

# *Che cosa c'è effettivamente dentro un mulino per impasto?*

Paolo Zannini – Dipartimento Scienze Chimiche e Geologiche UNIMORE



**MATERIE PRIME PER PIASTRELLE CERAMICHE – Sassuolo 20 Febbraio 2020**

# MULINI CONTINUI : stime

Nel mondo : circa 1.200 ( + Cina ??? )

In Italia : circa 100



# TECNOLOGIA in un mulino continuo

VOLUME APPARENTE DEI CORPI MACINANTI 43-45 % del VOLUME UTILE

BARBOTTINA circa 40 %

ACQUA NELLA BARBOTTINA 32 – 33 %

TEMPERATURA DI ESERCIZIO 50 – 55 °C ( fino anche a 70°C )



# CONTENUTO DEL MULINO - PREVISTO

- ✓ MISCELA DI MATERIE PRIME
- ✓ CORPI MACINANTI
- ✓ ACQUA
- ✓ ADDITIVI DI MACINAZIONE



# COSA DEVE SUCCEDERE DENTRO AL MULINO

- ✓ COMMINUZIONE
- ✓ MISCELAZIONE
- ✓ AGGIUSTAMENTO DELLA REOLOGIA



# CONTENUTO **PREVEDIBILE** DEL MULINO

## MATERIE PRIME COMMINUTE +

### SOLIDI :

- MATERIALI DA CONSUNZIONE DEI CORPI MACINANTI E DEL MULINO
- MATERIE PRIME DI RECUPERO: SCARTI CRUDI, SCARTI COTTI ...

### IN SOLUZIONE :

- ACQUE DI COMPOSIZIONE POCO NOTA
- ADDITIVI ED ADDITIVI ALTERATI
- CATIONI SOLUBILI
- ANIONI SOLUBILI
- CARICHE BATTERICHE



## MATERIALE DA CONSUNZIONE CORPI MACINANTI

Variabile a seconda dell' assetto delle camere del mulino  
e del materiale macinante e da macinare

Mediamente da 0.1 a 0.7 %:

CORPI MACINANTI IN SILICE ( CIOTTOLI )	5÷7 kg/ ton	d <sub>90</sub> 60-70 μm
CORPI MACINANTI IN ALLUMINA	1÷2 kg/ ton	d <sub>90</sub> 45-50 μm



## MATERIALE DA CONSUNZIONE MULINO

Variabile a seconda dell' assetto delle camere del mulino e del materiale macinante e da macinare

In maggior parte SOLIDO:

che galleggia sulla barbotina:

DETRITI DI GOMMA DEI LIFTER ( → ZOLFO in slz. , da vulcanizzazione )

Altri solidi : CORPI MACINANTI ROTTI O TROPPO PICCOLI, FELDSPATI O DURI  
NON MACINATI

Tutti bloccati dallo sghiaiatore (1-2 mm) o dai vibrosetacci (125  $\mu\text{m}$  )



## MATERIE PRIME DI RECUPERO: SCARTI CRUDI, SCARTI COTTI ...

Di provenienza:

- ✓ **INTERNA** al processo
- ✓ da altri siti produttivi dello **STESSO** processo
- ✓ da **ALTRI** processi produttivi industriali

Ciascuno introduce quantità variabili di anioni e cationi solubili, additivi vari, solidi di composizione poco nota



Descrizione del materiale o oggetto	Codice CER	Nome codificato da catalogo CER
<b>scarto di impasto, barbottina non idonea</b>	101201	scarti di mescole non sottoposte a trattamento termico
<b>scarto crudo formato con smalto crudo</b>	101299 (con specifica indicante la presenza di smalto crudo es. rottame a smalto crudo)	rifiuti non specificati altrimenti (da utilizzare con specifica indicante la presenza di smalto crudo es. rottame a smalto crudo).
<b>scarto crudo formato senza smalto crudo</b>	101299 (con specifica descrizione del rifiuto) o 101201	rifiuti non specificati altrimenti (da utilizzare con specifica descrizione del rifiuto).
<b>scarto cotto con smalto crudo</b>	101299 (con specifica indicante la presenza di smalto crudo es. rottame a smalto crudo)	rifiuti non specificati altrimenti (da utilizzare con specifica indicante la presenza di smalto crudo es. rottame a smalto crudo).
<b>scarto cotto con o senza smalto cotto</b>	101208	Scarti di ceramica, mattoni, mattonelle e materiali da costruzione (sottoposti a trattamento termico)
<b>polveri, particolato, polveri da impianti di depolverazione</b>	101203	Polveri e particolato
<b>Polverino da taglio e squadratura</b>	101208	Scarti di ceramica, mattoni, mattonelle e materiali da costruzione (sottoposti a trattamento termico)
	101203	Polveri e particolato
<b>calce esausta da depurazione fumi</b>	101209*	Rifiuti solidi prodotti dal trattamento dei fumi, contenenti sostanze pericolose.
	101210 ("voci a specchio")	Rifiuti solidi prodotti dal trattamento dei fumi, diversi da quelli di cui alla voce 101209

<b>rifiuti di smaltatura, raschiature di smalti, sbavature</b>	080201	Polveri di scarto di rivestimenti
	101203	Polveri e particolato
	101211*	Rifiuti delle operazioni di smaltatura, contenenti metalli pesanti
	101212 ("voci a specchio")	Rifiuti delle operazioni di smaltatura, diversi da quelli di cui alla voce 101211
<b>fango da levigatura grés porcellanato palabile e/o filtropressato</b>	101299 (con specifica)	Rifiuti non specificati altrimenti (da utilizzare con specifica)
	080202	Fanghi acquosi contenenti materiali ceramici
	101213	Fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti.
<b>fango da taglio piastrelle filtropressato e/o palabile</b>	101299 (con specifica)	Rifiuti non specificati altrimenti (da utilizzare con specifica).
	080202	Fanghi acquosi contenenti materiali ceramici
	101213	Fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti.
<b>polveri di smalto e fritte</b>	080201	Polveri di scarto di rivestimenti
	101203	Con nota "contenente smalto"
<b>fanghi da depurazione acque di smaltatura</b>	080202	Fanghi acquosi contenenti materiali ceramici.
<b>acque di smaltatura, levigatura e taglio piastrelle non depurate e depurate</b>	080203	Sospensioni acquose contenenti materiali ceramici.
<b>scarti di rivestimenti refrattari</b>	161105*	Rivestimenti e materiali refrattari provenienti da lavorazioni non metallurgiche, contenenti sostanze pericolose.
	161106 ("voci a specchio")	Rivestimenti e materiali refrattari provenienti da lavorazioni non metallurgiche, diversi da quelli di cui alla voce 161105

L'individuazione dei sottoprodotti nelle imprese ceramiche - Scarti crudi e scarti cotti Conf. Cer. 03/2017

## **MATERIE PRIME DI RECUPERO: SCARTI CRUDI, SCARTI COTTI**

**In Italia** si ricicla il 99.5 degli scarti di produzione e depurazione

Si copre circa l' 8.5 % del fabbisogno di materie prime  
( - 600.000 ton )

Le altre filiere industriali di cui si riutilizzano gli scarti solidi sono  
Il Vetro, la Carta, il Tessile

**IL FATTORE MEDIO DI RIUTILIZZO = 129 % ( BAT = 50 % )**

Fonte: L'individuazione dei sottoprodotti nelle imprese ceramiche - Scarti crudi e scarti cotti Conf. Cer. 03/2017



**MATERIE PRIME PER PIASTRELLE CERAMICHE – Sassuolo 20 Febbraio 2020**

# ACQUE

**FRESCHE** : per produzione di superbianchi o di impasti particolari

**DI PROCESSO:** - di recupero/condensazione

( 0 ÷ 50 % ) - da smalteria

Casi speciali 100% - da trattamenti di fine linea

- da altre Aziende

- da depuratore

100% riutilizzo in macinazione ( 70 % fabbisogno idrico ) FMR = 104%



# TECNOLOGIE DEPURAZIONE ACQUE

## ( = incremento sali ed additivi )

- CHIARIFLOCCULAZIONE
- OssidoRiduzione / Complessazione
- Coagulazione
- Sedimentazione semplice o a pacchi lamellari flottazione
- Filtrazione su filtri a sabbia e assorbimento su carboni attivi
- Scambio ionico
- Trattamenti speciali per la rimozione dei metalli pesanti
- Tecnologie a membrana (microfiltrazione, ultrafiltrazione, osmosi)



## CRITERI MEDI DI ACCETTABILITA' DI ACQUE DI PROCESSO

- ✓ DENSITA'  $\leq 1030$  g/l
- ✓ CONTENUTO SOLIDI 3 – 4 % max
- ✓ pH 6.5 – 8
- ✓ CONDUCIBILITA' 2.000 mS max



# ADDITIVI



**MATERIE PRIME PER PIASTRELLE CERAMICHE – Sassuolo 20 Febbraio 2020**

## **PRINCIPALI ADDITIVI PER IMPASTO**

DEFLOCCULANTI, TENACIZZANTI

## **PRINCIPALI ADDITIVI PER SMALTO**

DEFLOCCULANTI, SOSPENSIVANTI, LEGANTI

ALTRI : LIVELLANTI, PLASTIFICANTI, TENSIOATTIVI,  
ANTISCHIUMA, LUBRIFICANTI, BATTERICIDI, FUNGICIDI ...

## **PRINCIPALI ADDITIVI PER DEPURAZIONE**

COAGULANTI, FLOCCULANTI, CORRETTORI pH

SANITIZZANTI : ipoclorito

## **ALTRI ADDITIVI CHE E' POSSIBILE RITROVARE IN MULINO**

Ipoclorito (  $\text{Cl}^-$  ) da disinfezione vasche

NaCl da smaltatura, NaF da preparazione pigmenti ...

(+ degradazione batterica di tutti gli organici = C, S, N )

## ... UN PO' DI DATI ANALITICI ...

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
ARG. UCRAINA 1	15	23	125	3
ARG. UCRAINA 2	-	21	70	18
ARG. 3	8	17	175	6
BALL CLAY	3	29	311	16
BENTONITE	16	34	727	7
FLD. Na 1	5	21	30	12
FLD Na 2	4	22	41	11
FLD Na 3	6	15	46	5
FLD	5	23	41	6
SABBIA	2	36	80	6
RIOLITE	2	42	57	15
CALCITE	Nd	96	109	46
DOLOMITE	Nd	43	34	13
IMPASTO 1	10	123	201	21
IMPASTO 2	12	187	513	51
IMPASTO 3	15	198	567	19
IMPASTO 4	20	236	960	13

**MATERIE PRIME**  
(valori in mg/kg  
di sosp. 1: 10 H<sub>2</sub>O)

### PIGMENTI

F<sup>-</sup> 20 - 55 mg/kg

Cl<sup>-</sup> 40 - 90

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 100 - 120

## ACQUE DI SMALTERIA

pH: 7.22 – 7.46

Residuo 105°C: 0.06 – 0.08 %

Na+: 110 – 140 mg/kg

## ACQUE DI MACINAZIONE

pH: 7.26 – 7.38

Residuo 105°C: 0.07 %

Na+: 130 – 160 Br<sup>-</sup> 1 - 3

F<sup>-</sup>: 0.5 – 15 Cl<sup>-</sup>: 15 – 370 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 5 – 1185 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>: 0 – 12 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 0 – 51

## ACQUE DEPURATORE

pH: 7.32 – 8.36

Residuo 105°C: 0.07 – 0.21 %

Na+: 140 – 190 mg/kg

Cl<sup>-</sup>: 310 – 660 (1200)

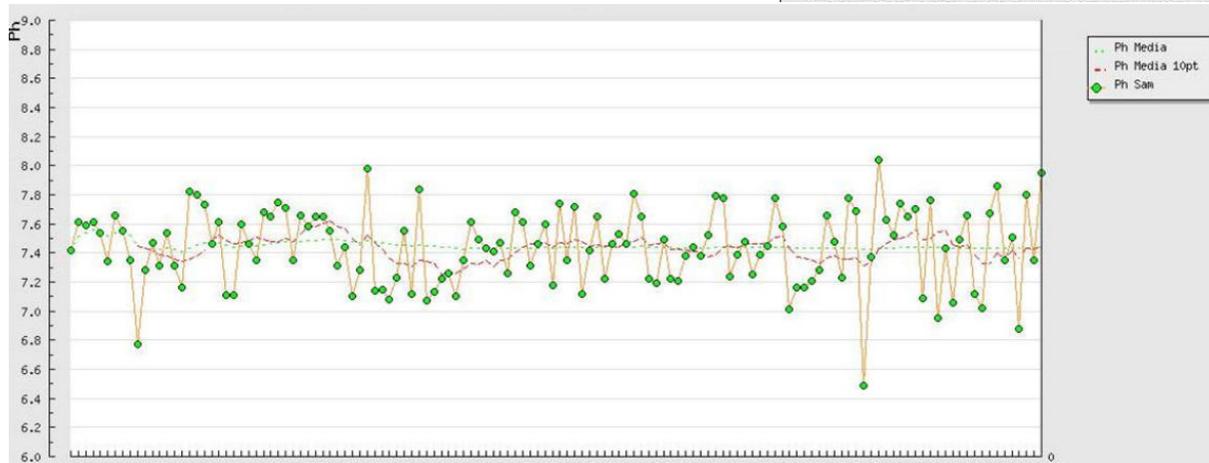
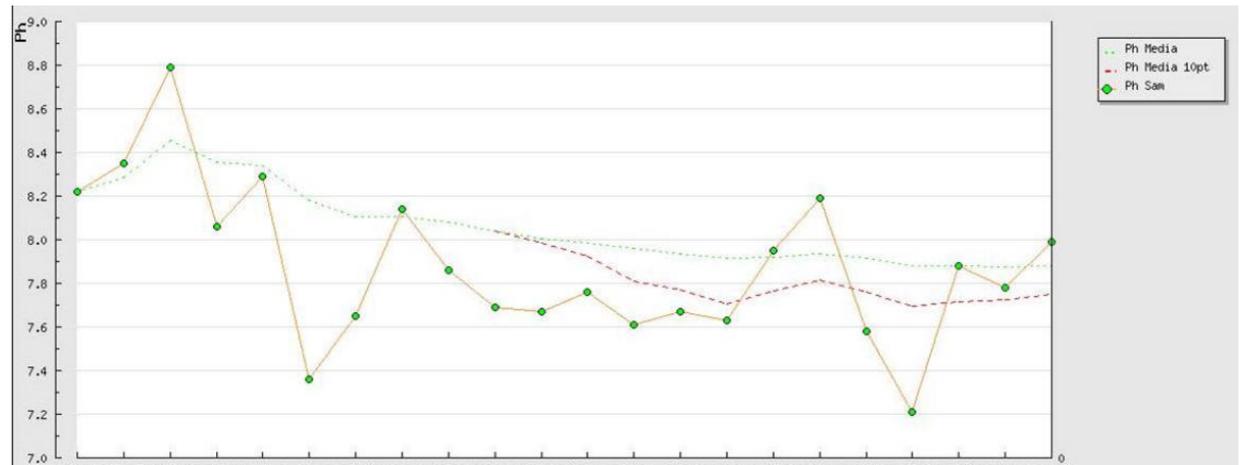
BOD5: 50 – 130 ( 250 )



# CONTROLLI NORMALMENTE EFFETTUATI

Soltanto pH

da depurare

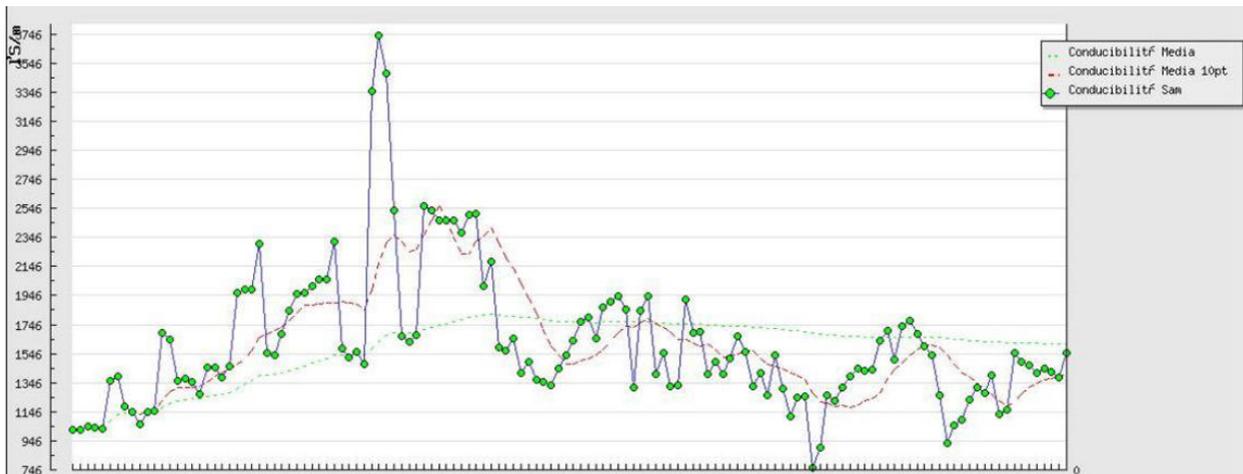
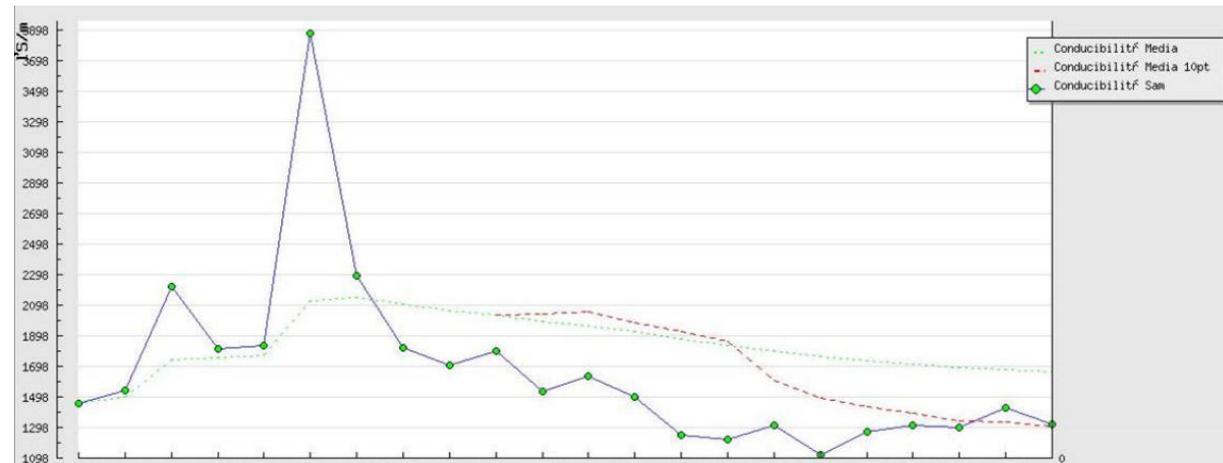


depurata

# CONTROLLI NORMALMENTE EFFETTUATI

e CONDUCIBILITA'

da depurare



Depurata

## ... CONCLUDENDO

- ✓ E' molto difficile categorizzare i contenuti "alieni" in un mulino
- ✓ All' interno del mulino sono, comunque, presenti quantità non indifferenti di componenti accessori
- ✓ Spesso la forza trainante per i riutilizzi in mulino viene condizionata solo dai cromofori presenti e dall' attitudine a favorire la formazione di cuore nero



## ... CONCLUDENDO

- ✓ Come visto, uno degli scopi della macinazione è la regolazione reologica della barbottina
- ✓ La presenza di anioni, principalmente, ma anche di cationi solubili altera fundamentalmente non solo le caratteristiche reologiche della barbottina ( che possono essere ripristinate con un' additivazione ragionata ), ma anche i delicati rapporti fra le particelle e le loro sfere di idratazione, influenzando anche la resa macinante del mulino stesso



## ... CONCLUDENDO

- ✓ I processi di riutilizzo utilizzati intensivamente, in un ciclo sempre più chiuso, portano ad una iterazione e conseguente accumulo di componenti potenzialmente dannosi, per la **REOLOGIA**, per la **MACINAZIONE**, per le **EMISSIONI** al camino
- ✓ Non si dimentichi che l'impasto rappresenta il 97-98 % della massa delle piastrelle che entrano in forno

**... CONTROLLARE, CONTROLLARE, CONTROLLARE ...!**

