi dal trasferimento in una vasca di stagionatura in cui risiede per il tempo definito, sempre al di sotto di un sottile strato d'acqua che evita la reazione di carbonatazione con l'anidride carbonica atmosferica: si ha così la formazione del grassello. Durante la maturazione i cristalli di idrossido di calcio (portlandite) formati subiscono rilevanti cambiamenti morfologici e dimensionali che hanno il risultato di aumentare la plasticità, lavorabilità e ritenzione d'acqua del materiale prodotto. Si ottengono così, mediante l'utilizzo di grassello, delle malte grasse preferibili sul piano estetico a quelle con altri leganti; le pitture invece che lo utilizzano, rispetto a quelle che utilizzano la calce

aerea in polvere, hanno una minor tendenza a segregare e si fissano al supporto velocemente e con forza dato che si carbonatano più rapidamente con benefici per la durabilità e la resistenza delle strutture stesse.

Qualora si voglia produrre la calce aerea in polvere si deve inizialmente selezionare la granulometria idonea a tale tipologia di idratazione tramite una serie di mulini e vagli, l'ossido così ottenuto è inviato a temperatura ambiente all'idratatore. In funzione della qualità di calcare (dolomite) a disposizione si ottengono le relative classi di calce aerea, vedi Tabella 4.1 relativa alla norma europea UNI- EN 459-1, dove DL sta per dolomitico lime cioè calce dolomitica e CL per calce calcica, mentre il numero seguente è dato dalla percentuale di ossido realmente presente nel materiale. Non si riesce a misurare l'idrossido direttamente perché come detto nel capitolo 2 la fluorescenza a raggi X non rileva gli elementi leggeri e quindi l'acqua di cristallizzazione.

Tabella 4.2 Classificazione delle calci secondo la norma UNI-EN 459-1.

TIPI DI CALCE	CaO + MgO	MgO	CO ₂	SO ₃
CL90	≥90	≤5	≤4	≤2
CL80	≥80	≤5	≤7	≤2
CL70	≥70	≤5	≤12	≤2
DL85	≥85	≥30	≤7	≤2
DL80	≥80	≥5	≤7	≤2

Solo grazie a rocce con un alto contenuto di calcare, indicativamente aventi attorno al 95% di carbonato di calcio, la ditta "Fassa Spa" riesce a produrre calce idrata del tipo CL90 nello stabilimento di Spresiano (TV) utilizzando difatti la roccia proveniente dalla cava di Sarone avente un titolo medio superiore al 97% di carbonato di calcio. La produzione di calce spenta in polvere è ottenuta con l'utilizzo di uno speciale idratatore a tre stadi: nel primo una serie di ugelli, disegnati per assicurare una perfetta copertura della calce lungo tutta la lunghezza del macchinario e migliorare quindi l'efficienza della reazione, inietta nebulizzando l'acqua sull'ossido alimentato sospinto longitudinalmente mediante due alberi rotanti ad alta velocità. Nel secondo stadio, di volume doppio del precedente, la calce è miscelata vigorosamente da altri due assi rotanti in senso opposto che assicurano il completamento della reazione. Nel terzo stadio, grazie al disegno speciale delle pale moventi, le particelle fini e soffici di idrato salgono sopra quelle più pesanti e traboccando al di là dello stramazzo regolabile vengono scaricate in una coclea sottostante dove vengono dosate in funzione della percentuale di incotto o stracotto che non ha reagito.

In quest'ultimo stadio la calce idrata è ventilata vigorosamente con lo scopo di evitare la formazione di agglomerati, di aumentarne la finezza e soprattutto di garantire il tiraggio del camino da cui esce il vapore depolverizzato e di diminuire il consumo del filtro abbassando la temperatura uscente di questa stream gassosa. L'acqua in eccesso rispetto allo stechiometrico infatti evapora per l'effetto esotermico della reazione, il vapore così formatosi viene depurato dalla calce sospesa mediante un voluminoso filtro a maniche (resistenti anche oltre i 150°C - 220°C) , posto al di sopra del primo stadio, garantendo il rispetto di tutte le norme vigenti in materia d'inquinamento dell'aria. Tale filtro a maglie è composto da una serie di maniche di tessuto teflonato che inizialmente depura il vapore uscente bloccando la calce sospesa nelle luci di apertura delle maglie; in seguito è proprio il deposito stesso che determina l'effetto pulente desiderato. L'acqua di idratazione è solitamente prelevata dall'acquedotto (o da un pozzo) e, dopo l'aggiunta di uno speciale anti impaccante, è nebulizzata a temperatura ambiente nell'idratatore: la presenza rilevante di alcuni sali in essa, come possono essere i cloruri di sodio e potassio, aumenta la velocità di reazione, ma d'altro canto cresce anche la probabilità della formazione di impaccamenti e di ciò bisogna tener conto nella fase di progettazione e regolazione del grado di mescolamento durante i vari stadi dello spegnimento.

L'alimentazione media di ossido di calcio nell'idratatore presente nell'impianto di Spresiano (TV) della ditta "Fassa Spa" è di circa 14 tonnellate all'ora, la corrispettiva d'acqua è di circa 7400 litri all'ora e questo funziona per una decina circa di ore al giorno. La produzione giornaliera di calce idrata si aggira quindi attorno alle 185 tonnellate di calce aerea, divisa in due categorie: fiore ed edilizia. La potenzialità di tale impianto di idratazione si aggira però sulle 18 tonnellate/ora di calce viva in alimentazione e può funzionare anche per tutto il giorno qualora la domanda di calce idrata fosse tanto elevata. Il fiore di calce è ottenuto separando per mezzo di un ciclone a vento con una gabbia rotante, la parte più fine della calce così prodotta mentre la calce da costruzione è ottenuta dal secondo ciclone ed ha una qualità inferiore riscontrabile in una superficie specifica minore e nel maggior contenuto di impurità; ciò che supera per grossezza i limiti imposti dalla luce delle gabbie rotanti nei cicloni è macinato in un mulino e rimesso in circolo: può però solo produrre calce per costruzioni e non fiore.

Lo schema a blocchi del processo è il medesimo rappresentato in Figura 4.2:

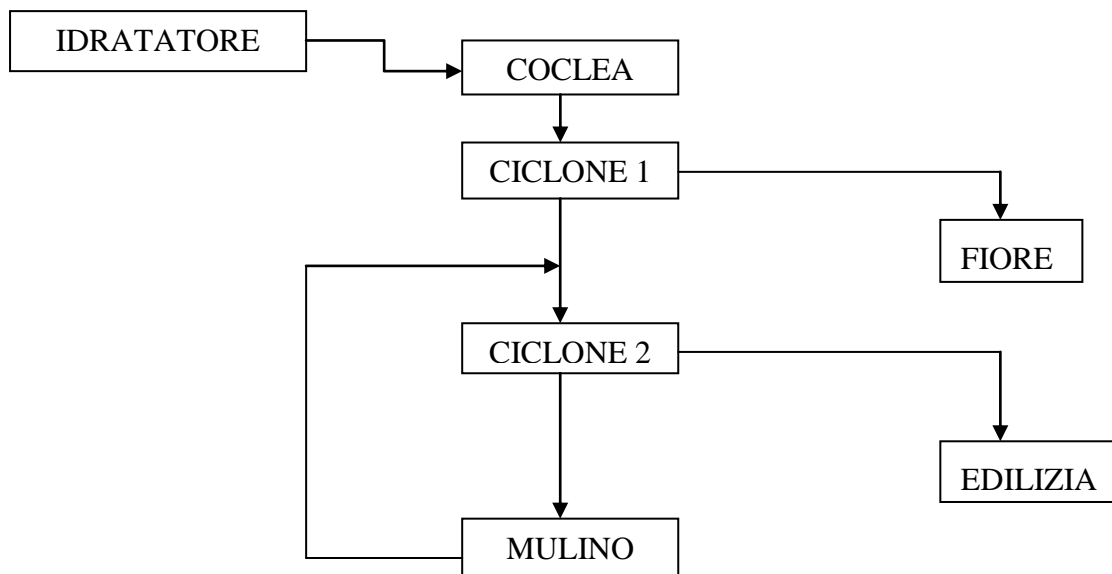


Figura 4.2. schema a blocchi del processo di produzione di fiore e edilizia.

La composizione media ottenuta, sempre riferendoci all'impianto di Spresiano, è :

Tabella 4.3 Media e deviazione standard della composizione chimica media dell'edilizia, fiore e calce idrata (media dei due tipi) dell'impianto di Spresiano (TV).

	Ca(OH) ₂ (%)	CaO (%)	CaCO ₃ (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	S (%)	Altro (%)	K ₂ O (%) + Na ₂ O (%)
EDILIZIA MEDIA TV	91,9	0,5	5,4	0,58	0,57	0,13	0,13	0,05	0,65	0,09
FIORE MEDIA TV	92,9	0,5	4,8	0,59	0,31	0,09	0,08	0,04	0,58	0,06
Ca(OH)₂ MEDIA TV	92,4	0,5	5,1	0,58	0,44	0,11	0,10	0,04	0,62	0,08
EDILIZIA ST.DEV. TV	0,7	0,0	0,4	0,00	0,19	0,03	0,04	0,00	0,05	0,02
FIORE ST.DEV. TV	0,5	0,0	0,3	0,00	0,13	0,02	0,03	0,00	0,04	0,02
Ca(OH)₂ ST. DEV. TV	0,6	0,0	0,3	0,00	0,16	0,02	0,03	0,00	0,04	0,02

Il tipo “fiore” risulta quindi essere la calce più pura: ciò è palese non tanto nella percentuale di silice presente, ma in quella di carbonato residuo, bisogna infatti ricordare che il ricircolo del materiale macinato dal mulino produce solo calce da costruzione. Dato che il carbonato si concentra solitamente nel nocciolo duro dell’ossido, avendo questo materiale una bassa conducibilità termica, quando non è cotto completamente ne deriva anche che l’edilizia avrà una minore reattività, essendo tuttavia utilizzata solo in tale ambito, valori non troppo elevati di carbonato sono tollerati tranquillamente. Si noti che la percentuale di ossido di calcio non reagito è attorno al mezzo punto percentuale per entrambi i tipi di calce e ciò evidenzia una grande efficienza della reazione: conversioni molto elevate della calce viva sono richieste soprattutto in edilizia dato che la presenza di ossido non reagito è deleteria per la malta o il prodotto in genere a base di calce aerea. Difatti questi botaccioli di ossido non idratato, noti anche col nome di calcinaroli, tendono a spegnersi, grazie all’umidità atmosferica o all’acqua d’impasto, durante l’indurimento della materiale, ad espandersi sviluppando contemporaneamente un’elevata quantità di calore superficiale e a lasciare dei veri e propri crateri sulla superficie.

Una proprietà fisica importante della calce è sicuramente la superficie specifica che, misurata per mezzo del granulometro LASER, dà i risultati esposti nella seguente Tabella 4.4:

Tabella 4.4 Superficie specifica dei tipi edilizia, fiore e calce aerea media per l’impianto di Spresiano (TV).

	superficie specifica (cm²/g)
SUP. SPEC. EDILIZIA TV MEDIA	21276 ± 839
SUP. SPEC. FIORE TV MEDIA	22234 ± 1326
SUP. SPEC. Ca(OH)₂ MEDIA	21755 ± 1083

Come descritto in precedenza, la calce fiore non solo è più pura chimicamente di quella per costruzioni ma ha anche la maggiore superficie specifica; ciò non solo è facilmente evidente nei confronti fra i vari dati, che si ricorda essere ottenuti non con la tecnica BET bensì anche con il granulometro LASER, in cui si riscontrano 21000 cm²/g per la calce da costruzione contro i 22000 cm²/g della fiore ma anche dai grafici forniti dallo strumento (vedi Figura 4.4A in Appendice): la moda della curva granulometrica sull’inferiore ai 100 µm è per entrambe le tipologie attorno ai 2µm ma si nota come la cumulata della curva della fiore raggiunga il valore 100% prima dell’edilizia denotando una finezza globalmente maggiore.

Tale valore di superficie specifica della calce aerea è di particolare interesse dato che sempre più la calce viene utilizzata come anti inquinante non essendo nociva, essendo di basso prezzo e soprattutto avendo alti valori di superficie specifica (per tutte queste ragioni sono in fase di studio le sue proprietà adsorbenti). Per esempio è già molto utilizzata nella de solforazione nel processo a semisecco dei fumi tramite il latte di calce ottenuto asportando lo strato superiore

delle vasche di grassello in cui si forma naturalmente dato il grande eccesso d'acqua nel film superficiale ovvero mescolando apposti quantitativi di calce ad acqua formandone la sospensione desiderata. La tecnica di semisecco è così chiamata perché l'acqua è in quantità tale da consentirne la completa evaporazione all'interno del reattore, opera quindi con materiale secco polverulento consentendo l'eliminazione di tutte le apparecchiature per il trattamento dell'acqua di lavaggio, ma richiedendo al contrario efficienti sistemi di controllo e abbattimento del particolato sospeso; diversamente dal processo a secco che depura i fumi oltre che dagli SO_x presenti anche dall'eventuale presenza di acido cloridrico o fluoridrico tramite l'iniezione diretta del reattivo basico. La reazione di neutralizzazione dei reagenti comporta la formazione di precipitati salini (NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂, ecc.) in cui si ritrovano anche carbonato e idrato di calcio (dato che sono sempre aggiunti in forte eccesso) che danno fenomeni di chemi-adsorbimento dei vari gas acidi aumentando così esponenzialmente l'efficienza del processo che risulta ottimale (con rese al di sopra del 98%) con fumi uscenti al di sotto di 140°C circa.

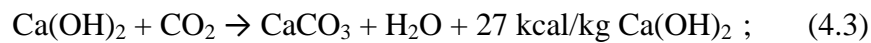
Bisogna ora mettere in evidenza il grande aumento del valore della superficie specifica rispetto a quello riscontrabile nell'ossido di calcio alimentato all'idratatore, vedi Tabella 4.5:

Tabella 4.5 Superficie specifica, calcolata mediante il granulometro LASER, dell'ossido di calcio in alimentazione all'idratatore dell'impianto di Spresiano (TV).

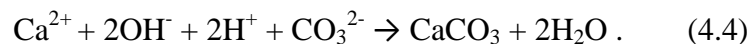
	superficie specifica (cm²/g)
SUP. SPEC. CaO TV MEDIA	11570 ± 864

La superficie specifica aumenta notevolmente e ciò è dovuto al meccanismo di reazione con il quale la calce viva viene spenta: questa avviene tramite un primario assorbimento di acqua da parte dell'ossido di calcio, la formazione di un prodotto intermedio metastabile CaO* 2H₂O (teorizzato dallo studioso Bachmann ma di cui non si è ancora ottenuta la conferma sperimentale), la formazione nella soluzione del secondo stadio dato da Ca(OH)₂, la flocculazione dei cristalli di portlandite così formati e una loro ultima agglomerazione e precipitazione. Tale reazione è così esotermica e repentina che il passaggio in soluzione dell'ossido e la sua idratazione si ipotizza avvengano tramite delle micro esplosioni superficiali che ne aumentano così enormemente la superficie specifica. Pur tuttavia la calce idrata, che ricordiamo essere un legante aereo, non inizia la presa al contatto con l'acqua (a differenza dei prodotti a base cementizia) bensì con la sua asportazione e successiva essiccazione, tanto che questa può essere addirittura conservata in acqua per parecchi anni. Tale caratteristica la rende di fatto inutilizzabile in tutte quelle strutture a contatto con l'acqua (essa è inoltre solubile in questa, come lo è il gesso che per questo è un legante aereo sebbene possa far presa anche sott'acqua) ma risulta preferibile dove l'essiccazione avvenga rapidamente come nel caso dell'applicazione delle malte da intonacatura.

Una volta essiccata la calce spenta reagisce, secondo tempi tuttora non ben definiti, con l'anidride carbonica atmosferica tramite la reazione di carbonatazione:



Tale reazione è molto lenta, tanto che la completa carbonatazione avviene anche in una decina d'anni, e solo formalmente è corretta: infatti questo processo non avviene tra un solido e un gas come si potrebbe pensare ma in soluzione acquosa. L'idrato si scioglie in acqua e anche l'anidride carbonica diffonde in questa formando così l'acido carbonico H_2CO_3 che per la reazione di neutralizzazione acido base deposita il carbonato poco solubile tramite la :



Si “chiude” così il ciclo della calce che bisogna sottolineare esser utilizzata come ossido per il trattamento delle acque per ridurre l'acidità e come flocculante, nella fabbricazione della carta, in agricoltura per correggere i terreni acidi, e nell'industria come sbiancante, candeggiante, purificante ed essiccante. Quella spenta è utilizzata come legante soprattutto negli intonaci e nelle pitture nell'industria delle costruzioni, nell'industria petrolchimica come additivo, in quella farmaceutica, alimentare, nell'industria del ferro e dell'acciaio, in quella mineraria, nell'economia agricola e forestale, per non dimenticare il grande prospetto nel campo della depurazione non solo delle acque ma anche dei fumi.

CAPITOLO 5

STUDIO DELL'EVOLUZIONE DELL'IMPIANTO E DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DELLA CALCE IDRATA.

Le modifiche impiantistiche da me ideate e studiate, espone in questo capitolo, si basano sulla volontà di recuperare il calore emesso durante la reazione fortemente esotermica di idratazione della calce viva attraverso la condensazione dei vapori generati ed il reflusso di questi condensati nell'idratatore alla temperatura ottimale per il processo, combinando il tutto al recupero del calore disperso coi fumi uscenti dal camino del forno di cottura del calcare.

5.1 Modifiche tecniche e funzionamento

Questo paragrafo è dedicato ad una descrizione di massima del funzionamento e nello specifico degli elementi di cui è composta la modifica proposta: per tutti i riferimenti in questione ci si riferisca al disegno dell'impianto in marcia in Appendice.

L'evoluzione impiantistica e processuale ha come nucleo centrale quello di recuperare il calore latente (ed eventuale parte di quello sensibile) del vapore prodotto dallo spegnimento della calce viva nell'idratatore, l'acqua così ottenuta verrà ri-circolata tramite delle pompe (a vuoto qualora la pressione d'esercizio risultasse inferiore a quella atmosferica) insieme a quella stechiometrica reintegrata deionizzata dopo essere eventualmente riscaldata dal calore dei fumi uscenti dai due tini di cottura del calcare. Si valuta inoltre l'opportunità di spegnere l'ossido di calcio mediante acqua calda, non a temperatura ambiente come accade negli idratatori attuali, dato che questa soluzione consente non solo di aumentare la velocità di reazione bensì anche, secondo dati di letteratura (vedi libro "La calce", E. Schiele, L.W.Berens, 1976 Edizioni tecniche ET Milano), la superficie specifica stessa della calce spenta prodotta. Si descrivono ora i vari elementi di novità impiantistica inseriti.

Condensatore . Il condensatore è il cuore di questa modifica: si preferisce uno scambiatore di calore a superficie del tipo acqua-vapore rispetto ad uno barometrico perché lo scopo di tale recupero di calore non è quello di avere grandi quantitativi d'acqua di ricircolo a basse temperature bensì quello di ottenere due flussi di acqua calda uno per l'idratazione della calce e uno, quello di raffreddamento con l'acqua di servizio, per garantire per esempio il riscaldamento delle officine, degli uffici e dei laboratori annessi all'impianto in questione.

La tipologia preferibilmente adottabile è quella orientata orizzontalmente per aumentare il coefficiente teorico di scambio termico (anche se nella maggior parte dei casi si ha la disposizione verticale per motivi tecnici), con condensazione dei vapori esternamente ai tubi come di prassi per i condensatori a superficie di vapore ad acqua. Per il materiale di costruzione sia dei tubi che del mantello (shell) si fa affidamento sull'acciaio al carbonio commerciale e non è richiesta la costruzione in una lega speciale anti corrosione dato che il filtro a maniche depura da ogni particella sospesa di calce e che quindi il flusso uscente è ritenuto in prima approssimazione un vapore saturo puro.

Si deve porre inoltre particolare attenzione allo spurgo degli incondensabili (aria) che se presenti anche in piccole percentuali possono ridurre il valore del coefficiente globale dello scambio termico anche del 50%. L'impianto per questo motivo deve quindi essere pensato in toto senza l'utilizzo dell'aria "falsa" direttamente nell'idratatore (o almeno non con la portata attuale), ma si tiene comunque conto della presenza degli incondensabili garantendone lo spurgo tramite le apposite valvole. Tale sistema di sfiato (è possibile anche la soluzione in coppia) sarà posto sulla sommità del condensatore dove questi tendono ad accumularsi maggiormente data la loro densità molto bassa e l'impossibilità della loro liquefazione: si otterrà quindi il deflusso tramite un iniettore o una pompa a vuoto, il tutto regolando l'apertura della valvola in relazione alla pressione rilevata nel condensatore (l'accumulo di incondensabili aumenta infatti tale valore). Il condensatore si colloca, tenendo conto dei fattori di ingombro e sicurezza appena al di sopra dell'idratatore, essendovi convogliati tutti i vapori uscenti in depressione (o leggera pressione), diminuendo così le perdite di carico che dovrebbero poi essere vinte dalla pompa posizionata dopo il condensatore. Il flusso d'acqua di raffreddamento di servizio si regola automaticamente tramite il sensore di pressione posto all'interno dell'idratatore, quello di temperatura nello scarico del vapore condensato e quello posto nel serbatoio e dal sistema di controllo centralizzato computerizzato.

La presenza del condensatore assicura il recupero di tutto il calore latente di ebollizione, questo valore è però influenzabile sia dalla pressione, infatti più aumenta la pressione e più diminuisce λ [= calore latente] espresso in kJ/kg H₂O fino a raggiungere il valore zero alla pressione critica, e dal titolo di vapore uscente (Ψ = [massa di vapore / (massa di vapore e di liquido)] : più aumenta il titolo e più aumenta λ) ma è comunque fonte di un notevole risparmio energetico come sarà evidente dai risultati ottenuti dai bilanci di materia ed energia esposti nel paragrafo seguente §5.2.

Il corretto funzionamento del condensatore è definito tramite un controllo del livello delle condense che invia un segnale alla valvola a tre vie, posta dopo il filtro, che devia il flusso di vapore qualora si sia verificato un guasto sulla linea di condensazione. Le stesse valvole di intercettazione si chiudono evitando il grippaggio della pompa qualora sia sorto un problema

all'interno del condensatore e si sia attiva la sezione di by pass via camino; insieme a queste quella di regolazione dell'acqua da inviare come reintegro all'idratatore contribuisce all'esatto andamento di questa parte di impianto. Tra l'altro si noti come l'acqua consumata dell'idratazione può essere regolata all'inizio del processo qualora le serpentine non siano in funzione, o, molto più probabilmente, nella valvola che gestisce il reintegro dopo la sezione di riscaldamento tramite il calore dei fumi del forno in relazione all'acqua necessaria per uno spegnimento ottimale della calce. Infine potrebbe entrare in funzione la valvola che regola il flusso in circuito chiuso di una soluzione scrostante, qualora il problema constasse nella formazione di incrostazioni calcaree sulle pareti dei tubi di raffreddamento diminuendo il coefficiente di scambio termico in maniera tale da non assicurare una completa condensazione del flusso di vapore.

Ev. sezione di sub-cooling. Si deve considerare la presenza anche di tale sezione se il condensato deve essere sotto raffreddato prima di essere re-immesso nell'idratatore qualora una temperatura elevata del fluido causasse un peggioramento delle proprietà chimiche (percentuali elevate di ossido di calcio non reagito nella calce idrata, causa degli indesiderati botaccioli o calcinaroli che si idratano aumentando notevolmente il loro volume e producendo crepe nell'intonaco in cui vengono inseriti) e/o fisiche (diminuzione della superficie specifica). Il calore sensibile recuperabile potrebbe essere ritenuto economicamente interessante da sfruttare: per esempio se si considera la differenza di temperatura tra i 100°C, con la pressione all'interno dell'idratatore è di 1atm, e i 20°C la temperatura ambiente dell'acqua di spegnimento risulta di 80°C circa il 15% del calore latente (80/540). Qualora si volesse recuperare anche quella quantità di energia termica si potrebbe quindi adottare una sezione di sub cooling posta in seguito al condensatore.

Filtro a maniche a secco anti-condensa. Il filtro descritto nel capitolo §4.1 è presente anche nell'evoluzione impiantistica proposta essendo il flusso di vapore molto carico di particelle sospese. Queste oltre che a depositarsi velocemente sulla superficie esterna dei tubi del condensatore, diminuendo in tal maniera il coefficiente globale di scambio termico, richiederebbero la realizzazione dell'intero condensatore in una lega resistente all'elevata corrosione causata dal moto delle particelle sospese. Si è valutata la possibilità di sostituire tale filtro con un più economico mesh demister cioè da un filtro formato da una fitta griglia su cui le particelle di calce verrebbero a coalescere e che, dopo aver ceduto la loro energia cinetica, cadrebbero per forza di gravità, ma questa soluzione non si può applicare perché questo si ostruirebbe troppo velocemente. È necessario inoltre considerare la possibile condensazione del liquido al fine di prevenire indesiderati attacchi corrosivi al filtro stesso.

Ciò è già assicurato dal filtro tuttora in uso, formato da maglie di materiale teflonato molto resistente e che non risentirebbero di alcuna ulteriore corrosione qualora cambiassero le condizioni dell'acqua di alimentazione.

Pompa per il reflusso del condensato. La pompa sarà necessaria (il che è quasi certo) qualora la pressione dei vapori uscenti non fosse sufficiente per superare le perdite di carico introdotte dall'inserimento del condensatore (e delle serrande di by-pass e del circuito di pulizia) e per far refluire l'acqua condensata all'interno dell'idratatore tramite il serbatoio di accumulo. La pompa insieme al condensatore è la voce del progetto avente il costo maggiore e le cui condizioni di esercizio e tipologia sono definibili solo dopo un adeguato studio circa la pressione dell'idratatore e la temperatura dell'acqua di spegnimento. Qualora l'idratatore lavori in depressione è richiesta una pompa a vuoto dal costo maggiore rispetto a una funzionante a bassa pressione, si opta comunque in entrambi i casi per una disposizione di due pompe identiche in parallelo interposte nei rispettivi rami fra due valvole di intercettazione e una di ritegno per evitare reflussi di condense. Tale combinazione di pompe è posta logicamente dopo il condensatore, l'aspirazione consentirebbe di evitare ogni eventuale problema di "tiraggio" del condotto (attualmente questo problema è superato inviando ingenti quantità di aria detta "falsa") e assicurerebbe il flusso stazionario del condensato anche qualora le predite di carico dovessero aumentare esponenzialmente per la presenza di ostruzioni lungo il cammino del fluido. Il raddoppiamento delle pompe assicura che in caso di malfunzionamento di una pompa entri in funzione l'altra. Il controllo avviene tramite i rilevatori di pressione posti in mandata che sono collegati con le valvole a saracinesca dei due rami; per evitare il grippaggio della pompa stessa si può decidere di deviare in ciclo chiuso (tramite altre due valvole di intercettazione) l'acqua di condensa qualora si verifici un problema tale da far entrare in funzione la deviazione di by pass del camino di cui si parla in seguito.

By-pass. La sezione di by pass non consiste in un tratto aggiunto e necessario in caso di deviazione dal passaggio lungo il condensatore, bensì rappresenta la parte di emissione in atmosfera attraverso il camino già presente nell'impianto esistente con la mera aggiunta di una presa d'aria falsa prima dei filtri per evitare un flusso incostante al camino e assicurare che tutte le perdite di carico siano vinte. La bocca di aspirazione già presente all'altezza dello scarico dell'idratatore nel terzo stadio entrerebbe in funzione in caso di emergenza qualora la pressione rilevata fosse sotto il livello limite minimo per garantire un'efficace tiraggio del camino con l'accortezza di attivarla solo se estremamente indispensabile dato che inietta una grande quantità di in condensabili che alla ripartenza dell'impianto si andranno ad accumulare nella zona superiore al fascio tubiero del condensatore. Il sistema di by-pass è progettato per entrare in funzione qualora dovessero esservi dei mal funzionamenti improvvisi nel

condensatore o nel caso, molto più improbabile, del contemporaneo guasto ad entrambe le pompe. Naturalmente per la successiva messa in funzione anche del condensatore si dovrà inviare all'idratatore una quantità d'acqua pari a quella alimentata in fase di avviamento, non solo quella stechiometrica consumata dalla reazione di spegnimento come invece avviene quando l'impianto modificato è in marcia.

Qualora il controllo delle polveri in camino rilevasse una quantità superiore a quelle tollerate per legge, si invierebbe un segnale di chiusura del flusso diretto al camino e una deviazione attraverso lo scrubber ad umido, che azionato tramite il sensore di cui sopra, attiverà il lavaggio del vapore uscente abbattendo la calce sospesa. Pur tuttavia tale soluzione impiantistica contenente all'interno lo scrubber risulta nella pratica superflua causando un aumento (seppur relativo) del costo delle modifiche proposte. Questo costo non è però bilanciato da un corrispondente beneficio che ne attesti l'utilità: infatti l'idratatore oggi in funzione già rispetta le norme in vigore in materia di emissioni di particelle sospese. Comunque il funzionamento giornaliero dell'idratatore si attesta a circa 10 ore e quindi nelle rimanenti si può ricorrere alle manutenzioni del condensatore e/o della sezione di by pass richieste.

Serbatoio. Il serbatoio in questione svolge la funzione di raccogliere le acque condensate e di miscelarle con quelle di reintegro eventualmente pre riscaldate tramite il recupero del calore dei fumi del forno: da sottolineare che tale tank deve contenere anche l'acqua di reflusso qualora si bloccasse il condensatore e entrasse in funzione la linea di by pass.

Tale serbatoio sarà dotato di un misuratore di livello che invia un segnale alla valvola di regolazione dell'acqua di reintegro in funzione della quantità d'acqua calda necessaria per l'idratazione dell'ossido alimentato e uno alla valvola sottostante il serbatoio per dosare direttamente l'acqua di spegnimento. Vi è anche un controllo di temperatura che regola l'eccesso di acqua inviato secondo la temperatura a cui si vuole alimentare l'idratazione. Tenendo come riferimento Schiele 1976, l'acqua di idratazione con cui si ottiene il completo (o comunque l'alta conversione desiderata) varia al crescere di tale valore. Il calore sensibile utilizzato dalla reazione per portare il sistema alla temperatura di esercizio viene infatti convertito aumentando la quantità di vapore prodotto e al contempo varia anche l'entalpia specifica del reagente acqua essendo immesso ad una temperatura superiore rispetto a quella ambiente.

Sistema di pulizia del condensatore a ciclo chiuso. Si è ipotizzata anche la presenza di un circuito chiuso di pulizia del condensatore qualora la sospensione contenente particelle di calce idrata favorisse particolarmente la formazione di incrostazioni iniettando una soluzione leggermente acida pulente. Per tale modifica si necessita di una piccola pompa per

movimentare il fluido, un filtro per fermare le incrostazioni rimosse e trasportate dal fluido pulente e un reintegro costante dell'agente pulente. Questa parte verrebbe messa in funzione quando il fattore di sporco all'interno del condensatore superi il valore limite per uno scambio termicamente efficace (tenendo conto anche delle perdite di carico corrispondenti) sempre e comunque nella fase di fermata dell'impianto di idratazione (solitamente durante il giorno). Pur tuttavia, considerando sempre come riferimento di questa trattazione l'impianto produttivo di Spresiano (TV) della ditta "Fassa Spa", bisogna sottolineare che l'idratore funziona solo per 10 ore al giorno e che quindi bisogna pesare attentamente l'investimento in questo sistema di pulizia che ha un ritorno economico solo se il periodo tra due pulizie consecutive del condensatore è molto breve. La tipologia di condensatore adottata, tipo quella che consente l'estrazione dell'intero fascio o di un unico tubo, può aiutare molto nella pulizia manuale di questo e rendere economicamente svantaggioso il sistema di pulizia in automatico; d'altro canto questa soluzione automatica non richiede alcuna manodopera, è efficace e, per impianti con potenzialità maggiori (come per esempio quello di Montichiari (BS) sempre della ditta "Fassa Spa"), può essere davvero necessario dato che lo sporco aumenta più rapidamente e il tempo per la pulizia diminuisce.

Serpentine con sistema di inversione. Tale parte di evoluzione dell'impianto, che consiste fondamentalmente nel recupero del calore dei fumi uscenti dal forno di cottura del calcare, è da intendersi complementare e combinata a quella precedentemente esposta centrata sulla presenza del condensatore del vapore prodotto dall'idratore nello spegnimento della calce viva tramite nebulizzazione dell'acqua. È complementare per il fatto che solo grazie al recupero anche del calore di tale fumi si ottiene il quantitativo d'acqua calda necessaria per il completo spegnimento dell'ossido; in caso contrario se fosse inviata a temperatura ambiente si dovrebbe mediare il contributo dato dalle condense a quello dell'acqua stechiometrica di reintegro. Si può vedere come un sistema combinato di recupero di energia termica qualora si valutasse l'opzione di spegnere la calce viva con l'acqua a temperatura ambiente. Quindi l'acqua calda, che questo sistema di recupero produce, è totalmente utilizzabile per esempio nel riscaldamento degli uffici, laboratori e officine dello stabilimento.

Il recupero del calore si attua riscaldando l'acqua di servizio demineralizzata fluente nelle serpentine inserite nei tubi di adduzione dei fumi al filtro posto in seguito al forno ovvero nel condotto di unione fra i due tini e il filtro. Il materiale di costruzione deve garantire un efficiente scambio termico, ma essere anche resistente agli attacchi corrosivi dei fumi e avere una durabilità superiore a quella per esempio del condensatore, dato che la manutenzione, molto costosa, di questi può essere eseguita solo in casi speciali. Il dimensionamento della lunghezza di tali dispositivi tiene conto della portata massima riscaldabile alla temperatura

desiderata, non di quella dell'acqua stechiometrica necessaria per il completo spegnimento dell'ossido.

Questo perché quando è in fase di avvio “giornaliero” o dopo l'entrata in funzione del by-pass l'acqua da reintegrare è maggiore di quella stechiometrica e che comunque il surplus di acqua riscaldata potrebbe essere utile a opere di riscaldamento interne all'impianto. Di volta in volta quindi il sistema di regolazione della temperatura/pressione dell'idratatore regola quanta acqua debba esservi inviata e quanta può essere sfruttata altrimenti tramite la valvola a tre vie posta dopo le serpentine. Dato che il forno funziona a due tini, alternativamente uno in rigenerazione e uno in cottura, si può impostare un sistema di inversione dell'alimentazione dell'acqua da riscaldare parallelo a quello del forno che invii alternativamente il flusso d'acqua nel tino in rigenerazione; si può scegliere altrimenti la sola serpentina di dimensioni maggiori nell'unica condotta fra il forno e il sistema di filtraggio. Il calore sensibile recuperabile con tale tecnologia non è certamente paragonabile a quello ricavabile dalla condensazione dei vapori ma è sufficiente per riscaldare le portate di acqua di ricircolo in questione e per l'eventuale reintegro di tutta l'acqua necessaria per lo spegnimento della calce in fase di avvio. Il sistema che adotta le due serpentine in parallelo risulta essere più efficace nel recupero del calore, assicura che in caso del malfunzionamento di una delle due l'impianto comunque riesce a regolarsi in condizioni non troppo diverse da quelle progettate (se fosse unica la serpentina e vi dovesse essere un guasto l'acqua di reintegro non potrebbe essere riscaldata in altri modi), d'altro canto questo ha un costo maggiore dato non solo dalla doppia serpentina ma dall'intero sistema di inversione. Dopo aver riscaldato l'acqua è presente un controllo della temperatura che invia un segnale qualora questa fosse troppo fredda e indice di un mal funzionamento delle serpentine, deviando eventualmente il flusso di acqua direttamente nell'impianto e bloccando la sezione di purificazione e riscaldamento dell'acqua.

Da non dimenticare la sezione di pompaggio prima dell'immissione dell'acqua nelle serpentine interne al forno, tale sistema in parallelo è identico a quello esposto in precedenza come funzionamento e quindi si faccia riferimento a quanto detto sopra. Si adottano pompe centrifughe, dato che il liquido è pulito e senza solidi in sospensione, sono auto regolanti rispetto la curva caratteristica dell'impianto e soprattutto non hanno prezzi troppo elevati considerando che servono solo per movimentare il liquido e non per mandarlo in pressione.

Resine a scambio ionico. Il sistema assicura che l'acqua inviata alle serpentine sia quasi priva di ogni sale che potrebbe dare origine a depositi calcarei all'interno della serpentina diminuendo il coefficiente di scambio termico e aumentando le perdite di carico. È fondamentale che la depurazione delle acque avvenga efficacemente perché, data l'ubicazione delle/a serpentine, la manutenzione e la pulizia devono essere ridotte al minimo indispensabile.

Il sistema di resine a scambio ionico consiste quindi in una prima sezione fatta di resine cationiche ed anioniche, prima le deboli e poi le forti, che demineralizzano l'acqua inviata fino a raggiungere il grado di purezza desiderato: si dispongono secondo questo schema per minimizzare il consumo delle resine anioniche forti più costose di quelle che le precedono. Nel mezzo può essere inoltre inserito un sistema che abbatta la percentuale di silice (qualora fosse presente nell'acqua dato che questa forma incrostazioni lamellari assai pericolose per un corretto funzionamento dell'impianto) o una torre per la degasazione dell'anidride carbonica disciolta.

Al posto di tale combinazione di resine si può optare per l'elettrodialisi delle acque: scelta fatta in base ad un motivo prettamente economico dato che l'acqua che giunge in questo punto dell'impianto è di solito prelevata direttamente dall'acquedotto e che quindi, per quanto sia dura l'acqua di quella regione, contiene una quantità di sali notevolmente inferiore rispetto a quella riscontrabile in un'acqua superficiale. Dato che l'impianto produce calce idrata si potrebbe anche pensare di utilizzare quest'ultima nel "metodo calce-soda Solvay" per l'eliminazione della durezza temporanea dell'acqua (questa è la maggiore causa di depositi calcarei) favorendo la precipitazione dei carbonati di calcio e magnesio tramite l'additivazione di questi due reagenti: tale metodologia è molto economica, ma d'altro canto richiede una particolare attenzione nella dosatura dei reattivi.

Valvole. Che servano per la regolazione dei flussi di processo e di servizio o che siano di intercettazione e di non ritorno nel sistema a by-pass e per la pulitura del condensatore, le valvole sono sempre regolate tramite uno o più controlli che di volta in volta possono essere di temperatura, pressione o livello. Ogni valvola di regolazione, che in fase di dimensionamento deve essere considerata mezza aperta, è posta fra due valvole di intercettazione, solitamente a saracinesca completamente aperte per dare il minor contributo possibile in termini di perdite di carico. Questa soluzione è adottata per consentire il by pass della valvola, qualora questa abbia subito una rottura o sia in fase di controllo periodico, attuabile tramite la regolazione manuale di una valvola posta in parallelo alla prima. Tale soluzione impiantistica è molto efficiente per la sua caratteristica auto drenante (self draining) e perché assicura basse perdite di carico sulla linea principale, l'unico inconveniente è l'elevato spazio complessivo richiesto; si può optare allora per uno schema in cui la valvola manuale di sostituzione sia posta sul lato del ramo principale. È da notare che nel disegno dell'impianto in marcia in Appendice si è trascurato di disegnare anche le valvole di rilascio dell'acqua intercettata per una maggiore chiarezza grafica e non appesantire troppo lo schema.

Strumentazione di controllo. Sono inseriti in tutta la modifica impiantistica ideata misuratori di portata, pressione, livello e temperatura nei punti cruciali dell'impianto tutti collegati in remoto col computer centrale di controllo dell'impianto. Solitamente il segnale di controllo e regolazione è inviato tramite una linea pneumatica alle valvole di regolazione qualora queste non siano troppo lontane dal punto di rilevazione richiedendo quindi pressioni esigue. Il segnale è così inviato non solo perché il sistema a tegolo - ugello è efficace, preciso ed economico ma anche perché è sempre utile diminuire per quanto possibile l'utilizzo di corrente elettrica in un impianto chimico, non tanto per i suoi costi bensì perché l'utilizzo di migliaia di fili aumenta il rischio potenziale di un corto circuito e quindi la possibilità dello sviluppo di un incendio nello stabilimento.

Tra gli strumenti di controllo non descritti in precedenza centrale è il sensore di pressione posto dopo il filtro dell'idratatore che regola: le valvole di adduzione dell'aria sia all'idratatore che nella sezione di by pass, quella di regolazione dei vapori uscenti dal condensatore, quella dell'acqua di servizio ed eventualmente il numero di giri delle pompe poste dopo il condensatore, soluzione quest'ultima troppo costosa in relazione ai benefici ottenibili.

Di particolare interesse è inoltre il sensore che misura la conducibilità dell'acqua, rilevandone quantitativamente (non qualitativamente ma ciò non è di alcun interesse in questo impianto) e direttamente la concentrazione di ioni disciolti, dopo la sezione di resine a scambio ionico, ne controlla il corretto funzionamento e regola tutte le valvole legate al by pass della sezione di preriscaldamento dell'acqua stechiometrica di spegnimento dell'ossido.

Modifiche a parametri di lavoro dell'idratatore. La distanza fra le palette agitatrici, la loro inclinazione, la velocità di miscelazione, il numero delle palette e addirittura degli stadi possono variare a seconda della temperatura dell'acqua di idratazione dell'ossido alimentato: non bisogna però correre nell'errore di pensare che spegnendo la calce viva con acqua a temperatura maggiore di quella ambiente questa raggiunga temperature più elevate. La differenza fra le due condizioni consta solo a quale distanza dall'inizio del primo stadio idratazione la miscela di calce ed acqua raggiunga la temperatura di ebollizione dato che in entrambi i casi la raggiungono comunque: questa è influenzata nei moderni idratatori dalla quantità di aria falsa iniettata nel terzo stadio, ma come detto si dovranno attuare tutti gli studi e modifiche tali da diminuire o cancellare tale apporto di in condensabili deleterio in fase di recupero del calore.

5.2 La situazione in numeri

Si riferisce subito la convenzione adottata per tutti i calcoli svolti nel seguente capitolo: sono scritte in maiuscolo le portate (./sec), in minuscolo le quantità assolute o giornaliere.

In questo paragrafo si espone la situazione attuale dell'impianto di Spresiano (TV) dell'industria "Fassa Spa" partendo dai dati medi a disposizione circa l'alimentazione e le variabili di processo.

Il punto centrale di tale analisi è inizialmente l'idratatore alimentato con una portata di ossido di calcio ($M_{CaO_ingresso}$) pari a 14 tonnellate in ingresso all'ora con composizione di CaO al 91,6% (vedi Tabella 4.1), una di acqua ($M_{H_2O_ingresso}$) pari a 7400 litri all'ora. Si ipotizza una resa del 99,5% della reazione cioè che questa avvenga con il consumo pressoché totale dell'ossido realmente alimentato (questa conversione prossima al 100% è richiesta per i motivi esposti nel capitolo §4.1, vedi botaccioli), che l'acqua in eccesso rispetto lo stechiometrico esca in camino sottoforma di vapore saturo puro alla pressione ambiente. Si trascura quindi l'inevitabile innalzamento ebullioscopico dato dalla presenza della calce in soluzione e soprattutto si ricorre in questa fase iniziale ad una grande approssimazione circa la pressione di esercizio considerandola atmosferica tralasciando l'effetto dell'aria falsa adottata; si ipotizza inoltre un funzionamento medio dell'idratatore per 10 ore al giorno.

La portata ponderale di calce è ottenuta tramite la formula:

$$M_{CaO_vera} = M_{CaO_ingresso} * 0,916 \text{ CaO/tot in} ; \quad (5.1)$$

$$M_{CaO_vera} = \{ 14 \text{ [t in/h]} * 0,916 \text{ [kgCaO/kg in]} * 1000 \text{ [kg/t]} / 3600 \text{ [s/h]} \} = 3,56 \text{ [kg CaO /s]}$$

quella d'acqua è ottenuta tramite un semplice bilancio di materia:

$$M_{H_2O_stechiometrica, X=99,5\%} = M_{CaO_vera} * PM_{H_2O} / PM_{CaO} * \chi ; \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} M_{H_2O_stechiometrica, X=99,5\%} &= 3,56 \text{ [kg CaO /s]} * 18 \text{ [kg H}_2\text{O/kmol]} / 56 \text{ [kg CaO/ kmol]} * 0,995 = \\ &= 1,14 \text{ [kg H}_2\text{O /s]}. \end{aligned}$$

La massa effettiva d'acqua evaporata ($M_{H_2O_evaporata_emessa}$) è ottenuta dalla differenza fra l'acqua alimentata e quella richiesta dallo spegnimento dell'ossido con la conversione desiderata:

$$M_{H_2O, evaporata_emessa} = M_{H_2O_ingresso} - M_{H_2O_stechiometrica, X=99,5\%} ; \quad (5.3)$$

$$M_{H_2O, evaporata_emessa} = (7400 \text{ [l H}_2\text{O/h]} / 3600 \text{ [s/h]}) - 1,14 \text{ [kg H}_2\text{O /s]} = 0,91 \text{ [kg H}_2\text{O /s]}.$$

Sono espone in seguito quattro metodologie di calcolo del calore recuperabile (i cui risultati sono riassunti in Tabella 5.1) distinte in relazione al calore latente, sensibile e alla presenza o meno di gocciolamento, all'interno dell'idratatore, di parte del vapore uscente; infine è quantificato il calore teoricamente disponibile nella reazione di spegnimento della calce viva.

Prendiamo, come primo caso, in considerazione la portata di calore ricavabile ($Q_{1_latente}$ in kW) come fosse solo il calore latente di ebollizione/condensazione dell'acqua evaporata (λ_0 in kJ/kg H₂O), il che è ottenibile tramite la formula:

$$Q_{1_latente} = M_{H_2O, evaporata_emessa} * \lambda_0; \quad (5.4)$$

$$Q_{1_latente} = \{0,91 \text{ [kg H}_2\text{O /s]} * 2257 \text{ [kJ/kg H}_2\text{O]}\} = \underline{2056 \text{ [kW]}}$$

che giornalmente è pari a:

$$q_{1_latente} = Q_{1_latente} * 3600 \text{ [s/h]} * 10 \text{ [h/d]}; \quad (5.5)$$

$$q_{1_latente} = 2056 \text{ [kW]} * 3600 \text{ [s/h]} * 10 \text{ [h/d]} = 74 * 10^6 \text{ [kJ/d]}.$$

Questa quantità potrebbe non dir niente ma che se è confrontato tale calore a quello producibile teoricamente bruciando legname il cui potere calorifico risulta essere pari a 3800 [kcal/kg legname] risulta essere quotidianamente:

$$m_{legname_1_latente} = q / \Delta h_{combustione}; \quad (5.6)$$

$$m_{legname_1_latente} = 74 * 10^6 \text{ [kJ/d]} / (3800 \text{ [kcal/kg legname]} * 4,186 \text{ [kJ/kcal]}) = \\ = 4655 \text{ [kg legname/d]} = 4,7 \text{ [t legname/d]}$$

cioè circa 5 [t/d] di legna bruciate ogni giorno.

Paragonandole al totale di legna bruciate quotidianamente per il funzionamento del forno a regime con produzione di 260[t CaO/d]:

$$m_{legname_forno} = n^{\circ}_{cicli} * carico_{ciclico}; \quad (5.7)$$

$$m_{legname_forno} = 110 \text{ [cicli/d]} * 516 \text{ [kg legname/ciclo]} = 56760 \text{ [kg legname/d]} = \\ = 56,8 \text{ [t legname/d]}$$

che corrisponde in percentuale a :

$$perc1 = m_{legname_1_latente} / m_{legname_forno}; \quad (5.8)$$

$$perc1 = 4,7 \text{ [t legname/d]} / 56,8 \text{ [t legname/d]} = 8,2\%.$$

Bisogna fin da ora chiarire che questa quantità di calore/legname non consente di bruciare meno legname nel forno dato che il quantitativo inviato serve per raggiungere la temperatura di calcinazione del calcare attorno ai 1000°C mentre in questo caso si può ottenere idealmente una stream d'acqua sui 100°C: si attua però tale paragone delle energie in gioco per mettere subito in evidenza l'enormità della quantità di calore in gioco.

Nella seconda ipotesi, per ricavare il calore ora denominato $Q_{2_attuale+sensibile}$ sempre in kW si tiene conto anche di quello sensibile necessario per far arrivare alla temperatura di ebollizione almeno l'acqua, tramite la seguente equazione:

$$Q_{2_latente+sensibile} = M_{H_2O, evaporata_emessa} * (c_{p, H_2O} * \Delta T + \lambda_0); \quad (5.9)$$

$$Q_{2_latente+sensibile} = 0,91 \text{ [kg H}_2\text{O /s]} * \{ (2257 \text{ [kJ/kg H}_2\text{O]} + \\ + 4,186 \text{ [kJ/kg H}_2\text{O} * ^\circ\text{C]} * (100-20) [^\circ\text{C}] \} = \underline{2362 \text{ [kW]}}.$$

Per rigore d'informazione bisogna a questo punto ricordare che il calore così calcolato è molto vicino alla soluzione corretta ma non è esatto, infatti bisognerebbe riferirsi alle tabelle entalpiche dell'equilibrio liquido-vapore per l'acqua (vedi tabella 2-305 pagina 2-413,

“Perry’s chimica engineers’ handbook, 8th edition, D.W.Green , R.H.Perry, Mc Graw Hill,2008) da cui si ricaverebbe che : $Q_{2_latente+sensibile} = 2369$ [kW] in ottimo accordo con quello calcolato in precedenza. Per inciso si riferisce sulla procedura rigorosa attuabile cioè di prendere come valori dell’entalpia molare quello interpolato dai valori tabulati per il liquido saturo a 290K e 300K e quello del vapore saturo sempre interpolando linearmente tra due valori in questo caso quelli corrispondenti alle temperature di 370K e 380K. Tale procedimento tanto rigoroso è tuttavia superfluo perché molte delle approssimazioni introdotte influenzano in maniera molto più sensibile il risultato finale che quindi andrà approssimato rendendo superflue tutti gli eccessi di zelo precedenti. Continuando con la trattazione si calcola il calore giornaliero, $q_{2_latente+sensibile}$ in kW, con la formula simile alla (5.5) sostituendo la portata calorica ricavata inizialmente, si ottiene quindi:

$$q_{2_latente+sensibile} = 2362[\text{KW}] * 3600[\text{s/h}] * 10 [\text{h/d}] = 85 * 10^6 [\text{kJ/d}]$$

convertito in legname $m_{legname_2_latente+sensibile}$ in [t legname/d] con la (5.6) si ottiene:

$$m_{legname_2_latente+sensibile} = 5345 [\text{kg legname/d}] = 5,3 [\text{t legname/d}]$$

che corrisponde alla percentuale ricavata tramite la (5.8):

$$\text{perc2} = 5,3 [\text{t legname/d}] / 56,8 [\text{t legname/d}] = 9,4 \%$$

Si consideri ora il terzo caso tenendo conto vi sia un reflusso di acqua pari al 5% del vapore uscente dall’idratatore a causa della condensa che cade dalle maniche del filtro costantemente all’interno del primo stadio di spegnimento: ottengo una massa evaporante maggiore, una portata di calore e una quantità giornaliera sia di calore che di legname, dividendo ogni risultato calcolato nel punto uno per 0,95 per i motivi suddetti (per non appesantire il testo si evita di riscrivere ogni formula mettendone la numerazione a lato):

$$M_{\text{H}_2\text{O, evaporata_gocciolamento}} = M_{\text{H}_2\text{O_evaporata}} / 0,95 = 0,96 [\text{kg H}_2\text{O /s}] ; \quad (5.9)$$

$$Q_{3_latente_gocciolamento} = Q_{1_latente} / 0,95 = \underline{2164} [\text{kW}] ; \quad (5.10)$$

$$q_{3_attuale_gocciolamento} = q_{1_latente} / 0,95 = 78 * 10^6 [\text{kJ/d}] ; \quad (5.11)$$

$$m_{legname_3_} = 4897 [\text{kg legname/d}] = 4,9 [\text{t legname/d}] ; \quad (5.12)$$

che corrisponde alla percentuale perc3 riferendoci alla formula (5.8)

$$\text{perc3} = 4,9 [\text{t legname/d}] / 56,8 [\text{t legname/d}] = 8,6 \%$$

Tenendo conto, nel quarto e ultimo caso, sia del calore sensibile necessario per far arrivare alla temperatura di ebollizione almeno l’acqua che poi evapora sia della percentuale di ri gocciolamento all’interno dell’idratatore si arriva a calcolare che

$$Q_{4_latente+sensibile_gocciolamento} = Q_{2_latente+sensibile} / 0,95 = \underline{2486} [\text{kW}] ; \quad (5.13)$$

$$q_{4_latente+sensibile_gocciolamento} = q_{2_latente + sensibile} / 0,95 = 89 * 10^6 [\text{kJ/d}] ; \quad (5.14)$$

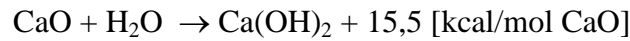
$$m_{legname_4_latente+sensibile_gocciolamento} = 5626 [\text{kg legname/d}] = 5,6 [\text{t legname/d}] , \quad (5.15)$$

che è equivalente in percentuale a circa il 10 % come ottenuto con la formula (5.8)

$$\text{perc4} = 5,6 [\text{t legname/d}] / 56,8 [\text{t legname/d}] = 9,9 \%$$

Teoricamente

Ancora più grande è il calore teoricamente emesso e quindi recuperabile dalla reazione in condizioni standard di pressione e temperatura ricordiamo infatti che:



Cioè si liberano $1156 \text{ [kJ/kg CaO]} = 277 \text{ [kcal /kg CaO]}$ per ogni kg di ossido prodotto.

L'alta esotermicità della reazione è palesata anche se si confronta il dato precedentemente ottenuto con quello del rendimento ipotetico del forno di cottura che è pari a $830 \text{ [kcal /kg CaO]}$, valore neanche un ordine di grandezza superiore a quello di idratazione; se tutto ciò non fosse stato sufficiente per rendere evidente quanto grande sia il calore emesso dalla reazione basterà ricordare la celebre note degli studiosi della calce Schiele e Berens che affermano (pag 199 del libro "La calce", E. Schiele, L.W.Berens,1976 Edizioni tecniche ET Milano) come l'idratazione di " un kilogrammo di CaO puro sarebbe sufficiente a portare 2,8 kg di acqua da 0°C fino al punto di ebollizione a prescindere dalle perdite termiche"! Si calcola quindi facilmente a quanto ammonterebbe il calore recuperabile con i dati di alimentazione all'idratatore a disposizione si ottiene che

$$Q_{\text{teorico}} = M_{\text{CaO_vera}} * \Delta h_{\text{reazione TPS}} ; \quad (15.16)$$

$Q_{\text{teorico}} = 3,56 \text{ [kg CaO /s]} * 1136 \text{ [kJ/kg CaO]} = 4127 \text{ [kW]}$, pari quotidianamente a

$q_{\text{teorico}} = 148 * 10^6 \text{ [kJ/d]}$ calcolato tramite la (5.5);

convertito in legname con la (5.6) da:

$m_{\text{legname_teorico}} = 9340 \text{ [kg legname/d]} = 9,3 \text{ [t legname/d]}$

che corrisponde secondo la (5.8) al:

$\text{percteo} = 9,3/56,8 = 16,4 \%$ ma questa è solo teoria.

Sono riassunti nella seguente tabella (Tabella 5.1) tutti i risultati ricavati in precedenza.

Tabella 5.1 Riassunto calori recuperabili secondo i vari casi esposti in questo paragrafo

CASO	Q [kW]	% di legname giornaliero	Calore recuperato / calore emesso ideale [%]
1=latente	2056	8,2 %	50 %
2=lat.+sensibile	2362	9,4 %	57 %
3=lat.+gocciol.	2164	8,6 %	52 %
4=lat.+sens.+gocc.	2486	9,9 %	60 %
Media	2267	9,1 %	55 %
Teorico	4127	16,4 %	100 %

Mediamente, dai casi presi in considerazione, si emette in atmosfera una quantità di energia termica pari al 9% di quella che viene prodotta giornalmente dalla combustione di tonnellate di legname per la cottura del calcare nel forno.

Il calore recuperabile direttamente è circa il 55% di quello teoricamente emesso dalla reazione, il restante calore è utilizzato in parte per riscaldare anche la calce idrata (e anche l'aria falsa negli idratatori moderni) che non esce a temperatura ambiente ma è soprattutto disperso per irraggiamento attraverso le pareti. La deviazione standard dei dati non è significativa ma basta un semplice confronto per capire che la quantità di calore in gioco, ricavata da questi calcoli, si aggira attorno, come minimo, ai 2MW di energia termica.

Bisogna a questo punto ricordare che sia il calore di reazione sia l'acqua teoricamente evaporata sono calcolati con relazioni che si basano sull'ipotesi che l'acqua di reazione sia a temperatura ambiente quando questa ha inizio. Con analisi sperimentali e riferimenti alla letteratura, si può ipotizzare che in realtà venga rilasciata, in queste nuove condizioni di esercizio, una quantità di calore superiore a quella preso in esame fino ad ora. Fondamentale per tale analisi sarà inoltre la pressione di esercizio all'interno dell'idratatore e il titolo di vapore della stream uscente che influenzerà il salto entalpico efficace recuperabile per mezzo del condensatore. Un abbassamento della pressione aumenta positivamente il calore latente come evidente dalla Tabella 5.2 in Appendice, ma aumenta anche il volume specifico del vapore uscente richiedendo quindi apparecchiatura con volumi e quindi costi maggiori e di pari passo diminuisce la temperatura massima delle condense di ricircolo. Non bisogna inoltre trascurare che in tutta questa trattazione si trascura non solo l'innalzamento ebullioscopico dato dalla presenza della calce in soluzione, ma anche e soprattutto che questo flusso di vapore si considera puro chimicamente (per quanto riguarda i sali è in prima approssimazione vero) senza considerare la presenza di in condensabili (aria) in questo.

5.3 Bilanci di materia ed energia sulle modifiche

Le intere modifiche impiantistiche ipotizzate sono quindi funzione della *temperatura dell'acqua di idratazione* (pressione di esercizio all'interno dell'idratatore e quindi quella dei vapori uscenti): si suddivide ora l'analisi in tre casi distinti corrispondenti ad uno spegnimento dell'ossido alimentato con acqua rispettivamente a 100°C, 75°C e a temperatura ambiente uguale a 20°C (la scelta di queste temperature sarà precisata in seguito). Si farà inoltre riferimento per i calcoli successivi solo ai casi 2 e 4 visti nel paragrafo precedente §5.2 tenendo conto quindi sempre del calore sensibile e nel quarto anche del gocciolamento dell'acqua condensata nelle maglie del filtro, dato che sono proprio tali approssimazioni le più prossime alla realtà.

100°C

Si sceglie nel primo caso la temperatura di 100°C perché dai dati ottenibili in letteratura è evidente un massimo nella costante cinetica della reazione di spegnimento dell'ossido di calcio proprio in prossimità di tale valore a cui dovrebbe corrispondere una pressione del vapor saturo uscente dall'idratatore pari a 1 atm. La condizione di saturazione dei vapori uscenti è tutta da verificare e una variazione del titolo del vapore in maniera sensibile da quella ipotizzata può far cambiare anche drasticamente i risultati ottenuti in seguito.

Bilanci sull'idratatore

$Q_{100^{\circ}\text{C},\text{condensatore},2} = 2362 \text{ [kW]}$ e $Q_{100^{\circ}\text{C},\text{condensatore},4} = 2486 \text{ [kW]}$ sono i valori calcolati in precedenza nei due casi sovra citati; le portate d'acqua evaporabili sono in questo caso maggiori perché non necessitano del calore sensibile per arrivare alla temperatura di ebollizione che a pressione ambiente è di 100°C trascurando l'innalzamento ebullioscopico dato dalla presenza di soluto nei vapori.

$$M_{\text{H}_2\text{O}_{\text{evaporata},100^{\circ}\text{C},\text{condensatore},2}} = Q_{100^{\circ}\text{C},\text{condensatore},2} / \lambda_0; \quad (5.17)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}_{\text{evaporata},100^{\circ}\text{C},\text{condensatore},2}} = 2362 \text{ [kW]} / 2257 \text{ [kJ/kgH}_2\text{O]} = 1,05 \text{ [kgH}_2\text{O/s]}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}_{\text{evaporata},100^{\circ}\text{C},\text{condensatore},4}} = Q_{100^{\circ}\text{C},\text{condensatore},4} / \lambda_0; \quad (5.18)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}_{\text{evaporata},100^{\circ}\text{C},\text{condensatore},4}} = 2486 \text{ [kW]} / 2257 \text{ [kJ/kgH}_2\text{O]} = 1,1 \text{ [kgH}_2\text{O/s]}$$

È da sottolineare il fatto che molto probabilmente l'eccesso di acqua richiesto rispetto allo stechiometrico sia maggiore rispetto a quello previsto da questi calcoli semplificati perché a temperature più alte è maggiore la quantità di calore liberata (il che deve essere confermato da analisi sperimentali o da più puntuali approfondimenti termodinamici sull'argomento) e perché il calore generato dalla reazione deve essere smaltito velocemente richiedendo un quantitativo d'acqua superiore a quello calcolato. L'acqua stechiometrica consumata durante la reazione, più le eventuali perdite (per esempio gocce d'acqua eliminate con lo spurgo degli incondensabili), dovranno essere reintegrate alla temperatura di 100°C.

Dato che è impensabile economicamente parlando l'adozione di un bruciatore-caldia annesso all'impianto per il pre riscaldamento dell'acqua di reintegro, si è ideato di recuperare il calore necessario per tale operazione mediante il riscaldamento di tale quantità d'acqua, prelevata a temperatura ambiente e demineralizzata in seguito, passando in una serpentina (o scambiatore di calore) posto nel camino del forno prima della sezione di filtraggio. In fase di dimensionamento si è evitato di superare la temperatura di 100°C per evitare la formazione di condense nei fumi e quindi sulla superficie esterna del tubo scambiatore dato che queste potrebbero risultare fortemente corrosive sul materiale di costruzione che comunque si ricorda essere scelto per avere una lunga durata e resistenza.

Recupero del calore dei fumi del forno

La portata volumetrica di fumi uscenti dal camino è data dalla somma del contributo dell'aria di combustione pari a 13500 [Nm³/h], quella di raffreddamento cioè di 8220 [Nm³/h], fluente dal fondo di ogni tino e utile per la rigenerazione interna del calore, e della CO₂ liberatasi durante la reazione di calcinazione del calcare in ingresso. Tendendo in considerazione i primi due valori si calcola che:

$$V_{aria_ingresso} = V_{aria_combustione} + V_{aria_raffreddamento}; \quad (15.19)$$

$$V_{aria_ingresso} = (13500 + 8220) [Nm^3/h] = 21720 [Nm^3/h] = 6,03 [Nm^3/s] = 270[mol/s]$$

$$M_{aria,ingresso} = V_{aria_ingresso} * PM_{aria}; \quad (15.20)$$

$$M_{aria,ingresso} = 270[mol/s] * 30 [g/mol] = 8,1 [kg/s].$$

Quotidianamente il forno produce 260 tonnellate di ossido di calcio quindi:

$$M_{CaO_forno} = 260 [t/d] / 3600 [s/h] / 24 [h/d] = 3 [kg/s]$$

$$M_{CO_2_forno} = 3 [kg CaO/s] * 44 [kg CO_2/kmol] / 56 [kg CaO/kmol] = 2,4 [kg /s]$$

Che fornisce un quantitativo di calore Q_{forno_semp1} in kW pari a:

$$Q_{forno_semp1} = M_{tot} * c_{p,medio} * \Delta T_1; \quad (15.21)$$

$$Q_{forno_semp1} = (8,1+2,4) [kg /s] * 1,2 [kJ/kg out*°C] * (195-105) [°C] = 1134 [kW]$$

Metto $c_{p,medio}$ ricordando che i fumi uscenti non hanno la composizione tipica dell'aria bensì saranno ricchi in percentuale oltre che dell'inerte N₂ anche della CO₂ formatasi durante la cottura del calcare, media integrale dei valori dei calori specifici degli elementi così considerati.

Tale portata di calore $M_{riscaldabile}$ in [kg H₂O/s] sarebbe capace di riscaldare dalla temperatura ambiente (15°C) a 100°C ben:

$$M_{riscaldabile} = Q_{forno_semp1} / (c_{p,H_2O} * \Delta T_2); \quad (15.21)$$

$$M_{riscaldabile} = 1134 [KW] / \{ 4,186 [KJ/kg H_2O*°C] * (100-15)[°C] \} = 3,2 [kg H_2O/s]$$

Che paragonate a due volte l'acqua stechiometrica di reintegro, pari a 2,3 [kg H₂O/s], è un valore superiore del 40% e quindi consente teoricamente di riscaldare sia tutta l'acqua necessaria per l'idratazione che l'eventuale eccesso qualora fosse entrato in funzione il sistema di by-pass dei vapori e fosse d'obbligo reintegrare anche quella portata d'acqua qualora fosse entrato in funzione il by pass del condensatore o si fosse in fase di accensione giornaliera.

Bisogna ora puntualizzare che si trovano dati in letteratura specifica ("La calce", E. Schiele, L.W.Berens,1976 Edizioni tecniche ET Milano) secondo cui, se l'acqua di spegnimento è inviata a temperature maggiori di 90°C, questa deve essere dalle 2,5 alle 3 volte maggiore rispetto quella stechiometrica. I conti che ne derivano sono esposti in seguito puntualizzando che in questa parte si ipotizza che il 5% dell'evaporato ricondensi dal il filtro a maniche, inoltre consideriamo che evaporati acqua 1,75 volte $\{3+2,5\}/2-1\}$ l'acqua stechiometrica calcolata in precedenza:

$$M_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura} = M_{H_2O_stechiometrica, X=99,5\%} * 1,75 * 0,95 ; \quad (5.22)$$

$$M_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura} = 1.14 \text{ [kg H}_2\text{O/s]} * 1,75 * 0,95 = 1,9 \text{ [kg H}_2\text{O/s]}$$

E il corrispondente quantitative di energia termica è ricavabile dalla formula (5.23);

$$Q_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura} = M_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura} * \lambda_0; \quad (5.23)$$

$$Q_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura} = 1,9 \text{ [kg H}_2\text{O/s]} * 2257 \text{ [kJ/kgH}_2\text{O]} = \underline{4293 \text{ [kW]}}$$

valore che risulta addirittura superiore a quello teorico calcolato in precedenza pari a 4127 [kW], con la precisazione che tutti i calcoli eseguiti in precedenza sono svolti con il calore di reazione coi reagenti a temperatura e pressione standard e questo invece con l'acqua di spegnimento a 100°C. È da puntualizzare inoltre che il valore del calore latente inserito è calcolato come se il vapore uscente fosse saturo ipotizzando che tutta la parte liquida ritornasse nell'idratatore dopo aver raggiunto il filtro a maniche; se infatti i vapori fossero carichi ancora di particelle d'acqua e ci fossero perdite, la portata di calore diminuirebbe con sicurezza di un 30 % fino per esempio a :

$$Q_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura_vapore\&correzioni} = Q_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura} * 0,7; \quad (5.24)$$

$$Q_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura_vapore\&correzioni} = \underline{3005 \text{ [kW]}}.$$

Portata di calore questa comunque superiore alla media di quelli ottenuti in precedenza, dato dall'eccesso d'acqua richiesto per la completa idratazione dell'acqua calda fornita in alimentazione all'idratatore.

75°C

Si sceglie questa temperatura come secondo riferimento dato che a 100°C potrebbero esserci dei problemi nel gestire la temperatura di ingresso dell'acqua di spegnimento già così elevata, producendo fenomeni di segregazione e impaccamento del miscuglio di calce viva e idrata che renderebbero proibitivo il raggiungimento dell'alta conversione dell'ossido di calcio desiderata. Si potrebbe giungere quindi ad un compromesso per mitigare la velocità di reazione eccessivamente rapida e sfruttare i vantaggi di uno spegnimento con acqua calda, tramite uno spegnimento tramite acqua a 75°C comunque prossima al massimo dell'efficienza, ma che deve ancora raggiungere la temperatura di ebollizione. Tale temperatura di spegnimento intermedia è ipotizzabile qualora l'impianto dovesse lavorare in depressione per favorire il tiraggio del circuito di riciclo dell'acqua condensata e del camino all'entrata in funzione del sistema di by pass. In questo caso il valore del calore latente ne risentirebbe positivamente aumentando al diminuire della pressione dei vapori uscenti; d'altro canto l'acqua di refrigerazione in uscita dal condensatore non potrebbe essere superiore a 70°C, bisogna infatti definire un salto minimo di temperatura efficace all'uscita del condensatore di almeno 5/6°C considerando come fattori chiave non solo l'isolamento termico richiesto ma soprattutto il costo per unità di lunghezza del condensatore.

Nelle condizioni di funzionamento attuale la temperatura dei vapori uscenti è di circa 75/80°C ma questa è fortemente influenzata dall'ingresso dell'aria "falsa" aspirata dall'ambiente circostante (a temperatura media di 20°C) all'idratatore. Difatti se l'aria non è alimentata si raggiungono negli impianti in funzione tranquillamente i 110°C: in teoria la temperatura di 100°C ma bisogna ricordare l'effetto dell'innalzamento ebullioscopico dato dalla presenza della calce. In realtà ad oggi è inviata tale quantità d'aria per i motivi esposti nel paragrafo precedente §5.1 centrati nel risparmio dei filtri che comunque potrebbero lavorare senza problemi alle temperature di qui sopra.

Tenendo conto della depressione, i calori che la reazione fornisce partendo dai 20°C sarebbero pari a :

$$Q_{75^{\circ}\text{C},\text{depressione},\text{condensatore},2} = M_{\text{H}_2\text{O},\text{evaporata_emessa}} * (\lambda(75^{\circ}\text{C}) + c_{p,\text{H}_2\text{O}} * \Delta T); \quad (5.25)$$

$$Q_{75^{\circ}\text{C},\text{depressione},\text{condensatore},2} = 0,91 [\text{kg H}_2\text{O} / \text{s}] * \{ 2333 [\text{kJ} / \text{kg H}_2\text{O}] + 4,186 [\text{kJ}/\text{kg H}_2\text{O}^{\circ}\text{C}] * (75-20)[^{\circ}\text{C}] \} = \underline{2335 [\text{kW}]}$$

$$Q_{75^{\circ}\text{C},\text{depressione},\text{condensatore},4} = M_{\text{H}_2\text{O},\text{evaporata_gocciolamento}} * (\lambda(75^{\circ}\text{C}) + c_{p,\text{H}_2\text{O}} * \Delta T); \quad (5.26)$$

$$Q_{75^{\circ}\text{C},\text{depressione},\text{condensatore},4} = 0,96 [\text{kg H}_2\text{O} / \text{s}] \{ 2333 [\text{kJ}/\text{kg H}_2\text{O}] + 4,186 [\text{kJ}/\text{kg H}_2\text{O}^{\circ}\text{C}] * (75-20)[^{\circ}\text{C}] \} = \underline{2460 [\text{kW}]}$$

Anche in questa circostanza se fosse inviata l'acqua alla temperatura di ebollizione riferita a quella depressione, si evaporerebbe un quantitativo di vapore superiore a quello previsto dai bilanci di materia in precedenza,

$$M_{\text{H}_2\text{O_evaporata},75^{\circ}\text{C},\text{condensatore},2} = Q_{75^{\circ}\text{C},\text{depressione},\text{condensatore},2} / \lambda(75^{\circ}\text{C}); \quad (5.27)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O_evaporata},75^{\circ}\text{C},\text{condensatore},2} = 2335 [\text{kW}] / 2333 [\text{kJ}/\text{kgH}_2\text{O}] = 1 [\text{kgH}_2\text{O}/\text{s}]$$

$$M_{\text{H}_2\text{O_evaporata},75^{\circ}\text{C},\text{condensatore},4} = Q_{75^{\circ}\text{C},\text{depressione},\text{condensatore},4} / \lambda(75^{\circ}\text{C}); \quad (5.28)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O_evaporata},75^{\circ}\text{C},\text{condensatore},4} = 2460 [\text{kW}] / 2333 [\text{kJ}/\text{kgH}_2\text{O}] = 1,05 [\text{kgH}_2\text{O}/\text{s}]$$

E così si evidenzia che l'eccesso rispetto lo stechiometrico aumenta anche in questo caso molto semplificato: si potrebbe ipotizzare un eccesso d'acqua evaporato pari a 1,25 volte quella stechiometrica e si otterrebbe tenendo conto della condensa:

$$M_{\text{H}_2\text{O_evaporato}_75^{\circ}\text{C_hp letteratura}} = M_{\text{H}_2\text{O_stechiometrica}, X=99,5\%} * 1,25 * 0,95; \quad (5.29)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O_evaporato}_75^{\circ}\text{C_hp letteratura}} = 1,14 [\text{kg H}_2\text{O}/\text{s}] * 1,25 * 0,95 = 1,35 [\text{kg H}_2\text{O}/\text{s}]$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O_evaporato}_75^{\circ}\text{C_hp letteratura}} = M_{\text{H}_2\text{O_evaporato}_100^{\circ}\text{C_hp letteratura}} * \lambda(75^{\circ}\text{C}); \quad (5.30)$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O_evaporato}_75^{\circ}\text{C_hp letteratura}} = 1,35 [\text{kg H}_2\text{O}/\text{s}] * 2333 [\text{kJ}/\text{kgH}_2\text{O}] = \underline{3150 [\text{kW}]}$$

Che più realisticamente moltiplicato per un fattore 0,8 si ottiene:

$$Q_{\text{H}_2\text{O_evaporato}_75^{\circ}\text{C_hp letteratura_vapore\&correzioni}} = Q_{\text{H}_2\text{O_evaporato}_75^{\circ}\text{C_hp letteratura}} * 0,8; \quad (5.24)$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O_evaporato}_75^{\circ}\text{C_hp letteratura_vapore\&correzioni}} = \underline{2520 [\text{kW}]}.$$

Se invece si lavorasse comunque a pressione atmosferica e l'unica variazione consistesse nell'inviare all'idratatore acqua di spegnimento per l'ossido ad una temperatura maggiore di quella ambiente, per esempio 75°C si otterrebbe una quantità di calore uguale a quelle calcolate in precedenza con la pressione di una atmosfera qualora si inserisca anche un a sezione di sub cooling delle condense per riportarle sotto raffreddate alle condizioni definite in precedenza. In questo procedura si approssimano uguali i valori di entalpia fra il liquido sotto raffreddato a temperatura di 75°C e pressione atmosferica e quello saturo, posto graficamente sulla campana di Andrews liquido vapore, alla medesima temperatura. Come detto quindi $Q_{75^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_2,1atm}}$ e $Q_{75^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_4,1atm}}$ presi nel caso che si tenga conto o meno del gocciolamento del vapore all'interno dell'idratatore si ottiene:

$$Q_{75^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_2,1atm}} = \underline{2362 \text{ [kW]}} \text{ e}$$

$$Q_{75^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_4,1atm}} = \underline{2486 \text{ [kW]}}.$$

Se invece non si ritenesse economicamente interessante il recupero del calore sensibile disponibile nella circostanza, le portate termiche in gioco risultano dalle seguenti equazioni:

$$Q_{75^{\circ}\text{C_condensatore_2,1atm}} = Q_{75^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_2,1atm}} - M_{\text{H}_2\text{O, evaporata_emessa}} * (c_{p,\text{H}_2\text{O}} * \Delta T); \quad (5.31)$$

$$Q_{75^{\circ}\text{C_condensatore_2,1atm}} = 2362 \text{ [kW]} -$$

$$- \{0,91 \text{ [kg H}_2\text{O /s]} * 4,186 \text{ [kJ/kg H}_2\text{O} * ^{\circ}\text{C]} * (100-75)[^{\circ}\text{C}]\} = \underline{2267 \text{ [kW]}}$$

$$Q_{75^{\circ}\text{C_condensatore_4,1atm}} = Q_{75^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_4,1atm}} - M_{\text{H}_2\text{O, evaporata_gocciolamento}} * (c_{p,\text{H}_2\text{O}} * \Delta T); \quad (5.32)$$

$$Q_{75^{\circ}\text{C_condensatore_4,1atm}} = 2486 \text{ [kW]} -$$

$$- \{0,96 \text{ [kg H}_2\text{O /s]} * 4,186 \text{ [kJ/kg H}_2\text{O} * ^{\circ}\text{C]} * (100-75)[^{\circ}\text{C}]\} = \underline{2386 \text{ [kW]}}.$$

Particolare da notare infine è che la portata di calore massima ottenibile nel caso non si potesse lavorare con almeno 1 atm è leggermente inferiore a quello precedentemente calcolato: i valori differiscono solo di un 1% quindi possono essere tranquillamente ritenuti uguali in un'analisi di massima.

Naturalmente non c'è alcun problema nel pre riscaldamento dell'acqua di reintegro sfruttando il calore fornito dai fumi uscenti dal forno di cottura del calcare, dato che questa quantità di energia era già più che sufficiente per riscaldare una mole d'acqua maggiore alla temperatura di 100°C; si tratta solo di dosare la frazione di acqua che si vuole inviare al serbatoio di reintegro presso l'idratatore e quella che si vuole sfruttare come detto in precedenza per il riscaldamento dello stabilimento.

20°C

Si prende come riferimento il valore di 20°C per esaminare la situazione qualora si decidesse di non inviare l'acqua di spegnimento calda bensì a temperatura ambiente, o comunque alla temperatura media definita dalla ditta produttrice dell'idratatore allo stato attuale di funzionamento dell'idratatore pari a 20°C: qualora si utilizzi solo il condensatore e la pressione di esercizio fosse quella atmosferica le portate calcolate tramite le seguente formule risultano:

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore_2,1atm}} = Q_{20^{\circ}\text{C,condensatore_2,1atm}} - M_{\text{H}_2\text{O,evaporata_emessa}} * (c_{p,\text{H}_2\text{O}} * \Delta T) ; (5.33)$$

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore_2,1atm}} = 2362 \text{ [kW]} -$$

$$- \{0,91 \text{ [kg H}_2\text{O /s]} * 4,186 \text{ [KJ/kg H}_2\text{O}^{\circ}\text{C]} * (100-20)[^{\circ}\text{C}]\} = \underline{2057 \text{ [kW]}}$$

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore_4,1atm}} = Q_{20^{\circ}\text{C,condensatore_4,1atm}} - M_{\text{H}_2\text{O,evaporata_gocciolamento}} * (c_{p,\text{H}_2\text{O}} * \Delta T) ; (5.34)$$

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore_4,1atm}} = 2486 \text{ [kW]} -$$

$$- \{0,96 \text{ [kg H}_2\text{O /s]} * 4,186 \text{ [KJ/kg H}_2\text{O}^{\circ}\text{C]} * (100-20)[^{\circ}\text{C}]\} = \underline{2181 \text{ [kW]}}.$$

Se invece si considerasse di lavorare in depressione, prendendo per esempio la temperatura massima di esercizio di 75°C e quindi la relativa pressione, tenendo sempre in considerazione le approssimazioni sopra esposte si ottiene:

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore_2,depressione}} = Q_{20^{\circ}\text{C,condensatore_2,depressione}} - M_{\text{H}_2\text{O,evaporata_emessa}} * (c_{p,\text{H}_2\text{O}} * \Delta T) ; (5.35)$$

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore_2,depressione}} = 2335 \text{ [kW]} -$$

$$- \{0,91 \text{ [kg H}_2\text{O /s]} * 4,186 \text{ [KJ/kg H}_2\text{O}^{\circ}\text{C]} * (75-20)[^{\circ}\text{C}]\} = \underline{2125 \text{ [kW]}}$$

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore_4,depressione}} = Q_{20^{\circ}\text{C,condensatore_4,depressione}} - M_{\text{H}_2\text{O,evaporata_gocciolamento}} * (c_{p,\text{H}_2\text{O}} * \Delta T) ; (5.36)$$

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore_4,depressione}} = 2460 \text{ [kW]} -$$

$$- \{0,96 \text{ [kg H}_2\text{O /s]} * 4,186 \text{ [KJ/kg H}_2\text{O}^{\circ}\text{C]} * (75-20)[^{\circ}\text{C}]\} = \underline{2239 \text{ [kW]}}.$$

Recuperando invece anche il calore sensibile con uno scambiatore in serie o con un sistema di post-raffreddamento otteniamo i valori di prima compresa tale quantità precedentemente sottratta:

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_2,1atm}} = \underline{2362 \text{ [kW]}};$$

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_4,1atm}} = \underline{2486 \text{ [kW]}};$$

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_2,depressione}} = \underline{2335 \text{ [kW]}};$$

$$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_4,depressione}} = \underline{2460 \text{ [kW]}}.$$

Da cui notiamo subito che anche in questi casi risulta trascurabile differenza dei risultati con le diverse pressioni di esercizio. In questo caso il recupero del calore dei fumi non è più complementare all'idratazione con acqua calda dell'ossido, si tratta di una produzione diretta e continua di un quantitativo fisso di acqua demineralizzata calda alla temperatura desiderata in funzione dell'utilizzo secondario desiderato.

Riassunto

La Tabella 5.3 riferisce tutte le portate di calore ricavate da tale analisi e ne specifica il caso e le ipotesi semplificative di massima.

Tabella 5.3 Riassunto risultati bilanci di materia ed energia sul condensatore post idratatore.

TEMPERATURA (in °C)	PRESSIONE (in atm)	CARATTERISTICHE CONDENSATORE	Q (in kW)
100	1	Latente + sensibile	2362
100	1	Lat. + sens.+ gocciol.	2486
100	1	Lat. + sens.+ gocciol.+ 1,75 EAcq evap.+ rendimento 0.7	3005
75	0,39	Latente + sensibile	2335
75	0,39	Lat. + sens.+ gocciol.	2460
75	0,39	Lat. + sens.+ gocciol.+ 1,35 EAcq evap.+ rendimento 0.8	2520
75	1	Lat. + sens.	2267
75	1	Lat.+ sens.+ gocciol.	2386
75	1	Lat. + sens.+ sub cooling	2362
75	1	Lat.+ sens.+ gocciol.+ sub cooling	2486
20	1	Lat. + sens.	2057
20	1	Lat.+ sens.+ gocciol.	2181
20	1	Lat. + sens.+ sub cooling	2362
20	1	Lat.+ sens.+ gocciol.+ sub cooling	2486
20	0,39	Lat. + sens.	2125
20	0,39	Lat.+ sens.+ gocciol.	2239
20	0,39	Lat. + sens.+ sub cooling	2335
20	0,39	Lat.+ sens.+ gocciol.+ sub cooling	2460

E si ricorda inoltre il valore di calore ricavabile dai fumi uscenti dal forno di calcinazione del calcare, la quantità d'acqua potenzialmente riscaldabile e il suo rapporto con quella stechiometrica di reazione nella seguente Tabella 5.4 .

Tabella 5.4. Calore, acqua riscaldabile a 100°C e rapporto con la stechiometrica.

Q (in kW)	H ₂ O riscaldabile (in kg/s)	H ₂ O rispetto lo stechiometrico
1134	3,2	2,8

5.4 Variabili da analizzare

Il processo che produttivamente potrebbe risultare più interessante, qualora fossero confermati i dati della letteratura, è senza alcun dubbio quello dello spegnimento dell'ossido di calcio con acqua calda ciò non solo perché le portate di calore in queste circostanze aumenterebbero, ma anche perché la stessa calce idrata potrebbe risentirne positivamente in termini di aumento della superficie specifica. Cruciale per la buona riuscita del progetto, come visto nel precedente paragrafo §5.3, è il ruolo della pressione sostenibile durante la reazione dato che questa non solo condiziona il calore liberato ma anche influenza il “tiraggio” dell'idratatore per cui oggi si è costretti ad inviare dell'aria “falsa” per far raggiungere il camino ai vapori prodotti. Per riscontrare la veridicità di tali informazioni e calcoli bisogna intraprendere una campagna sperimentale che assicuri un'alta efficacia ed efficienza all'evoluzione impiantistica da mettere in atto analizzando tutti i parametri critici descritti in seguito.

Grado di conversione

Il parametro fondamentale da analizzare è il grado di conversione della reazione perché non è tollerabile una produzione di calce idrata con tanto (qui l'avverbio è assai relativo, già percentuali superiori al 2% sono deleterie per i prodotti finiti) ossido di calcio non reagito dato che questo causa i fenomeni distruttivi ben noti a tutti (vedi calcinaroli, botaccioli nel capitolo §4). Accurate analisi mediante diffrazione a raggi X ed eventuale titolazione devono stabilire il calcio ossido libero, CaO_{free} , assicurando una conversione paragonabile a quella riscontrabile nell'impianto odierno.

D'altro canto è noto che l'acqua calda (o addirittura il vapore in pressione fino a 20 atm) sia già usata per l'idratazione delle calce dolomitiche o a cottura fortemente spinta, quindi risulta quasi logico aspettarsi una conversione di CaO come minimo uguale a quella nell'impianto in funzione: tale processo è attuato soprattutto nei paesi nordici e in America dove raramente si riscontrano rocce con alti tenori di carbonato di calcio. In questi processi si è costretti quindi a rendere “economicamente” interessante la velocità della reazione, dato che tale roccia reagisce molto più lentamente di quella pura, e l'acqua calda si ottiene proprio grazie all'inserimento di un bollitore interno nel camino: in ogni caso le conversioni raggiunte sono molto simili a quelle dell'impianto in funzione nello stabilimento di Spresiano (TV) della ditta “Fassa Spa” e quindi con miglioramenti specifici ed adeguati non vi dovrebbero essere problemi nella raggiunta del grado di conversione desiderato. A tale scopo sono state realizzate in laboratorio delle prove sperimentali molto semplici ma significative per controllare e validare tali affermazioni: i risultati sono esposti e commentati nel seguente paragrafo §5.5.

Eccesso di acqua rispetto lo stechiometrico

Altro aspetto da studiare è l'eccesso d'acqua rispetto lo stechiometrico funzione della temperatura di idratazione della calce viva: deve essere inviato il corretto quantitativo d'acqua sia per completare la reazione, sia per asportare tutto il calore emesso. La quantità di acqua deve essere regolata con altissima precisione dato che l'umidità residua nella calce idrata non deve superare normalmente il punto percentuale in peso, visto che questa favorisce un indesiderato impaccamento della polvere di calce prodotta. Nella capacità di asportare rapidamente il calore (con la stessa velocità con cui si genera) sta uno dei punti chiave per aumentare la resa della reazione, dato che non ci devono essere "hot spot" in cui vi sia un "accumulo" di calore non smaltito dall'evaporazione dell'acqua in eccesso, poiché anche questi favoriscono l'unione di più particelle rendendo difficile la loro completa idratazione e diminuendone la superficie specifica totale.

Dalla letteratura (vedi libro "La calce", E. Schiele, L.W.Berens, 1976 Edizioni tecniche ET Milano) risulta che la reazione si completa con un quantitativo d'acqua pari a 2,5 volte quello di ossido qualora la temperatura in ingresso all'idratatore sia 90°C: quindi sicuramente il rapporto sarà superiore allo stechiometrico e molto probabilmente anche il quantitativo d'acqua evaporata sarà pari se non superiore allo stechiometrico.

Calore fornito dalla reazione

È fondamentale sapere con certezza quale sia il calore realmente liberato dalla reazione, rende più affidabili i calcoli sulle quantità relative dei reagenti; inoltre studiandone un'evoluzione nel tempo, trasferibile poi nello spazio col processo a stazionario, si identificano tutti i punti critici dell'avanzamento della reazione. Lo stato e le caratteristiche chimico-fisico (in particolare le proprietà dinamiche) della sospensione devono essere attentamente valutate e relazionate ad un corretto trasporto di massa ed energia fra i reagenti e il sistema: tale analisi è di estrema importanza nella regolazione dell'idratatore dall'inclinazione delle palette al loro numero di giri, dalla posizione e al numero degli ugelli nebulizzatori.

Tempo di reazione

Il comportamento allo spegnimento della calce viva è influenzato dalla temperatura dei reagenti, dal grado di cottura della calce e dai componenti estranei presenti nella calce viva e/o nell'acqua di spegnimento. Analizzando i seguenti punti si evidenzia come la temperatura dell'acqua di idratazione consenta di raggiungere un massimo nella velocità di reazione in prossimità della temperatura di ebollizione normale dell'acqua pura; anche il grado di cottura influenza la reattività dell'ossido di calcio infatti se questo è incotto o stracotto il tempo di reazione aumenta a pari conversioni, senza però mai assicurare rese elevate visto che il carbonato ancora presente mai reagisce con l'acqua ed è tra l'altro praticamente insolubile in questa. La stessa composizione chimica dell'ossido di calcio condiziona molto la cinetica di reazione: per esempio se la roccia di partenza era dolomitica o peggio se erano presenti intrusioni di silice la velocità di spegnimento diminuisce anche notevolmente, deleteria è la

presenza di zolfo nella calce. Fortunatamente la calce alimentata nell'impianto di Spresiano (TV) dell'azienda "Fassa Spa" è chimicamente molto pura, come è evidente dalle Tabelle 4.1 e 4.3 nel capitolo §4 precedente, e cotta in maniera molto uniforme e con conversioni molto alte visto il basso contenuto di carbonato non reagito nelle analisi medie della calce.

Come si è già detto l'acqua e gli ioni disciolti in essa influenzano la velocità di reazione con i cloruri che velocizzano lo spegnimento e i solfati che invece lo rallentano; tanto che per aumentarne la reattività dell'ossido di calcio sono addizionati, in impianti funzionanti con rocce dolomitiche, dosi di speciali reticolanti organici come il solfato sodico di laurile che diminuendo la tensione superficiale dell'acqua aumentano la velocità di reazione. Bisogna a questo punto notare che l'acqua che arriva allo spegnimento secondo l'evoluzione impiantistica descritte è praticamente pura essendo la somma delle condense del vapore uscente dall'idratatore, cariche quindi solo delle tracce di ioni solubili in questa, e dell'acqua demineralizzata. La demineralizzazione rallenta la velocità di reazione essendovi sottratti gli ioni che accelerano la cinetica, pur tuttavia l'effetto di questi è pressoché insignificante paragonandolo con quello dell'innalzamento di un paio di gradi dell'acqua di idratazione.

Tenendo costanti tutti i parametri, tranne la temperatura dell'acqua in ingresso, una legge di potenza (vedi libro "La calce", E. Schiele, L.W.Berens, 1976 Edizioni tecniche ET Milano) esprime la costante cinetica di reazione del tipo :

$$K(T) = K_0 * 1,035^{(\Delta T)} = K(T) = K_0 * 1,035^{(T - T_0)}; \quad (5.37)$$

nell'intervallo di temperature per cui lo spegnimento si ha in fase liquida. Si ha quindi una $K(100^\circ\text{C}) = 15.7 K(20^\circ\text{C})$ che evidenzia una velocità di reazione maggiore di oltre un ordine di grandezza rispetto a quella riscontrabile con un'acqua di spegnimento a temperatura ambiente. Bisogna prestare particolare attenzione al fatto che il nostro scopo non è quello di far precipitare velocemente pochi grossi cristalli, ma che aumenti effettivamente la produzione di centri di nucleazione e precipitazione. Aumentando in numero di nuclei generati la superficie specifica dovrebbe aumentare di conseguenza: bisogna quindi regolare tutti i parametri cinetici e specifici dell'idratatore per raggiungere questo obiettivo. Inoltre lo stesso aumento di temperatura favorisce la precipitazione dei cristalli di calce dato che diminuisce la solubilità del reagente (Tabella 5.5A in Appendice) e del prodotto (Tabella 5.6A in Appendice) nell'acqua di idratazione. Il calore di soluzione della portlandite indicato in letteratura è 2,79[kcal/mol] a 18°C, mentre quello per l'idrato di dolomite è inferiore del 30/40%; da non confondere con il calore di formazione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è 15,5 [kcal/mol] mentre quello per l'idrossido di magnesio è 9 [kcal/mol].

Il controllo della velocità di reazione va quindi valutato attentamente per regolare con precisione l'aspetto tecnico-impiantistico dell'idratatore: la tecnologia in uso potrebbe non essere regolabile per consentire velocità di reazione troppo elevate, che andranno quindi mitigate diminuendo per esempio la temperatura dell'acqua di spegnimento o variandone la quantità lungo i vari ugelli nebulizzatori ovvero progettando modifiche strutturali alla

conformazione dell'idratatore stesso, tanto che potrebbero non essere addirittura più necessari tutti i tre stadi dello spegnimento.

Condizioni globali di reazione: mescolamento

Il mescolamento della massa reagente è una variabile che deve essere analizzata attentamente per proibire l'indesiderato fenomeno della segregazione del materiale, che va a influenzare direttamente il grado di conversione della reazione: qualora particelle di ossido di calcio rimangano all'interno del volume (che aumenta durante la reazione) delle particelle di calce spenta queste non potranno reagire finché l'acqua non diffonderà nel nucleo della calce viva idratandola. Il problema della difficoltà di mescolamento sin dall'inizio dell'idratazione si è palesato con tutta evidenza durante le prove di laboratorio, tanto che l'intera prima esperienza eseguita (qui non riportata) ha fornito dati non confrontabili essendosi verificati numerosi problemi con l'agitatore meccanico ad ancora in dotazione in laboratorio. Infatti la viscosità del materiale tende ad aumentare con l'innalzamento della temperatura e quindi bisogna prestare particolare cura nella regolazione della velocità di mescolamento che deve essere la più idonea alle condizioni di processo definite.

Proprietà fisiche: superficie specifica

Ultima, ma non per importanza, è l'analisi delle proprietà fisiche della calce soprattutto della sua superficie specifica data l'estrema rilevanza che questo parametro fisico detiene nella desolfurazione dei fumi, pratica industriale in grande aumento e con ottime prospettive future (vedi capitolo §4). La superficie specifica è un indice di qualità della calce prodotta e da dati di letteratura (pag. 271, "La calce", E. Schiele, L.W.Berens, 1976 Edizioni tecniche ET Milano), si evidenzia quindi una sua crescita in funzione della temperatura dell'acqua di spegnimento riportata nella seguente tabella.

Tabella 5.7 Andamento della superficie specifica (secondo Blaine, dati non ricavati col granulometro LASER), della calce idrata spenta con acqua a temperature e in rapporti diversi.

TEMPERATURA H ₂ O (°C)	4	10	20	40	60	90
RAPPORTO H ₂ O / CaO	<u>SUPERFICIE SPECIFICA</u> (cm ² / g)					
2.5	50736	54293	52790	56606	57355	58300
4.5	-	-	48307	-	52260	55255
7.5	35246	34534	-	47035	49183	53070
10.5	29133	29840	-	45203	48920	51126
13.5	23166	24419	36520	41080	45967	52658
18.0	17833	18986	31556	37620	48307	53925
25.0	15314	18597	29405	40910	48244	53295

Tali valori di superficie specifica possono essere influenzati, anche fortemente, qualora il mescolamento non fosse sufficiente e si formino degli agglomerati che riducano la precipitazione e propagazione nucleata dell'idrato: tale fenomeno si evidenzia particolarmente nelle calce vive ricche di zolfo dato che sono proprio gli ioni solfato (SO_4^{2-}) i maggiori agenti addensanti; fortunatamente i valori di tali ioni nella calce in produzione nell'impianto di riferimento sono notevolmente inferiori a quelli in cui potrebbero iniziare a svilupparsi tale fenomeno indesiderato.

Se quindi tale crescita della superficie fosse confermata da accurate analisi sperimentali, la stessa calce prodotta risentirebbe dei benefici dello spegnimento con l'acqua calda aumentando la superficie specifica anche del 15/20%, senza però dimenticare che il primo fattore d'influenza della superficie specifica della calce idrata è la composizione granulometrica e chimica della calce viva in entrata all'idratatore.

5.5 Prove sperimentali in laboratorio

In laboratorio si eseguono quotidianamente analisi chimico fisiche sull'ossido di calcio e sulla calce idrata prodotta in impianto i cui risultati chimiche sono esposti in Tabella 4.1 e Tabella 4.3; mentre i risultati medi delle vagliature e quindi della curva granulometrica dell'ossido prodotto sono inseriti nella Tabella 5.8 che segue:

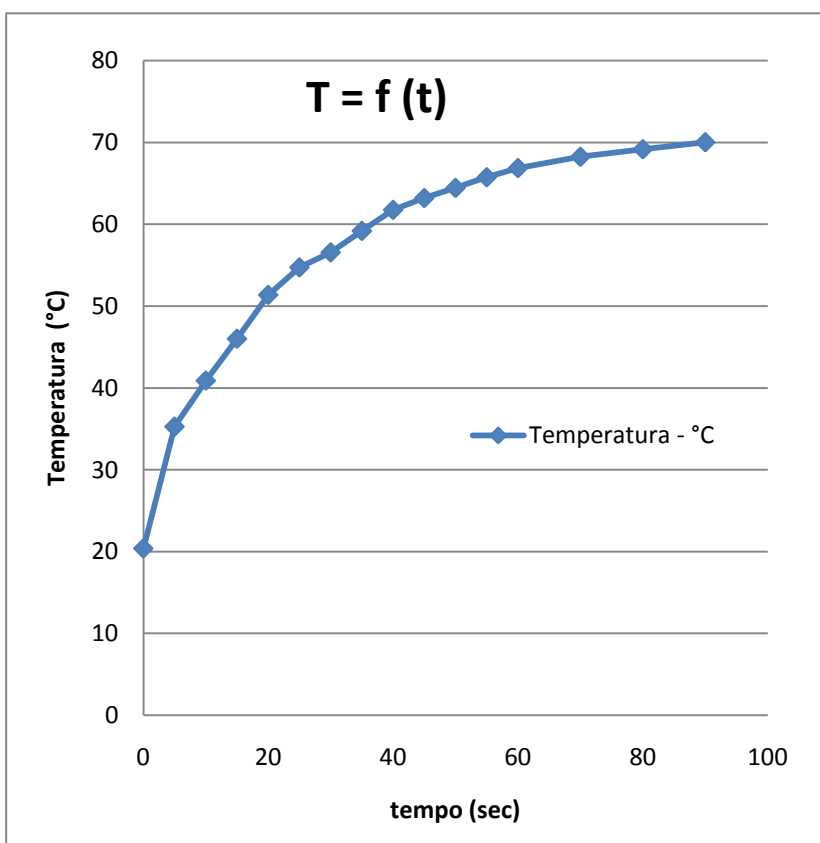
Tabella 5.8 Curva granulometrica media dell'ossido di calcio prodotto nello stabilimento di Spresiano (TV).

mm	MEDIA %	ST. DEV. %
2,0	4,0	0,4
1,4	6,8	1,4
1,2	3,8	0,6
1,0	3,9	0,7
0,6	12,9	0,3
0,3	13,8	0,4
0,1	16,5	0,2
<0.1	38,3	0,6

Pur tuttavia l'analisi più importante, oltre a quella chimica, è quella di reattività dell'ossido prodotto: questa consiste nell'idratazione, con acqua in forte eccesso, di un quantitativo definito di calce viva direttamente prelevata in impianto. Secondo la norma UNI-EN 459 in vigore in materia si devono idratare 150 grammi di calce viva la cui composizione chimica definisce il reale contenuto di ossido (circa il 92%), con 600 grammi di acqua a temperatura ambiente considerata questa di 20°C: l'intero impasto viene mescolato sin dall'inserimento di entrambi i reagenti tramite un agitatore meccanico ad ancora che non dovrebbe consentire la formazione di punti segregati difficili da raggiungere dalle molecole d'acqua.

Si rileva quindi l'evolvere della temperatura dell'impasto, posto all'interno di un recipiente isolato termicamente secondo il principio del vaso di Dewar, tramite un apposito sensore che contemporaneamente rileva anche la conducibilità: questo perché la reazione, come esposto nel precedente capitolo, avviene in soluzione tramite lo scambio di ioni che conducono la corrente ed è quindi un indice del suo avanzamento nel tempo. Tale prova è nota con la sigla T60 cioè di temperatura a 60°C essendo il tempo che l'ossido impiega per far raggiungere al sistema questa temperatura; i risultati medi di una serie di prove sono riportati nella tabella e nella figura che seguono.

Tempo (in sec)	Temperatura (in °C)
0	20,4
5	35,3
10	40,9
15	46,0
20	51,4
25	54,7
30	56,6
35	59,2
40	61,8
45	63,2
50	64,5
55	65,8
60	66,9
70	68,3
80	69,2
90	70,0



T 60 °C	36,6 sec
----------------	-----------------

Tabella 5.9 a sinistra e Figura 5.1 a destra: Andamento medio della temperatura durante la prova T60 svolta in laboratorio sull'ossido di calcio prodotto nell'impianto di Spresiano (TV).

Mediamente la temperatura di 60°C è raggiunta in circa 37 secondi e questo è un indice di grande reattività della calce essendo inferiore ai 45 secondi solitamente considerati tipici di un ossido con buone qualità chimico fisiche: si notava sin dalle analisi chimiche l'estrema purezza della roccia calcarea cotta e l'efficace conversione del calcare ottenuta con i forni a tini rigenerativi.

Un grafico che può risultare interessante in seguito è quello dell'andamento del calore sensibile in funzione del tempo, considerando la variazione di temperatura dell'acqua a cui è sottratta la parte che reagisce stechiometricamente e ricordando il titolo di ossido di calcio nella calce viva: tutto ciò tramite l'equazione che segue:

$$q = (M_{H_2O,alimentata} - M_{CaO} * PM_{H_2O} / PM_{CaO} * 0,916) * c_{p,H_2O} * \Delta T; \quad (5.38)$$

Dove $M_{H_2O,alimentata}$ vale 600 [gH₂O], M_{CaO} 150 [g CaO], PM_{H_2O} 18[gH₂O/molH₂O], PM_{CaO} 56 [gCaO/molCaO], c_{p,H_2O} 4,186 [kJ/kg H₂O*°C] e infine ΔT è la variazione di temperatura fra quella registrata al tempo t generico e quella iniziale.

Tempo - sec	q (kJ)
0	0,0
5	34,6
10	47,6
15	59,5
20	72,0
25	79,8
30	84,0
35	90,1
40	96,1
45	99,5
50	102,4
55	105,4
60	108,0
70	111,2
80	113,3
90	115,3

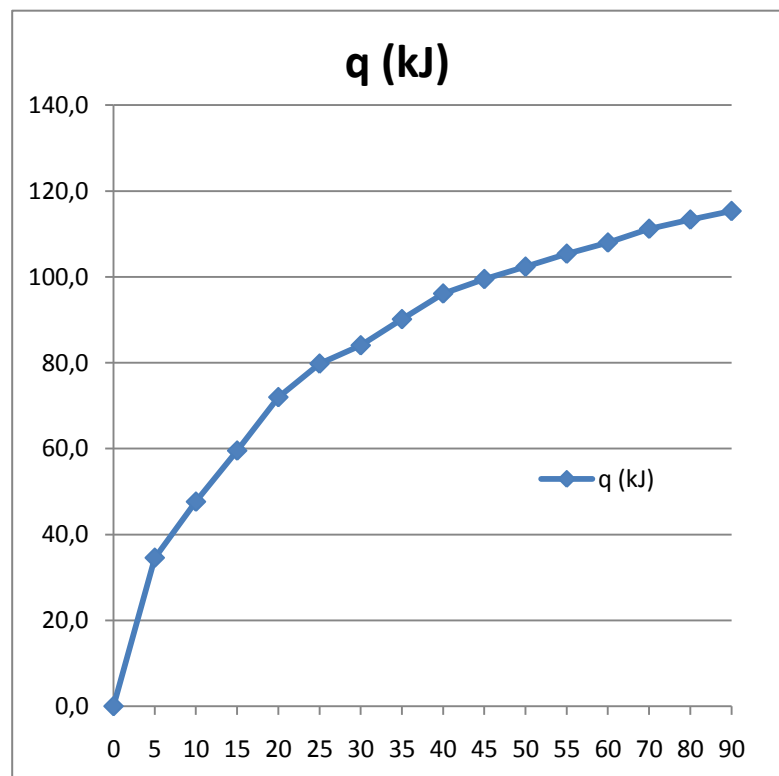


Tabella 5.10 a sinistra e Figura 5.2 a destra: Andamento medio del calore sensibile durante la prova T60 svolta in laboratorio sull'ossido di calcio prodotto nell'impianto di Spresiano (TV).

Si sono quindi realizzate delle prove in laboratorio per vedere l'effetto dell'innalzamento di temperatura sull'acqua di idratazione sull'avanzamento della reazione, il calore rilasciato durante questa e la conversione di reagente ottenuta. Bisogna subito, come già riferito in precedenza, mettere in luce l'inaspettata difficoltà nella riuscita dell'esperienza data dal repentino aumento della viscosità della miscela non contrastata da una crescita del numero di giri dell'agitatore, essendo questi fissati dalla norma: per tale motivo la prima prova realizzata è fallita dando dei risultati che si contraddicevano fra di loro e che comunque non erano confrontabili date le diverse condizioni di reazione.

Si descrive ora la procedura eseguita per ottenere una serie di risultati finali confrontabili e validi: l'idratazione dell'ossido di calce è stata eseguita tre volte partendo dallo stesso campione ma idratandolo con acqua a temperatura diversa da quella ambiente, per il resto dei parametri si è rispettata la norma: il numero di giri dell'agitatore è restato costante. Le prove sono state realizzate per un periodo più breve dei normali 90 secondi, ciò perché con lo spegnimento con acqua calda l'impastatrice meccanica aveva difficoltà nel rendere uniforme il miscelamento già dopo 15 secondi. Per confrontare inoltre la resa della reazione si è versata la calce dal recipiente di spegnimento in un contenitore isolato raffreddato mediante azoto liquido e acqua fredda: ciò per "bloccare" l'avanzamento della reazione che è sì esotermica e che quindi è favorita termodinamicamente dalle basse temperature, però la cinetica prevale fino ai 100°C e quindi un abbassamento della temperatura la ferma. Dopo qualche minuto, il contenitore è stato posto in una stufa a 80°C per eliminarne l'acqua in eccesso. Tolta grossolanamente l'acqua che non ha reagito con la calce si è proceduto, il giorno seguente, nella stima dell'umidità residua nel grassello tramite cottura in una termobilancia elettrica; i campioni così prodotti sono stati cotti alla temperatura di 585°C a cui la calce idrata perde l'acqua di cristallizzazione alla quale era legata chimicamente. La differenza di peso percentuale ottenuta è indice della quantità d'acqua presente quindi della calce idrata e di conseguenza della conversione raggiunta durante la reazione e perciò è stata analizzata per controllare l'eventuale presenza di effetti indesiderati su questo fattore fondamentale all'interno dell'evoluzione impiantistica e processuale ideata. Si descrivono e commentano brevemente i risultati ottenuti partendo dalla composizione dell'ossido usato nella prova che è la seguente:

Tabella 5.11 Composizione dell'ossido utilizzato nell'esperienza, prelevato dall'impianto di Spresiano (TV).

CaO (%)	Fe₂O₃ (%)	TiO₂ (%)	SiO₂ (%)	S (%)	K₂O (%)	Al₂O₃ (%)	MgO (%)	Na₂O (%)	CaCO₃ (%)
93	0,12	0,26	0,49	0,04	0,06	0,17	0,82	0,01	4,75

Da puntualizzare che l'ossido usato in questa seconda prova non è quello ventilato a cui solitamente ci si riferisce nei calcoli bensì quello che giunge proprio all'idratatore nell'impianto in funzione ciò per non avere poi problemi nel convertire i risultati ottenuti in parametri impiantistici. Da questa analisi si riscontra come l'ossido utilizzato fosse chimicamente di ottima qualità dato il 93% addirittura in titolo di ossido di calcio, modesti contributi dagli elementi secondari (ossido di magnesio al di sotto del punto percentuale e zolfo pressoché assente) e un quantitativo di carbonato di calcio, rilevato per mezzo del calcimetro di Dietrich (con attenzione nel raffreddamento del campione durante la prova), nella media di quelli solitamente riscontrati nelle analisi dell'ossido, ventilato, prodotto nell'impianto di Spresiano (TV) dell'azienda "Fassa Spa".

L'andamento delle temperature nel tempo per le tre prove, svolte con acqua di spegnimento a 19°C , 67,5°C e 78°C è stato il seguente riportato nella seguente Tabella 5.12:

Tabella 5.12 Andamento della temperatura nelle prove di idratazione di ossido di calcio spento con acqua a temperature iniziali diverse fra loro.

tempo (s)	Temperatura (°C)	tempo (s)	Temperatura (°C)	tempo (s)	Temperatura (°C)
0	19	0	67,5	0	78
5	33,5	5	74,2	5	83,1
10	36,4	10	79,6	10	95,7
15	37,9	15	88,1		
20	39,4	20	95,6		
25	40,9	25	99,2		
30	42,3	30	99,8		

Come detto si è cercato di fermare l'idratazione volutamente dopo 30 sec per confrontare gli stadi di reazione dopo un tempo breve e in cui le condizioni di mescolamento fossero pressoché uguali in tutte le circostanze. anche in questo caso la prova a temperatura maggiore ha avuto delle difficoltà tecniche e quindi si è stati costretti ad interromperla dopo 10/15 secondi. Nella successiva tabella è invece messo in luce il tempo richiesto dal sistema per raggiungere una temperatura superiore di 20°C e 30°C rispetto a quella di partenza: questi valori sono indici della velocità di reazione essendo direttamente riconducibili al calore emesso durante lo spegnimento dell'ossido di calcio di cui si voleva misurare la reattività in queste diverse condizioni iniziali di uno dei reagenti.

Tabella 5.13 Tempo richiesto dalla reazione per realizzare una differenza di temperatura del sistema prendendo come riferimento quella iniziale.

Prova con TEMPERATURA ACQUA IDRATAZIONE (°C)	Tempo x ΔT 20°C (s)	Tempo x ΔT 30°C (s)
19	20	-
67	12,5	22,5
78	n.d.	-

Evidente la maggiore velocità nel caso con l'acqua calda riscontrabile nel tempo in cui il sistema idratato con acqua a 67°C raggiunge una temperatura superiore di 20 °C rispetto a quella di partenza indice di quella che sembrerebbe essere una cinetica di reazione più rapida sin dall'inizio dello spegnimento. Tale supposizione può essere inoltre avvalorata dalla terza colonna di cui è composta la tabella in cui è presente un unico dato per due motivi diversi: la prima prova è col passare del tempo sempre più lenta di quelle svolte con acqua calda e

quindi riesce a sviluppare un ΔT di 30°C solo dopo 30 secondi, mentre al contrario l'ultima prova si può dire che già dopo una quindicina di secondi abbia raggiunto la temperatura di ebollizione e che quindi questa resti costante fino alla completa evaporazione di tutta l'acqua.

È esposta ora la Figura 5.3 in cui è descritto l'andamento della temperatura del sistema reattivo nel tempo nelle varie prove.

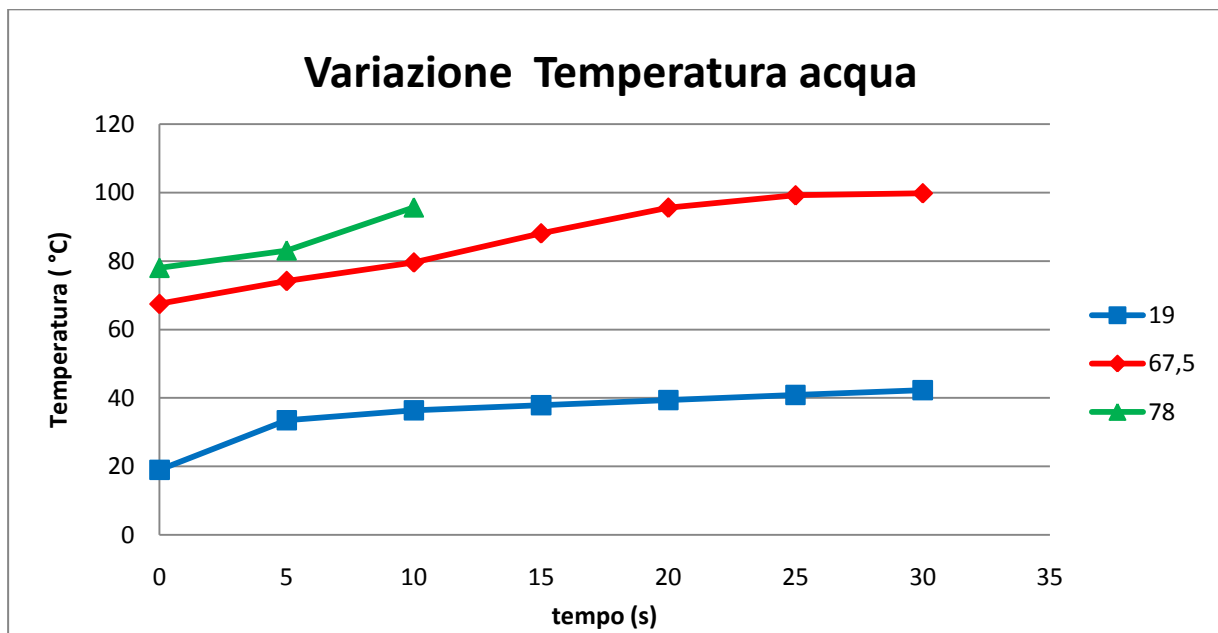


Figura 5.3 Andamento della temperatura del sistema nel tempo nelle varie prove di idratazione dell'ossido di calcio con temperature dell'acqua di spegnimento diverse fra loro.

Il calore sensibile (l'unico direttamente misurabile) è calcolato con l'equazione (5.38) con l'unica variante sul titolo di CaO contenuto nella calce viva che non è più del 91,6% bensì del 93%.

Tabella 5.14 Calore sensibile nella reazione di idratazione di ossido di calcio con acqua diversamente riscaldata.

Tempo (s)	q19 (kJ) 30 sec mix	q67 (kJ) 30sec mix	q78 (kJ) 10/15sec mix
0	0,0	0,0	0,0
5	33,7	15,6	11,8
10	40,4	28,1	41,1
15	43,9	47,9	
20	47,4	65,3	
25	50,9	73,6	
30	54,1	75,0	

Naturalmente come previsto risulta maggiore il calore sensibile rilasciato ad alte temperature dell'acqua di idratazione, anche se però non bisogna cadere nell'errore di affermare che questo sia sempre più alto che nella prima prova con acqua a temperatura ambiente: la velocità di reazione sembra essere infatti maggiore inizialmente non per l'idratazione con acqua calda ma con quella fredda. Ciò può essere dovuto ad un'iniziale effetto negativo dato dalla bassa solubilità dell'ossido di calcio all'aumentare della temperatura dato che l'idratazione, come più volte ripetuto, avviene in soluzione; l'aumento di temperatura per contro abbassa anche la solubilità dell'idrata che quindi poi precipita più rapidamente.

L'andamento del calore sensibile riportato nella Tabella 5.14 è esposto graficamente nel seguente diagramma.

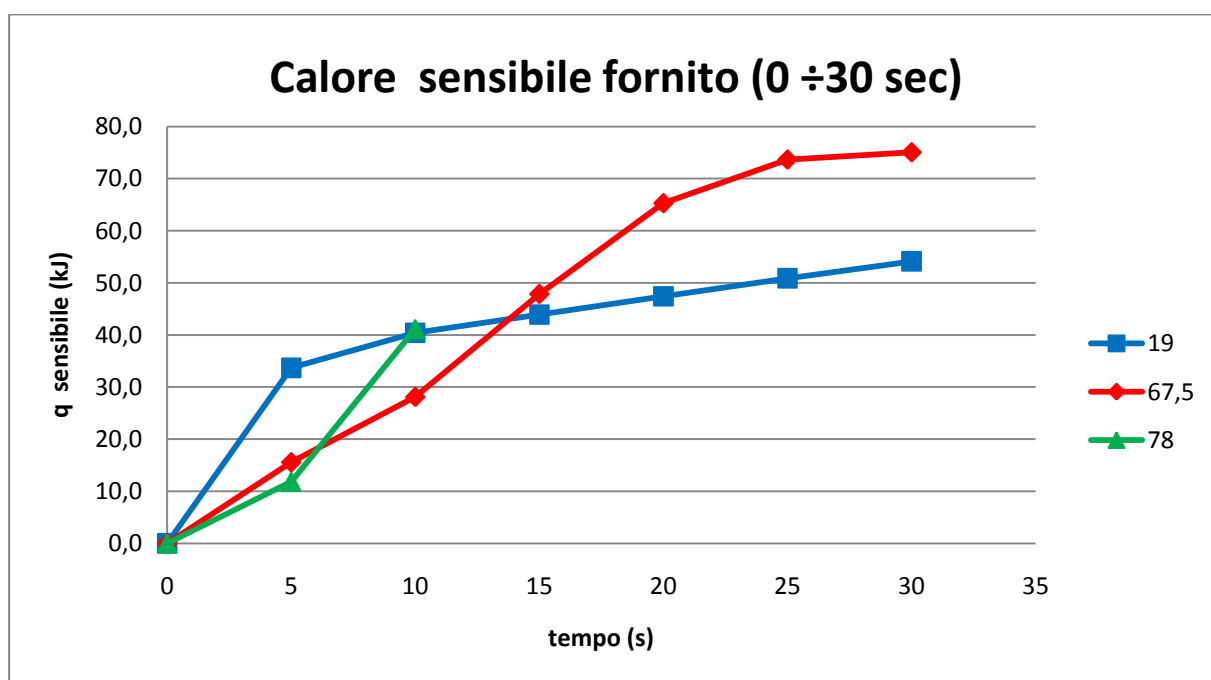


Figura 5.4 Calore sensibile fornito dalla reazione di idratazione dell'ossido di calcio con acqua di spegnimento a diverse temperature iniziali.

Le perdite al fuoco (L.O.I.) a 105°C e a 585°C (vedi Tabella 5.15) sono eseguite come riferito all'inizio di questo paragrafo e i conti per quanto riguarda quelle a 585°C sono fatti tenendo già conto di quella precedente: ciò nella pratica è consistito nel non eseguire le perdite al fuoco alle diverse temperature con campioni differenti di volta in volta per ogni prova bensì recuperando il campione sottoposto alla misurazione dell'umidità specifica per poi cuocerlo fino alla perdita completa dell'acqua legata nella calce spenta.

Tabella 5.15 LOI a 105°C e 585°C per tutte e tre le prove : riportata per ciascuna la temperatura dell'acqua di spegnimento e i secondi di reazione nel recipiente isolato.

TEMPERATURA ACQUA IDRATAZIONE (°C)	LOI 105°C %	LOI 585°C %
19°C (30 sec)	8	23
67°C (30 sec)	16,5	23
78°C (10sec)	0,7	22,9

Da questi risultati, riferendoci naturalmente alla terza colonna relativa alla perdita al fuoco a 585°C, si deduce che ha reagito una quantità di ossido uguale sia con lo spegnimento ad acqua fredda che con quella calda: la conversione della reazione è quindi indipendente dalle condizioni del reagente e si attesta su dati equivalenti a quelli del processo odierno in cui si ricorda che l'acqua di idratazione è inviata ad una temperatura media di 20°C.

5.6 Vantaggi e potenzialità

Tale evoluzione impiantistica e processuale ha numerosi vantaggi che vanno dall'indiscusso beneficio tratto dal recupero del calore di idratazione della calce viva e dei fumi uscenti dal forno di cottura del calcare, consistente in un reale risparmio energetico pari a circa 3,5 MW di calore che annualmente è una quantità di energia termica immensa: 50 miliardi di kJ (circa 15000000 kW*h), cioè il calore prodotto da oltre 1800 tonnellate di legname! Si ha infatti in pratica a disposizione una stream di acqua calda, riscaldabile fino ai 100°C, di cui si può farne l'utilizzo che meglio si crede relativamente alle necessità all'interno dello stabilimento: può essere per esempio quello del riscaldamento degli uffici, laboratori e officine presenti nello stabilimento. Parallelamente in fatto di risparmi da sottolineare è anche quello d'acqua, dato che diventa necessaria solo quella stechiometrica e il reintegro di eventuali perdite/sfiati, pari annualmente a circa 12 milioni di litri d'acqua che se si considera un costo medio 1€/m³H₂O consiste in 12000€ all'anno. Queste modifiche sono fonti di altri risparmi dato che non vi sarà più alcun inquinamento termico ed emissione in atmosfera di particelle sospese uscenti dall'idratatore, se non in caso di guasto nella linea del condensatore: questo ripara l'azienda da eventuali multe inflitte.

Tutto ciò senza dimenticare l'intrinseca bontà dell'evoluzione dal punto di vista ecologico, perché questi risparmi hanno sì un valore economico, ma importante è anche la diminuzione dell'inquinamento nella sua globalità durante il processo produttivo con non solo un indiscutibile ritorno d'immagine all'azienda, ma anche sottoforma di certificati di qualità assegnati alla stessa.

L'idratazione con acqua calda non solo produrrebbe un aumento della velocità di reazione e produttività (il che è un fattore secondario nell'impianto in considerazione) bensì potrebbe risultare consistente il miglioramento delle proprietà fisiche della calce idrata prodotta intesa come una superficie specifica maggiore (anche del 15%): si ricorda che tale caratteristica è la base secondo cui si valuta principalmente una calce utilizzata come anti inquinante. Negli ultimi anni, come detto, si sta puntando molto in questo campo sulla calce come materia prima dato il suo basso costo, le sue ottime proprietà e il suo essere "bio": quindi, se i dati fossero confermati, si otterrebbe un prodotto di qualità nettamente superiore a quelli in commercio ad oggi (non solo per quanto riguarda il confronto interno al mercato nazionale).

Inoltre la tecnologia descritta è applicabile a tutti gli impianti simili, dato che mai vi è produzione distaccata di ossido di calcio dal suo spegnimento l'evoluzione risulta attuabile direttamente anche in altri contesti impiantistici. Tra l'altro si valuta positivamente il fattore di scale up per impianti come quello di Montichiari (BS) sempre della ditta "Fassa Spa" in cui si ha l'alimentazione di ossido di calcio di 18 tonnellate all'ora invece che di 14 ton/h come nel caso di quello di Spresiano (TV) che tra l'altro è in funzione per meno ore al giorno: le quantità di calore, d'acqua e i risparmi globali di conseguenza aumentano notevolmente oltre il 75%.

Fattore da non trascurare, considerando lo stato attuale dell'industria e della ricerca in Italia e non solo, è quello della forte innovazione sia impiantistica che processuale così introdotto: a quanto noto infatti tale sistema combinato di recupero del calore dall'idratatore e dal forno con alimentazione ad acqua calda per lo spegnimento dell'ossido di calcio non è adottato per certo in nessun impianto né in Italia né in Europa. Da notare che ci sono impianti, nei paesi nordici e in America, in cui si recupera solo e parzialmente il calore delle condense in cui l'impianto funziona non con calcare ma con dolomite, roccia con percentuali notevolmente maggiori di carbonato di magnesio e che quindi devono essere obbligatoriamente idratate con acqua calda se si vogliono ottenere conversioni abbastanza buone in tempi di permanenza nell'idratatore non troppo lunghi.

Si puntualizza infine che questo è solo uno studio di massima avvalorato da una serie di dati di letteratura e di calcoli ottenuti tramite semplificati bilanci di materia ed energia e quindi per una progettazione definitiva si deve procedere in una campagna sperimentale accurata e precisa per definire con esattezza tutti i parametri di esercizio dell'impianto e processo. Si ricorda in ultimo che, in ogni libro sulla calce, il recupero del calore proveniente dall'idratazione dell'ossido di calcio è sempre posto come il più grande problema ancora da risolvere: con questa breve descrizione si ha la speranza di aver reso la sua soluzione più vicina.

Conclusioni

Concludo infine la tesi riassumendo brevemente i risultati più importanti contenuti in questo lavoro.

Nella prima parte è esposta la caratterizzazione del processo produttivo degli intonaci con particolare attenzione all'analisi chimico fisica delle rocce utilizzate da inerti riempitivi nelle malte da muratura della ditta "Fassa Spa". Tali analisi sono state sviluppate per tre impianti esemplari per il tipo di roccia utilizzata: a Bagnasco (CN) ha origine dolomitica, a Popoli (PE) presenta intrusioni di silice cristallina e infine quella che alimenta lo stabilimento di Spresiano (TV) è calcarea di elevata purezza. I confronti fra le proprietà analizzate come la distribuzione granulometrica, la superficie specifica, il colore e la composizione chimica sono stati attuati non solo fra gli impianti di riferimento, ma anche tra i campioni rocciosi provenienti dalle cave e quelli prelevati direttamente a valle del mulino. Tale trasposizione dei risultati ottenuti in laboratorio sulle caratteristiche del prodotto finito ha evidenziato le diverse gestioni e progettazioni dei vari impianti a seconda dei dati precedentemente ottenuti mettendo così in luce l'importanza di un'accurata analisi sulla roccia presente nei siti di coltivazione.

Nella seconda sezione della tesi è descritta l'evoluzione, da me ideata, dell'impianto e del processo di produzione della calce: si tratta di uno studio teorico preliminare, con la conferma di dati di letteratura specifica (vedi libro "La calce", E. Schiele, L.W.Berens, 1976 Edizioni tecniche ET Milano) e di una prova di laboratorio. Tale modifiche constano nel recupero del calore proveniente dalla condensazione del vapore prodotto dall'idratazione dell'ossido di calcio e dal combinato/complementare recupero di una portata termica ricavabile dai fumi uscenti dal forno di cottura del calcare. Inoltre si è studiata l'opportunità di spegnere la calce viva con acqua calda preriscaldata con parte del calore di cui detto sopra: si potrebbe così produrre una calce idrata di qualità superiore dato l'incremento riscontrato nel valore della superficie specifica. Grazie ad una serie di bilanci di materia ed energia ottenuti combinando i differenti parametri come la temperatura dell'acqua, la pressione di esercizio e la presenza o meno di una sezione di sub cooling, si sono ricavate delle stime circa le portate di calore in gioco che si attestano mediamente a 2,5MW nell'idratatore e oltre 1MW nel forno. Si sono in seguito esposti i parametri da analizzare per ottimizzare completamente tale modifiche proposte non dimenticando di descrivere brevemente i risultati della prova di laboratorio eseguita. Si sono infine delineati i vantaggi e le potenzialità conseguenti all'attuazione di questa evoluzione che vanno dall'indiscutibile recupero di calore ad un significativo risparmio d'acqua senza dimenticare i benefici in termini ecologici sul processo produttivo e qualitativi sulla calce idrata prodotta.

Ringraziamenti

Dedico questa tesi a tutte le persone che hanno sempre creduto in me: dai miei genitori ai miei nonni, da mio fratello alla mia ragazza, dai miei zii ai miei amici.

Un ringraziamento di cuore va al presidente Fassa Paolo che ha consentito lo svolgimento nella sua azienda del tirocinio di cui questa tesi è il frutto tangibile. Un grazie sincero anche al dott. Bogana, al tutor aziendale dott. Botteon, al dott. Ganeo e a tutti coloro che hanno collaborato con me durante questa esperienza lavorativa. Sono grato inoltre al dott. Ferri e al dott. Christiansen della ditta “CIMPROGETTI”.

Esprimo infine tutta la mia riconoscenza al prof. Santomaso, relatore di questa tesi, e alla dottoressa Susana.

Mattia Pin

Nomenclatura

imbibizione = imbibizione della roccia [-];

peso bagnato = massa della roccia satura d'acqua [kg];

peso asciutto = massa della roccia asciutta dall'acqua [kg];

L.O.I.(975°C) = perdita al fuoco a 975°C (Loss Of Ignition) [-];

peso_{freddo} = massa della roccia a temperatura ambiente [kg];

peso_{cotto} = massa della roccia portata a 975°C e nuovamente raffreddata a temperatura ambiente [kg];

n = numero di riflessioni [-];

λ = lunghezza d'onda [m];

d = distanza fra i vari piani reticolari [m];

θ = angolo di incidenza del raggio sul campione [°];

%MgCO₃ = percentuale di carbonato di magnesio nel campione [-];

%MgO = percentuale di ossido di magnesio rilevata dalla XRF [-];

PM_{MgO} = peso molecolare dell'ossido di magnesio [g/mol];

PM_{MgCO₃} = peso molecolare del carbonato di magnesio [g/mol];

λ_0 = calore latente dell'acqua a pressione ambiente [kJ/kg H₂O];

Ψ = titolo del vapore [-];

M_{CaO_vera} = portata ponderale di ossido di calcio realmente alimentata all'idratatore [kg CaO/s];

M_{CaO_ingresso} = portata ponderale di ossido alimentata ma con composizione del 91,6% [kg/s];

M_{H₂O_stechiometrica, X=99,5%} = portata ponderale d'acqua consumata tramite la reazione di idratazione della calce viva con conversione del 99,5% [kg H₂O /s];

PM_{H₂O} = peso molecolare dell'acqua [g/mol];

χ = conversione della reazione [-];

$M_{H_2O_ingresso}$ = portata ponderale di acqua in ingresso all'idratatore [kg H₂O /s];

$M_{H_2O, evaporata_emessa}$ = portata ponderale di acqua evaporata in uscita dall'idratatore [kg H₂O /s];

$Q_{1_latente}$ = portata di calore considerando solo quello latente [kW];

$q_{1_latente}$ = portata giornaliera di calore considerando solo quello latente [kJ/d];

$\Delta h_{combustione}$ = differenza di entalpia cioè potere calorifico del legname [kcal/kg legname];

$m_{legname_1_latente}$ = portata di legname che bruciata fornisce la stessa quantità di calore giornaliero $q_{1_latente}$ [t legname/d];

n°_{cicli} = numero di cicli giornalieri del forno [cicli/d];

$carico_{ciclico}$ = massa di legname per ogni ciclo [kg legname/ciclo];

$m_{legname_forno}$ = massa di legname quotidianamente bruciata nel forno [t legname/d];

$perc1$ = percentuale di legname equivalente nel primo caso [-];

$Q_{2_attuale+sensibile}$ = portata di calore considerando calore latente e sensibile [kW];

c_{p,H_2O} = calore specifico medio dell'acqua [kJ/kg H₂O*°C];

ΔT = differenza di temperatura a cui è soggetta l'acqua di idratazione [°C];

$q_{2_latente+sensibile}$ = portata giornaliera di calore nel secondo caso [kJ/d]

$m_{legname_2_latente+sensibile}$ = quantità di legname che fornisce $q_{2_latente+sensibile}$ [t legname/d]

$perc2$ = percentuale equivalente nel secondo caso [-];

$M_{H_2O, evaporata_gocciolamento}$ = portata ponderale d'acqua evaporata dall'idratatore considerando il gocciolamento [kg H₂O /s];

$Q_{3_latente_gocciolamento}$ = portata di calore considerando il calore latente e il gocciolamento [kW];

$q_{3_attuale_gocciolamento}$ = portata di calore giornaliero nel terzo caso [kJ/d];

$m_{legname_3}$ = massa di legname che in un giorno produce $q_{3_attuale_gocciolamento}$ [t legname/d];

$perc3$ = percentuale equivalente nel terzo caso [-];

$Q_{4_latente+sensibile_gocciolamento}$ = portata di calore prodotto dalla reazione considerando il calore latente, quello sensibile e il gocciolamento all'interno dell'idratatore [kW];

$q_{4_latente+sensibile_gocciolamento}$ = portata di calore giornaliera nel quarto caso [kJ/d];

$m_{legname_4_latente+sensibile_gocciolamento}$ = massa di legname che bruciata in un giorno
 $q_{4_latente+sensibile_gocciolamento}$ [t legname/d];

perc4 = percentuale equivalente nel quarto caso [-];

$\Delta h_{reazione_TPS}$ = differenza di entalpia fra reagenti e prodotti dopo la reazione qualora avvenga in condizioni di temperatura e pressione normali [kJ/kg CaO];

$Q_{teorico}$ = portata di calore sviluppata teoricamente dalla reazione di idratazione dell'ossido di calcio in calce idrata [kW];

$q_{teorico}$ = portata di calore giornaliera nel caso teorico [kJ/d];

$m_{legname_teorico}$ = massa di legname che se bruciata giornalmente produce $q_{teorico}$ [t legname/d];

pertheo = percentuale equivalente teorica [-];

$Q_{100^{\circ}C,condensatore_2}$ = portata di calore ricavabile per mezzo di un condensatore per la condensa del vapore sprigionato dallo spegnimento della calce viva con acqua a 100°C [kW];

$Q_{100^{\circ}C,condensatore_4}$ = portata di calore, considerando anche il gocciolamento interno all'idratatore, ricavabile per mezzo di un condensatore per la condensa del vapore sprigionato dallo spegnimento della calce viva con acqua a 100°C [kW];

$M_{H_2O_evaporata,100^{\circ}C,condensatore_2}$ = portata d'acqua evaporabile col $Q_{100^{\circ}C,condensatore_2}$ [kgH₂O/s];

$M_{H_2O_evaporata,100^{\circ}C,condensatore_4}$ = portata d'acqua evaporabile col $Q_{100^{\circ}C,condensatore_4}$ [kgH₂O/s];

$V_{aria_combustione}$ = portata volumetrica d'aria utile per la completa combustione del legname nel forno [Nm³/h];

$V_{aria_raffreddamento}$ = portata volumetrica d'aria fluente dal basso di ciascun tino e utile al raffreddamento dell'ossido prodotto e delle struttura [Nm³/h];

$V_{aria_ingresso}$ = portata molare (volumetrica) di tutta l'aria in ingresso al forno [mol/s];

PM_{aria} = peso molecolare medio dell'aria in ingresso [g/mol];

$M_{aria,ingresso}$ = portata ponderale d'aria in ingresso al forno [kg/s];

M_{CaO_forno} = portata ponderale di ossido di calcio prodotto nel forno [kg/s];

$M_{CO_2_forno}$ = portata ponderale di anidride carbonica prodotta durante la calcinazione della roccia calcarea alimentata nel forno [kg /s];

ΔT_1 = differenza di temperatura fra quella dei fumi caldi e quella fredda dopo le serpentine [°C];

$c_{p,medio}$ = calore specifico medio dei fumi uscenti dal camino [kJ/kg out*°C];

M_{tot} = portata ponderale dei fumi uscenti dal camino [kg/s];

Q_{forno_semp} = portata di calore fornito dai fumi uscenti dal forno [kW];

ΔT_2 = differenza di temperatura dell'acqua riscaldata col calore dei fumi del forno [°C];

$M_{riscaldabile}$ = portata d'acqua riscaldabile con il calore dei fumi del forno [kg H₂O/s];

$M_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura}$ = portata ponderale d'acqua evaporata secondo le ipotesi di letteratura qualora l'acqua di idratazione sia inviata a 100°C [kg H₂O/s];

$Q_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura}$ = portata di calore ottenibile teoricamente secondo le ipotesi di letteratura qualora l'acqua di idratazione sia inviata a 100°C [kW];

$Q_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura_vapore\&correzioni}$ = portata di calore ricavabile partendo dalle ipotesi per $Q_{H_2O_evaporato_100^\circ C_hp\ letteratura}$ tenendo conto di un rendimento del 70% [kW];

$\lambda(75^\circ C)$ = calore latente di ebollizione per l'acqua a 75°C [kJ/kg H₂O] ;

$Q_{75^\circ C,depressione,condensatore,2}$ = portata di calore ricavabile mediante un condensatore nelle ipotesi del secondo caso, con la variazione della temperatura di esercizio [kW];

$Q_{75^\circ C,depressione,condensatore,4}$ = portata di calore ricavabile mediante un condensatore nelle ipotesi del quarto caso, con la variazione della temperatura di esercizio [kW];

$M_{H_2O_evaporata,75^\circ C,condensatore,2}$ = portata ponderale d'acqua evaporabile con

$Q_{75^\circ C,depressione,condensatore,2}$ [kgH₂O/s];

$M_{H_2O_evaporata,100^\circ C,condensatore,4}$ = portata d'acqua evaporabile con

$Q_{75^\circ C,depressione,condensatore,4}$ [kgH₂O/s];

$M_{H_2O_evaporato_75^\circ C_hp\ letteratura}$ = portata ponderale d'acqua evaporata secondo le ipotesi di letteratura nel caso di depressione nell'idratatore [kg H₂O/s]

$Q_{H_2O_evaporato_75^\circ C_hp\ letteratura}$ = portata di calore ottenibile evaporando in depressione la portata d'acqua $M_{H_2O_evaporato_75^\circ C_hp\ letteratura}$ [kW];

$Q_{H_2O_evaporato_75^\circ C_hp \text{ letteratura_vapore\&correzioni}}$ = portata di calore ricavabile partendo dalla stima di $Q_{H_2O_evaporato_75^\circ C_hp \text{ letteratura}}$ e considerando un rendimento dell'80% [kW];

$Q_{75^\circ C_condensatore \text{ e sezione di sub cooling_2,1atm}}$ = portata di calore recuperabile, nel secondo caso, tramite un condensatore e una sezione di sub cooling qualora l'acqua di spegnimento sia inviata a 75°C e l'idratatore sia alla pressione di esercizio di una atmosfera [kW];

$Q_{75^\circ C_condensatore \text{ e sezione di sub cooling_4,1atm}}$ = portata di calore recuperabile tenendo conto del gocciolamento (IV caso) tramite un condensatore e una sezione di sub cooling qualora l'acqua di spegnimento sia inviata a 75°C e l'idratatore sia alla pressione di esercizio di 1atm [kW];

$Q_{75^\circ C_condensatore_2,1atm}$ = portata di calore recuperabile, nel secondo caso, tramite un condensatore qualora l'acqua di spegnimento sia inviata a 75°C e l'idratatore sia alla pressione di esercizio di una atmosfera [kW];

$Q_{75^\circ C_condensatore_4,1atm}$ = portata di calore recuperabile, nel quarto caso in cui si considera il gocciolamento, tramite un condensatore qualora l'acqua di spegnimento sia inviata a 75°C e l'idratatore sia alla pressione di esercizio di una atmosfera [kW];

$Q_{20^\circ C_condensatore_2,1atm}$ = portata di calore recuperabile nel secondo caso tramite un condensatore a pressione atmosferica con spegnimento dell'ossido alimentato tramite acqua a temperatura ambiente [kW];

$Q_{20^\circ C_condensatore_4,1atm}$ = portata di calore recuperabile nel quarto caso in cui si considera il gocciolamento tramite un condensatore a pressione atmosferica con spegnimento dell'ossido alimentato tramite acqua a temperatura ambiente [kW];

$Q_{20^\circ C_condensatore_2,depressione}$ = portata di calore recuperabile nel secondo caso tramite un condensatore in depressione con spegnimento dell'ossido alimentato tramite acqua a temperatura ambiente [kW];

$Q_{20^\circ C_condensatore_4,depressione}$ = portata di calore recuperabile nel quarto caso in cui si considera il gocciolamento tramite un condensatore con spegnimento in depressione dell'ossido alimentato tramite acqua a temperatura ambiente [kW];

$Q_{20^\circ C_condensatore \text{ e sezione di sub cooling_2,1atm}}$ = portata di calore recuperabile nel secondo caso tramite un condensatore e una sezione di sub cooling, con l'idratazione a pressione atmosferica e spegnimento dell'ossido alimentato tramite acqua a temperatura ambiente [kW];

$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_4,1atm}}$ = portata di calore recuperabile nel quarto caso in cui si considera il gocciolamento tramite un condensatore e una sezione di sub cooling, con l'idratazione a pressione atmosferica e spegnimento dell'ossido alimentato tramite acqua a temperatura ambiente [kW];

$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_2,depressione}}$ = portata di calore recuperabile nel secondo caso tramite un condensatore e una sezione di sub cooling, con l'idratazione in depressione e spegnimento dell'ossido alimentato tramite acqua a temperatura ambiente [kW];

$Q_{20^{\circ}\text{C_condensatore e sezione di sub cooling_4,depressione}}$ = portata di calore recuperabile nel quarto caso in cui si considera il gocciolamento tramite un condensatore e una sezione di sub cooling, con l'idratazione in depressione e spegnimento dell'ossido alimentato tramite acqua a temperatura ambiente [kW];

$K(T)$ = costante (in realtà, sia ben chiaro, che è una funzione vera e propria) cinetica di idratazione dell'ossido di calcio ad una temperatura T generica [-];

K_0 = costante cinetica di idratazione dell'ossido di calcio alla temperatura di riferimento (solitamente 20°C) [-];

T_0 = temperatura di riferimento dell'acqua di spegnimento nella costante cinetica di idratazione dell'ossido di calcio [$^{\circ}\text{C}$].

[-] = [adim.] = adimensionale.

Appendice

Tabella 1.1A

Classe di resistenza (sigla)	Resistenza a compressione (N/mm ²) minima garantita a		
	2 giorni	7 giorni	28 giorni
32.5	---	16	32.5
32.5R	10	---	32.5
42.5	10	---	42.5
42.5R	20	---	42.5
52.5	20	---	52.5
52.5R	30	---	52.5

Tabella 1.1A Classificazione dei cementi secondo la loro resistenza meccanica a compressione.

Tabella 3.2A

SILOS	>2 mm	1,4 mm	1,18 mm	1 mm	0,6 Mm	0,3 mm	0,1 mm	<0,1 mm	rpm	umidità (%)
SIL 1 TV ST. DEV.	0	0	1	2	4	5	0	0	298	-
SIL 8 TV ST. DEV.	0	0	0	0	0	4	2	3	313	-
SIL 11 TV ST. DEV.	0	0	0	0	0	0	1	1	184	0,03
SIL 12 TV ST. DEV.	5	4	3	3	4	0	0	0	320	-

Tabella 3.2A Deviazione standard della distribuzione granulometrica della roccia presente nei vari silos dell'impianto di Spresiano (TV).

Figura 3.2A

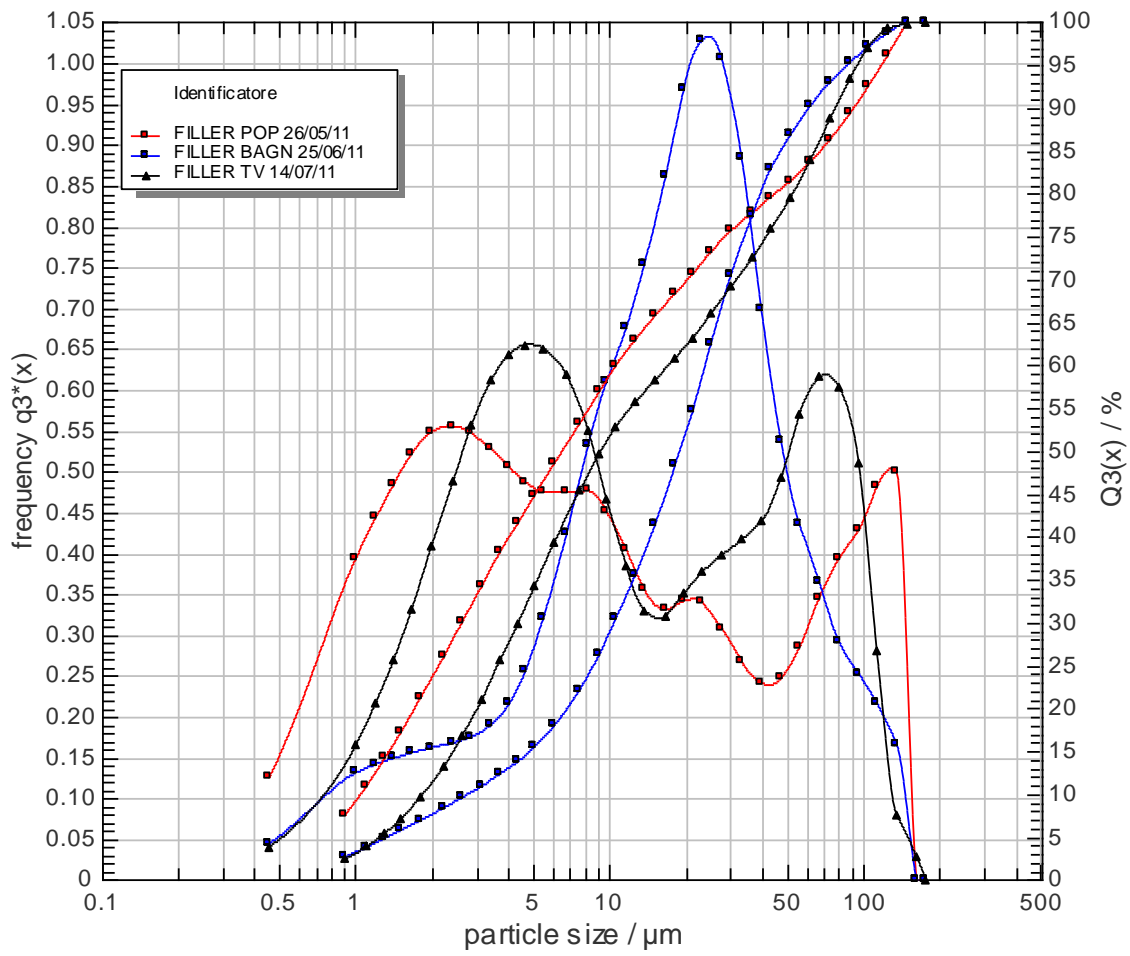


Figura 3.2A Curva granulometrica ottenuta con l'apposito strumento LASER per il filler degli impianti osservati.

Tabella 3.8A

Stabilimento	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	S (%)	K ₂ O (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	MgCO ₃ (%)	altro (%)	CaCO ₃ (%)
FILLER BAGN MEDIA	0,29	0,03	1,58	0,03	0,16	0,69	0,03	39,6	0,4	57,2
ROCCIA BAGN MEDIA	0,34	0,04	1,78	0,03	0,19	0,83	0,04	39,9	0,4	56,5
FILLER POP MEDIA	0,18	0,01	3,44	0,02	0,05	0,40	0,01	0,9	0,6	94,4
ROCCIA POP MEDIA	0,14	0,00	2,53	0,01	0,02	0,12	0,02	0,8	0,3	96,0
FILLER SPRE MEDIA	0,21	0,03	1,36	0,02	0,07	0,60	0,01	1,0	0,3	96,4
ROCCIA SPRE MEDIA	0,19	0,03	1,20	0,03	0,05	0,48	0,01	1,0	0,3	96,7
FILL. BAGN ST. DEV.	0,08	0,02	0,42	0,00	0,03	0,23	0,00	1,2	0,1	1,3
ROCCIA BAGN ST. DEV.	0,15	0,04	1,07	0,01	0,09	0,52	0,00	2,5	0,1	2,0
FILLER POP ST. DEV.	0,01	0,00	0,63	0,00	0,01	0,09	0,00	0,0	0,0	0,7
ROCCIA POP ST. DEV.	0,02	0,01	1,80	0,00	0,01	0,06	0,01	0,1	0,2	1,9
FILLER SPRE ST. DEV.	0,06	0,02	0,44	0,01	0,03	0,21	0,00	0,1	0,1	0,9
ROCCIA SPRE ST. DEV.	0,09	0,02	0,62	0,02	0,03	0,29	0,00	0,2	0,1	1,2

Tabella 3.8A Confronto fra la composizione chimica media e le corrispondenti deviazioni standard rilevate nella roccia e nel filler dei vari impianti presi come riferimento.

Tabella 3.9A

STABILIMENTO	>2 mm	1,4 mm	1,18 mm	1 mm	0,6 mm	0,3 mm	0,1 mm	<0,1 mm	rpm
HAZEMAG BAGN MEDIA	23	15	6	5	13	10	8	21	1100
VAGLI MEDIA BAGN	11	14	5	5	13	11	11	30	
	2,01							0,70	
HAZEMAG POP MEDIA	16	10	5	5	21	17	11	14	1654
VAGLI MEDIA POP	10	15	7	6	15	14	13	20	
	1,60							0,71	
HAZEMAG SPRE MEDIA	17	13	5	5	16	14	12	18	1463
VAGLI MEDIA SPRE	11	16	7	6	16	13	12	18	
	1,49							1,00	
HAZEMAG BAGN ST. DEV.	2	0	1	0	0	0	1	1	0
VAGLI ST. DEV. BAGN	4	3	1	0	1	1	1	7	
HAZEMAG POP ST. DEV.	5	2	1	1	5	3	1	4	131
VAGLI ST. DEV. POP	1	1	1	0	1	0	1	2	
HAZEMAG SPRE ST. DEV.	6	2	1	1	2	1	2	3	89
VAGLI ST. DEV. SPRE	3	3	1	1	1	1	2	4	

Tabella 3.9A Confronto fra la distribuzione granulometrica media e le corrispondenti deviazioni standard rilevate nella roccia e nel filler dei vari impianti presi come riferimento.

Tabella 3.10A

STABILIMENTO	superficie specifica (cm²/g)
SUP. SPEC. FILLER BAGN MEDIA	3807
SUP. SPEC. ROCCIA BAGN MEDIA	2356
SUP. SPEC. FILLER POP MEDIA	7394
SUP. SPEC. ROCCIA POP MEDIA	3172
SUP. SPEC. FILLER SPRE MEDIA	4734
SUP. SPEC. ROCCIA SPRE MEDIA	3276
SUP. SPEC. FILLER BAGN ST.DEV.	329
SUP. SPEC. ROCCIA BAGN ST.DEV.	355
SUP. SPEC. FILLER POP ST.DEV.	754
SUP. SPEC. ROCCIA POP ST.DEV.	263
SUP. SPEC. FILLER SPRE ST.DEV.	498
SUP. SPEC. ROCCIA SPRE ST.DEV.	299

Tabella 3.10A Confronto fra la superficie specifica media e le corrispondenti deviazioni standard rilevata, mediante il granulometro LASER, nella frazione inferiore ai 100 µm della roccia e del filler dei vari impianti presi come riferimento.

Tabella 3.11A

STABILIMENTO	PUNTO DI BIANCO	PUNTO DI GIALLO
COLORE ROCCIA BAGN	20	15
COLORE ROCCIA POP	57	7
COLORE ROCCIA SPRE	59	10
COLORE FILLER BAGN	23	13
COLORE FILLER POP	55	9
COLORE FILLER SPRE	58	11

Tabella 3.11A Confronto fra il colore con punto di bianco e giallo della roccia e del filler dei vari impianti presi come riferimento.

Figura 4.4A

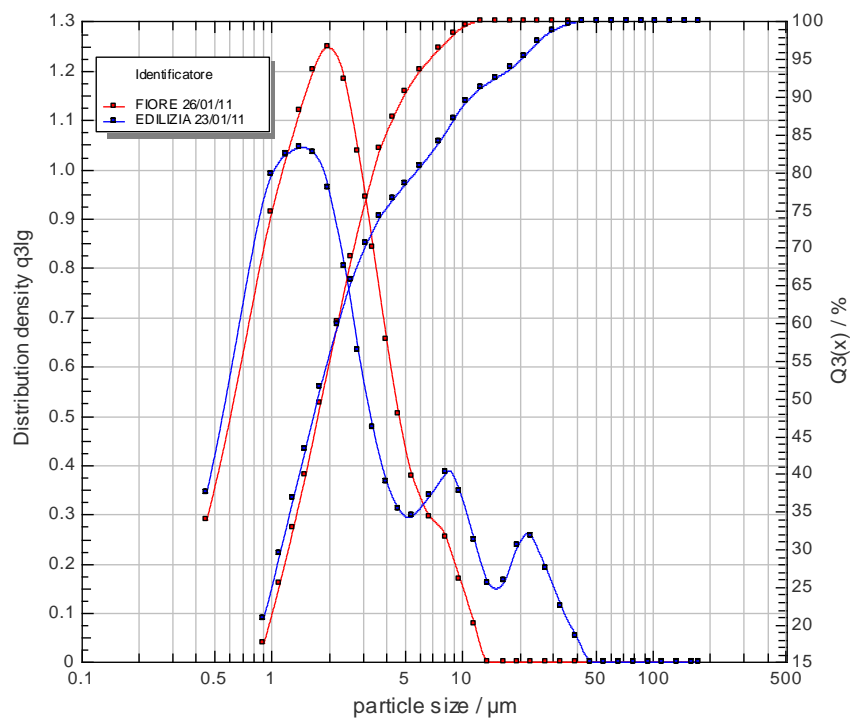


Figura 4.4A Curva granulometrica ottenuta tramite l'omonimo strumento LASER per due campioni: in blu il fiore e in rosso la calce per l'edilizia.

Tabella 5.2A

TEMPERATURA (°C)	PRESSIONE (bar)	CALORE LATENTE (kJ/kg H ₂ O)
20	0.0234	2453
40	0.0738	2406
60	0.199	2358
80	0.474	2308
100	1.013	2257
120	1.98	2202
140	3.61	2145
160	6.18	2082
180	10.02	2015
200	15.54	1940

Tabella 5.2A Temperatura, pressione e calore latente dell'acqua pura da 20°C a 200°C.

Tabella 5.5A

SOLUBILITA' CaO in H₂O (g CaO / 100g soluzione totale)	TEMPERATURA della SOLUZIONE (°C)
0.140	0
0.133	10
0.125	20
0.116	30
0.106	40
0.097	50
0.088	60
0.079	70
0.070	80
0.061	90
0.054	100

Tabella 5.5A Solubilità dell'ossido di calcio in acqua in funzione della temperatura della soluzione.

Tabella 5.6A

SOLUBILITA' Ca(OH)₂ in H₂O (g Ca(OH)₂ / 100g soluzione totale)	TEMPERATURA della SOLUZIONE (°C)
0.185	0
0.176	10
0.165	20
0.153	30
0.140	40
0.128	50
0.116	60
0.104	70
0.092	80
0.081	90
0.071	100

Tabella 5.6A Solubilità della calce idrata in acqua in funzione della temperatura della soluzione.

Bibliografia

“La calce”, E. Schiele, L. W. Berens, 1976 Edizioni tecniche ET Milano.

“Prevenzione e controllo integrato dell’inquinamento – Linee guida sulle Migliori Tecniche Disponibili nelle Industrie Manifatturiere della CALCE”, Gruppo tecnico ristretto: produzione di cemento e altre attività minerarie, 2003.

“Scheda tecnica: forno Maerz”, capitoli 3-4-6-7.

“Scheda tecnica: idratatore CIMPROGETTI”, capitoli 2 e 3.

“Perry’s chimica engineers’ handbook”, 8th edition, D. W. Green , R. H. Perry, Mc Graw Hill, 2008.

“Materiali leganti e calcestruzzo”, Dina Festa, Edizioni Libreria Progetto Padova, 2006.

“Spettrometria e diffrattometria dei raggi X”, Bonisconi G., 2000.

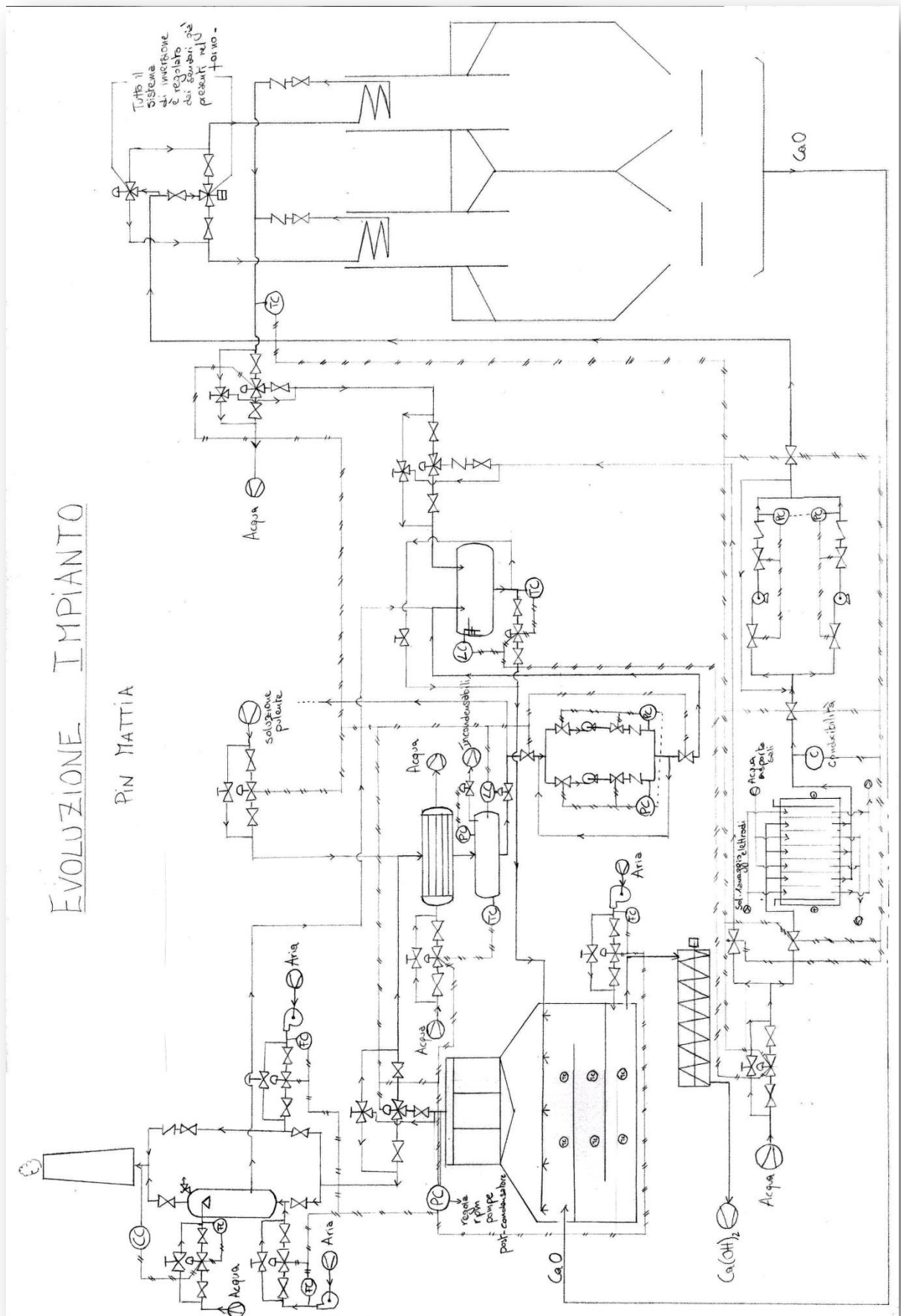
Siti web

[http:// www.hazemag.com](http://www.hazemag.com)

[http:// www.rhewum.com](http://www.rhewum.com)

[http:// www.ilforumdellacalce.it](http://www.ilforumdellacalce.it)

DISEGNO DELL'IMPIANTO IN MARCIA



EVOLUZIONE IMPIANTO

PIN MATTIA