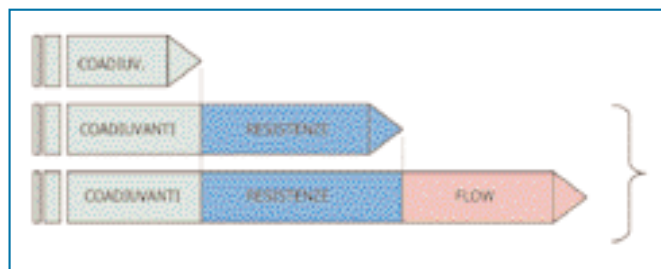


Produzione dei cementi

Meccanismo d'azione dei coadiuvanti di macinazione

di Davide Padovani e Anna Bravo

Si fa il punto sull'utilizzo degli additivi nella produzione di cemento, evidenziando il meccanismo d'azione dei coadiuvanti di macinazione. Viene fatta una distinzione tra i puri coadiuvanti di macinazione ed i coadiuvanti di macinazione che migliorano le prestazioni meccaniche del cemento. Infine verranno elencati i vantaggi derivanti dall'uso degli additivi per cemento, oltre ad alcuni cenni sulla loro valutazione industriale ed economica.



Schema - Principali tipologie di additivi di macinazione

Il processo di comminazione ha come obiettivo quello di trasformare le materie intermedie (clinker, gesso ecc.) in prodotto finito (cemento), conferendogli la finezza e le caratteristiche di impiego. La quantità di energia necessaria per il raggiungimento della finezza richiesta viene impiegata solo in piccola parte per la creazione di nuova superficie: si calcola infatti che circa il 95% dell'energia sia dissipata sotto forma di calore. L'efficacia di macinazione decresce infatti rapidamente con l'aumentare della finezza, principalmente a causa dei fenomeni di agglomerazione fra le particelle più fini, che non sempre possono essere espulse rapidamente dal sistema. L'elevato costo (monetario ed ambientale) dell'energia ha spinto l'industria a cercare soluzioni migliorative, che sono sfociate nell'impiego dei coadiuvanti di macinazione.

Si tratta di sostanze organiche che, aggiunte in piccole quantità nei molini (0,01-0,05% in peso), permettono di ottenere incrementi produttivi significativi, variabili fra il 5% ed il 30% a seconda dei materiali e degli impianti. Partendo dalla funzione principale (incrementi produttivi) degli additivi di macinazione, si è poi passati ad apprezzarne i benefici secondari (miglioramento qualitativo del prodotto macinato), tanto che si tende ormai a distinguere fra "coadiuvanti di macinazione puri" e "coadiuvanti di macinazione che migliorano le prestazioni" del cemento o degli altri prodotti macinati. Lo Schema riassume le principali tipologie di additivi di macinazione.

Il fenomeno dell'agglomerazione

Durante il processo di macinazione, si ha creazione di nuova superficie specifica, con un rendimento che decresce con l'aumentare della finezza. La legge di Ritinger mostra infatti che si ha proporzionalità diretta fra tempo di macinazione e superficie

specificata ottenuta fino ad una finezza precisa (dipendente dal materiale e dal sistema di macinazione). Oltre questa finezza la curva reale si discosta da quella teorica e non vi è più proporzionalità diretta fra tempo (energia) di macinazione e superficie specifica ottenuta. Nella pratica non si riesce a superare certi valori di finezza, neppure prolungando a dismisura il tempo di macinazione. Questo avviene principalmente a causa dell'agglomerazione delle particelle, fenomeno che riduce drasticamente l'efficacia del processo. L'agglomerazione delle particelle si manifesta sui corpi macinanti e sulle pareti del molino sotto forma di patina resistente all'abrasione, ma anche sotto forma di particelle più fini già macinate, ma riunitesi a causa di forze elettrostatiche e di condizioni locali di pressione e temperatura. È immediato comprendere come la patina e gli agglomerati di particelle riducano l'effetto dei corpi macinanti, ammortizzandone gli urti e dissipando l'energia destinata alla rottura di altre particelle.

L'entità dei fenomeni di agglomerazione dipende da:

- tipo del materiale (composizione chimica, struttura cristallina);
- finezza di macinazione;
- tipo di molino (molino a sfere, verticale ecc.);
- sistema di macinazione: circuito chiuso od aperto;
- stato dei corpi macinanti e della corazzatura;
- parametri di conduzione del molino (temperatura, umidità, ventilazione ecc.).

Meccanismo d'azione dei coadiuvanti di macinazione

L'utilizzo dei coadiuvanti di macinazione è diffuso e consolidato da più di 50 anni. È altresì noto che esso ha come scopo ultimo quello di prevenire l'agglomerazione delle particelle di cemento durante la macinazione, riducendo quindi il tempo di ritenzione del materiale nel mulino e migliorando l'efficienza della separazione. Tutto ciò si risolve in un minor consumo energetico dell'impianto a parità di qualità e quantità di cemento

D. Padovani, A. Bravo, Mapei - Divisione Additivi di Macinazione - Milano. dam_caf@mapei.it

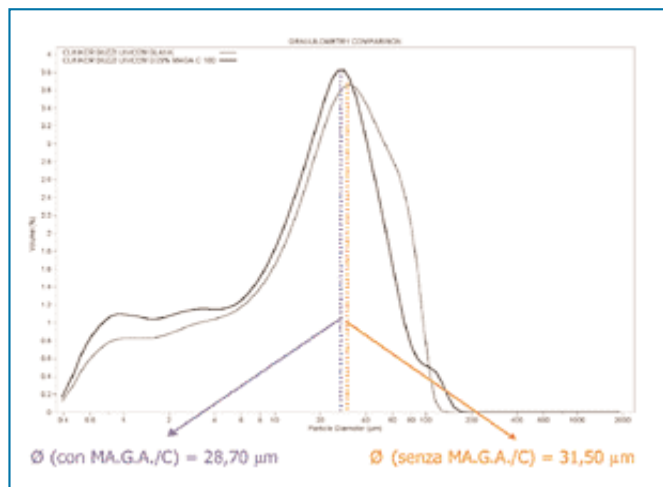


Figura 1 - Gli additivi per cemento migliorano le prestazioni meccaniche del materiale

prodotto. Gli additivi per cemento sono in grado inoltre di migliorare le prestazioni meccaniche del materiale, generalmente riducendo l'ampiezza della curva di distribuzione delle particelle e spostandola verso diametri minori (Figura 1).

Tutto ciò costituisce l'evidenza pratica immediata che ha permesso la sempre maggiore diffusione degli additivi per cemento. Quello che invece è meno consolidato, quindi oggetto di numerose ricerche e aperto alla discussione scientifica, è il reale meccanismo d'azione di tali additivi, cioè il tipo di interazioni chimico-fisiche che essi instaurano con il cemento, che poi conferiscono i vantaggi sopraindicati durante la macinazione e l'utilizzo.

La tesi più diffusamente accettata attribuisce al loro carattere polare la capacità di neutralizzare le cariche superficiali, che si vengono a generare durante la frantumazione dei granuli di cemento. I coadiuvanti di macinazione sono cioè costituiti da composti chimici polari che dispongono i loro dipoli in modo tale da saturare sulle nuove superfici formatesi le cariche prodotte dalla frattura del clinker durante la macinazione, riducendo così la tendenza all'agglomerazione (Figura 2). Questa interpretazione trae origine e linfa dal fatto che l'acqua, molecola polare, è stata riconosciuta come coadiuvante di macinazione, seppur non altrettanto efficace a causa del suo basso effetto schermante. D'altro canto, ad inficiare la validità assoluta di questa interpretazione, rimane il fatto che l'additivo mantiene la sua

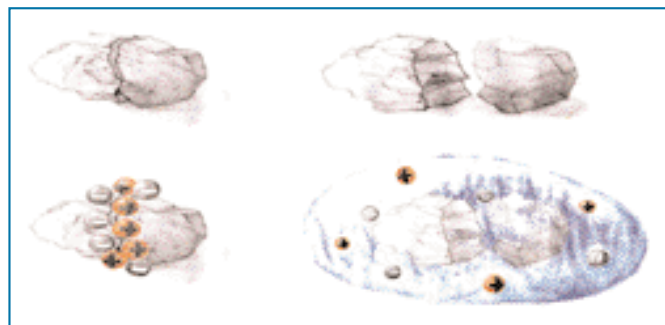


Figura 2 - Meccanismo di azione dei coadiuvanti di macinazione

efficacia a dosaggi molto bassi (<500 ppm), che non giustificano la totale ricopertura della superficie delle particelle di cemento, necessaria se si invocasse il meccanismo di schermo delle "cariche libere" come unica spiegazione. Non avendo finora apportato prove definitive che questo sia l'unico meccanismo d'azione, la ricerca in questo campo si è mantenuta sempre viva cercando di sfruttare le sempre più moderne e sofisticate tecnologie a disposizione, al fine di dare una risposta appropriata a tale problematica.

I diversi gruppi di ricerca hanno seguito approcci differenti, che comprendono l'analisi dell'additivo estratto dal cemento dopo la macinazione, l'analisi morfologica della pasta di cemento a seguito dell'additivazione, la valutazione della relazione tra effetti dell'additivo sulle proprietà meccaniche del cemento e sua composizione mineralogica. L'approccio da noi seguito è il più possibile multidisciplinare, al fine di non trascurare alcun aspetto di questa complessa tematica.

Per far ciò si è ricorsi alle più moderne tecniche analitiche:

- analisi morfologica attraverso l'Environmental Scanning Electron Microscopy-Field Electron Gun;
- diffrazione raggi X;
- profilo termico;
- conduttività/pH;
- mobilità elettroforetica (potenziale Z);

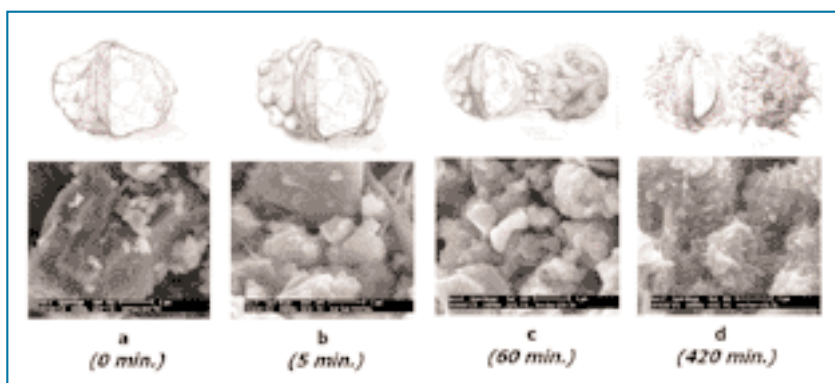


Figura 3 - Analisi morfologica delle microstrutture nella pasta di cemento mediante microscopia elettronica

- analisi granulometrica laser;
- analisi chimica.

Lo studio del meccanismo d'azione dei coadiuvanti di macinazione rientra in un progetto di ricerca più ampio che coinvolge più argomenti di discussione nel mondo del cemento riconducibili allo studio della sua idratazione.

In questa prima fase la nostra ricerca ha valorizzato al massimo le potenzialità della microscopia elettronica nell'analisi morfologica delle microstrutture nella pasta di cemento, soprattutto durante la prima fase dell'idratazione.

Quando il cemento viene a contatto con l'acqua, sulla superficie del granulo si osserva l'immediata formazione di un gel, costituito da solfoalluminati complessi, che regola il flusso di massa tra l'interno e l'esterno del granulo e l'acqua capillare, controllando quindi l'idratazione delle fasi silicatiche (Figura 3b). Tale gel evolve poi nel tempo formando cristalli colloidali, che collega i granuli di cemento (Figura 3c). Con quest'ultimo interagiscono tutti gli additivi per cemento e per calcestruzzo, che agiscono sulla sua fase plastica. Essi vengono inglobati nel gel modificandone la struttura sia in termini di qualità sia di quantità. Queste modifiche dipendono anche dalla composizione

ne chimica del cemento stesso. A seguito di questa fase intermedia, quando il gel appare parzialmente destrutturato, il primo gel si converte in un secondo, costituito da silicati idrati e da cui si formano in seguito ettringite e C-S-H (Figura 3d). Le strutture che si formano nel secondo gel danno conto delle proprietà meccaniche successive del cemento. D'altro canto il tempo e la modalità con cui cresce il secondo gel dipende fortemente dalle caratteristiche del primo in termini di spessore, stabilità e composizione chimica.

Poiché il primo gel si forma in pochi secondi e copre tutta la superficie del granulo di cemento, esso, quindi, viene a costituire l'effettiva superficie del granulo stesso. Perciò è con esso che si trovano ad interagire acqua o qualsiasi altra sostanza aggiunta al cemento in qualità di additivo. Ciò significa che, durante il processo di macinazione, che avviene in genere in presenza di acqua e coadiuvante di macinazione, si verificano le condizioni non solo per la dispersione delle cariche elettrostatiche discussa in precedenza, ma soprattutto per una preliminare idratazione. Una volta che la polvere di clinker prodotto viene successivamente mescolata con l'acqua, si osserva la formazione del gel, la cui struttura è drasticamente diversa nel caso in cui si sia utilizzato un coadiuvante di macinazione della classe MA.G.A./C (Figura 4). Queste nostre indagini preliminari suggeriscono quindi che il cemento conserva "memoria" del tipo di processo produttivo.

Vantaggi derivanti dall'impiego dei coadiuvanti di macinazione

Gli additivi di macinazione sono apprezzati principalmente per l'incremento produttivo che consentono di ottenere a pari superficie specifica (si riduce quindi il consumo energetico specifico). I vantaggi derivanti dal loro impiego sono però più articolati:

- aumento di produzione a pari finezza. L'aumento di produzione riduce i costi energetici specifici. Il maggiore quantitativo di prodotto può essere impiegato per fare fronte alle richieste del mercato (maggiori vendite) o per ridurre i costi produttivi (macinazione nelle fasce orarie favorevoli) e mantenitivi (maggiore tempo per interventi di manutenzione);
- aumento della finezza a pari produzione o mix dei due effetti. In alcune situazioni finezze particolarmente elevate possono essere raggiunte solo grazie all'impiego di coadiuvanti. L'aumento di finezza a pari consumo specifico permette di migliorare le prestazioni del prodotto finito (per esempio resistenze nel cemento);
- miglioramento della curva granulometrica del materiale macinato a pari finezza. Nel caso di due cementi, macinati a pari superficie specifica Blaine, quello macinato con l'additivo presenta solitamente resistenze meccaniche maggiori, in virtù di una curva granulometrica più compatta, da cui sono state eliminate le "code" (particelle ultrafini e grossolane), inutili ai fini delle resistenze meccaniche;
- riduzione del consumo dei corpi macinanti e delle corazzature;
- incremento dell'efficienza di separazione. In caso di agglomerazione, un ammasso di particelle verrebbe percepito come un'unica particella grossolana dal separatore, e quindi scartato. Con l'impiego coadiuvanti di macinazione le stesse particelle sono ben separate e quindi inviate al prodotto finito, in quanto valutate singolarmente come particelle fini;

- migliore fluidità del cemento, che facilita il trasporto, il carico/scarico ed evita la formazione di incrostazioni nei silos (causa di riduzione del volume utile di stoccaggio e di manutenzione straordinaria per l'eliminazione).

Additivi che migliorano le prestazioni

Sebbene anche i puri coadiuvanti possano essere considerati additivi che migliorano le prestazioni di un prodotto macinato (per esempio carbonato di calcio con granulometria più adatta alle esigenze specifiche e/o più fluido e scorrevole) è bene distinguere questi additivi da quelli specificamente studiati per conferire al materiale prestazioni aggiuntive. Si tratta di additivi formulati secondo le esigenze specifiche di ogni prodotto/cliente, per i quali è consigliabile consultare i tecnici specializzati.

Le prestazioni di un cemento sono caratterizzate principalmente dalle resistenze meccaniche, dalla richiesta d'acqua e dai tempi di inizio e fine presa. Si possono trovare sul mercato additivi che migliorano le singole caratteristiche, oltre a possedere uno spiccato effetto coadiuvante.

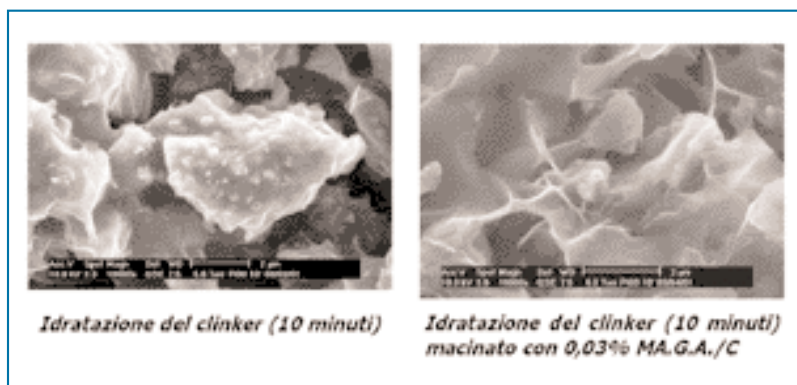


Figura 4 - Struttura del gel in presenza di un coadiuvante della classe MA.G.A./C

Resistenze meccaniche. La normativa vigente (Uni Env 197-1) stabilisce le resistenze meccaniche prescritte per ogni classe di cementi. I motivi per cui si desidera migliorare le resistenze meccaniche (alle brevi e/o alle lunghe stagionature) possono essere:

- tecnici (resistenze insufficienti);
- commerciali (contrastare un concorrente che presenta sul mercato un cemento a più prestazioni);
- di opportunità economica (impiegare meno clinker per ottenere le stesse prestazioni, necessità di cambiare la ricetta ecc.).

Richiesta d'acqua. Per alcuni tipi di cemento (solitamente i pozzolanici e quelli alle ceneri) è importante controllare il flow (lavorabilità) e sovente portarlo a valori considerati accettabili dagli utilizzatori. A questo scopo esistono additivi specifici in grado di risolvere il problema e di non interferire con gli eventuali additivi per calcestruzzo impiegati successivamente.

Inizio/fine presa. Esistono additivi che regolano il fenomeno di inizio e di fine presa, rispondendo alle esigenze di offrire sul mercato un cemento adatto al clima locale od al periodo dell'anno (tempi più lunghi d'estate o clima caldo e brevi d'inverno o clima freddo).

Normalmente la capacità di modificare i tempi di presa è una funzione aggiuntiva dell'additivo, che ha come scopo principale la coadiuvanza o l'incremento di resistenza.

Valutazione degli additivi di macinazione

La valutazione degli additivi di macinazione implica considerazioni di carattere tecnico ed economico. La valutazione tecnica è conseguente ad un'affidabile prova industriale, che segue le preliminari valutazioni di laboratorio. Quella economica, da effettuarsi preferibilmente dopo la valutazione industriale, deve tenere conto di una molteplicità di fattori, non tutti facilmente quantificabili in termini monetari.

Valutazione tecnica: prove industriali degli additivi

La valutazione industriale di un additivo di processo è indispensabile per stabilire le prestazioni ottenibili nelle condizioni reali. Per questo riteniamo che la valutazione di un additivo sia da effettuarsi mediante un'affidabile prova industriale. Definiamo affidabile prova industriale una prova che consenta di ridurre al minimo l'influenza delle differenze qualitative delle materie prime impiegate per la produzione del legante. Si suggerisce in altri termini di macinare per un periodo di 2 settimane/1 mese, al fine di poter confrontare la media dei risultati ottenuti con l'equivalente periodo di controllo immediatamente precedente la prova industriale. Riassumiamo qui di seguito i punti più importanti che si ritiene utile osservare durante la valutazione industriale degli additivi, qui riferiti in particolare al cemento:

- solo un'affidabile prova industriale di lungo periodo può assicurare risultati attendibili;
- un'affidabile prova industriale deve essere effettuata in un periodo di tempo in cui gli impianti si trovano a regime e marcano senza alcun inconveniente;
- una prova di lungo termine permette l'ottenimento di risultati che non sono influenzati dalle inevitabili variazioni del clinker, del calcare o delle altre aggiunte;
- anche se l'additivo proposto per una prova industriale è stato testato a lungo a livello di laboratorio; tuttavia la prova industriale è sempre indispensabile per definire le prestazioni dell'additivo sul cemento;
- è necessario, all'inizio di ogni prova, definire con precisione le condizioni di funzionamento degli impianti in bianco (senza additivo) o con l'additivo che si desidera confrontare;
- è importante definire un piano di campionamento;
- per l'ottimizzazione dei risultati è indispensabile la collaborazione fra i tecnici della cementeria ed i produttori dell'additivo; alla fine delle prove è utile un incontro che permetta di lavorare su dati comuni.

Valutazioni economiche

L'effetto più evidente di un additivo di macinazione è quello di incrementare la produzione, quindi di consentire un risparmio energetico, che risulta facilmente quantificabile in termini monetari. Sono invece meno facilmente quantificabili altri benefici, sebbene talvolta questi siano prevalenti sul semplice risparmio energetico. Una formula che quantifica il risparmio energetico specifico in termini monetari $S[\text{€/t}]$ è la seguente:

$$S_i = [K_e \alpha - K_a P(1+\alpha)] / [P(1+\alpha)]$$

dove P produzione del molino senza additivo [t/h]; α incremento di produzione del molino [%]; K_e costi energetici globali (kWh assorbiti x costo kWh) [€]; K_a costo per l'additivo (costo al kg x dosaggio) [€/t].

Questa formula permette di ricavare il risparmio per ogni t di materiale macinato, nelle ipotesi di:

- aumento di produzione a pari consumo energetico;
- energia a costo fisso, senza tenere conto di eventuali fasce orarie;
- prodotto di qualità pari al precedente (senza additivo).

Nella pratica, calcolando in questo modo il beneficio economico derivante dall'uso dell'additivo, si trascurano una molteplicità di fattori, da valutarsi caso per caso e spesso difficili da quantificare. Si riassumono in seguito i principali elementi da tenere in considerazione nel caso si voglia fare un calcolo più completo e corretto.

Vantaggi di ordine produttivo

- Incremento della produzione: maggiore quantitativo a disposizione per incrementare le vendite.
- Possibilità di macinare sfruttando le fasce orarie favorevoli: abbassamento del costo medio unitario dell'energia.
- Possibilità di gestire meglio i picchi di domanda, grazie alla maggiore capacità produttiva disponibile: l'additivo si rivela uno strumento di flessibilità produttiva, pur non costituendo un investimento strutturale.

Vantaggi di ordine qualitativo

- Miglioramento delle prestazioni del legante, con possibilità di affrontare meglio la concorrenza sul mercato.
- Possibilità di produrre lo stesso legante diminuendo la percentuale di clinker nella ricetta del legante, abbassando quindi i costi produttivi.

Vantaggi a livello di manutenzione

- Una produzione oraria più alta permette di avere maggiore tempo a disposizione per gli interventi manutentivi preventivi, che tendono a ridurre gli interventi d'emergenza, normalmente più costosi.
- Il materiale trattato con additivo è più scorrevole, quindi non intasa trasporti, canalette, silos ecc., riducendo gli arresti degli impianti e le ore di manutenzione necessarie al loro funzionamento.

Conclusioni

Nella moderna macinazione dei cementi diventa sempre più indispensabile che i coadiuvanti di macinazione migliorino non solo le capacità produttive dell'impianto ma anche le qualità del cemento finito.

Se fino a qualche tempo fa i coadiuvanti di macinazione venivano impiegati solo se il risparmio energetico era superiore alla spesa sostenuta per l'addizione, oggi viene sempre più richiesto anche l'aumento delle resistenze iniziali e soprattutto, quando si tratta di macinazione di cementi al calcare, anche di resistenze finali.

È evidente che in queste situazioni le cementerie diventano disponibili a sostenere una spesa in termini di incidenza/t superiore per meglio affrontare le esigenze del mercato.

Quando si tratta poi di macinazione di cementi di aggiunta (cementi pozzolanici, cementi alla loppa o cementi alle ceneri volanti) i coadiuvanti di macinazione non sono più sufficienti ma è opportuno orientarsi verso additivi per cemento appositamente formulati, cosiddetti incrementatori di resistenze che migliorano le prestazioni.