Il cemento in Italia

Una storia lunga 150 anni



Michele Mezzina Capo Processo Tecnologico c/o Ragusa Cementi

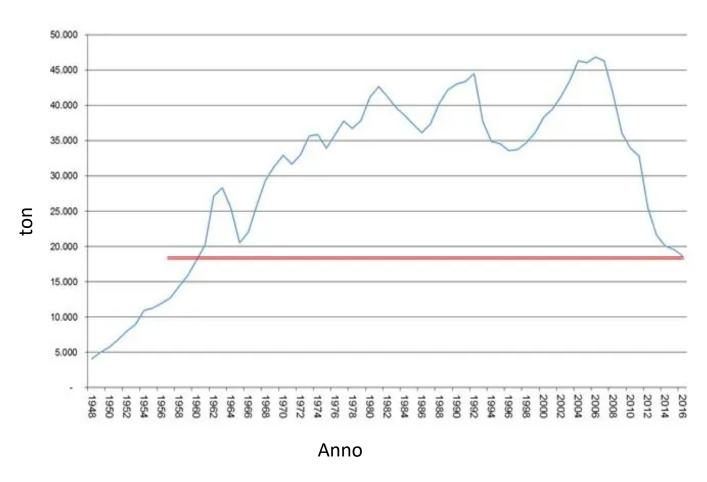
Il cemento in Italia: diffusione & sviluppo

- Durante la 1° esposizione italiana tenutasi a Firenze nel 1861, la Società delle strade ferrate della Lombardia e dell'Italia Centrale viene premiata per avere impiantato, a partire dal 1858, 2 stabilimenti di calce idrauliche e cemento direttamente lungo la tratta «Porrettana» che collega Bologna a Pistoia. Altri stabilimenti sono presenti a Serravalle presso Conegliano in Veneto e soprattutto l'Officina di Palazzolo sull'Oglio in provincia di Brescia (*).
- La **prima fabbrica di cemento** viene aperta a **Casale Monferrato** nel **1876** ed ha una capacità produttiva di circa **104.000 ton/anno**.
- La produzione di cemento in Italia raggiunge il suo **apice** nel **2005**, anno in cui si registra una produzione di **45.000.000 ton/anno**.
- A partire dal 2016 la produzione di cemento in Italia inizia a diminuire, attestandosi nel 2020 a 18.100.000 ton/anno. (fonte: Federbeton)

(*) La storia italiana del cemento – Tullia Iori

Consumo nazionale di cemento

Consumo nazionale di cemento (t/000)



Il Cemento Portland

Si tratta di una miscela di Clinker e Gesso finemente macinata che reagisce con acqua formando una pasta che rapprende e indurisce a seguito di reazioni e processi di idratazione e che, una volta indurita, mantiene la sua resistenza e la sua stabilità anche sott'acqua (UNI EN 197-1).

Reazioni di idratazione dei singoli costituenti il clinker

$$C_3A + H \rightarrow C-A-H$$

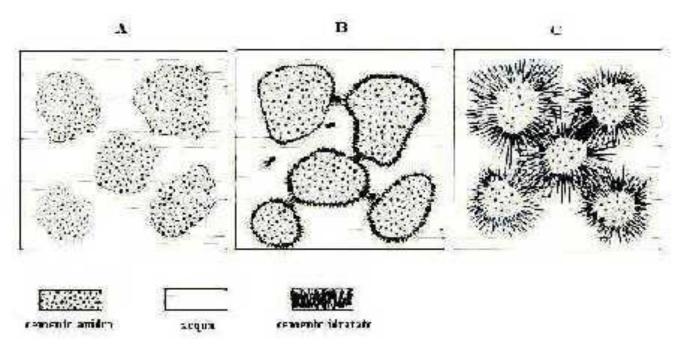
$$C_4AF + H \rightarrow C-A-H + C-F-H$$

$$C_2S + H \rightarrow C-S-H + CH$$

$$C_3S + H \rightarrow C-S-H + CH$$

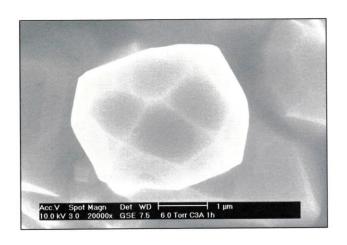
Idratazione del cemento

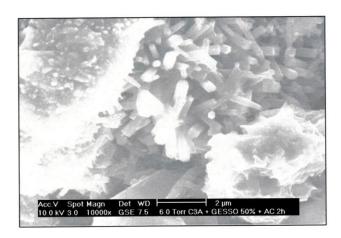
Il cemento a contatto con l'acqua da luogo a reazioni e processi d'idratazione che producono sui granuli dello stesso un gel in forma di aghi o fogliette ortogonale rispetto la superficie di reazione. Questi aghi con il procedere delle reazioni si allungano fino ad entrare in collisione con le altre dei granuli adiacenti determinando una sempre meno deformabilità della pasta cementizia (presa) fino all'indurimento completo e allo sviluppo di caratteristiche meccaniche (indurimento).

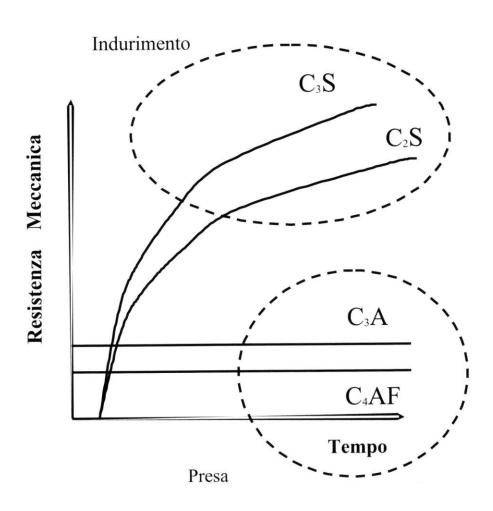


Idratazione schematica del cemento: A) subito dopo il mescolamento; B) durante la presa; C) durante l'indurimento

Idratazione del cemento



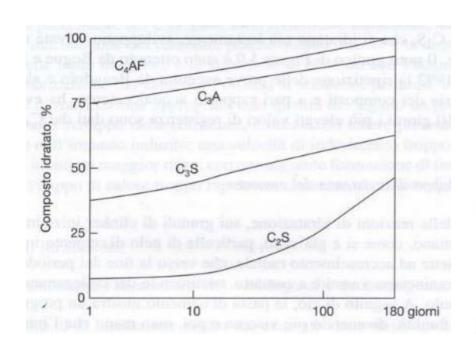


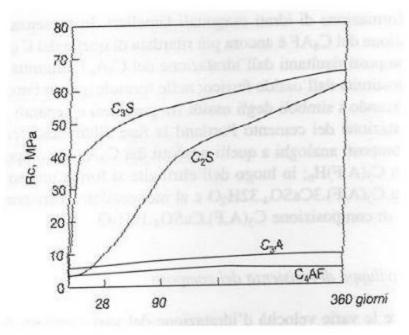


Idratazione del cemento

Idratazione e sviluppo di resistenza

(costituenti mineralogici puri)





Indicativamente, la resistenza dopo 3-7 giorni raggiunge un valore pari al 30-60% di quella a 28 giorni, aumentando di circa il 20-40% nell'anno successivo, in funzione del contenuto di C_3S e C_2S nel cemento.

Proprietà meccaniche del cemento

Lo sviluppo delle proprietà meccaniche è dunque legato alla cinetica di idratazione del C_3S e del C_2S e perciò dipende da:

- Finezza del cemento
- Temperatura
- Rapporto acqua/cemento
- Additivi acceleranti o ritardanti

Influenza della finezza del cemento sulla resistenza meccanica a compressione di una malta normalizzata, Kg/cm²

Stagionatura	Finezza Blaine (cm²/g)						
Stagionatara	3000	4000	5000	6000			
1 giorno	160	210	260	300			
2 giorni	230	280	320	360			
3 giorni	270	320	360	400			
7 giorni	360	400	440	480			

Fonte: Materiali tradizionali, parte 2° , Leganti idraulici— Milena Marroccoli

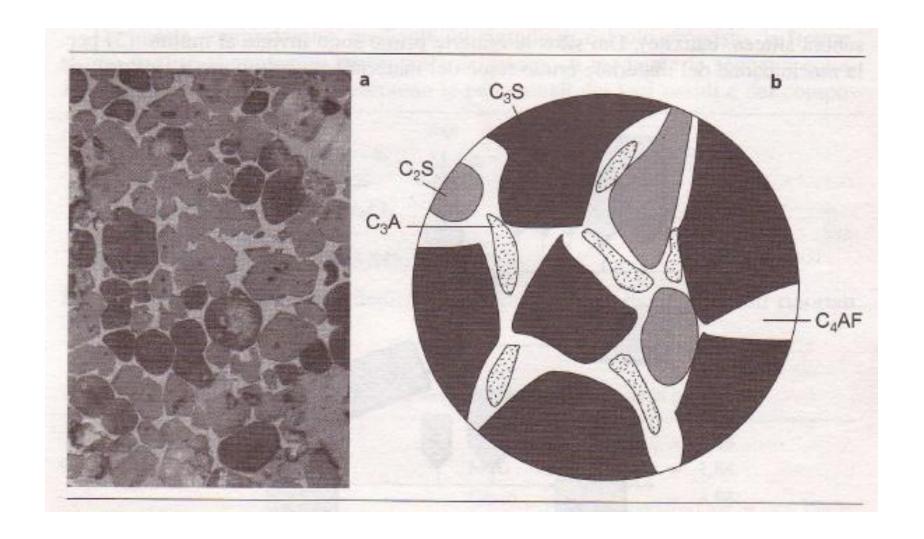
Il Clinker

È un semilavorato con proprietà idrauliche che si ottiene per cottura a 1400÷1450 °C di rocce contenenti Calce, Silice, Ferro, Alluminio (espressi come ossidi) in opportuni rapporti o moduli, i quali reagendo tra loro vanno a formare i 4 seguenti costituenti mineralogici del clinker (detti Idrauliti):

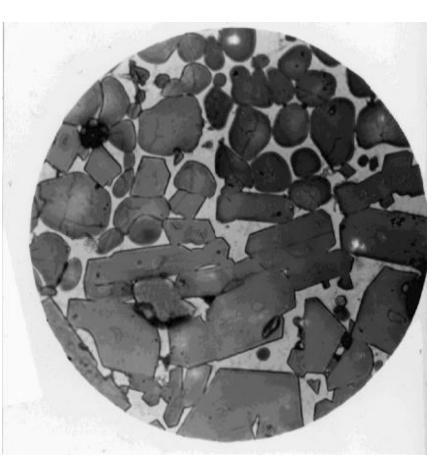
- → 3 CaO•SiO₂ Silicato tricalcico C₃S (Alite)
- → 2 CaO SiO₂ Silicato bicalcico C₂S (Belite)
- → 3 CaO•Al₂O₃ Alluminato tricalcico C₃A
- → 4 CaO•Al₂O₃•Fe₂O₃ Alluminato ferrico tetracalcico C₄AF



Microstruttura del clinker Portland

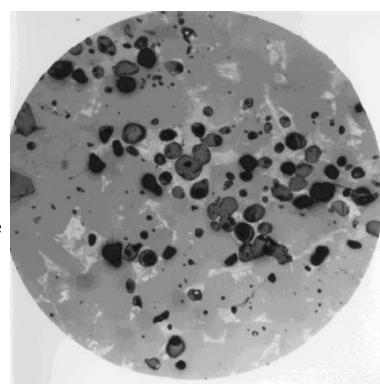


Il Clinker – granuli di 3-25 mm



Alite (C₃S) poligonale

Belite (C₂S) tondeggiante



Noduli tondeggianti di calce libera

La Calce Standard (CS)

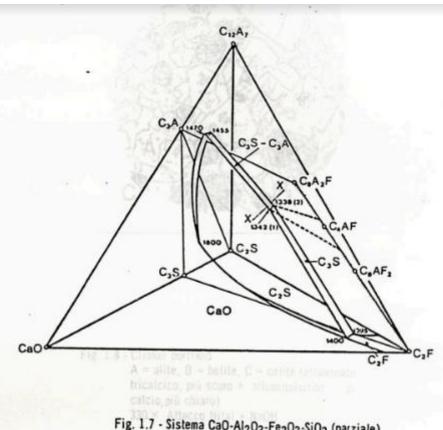


Fig. 1.7 - Sistema CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ (parziale)

La seguente formula basata sulle ricerche del sistema quaternario indica con valore 100 che tutta la quantità di Ca si è combinata con i tre ossidi principali (SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃).

CS =
$$\frac{\%CaO * 100}{2.8 * \%SiO_2 + 1.2 * \%Al_2O_3 + 0.65 * \%Fe_2O_3}$$

Valori superiori a 100 indicano che è probabile che sia presente nel clinker della calce libera, mentre valori inferiori a 100 indicano invece che la farina difetta in CaO.

Una CS elevata produce di norma elevate resistenze nel cemento

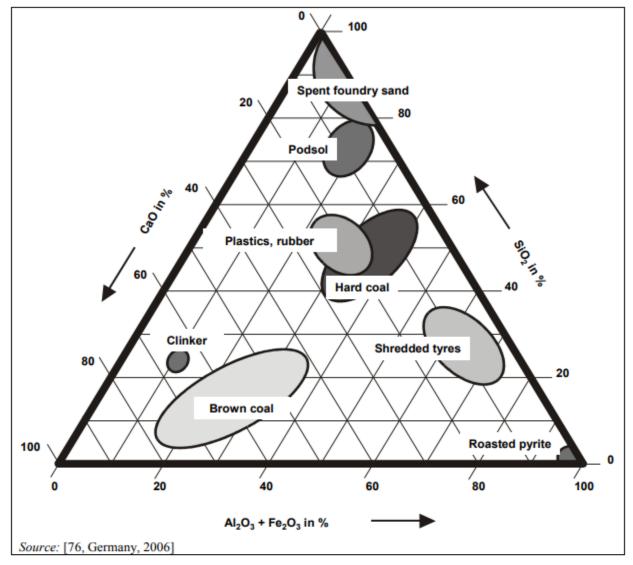


Figure 1.6: Ternary CaO, SiO₂ and Al₂O₃+Fe₂O₃ diagram for cement clinker and the ash constituents of different raw materials and fuels

La Calce libera: CaO

- L'ossido di calce o calce libera (f-CaO) rappresenta la quantità di CaO che in fase di cottura nel forno non ha reagito con i silicati e alluminati.
- L'ossido di calcio in forma libera che si trova nel clinker può provenire:
 - da un eccesso di dosaggio calcio
 - da una cattiva omogeneizzazione
 - o da una cottura insufficiente
- La sua presenza oltre il 2% è dannosa perché in presenza di acqua col cemento si idrata formando Idrossido di Calcio – Ca(OH)₂ - il quale produce espansione per settimane, mesi o anni nei manufatti conducendo così alla loro disgregazione.

Pratica Industriale – elementi minori

Nella pratica industriale si usano minerali che contengono al loro interno anche altri elementi: Magnesio, Sodio, Potassio, Zolfo, Fosforo, Stronzio, Cloro, Fluoro e altri ancora.

Alcuni di questi elementi, come il cromo esavalente (Cr VI), sono "nocivi"

A titolo di esempio abbiamo:

- L'ossido di Magnesio (Periclasio) a livelli di oltre il 2,5% produce lo stesso effetto della CaO libera
- I cloruri sono dannosi per i ferri di armatura
- Floruri e Fosfati rallentano i tempi di presa
- **Stronzio** e **Bario** a livelli di 1,5% e 0,2% riducono la reattività del clinker
- Anidride Solforica e Zinco a livelli sup. allo 0,5% e 0,2% riducono i tempi di presa e reattività del clinker





Cementi & cromo esavalente

IL CROMO NEI CEMENTI

A causa di alcalinità e presenza di cromo VI idrosolubile, il contatto diretto e prolungato con il cemento bagnato può dar luogo a dermatiti da contatto e allergiche.



Ma soprattutto il cromo esavalente è tossico, mutageno e cancerogeno pertanto la **Direttiva 2003/53/CE**, recepita in Italia con il **decreto del Ministero della Salute 10 maggio 2004**, vieta la vendita/utilizzo di cementi o preparati che contengono oltre lo 0,0002% (2 ppm) di Cromo VI rispetto al peso totale del materiale a secco.

COME RIDURRE I LIVELLI DI CROMO VI

Il contenuto di Cromo VI nel cemento è legato principalmente alle materie prime e ai combustibili impiegati nel processo produttivo. Il cromo nel clinker è presente in 3 stati di ossidazione (+3,+4,+5) di cui il **Cr III** è insolubile mentre il **Cr IV** e **Cr V** sono solubili in acqua e non stabili, quindi si disproporzionano a Cr III e Cr VI secondo le seguenti reazioni.

$$3 \text{ Cr(IV)} \rightarrow 2 \text{Cr(III)} \downarrow + \text{Cr(VI) sol.}$$

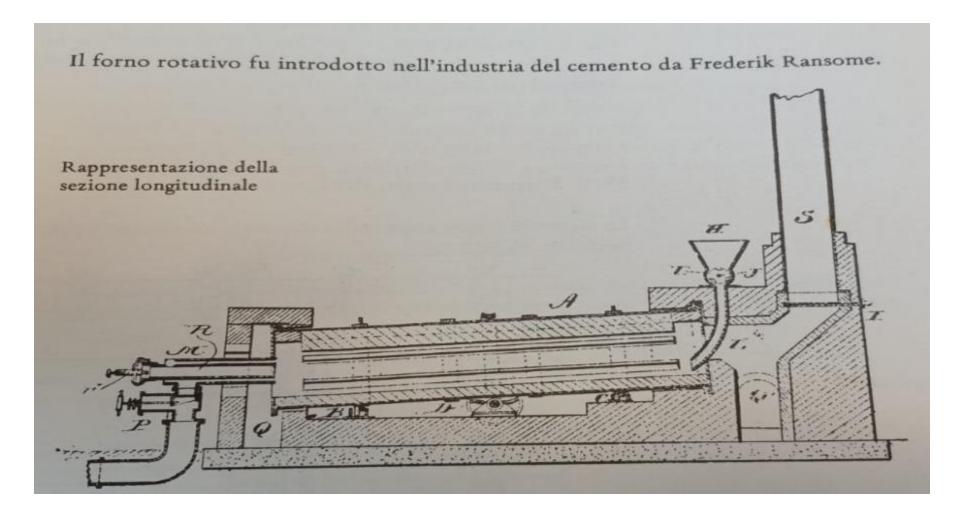
$$3 \operatorname{Cr}(V) \rightarrow \operatorname{Cr}(III) \downarrow +2 \operatorname{Cr}(VI) \operatorname{sol}.$$

Per «ridurre» il cromo VI a cromo III, insolubile ed innocuo, vengono utilizzati solfato ferroso, additivi a base di antimonio, solfuro di sodio, solfato stannoso.

La Tecnologia della produzione di cemento



Forno a via umida – 1800 Kcal/kg di clinker



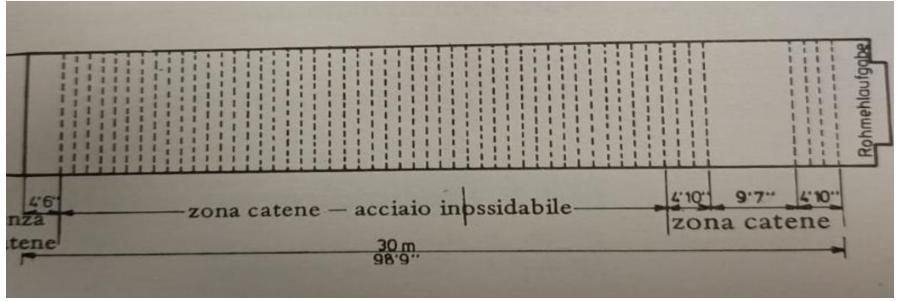
Piatto granulatore



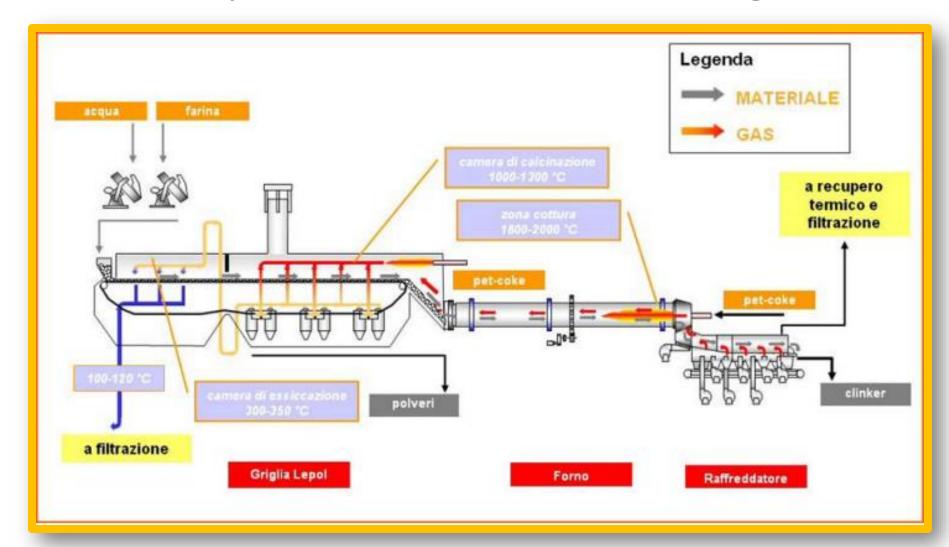


Forno lungo via semisecca – 1200 Kcal/kg

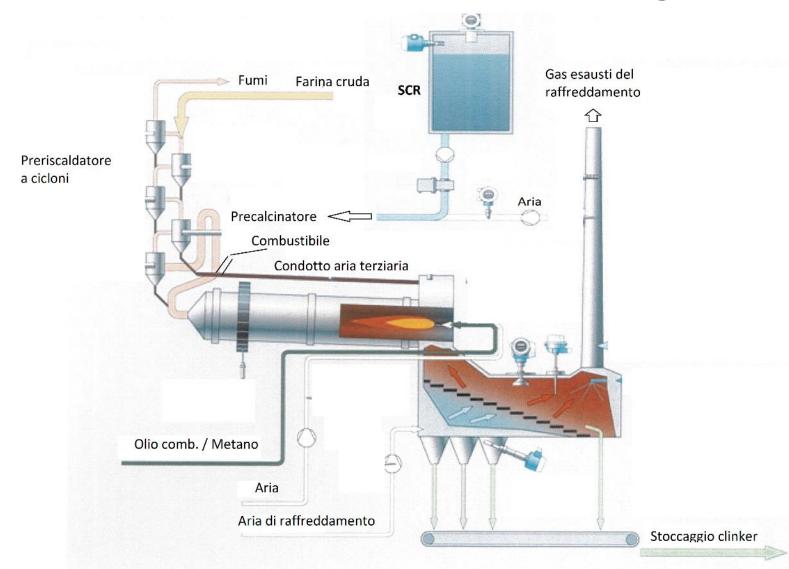




Forno Lepol semisecca – 950 Kcal/kg



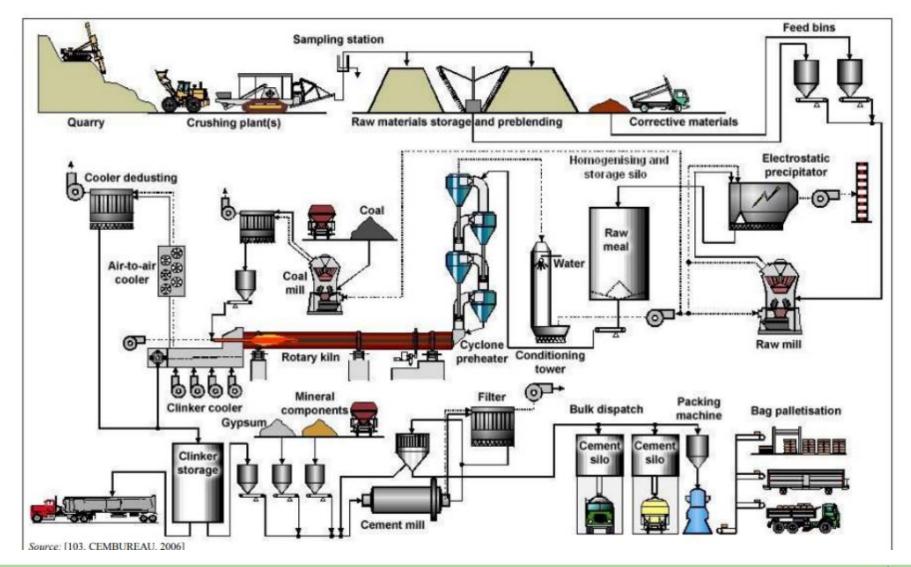
Forno a via semisecca – 760 Kcal/kg



Molino per macinazione del cemento



Fasi del processo produttivo



Norma Europea EN 197-1

- Nell'ambito della Comunità europea la produzione dei cementi è basata sui requisiti composizionali, prestazionali e produttivi stabiliti dalla norma armonizzata EN 197-1, recepita a livello nazionale dalla norma UNI EN 197-1.
- La **EN 197-1** costituisce il principale riferimento normativo ai fini della valutazione della conformità dei cementi comuni ai requisiti essenziali stabiliti dal **Regolamento UE 305/2011**, meglio noto come CPR, dalla denominazione inglese *Construction Products Regulation*.
- Dalla sua entrata in vigore tale norma ha subito diversi aggiornamenti sino alla versione del 2011 attualmente in vigore la quale incorpora al suo interno anche gli allegati dal valore normativo, prodotti negli anni precedenti (A1 relativo ai cementi a basso calore di idratazione e A3 dedicato alla caratterizzazione delle ceneri volanti), e la EN 197/4 relativa ai cementi d'altoforno a bassa resistenza iniziale. Inoltre per la prima volta trova spazio in una norma europea la classificazione dei cementi resistenti ai solfati

Norma Europea EN 197-1

Cemento - Parte 1 - composizione, specificazioni e criteri di conformità per cementi comuni

In sintesi la norma definisce e specifica:

- 27 tipi di cementi comuni,
- 7 cementi comuni resistenti ai solfati (SR) e il requisito di base per il basso calore (LH),
- nonché 3 distinti cementi d'altoforno con bassa resistenza iniziale (L) e le caratteristiche/proporzioni dei loro costituenti.

Inoltre per ciascun prodotto sono definiti i requisiti fisico-meccanici e chimici nonché le classi di resistenza, i criteri di conformità e le regole da rispettare per garantire le prestazioni attese dall'utilizzatore.

La norma non si applica ai cementi "speciali": a bassissimo calore di idratazione (EN 14216), supersolfatati (EN 15743), alluminosi (EN 14647), per muratura (EN 413). Questa norma europea armonizzata è completata da:

- EN 197-2 : Cemento Parte 2: Valutazione e verifica della Costanza della Prestazione
- EN 196 (Parte 1 10) Metodi di analisi dei cementi

EN 197-1 – I 27 cementi comuni (A)

Tipi Denominazione						Com	posizione	(percent	uale in ma	assa ^{a)})			
principali (tipi di cement	o comune)		Costituenti principali								Costituenti		
			Clinker			Pozz	olana	Cenere	volante	Scisto	Cal	care	secondari
			al	altoforno di silic	di silice	naturale	naturale calcinata	silicea	calcarea	calcinato			
			K	S	D _p)	Р	Q	٧	W	Т	L	LL	1
CEMI	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	1	-	-	0-5
CEM II Cemento Portland	CEM II A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	alla loppa	CEM II B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-		-	0-5
	Cemento Portland ai fumi di silice	CEM II A-D	90-94	-	6-10	-	-	ш.	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland	CEM II A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
	alla pozzolana	CEM II B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	- 1	-	0-5
		CEM II A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland	CEM II A-V	80-94	-	-		-	6-20	-	-	-	-	0-5
	alle ceneri volanti	CEM II B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II B-W	65-79	-	-		-	-	21-35	7-	-	-	0-5

EN 197-1 – I 27 cementi comuni (B)

prospetto 1 I 27 prodotti della famiglia dei cementi comuni

Tipi Denominazione d						Con	posizione	(percent	uale in ma	assa ^{a)})			
principali (tipi di cemento	o comune)		Costituenti principali									Costituenti	
			Clinker			Pozzolana		Cenere volante		Scisto	Calcare		secondari
			altoforno	di silice	naturale	naturale calcinata	silicea	calcarea	calcinato				
			К	S	D _p)	Р	Q	V	W	Т	L	LL	†
	Cemento Portland	CEM II A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	allo scisto calcinato	CEM II B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Cemento Portland	CEM II A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
	al calcare	CEM II B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Cemento Portland		80-88							0-5			
	composito ^{c)}	CEM II B-M	65-79	-				21-35				-	1
CEM III	Cemento	CEM III A	35-64	36-65	-	-		-	-	-	-	-	0-5
	d'altoforno	CEM III B	20-34	66-80	-	-		-	-	-	-	-	0-5
		CEM III C	5-19	81-95	-	-		-	-	-	-	-	0-5
CEM IV Cemento pozzolanico ^{c)}		CEM IV A	65-89	-	-		- 11-35			-	-	-	0-5
	pozzolanico ^{c)}	CEM IV B	45-64	-	-		- 36-55			-	-	-	0-5
CEM V Cemento composito ^{c)}		CEM V A	40-64	18-30	-	-	- 18-30 -		-	-	-	-	0-5
	CEM V B	20-38	31-49	-	4 -	- 31-49		-	-	-	-	0-5	

a) I valori del prospetto si riferiscono alla somma dei costituenti principali e secondari.

b) La proporzione di fumi di silice limitata al 10 .

c) Nei cementi Portland compositi CEM II A-M e CEM II B-M, nei cementi pozzolanici CEM IV A e CEM IV B e nei cementi compositi CEM V A e CEM V B i costituenti principali diversi dal clinker devono essere dichiarati mediante la designazione del cemento (per esempio vedere punto 8).

EN 197-1 – Requisiti chimici

1	2	3	4	5
Proprietà	Riferimento della prova	Tipo di cemento	Classe di resistenza	Requisiti ^{a)}
Perdita al fuoco	EN 196-2	CEM III	Tutte	≤5,0
Residuo insolubile	EN 196-2 ^{b)}	CEM III	Tutte	≤5,0
Tenore in solfato (come SO ₃)	EN 196-2	CEM IIC) CEM IV	32,5 N 32,5 R 42,5 N	≤3,5
		CEM V	42,5 R 52,5 N 52,5 R	≤4,0
		CEM III ^{d)}	Tutte	1
Tenore in cloruro	EN 196-2	Tutti ^{e)}	Tutte	⊴0,10 ¹⁾
Pozzolanicità	EN 196-5	CEM IV	Tutte	Esito positivo della prova

- a) I requisiti sono espressi in percentuale in massa del cemento finale.
- Determinazione del residuo insolubile in acido cloridrico e carbonato di sodio.
- c) I cementi tipo CEM II B-T e CEM II B-M con un tenore di T 20 possono contenere fino al 4,5 di solfato (come SO₃) per tutte le classi di resistenza.
- Il cemento tipo CEM III C pu contenere fino al 4,5 di solfato.
- Il cemento tipo CEM III pu contenere pi dello 0,10 di cloruri, ma in tale caso si deve dichiarare il tenore massimo in cloruro sull'imballaggio e o sui documenti di trasporto.
- f) Per applicazioni nel calcestruzzo precompresso, i cementi possono essere prodotti con un requisito inferiore. In tale caso il valore 0,10 deve essere sostituito da detto minore valore che deve essere dichiarato nei documenti di trasporto.

EN 197-1 – Requisiti fisico-meccanici

prospetto

Requisiti meccanici e fisici definiti come valori caratteristici

Classe di resistenza		Resistenza a Mi	Tempo di inizio presa	Stabilità (espansione)			
	Resisten	za iniziale	Resistenza r	normalizzata	_		
	2 giorni	7 giorni	28 giorni		min	mm	
32,5 L ^{a)}	-	≥12,0	≥32,5	≤52,5	≥75	≤10	
32,5 N	-	≥16,0					
32,5 R	≥10,0	-					
42,5 L ^{a)}	-	≥16,0	≥42,5	≤62,5	≥60		
42,5 N	≥10,0	-					
42,5 R	≥20,0	-					
52,5 L ^{a)}	≥10,0	-	≥52,5	-	≥45		
52,5 N	≥20,0	-					
52,5 R	≥30,0	-					

DECRETO LEGISLATIVO 3 aprile 2006, n. 152

Autorizzazione integrata ambientale

BAT Associated Emission Levels (BAT-AEL)

 The BAT-AEL are 24 hour average values referred to dry gas in standard conditions (0°C,1 atm) and 10% oxygen.

POLLUTANT	BAT-AEL (mg/Nm³)
TOTAL DUST	<10-20
NO _X (preheater kiln) (Lepol-long kiln)	200-450 400-800
SO ₂	50-400
HCI	10
HF	1
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0,5
Cd+TI	0,05
Hg	0,05
Dioxin and furans	0,05-0,1 I-TEQ ng/Nm ³ (*)
NH ₃ (ammonia slip from injection system)	<30-50

Ossidi di Azoto (NOx) & emissioni

Il processo **SCR DeNOx** (Selective Catalytic Reduction) o **Reazione Catalitica Selettiva (SCR)**, è considerato come la migliore tecnica disponibile (**BAT**) per ridurre del 60–70 % gli **ossidi di azoto (NOx)** che si formano dalla reazione tra l'ossigeno e l'azoto presenti nell'aria durante la combustione.

L'SCR, si basa sulla reazione degli ossidi di azoto con ammoniaca (soluzione ammoniacale 25% diretta oppure ricavata dalla dissociazione dell'urea ad alte temperature) in eccesso di ossigeno per formare azoto (N_2) e vapore acqueo (H_2O) in presenza di opportuni catalizzatori secondo la seguente stechiometria:

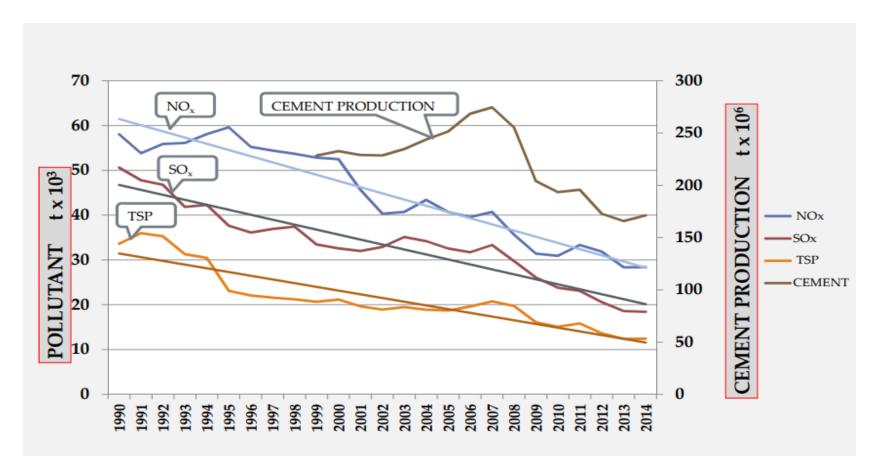
$$4 \text{ NO} + 4 \text{ NH}_3 + \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$$

La reazione, che decorre velocemente in presenza di un opportuno catalizzatore tra i 250 °C e i 450 °C, rende conto della stechiometria complessiva del processo in quanto gli ossidi di azoto sono costituiti per più del 90% da NO.

Il termine "selettiva" si riferisce alla capacità dell'ammoniaca di reagire con NO invece di essere direttamente ossidata dall'ossigeno dell'aria; tale caratteristica è specifica dell'ammoniaca in quanto non è stata osservata per altri riducenti quali idrocarburi, H_2 o CO.

Il miglioramento continuo

EU 28 global trend of pollutant emissions



CO₂ & Carbon Tax

- La carbon tax o Regolamento CBAM (carbon border adjustment mechanism) è uno strumento della Commissione Europea che mira a prevenire il rischio di carbon leakage (rilocalizzazione delle emissioni di carbonio), e di sostituzione dei prodotti UE da importazioni di prodotti ad alta intensità di carbonio provenienti da paesi extra EU in cui non viene pagato un prezzo per la CO₂ (diossido di carbonio) emessa per la produzione del bene stesso.
- In pratica è una tassa che si applicherà alle frontiere UE, inizialmente sulle importazioni di prodotti dei seguenti settori (cemento, alluminio, fertilizzanti, produzione di energia elettrica, ferro e acciaio) e con valore superiore ai 150€.
- Contenuto nel pacchetto ambientale "Fit for 55" dell'EU, Il CBAM, sostituirà gradualmente i meccanismi esistenti dell'UE per affrontare il rischio di carbon leakage, in particolare l'assegnazione gratuita di quote ETS dell'UE.
- La fase transitoria di applicazione del CBAM inizierà nel 2023 e terminerà alla fine del 2025. Dal 2026 chi vorrà importare in UE dovrà acquistare dei "certificati CBAM" per coprire la CO₂ importata in un sistema di quote simile all'EU-ETS (a cui faranno riferimenti i prezzi delle quote CBAM).

Pag. 34

BAT best available technology

Le Best Available Techniques (**BAT**) o migliori tecnologie disponibili (**MTD**) rappresentano:

- Le tecniche più efficaci per ottenere un elevato livello di protezione dell'ambiente nel suo complesso;
- le tecniche impiegate sia le modalità di progettazione, costruzione, manutenzione, esercizio e chiusura dell'impianto;
- le tecniche sviluppate per consentirne l'applicazione in condizioni economicamente e tecnicamente valide per quell'impianto.

Tali tecniche di riferimento sono in continua evoluzione ed aggiornamento.

Tutte le informazioni utili sulle BAT sono riportate nei BREFS (Bat Reference documents), documenti di riferimento specifici per le varie categorie di attività industriali elencate nell' all. 1 della direttiva IED Direttiva 2010/75/UE, che vengono costantemente aggiornati dalla Commissione Europea.

(fonte: certifico.com)





Grazie per l'attenzione!