

Calò Lenoci Srl
Via dell'Industria s. n.
72017 Ostuni (BR)

Murano, 11 marzo 2014

A seguito della Vs. richiesta (conferma del 4 febbraio 2014) di valutare l'idoneità del carbonato di calcio denominato *calcare 0.6 mm* (campione da noi ricevuto il 22 gennaio 2014, foto 1)) alla produzione di vetro industriale sono state effettuate analisi chimico-fisiche della materia prima e fusioni sperimentali di miscele vetrificabili contenenti la materia prima in oggetto. Per la caratterizzazione della materia prima sono state eseguite le seguenti prove:

- analisi chimica quantitativa mediante spettrometria di fluorescenza dei raggi X;
- analisi chimica per via umida per la determinazione degli ossidi di ferro e di cromo e del cloro;
- determinazione quantitativa del contenuto in zolfo totale mediante analizzatore elementare;
- determinazione della perdita al fuoco;
- analisi mineralogica mediante diffrazione dei raggi X;
- analisi granulometrica con setacci e granulometro laser per la frazione inferiore a 0.1 mm.



Foto 1 - Campione di calcare 0.6 mm

Successivamente sono state definite due composizioni di miscele vetrificabili, una rappresentativa della produzione di vetro extra-bianco per contenitori alimentari o articoli casalinghi e la seconda rappresentativa di un vetro piano extra-chiaro prodotto con processo float. Sui provini di vetro prodotti sono state quindi eseguite le seguenti caratterizzazioni:

- l'analisi chimica quantitativa completa per verificare la corrispondenza con la composizione teorica;
- misura della curva di viscosità alle alte temperature per valutare le temperature di fusione e lavorazione del vetro e confronto delle curve ottenute con curve di viscosità di vetri analoghi di produzione industriale

1. Caratterizzazione chimico-fisica del campione di calcare "0.6 mm"

Nella tabella 1 si riporta la composizione chimica quantitativa completa del calcare mentre nella figura 1 si riporta il tracciato diffrattometrico (analisi mineralogica) con la relativa interpretazione. Sulla base delle analisi eseguite è stata determinata la composizione mineralogica quantitativa riportata nella tabella 2.

	<i>% in peso</i>		<i>% in peso</i>
CaO	54.3	SO ₃ tot	< 0.05
MgO	0.77	Fe ₂ O ₃ tot	0.044
SiO ₂	0.65	Cr ₂ O ₃	0.0004
Al ₂ O ₃	0.12	Cl	< 0.004
Na ₂ O	< 0.10	MnO	< 0.02
K ₂ O	< 0.05	TiO ₂	< 0.01
BaO	< 0.05	ZrO ₂	< 0.02
SrO	< 0.05	P. f.	43.7

Tabella 1 – Composizione chimica del calcare "0.6 mm"; P.F.: perdita al fuoco 105–1100 °C

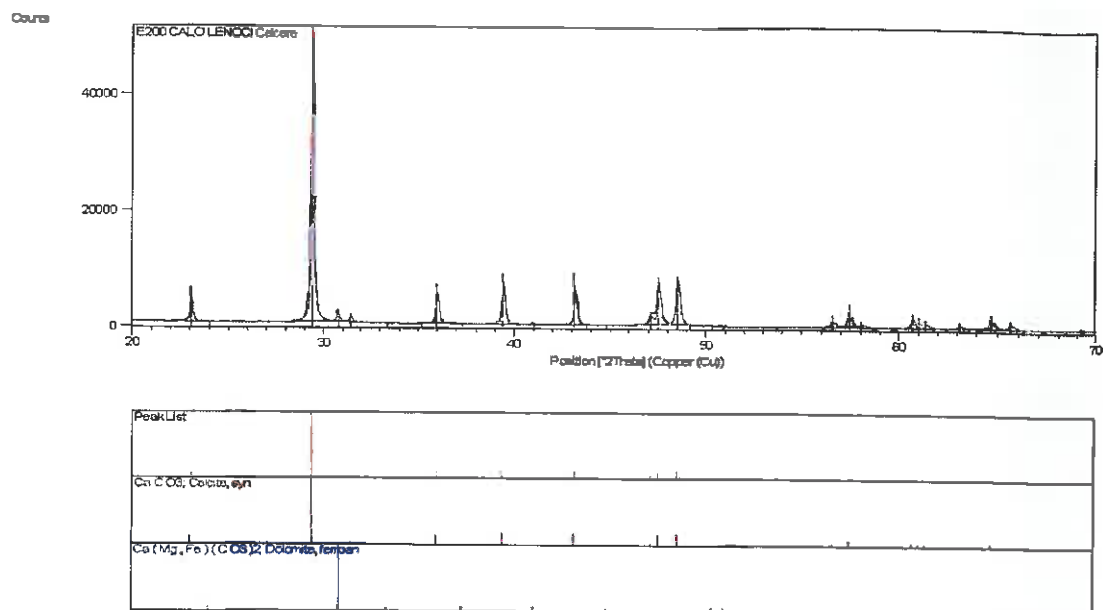


Figura 1 – Tracciato diffrattometrico (XRD) del campione di calcare “0.6 mm” con identificazione delle fasi calcite (principale) e dolomite.

Minerale	Formula	% in peso
Calcite	CaCO ₃	95.5
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	3.5
Altri	-	1.0

Tabella 2 – Composizione mineralogica del campione di calcare “0.6 mm”

<i>Diametro medio (mm)</i>	<i>Trattenuto (% in peso)</i>
1.0	0.0
0.8	0.0
0.71	0.0
0.6	0.1
0.5	7.2
0.4	17.3
0.3	20.3
0.2	20.4
0.1	23.8
<i>Diametro medio (μm)</i>	
50	3.22
10	1.88
5	1.35
1	2.22
< 1	2.23

Tabella 3 – Risultati dell'analisi granulometrica

1. Produzione e caratterizzazione chimico-fisica dei campioni di vetro

Le miscele vetrificabili sono state preparate utilizzando le seguenti materie prime ad elevata purezza di qualità industriale:

1. sabbia silicea
2. sodio carbonato (soda SOLVAY)
3. calcio carbonato (*calcare 0.6 mm*)
4. dolomite
5. allumina idrata
6. sodio solfato

Nella tabella 4 si riportano, espresse come parti in peso delle materie prime riferite a cento parti di sabbia silicea, le composizioni delle due miscele vetrificabili.

<i>Materia prima</i>	<i>1</i> <i>(parti in peso)</i>	<i>2</i> <i>(parti in peso)</i>
Sabbia di silice	100.00	100.00
Allumina idrata	4.37	2.18
Sodio carbonato	31.13	31.13
Calcio carbonato <i>(calcare 0.6 mm)</i>	20.87	8.55
Dolomite	9.51	25.36
Sodio solfato	1.23	1.23

*Tabella 4 – Composizioni delle miscele vetrificabili;
1: vetro cavo; 2: vetro FLOAT*

Le miscele sono state fuse in crogioli di platino in un forno elettrico in condizioni ossidanti secondo il seguente ciclo termico:

1. infornaggio a 1200 °C
2. graduale aumento della temperatura fino a 1500 °C e mantenimento a questa temperatura per circa 4 ore;
3. affinaggio a 1550 °C per 1 ora;
4. abbassamento della temperatura a 1500 °C;
5. colata del vetro su piastra metallica;
6. ricottura a 540 °C e progressivo lento raffreddamento fino a temperatura ambiente.

Dalle fusioni sono stati ottenuti due provini di vetro bianco omogenei e privi di bolle o altri tipi di difetti (foto 2d).

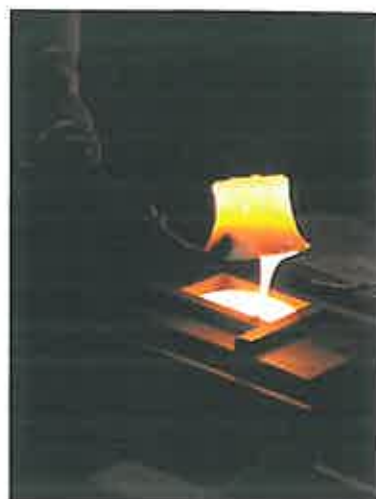
Nella tabella 5 si riportano le composizioni chimiche dei due campioni di vetro determinate mediante analisi XRF ciascuna a confronto con le composizioni chimiche teoriche calcolate in base alle composizioni delle miscele vetrificabili. Nelle tabelle 6 e 7 sono riportati i dati relativi alle curve di viscosità dei due campioni di vetro prodotto, mentre nelle figure 2 e 3 sono riportati i grafici relativi alle curve di viscosità alle alte temperature a confronto con curve di vetri di produzione industriale appartenenti alle stesse tipologie.

% in peso	1 - vetro cavo		2 - vetro FLOAT	
	XRF	teorico	XRF	teorico
SiO ₂	72.1	72.00	72.1	72.00
Al ₂ O ₃	2.10	2.00	1.11	1.00
Na ₂ O	13.4	13.50	13.3	13.50
MgO	1.60	1.50	3.90	4.00
CaO	10.5	10.50	9.10	9.00
SO ₃ tot	0.24	0.50	0.30	0.50
Fe ₂ O ₃ tot	0.02	-	0.02	-
TiO ₂	0.02	-	0.02	-

Tabella 5 – Composizioni chimiche analizzate (XRF) e teoriche dei due campioni di vetro



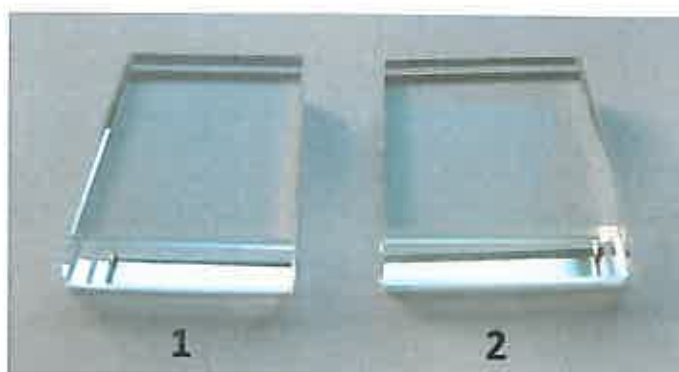
a) Infornaggio



b) Colata



c) Ricottura



d) Provini di vetro

Foto 2 – Produzione dei provini di vetro

$\begin{matrix} dPas \\ T (^{\circ}C) \end{matrix}$	1	2
1500	1.86	1.82
1400	2.18	2.16
1300	2.55	2.53
1200	2.99	2.97
1100	3.52	3.50
1000	4.23	4.22
900	5.18	5.16
850	5.82	

Tabella 7 – Valori di viscosità dei vetri 1 e 2

	vetro 1	vetro 2
A	-1.446	-1.725
B	3979.7	4425.6
T_0	300.7	256.2
$\text{Log}(\eta)$	$T (^{\circ}C)$	$T (^{\circ}C)$
2	1455.6	1444.2
3	1195.9	1192.8
4	1031.5	1029.2
5	918.1	914.3

Tabella 8 – Coefficienti delle curve di viscosità e valori di temperatura corrispondenti ai valori di viscosità \log_2 , \log_3 , \log_4 e \log_5 dei vetri 1 e 2

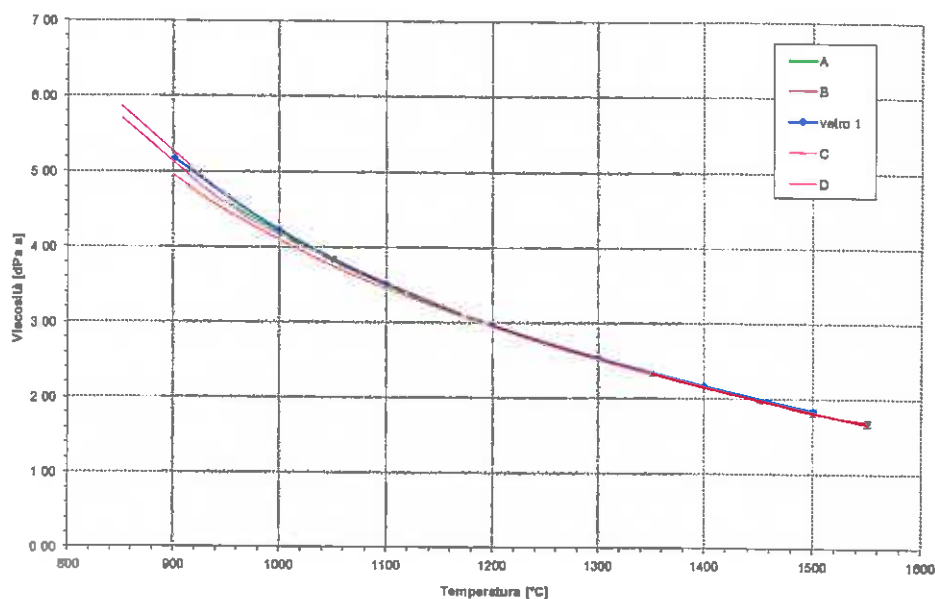


Figura 2 – Curva di viscosità del vetro 1 a confronto con curve di campioni di vetro cavo industriale (A, B, C e D)

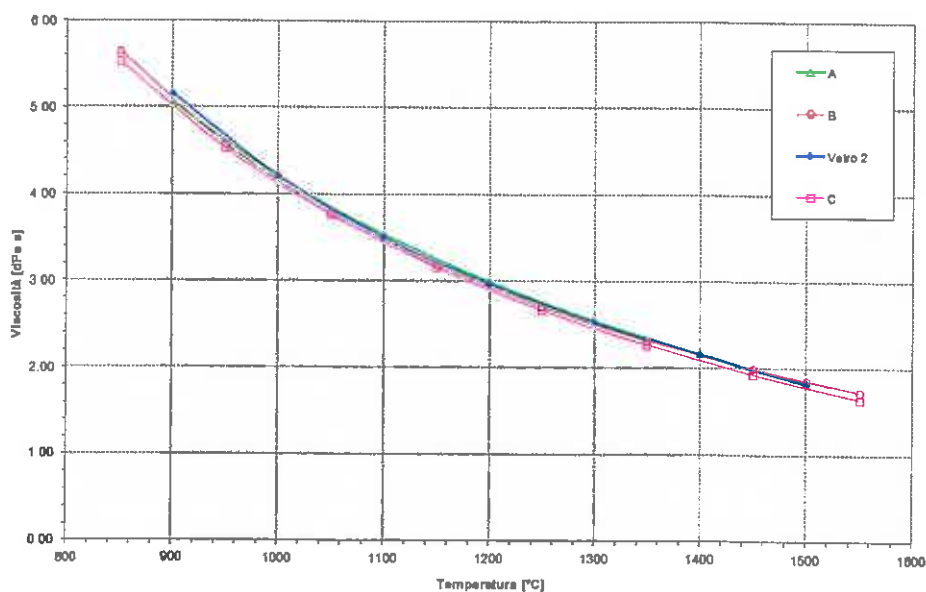


Figura 3 – Curva di viscosità del vetro 2 a confronto con curve di campioni di vetro piano FLOAT industriale (A, B e C)

3. Considerazioni conclusive

E' stata eseguita la caratterizzazione chimica e fisica di un campione di calcare denominato *calcare 0.6 mm*. Dal punto di vista chimico il campione è risultato essere costituito principalmente da ossido di calcio ($\text{CaO} = 54.3\%$ in peso) con minori quantità, inferiori a 1 % di ossido di magnesio ($\text{MgO} = 0.77\%$ in peso) e silice ($\text{SiO}_2 = 0.65\%$ in peso) e tracce di allumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.12\%$ in peso); l'ossido di ferro totale è presente in concentrazioni paria a 0.04 % in peso, mentre eventuali solfati e cloro, se presenti, sono inferiori ai limiti di rilevabilità delle tecniche analitiche utilizzate (rispettivamente 500 ppm e 40 ppm). Dal punto di vista della composizione mineralogica il campione è risultato essere costituito prevalentemente da calcite ($\text{CaCO}_3 = 95.5\%$ in peso) con minori quantità di dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = 3.5\%$ in peso). Le dimensioni granulometriche sono prevalentemente (oltre 80 % in peso) comprese tra 0.1 mm e 0.5 mm con una frazione fine, inferiore a 0.1 mm, pari a circa 10 % in peso.

Il calcare 0.6 mm è stato quindi utilizzato come materia prima vergine, assieme ad altre materie prime ad elevata purezza di qualità industriale, per la produzione su scala di laboratorio di un provino di vetro silico-sodico-calcico tipo vetro extrabianco per contenitori alimentari e di un provino di vetro silico-sodico-calcico-magnesiaco tipo lastra extrachiaro FLOAT. Dalle fusioni si sono ottenuti due provini di vetro a basso tenore di ferro totale ($\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}} = 200\text{ ppm}$) omogenei, ben affinati (privi di bolle) e privi di difetti tipo infusi o devetrificati. Le curve di viscosità misurate sui due campioni sono del tutto confrontabili con quelle relative a vetri delle stesse tipologie di produzione industriale.

Sulla base delle prove eseguite è possibile concludere che il campione di materia prima contrassegnato *calcare 0.6 mm* da noi ricevuto può essere utilizzato nella produzione di vetri industriali per contenitori alimentari e cosmetici o per articoli casalinghi (anche di tipo extra-bianco) e/o vetro piano prodotto con processo FLOAT (anche di tipo extra-chiaro).

A disposizione per eventuali ulteriori chiarimenti inviamo cordiali saluti.

L'INCARICATO DELLA PROVA

Dr. Roberto Falcone



Stazione Sperimentale del Vetro S.p.A. - The Glass Research Center

Via Briati, 10 - 30141 Murano (VE) • P.I. 04176390278 • T.+39 041.2737011 • F.+39 041.2737048 • www.spevetro.it • mail@spevetro.it
Sede secondaria: c/o VEGA Edificio Pegaso - Via delle Industrie, 13 - 30175 Venezia Marghera • T.+39 041.5383112 • F.+39 041.5090669

IL DIRETTORE DEI LABORATORI

Dr. Nicola Favaro

