

ELEMENTI PREFABBRICATI A BASE DI CENERE DI CARBONE E GESSI DA DESOLFORAZIONE DA IMPIANTI TERMoeLETTRICI

Luigi COPPOLA[°], Giulio BELZ^{°°}, Giorgio DINELLI^{°°}, Mario COLLEPARDI^{°°°}

[°]Enco, Engineering Concrete, Spresiano (TV)

^{°°}ENEL SpA, DSR - CRR, Brindisi

^{°°°}Dipartimento di Scienze dei Materiali e della Terra, Università di Ancona

RIASSUNTO

Le moderne centrali termoelettriche a carbone producono quali rifiuti solidi il gesso e le ceneri (leggere e pesanti).

In Giappone è stato studiato un processo che prevede l'impiego di due tra questi sottoprodotti (gesso e cenere leggera) per la produzione di mattoni termoisolanti. Il processo giapponese, quindi, non consente di smaltire la cenere pesante e necessita, inoltre, di trattare termicamente il gesso; infine, le prestazioni meccaniche dei manufatti ottenuti risultano modeste rispetto a quelle dei laterizi ceramici tradizionali.

Nel presente lavoro è stata studiata la possibilità di utilizzare tutti i rifiuti compresa la cenere pesante. I risultati ottenuti evidenziano che mediante un processo di stampaggio dei rifiuti in presenza di calce ed acqua ed un successivo trattamento termico a vapore a bassa pressione è possibile ottenere manufatti che per prestazioni meccaniche risultano paragonabili ai laterizi ceramici tradizionali pur con una temperatura di processo (60-80° C) considerevolmente più bassa di quella (circa 1000 ° C) richiesta per la produzione, dei mattoni tradizionali.

Le analisi al diffrattometro dei raggi X ed al microscopio elettronico, infine, evidenziano che la matrice dei manufatti è costituita da ettringite cristallina; la struttura cristallina dell'ettringite, favorita dal trattamento termico a vapore, fa sì che i manufatti ottenuti siano stabili in presenza d'acqua.

1. INTRODUZIONE

Gli impianti di desolforazione delle centrali termoelettriche a carbone produrranno in Italia, nella prima decade del prossimo secolo, oltre 500.000 tonnellate di "desolfo" gesso all'anno in aggiunta ai tradizionali rifiuti solidi (cenere volante e pesante) che già ammontano al 15% circa del carbone consumato.

Tanto il gesso quanto le ceneri potrebbero, in teoria, essere vantaggiosamente impiegati nella produzione dei cementi: il primo quale regolatore della presa in misura di circa il 5% del cemento; le seconde quali aggiunte minerali per la produzione dei cementi di miscela in misura del 20-40%. In realtà, sia il gesso che le ceneri trovano difficoltà applicative in questo settore, o comunque ne hanno già quasi saturato il potenziale impiego, per le enormi disponibilità in Italia di fonti alternative: il gesso naturale o artificiale (provenienti da altri processi industriali) e le pozzolane vulcaniche naturali o le loppe d'altoforno.

D'altra parte l'impiego congiunto di desolfogesso con cenere leggera e pesante rappresenterebbe un'eccellente via di smaltimento integrale per i rifiuti solidi delle centrali ter-

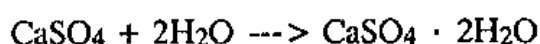
moelettriche a carbone, oltre che un potenziale risparmio di risorse naturali per la produzione di nuovi materiali da costruzione.

L'impiego del desolfogesso e della cenere volante per la produzione di mattoni leggeri (1000 Kg/m^3) termoisolanti ma di modeste prestazioni meccaniche (rispettivamente 1 e 4 MPa per la resistenza a flessione ed a compressione) è già stato studiato in Giappone da Ikeda e Tomisaka¹. Il processo si basa sui seguenti quattro stadi:

I) Riscaldamento del desolfogesso a 150°C per trasformare il solfato di calcio biidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in anidrite (CaSO_4), quest'ultimo dotato di capacità leganti.

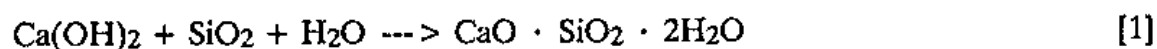
II) Mescolamento della cenere volante e dell'anidrite con calce e con acqua (acqua/solido in peso = 0.50) per produrre uno *slurry* a consistenza fluida da colare entro stampi.

III) Sformatura dei manufatti e recupero degli stampi nel giro di 30 minuti grazie al rapido indurimento assicurato dall'idratazione dell'anidrite:

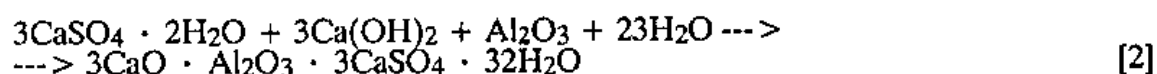


IV) Trattamento a vapore (80°C) dei manufatti sformati per assicurare un indurimento definitivo entro 24 ore dal mescolamento degli ingredienti.

Il processo di indurimento attivato dal riscaldamento coinvolge la nota reazione pozzolanica tra la calce e la silice amorfa della cenere per produrre idrosilicati di calcio idrati:



e la reazione tra il solfato di calcio, la calce e l'allumina amorfa della cenere per produrre ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$):



L'ettringite così prodotta dalla alta temperatura (80°C) è in grado di cristallizzare partecipando al processo di indurimento senza tuttavia provocare indesiderati fenomeni di instabilità espansiva come si verifica, invece, per l'ettringite colloidale formata a temperatura ambiente².

Le principali osservazioni critiche al processo sopra descritto sono le seguenti:

- a) necessità di trattare termicamente a 150°C il desolfogesso per trasformarlo in anidrite;
- b) modeste prestazioni meccaniche se comparate con i tradizionali corrispondenti prodotti ceramici;
- c) impossibilità di impiegare la cenere pesante che, per la maggiore dimensione dei suoi granuli, provocherebbe una sedimentazione nel fluidissimo *slurry* con conseguente eterogeneità del materiale a indurimento avvenuto.

L'obiettivo della ricerca oggetto del presente lavoro è stato quello di eliminare i suddetti tre inconvenienti coinvolgendo tutti i rifiuti solidi, inclusa la cenere pesante, eliminando il riscaldamento preliminare del desolfogesso per formare l'anidrite, e producendo materiali di migliori prestazioni meccaniche grazie all'impiego nel processo produttivo della tecnica per stampaggio a pressione (anzichè per colaggio) e all'adozione di un rapporto acqua/solido molto più basso (circa 0.1).

2. PARTE SPERIMENTALE

Il programma è stato fondamentalmente diviso in due parti:

(i) studio del sistema ternario desolfogesso-cenere volante-calce.

(ii) studio del sistema quaternario desolfogesso-cenere volante-calce-cenere pesante.

Nelle miscele del sistema ternario studiate (Tabella I) si è fatto variare il rapporto molare gesso/calce entro un intervallo compreso tra 0.9 (miscela A) e 0.2 (miscela E).

TABELLA I

MISCELA	A	B	C	D	E
CENERE LEGGERA	55.7	51.6	44.2	51.3	68.5
CaSO ₄ · 2H ₂ O	30.0	30.0	30.0	20.0	10.0
Ca(OH) ₂	14.3	18.4	25.8	28.7	21.5
SOLFATO/CALCE (MOLI)	0.9	0.7	0.5	0.3	0.2

Composizione percentuale della miscela ternaria: cenere leggera-gesso biidrato-calce

Nel sistema quaternario si è introdotta la cenere pesante in misura del 15% in peso rispetto alle miscele A e D (Tabella II).

TABELLA II

MISCELA	A''	D''
CENERE LEGGERA	47.4	43.6
CENERE PESANTE	15.0	15.0
CaSO ₄ · 2H ₂ O	25.5	17.0
Ca(OH) ₂	12.1	24.4
SOLFATO/CALCE (MOLI)	0.9	0.3

Composizione percentuale della miscela quaternaria: cenere leggera-cenere pesante-gesso biidrato-calce

Tutte le miscele sono state addizionate con il 10% di acqua ricavandone una massa sufficientemente umida per poter essere stampata in forma di provini cilindrici (diametro 80 mm; altezza 40 mm) con pressione variabile da 0.5 a 40 MPa.

I provini sformati sono stati trattati in una camera satura di vapore con diversi cicli termici:

- a) riscaldamento da 20° C alla temperatura di regime in 3 ore;
- b) conservazione alla massima temperatura (35° C oppure 60° C oppure 80° C) per 9 ore; raffreddamento naturale a temperatura ambiente.

Le prove di resistenza meccanica a compressione sono state eseguite a 24 ore ed a tempi successivi (fino a 28 giorni) conservando i provini in acqua (5° e 20° C) o all'aria (20° C) dopo il trattamento a vapore.

Sono state anche eseguite misure di resistenza a trazione (test alla brasiliana), di modulo elastico, di massa volumica, di variazione dimensionale all'aria e sott'acqua. Sono stati, infine, eseguiti diffrattogrammi ai raggi X ed osservazioni al microscopio elettronico per caratterizzare la microstruttura del materiale.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Per ragioni di brevità, nel presente lavoro saranno discussi solo alcuni risultati. In particolare, saranno esaminati i risultati della miscela A (Tabella I), poichè tutte le altre miscele (incluse quelle con cenere pesante della Tabella II) hanno fornito risultati molto simili. Saranno, inoltre, descritti i risultati delle miscele pressate a 40 MPa, fermo restando che le prestazioni sono state tanto migliori quanto maggiore era la pressione di stampaggio nell'intervallo (0.5-40 MPa) sperimentato. Saranno, infine, discussi i risultati relativi ai processi termici a 35 e 80° C e le relative prestazioni in termini di resistenza meccanica a compressione oltre che di stabilità dimensionale all'aria e sott'acqua. Saranno, invece, soltanto accennate, sempre per ragioni di brevità, le altre prestazioni (resistenza meccanica a trazione, modulo elastico, massa volumica e porosità per assorbimento d'acqua).

Nella Fig. 1 sono mostrati i risultati della resistenza meccanica a compressione dei provini confezionati con la miscela A pressata a 40 MPa e maturati con trattamento a vapore nelle prime ore a 80° C ed a 35° C (i risultati dei provini trattati termicamente a 60° C sono simili a quelli dei provini prodotti a 80° C). Alla fine del trattamento termico a 35° C o a 80° C la resistenza meccanica è di 18 MPa o di 45 MPa rispettivamente (punti a e b della Fig. 1). Successivamente, stagionando i provini all'aria (20° C) si registra un ulteriore incremento di resistenza meccanica che raggiunge a 28 giorni il valore di 70 e 30 MPa rispettivamente per i provini processati con vapore a 80 e 35° C rispettivamente. Conservando i provini sott'acqua, invece, l'incremento di resistenza meccanica è ridotto o addirittura porta alla distruzione del materiale se il provino è stato maturato con vapore a bassa temperatura (35° C) e successivamente esposto all'acqua fredda (5° C).

Il diverso comportamento del materiale in funzione della temperatura del processo idrotermale (35 oppure 80° C) è confermato dai risultati delle Figure 2 e 3 dove sono ri-

portate le variazioni di lunghezza dei provini conservati in aria (20° C) o sott'acqua (a 5 e 20° C).

I provini trattati con vapore a 80° C (Fig. 2) presentano un'eccellente stabilità dimensionale: essi subiscono una trascurabile contrazione all'aria ed un rigonfiamento sott'acqua che raggiunge il valore massimo durante i primi 7 giorni di circa 0.1% a 20° C e di circa 0.05% a 5° C.

I provini processati con vapore a 60° C, i cui risultati non sono qui riportati, presentano un comportamento altrettanto soddisfacente di quelli trattati con vapore a 80° C.

Al contrario i provini trattati con vapore a 35° C sono stabili all'aria, ma presentano un rigonfiamento eccessivo se conservati sott'acqua (Fig. 3): in particolare dopo 7 giorni di permanenza sott'acqua i provini presentano fessurazioni sia pure non distruttive a 20° C ed un completo disfacimento a 5° C.

In sostanza, solo con un trattamento con vapore a temperatura relativamente alta (60-80° C), si ottiene un materiale caratterizzato da elevata resistenza meccanica a compressione (60-70 MPa) e dimensionalmente stabile sia all'aria che in acqua. Nella Tabella III sono riassunte le principali proprietà fisico-meccaniche di questo materiale in confronto con alcuni tipici valori (inclusi quelli del modulo elastico, della massa volumica, ecc.) dei tradizionali laterizi. Da questo confronto appare evidente che il manufatto producibile con i rifiuti solidi delle centrali a carbone (desolfogesso e cenere volante), purchè processato con trattamento a vapore di 60-80° C, possiede caratteristiche fisiche ed elasto-meccaniche uguali o superiori a quelle dei tradizionali laterizi ceramici.

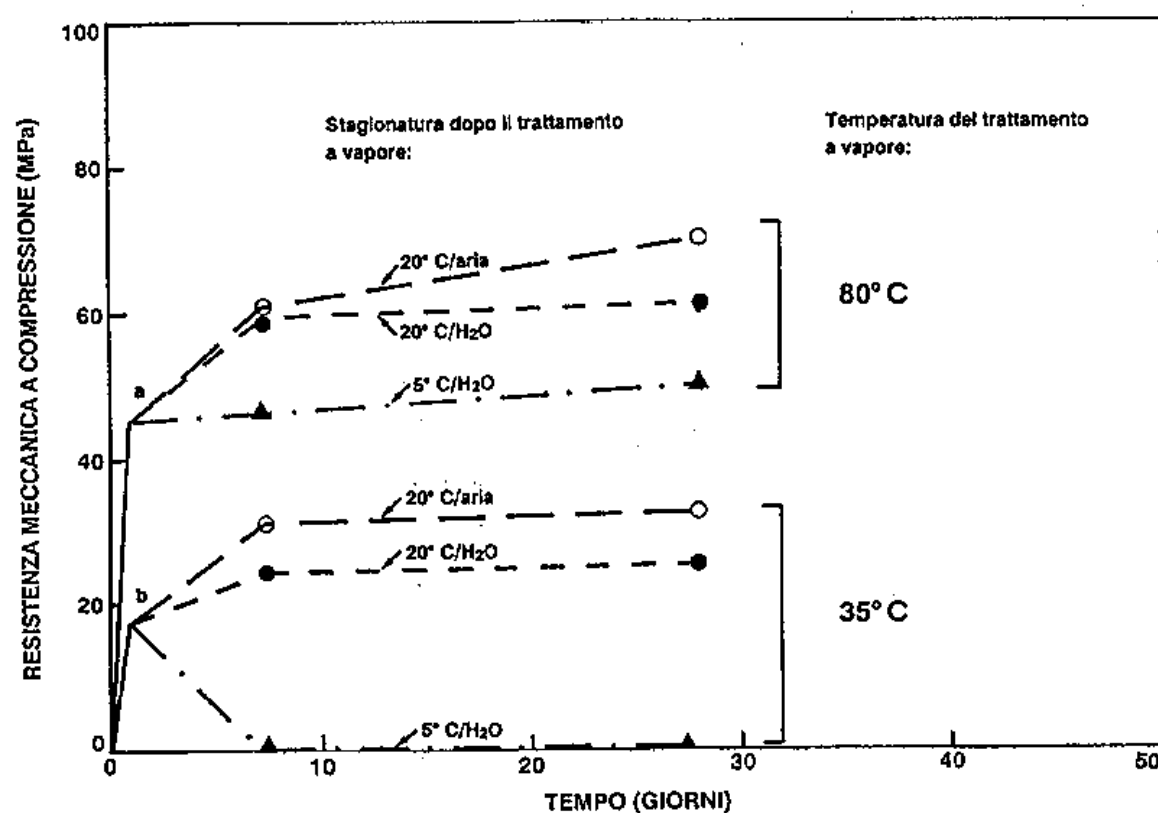


FIGURA 1

Resistenza meccanica a compressione dei manufatti ottenuti con la miscela A pressata a 40 MPa

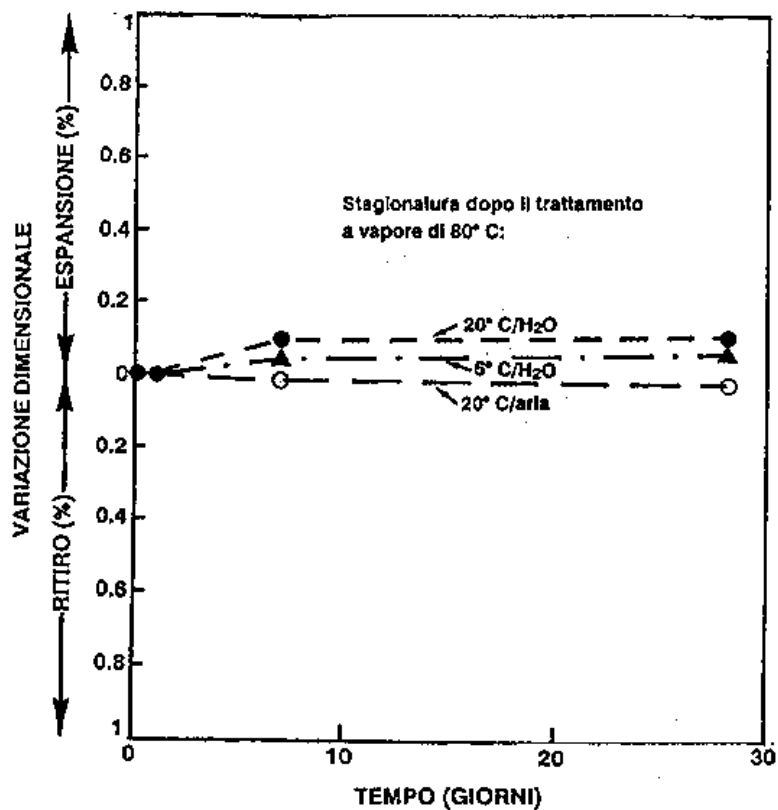


FIGURA 2

Variatione dimensionale di manufatti ottenuti con la miscela A pressata a 40MPa e trattata a vapore a 80° C

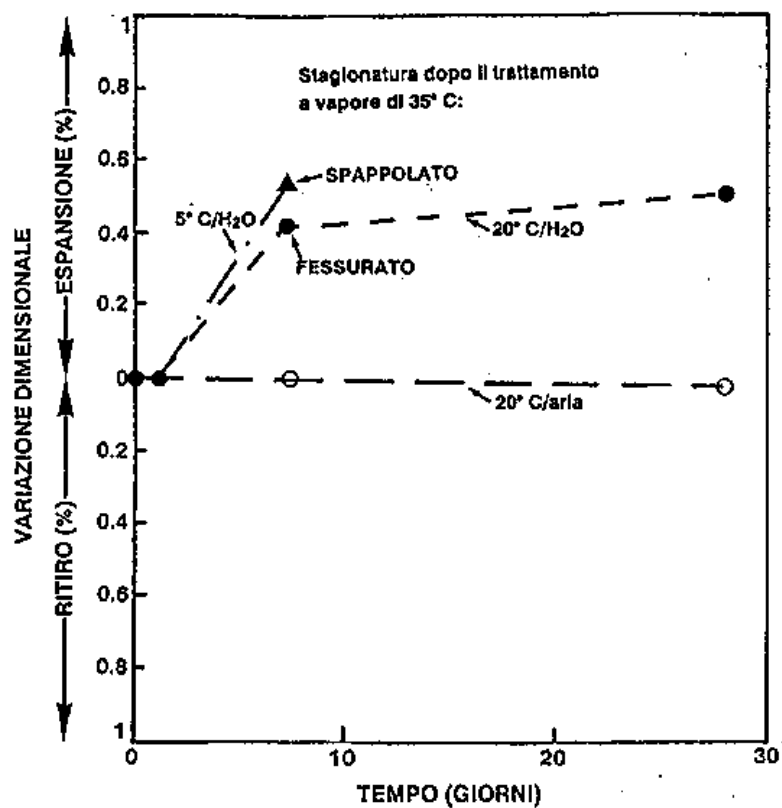


FIGURA 3

Variatione dimensionale dei manufatti ottenuti con la miscela A pressata a 40 MPa e trattata a vapore a 35° C

Se il trattamento a vapore è, invece, eseguito a temperatura relativamente bassa (per esempio a 35° C) il materiale risulta assolutamente inaffidabile se viene in contatto con acqua particolarmente in climi freddi (5° C): si registra, infatti, un collasso distruttivo sia dal punto di vista della resistenza meccanica (Fig. 1), sia da quello della stabilità dimensionale (Fig. 3).

Il diverso comportamento prestazionale del materiale in relazione alla temperatura del processo idrotermico è da mettere in relazione con il tipo di ettringite che si forma secondo la reazione [2]: nel processo con vapore a bassa temperatura (minore di 35° C) l'ettringite appare all'osservazione con il microscopio elettronico in forma di feltro costituito da minuti cristalli fibrosi capaci di assorbire quantità rilevanti di acqua che provocano rigonfiamento (Fig. 3) e collasso strutturale (Fig. 1).

Questa forma di ettringite (detta "colloidale") è dello stesso tipo di quella che si riscontra nell'idratazione del cemento²; anche questo tipo di ettringite presenta fenomeni espansivi dirompenti molto più marcati in climi freddi (< 10° C) che non in quelli caldi e la spiegazione di questo comportamento è messa in relazione con il maggior grado di cristallinità (e quindi di stabilità) dell'ettringite formata ad alta temperatura³.

Quando il processo idrotermico avviene ad alta temperatura (60-80° C) nella microstruttura del materiale non è rilevabile la tipica conformazione dell'ettringite "colloidale" responsabile del rigonfiamento in acqua del materiale.

TABELLA III

PROPRIETA':	MATTONI CON CENERE	LATERIZI CERAMICI TRADIZIONALI
RESISTENZA MECCANICA		
- a compressione (MPa)	50-70	10-45
- a trazione (MPa)	6-7	1.5-3.5
MODULO ELASTICO (MPa)	10000-12000	8000-15000
RITIRO ALL'ARIA (%)	trascurabile	trascurabile
RIGONFIAMENTO IN ACQUA (%)	0.1	trascurabile
MASSA VOLUMICA (Kg/m ³)	1600-1800	1700-1800
ASSORBIMENTO D'ACQUA (%)	8-9	8-28

Confronto di alcune proprietà fisico-meccaniche dei mattoni con cenere e gesso e dei laterizi tradizionali (pieni)

4. CONCLUSIONI

E' possibile riutilizzare tutti i rifiuti solidi delle centrali termiche a carbone (desolfogesso, cenere volante e cenere pesante) per la produzione di materiali da costruzione simili ai tradizionali laterizi. Il processo produttivo prevede:

- a) la miscelazione di questi rifiuti con calce ed acqua per ottenere una massa a consistenza umida stampabile per pressatura;
- b) l'indurimento attraverso un trattamento a vapore con temperatura sufficientemente elevata (60-80° C) per favorire l'ottenimento di una forma di ettringite stabile in acqua. Tuttavia la temperatura di questo processo rimane considerevolmente più bassa di quella solitamente richiesta (circa 1000° C) per la produzione di mattoni ceramici tradizionali. Pertanto, oltre che per il riutilizzo di rifiuti solidi, il nuovo processo appare anche vantaggioso per il risparmio energetico conseguibile rispetto a quello tradizionale.

RIFERIMENTI

- (1) K. Ikeda and T. Tomisaka, "Fundamental Studies on the Preparation and Strength of Steam-Cured Porous Materials Made from Mixtures of Fly Ash, Gypsum and Lime", *J. Ceram. Soc. Japanese, Intern. Ed.* 97, 468-474, 1989.
- (2) P.K. Mehta, "Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation", *Cement and Concrete Research*, 3, 1-6, 1973.
- (3) M. Collepardi, "Mechanism of Deterioration and Mix Design of Durable Concrete Structures". Third CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete "P.K. Mehta Symposium", May 1994, Nice (France).