

Politecnico di Milano

Scuola di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in

Ingegneria Meccanica



Studio di inertizzazione e stabilizzazione
della scoria Waelz

Relatore: Prof. Carlo Mapelli

Correlatore: Ing. Davide Mombelli

Tesi di Laurea di:

Roberto Renier - Matricola 765988

Ringraziamenti

Tutta la mia riconoscenza va a chi ha reso possibile il compimento di questo progetto, iniziando dal Prof. Carlo Mapelli per il suo supporto, senza il quale probabilmente nulla di tutto questo sarebbe stato raggiungibile; alla Prof.ssa Silvia Barella, che ha saputo indicarmi un progetto insolito, interessante, ma soprattutto nuovo, una strada quasi totalmente inesplorata finora; all'Ing. Davide Mombelli per gli innumerevoli consigli, aiuti e per tutti gli sforzi compiuti per riuscire a superare le situazioni più critiche; allo staff del CLASD per l'indispensabile supporto tecnico; alla Prof.ssa Nora Lecis per il suo fondamentale aiuto nello svolgimento di analisi che, altrimenti, non sarebbero state possibili; a tutti i miei "compagni di viaggio", che con me hanno condiviso, almeno in parte, l'esperienza universitaria e che hanno saputo rendere piacevoli anche i momenti peggiori; al Politecnico di Milano, per aver reso disponibili il progetto di tesi, laboratori, materiale e personale.

Infine, un ringraziamento speciale a chi, lontano dalla vita d'ateneo, mi ha saputo sopportare e supportare in questi ultimi mesi.

| | |
|--|-------------|
| Indice delle figure..... | IX |
| Indice delle tabelle | XIII |
| Sommario..... | 1 |
| Abstract..... | 3 |
| Introduzione | 5 |
| Capitolo 1 – I fumi d’acciaieria elettrica..... | 9 |
| 1.1 Introduzione | 10 |
| 1.2 Il forno elettrico ad arco | 12 |
| 1.3 I fumi d’acciaieria elettrica | 15 |
| 1.4 Impianti di abbattimento fumi | 18 |
| 1.4.2 Linea di aspirazione secondaria..... | 21 |
| 1.4.3 La Elephant-House..... | 22 |
| 1.4.4 Raffreddamento dei gas | 22 |
| 1.4.5 Scambiatore a convezione forzata | 23 |
| 1.4.6 Torre di raffreddamento | 23 |
| 1.4.7 Filtro a maniche | 25 |
| Capitolo 2 – Trattamento dei fumi EAF | 27 |
| 2.1 Introduzione | 28 |
| 2.1.1 Linea del non recupero..... | 29 |
| 2.1.2 Riciclo in forni elettrici ad arco..... | 29 |
| 2.1.3 Processi al plasma | 30 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 2.1.5 | Il processo Waelz..... | 32 |
| 2.1.6 | Processi idrometallurgici..... | 32 |
| 2.1.7 | Processi piro-idrometallurgici..... | 33 |
| 2.2 | Il processo Waelz..... | 34 |
| 2.2.1 | Gli impianti Waelz..... | 35 |
| 2.2.2 | Problematiche di conduzione del forno | 38 |
| 2.2.3 | Marcia acida o marcia basica..... | 39 |
| 2.2.4 | La scoria Waelz..... | 40 |
| 2.3 | Considerazioni..... | 43 |
| Capitolo 3 – Procedura sperimentale..... | | 45 |
| 3.1 | Introduzione..... | 46 |
| 3.2 | Preparazione dei campioni..... | 47 |
| 3.3 | Microscopia elettronica | 50 |
| 3.3.1 | Principio di funzionamento | 52 |
| 3.3.2 | Interazione elettroni-materia | 53 |
| 3.4 | X-Ray Powder Diffraction | 54 |
| 3.4.1 | Applicazioni, potenzialità e limiti | 55 |
| 3.4.2 | XRD e scoria Waelz..... | 56 |
| 3.5 | Prova di lisciviazione | 58 |
| 3.5.1 | Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy | 58 |
| Capitolo 4 – Risultati ottenuti..... | | 63 |
| 4.1 | Caratterizzazione fumi EAF ricevuti | 64 |
| 4.2 | Studio degli effetti del tempo di trattamento e dell'aggiunta di silice..... | 68 |
| 4.3 | Effetto del raffreddamento in acqua | 78 |
| 4.4 | Effetto del raffreddamento forzato in acqua | 84 |
| 4.5 | Prova di lisciviazione | 87 |
| 4.6 | Influenza dei fattori sulla microstruttura..... | 89 |
| 4.6.1 | Aggiunta di silice | 89 |

| | |
|---|------------|
| 4.6.2 Durata di trattamento in forno | 91 |
| 4.6.3 Velocità di raffreddamento | 92 |
| 4.7 Influenza dei fattori sulla stabilità al rilascio | 93 |
| Conclusioni | 97 |
| Sviluppi futuri | 99 |
| Bibliografia..... | 101 |
| Appendice A | 103 |

Indice delle figure

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 - Andamento della produzione mondiale di acciaio per processo dal 1960 ad oggi..... | 10 |
| Figura 1.2 - Tipologie di forni magnetici..... | 11 |
| Figura 1.3 – Tipologie di forni elettrici ad arco | 12 |
| Figura 1.4 - Schema di un EAF trifase con EBT..... | 13 |
| Figura 1.5 - Esempio di elettrodi ben consumati | 14 |
| Figura 1.6 - Polveri d'acciaieria elettrica..... | 15 |
| Figura 1.7 - Esterno di un'acciaieria elettrica: notare le dimensioni dell'impianto di abbattimento fumi | 17 |
| Figura 1.8 – Schema tipico di un impianto di trattamento fumi..... | 18 |
| Figura 1.9 – Rendering della volta di un forno EAF, in cui viene evidenziato il quarto foro..... | 20 |
| Figura 1.10 – Immagine di una Elephant-House aperta per consentire l'operazione di carica del forno | 21 |
| Figura 1.11 - Scambiatore a piastre | 23 |
| Figura 1.12 - Torre di raffreddamento | 24 |
| Figura 1.13 - Andamento della temperatura dei fumi EAF: notare come negli scambiatori FDC la velocità di raffreddamento sia notevolmente inferiore nei confronti delle QT..... | 25 |
| Figura 1.14 - Schema di un filtro a maniche..... | 26 |
| Figura 2.1 – Tipologie di trattamento dei fumi EAF nel 1996 e nel 2006 | 28 |
| Figura 2.2 - Schema d'impianto per il processo Tetronic..... | 30 |
| Figura 2.3 - Forno RHF in un impianto Tenova per la produzione di acciaio..... | 31 |
| Figura 2.4 - Schema di impianto del processo Indutec-Ezinex | 34 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.5 - Vista dell'impianto Waelz di Ponte Nossa (BG)..... | 35 |
| Figura 2.6 - Suddivisione del forno Waelz | 36 |
| Figura 2.7 - Schema d'impianto Waelz della Pontenossa SpA | 37 |
| Figura 2.8 - Andamento del tenore di piombo in scoria in funzione del tenore nei fumi e della resa di volatilizzazione | 42 |
| Figura 3.1 - Struttura cristallina del silicio (a sinistra) confrontata con la struttura amorfa della silice (a destra) | 46 |
| Figura 3.2 - Crogiolo super-alluminoso capace di contenere campioni pari a oltre 100g di fumo tal quale e le relative aggiunte di silice..... | 48 |
| Figura 3.3 - Forno a muffola utilizzato per le rifusioni | 49 |
| Figura 3.4 Micrografia ad elettroni secondari (a sinistra) e ad elettroni retrodiffusi (a destra)..... | 51 |
| Figura 3.5 - Spettro da cui è possibile ricavare la composizione chimica del campione..... | 51 |
| Figura 3.6 – Sistema di produzione e rilevazione del fascio elettronico..... | 52 |
| Figura 3.7 - Radiazioni emesse da un atomo colpito da un elettrone, da sinistra: elettroni secondari, retrodiffusi, elettroni Auger e raggi X | 53 |
| Figura 3.8 - Tipico pattern ottenuto con analisi XRD: ogni minerale cristallino possiede un suo pattern specifico e caratteristico, come un impronta digitale che rende inequivocabile l'identificazione..... | 55 |
| Figura 3.9 – Variazioni dei pattern ottenuti tramite XRD in caso di deformazioni del reticolo cristallino. Notiamo, dall'alto verso il basso, un picco ottenuto da un campione non distorto, lo stesso picco per un campione compresso uniformemente e per un campione sottoposto a flessione | 56 |
| Figura 3.10 – Grafico XRD per un solido monocristallino come la wollastonite (in alto) e per un solido amorfo come la silice (in basso). | 57 |
| Figura 3.11 – Rappresentazione schematica di una torcia plasma di un ICP- OES. Grazie alle temperature ottenibili con questo sistema è possibile eccitare quasi tutti gli elementi chimici con sensibilità che possono raggiungere frazioni centesimali di ppb | 59 |
| Figura 3.12 – Picchi di riferimento per il rame ottenuti mediante OES | 60 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.1 - Immagine al SEM del campione tal quale a 1000x | 65 |
| Figura 4.2 – Spettro XRD dei fumi EAF non trattati..... | 66 |
| Figura 4.3 - Campione 20_A_1: notare la matrice a struttura lamellare | 68 |
| Figura 4.4 - Campione 22.5_A_2: notare come le due fasi della matrice siano ora disposte in modo più disordinato e l'interfaccia tra di esse sia meno netto..... | 69 |
| Figura 4.5 - Micrografie dei campioni, in ordine, 17.5_A_0.5, 17.5_A_1 e 17.5_A_2 | 72 |
| Figura 4.6 - Micrografie dei campioni, in ordine, 20_A_0.5, 20_A_1 e 20_A_2..... | 74 |
| Figura 4.7 – Micrografie dei campioni, in ordine, 22.5_A_0.5, 22.5_A_1 e 22.5_A_2..... | 76 |
| Figura 4.8 – Spettri XRD dei campioni 17.5_A_0.5/2 e 22.5_A_0.5/2 | 77 |
| Figura 4.9 – Spettro XRD del campione 20_A_0.5 | 78 |
| Figura 4.10 – Micrografia a 500x campione 20_A_0.5 | 79 |
| Figura 4.11 – Micrografia a 1500x campione 20_H_0.5..... | 79 |
| Figura 4.12 – Micrografie dei campioni raffreddati in acqua calma a 5000x, da sinistra il 17.5_H_0.5, 20_H_0.5 e 22.5_H_0.5..... | 81 |
| Figura 4.13 – Spettri XRD dei campioni raffreddati in acqua calma | 83 |
| Figura 4.14 – Micrografia a 500x del campione 17.5_HF_0.5..... | 84 |
| Figura 4.15 – Micrografia a 500x del campione 22.5_HF_0.5 | 84 |
| Figura 4.16 – Micrografie a 1500x dei campioni con raffreddamento spinto, 17.5_HF_0.5, 20_HF_0.5 e 22.5_HF_0.5..... | 85 |
| Figura 4.17 – Micrografie morfologiche del campione 20_H_0.5 a 3000x, prima del test di cessione (sinistra) e dopo (destra) | 89 |
| Figura 4.18 – Confronto tra micrografie riferite ai fumi EAF non trattati (sinistra) e il campione 20_A_0.5 (destra)..... | 90 |
| Figura 4.19 – Effetto dell'aumento di silice nei campioni raffreddati in acqua calma: 17.5_H_0.5 (sinistra) e 22.5_H_0.5 (destra) | 90 |
| Figura 4.20 – Micrografie dei campioni 17.5_A_1 (sinistra) e 17.5_A_2 (destra) | 91 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.21 – Effetto dell’aumento della velocità di raffreddamento. Dall’alto verso il basso, i campioni 20_A_0.5, 20_H_0.5 e 20_HF_0.5..... | 92 |
| Figura 4.22 – Diagramma riassuntivo dei test di eluizione sui campioni analizzati, in cui si nota che l’ottimo è costituito dal campione 20_H_0.5 ... | 93 |
| Figura 4.23 – Comportamento al rilascio dei campioni raffreddati ad aria | 94 |
| Figura 4.24 – Comportamento al rilascio dei campioni raffreddati ad acqua in funzione della percentuale di silice aggiunta..... | 95 |
| Figura A.1 – Fase C per ogni campione nel diagramma Si-Al-Ca | 104 |
| Figura A.2 – Fase E per ogni campione nel diagramma Si-Al-Ca..... | 104 |
| Figura A.3 – Fase C per ogni campione nel diagramma Si-Al-Fe | 105 |
| Figura A.4 – Fase E per ogni campione nel diagramma Si-Al-Fe | 105 |
| Figura A.5 – Fase C per ogni campione nel diagramma Si-Fe-Ca | 106 |
| Figura A.6 – Fase E per ogni campione nel diagramma Si-Fe-Ca | 106 |
| Figura A.7 – Fase C per ogni campione nel diagramma Si-Mg-Ca | 107 |
| Figura A.8 – Fase E per ogni campione nel diagramma Si-Mg-Ca..... | 107 |

Indice delle tabelle

| | |
|--|----|
| Tabella 1.1– Composizioni tipiche dei fumi EAF da diverse produzioni | 16 |
| Tabella 2.1 - Principali reazioni nel forno Waelz | 36 |
| Tabella 2.2 - Andamento della temperatura di fusione della carica in funzione dell'indice di basicità | 40 |
| Tabella 2.3 - Confronto parametri di conduzione impianto in marcia acida e basica | 41 |
| Tabella 2.4 – Composizione tipica della scoria Waelz | 41 |
| Tabella 3.1 – Caratteristiche della sabbia silicea utilizzata negli esperimenti.... | 47 |
| Tabella 3.2 – Temperatura di fusione della carica immessa nel forno Waelz in funzione dell'aggiunta di silice | 48 |
| Tabella 3.3 – Elenco delle condizioni sperimentate nel piano e rispettivi codici d'identificazione dei campioni | 50 |
| Tabella 3.4 – Limiti di legge ammessi per la prova di lisciviazione, espressi in µg/l | 60 |
| Tabella 4.1 – Composizione chimica dei fumi EAF studiati nel corso della campagna sperimentale | 64 |
| Tabella 4.2 – Descrizione delle fasi individuate nei fumi EAF, espresse in percentuale in peso per i solfuri e in percentuale molare per le forme osside | 65 |
| Tabella 4.3 – Esito del test di eluato per il campione Tal Quale..... | 67 |
| Tabella 4.4 – Composizioni chimiche medie per tutti i campioni studiati nello studio degli effetti del tempo di mantenimento in forno e della concentrazione di silice aggiunta, espresse in % in massa..... | 71 |
| Tabella 4.5 - Composizione chimica puntuale campione 17.5_A_0.5..... | 72 |
| Tabella 4.6 - Composizione chimica puntuale campione 17.5_A_1 | 73 |
| Tabella 4.7 - Composizione chimica puntuale campione 17.5_A_2 | 73 |

| | |
|--|----|
| Tabella 4.8 - Composizione chimica puntuale campione 20_A_0.5 | 75 |
| Tabella 4.9 - Composizione chimica puntuale campione 20_A_1..... | 75 |
| Tabella 4.10 - Composizione chimica puntuale campione 20_A_2..... | 75 |
| Tabella 4.11 - Composizione chimica puntuale campione 22.5_A_0.5 | 76 |
| Tabella 4.12 - Composizione chimica puntuale campione 22.5_A_1..... | 76 |
| Tabella 4.13 - Composizione chimica puntuale campione 22.5_A_2 | 77 |
| Tabella 4.14 – Composizioni chimiche medie dei campioni raffreddati in acqua calma, espresse in % in massa..... | 80 |
| Tabella 4.15 – Composizione chimica delle fasi del campione 17.5_H_0.5 | 81 |
| Tabella 4.16 – Composizione chimica delle fasi del campione 20_H_0.5 | 81 |
| Tabella 4.17 – Composizione chimica delle fasi del campione 22.5_H_0.5..... | 82 |
| Tabella 4.18 – Composizioni chimiche medie dei campioni raffreddati versandoli direttamente in acqua, espresse in mol % | 85 |
| Tabella 4.19 – Composizione chimica delle fasi del campione 17.5_HF_30 | 86 |
| Tabella 4.20 – Composizione chimica delle fasi del campione 20_HF_30 | 86 |
| Tabella 4.21 – Composizione chimica delle fasi del campione 22.5_HF_30 | 86 |
| Tabella 4.22 – Esito del test di eluato per i campioni 17.5_A_0.5, 17.5_A_2, 22.5_A_0.5 e 22.5_A_2 | 87 |
| Tabella 4.23 – Esito del test di eluato dei campioni raffreddati in acqua calma: 17.5_H_30, 20_H_30 e 22.5_H_30..... | 88 |

I fumi d'acciaieria elettrica sono un sottoprodotto di scarso interesse pratico, contenenti numerose sostanze tossiche ma anche buone quantità di zinco, riciclabile mediante diverse tecnologie tra le quali il processo Waelz. I fumi vengono trattati in modo da recuperare, oltre al già citato zinco, anche il piombo in essi presente, formando l'ossido Waelz: prodotto ad elevata carica zincifera, in percentuali del 50÷60%, riutilizzabile come materia prima per la produzione di tale metallo. Come scarto da tale processo si ottiene la scoria Waelz, contenente la maggior parte dei metalli pesanti presenti nella carica di fumi d'acciaieria e, di conseguenza, rientrante nella categoria dei rifiuti tossici se non trattata in maniera adeguata.

Obiettivo di questo lavoro di tesi è ricercare quali condizioni di trattamento favoriscano l'inertizzazione e la stabilizzazione della scoria Waelz mediante formazione di una struttura amorfa, al fine di ottenere un prodotto maggiormente eco-compatibile e renderne possibile il riutilizzo come materiale cementizio [1] [2], alla stregua delle scorie d'acciaieria.

Parole chiave:

Fumi EAF, scoria Waelz, caratterizzazione microstrutturale, analisi XRD, prova di lisciviazione.

Electric Arc Furnace fumes are a little practical interest byproduct, containing many hazardous substances but also a good part of zinc that could be recycled by several technologies, including Waelz process. Fumes are processed in order to recover, in addition to the already mentioned zinc, even the lead fraction they contain, forming Waelz oxide: a product with high percentages of zinc, in the order of 50÷60%, useful as raw material in the zinc secondary production. The waste of this process there is the Waelz slag, containing the main fraction of heavy metals previously present in the fumes feed. Without further treatments it must be listed as hazardous waste.

The aim of this thesis work is to find the conditions that help the Waelz slag stabilization by formation of amorphous structures, in order to obtain an eco-compatible byproduct and make possible their recycling as cementitious material [1] [2], as well as steel slag.

Keywords:

EAF fumes, Waelz slag, micro-structural characterization, XRD analysis, leaching test.

Nel corso degli anni la produzione dell'acciaio per via elettrica è aumentata sempre più, a discapito della tecnica da ciclo integrale attuata negli altiforni. Ciò ha consentito il riciclo dell'acciaio proveniente da qualsiasi tipo di prodotto dismesso, dai semplici scarti industriali fino alle automobili rottamate, il che comporta un inquinamento intrinseco della carica immessa nel forno elettrico: basti pensare al piombo contenuto nelle batterie, alle vernici delle lamiere o alle varie plastiche dei cruscotti e dei cavi elettrici. Questo tipo di inquinamento viene smaltito sotto forma di scoria e polveri: la prima viene separata dall'acciaio per via delle diverse densità direttamente nel bagno metallico, i fumi invece vengono raccolti mediante maestosi impianti d'aspirazione ed abbattimento. Se non trattate, le polveri d'acciaieria elettrica sono un prodotto estremamente pericoloso per l'ambiente, in quanto contenenti, oltre ad un discreto quantitativo di ferro e zinco, la maggior parte degli elementi più leggeri presenti nei rottami e una consistente percentuale di metalli pesanti, in primis il piombo. Nel corso degli anni sono state sviluppate numerose tecniche di trattamento dei fumi d'acciaieria, in ambito piro-metallurgico, idro-metallurgico e mediante tecnologie non convenzionali, come il trattamento al plasma, ma solo una tecnica è riuscita ad imporsi in maniera importante in tale scenario: il processo Waelz.

Negli impianti Waelz i fumi d'acciaieria vengono immessi in grossi forni rotativi insieme a polverino di coke e fondente. Il sistema di reazioni chimiche generatosi al suo interno favorisce la volatilizzazione del piombo e dello zinco, i quali vengono recuperati sotto forma di ossido Waelz, producendo nel contempo la scoria Waelz. Quest'ultima costituisce un ulteriore problema dal punto di vista dello smaltimento, in quanto sebbene sia stato recuperato in buona parte il piombo, la scoria presenta comunque concentrazioni di metalli pesanti non accettabili. Una via percorribile al fine di stabilizzare la scoria Waelz consiste nella formazione di una struttura vetrosa in grado di impedire il rilascio in acqua delle sostanze tossiche contenute al suo interno: in quest'ottica si è deciso di sfruttare quanto già studiato nella tesi di laurea di A. Cogni, nella quale è stato individuato un punto di ottimo nel funzionamento del forno Waelz aggiungendo una precisa quantità di silice, indagando più approfonditamente il funzionamento della scoria nell'intorno dell'ottimo individuato, cercando di

capire quali altri fattori, oltre all'aggiunta di una sostanza formatrice del vetro come la silice, possano influire positivamente nella vetrificazione e nella stabilizzazione di tale rifiuto.

Le tecniche d'indagine utilizzate in tale studio variano dalla microscopia elettronica a scansione, che consente di apprezzare la microstruttura dei campioni di scoria ottenuti in laboratorio e di effettuarne analisi chimiche, all'analisi ai raggi X per poter determinare i costituenti microstrutturali dei campioni ed il loro grado di cristallinità, fino all'analisi ICP-OES, che consente invece di determinare la concentrazione chimica dei metalli pesanti rilasciati in acqua dalla scoria durante la prova di lisciviazione, in modo da avere un riscontro oggettivo e a norma sulla bontà di quanto ipotizzato e studiato.

Capitolo 1

I fumi d'acciaieria elettrica

I processi produttivi dell'acciaio presentano consistenti criticità non solo dal punto di vista della qualità del prodotto finito, ma anche sotto l'aspetto dei prodotti secondari, vale a dire le scorie e i fumi. Questo capitolo introduce le problematiche relative al recupero e al trattamento dei fumi di acciaieria, descrivendone gli impianti legati all'acciaieria elettrica con forno EAF.

1.1 Introduzione

I processi di fabbricazione dell'acciaio [1] si possono suddividere in due categorie principali: la produzione da ciclo integrale, ovvero la riduzione dei minerali di ferro nell'altoforno con successiva conversione della ghisa in acciaio, e la produzione da rottame tramite acciaieria elettrica.

Come si può vedere in figura 1.1 la produzione di acciaio da rottame ha subito una forte crescita negli ultimi anni e i dati suggeriscono che tale *trend* continuerà ancora in futuro; le motivazioni di questo grande sviluppo risiedono in gran parte nelle questioni prettamente metallurgiche come la facilità di marcia e la qualità dell'acciaio prodotto, alle quali si affiancano ragioni più strettamente economiche legate al ridotto onere degli impianti, ai bassi costi vivi d'esercizio, agli alti rendimenti dei forni e alla flessibilità di produzione. Questi pregi hanno consentito la diffusione dell'acciaieria elettrica sia in impianti di produzione su larga scala sia in piccole acciaierie. La sinergia tra il continuo miglioramento delle tecniche fusorie e la nascita dell'elaborazione fuori forno ha consentito la riduzione dei tempi di fusione e la minimizzazione delle emissioni, con vantaggi dal punto di vista ambientale e tecnologico.

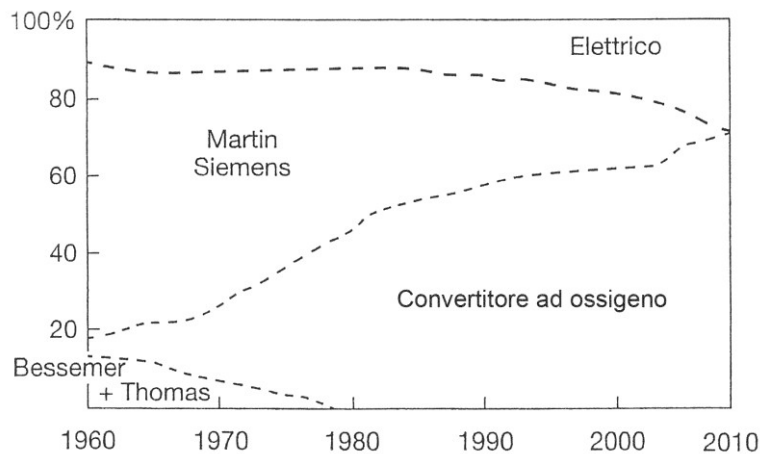


Figura 1.1 - Andamento della produzione mondiale di acciaio per processo dal 1960 ad oggi

Tra i vari tipi di forni elettrici possiamo individuare tre categorie principali:

- forni a resistenza;
- forni a induzione;
- forni ad arco.

I primi possono essere a resistenza diretta, nei quali la corrente elettrica percorre direttamente la carica da fondere, oppure a resistenza ausiliaria, suddivisibili ulteriormente in forni a bacino, a crogiolo e ad irradiazione. Questa categoria non presenta però caratteristiche interessanti dal punto di vista siderurgico.

Come illustrato in figura 1.2 i forni ad induzione invece possono essere con o senza nucleo magnetico. I primi sono essenzialmente costituiti da un crogiolo anulare di ridotta sezione trasversale contenente il bagno metallico, il quale funge da avvolgimento secondario di un trasformatore il cui primario è avvolto su di un nucleo ferromagnetico: facendo circolare corrente alternata attorno al nucleo viene indotta nel bagno metallico una corrente a bassa tensione ma ad alto amperaggio, la quale riscalda il bagno metallico per effetto Joule. Nei forni senza nucleo magnetico invece il primario è costituito da una spirale di rame raffreddata ad acqua che circonda il crogiolo; per ovviare all'assenza di un conduttore magnetico è però necessario utilizzare corrente a frequenza maggiore. Il campo magnetico indotto nel bagno metallico genera la corrente elettrica necessaria a fornire calore all'acciaio.

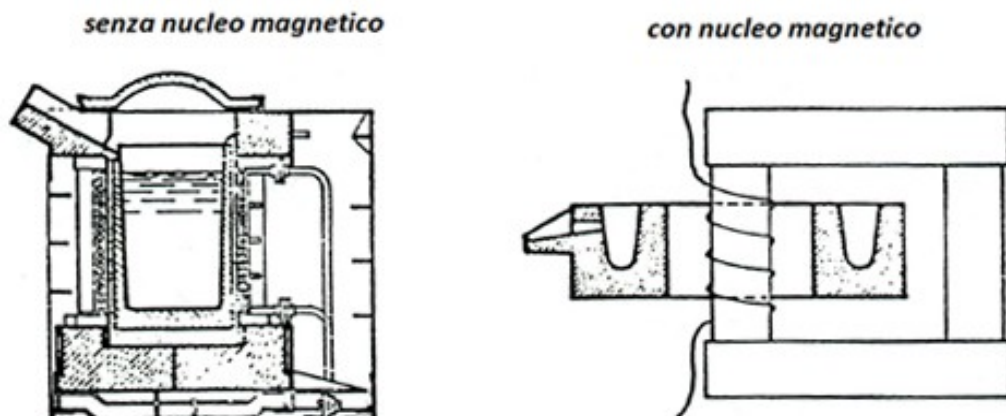


Figura 1.2 - Tipologie di forni magnetici

Tralasciando la descrizione delle diverse configurazioni dei vari tipi di forni, si focalizza ora l'attenzione sul forno elettrico ad arco (EAF: *Electric Arc Furnace*) e sulle soluzioni impiantistiche per il recupero dei fumi da essi generati.

1.2 Il forno elettrico ad arco

I forni EAF sono di gran lunga i più utilizzati nella produzione siderurgica. Essi possono essere suddivisi in due categorie principali, come mostrato in figura 1.3, ad arco indiretto e ad arco diretto. I primi hanno avuto un ruolo molto importante nella nascita dell'acciaieria elettrica a cavallo tra l'800 e il '900, subendo un arresto a causa della guerra e riprendendo grazie al miglioramento dell'elettronica di potenza. Con questa tipologia di forno l'energia viene trasmessa alla carica per irraggiamento tra un arco di plasma formatosi tra due elettrodi contrapposti e la carica di rottame.

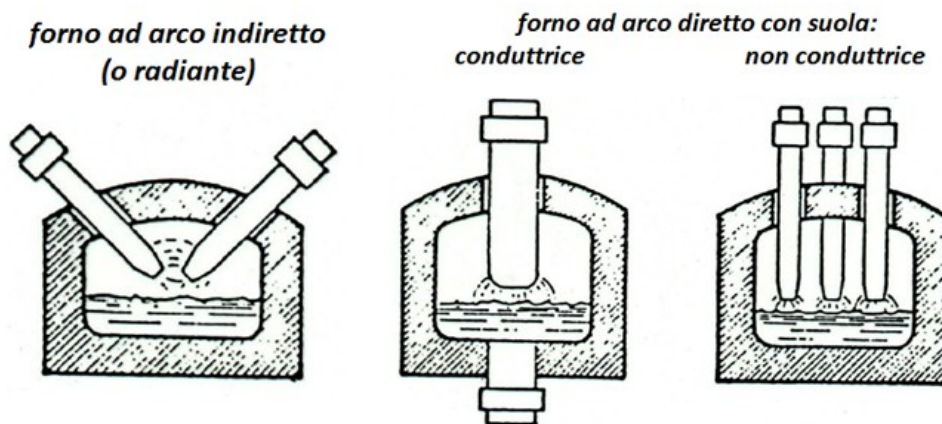


Figura 1.3 – Tipologie di forni elettrici ad arco

Nei forni elettrici ad arco diretto l'energia viene invece trasferita alla carica mediante uno o più elettrodi, a seconda che la suola del crogiolo sia conduttrice o meno, grazie alla formazione di un arco di plasma tra l'elettrodo e la carica stessa; nel caso a singolo elettrodo il circuito elettrico si chiude grazie all'utilizzo di una suola conduttrice, nel caso a tre elettrodi invece si richiude sull'elettrodo a potenziale inferiore. In questa varietà di configurazioni, la soluzione migliore

è risultata essere quella ad arco diretto senza suola conduttrice, in quanto viene a mancare il componente più critico, il controelettrodo sul fondo del crogiolo. La presenza di tre elettrodi consente inoltre di ottenere numerosi vantaggi:

- possibilità di raggiungere elevate concentrazioni di potenza all'interno del bagno metallico per via della vicinanza tra gli elettrodi, ottenendo un riscaldamento intenso ed uniforme;
- facilità di regolazione del processo fusorio e della temperatura del bagno grazie alla possibilità di intervenire sui parametri elettrici del trasformatore elettrico.

Il forno, figura 1.4, è costituito da un crogiolo cilindrico, detto "tino", chiuso sul fondo da una calotta concava, sulla quale è disposta la suola refrattaria, e in cima da una volta. Con l'aumento delle potenze e delle temperature si è provveduto a rivestire le componenti più soggette all'irraggiamento con pannelli tubolari in acciaio raffreddati ad acqua.

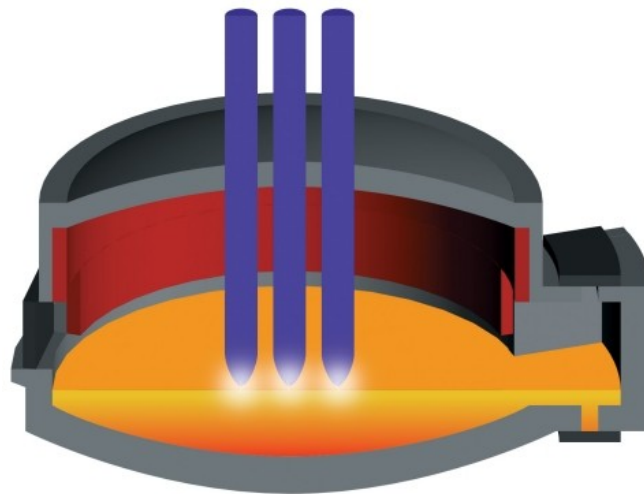


Figura 1.4 - Schema di un EAF trifase con EBT

La volta consente l'introduzione dei tre elettrodi in configurazione verticale, riducendo il rischio di rotture meccaniche degli stessi e ne permette la regolazione dell'altezza a seconda delle esigenze del processo fusorio; essa presenta, oltre alle tre aperture dedicate agli elettrodi, anche un quarto foro atto alla captazione dei fumi. Durante la fusione e l'affinazione della carica infatti

l'altezza degli elettrodi è regolata automaticamente da un sistema di regolazione con lo scopo di mantenere costante la lunghezza dell'arco e conseguentemente la potenza assorbita dal processo. Quando la carica, costituita da più ceste di rottami ferrosi, è completamente fusa, si procede con la colata mediante un apposito canale situato sulla parete laterale del tino o tramite un foro eccentrico posto sul fondo del forno (EBT: *Eccentric Bottom Tapping*).

Tipicamente un forno elettrico ad arco ha capacità di carico compresa tra 40 e 350 tonnellate di acciaio e richiede usualmente una potenza elettrica specifica compresa tra 500 e 1000 kVA per ogni tonnellata di capacità nominale, fornita ad una tensione primaria compresa tra 10 e 60 kV e ad una secondaria tra 300 e 900 V, ottenendo correnti tra 60 e 200 kA. Gli elettrodi, mostrati in figura 1.5, sono costituiti di grafite e possono raggiungere il diametro di 800 mm; ogni colonna è formata da più blocchi, generalmente tre, in modo da consentire il ripristino delle dimensioni originali della colonna semplicemente avvitando alla cima della stessa un nuovo blocco.



Figura 1.5 - Esempio di elettrodi ben consumati

Il rivestimento del forno deve essere stabile nel tempo e deve possedere la più bassa conducibilità termica possibile; mediamente si raggiunge circa 0.5 W/mK. Di solito i refrattari utilizzati sono magnesite cotta o magnesite temperata a basso contenuto di carbonio, ma nei punti caldi, essendo richiesta

stabilità anche dal punto di vista termochimico, si impiega MgO miscelata con carbonio.

L'energia necessaria alla fusione della carica può non essere fornita esclusivamente tramite l'arco elettrico ma anche tramite bruciatori a metano e ossigeno, posizionati strategicamente nei punti freddi del bagno, ovvero le zone più lontane dagli elettrodi, in modo da restituire maggiore omogeneità al processo. Ovviamente l'utilizzo di un simile sistema si paga con un'ossidazione del metallo tanto più elevata quanto più si inietta la miscela di metano e ossigeno, ottenendo però dei benefici in termini economici, in quanto i costi dell'energia chimica sono di molto inferiori rispetto ai costi dell'energia elettrica.

1.3 I fumi d'acciaieria elettrica

Come detto in precedenza, la produzione di acciaio per via elettrica sfrutta come materia prima il rottame di ferro invece del minerale, il che spesso implica la presenza anche importante di molti elementi, tra cui zinco, piombo, cadmio, nichel e cromo, tendenzialmente dannosi se rilasciati in ambiente oltre ad una certa soglia.



Figura 1.6 - Polveri d'acciaieria elettrica

Questi elementi, se rimossi dall'acciaio, si disperdono sotto forma di polveri contenenti anche numerosi inquinanti atmosferici quali monossido di carbonio, ossidi di azoto, composti organici volatili (VOC), diossine e furani, rendendo così i fumi d'acciaieria elettrica rifiuti estremamente pericolosi. In passato le polveri, mostrate in figura 1.6, venivano riposte in discarica ma a causa di una forte tendenza alla lisciviazione di alcuni metalli pesanti in esse presenti tale prassi è stata resa inaccettabile se non a valle di un trattamento di stabilizzazione. Le polveri non trattate sono infatti considerate rifiuti tossici nella maggior parte dei paesi: in Unione Europea nella *List of Hazardous Waste* codice 10 02 07 e negli Stati Uniti nel *Resource Conservation and Recovery Act* come "EPA Hazardous Waste No. K061".

| Elemento | Fumi da acciai al carbonio o basso legati [m%] | Fumi da acciai legati [m%] | Fumi da acciai inossidabili [m%] |
|--------------------------------|--|----------------------------|----------------------------------|
| Fe | 10 ÷ 45 | 17 ÷ 37 | 20 ÷ 65 |
| SiO ₂ | 0.6 ÷ 5.1 | 1.7 ÷ 5 | 3 ÷ 9 |
| CaO | 2 ÷ 17 | 2 ÷ 16 | 8 ÷ 20 |
| Al ₂ O ₃ | 0.3 ÷ 3 | 1 ÷ 4 | 0.4 ÷ 2 |
| MgO | 0.5 ÷ 6 | 1.2 ÷ 3 | 1 ÷ 5 |
| P ₂ O ₅ | 0.1 ÷ 0.37 | 0.01 ÷ 0.1 | 0.03 ÷ 0.1 |
| MnO | 1.1 ÷ 6 | 1.5 ÷ 6.9 | 2.2 ÷ 6.3 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.13 ÷ 2 | 0.12 ÷ 6 | 9 ÷ 20 |
| Na ₂ O | 0.3 ÷ 3 | nd | 0.6 ÷ 2 |
| K ₂ O | 0.5 ÷ 2.3 | nd | 0.7 ÷ 3 |
| Zn | 21 ÷ 43 | 2 ÷ 15 | 2 ÷ 25 |
| Pb | 0.4 ÷ 10 | 0.05 ÷ 3.6 | 0.2 ÷ 4.5 |
| Cd | 0.02 ÷ 0.18 | 0.01 ÷ 0.04 | 0.01 ÷ 0.08 |
| Cu | 0.08 ÷ 0.5 | 0.01 ÷ 0.8 | 0.015 ÷ 0.5 |
| Ni | 0.01 ÷ 0.8 | 0.01 ÷ 0.5 | 1 ÷ 8 |
| V | 0.01 ÷ 0.09 | 0.01 ÷ 0.2 | 0.05 ÷ 0.12 |
| W | nd | 0.5 ÷ 1.5 | nd |
| Co | 0.001 ÷ 0.01 | 0.01 ÷ 0.2 | 0.02 ÷ 0.04 |
| As | 0.002 ÷ 0.02 | 0.001 ÷ 0.01 | 0.01 |
| Hg | 0.0001 ÷ 0.005 | 0.05 ÷ 0.7 | 0.0002 ÷ 0.015 |
| Cl | 0.8 ÷ 5 | 0.7 ÷ 1.7 | 0.8 ÷ 1 |
| F | 0.02 ÷ 0.09 | 0.01 ÷ 0.65 | 0.3 ÷ 2.4 |
| S | 0.1 ÷ 3 | 0.25 ÷ 1.42 | 0.2 ÷ 0.5 |
| C | 0.4 ÷ 3.3 | 0.5 ÷ 3.1 | 0.05 ÷ 1.3 |

Tabella 1.1– Composizioni tipiche dei fumi EAF da diverse produzioni

Un comune impianto EAF produce in media 13 chilogrammi di polveri per ogni tonnellata di acciaio prodotto; considerando che a livello mondiale nell'anno 2010 la produzione di acciaio da forno elettrico ha raggiunto circa 410 milioni di tonnellate d'acciaio, si può stimare una produzione di polveri per più di 5 milioni di tonnellate. La composizione chimica di tali polveri è estremamente variabile a seconda della qualità del rottame utilizzato, del tipo di acciaio prodotto e delle condizioni di processo ma, come detto in precedenza, presentano principalmente grandi quantità di ossidi di ferro, zinco e piombo, e per produzioni di acciaio legato o inossidabile anche buone dosi di nichel e cromo. In tabella 1.1 sono mostrate le composizioni chimiche tipicamente riscontrabili in fumi di acciaieria elettrica per differenti tipi di acciaio prodotto.



Figura 1.7 - Esterno di un'acciaieria elettrica: notare le dimensioni dell'impianto di abbattimento fumi

La forte presenza di metalli pesanti rende interessante l'idea di trattare i fumi EAF mediante processi atti a recuperare proprio queste sostanze, consentendone così un loro utilizzo e allo stesso tempo riducendo la pericolosità delle polveri trattate. L'importanza dell'abbattimento di tali sostanze è ulteriormente accentuata se si considera l'imponenza degli impianti destinati a tale scopo rispetto alle dimensioni dell'intera acciaieria, come evidenziato in figura 1.7. Il dimensionamento è infatti un aspetto piuttosto critico, sia per i

costi d'impianto che per il rispetto delle sempre più restrittive norme ambientali.

Sicuramente la via più efficace che consente di ridurre il più possibile la quantità di agenti inquinanti emessi in atmosfera risiede in un'accurata selezione della materia prima, il rottame, non solo in sede di accettazione del materiale all'interno della singola acciaieria, ma anche e soprattutto nelle discariche stesse. Infatti lavorando con acciai meno inquinati all'origine si possono ottenere polveri intrinsecamente più "pulite", migliorando oltretutto la qualità dell'acciaio prodotto e riducendo contemporaneamente tutte le voci di costo relative alla rimozione delle sostanze indesiderate, sia nel prodotto finito sia nei prodotti di scarto.

1.4 Impianti di abbattimento fumi

Al fine di ridurre l'impatto ambientale dei forni elettrici ad arco sono state sviluppate negli anni diverse tipologie di impianti con lo scopo di catturare, raffreddare e pulire i fumi prodotti dal forno EAF. Gli impianti di aspirazione [2] di tali fumi, figura 1.8, sono normalmente composti da una linea primaria atta a catturare le emissioni direttamente dal quarto foro della volta del forno elettrico e da una linea secondaria preposta all'aspirazione di tutte le emissioni non captabili dalla linea primaria, come i fumi generati durante le fasi di carica e colata. In questo modo è possibile raggiungere efficienze totali del 95÷99% in termini di polveri catturate rispetto a quelle prodotte in un ciclo completo di colata.

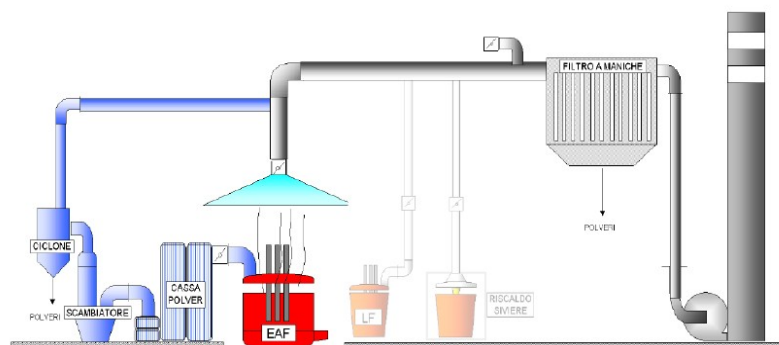


Figura 1.8 – Schema tipico di un impianto di trattamento fumi

Il cuore dell'impianto di aspirazione fumi è costituito ovviamente dal filtro. Il tipo di impianto che, per ragioni economiche e normative, è andato affermandosi nel corso degli anni è di tipo a secco equipaggiato con un filtro a maniche con sistema di lavaggio ad aria compressa (filtro *pulse-jet*, diffuso principalmente in Europa) o a flusso inverso (*bag-house* o *reverse-air*, diffuso soprattutto nel nord America). Gli impianti assumono tipicamente la seguente configurazione:

- le emissioni primarie sono captate direttamente dal quarto foro mediante un condotto curvo con pareti tubolari raffreddate ad acqua per poter contrastare temperature che possono giungere fino a 1600°C;
- un condotto fisso, separato dal forno, è posto di fronte alla suddetta curva ed è atto a raccogliere i fumi e miscelarli con aria ambiente al fine di introdurre nei fumi una quantità di ossigeno sufficiente alla combustione di tutto il CO ancora presente, con lo scopo secondario di abbassare le temperature;
- i gas passano poi nella *Post Combustion Chamber*, o *Drop Out Box*, in cui appunto avviene il completamento della combustione dei fumi e la separazione delle particelle più pesanti, che possono essere raccolte sotto forma di polveri e successivamente trattate, evitando così che si possano depositare lungo le tubazioni successive;
- i gas procedono in un condotto raffreddato, il WCD o *Water Cooled Duct*, il quale li porta a temperature comprese tra i 500°C e gli 800°C a seconda del suo dimensionamento;
- il raffreddamento prosegue in scambiatori a convezione forzata o naturale o mediante delle torri di raffreddamento, raggiungendo temperature tra i 200°C e i 300°C. Il limite inferiore è determinato da limiti economici dovuti alla crescita smisurata delle superfici di scambio termico;
- vi è una serranda di controllo dell'aspirazione dell'aria primaria, il *DEC-Damper*, sita usualmente dopo il gruppo di raffreddamento, che regola la portata dei gas al fine di non asportare troppo calore nelle fasi in cui la generazione di fumi è limitata;
- i gas primari uscenti dallo scambiatore o a dalla torre sono quindi miscelati con i gas secondari, usualmente a temperature di circa 60°C,

provenienti da cappe poste sopra il forno, portando così la temperatura al di sotto dei 130°C consentendone la filtrazione in un filtro a maniche;

- infine i gas trattati vengono espulsi mediante l'utilizzo di potenti aspiratori in parallelo tramite apposite canne fumarie.

1.4.1 Linea di aspirazione primaria

La linea di aspirazione primaria raccoglie la maggior parte delle emissioni provenienti dall'EAF attraverso il cosiddetto "quarto foro", figura 1.9, durante le operazioni del forno a volta chiusa.

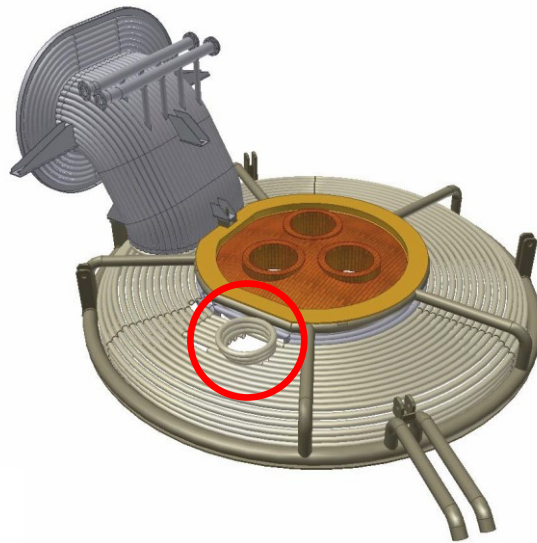


Figura 1.9 – Rendering della volta di un forno EAF, in cui viene evidenziato il quarto foro.

La sua efficienza è fortemente legata alla depressione mantenuta in forno dall'impianto di aspirazione; tale resa è tuttavia limitata da improvvisi aumenti di pressione nel forno, dovuti principalmente a frammenti del rottame, reazioni nel bagno o aggiunta di additivi. Per tale motivo è opportuno che anche nelle fasi di lavoro a volta chiusa sia mantenuta una certa aspirazione anche dalla cappa secondaria.

1.4.2 Linea di aspirazione secondaria

La linea di aspirazione secondaria raccoglie i fumi provenienti dalle cappe poste sopra il forno, le quali possono avere un singolo punto di aspirazione o più di uno per una maggiore omogeneità di captazione. Il corretto dimensionamento [3] della cappa si basa su considerazioni di carattere sia geometrico, come il diametro del tino o la distanza tra la volta e la cappa, sia fluidodinamico, come la velocità dei fumi all'ingresso della cappa o il tempo di permanenza degli stessi.



Figura 1.10 – Immagine di una Elephant-House aperta per consentire l'operazione di carica del forno

Seppur correttamente dimensionata secondo i suddetti criteri, l'efficienza della captazione secondaria può essere notevolmente influenzata dalla presenza di moti d'aria trasversali dovuti ad aperture del capannone, a sorgenti d'aria calda

o altri numerosi parametri: per tale motivo ci si affida sempre più a software CFD (*Computational Fluid Dynamics*). Occorre considerare però che la completa raccolta dei fumi, salvo in caso di sovradimensionamento irrazionale ed antieconomico, è possibile solamente tramite l'utilizzo di una *Elephant-House*, mostrata in figura 1.10.

1.4.3 La Elephant-House

La *Elephant-House* è una struttura che isola il capannone forno ed evacua le emissioni attraverso un'apposita cappa posta sul tetto. Tutte le aperture del capannone andrebbero sigillate e l'intero modulo del forno tenuto completamente chiuso durante tutte le fasi del processo. I grandi portoni scorrevoli per la carica dei rottami devono essere aperti per il tempo strettamente necessario per svolgere l'operazione. La portata della cappa deve essere dimensionata non solo per assicurare la captazione dei fumi ma anche per ragioni prettamente di vivibilità; da questo risulta ovvio che con una tale configurazione impiantistica sia richiesto un dimensionamento maggiore dei sistemi di captazione.

1.4.4 Raffreddamento dei gas

Nell'ambito delle tecnologie utilizzabili per raffreddare i fumi EAF precedentemente introdotte, la maggiore criticità nella scelta del sistema più idoneo riguarda la limitazione del contenuto di diossine e furani all'emissione. Notoriamente tali composti chimici possono essere totalmente dissociati nel forno elettrico a temperature superiori ai 900°C ma possono riformarsi qualora la permanenza a temperature tra i 280°C e i 600°C risulti eccessivamente prolungata.

È quindi evidente come si tenda a preferire i sistemi di raffreddamento più rapidi, come la torre di raffreddamento, o *Quenching Tower*, piuttosto che scambiatori ad aria. La diffusione delle QT è favorita dal fatto che la sua installazione in impianti pre-esistenti avviene senza modifiche significative al sistema di aspirazione e i risultati dal punto di vista prestazionale sono eccellenti.

1.4.5 Scambiatore a convezione forzata

Gli scambiatori di calore a convezione forzata, i *Forced Draught Cooler*, più comuni nelle acciaierie elettriche sono o a fascio tubiero o a piastre con flussi incrociati, figura 1.11, con questi ultimi tornati in auge grazie ai ridotti costi di manutenzione. Tipicamente l'FDC viene posto a valle del WCD in quanto vi sono limiti sulla temperatura massima dei fumi sopportabile dai materiali. Entrambi i tipi di scambiatore raffreddano i fumi generalmente in uno o due passaggi e l'aria di raffreddamento viene forzata al loro interno permettendo un miglior scambio termico rispetto agli scambiatori a convezione naturale.

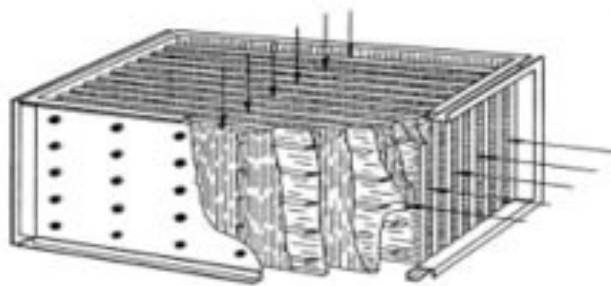


Figura 1.11 - Scambiatore a piastre

1.4.6 Torre di raffreddamento

Come già anticipato, la formazione della diossina, sebbene dissociata completamente all'interno dell'EAF, avviene se si prolunga la permanenza dei gas tra le temperature di 600°C e 300°C. Tale processo, detto "*De Novo Synthesis*", può essere limitato notevolmente aumentando la velocità di raffreddamento dei gas nell'intervallo di temperatura citato. Tale processo viene massimizzato nelle *Quenching Tower*, figura 1.12, nelle quali il raffreddamento rapido avviene grazie all'iniezione di getti d'acqua.

Nonostante le ottime prestazioni della QT, evidenziate dal grafico mostrato in figura 1.13, difficilmente essa è in grado di garantire il raggiungimento delle concentrazioni consentite dalla Comunità Europea di 0.1 ng/Nm³ di diossine in modo continuativo, pertanto è necessario intervenire a valle della QT. Una tecnica consiste nell'iniezione di materiale assorbente a monte del filtro che, fornendo alla diossina la possibilità di aggregarsi in particelle più grosse, ne

favorisce l'abbattimento. Il materiale assorbente può essere il *coke* di lignite, poroso e di pezzatura molto fine, iniettato nel flusso gassoso mediante appositi ugelli.



Figura 1.12 - Torre di raffreddamento

L'installazione di una QT consente di avere numerosi benefici oltre ad una resa molto più efficace in termini di abbattimento delle diossine. In particolare considerando che le perdite di carico nella QT sono nettamente inferiori rispetto ad un più tradizionale FDC è immediato capire come sia minore l'onere legato agli aspiratori, sia come costi d'impianto che come consumo di energia elettrica. Inoltre la QT consente di ricevere fumi a temperature fino a 1000°C, se rivestite con opportuni refrattari, consentendo di ridurre la lunghezza della condotta raffreddata ad acqua e, in generale, di aumentare la flessibilità dell'impianto.

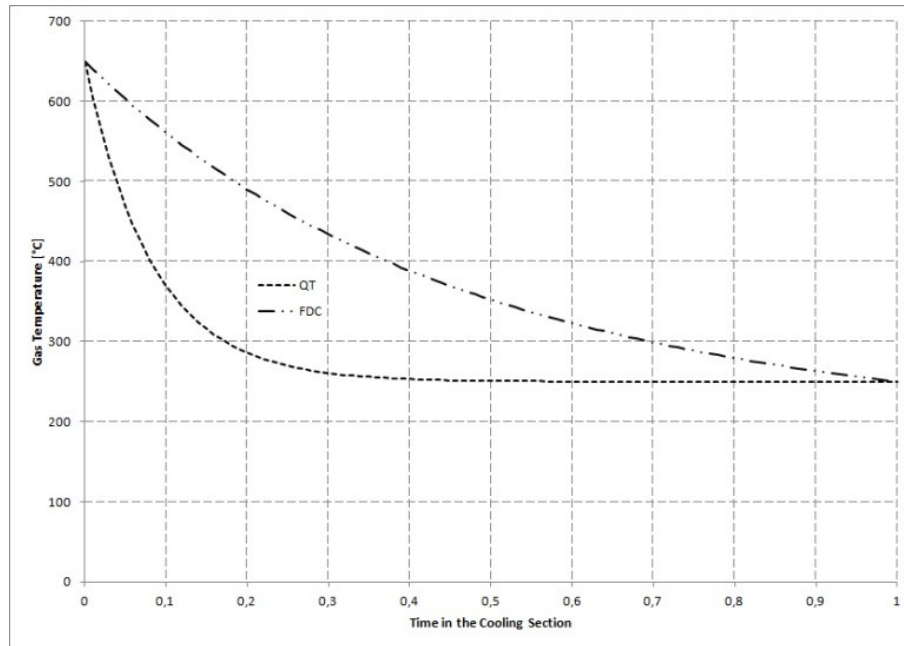


Figura 1.13 - Andamento della temperatura dei fumi EAF: notare come negli scambiatori FDC la velocità di raffreddamento sia notevolmente inferiore nei confronti delle QT

Ulteriore punto a favore delle QT risiede nei minori costi di manutenzione, legata quasi esclusivamente al controllo e alla pulizia sistematica delle lance e degli ugelli, mentre gli FDC presentano forti problematiche di intasamento delle piastre o dei tubi.

1.4.7 Filtro a maniche

Il filtro a maniche è l'ultimo sistema attraversato dai fumi prima di poter essere emessi in atmosfera. Il filtro, figura 1.14, lavora in condizioni di depressione ed è suddiviso in più comparti opportunamente dimensionati. Risulta essere critica la scelta del tessuto filtrante, in quanto i fumi possono contenere particelle solide incandescenti che potrebbero aggredire il materiale del filtro, danneggiandolo gravemente. Inoltre è fondamentale garantire un adeguato montaggio delle maniche, le quali devono essere perpendicolari al flusso e, per non usurarsi, non devono assolutamente entrare in contatto le une con le altre.

Per garantire condizioni di lavoro ottimali viene periodicamente lavato attraverso dei getti d'aria.

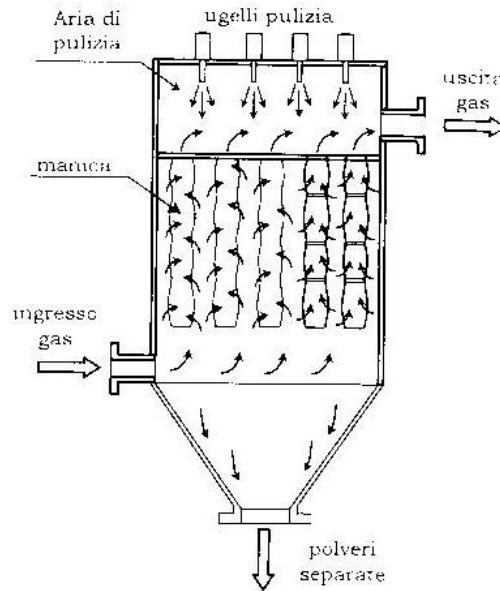


Figura 1.14 - Schema di un filtro a maniche

Le polveri così ottenute, contenenti percentuali ancora non trascurabili di metalli pesanti, dovranno poi essere trattate in modo tale da renderle meno pericolose possibile. Tra le innumerevoli metodologie con cui esse vengono lavorate si trova il processo Waelz, il quale è uno dei più utilizzati a livello mondiale.

Capitolo 2

Trattamento dei fumi EAF

Innumerevoli sono le tipologie e le tecniche di trattamento delle polveri prodotte dalle acciaierie elettriche: si va dal semplice stoccaggio in discarica ai vari trattamenti di recupero e/o inertizzazione, per via metallurgica e non. In questo capitolo verranno accennati solo i principali processi, focalizzando l'attenzione su quello maggiormente affermato in campo industriale: il processo Waelz.

2.1 Introduzione

Le normative sempre più severe in ambito ambientale e il valore potenziale dei prodotti di recupero dalle polveri d'acciaieria [4] [5] hanno contribuito in maniera decisamente importante allo sviluppo di svariate soluzioni tecnologiche atte al recupero di elementi metallici in esse contenuti. In figura 2.1 si nota come nel corso di un decennio, tra il 1996 e il 2006, si sia moltiplicato il numero di tecniche utilizzate, le quali possono essere grossolanamente classificate in tre diversi modi:

- tipo di processo, quali stabilizzazione, pirometallurgia, idrometallurgia o processi piro-idrometallurgici;
- materiale in ingresso, quali polveri EAF da acciaio al carbonio o acciaio inox, polveri da AOD, fanghi;
- prodotti, quali polveri di zinco concentrate, fasi inerti, ferro-leghe, scorie, DRI.

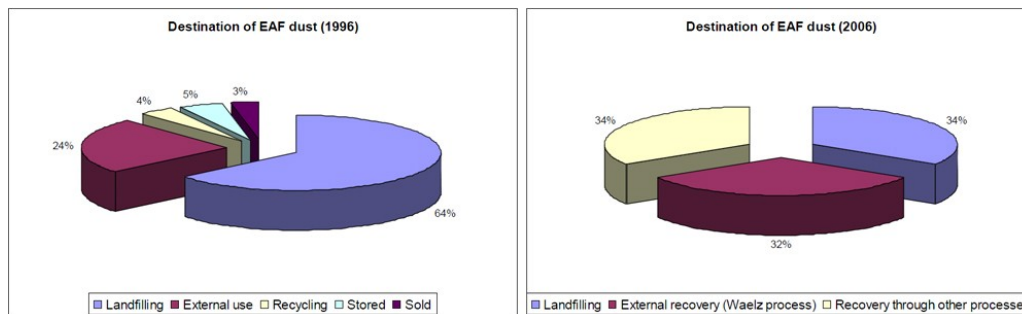


Figura 2.1 – Tipologie di trattamento dei fumi EAF nel 1996 e nel 2006

Tra il 1996 e il 2006 si è praticamente dimezzata la pratica di dismissione in discarica, passando dal 64% al 34% delle polveri prodotte e nel contempo ne è cresciuta la frazione recuperata, dal 28% al 66%, di cui circa la metà viene trattata mediante tecnologia Waelz.

Di seguito verranno esposte, in maniera sommaria, alcune tra le principali tecniche di trattamento dei fumi EAF.

2.1.1 Linea del non recupero

I metodi che non prevedono il recupero di alcun elemento presente nelle polveri d'acciaieria sono solitamente dei processi di stabilizzazione che operano a basse o alte temperature preparando le stesse polveri per un sicuro smaltimento in discarica. La stabilizzazione dei fumi è basata sul processo di vetrificazione, che consiste nell'intrappolare i metalli pesanti in una struttura vetrosa di allumino-silicati con l'aiuto di una temperatura adeguata, ottenendo così un prodotto utilizzabile come materiale da costruzione.

Maggiore è il contenuto di metalli pesanti nelle polveri, maggiormente deve essere impedita la formazione di una struttura cristallina nelle polveri; sebbene gli ossidi di ferro favoriscano la vetrificazione formando dei composti ternari a base di ferro, calcio e silicio, un'eccessiva concentrazione richiederebbe una forte aggiunta di silicio, rendendo il processo antieconomico a causa della maggiore richiesta di energia in ingresso.

2.1.2 Riciclo in forni elettrici ad arco

Il riciclaggio delle polveri all'interno dei forni EAF nasce dall'idea di ottenere dei fumi maggiormente concentrati in zinco, aumentando quindi le rese dei processi atti al suo recupero e diminuendo nel contempo volumi e costi di elaborazione dei fumi. Tale tecnica può essere realizzata sia aggiungendo le polveri pressate alla carica di rottame da introdurre nell'EAF, sia iniettando le stesse nei filtri a maniche.

Come spesso succede, i costi legati alla preparazione delle polveri e la maggior manutenzione richiesta dagli impianti di trattamento fumi possono superare i benefici dovuti alla migliore produttività dei trattamenti di recupero dello zinco. Inoltre, a causa delle numerose variabili in gioco come la qualità delle polveri in ingresso, la frazione di polveri recuperate, il mix di materiali da processare, ecc., i dati che si trovano in letteratura sono spesso contraddittori.

2.1.3 Processi al plasma

Il plasma è utilizzato nel trattamento delle polveri EAF con l'intento di vetrificarle, di recuperare i metalli mediante riduzione o entrambe le cose; la riduzione degli ossidi può essere effettuata con un plasma di gas riducente o mediante l'utilizzo di additivi riducenti come il carbonio. I metalli come zinco e piombo possono quindi essere raccolti sotto forma fusa o condensata nella fase gassosa, mentre l'alta temperatura del plasma consente anche la vetrificazione della scoria residua. Tale tecnologia è principalmente pensata per la riduzione dei metalli pesanti contenuti nelle polveri provenienti dalla produzione di acciai inossidabili, ma si utilizza anche per il recupero dello zinco nonostante le temperature di riduzione degli ossidi di zinco siano sensibilmente inferiori rispetto, ad esempio, a quelle relative agli ossidi di cromo.

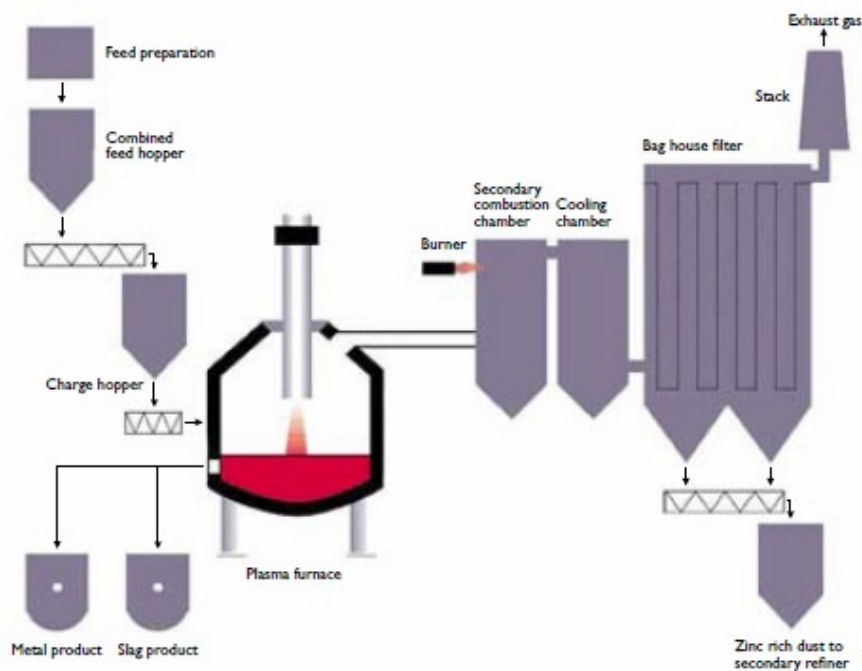


Figura 2.2 - Schema d'impianto per il processo Tetronic

Uno dei processi al plasma più diffusi è il *Tetronic*, di cui viene mostrato uno schema d'impianto in figura 2.2. Sviluppato alla fine degli anni '70 nel Regno Unito, esso è basato su un forno cilindrico al cui interno viene fatto scoccare un arco di plasma ed è immessa polvere da EAF essiccata insieme a polverino di

coke. Il processo consiste nella riduzione e vaporizzazione di metalli come zinco, cadmio, piombo e ossidi vari contenuti nelle polveri; gli altri metalli vengono raccolti sul basamento del forno e ricoperti da scoria, mentre i vapori vengono aspirati e catturati tramite appositi condensatori.

2.1.4 Rotary Heart Furnaces

I processi basati sui forni RHF, o forni a suola rotante, sfruttano la riduzione diretta degli ossidi metallici tramite carbone; inizialmente sono stati sviluppati per il trattamento dei minerali di ferro per la produzione di DRI, *Direct Reduction Iron*, mentre in seguito sono stati ottimizzati anche per il trattamento dei rifiuti siderurgici.

Il forno RHF, mostrato in figura 2.3, è costituito da un forno a tunnel circolare rotante rivestito di refrattario, all'interno del quale vengono processati minerali di ferro o rifiuti d'acciaieria sfruttando il carbone come agente riducente mediante la riduzione diretta, che avviene grazie al calore fornito da dei bruciatori a gas o olio combustibile; talvolta tale trattamento viene ultimato in un forno ad arco sommerso in modo da ottenere anche la fusione della carica.



Figura 2.3 - Forno RHF in un impianto Tenova per la produzione di acciaio

Tra i processi che sfruttano il forno RHF si trova il processo *Inmetco*, in grado di processare rifiuti siderurgici contenenti cromo, nichel e ferro mediante tre fasi principali. Dapprima le polveri vengono miscelate con coke e pellettizzate, poi vengono caricate nel forno RHF in cui avviene una preriduzione, infine, ormai sotto forma di pellet metallici, vengono fuse in un forno ad arco

sommerso. Durante la preriduzione una parte di piombo e zinco, insieme ad alogeni, è smaltita tramite il sistema di aspirazione fumi.

2.1.5 Il processo Waelz

Sviluppato più di un secolo fa, il processo Waelz [6] è ancora di gran lunga la tecnologia più utilizzata per il trattamento delle polveri EAF derivanti dalla produzione di acciai al carbonio. Il processo è progettato per separare zinco e piombo dagli altri elementi grazie alla loro riduzione, volatilizzazione e ri-ossidazione. Per ogni tonnellata di polveri EAF trattate sono consumati circa 28 kg di coke e allo stesso tempo sono prodotti 350 kg di ossido Waelz, costituiti da circa il 55% di zinco e per il 7% di piombo, unitamente a 800kg di scoria.

La scoria Waelz presenta grosse criticità dal punto di vista ambientale, in quanto il processo consente di recuperare zinco e solamente una parte del piombo presente nelle polveri EAF, mentre tutto il ferro presente è perso in forma ossida. Il problema è la capacità della scoria di rilasciare piombo e altre sostanze comuni alle scorie da EAF nell'ambiente, in particolare quando il contenuto supera lo 0.5%. Tecnica, impianti e criticità saranno approfondite nel paragrafo 2.2.

2.1.6 Processi idrometallurgici

Sebbene i processi industriali per il trattamento dei fumi EAF siano prevalentemente di tipo pirometallurgico, c'è sempre una grande attenzione verso lo sviluppo di tecniche idrometallurgiche [7][8], in quanto consentono potenzialmente di avere maggiori benefici per l'ambiente, nonché ridotti capitali iniziali e costi operativi. Attualmente i costi di esercizio risultano ancora elevati e l'utilizzo di grandi quantità di agenti chimici liscivianti, principalmente soluzioni acide o alcaline, costituisce ancora un ostacolo.

I trattamenti idrometallurgici sono principalmente articolati su una fase iniziale di lisciviazione delle polveri EAF seguita dalla purificazione della soluzione ottenuta ed infine il recupero dello zinco mediante estrazione elettrolitica o precipitazione. Una criticità importante di queste tecniche è costituita dal fatto

che è possibile recuperare solo lo zinco in forma ossida mentre le polveri EAF contengono fino al 60% di zinco-ferrite, insolubile se non con acido forte.

Inizialmente sono state sfruttate soluzioni concentrate di acido solforico, comportando però la dissoluzione di piombo e ferro. Quest'ultimo costituisce una grave impurità nelle soluzioni a base di zinco e deve essere assolutamente rimosso prima dell'elettrolisi sotto forma di precipitato come jarosite, goethite o ematite. Riducendo la concentrazione dell'acido è possibile risolvere il problema della presenza di ferro in soluzione a fronte di una minor resa in termini di zinco, senza comunque risolvere il problema del piombo.

Successivamente lo sviluppo delle tecniche idrometallurgiche si è spostato sulla lisciviazione alcalina, che consente l'estrazione dello zinco evitando il dissolvimento del ferro in soluzione, sebbene ne risulti ancora impossibile il recupero dalla zinco-ferrite se non previo arrostitimento riducente della carica.

2.1.7 Processi piro-idrometallurgici

Un interessante esempio di integrazione tra i due macrogruppi di processi di trattamento delle polveri EAF nell'approccio "Zero Waste" è costituito dal processo *Indutec-Ezinex*, schematizzato in figura 2.4, sviluppato dall'italiana Engitec Impianti.

Il processo prevede l'accoppiamento tra una fase in forno elettrico a induzione e una fase di lisciviazione e purificazione elettrolitica, consentendo di recuperare catodi di zinco, piombo-cemento e ghisa, nonché scorie inerti e sali. L'impianto è stato testato per circa due anni alla fine degli anni '90 senza però la parte Indutec, producendo ossidi di ferro e zinco-ferrite piuttosto che ghisa, dopodiché è stato chiuso per motivi economici.

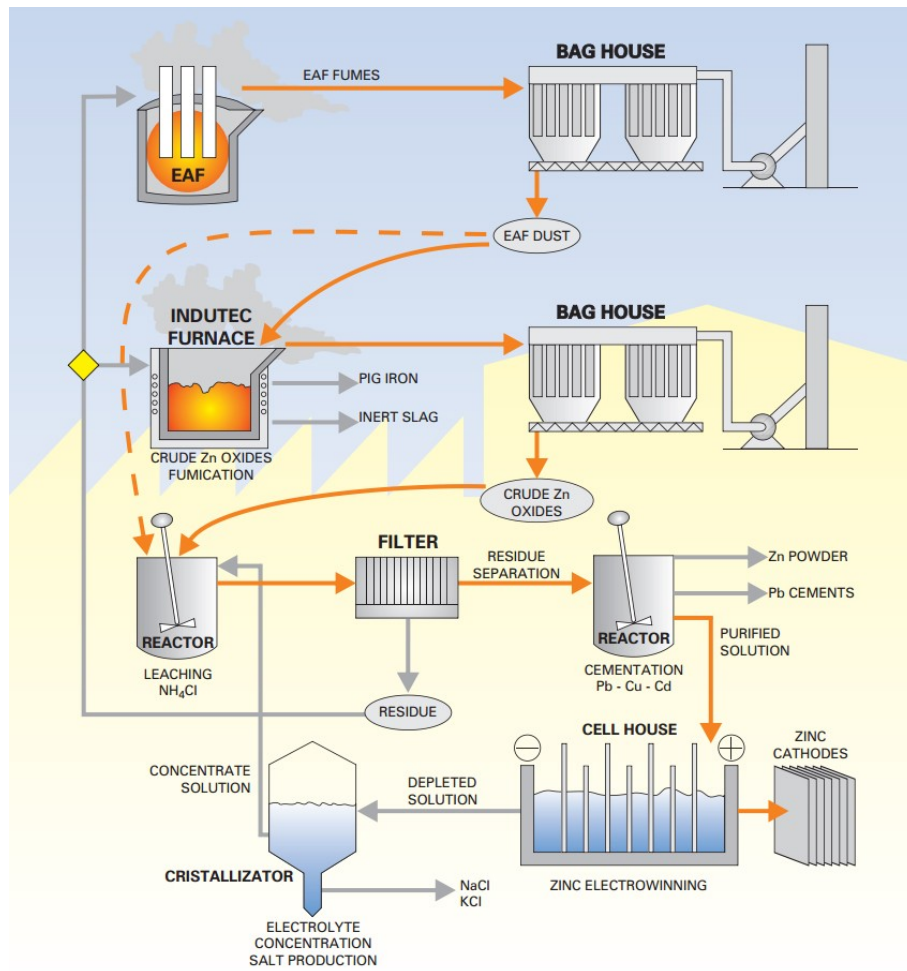


Figura 2.4 - Schema di impianto del processo Indutec-Ezinex

2.2 Il processo Waelz

Processo brevettato nel 1910 da *E. Dedolph* ed applicato in ambito industriale dalla *Krupp* per la prima volta nel 1923, è stato a lungo impiegato nel trattamento dei minerali ossidati a basso tenore di zinco con lo scopo di ottenere un prodotto arricchito, l'ossido Waelz, consentendo così l'estrazione dello zinco a costi sostenibili. Già da allora i principi metallurgici e la condotta pratica del trattamento di materiali a basso tenore di zinco sono rimasti pressoché invariati, mentre nell'area impiantistica sono stati registrati considerevoli progressi.



Figura 2.5 - Vista dell'impianto Waelz di Ponte Nossa (BG)

Nel corso degli anni il processo è stato applicato sia al trattamento di minerali di zinco non solforati che a minerali ossidati, carbonati e perfino silicati; ha trovato inoltre larga applicazione nel processo elettrolitico dello zinco come sistema di ritrattamento dei residui di lisciviazione. A partire dagli anni '70, dopo diverse ricerche condotte indipendentemente in Germania, Stati Uniti e Giappone, il processo è stato applicato industrialmente ai fumi d'acciaieria, per la prima volta a Duisburg dalla *Berzelius Metalhutter GmbH*. Il primo impianto italiano è a Ponte Nossa, figura 2.5, operativo dal 1985, basato su un forno da 60m con un diametro di 3.6m, insieme ad un unità di lavaggio degli ossidi Waelz.

2.2.1 Gli impianti Waelz

Il processo viene condotto in un forno rotativo inclinato, nel quale la carica, fumi di acciaieria contenenti circa il 22% di zinco, miscelata al polverino di coke, avanza in controcorrente con i gas caldi formatisi dalla combustione in ambiente ossidate esaurendosi in zinco e piombo. Da un punto di vista delle fasi del processo il forno può essere distinto in tre zone, rappresentate in figura 2.6:

- la prima zona prevede l'essiccazione della carica zincifera, del polverino di coke e dei fondenti, preriscaldando fino a circa 600°C; nel caso di

cariche ricche di carbonati avvengono anche reazioni endotermiche di decomposizione degli stessi;

- nella seconda zona avviene la combustione del coke e la temperatura raggiunge circa 1000°C; è qui che volatilizzano i cloruri, si decompongono i ferriti di zinco e si riducono gli ossidi di piombo, ferro e zinco;
- nella terza zona, dove la temperatura raggiunge il picco massimo di 1300°C, gli ossidi sono ridotti per via diretta. A questo punto i vapori di zinco si ossidano producendo polveri finissime, di dimensioni anche sub-microniche, che vengono trascinate dalla corrente gassosa. L'ossidazione di tali vapori consente di generare il calore necessario per far procedere la marcia senza l'intervento di bruciatori.

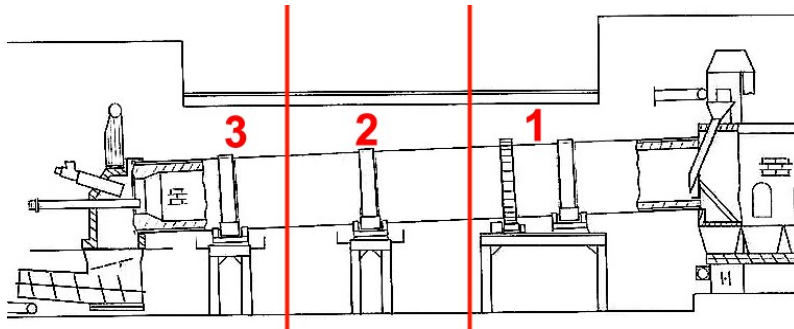


Figura 2.6 - Suddivisione del forno Waelz

In tabella 2.1 sono riportate le principali reazioni chimiche che si instaurano nel forno, nella zona della carica in cui l'atmosfera è riducente e nella zona dei bruciatori in cui l'atmosfera è ossidante:

| | |
|------------|--|
| Carica | $ZnO_{(s)} + CO_{(g)} \rightarrow Zn_{(g)} + CO_{2(g)}$ |
| | $3Fe_2O_{3(s)} + CO_{(g)} \rightarrow 2Fe_3O_{4(s)} + CO_{2(g)}$ |
| | $Fe_3O_{4(s)} + CO_{(g)} \rightarrow 3FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$ |
| | $FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightarrow Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$ |
| | $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ |
| Bruciatori | $2Zn_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2ZnO_{(s)}$ |
| | $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ |

Tabella 2.1 - Principali reazioni nel forno Waelz

L'eliminazione del piombo dalla carica non può avvenire allo stesso modo con cui si rimuove lo zinco, per via della bassa tensione di vapore del piombo stesso e delle alte temperature in gioco; è però possibile aggirare il problema formando composti, come cloruri e solfuri, con tensione di vapore sufficientemente elevata. Per questo motivo è opportuno miscelare alla carica anche fanghi residui da lavorazione dello zinco contenenti solfati.

L'apporto termico dovuto alla combustione nei bruciatori principali è sufficiente a portare la carica alla temperatura d'innescio delle reazioni chimiche endotermiche di riduzione; non sono generalmente richiesti ulteriori apporti di calore ai bruciatori posti vicino allo scarico grazie all'energia sprigionata dall'ossidazione dello zinco e del monossido di carbonio, salvo per i transitori d'avviamento o nel caso in cui siano richiesti profili termici differenti a causa della formazione di incrostazioni anulari all'interno del forno, per scongiurare problemi al regolare avanzamento dei flussi.

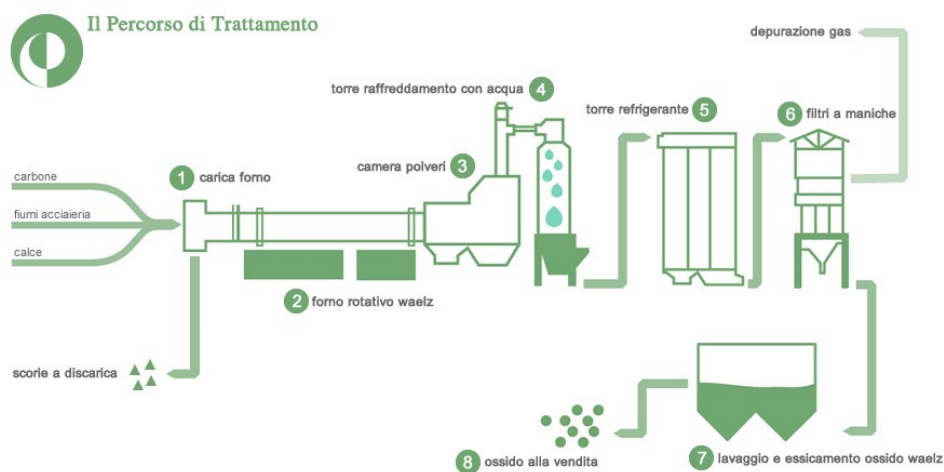


Figura 2.7 - Schema d'impianto Waelz della Pontenossa SpA

Si descrivono ora le operazioni all'interno dell'impianto di trattamento dei fumi, rappresentato in figura 2.7 in uno schema complessivo. I gas in uscita dal forno rotativo, alla temperatura di circa 800°C, vengono prima fatti circolare nella camera polveri dove vengono raccolte le frazioni più pesanti di pulviscolo, vengono poi raffreddati in una torre evaporativa, dove raggiungono i 350°C, diluiti con aria e filtrati in un filtro a maniche separando gli ossidi prodotti.

Questi vengono poi lavati in ambiente neutro, se ottenuti con una marcia basica, o alcalino, se ottenuti in marcia acida, con una resa di estrazione dei cloruri valutabile tra il 70% e il 90%; altri composti sono rimossi grazie alla presenza del carbonato di sodio, con una resa di estrazione per i fluoruri inferiore al 60%.

Le scorie contengono solitamente, oltre a elementi non volatilizzati come ferro in forma prevalentemente ridotta, anche quantità di carbone incombusto tali da giustificare il recupero in apposite unità di trattamento. Esse vengono spente in acqua e trattate in un sistema di vagli e separatori magnetici in grado di recuperare la frazione granulometrica ove si concentra il carbone in percentuali tra il 50% e il 70%; una volta recuperato viene re-immesso nel sistema d'alimentazione con l'aggiunta di coke fresco. È opportuno precisare che tale trattamento non ha senso se il forno procede con marcia basica, in quanto le percentuali di coke introdotte con la carica sono molto più basse, rendendone del tutto inefficiente il recupero.

2.2.2 Problematiche di conduzione del forno

Al fine di ottenere una marcia regolare è indispensabile assicurare prima di tutto un'alimentazione costante sia in portata che in composizione, in secondo luogo un coke sufficientemente fine ed intimamente miscelato alla carica ed infine un apporto d'aria regolare. L'ottenimento e il mantenimento delle condizioni ottimali è realizzabile grazie a continue e graduali correzioni, il che implica un attento controllo di ogni parametro del forno, dalla temperatura dei fumi allo scarico al tenore di zinco residuo nella scoria.

Una tipica problematica dei forni Waelz è provocata dalla diminuzione dell'apporto d'aria all'interno dell'impianto. Questa variazione, che di per sé genera un innalzamento di temperatura, comporta un aumento della percentuale di zinco evaporato con conseguente incremento dell'ossidazione dello stesso. Le temperature aumentano ulteriormente, scaldando i gas fino a 1500°C provocando la fusione in alcuni punti del materiale all'interno del forno e generando anelli di materiale che restringono la sezione di passaggio promuovendo ulteriormente il fenomeno. Anche l'eccesso d'aria comporta la formazione di incrostazioni, in quanto viene facilitata la combustione diretta del coke e conseguentemente la sinterizzazione del materiale della carica. Gli anelli possono formarsi in sole due ore e per demolirli ne occorrono in media tre o quattro mediante opportune correzioni alla marcia del forno; qualora non ne

fosse possibile l'abbattimento a impianto avviato sarebbe necessario un fermo, con relativi tempi e costi.

2.2.3 Marcia acida o marcia basica

Solitamente l'indice di basicità della carica si aggira attorno a $2 \div 2.5$; aggiungendo calcare o sabbia tale valore può essere aumentato fino a 3 per ottenere una marcia basica o ridotto anche sotto a 0.5 per una marcia acida. Al variare della basicità della carica il primo fattore ad essere influenzato è il punto di fusione della carica, che raggiunge perfino 1000°C per indici estremamente bassi, come evidenziato in tabella 2.2. Si analizzano le principali differenze tra i due tipi di condotta:

- la marcia basica consente l'utilizzo di refrattari dalle caratteristiche medie, con una vita utile tra i 3 e i 5 anni, temperature di esercizio relativamente basse (circa 700°C in camera polveri) e consumi di carbone attorno ai 230kg per tonnellata di carica. Il modulo di basicità viene portato e mantenuto a 3 aggiungendo calcare o calce viva per circa il 20% della carica totale; questo consente di ottenere scoria dalle caratteristiche ideali dal punto di vista del regolare avanzamento della stessa nel forno, grazie alla bassa viscosità e la debole tendenza a formare incrostazioni ad anello, ma critiche per quanto riguarda il rilascio di metalli pesanti in ambiente: l'elevato contenuto di calce, infatti, favorisce la formazione di fasi facilmente idratibili e piuttosto instabili, il che rende necessari trattamenti di inertizzazione e stabilizzazione;
- la marcia acida, caratterizzata da un indice di basicità molto basso (tipicamente tra 0.3 e 0.5) grazie all'aggiunta di sabbia silicea in ragione del 16% circa della carica, consente di ottenere una scoria con meno dello 0.5% di piombo. A differenza della marcia basica, la carica presenta un elevato tenore di carbone aggiunto, fino a 350kg per tonnellata di carica al netto della frazione riciclata dalla scoria. Questo permette un'agevolata volatilizzazione del piombo, grazie al raggiungimento di temperature fino a 850°C , e un miglior controllo delle caratteristiche fisiche della scoria dal punto di vista del suo regolare scorrimento all'interno del forno, il che è importantissimo quando si raggiungono condizioni di fusione; inoltre le scorie ottenute, se opportunamente dosata la silice aggiunta, risultano

essere particolarmente stabili dal punto di vista del rilascio di sostanze chimiche in acqua, il che le rende inerti senza la necessità di eseguire ulteriori trattamenti. D'altra parte l'usura del refrattario è molto maggiore, con campagne che non superano i 12 mesi per almeno un terzo della lunghezza del forno, e la qualità richiesta per i mattoni deve essere superiore, con un contenuto minimo di allumina dell'80%.

| CaO / SiO ₂ | Punto di fusione [°C] |
|------------------------|-----------------------|
| 0.26 | 1050÷1075 |
| 0.42 | 1075÷1100 |
| 0.97 | 1100÷1150 |
| 1.70 | 1150÷1170 |
| 2.56 | 1280÷1320 |
| 3.10 | 1300÷1340 |
| 3.45 | 1400÷1450 |

Tabella 2.2 - Andamento della temperatura di fusione della carica in funzione dell'indice di basicità

2.2.4 La scoria Waelz

La maggiore criticità dal punto di vista dell'impatto ambientale di un impianto Waelz è costituita dalla produzione di scoria, in quanto in essa confluiscono gran parte degli elementi contenuti nei fumi (tipicamente ferro in forma ossidata in percentuali variabili tra il 25% e 40% e gli inerti quali silice, calce e allumina), tutti i fondenti aggiunti alla carica, le ceneri di carbone aggiunto, coke incombusto, nonché tutti quegli elementi pesanti che si possono trovare anche nelle *Black Slag* d'acciaieria elettrica come nichel, cromo e bario, molto pericolosi dal punto di vista ambientale, in quanto presentano notoriamente problemi di bioaccumulazione, ovvero la tendenza ad ammassarsi all'interno degli organismi, in quanto non capaci di metabolizzare o espellere tali sostanze con sufficiente velocità. Come si nota in tabella 2.3 per ogni tonnellata di fumi trattati vengono prodotti ben 800kg di scorie.

Per via delle sue caratteristiche essa non può essere messa a dimora in normali discariche per inerti; in base alla delibera del C.I. del 27 luglio 1984, infatti, la scoria Waelz è classificabile come rifiuto tossico nocivo laddove il tenore di piombo superi il limite previsto di 0.5%, condizione rispettata, come detto in precedenza, solo per scorie prodotte con marcia acida.

| | Marcia Acida | Marcia Basica |
|-------------------------|--------------|---------------|
| Fumi d'acciaieria [t/h] | 11 | 11 |
| Sabbia silicea [t/h] | 1.6 | |
| Calce [t/h] | | 1.7 |
| Totale carica [t/h] | 12.6 | 12.7 |
| Basicità fumi | 2.5 – 3.0 | 2.5 – 3.0 |
| Basicità carica | 0.3 – 0.5 | >4 |
| Coke fresco [t/h] | 3.4 | 3.4 |
| Coke riciclato [t/h] | 1.3 | |
| Totale coke [t/h] | 4.7 | 3.4 |
| Scorie [t/h] | 8.1 | 8.6 |
| Ossido Waelz [t/h] | 3.9 | 3.9 |
| Resa Zinco | 94 – 98% | 92 – 96% |
| Resa Piombo | >90% | 85 – 90% |

Tabella 2.3 - Confronto parametri di conduzione impianto in marcia acida e basica

In tabella 2.4 viene riportata la composizione chimica generica per la scoria Waelz [9].

| | |
|--------------------------------|--------|
| FeO | 44.8% |
| CaO | 23.7% |
| SiO ₂ | 7.9% |
| ZnO | 6.3% |
| MnO | 4.7% |
| Al ₂ O ₃ | 3.1% |
| PbO | 2.4% |
| SO ₃ | 1.9% |
| MgO | 1.2% |
| Na ₂ O | 0.9% |
| Cr ₂ O ₃ | 0.7% |
| CuO | 0.6% |
| K ₂ O | <0.1% |
| Ti ₂ O | <0.1% |
| Al ₂ O ₅ | <0.1% |
| Altri | <0.05% |

Tabella 2.4 – Composizione tipica della scoria Waelz

In base alle norme tecniche contenute nell'Art. 3 al D.M. del 5 settembre 1994 le scorie possono essere inquadrate come “provenienti dall'industria della

metallurgia dei materiali non ferrosi”, per le quali si prevede il recupero nella produzione di conglomerati bitumosi, a condizione però che vengano rispettati i test di cessione in acido acetico.

Oltre ad un superamento del valore limite di cessione per il piombo, tale problema è stato riscontrato per praticamente tutti i metalli pesanti presenti, quali arsenico, cadmio, cromo, rame e mercurio. Per tali ragioni il processo con scoria acida è andato sempre più diffondendosi nei paesi UE tra gli anni '80 e '90.

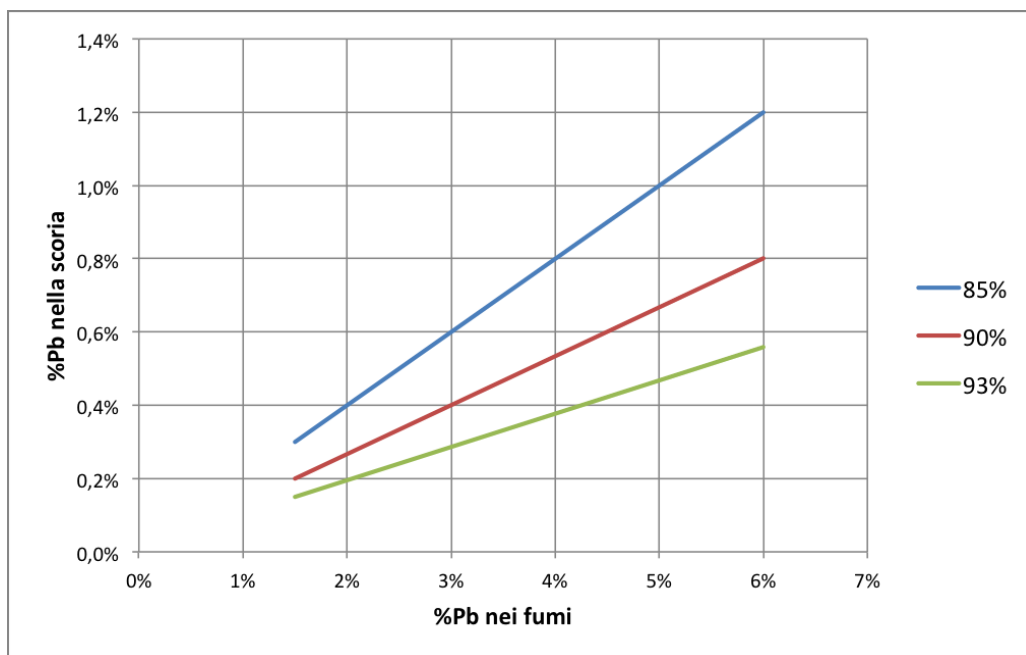


Figura 2.8 - Andamento del tenore di piombo in scoria in funzione del tenore nei fumi e della resa di volatilizzazione

In figura 2.8 è mostrato l'andamento del tenore di piombo residuo nella scoria Waelz in funzione della concentrazione nella carica di fumi EAF al variare della resa di volatilizzazione. Tale resa è favorita essenzialmente da tre fattori:

- alta temperatura;
- presenza di zolfo e composti solforati;
- presenza di cloruri.

Chiaramente l'unico parametro effettivamente governabile è la temperatura, ed è proprio su di essa che si opera in condizioni di marcia acida; i cloruri infatti sono in parte già presenti nella carica e non sono per niente desiderabili per via della formazione di incrostazioni e intasamenti delle apparecchiature di raffreddamento, dei tessuti dei filtri a maniche, oltre al fatto che appesantiscono lo stadio di rimozione alogeni; i solfuri invece non sono aggiunti per evidenti motivi di impatto ambientale.

2.3 Considerazioni

Attualmente non risulta esserci una tecnologia importante per il trattamento delle polveri EAF che possa competere in termini di capacità con l'ormai diffusissimo processo Waelz, sebbene alcune tecniche alternative stiano guadagnando sempre maggior credito. Vetrificazione e stabilizzazione sono gli approcci più semplici ma non prevedono in alcun modo il recupero di materiali; il riciclaggio all'interno dei forni EAF è un'opzione interessante, in quanto si ottengono delle polveri molto più ricche in metalli pesanti, sebbene i risultati siano estremamente variabili a seconda dell'impianto.

Gli impianti Waelz riescono ad essere i più diffusi grazie alla grande capacità di trattare polveri, sebbene siano in grado di recuperare solo la frazione di zinco e una piccola parte di piombo, producendo un'enorme quantità di scoria. La maggior parte delle altre tecnologie pirometallurgiche sono basate sulle solite tecniche di fusione e riduzione, come gli impianti RHF, in grado di produrre un'ampia gamma di prodotti come ossido di zinco e DRI; il trattamento al plasma è molto interessante nel caso di polveri da acciaio legato o da AOD e lo dimostrano i molti anni di funzionamento continuo di un buon numero di impianti, sia per un riciclaggio in loco che per un trattamento in larga scala per conto terzi ma presentano grosse problematiche legate ai costi.

I metodi idrometallurgici o piro-idrometallurgici promettono minori emissioni e consumi energetici ma, dal punto di vista impiantistico, sono ancora molto acerbi e spesso presentano problematiche legate ai residui di lavorazione.

Per questo motivo, in questo lavoro di tesi, partendo da una ricerca condotta precedentemente sull'ottimizzazione del processo Waelz [10] tramite l'aggiunta di SiO_2 ai fumi EAF con il duplice scopo di aumentare la resa del processo e stabilizzare la scoria per trasformarla in un sottoprodotto, ci si è concentrati sull'analisi degli effetti che un incremento del tenore di silice intorno al 20%

nella carica del Waelz possa suscitare sulla scoria in uscita, prendendo oltretutto in considerazione anche il tipo di raffreddamento.

Capitolo 3

Procedura Sperimentale

Si descrive ora la procedura sperimentale seguita e gli strumenti utilizzati, illustrandone brevemente i principi chimico-fisici su cui si basano.

3.1 Introduzione

Il lavoro sperimentale condotto su diversi campioni di fumi EAF nasce dall'idea di coniugare i vantaggi del processo Waelz con la possibilità di ottenere una scoria inerte e sicura, trasformandola da pericoloso rifiuto a sottoprodotto. L'approccio seguito tenta di simulare al meglio il processo industriale e si focalizza sulle trasformazioni chimiche subite dalla carica che avvengono nell'ultima sezione del forno rotativo, dove si raggiungono le temperature più elevate.

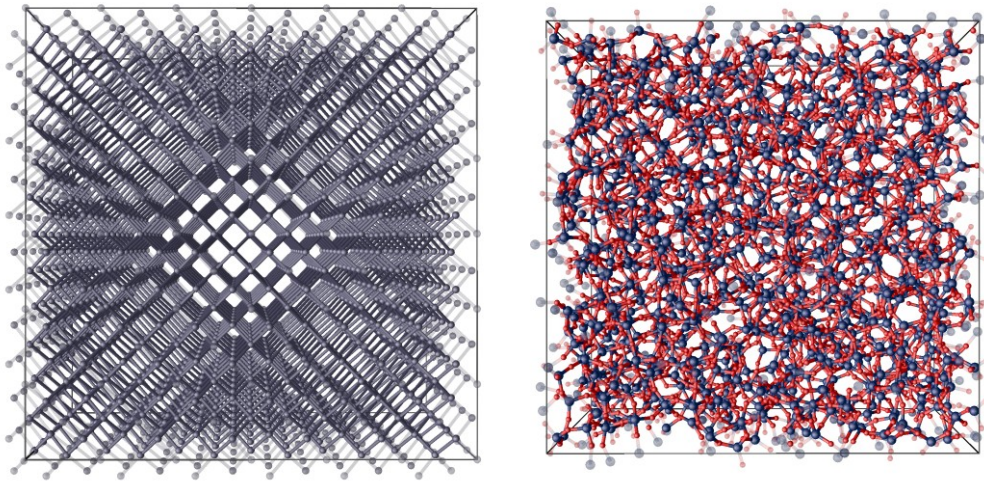


Figura 3.1 - Struttura cristallina del silicio (a sinistra) confrontata con la struttura amorfa della silice (a destra)

A partire dai risultati di un lavoro precedente [10] in cui si è cercato di individuare quale range di aggiunta di silice potesse migliorare le prestazioni del processo, si è esplorato il campo di ottimo di tale aggiunta, nell'intorno del 20% in peso, cercando di scoprire quali fattori favoriscano l'ottenimento di un prodotto finale stabile ed inerte al rilascio dei metalli pesanti residui in esso contenuti. Un simile effetto non può essere prodotto da un materiale totalmente cristallino in quanto, come mostrato in figura 3.1, un reticolo geometricamente perfetto non è sufficientemente disordinato per impedire la diffusione di specie chimiche; al contrario una struttura amorfa, tipicamente molto disordinata, tende a trattenere le sostanze in essa disciolte, evitandone così la diffusione e il rilascio.

L'ottenimento di una struttura amorfa può avvenire sostanzialmente in due modi: aggiungendo sostanze formatrici del vetro come fosfati o silice, oppure intervenendo sulla cinetica di raffreddamento, aumentando in maniera importante il gradiente di temperatura subito dal materiale. In laboratorio sono state percorse entrambe le strade, cercando inoltre di capire se il tempo di mantenimento in temperatura possa influire o meno sulla stabilità della scoria. I campioni prodotti nei laboratori d'ateneo attraverso la rifusione del fumo EAF con l'aggiunta di diverse percentuali di silice, sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-strutturale al SEM (*Scanning Electron Microscopy*), dal punto di vista microstrutturale tramite l'analisi XRD (*X-Ray Diffraction*) e dal punto di vista del rilascio di sostanze chimiche mediante la prova di lisciviazione secondo normativa UNI-EN 12457-2 seguita da un'analisi degli eluati tramite ICP-OES, ovvero *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*.

3.2 Preparazione dei campioni

Per ogni rifusione vengono prelevati 130g di fumi in pezzatura compresa fra i 6mm e la polvere e miscelati con diversi tenori di sabbia silicea [11], le cui caratteristiche sono riportate in tabella 3.1.

| | |
|--------------|------------------------|
| Stato fisico | Solido in polvere |
| Forma | Cristallina |
| T fusione | 1500÷1700°C |
| Densità | 2.65 g/cm ³ |
| | |
| Composizione | Quarzo Alfa |
| | Silice libera (tracce) |

Tabella 3.1 – Caratteristiche della sabbia silicea utilizzata negli esperimenti

I fumi miscelati vengono disposti in crogioli refrattari a base silice (80% SiO₂, 20% Al₂O₃), figura 3.2, e portati alla temperatura di 1300°C in un forno a muffola, figura 3.3. La temperatura selezionata rappresenta la massima temperatura raggiunta nella parte finale del forno Waelz, dove la carica raggiunge condizioni di incipiente fusione. La correzione del tenore di silice nei

fumi EAF comporta un abbassamento della temperatura di fusione della carica, come riportato in tabella 3.2 e dimostrato sperimentalmente in [10].

| %SiO ₂ aggiunta | Temperatura di fusione [°C] |
|----------------------------|-----------------------------|
| 0 | 1400 |
| 10 | 1300 |
| 20 | 1150 |
| 30 | 1200 |

Tabella 3.2 – Temperatura di fusione della carica immessa nel forno Waelz in funzione dell'aggiunta di silice

L'atmosfera del forno non è controllata attivamente in modo da operare in condizioni fortemente ossidanti, così come nel processo reale, tuttavia è in grado di riprodurle in maniera sufficientemente adeguata. Inoltre, simulando quanto succede solo nell'ultima parte del forno Waelz, risulterà inapplicata qualsiasi modalità di recupero di zinco e piombo dai fumi EAF: di questo se ne terrà conto in sede di analisi microstrutturale e di stabilità al rilascio. Al termine del mantenimento in forno i campioni vengono estratti e raffreddati in aria calma e acqua, al fine di testare l'effetto della velocità di raffreddamento sulla microstruttura.



Figura 3.2 - Crogiolo super-alluminoso capace di contenere campioni pari a oltre 100g di fumo tal quale e le relative aggiunte di silice

Le aggiunte di silice sono state rispettivamente del 17.5%, 20% e 22.5% in peso, in quanto rappresentano l'intervallo di ottimo per la temperatura di fusione della carica, aumenta la resa del processo e si ottiene una scoria stabile ed inerte. In tabella 3.3 si riporta il piano sperimentale seguito.



Figura 3.3 - Forno a muffola utilizzato per le rifusioni

| ID campione | %SiO ₂ | Raffreddamento | Tempo |
|-------------|-------------------|----------------|-------|
| 17.5_A_0.5 | 17.5 | Aria | 30m |
| 17.5_A_1 | 17.5 | Aria | 1h |
| 17.5_A_2 | 17.5 | Aria | 2h |
| 20_A_0.5 | 20 | Aria | 30m |
| 20_A_1 | 20 | Aria | 1h |
| 20_A_2 | 20 | Aria | 2h |
| 22.5_A_0.5 | 22.5 | Aria | 30m |
| 22.5_A_1 | 22.5 | Aria | 1h |
| 22.5_A_2 | 22.5 | Aria | 2h |
| 17.5_H_0.5 | 17.5 | Acqua | 30m |
| 20_H_0.5 | 20 | Acqua | 30m |
| 22.5_H_0.5 | 22.5 | Acqua | 30m |
| 17.5_HF_0.5 | 17.5 | Acqua forzata | 30m |
| 20_HF_0.5 | 20 | Acqua forzata | 30m |
| 22.5_HF_0.5 | 22.5 | Acqua forzata | 30m |

Tabella 3.3 – Elenco delle condizioni sperimentate nel piano e rispettivi codici d'identificazione dei campioni

Per raffreddamento in acqua forzata s'intende, a differenza rispetto al normale spegnimento in acqua effettuato mantenendo il campione nel crogiolo, l'effettivo versamento del campione in acqua, al fine di imprimere un raffreddamento più spinto. I campioni così ottenuti sono stati preparati per l'osservazione al microscopio elettronico e per le analisi XRD seguendo la normale procedura metallografica:

- inglobamento in resina termoindurente;
- lucidatura con carta abrasiva, da 120 grit a 2500 grit;
- lappatura su panno con pasta diamantata da 1µm.

Per l'osservazione al SEM le superfici preparate vengono preventivamente dorate in flusso di plasma di Argon, in modo da renderle conduttive.

3.3 Microscopia elettronica

Il microscopio elettronico a scansione [12] permette di ottenere micrografie molto dettagliate ad elevati ingrandimenti, fornendo immagini in gradazioni di grigio che possono indicare zone a diverso peso molecolare sfruttando gli elettroni retrodiffusi o BSE (*Back Scattered Electrons*) oppure che descrivono

la morfologia del campione sfruttando gli elettroni secondari. Un confronto tra le due tipologie di immagini micrografiche è mostrato in figura 3.4.

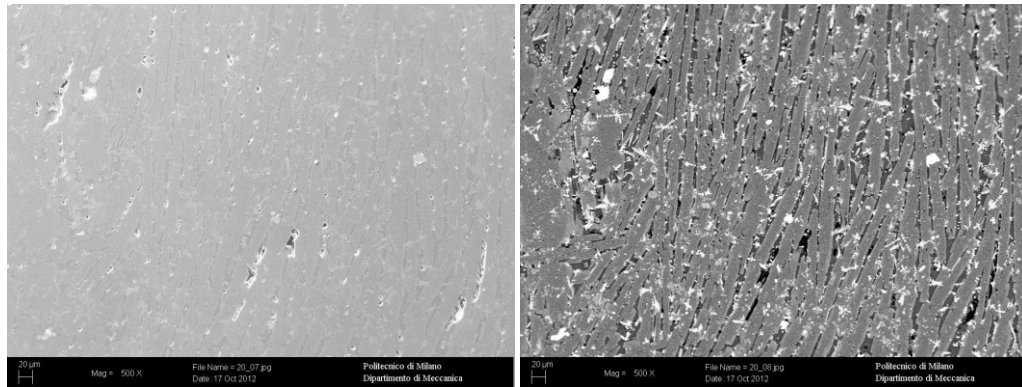


Figura 3.4 Micrografia ad elettroni secondari (a sinistra) e ad elettroni retrodiffusi (a destra)

Grazie ad una sonda EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*, che misura l'intensità dei raggi X prodotti dall'interazione tra il fascio elettronico e il campione, è possibile ottenere anche la composizione chimica dei campioni, sia dell'intero campione che di ogni suo costituente microstrutturale.

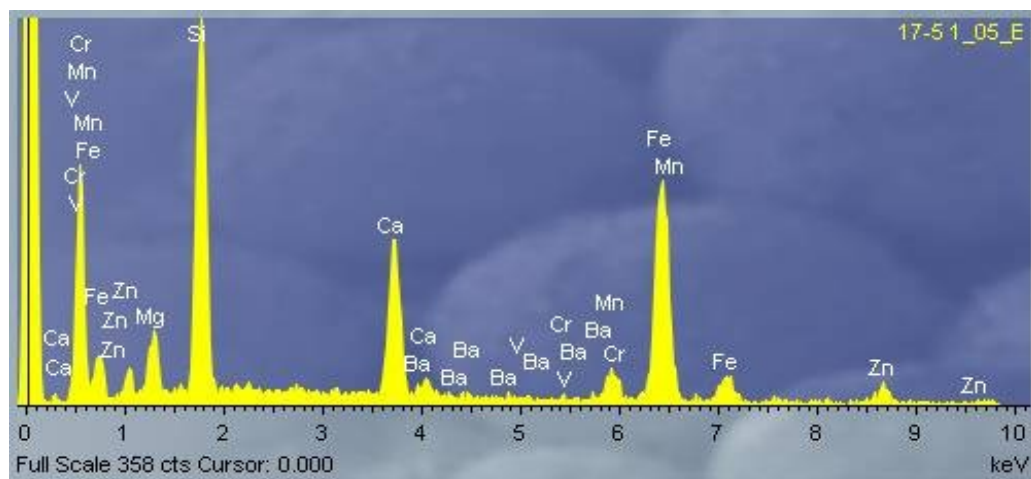


Figura 3.5 - Spettro da cui è possibile ricavare la composizione chimica del campione

In figura 3.5 viene riportato uno spettro ottenuto al SEM, grazie al quale è possibile distinguere le frequenze di riflessione elettronica dei vari elementi chimici e risalire appunto alla composizione chimica del campione studiato. Per ogni condizione sperimentale sono state effettuate analisi in zone differenti e a vari ingrandimenti, 500x per micrografie generali, 1500x per l'analisi della composizione chimica media, 5000x per l'analisi delle fasi microstrutturali. I campioni sono stati osservati sia in modalità SE (*Secondary Electrons*) sia in BSE (*Back Scattered Electrons*). I risultati delle analisi chimiche, forniti mediante tabella e rielaborati tramite foglio elettronico, confrontati con le immagini micrografiche e con i diagrammi ternari Si-Ca-Fe [13], consentono di effettuare ipotesi sulla natura e la morfologia delle varie fasi. La verifica di tali ipotesi avverrà in seguito grazie alle analisi XRD.

3.3.1 Principio di funzionamento

Il microscopio elettronico a scansione non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni bensì un fascio di elettroni prodotti da un catodo, tipicamente di tungsteno, sfruttando il principio di emissione termoionica. Il fascio viene focalizzato mediante lenti elettromagnetiche sul campione scansionandolo punto per punto per l'intera area d'immagine.

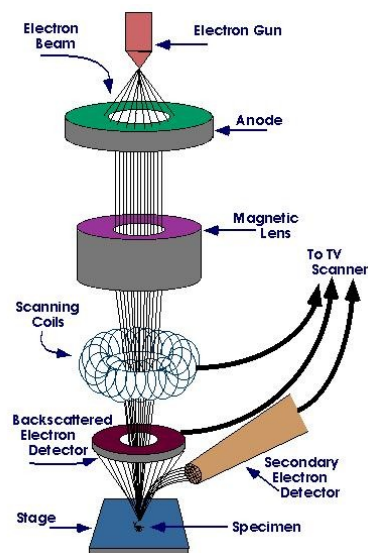


Figura 3.6 – Sistema di produzione e rilevazione del fascio elettronico

Il diametro di spot ha dimensioni di 2 μm . In figura 3.6 viene mostrato il sistema di emissione, allineamento, deflessione e scansione degli elettroni, il quale è posto in un vuoto molto spinto al fine ottenere un fascio della miglior qualità possibile.

3.3.2 Interazione elettroni-materia

Quando il fascio interagisce con il campione, gli elettroni perdono energia per ripetuta diffusione ed assorbimento in una regione spaziale (volume d'interazione) a forma di goccia che può penetrare nella materia per uno spessore compreso tra 100nm e 5 μm a seconda dell'energia del fascio, della densità del campione e del numero atomico dello stesso. Lo scambio energetico tra gli elettroni e la materia genera, oltre a radiazioni elettromagnetiche di vario genere, elettroni ad alta energia riflessi per via elastica, ovvero gli elettroni BSE, ed elettroni secondari riflessi per via anelastica, nonché raggi X emessi per effetto Bremsstrahlung. In figura 3.7 vengono riportate quattro differenti modalità d'interazione elettroni-materia.

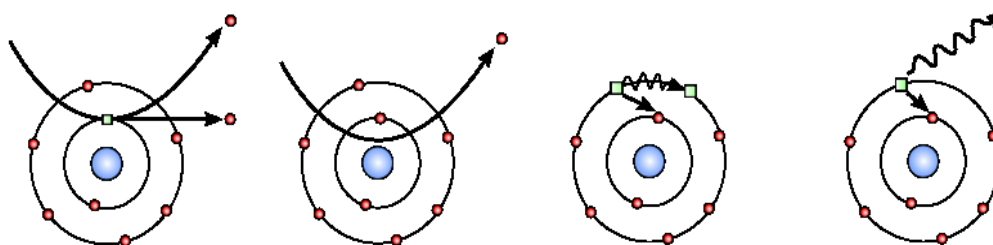


Figura 3.7 - Radiazioni emesse da un atomo colpito da un elettrone, da sinistra: elettroni secondari, retrodiffusi, elettroni Auger e raggi X

Gli elettroni secondari sono dunque quelli che consentono la ricostruzione tridimensionale dell'immagine, mentre gli elettroni retrodiffusi, essendo funzione del peso atomico degli elementi contenuti nel campione, consentono il riconoscimento qualitativo delle fasi presenti. Grazie ai raggi X e alla sonda EDS è invece possibile effettuare microanalisi in quanto ogni elemento colpito da un

fascio elettronico produce uno spettro caratteristico, dal quale è possibile risalire, appunto, alla composizione chimica del campione e di ogni singolo costituente microstrutturale, ovviamente con la dovuta approssimazione e tutti i limiti di un tale tipo di analisi, in quanto è possibile individuare solo elementi con numero atomico maggiore o uguale a 5, ovvero da Boro in su.

3.4 X-Ray Powder Diffraction

Un'interessante metodo per studiare velocemente le fasi di un minerale cristallino e le dimensioni del reticolo è la tecnica XRD [14], che basa le sue fondamenta negli studi di Max von Laue che, nel 1912, scoprì la particolarità delle interazioni tra le sostanze cristalline e i raggi X, i quali vengono diffratti a lunghezze d'onda dipendenti dalla spaziatura dei piani reticolari.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

I raggi X, generati da un tubo a raggi catodici e filtrati per ottenere radiazioni monocromatiche, collimate e concentrate, vengono direzionati verso il campione da analizzare; l'interazione tra il fascio e il reticolo produce un raggio diffratto con interferenza costruttiva solo quando vengono soddisfatte le condizioni della legge di Bragg (1) in cui d è la distanza tra i piani cristallini, λ la lunghezza d'onda e θ l'angolo d'incidenza del fascio. I raggi diffratti vengono poi rilevati, processati e contati, producendo così un grafico caratteristico per ogni sostanza analizzata.

Quando si vuole studiare un campione di natura incerta si possono confrontare i grafici ottenuti grazie agli XRD e i pattern di riferimento: laddove si verifichi una corrispondenza tra i picchi il cristallo sarebbe immediatamente identificato. In figura 3.8 viene mostrato un tipico grafico a picchi ottenuto con la tecnica XRD.

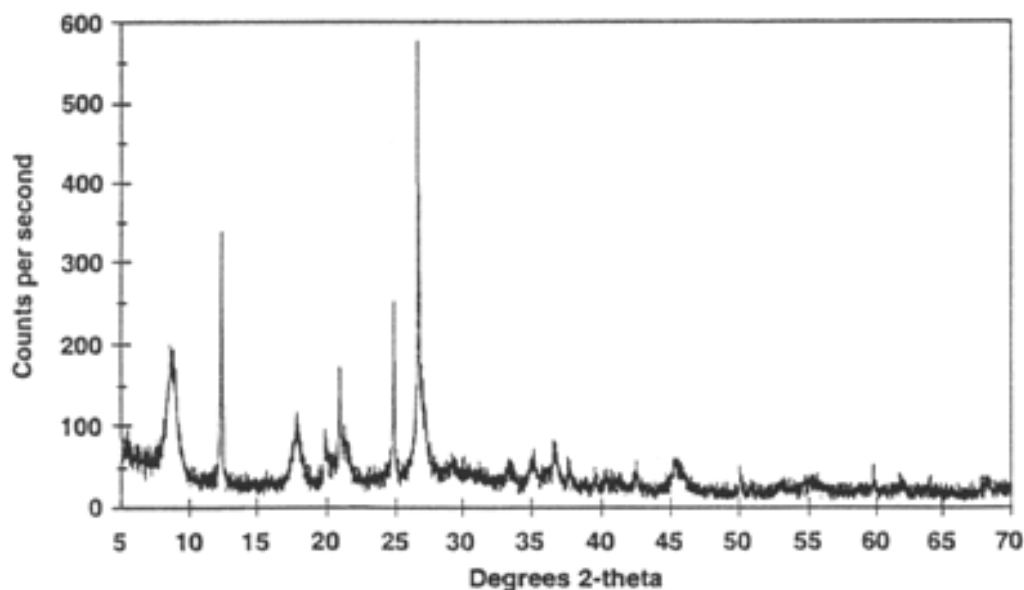


Figura 3.8 - Tipico pattern ottenuto con analisi XRD: ogni minerale cristallino possiede un suo pattern specifico e caratteristico, come un'impronta digitale che rende inequivocabile l'identificazione

3.4.1 Applicazioni, potenzialità e limiti

Come precedentemente detto l'analisi XRD è molto utile nell'identificazione dei materiali cristallini e delle dimensioni delle celle reticolari, ma sono anche utili nell'identificazione di materiali a grana fine come le argille (altrimenti difficilmente determinabili per via ottica), nella misura della purezza di un campione, nella misura di tensioni residue e in molte altre applicazioni. Oltretutto, analisi di questo genere richiedono tempi brevi, preparazione minima del campione (in quanto bastano pochi decigrammi ridotti in polvere) e nella maggior parte dei casi l'interpretazione dei casi è univoca e relativamente semplice.

Occorre anche considerare le limitazioni di tale tecnica d'indagine, in quanto è possibile individuare, in sostanze miste, solo le fasi presenti per almeno il 2% del campione, la determinazione di celle di cristalli non isometrici è complicata, si può incorrere nella sovrapposizione tra differenti picchi in maniera tanto maggiore quanto aumentano gli angoli di riflessione e, soprattutto, risulta estremamente difficile la caratterizzazione di campioni le cui fasi sono sconosciute e presentano strutture anche solo parzialmente amorfe. Inoltre,

come mostrato in figura 3.9, la posizione e l'ampiezza dei picchi può variare a seconda che il reticolo sia soggetto ad azioni di trazione o compressione, che siano esse omogenee o meno.

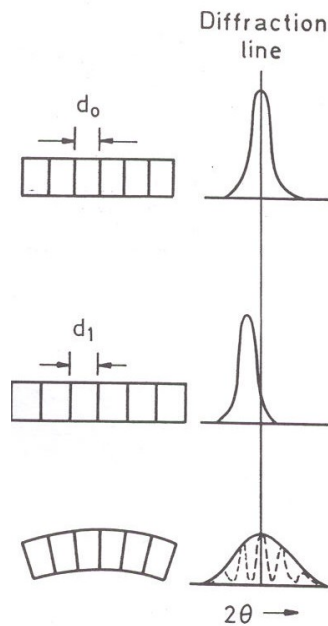


Figura 3.9 – Variazioni dei pattern ottenuti tramite XRD in caso di deformazioni del reticolo cristallino. Notiamo, dall'alto verso il basso, un picco ottenuto da un campione non distorto, lo stesso picco per un campione compresso uniformemente e per un campione sottoposto a flessione

Questo rende ulteriormente complicata la comparazione tra i pattern ottenuti e quelli di riferimento per campioni multifase, in quanto diversi picchi posti ad angoli molto vicini potrebbero confondersi totalmente.

3.4.2 XRD e scoria Waelz

In base a quanto riportato nel capitolo precedente sembrerebbe quasi insensato l'utilizzo della tecnica XRD per dei campioni che sono effettivamente dei rifiuti d'acciaieria e, in quanto tali, costituiti da fasi tanto numerose quanto diverse tra loro.

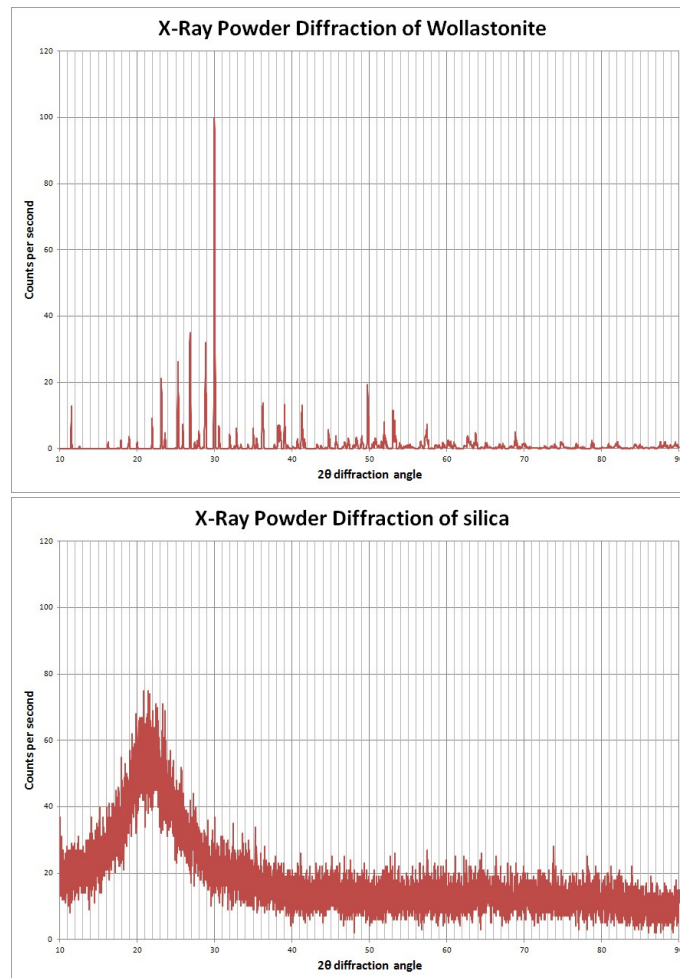


Figura 3.10 – Grafico XRD per un solido monocristallino come la wollastonite (in alto) e per un solido amorfo come la silice (in basso).

Tuttavia, al fine dell'attività di ricerca su cui verte questo lavoro di tesi, c'è un interessante aspetto, precedentemente solo accennato, che riguarda la questione dei materiali amorfi, ovvero quello che ci si aspetterebbe di ottenere per i motivi descritti nei paragrafi e capitoli precedenti. Come mostrato in figura 3.10, infatti esiste un enorme differenza tra il grafico XRD di un minerale cristallino come la wollastonite e un materiale amorfo come il vetro, ovvero la silice. Sembra evidente come la differenza tra questi due tipi di organizzazione molecolare sia di facile individuazione, il che rende tale tecnica decisamente utile al fine dello svolgimento della ricerca. In questo senso, sono state svolte analisi XD su alcuni campioni previsti dal piano sperimentale: nell'ambito della ricerca dell'influenza della concentrazione di silice aggiunta e degli effetti del

tempo di trattamento in forno sono stati studiati i quattro campioni con condizioni estreme, ovvero il 17.5_A_0.5, 17.5_A_2, 22.5_A_0.5 e il 22.5_A_2, in modo da determinarne in maniera inconfutabile gli effetti che tali fattori inducono sulle fasi microstrutturali e sulla cristallinità dei campioni, e i tre campioni raffreddati in acqua, il 17.5_HF_0.5, 20_HF_0.5, 22.5_HF_0.5 unitamente al campione 20_A_0.5, in modo da poter determinare gli effetti dell'aggiunta di silice unitamente alla variazione della velocità di raffreddamento. Per individuare le fasi corrispondenti agli spettri restituiti da questa analisi è stato usato il software *Match!* della casa produttrice *Crystal Impact*, con database COD (*Crystallographic Open Database*).

3.5 Prova di lisciviazione

Al fine di caratterizzare i vari campioni prodotti anche dal punto di vista dell'eco-compatibilità, cioè del rilascio di metalli pesanti in ambiente, si è proceduto ad effettuare dei test di eluizione. Come da normativa i vari campioni sono stati accuratamente preparati per il test in modo da ottenere 100g di materiale per ciascuna condizione sperimentale ad una granulometria massima di 4mm mediante frantumazione con apposito mortaio e setacciatura con maglia metallica, successivamente sono stati posti in becher con acqua demineralizzata in rapporto liquido/solido pari a 10l/kg e agitati con ancorotta magnetica e fornello agitatore per 24h; al termine della lisciviazione le soluzioni ottenute sono state filtrate mediante membrana filtrante da 0.45µm ed analizzate mediante tecnica ICP-OES.

3.5.1 Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy

L'analisi ICP-OES [15] è una tecnica molto utilizzata in analisi chimica in quanto permette di rivelare la presenza di soluti in concentrazioni estremamente basse, raggiungendo sensibilità anche nell'ordine delle parti per bilione o *ppb*. Nell'ambito dell'attività di ricerca svoltasi in questo lavoro di tesi è stato dunque possibile analizzare il rilascio di sostanze dannose in ambiente lisciviante da parte dei fumi EAF tal quali e trattati in laboratorio, confrontando poi i risultati ottenuti con i limiti di legge.

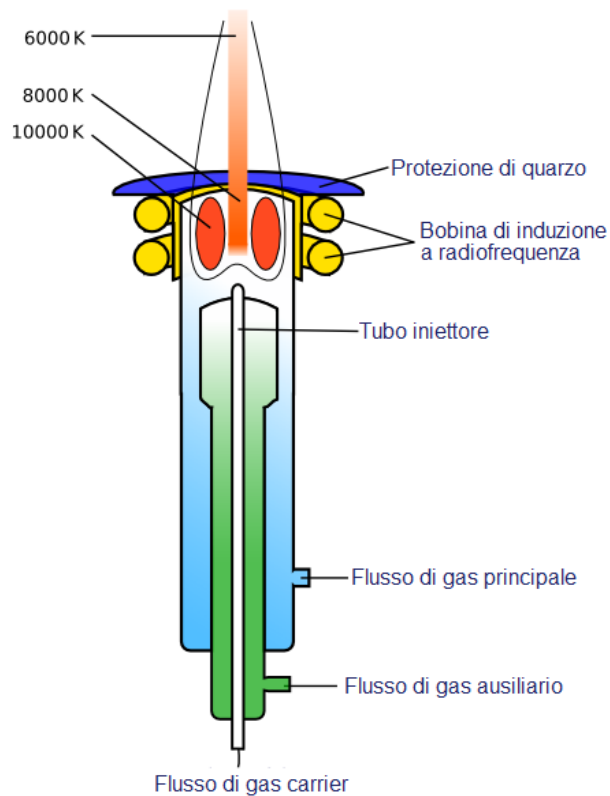


Figura 3.11 – Rappresentazione schematica di una torcia plasma di un ICP-OES. Grazie alle temperature ottenibili con questo sistema è possibile eccitare quasi tutti gli elementi chimici con sensibilità che possono raggiungere frazioni centesimali di ppb

La tecnica si basa su un procedimento relativamente semplice in base al quale, eccitando un atomo mediante un arco di plasma generato da una torcia ad induzione elettromagnetica (schematizzata in figura 3.11), esso emette delle radiazioni caratteristiche della propria specie chimica una volta terminato lo stato metastabile d'eccitazione, consentendo così l'individuazione delle specie chimiche presenti in una soluzione semplicemente analizzando lo spettro d'emissione rilevato dai sensori.

La taratura dello strumento viene effettuata rilevando lo spettro dell'acqua distillata, per poterlo escludere dalle successive letture, e di soluzioni campione appositamente preparate, due per ogni elemento indagato con concentrazioni certificate di 1ppm e 5ppm, al fine di ottenere le curve di calibrazione necessarie per identificare i soluti. In figura 3.12 viene mostrato lo spettro di riferimento per il rame.

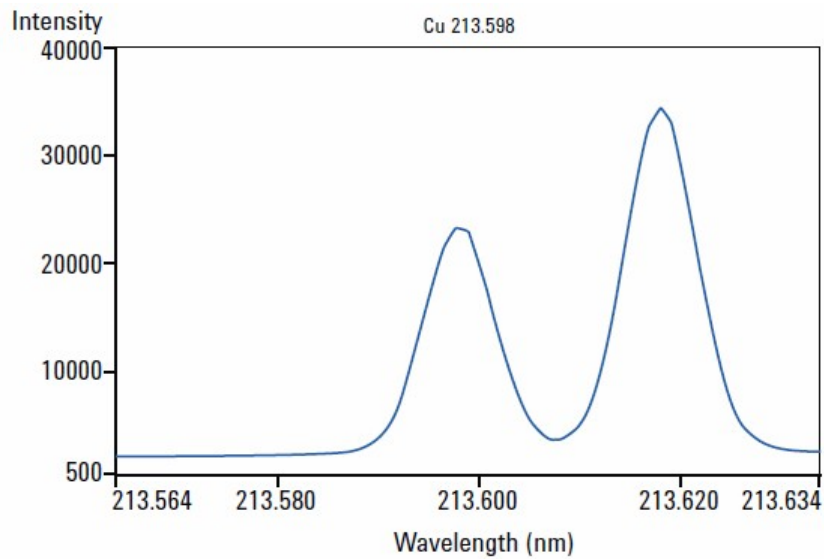


Figura 3. 12 – Picchi di riferimento per il rame ottenuti mediante OES

Scomponendo lo spettro rilevato è dunque possibile identificare la presenza di un determinato elemento, analizzandone invece l'intensità dei picchi si risale invece alla concentrazione dello stesso. Il test sarà eseguito sugli stessi campioni studiati mediante analisi XRD, in modo da poter correlare al meglio i risultati ottenuti, nonché sui fumi EAF non trattati, così da poter effettuare un confronto e determinare la bontà delle soluzioni sperimentate.

| | Limite |
|----------|--------|
| Bario | 1000 |
| Rame | 50 |
| Zinco | 3000 |
| Berillio | 10 |
| Cobalto | 250 |
| Nichel | 10 |
| Vanadio | 250 |
| Arsenico | 50 |
| Cadmio | 5 |
| Cromo | 50 |
| Piombo | 50 |
| Selenio | 10 |
| Mercurio | 1 |

Tabella 3.4 – Limiti di legge ammessi per la prova di lisciviazione, espressi in µg/l

I risultati ottenuti dovranno essere quindi confrontati con i valori limite ammessi ai sensi del D.M. 05 Aprile 2006 n° 186 allegato 3 [16], riassunto in tabella 3.4 e messi in relazione agli aspetti microstrutturali studiati, cercando di ottenere informazioni esaustive circa la natura della scoria Waelz, in particolar modo riguardo al rilascio di sostanze inquinanti.

Capitolo 4

Risultati ottenuti

In questo capitolo si riassumono e analizzano i risultati ottenuti in laboratorio, evidenziando come i fattori governati nel processo di trattamento della scoria Waelz ne influenzino le proprietà, soprattutto dal punto di vista del rilascio in acqua di metalli pesanti.

4.1 Caratterizzazione fumi EAF ricevuti

I fumi EAD, da un punto di vista macroscopico, si presentano in pezzatura mediamente di qualche millimetro e talvolta in conglomerati di grandezze nell'ordine dei centimetri, di consistenza friabile e polverosa, dal color marrone scuro. La composizione chimica generale, ricavata sia mediante analisi XRF [17] che SEM-EDS è riassunta in tabella 4.1. Essa è tipica della produzione di acciai al carbonio basso legati, come confermano alcune ricerche nel medesimo campo [18] [19].

| | mol % XRF | mol % SEM-EDS |
|--------------------------------|--------------|------------------|
| Na ₂ O | 0.81 | 2.40 |
| MgO | 2.25 | 2.21 |
| Al ₂ O ₃ | 2.69 | 1.09 |
| SiO ₂ | 7.80 | 7.89 |
| P ₂ O ₅ | 0.34 | - |
| S | 1.71 | 6.25 |
| Cl | 0.98 | 2.81 |
| K ₂ O | 0.40 | 1.00 |
| CaO | 18.07 | 24.63 |
| TiO ₂ | 0.19 | - |
| V ₂ O ₅ | 0.10 | - |
| Cr ₂ O ₃ | 2.11 | 0.57 |
| MnO | 3.47 | 2.56 |
| Fe ₂ O ₃ | 45.80 | 31.84 |
| Co ₃ O ₄ | 0.02 | - |
| NiO | 0.13 | - |
| CuO | 0.40 | 0.58 |
| ZnO | 11.47 | 14.89 |
| PbO | 0.90 | 1.27 |

Tabella 4.1 – Composizione chimica dei fumi EAF studiati nel corso della campagna sperimentale

Tramite analisi al microscopio elettronico a scansione è stata individuata la microstruttura caratterizzante i fumi in esame, figura 4.1, sia dal punto di vista morfologico che dal punto di vista della composizione chimica, tabella 4.2.

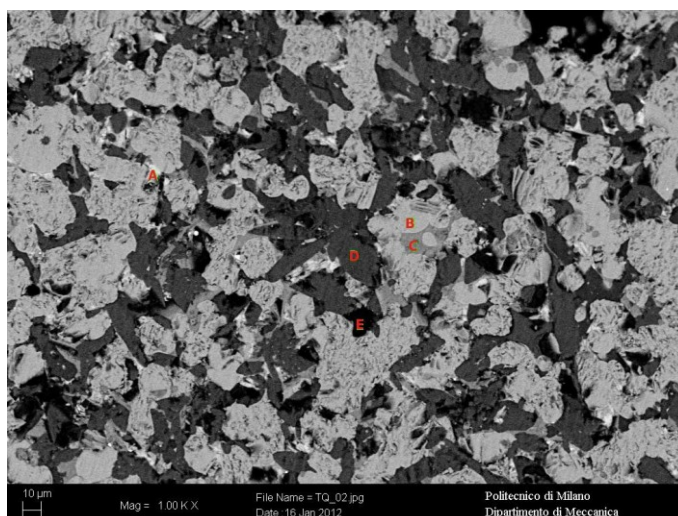


Figura 4.1 - Immagine al SEM del campione tal quale a 1000x

Nella microstruttura si nota la prevalenza delle fasi contrassegnate dai marker B, C e D: la prima è composta quasi esclusivamente da ossidi di ferro, magnesio e manganese, con la composizione tipica di una magnesio-wustite (tabella 4.2); la fase C è composta da una maggior frazione di ossido di ferro legato ad ossidi di alluminio, cromo e zinco.

| Fase | Composizione % in peso | | | | | | | | Nome |
|------|------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|-----|-------------------|
| | | | | S | Fe | Cu | Zn | | |
| A | | | | 36 | 21 | - | 43 | | Solfuri di Fe, Zn |
| | Composizione % in moli | | | | | | | | |
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | MnO | FeO | ZnO | |
| B | 9 | - | - | - | - | 10 | 81 | - | Mg-wustite |
| C | - | 15 | - | - | 23 | - | 55 | 7 | Spinello |
| D | - | - | 29 | 71 | - | - | - | - | Larnite |
| E | - | - | - | 14 | - | - | 86 | - | Ematite calcinata |

Tabella 4.2 – Descrizione delle fasi individuate nei fumi EAF, espresse in percentuale in peso per i solfuri e in percentuale molare per le forme osside

La presenza di tali fasi è confermata da altri studi in letteratura [20]. In particolare, la fase C potrebbe essere associata ad un ossido misto formato da spinelli di cromo, franklinite e cromite che si aggregano fra loro, a causa dell'affinità chimica fra le varie specie osside, a formare uno spinello, come

evidenzia il pattern XRD, figura 4.2; la fase D, invece, costituita per due terzi di calce e uno di silice, ha la composizione chimica e la morfologia tipiche della larnite, la cui composizione tipica è $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (tabella 4.2).

Le fasi A ed E di presentano in quantità nettamente più contenute: la prima è costituita da solfuri di zinco, ferro e talvolta di rame, mentre la seconda è una ematite calcinata con composizione $\text{CaO}\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (tabella 4.2). Il piombo viene rilevato all'interno delle diverse fasi in frazioni inferiori allo 0.5%. A supporto e conferma dell'analisi SEM, i risultati ottenuti dall'analisi XRD consentono di identificare in maniera univoca le fasi cristalline presenti.

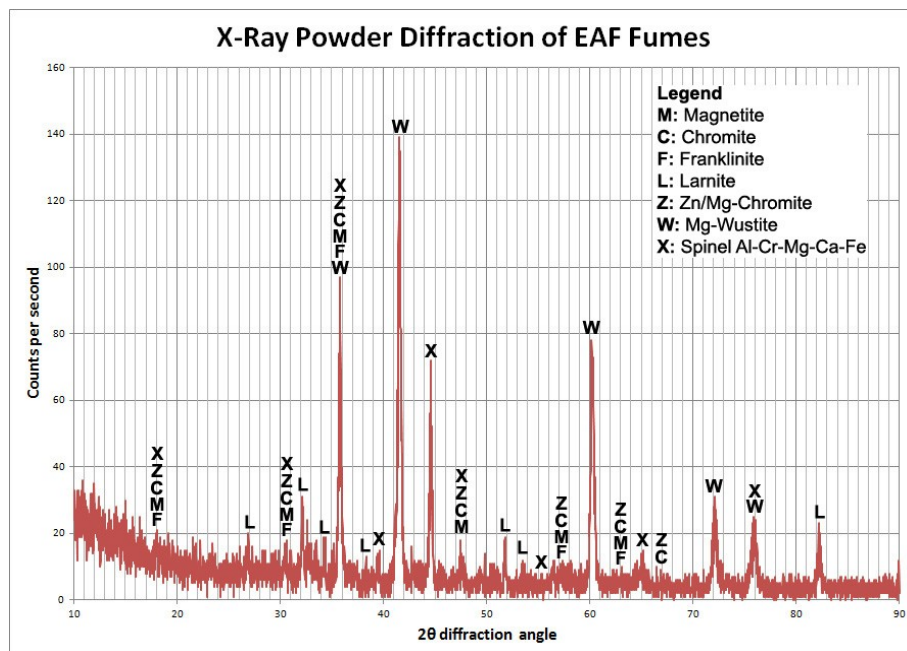


Figura 4.2 – Spettro XRD dei fumi EAF non trattati

I risultati ottenuti al SEM sono confermati dalle analisi XRD, figura 4.2, i quali mettono in evidenza la presenza di spinelli di alluminio, cromo, magnesio, calcio e ferro. I picchi associati a tale fase sono tendenzialmente sovrapposti a quelli delle singole specie come franklinite e chromite, evidenziando come queste si trovino in forma aggregata sotto forma di spinello. In tabella 4.4 viene riportato l'esito del test di eluizione effettuato sui fumi non trattati, concorde con i risultati di analisi precedenti, applicate in studi simili, presenti in letteratura [21].

Il rilascio di metalli pesanti come cromo e piombo, la presenza nell'eluato del bario, unitamente all'elevato tenore di zinco rilasciato, classificano i fumi EAF come rifiuto pericoloso. Come anticipato nei capitoli 1 e 2, è possibile recuperare gran parte dello zinco e del piombo dai fumi EAF processandoli in forni rotativi Waelz; inoltre adottando una marcia basica si può ridurre drasticamente il rilascio del piombo. La scoria Waelz così prodotta, però, presenta ancora problemi per quanto riguarda il rilascio di zinco e altri metalli come nichel, bario e rame. Per queste ragioni, in questo lavoro di tesi sono stati studiati i meccanismi che portano al rilascio di tali sostanze mediante test di rifusione in laboratorio.

| | Fumi EAF | Limiti |
|----------|-------------|--------|
| | µg/l | µg/l |
| Bario | 1800 | 1000 |
| Rame | 80 | 50 |
| Zinco | 780 | 3000 |
| Berillio | <20 | 10 |
| Cobalto | <20 | 250 |
| Nichel | 60 | 10 |
| Vanadio | 40 | 250 |
| Arsenico | <20 | 50 |
| Cadmio | <20 | 5 |
| Cromo | 150 | 50 |
| Piombo | 8700 | 50 |
| Selenio | <20 | 10 |
| Mercurio | <20 | 1 |

Tabella 4.3 – Esito del test di eluato per il campione Tal Quale

La sperimentazione è stata condotta focalizzando l'attenzione sulla preparazione della carica dei fumi con aggiunta di diversi tenori di silice per osservare l'effetto sulla microstruttura finale e quindi sulla stabilità al rilascio. Benché sia impraticabile simulare in laboratorio l'intero processo di trasformazione che avviene in un forno Waelz, per ragioni di dimensioni e fattori di scala, i risultati ottenuti si possono comunque ritenere applicabili al processo reale, in quanto le reazioni di riduzione che avvengono nella parte alta del forno non influenzano l'effetto che la silice ha sulla massa in elaborazione nella parte finale del forno stesso.

4.2 Studio degli effetti del tempo di trattamento e dell'aggiunta di silice

La ricerca ha inizialmente riguardato l'influenza che il tempo di mantenimento della carica in temperatura possa avere sull'evoluzione delle fasi e quindi del comportamento al rilascio della scoria. L'analisi è stata quindi condotta impostando una temperatura prossima a quella che si ottiene nella parte finale del forno Waelz, dove si raggiungono le temperature più alte in ambiente fortemente ossidante e la scoria giunge a fusione prima della scorifica.

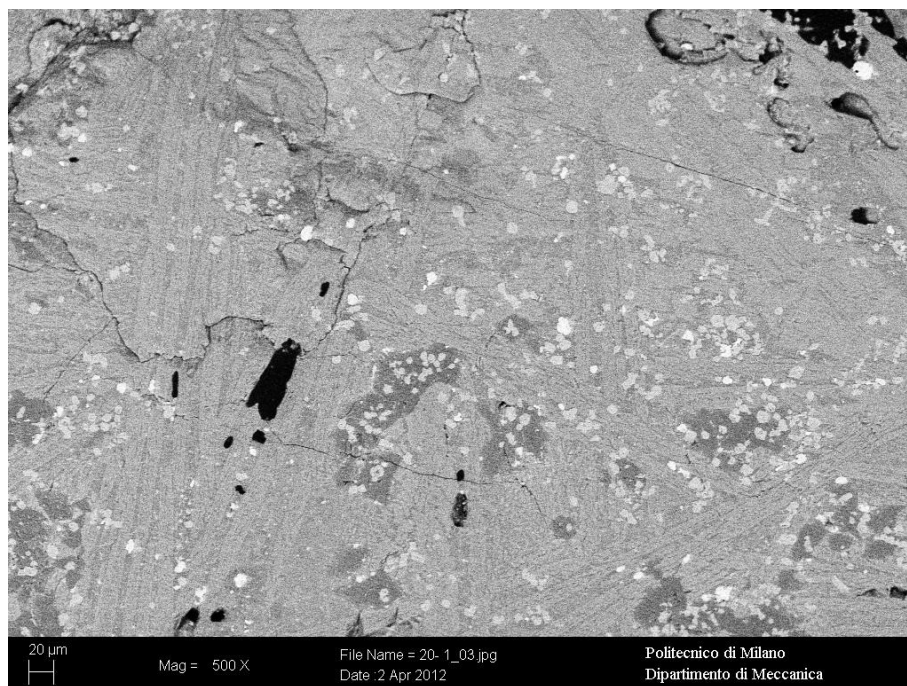


Figura 4.3 - Campione 20_A_1: notare la matrice a struttura lamellare

Il piano sperimentale organizzato prevede la scelta di tre diversi livelli di silice aggiunta pari al 17.5, 20 e 22.5% in peso, individuati sulla base delle considerazioni esposte in [10]. Questi valori hanno infatti portato alla definizione di un ottimo teorico di funzionamento del processo Waelz che ne potrebbe migliorare la resa; tali concentrazioni infatti portano ad un abbassamento della temperatura di fusione della carica permettendo, in linea teorica, al gas riducente di aumentare la sua azione sullo zinco anche nella parte centrale del forno, dove le temperature non sono normalmente tali da liquefare

la carica. Tale pratica, inoltre, potrebbe ridurre l'apporto termico dato dai bruciatori a parità di resa del processo. I tempi di mantenimento impostati, fissando la temperatura a 1300°C, sono stati rispettivamente di 30, 60 e 120 minuti; in totale quindi sono state esaminate nove differenti condizioni sperimentali. Il raffreddamento dei crogioli dopo il trattamento in forno è avvenuto in aria calma, volendo svincolarsi dalla comune pratica adottata in impianto di spegnere la scoria con spruzzi d'acqua nebulizzata.

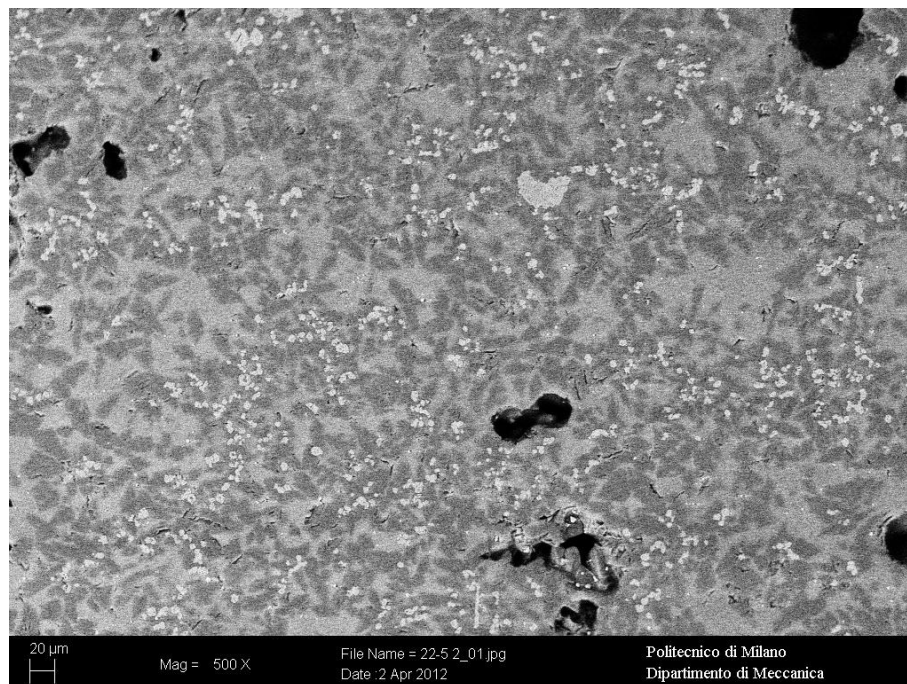


Figura 4.4 - Campione 22.5_A_2: notare come le due fasi della matrice siano ora disposte in modo più disordinato e l'interfaccia tra di esse sia meno netta.

I campioni ottenuti presentano aspetti macroscopici totalmente differenti rispetto a quanto osservato per i fumi tal quali. Il colore risulta essere nero-grigiastro, di aspetto opaco, e la consistenza risulta simile a quella di comuni pietre, offrendo una resistenza meccanica tale da impedirne la frantumazione per semplice azione manuale. Da un punto di vista microstrutturale, analizzando le micrografie riportate in figura 4.3 e 4.4, si nota la chiara diversità nel tipo di fasi presenti in tutte le condizioni sperimentate. In tutti i campioni trattati per tempi non superiori a 60min si riscontra una tendenza a formare

strutture lamellari, apparentemente cristalline, disperse in una matrice amorfa ricca in silice.

Al crescere del tempo di mantenimento si verifica un sostanziale cambiamento microstrutturale, in quanto le fasi cristalline più bassofondenti, avendo maggiori possibilità di ridistribuirsi omogeneamente all'interno della massa fusa e, durante il successivo raffreddamento, non hanno sufficienti possibilità di ricristallizzare, restando così disciolte all'interno in un'unica struttura amorfa costituita da due fasi non nettamente distinte, con composizioni chimiche piuttosto simili, come mostrato dai diagrammi ternari [13] mostrati in appendice. Le fasi più piccole e chiare disperse all'interno dei vari campioni sono degli ossidi di alluminio, ferro, nichel, cromo, zinco o rame, costituenti gli elementi principali, uniti a zolfo, cloro, magnesio ed altre specie in quantità ridotte come ossidi di titanio, vanadio, bario, manganese e piombo. Seguirà nella trattazione una descrizione più dettagliata della microstruttura dei campioni. In tabella 4.4 sono riassunte le composizioni chimiche medie per i 9 campioni analizzati.

| | | 30m | 1h | 2h |
|--------------|----------------|-------|-------|-------|
| 17.5% Silice | Mg | 2.61 | 2.34 | 2.19 |
| | Al | 2.08 | 3.02 | 7.11 |
| | Si | 23.09 | 25.54 | 31.95 |
| | S | 1.40 | 1.56 | |
| | Cl | 0.76 | 0.82 | |
| | K | | 0.37 | |
| | Ca | 14.61 | 13.61 | 13.66 |
| | V ₂ | 0.12 | 0.12 | 0.20 |
| | Cr | 1.12 | 1.01 | 0.98 |
| | Mn | 3.45 | 2.97 | 2.84 |
| | Fe | 40.10 | 36.97 | 33.72 |
| | Zn | 10.48 | 9.06 | 6.47 |
| | Mo | | 1.95 | |
| | Ba | 0.19 | 0.65 | 0.88 |
| 20% Silice | Mg | 2.88 | 3.11 | 2.80 |
| | Al | 2.40 | 2.23 | 5.76 |
| | Si | 27.71 | 27.46 | 31.67 |
| | S | | 1.22 | |
| | Cl | 0.93 | | |
| | K | 0.51 | | |
| | Ca | 13.47 | 14.99 | 11.52 |
| | V ₂ | 0.15 | 0.52 | |
| | Cr | 1.07 | 1.76 | 0.87 |
| | Mn | 3.08 | 3.70 | 3.16 |
| | Fe | 36.44 | 32.74 | 34.30 |
| | Zn | 7.91 | 11.07 | 9.47 |
| | Mo | 2.73 | 0.35 | 0.12 |
| | Ba | 0.72 | 0.86 | 0.34 |
| 22.5% Silice | Mg | 2.69 | 2.75 | 2.51 |
| | Al | 2.50 | 2.96 | 5.75 |
| | Si | 25.56 | 26.61 | 31.05 |
| | S | 1.69 | 0.98 | |
| | Cl | | | 0.81 |
| | K | | | 0.52 |
| | Ca | 15.10 | 14.05 | 11.78 |
| | V ₂ | 0.02 | | |
| | Cr | 0.77 | 1.00 | 0.63 |
| | Mn | 3.35 | 3.38 | 3.18 |
| | Fe | 38.77 | 39.28 | 32.25 |
| | Zn | 8.85 | 8.62 | 9.20 |
| | Mo | | | 1.45 |
| | Ba | 0.69 | 0.36 | 0.87 |

Tabella 4.4 – Composizioni chimiche medie per tutti i campioni studiati nello studio degli effetti del tempo di mantenimento in forno e della concentrazione di silice aggiunta, espresse in % in massa

- **Campioni 17.5_A_0.5, 17.5_A_1, 17.5_A_2**

In figura 4.5 vengono riportate le micrografie dei tre campioni ottenuti con l'aggiunta del 17.5% in peso di silice. Come anticipato si nota immediatamente l'influenza del tempo di trattamento sulla struttura: si riducono gli aghi di ferrosilite fino ad essere pienamente disciolti nel campione 17.5_A_2, lasciando maggior spazio alle fasi non cristalline.

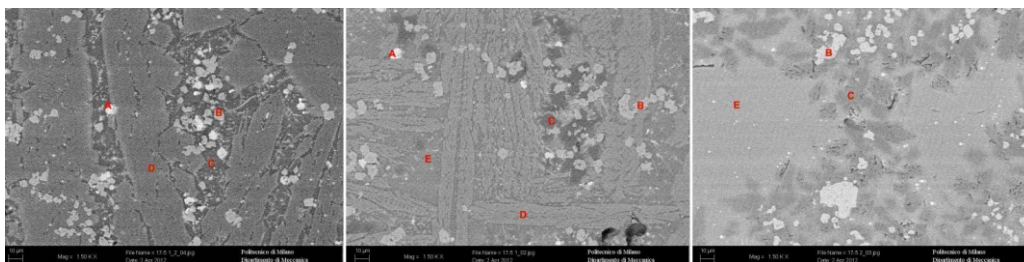


Figura 4.5 - Micrografie dei campioni, in ordine, 17.5_A_0.5, 17.5_A_1 e 17.5_A_2

In tabella 4.5, 4.6 e 4.7 si mostrano le composizioni chimiche puntuali ottenute mediante analisi SEM-EDS.

| Fase | Composizione % in massa | | | | | | | Nome |
|------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|---------------------|
| A | | | | S | Fe | Cu | Zn | |
| | | | | 34 | 25 | 41 | - | Solfuri di Fe, Cu |
| | Composizione % in moli | | | | | | | |
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 10 | | | 12 | 70 | 8 | Spinello |
| C | | 8 | 47 | 23 | | 22 | | Wollastonite amorfa |
| D | 15 | | 47 | | | 38 | | Clinoferrosilite |

Tabella 4.5 - Composizione chimica puntuale campione 17.5_A_0.5

| Fase | Composizione % in massa | | | | | | | Nome |
|------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|-----------------------|
| A | | | | S | Fe | Cu | Zn | |
| | | | | 29 | 14 | 22 | 35 | Solfuri di Fe, Cu, Zn |
| | Composizione % in moli | | | | | | | |
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 7 | | | 7 | 78 | 8 | Spinello |
| C | 8 | 3 | 50 | 21 | | 18 | | Akermanite/Augite |
| D | 11 | | 48 | | | 41 | | Clinoferrosilite |
| E | | | 52 | 24 | | 24 | | Tridymite amorfa |

Tabella 4.6 - Composizione chimica puntuale campione 17.5_A_1

| Fase | Composizione % in moli | | | | | | | Nome |
|------|------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|-------------------|
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 8 | | | 28 | 52 | 12 | Spinello |
| C | 8 | 2 | 51 | 17 | | 22 | | Akermanite/Augite |
| E | | 5 | 54 | 14 | | 27 | | Tridymite amorfa |

Tabella 4.7 - Composizione chimica puntuale campione 17.5_A_2

La microstruttura, costituita come anticipato da una matrice amorfa, talvolta distinta in due fasi leggermente differenti, di wollastonite o tridymite contrassegnata dai marker C ed E, contiene all'interno una fase appartenente alla famiglia dei pyroxeni, D, che per composizione chimica è assimilabile ad una clinoferrosilite [22]. La fase A è costituita da solfuri di ferro, rame e talvolta zinco, i quali hanno difficoltà a disgregarsi all'interno della massa fluida e sono comuni in prodotti come fumi e EAF e scorie Waelz. Le fasi B si possono assimilare per composizione ad ossidi complessi costituiti da cromite, franklinite e zinco cromite, che si presentano talvolta sottoforma di spinelli.

Ciò che si osserva è come all'aumentare del tempo di mantenimento ci sia un assorbimento della ferrosilite all'interno della matrice amorfa. Questo porta ad una redistribuzione degli elementi di lega, aumentando la frazione di vetrosa durante il raffreddamento. Con buona probabilità la riorganizzazione degli elementi, quando viene lasciato maggior tempo alla massa fusa per rimanere in temperatura, comporta una diminuzione della segregazione della ferrosilite, che rimane solubilizzata in matrice anziché smiscelarsi come struttura aghiforme. Si ha inoltre un'aggregazione delle fasi ricche in zinco (zinco-cromite, franklinite) che formano grani di maggior dimensione, e si assiste ad un completo discioglimento dei solfuri all'interno della fase amorfa, che li ingloba e li trattiene. Ad ogni modo, anche per tempi lunghi di mantenimento, non si riesce

a prevenire la formazione di una fase cristallina ricca in magnesia e con composizione chimica simile all'augite.

- **Campioni 20_A_0.5, 20_A_1, 20_A_2**

Viene confermata l'evoluzione della microstruttura in funzione del tempo individuato già per valori di silice aggiunta del 17.5%, come mostrato in figura 4.6. Con l'aumento di tale parametro si nota come la fase aciculare di ferrosilite si presenti in dimensioni decisamente inferiori, soprattutto se confrontata con la micrografia del campione 17.5_A_0.5.

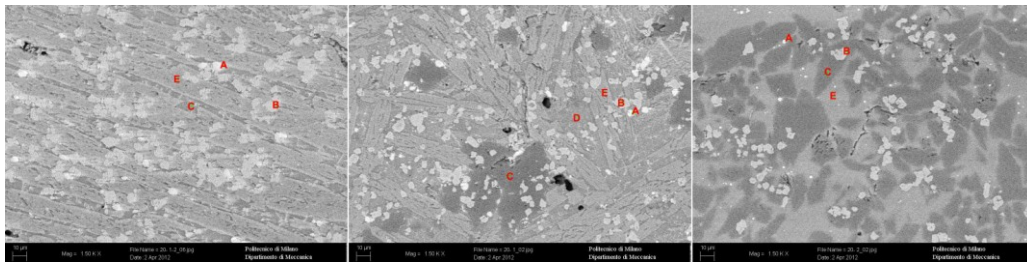


Figura 4.6 - Micrografie dei campioni, in ordine, 20_A_0.5, 20_A_1 e 20_A_2

Tale fase sembra arricchirsi di silice, costituendo un ossido complesso al cui interno potrebbero coesistere due fasi: ferrosilite ed augite, contraddistinta dalle venature più scure presenti nella fase, ma non rilevabili al SEM poiché di dimensioni inferiori allo spot della sonda EDS. In generale si nota una maggiore presenza della fase amorfa più scura, la C, arricchita di silice, soprattutto nel campione mantenuto 2h in forno. In tabella 4.8, 4.9 e 4.10 si riportano le composizioni chimiche puntuali dei campioni ottenute mediante analisi SEM-EDS. I diagrammi ternari sono riportati in appendice.

| Fase | Composizione % in massa | | | | | | | Nome |
|------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|-----------------------|
| A | | | | S | Fe | Cu | Zn | |
| | | | | 30 | 9 | 22 | 39 | Solfuri di Fe, Cu, Zn |
| | Composizione % in moli | | | | | | | |
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 5 | | | 4 | 83 | 8 | Spinello |
| C | | 4 | 54 | 19 | | 22 | | Cristobalite amorfa |
| E | 4 | 3 | 49 | 14 | | 30 | | Ferrosilite |

Tabella 4.8 - Composizione chimica puntuale campione 20_A_0.5

| Fase | Composizione % in massa | | | | | | | Nome |
|------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|-----------------------|
| A | | | | S | Fe | Cu | Zn | |
| | | | | 36 | 14 | 6 | 44 | Solfuri di Fe, Cu, Zn |
| | Composizione % in moli | | | | | | | |
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 7 | | | 7 | 78 | 8 | Spinello |
| C | 9 | 2 | 49 | 23 | | 17 | | Akermanite/Augite |
| D | | 2 | 54 | 24 | | 20 | | Tridymite amorfa |
| E | 13 | | 45 | | | 42 | | Ferrosilite |

Tabella 4.9 - Composizione chimica puntuale campione 20_A_1

| Fase | Composizione % in massa | | | | | | | Nome |
|------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|---------------------|
| A | | | | S | Fe | Cu | Zn | |
| | | | | 61 | 39 | | | Solfuro di Fe |
| | Composizione % in moli | | | | | | | |
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 9 | | | 5 | 76 | 10 | Spinello |
| C | 8 | 5 | 50 | 16 | | 21 | | Akermanite |
| E | | 6 | 52 | 12 | | 30 | | Cristobalite amorfa |

Tabella 4.10 - Composizione chimica puntuale campione 20_A_2

- **Campioni 22.5_A_0.5, 22.5_A_1, 22.5_A_2**

In figura 4.7 vengono mostrate le micrografie dei tre campioni con aggiunta del 22.5% di silice, dalle quali si nota come, per elevate percentuali di silice aggiunta, vi sia la medesima influenza del tempo di trattamento sulla presenza di ferrosilite-augite, mentre si nota come ora la fase amorfa predominante, particolarmente evidente per il campione 22.5_A_2, sia quella più ricca di silice.

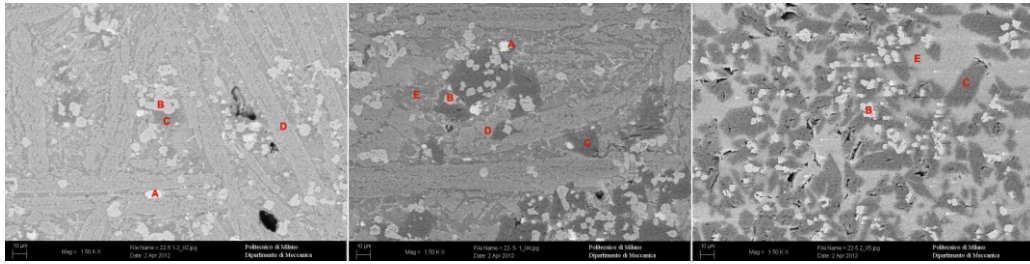


Figura 4.7 – Micrografie dei campioni, in ordine, 22.5_A_0.5, 22.5_A_1 e 22.5_A_2

In questo caso l'eccesso di silice porta ad avere, anche per il tempo maggiore di mantenimento in forno, una fase cristallina non più aghiforme composta da augite e ferrosilite, ma dispersa in cristalli di composizione prossima all'augite (C). Tale fase risulta in concentrazione maggiore rispetto ai corrispettivi campioni con minor apporto di silice, aumentando la frazione cristallina della scoria così ottenuta. In tabella 4.11, 4.12 e 4.13 sono mostrate le composizioni chimiche puntuali ottenute mediante analisi SEM-EDS; in appendice sono riportati i diagrammi ternari relativi alle fasi amorfe C ed E.

| Fase | Composizione % in massa | | | | | | | Nome |
|------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|-----------------------|
| A | | | | S | Fe | Cu | Zn | Solfuri di Fe, Cu, Zn |
| | | | | 29 | 11 | 34 | 26 | |
| | Composizione % in moli | | | | | | | |
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 9 | | | 8 | 72 | 11 | Spinello |
| C | | 3 | 54 | 24 | | 19 | | Cristobalite amorfa |
| D | 12 | | 50 | | | 38 | | Clinoferrosilite |

Tabella 4.11 - Composizione chimica puntuale campione 22.5_A_0.5

| Fase | Composizione % in massa | | | | | | | Nome |
|------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|-----------------------|
| A | | | | S | Fe | Cu | Zn | Solfuri di Fe, Cu, Zn |
| | | | | 30 | 8 | 31 | 31 | |
| | Composizione % in moli | | | | | | | |
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 3 | | | 13 | 73 | 11 | Spinello |
| C | 10 | 2 | 50 | 22 | | 16 | | Akermanite/Augite |
| D | 11 | | 48 | | | 41 | | Ferrosilite |
| E | | | 47 | 13 | | 40 | | Cristobalite amorfa |

Tabella 4.12 - Composizione chimica puntuale campione 22.5_A_1

| Fase | Composizione % in moli | | | | | | | Nome |
|------|------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|---------------------|
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 15 | | | 22 | 46 | 17 | Spinello |
| C | 8 | 4 | 49 | 19 | | 20 | | Akermanite |
| E | | 6 | 55 | 11 | | 28 | | Cristobalite amorfa |

Tabella 4.13 - Composizione chimica puntuale campione 22.5_A_2

Dagli esiti delle analisi XRD, come mostrato in figura 4.8 riportante i quattro spettri dei campioni ai vertici del piano sperimentale sinora trattato, si nota innanzitutto una componente amorfa non trascurabile, determinata dal disturbo elevato per valori ridotti dell'angolo 2θ . Per quanto riguarda invece le componenti cristalline presenti si nota che, oltre a diverse forme di cromite, solfuri di ferro e zinco presenti in quantità modeste nei quattro spettri, esse sono sostanzialmente tre: magnetite e franklinite, spesso aggregate sottoforma di spinello, per tutti i campioni, e ferrosilite per la scoria trattata per 30min, la quale risulta mancare nel campione 17.5_A_2 in quanto solubilizzata in matrice vetrosa come spiegato nei paragrafi precedenti, e si modifica in augite nel campione 22.5_2.

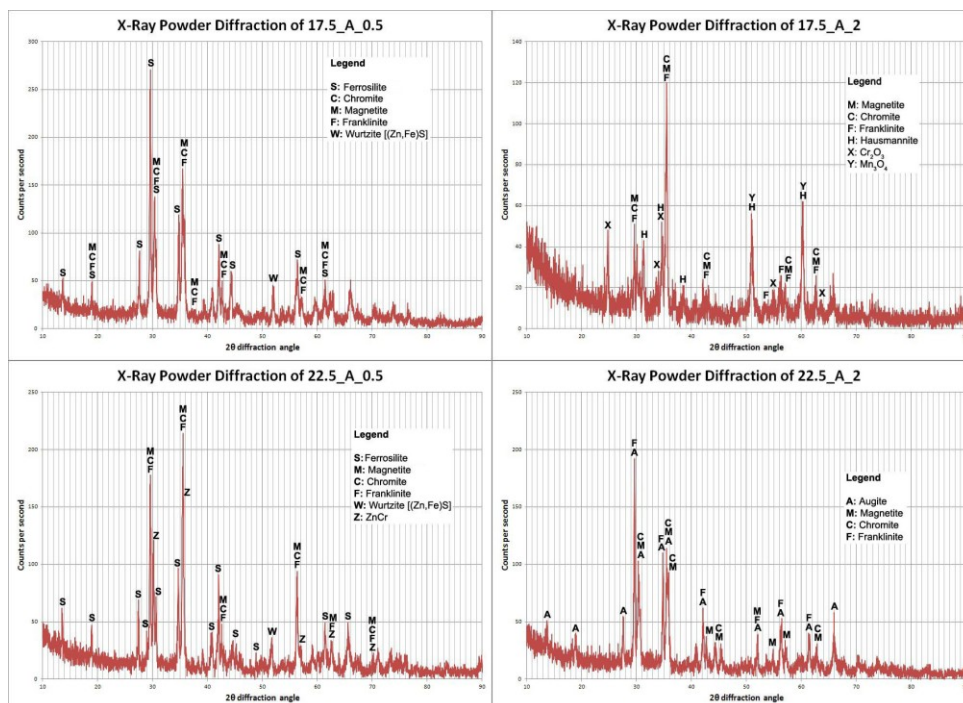


Figura 4.8 – Spettri XRD dei campioni 17.5_A_0.5/2 e 22.5_A_0.5/2

Il campione 20_A_0.5, figura 4.9, presenta invece una fase intermedia tra akermanite e melilite, che sostituisce augite e ferrosilite presenti nei quattro casi precedenti, dei solfuri di ferro, rame e zinco, nonché la solita fase spinello composta dall'interazione tra chromite, franklinite e ossido di ferro.

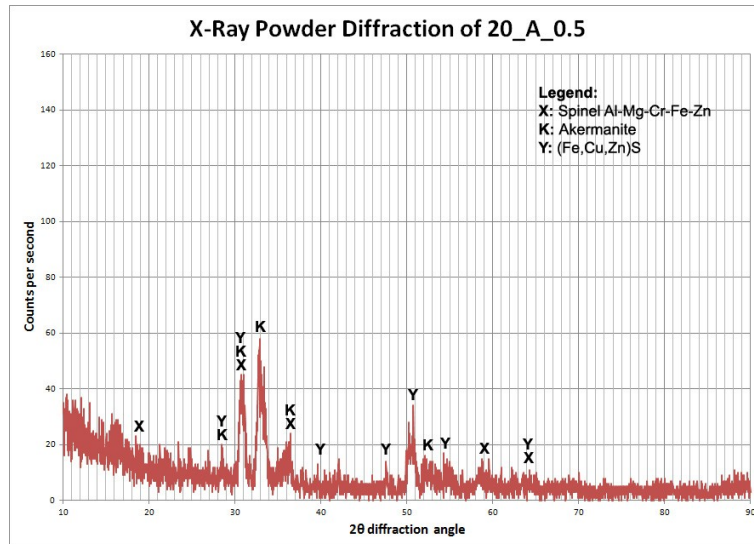


Figura 4.9 – Spettro XRD del campione 20_A_0.5

Poiché nella pratica reale il tempo di attraversamento della carica nella parte finale del forno Waelz non raggiunge mai le 2 ore, per evitare problemi di incrostazione ed eccessiva erosione del refrattario, le successive sperimentazioni sono state effettuate prendendo come riferimento un tempo di 30min, andando ora a considerare l'effetto dello spegnimento in acqua come accade realmente in impianto.

4.3 Effetto del raffreddamento in acqua

Si prosegue ora cercando di capire se e come l'aumento della velocità di raffreddamento possa influenzare la microstruttura e il rilascio di metalli pesanti da parte dei fumi trattati, mostrando i risultati ottenuti per i campioni raffreddati immergendo il crogiolo, appena tolto dal forno, in acqua. Come mostrato dalle micrografie in figura 4.10 e 4.11 sembra che un raffreddamento

più rapido comporti la formazione di una struttura del tutto simile a quella ottenibile, a parità di condizioni con raffreddamento in aria, ma con dimensioni decisamente inferiori sia per quanto riguarda le fasi matriciali amorfe che per quanto riguarda gli aghi di ferrosilite/augite.

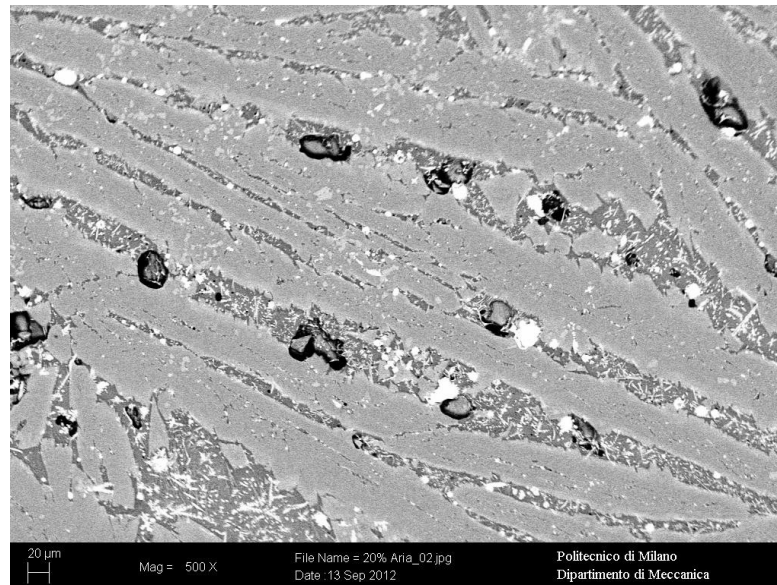


Figura 4.10 – Micrografia a 500x campione 20_A_0.5

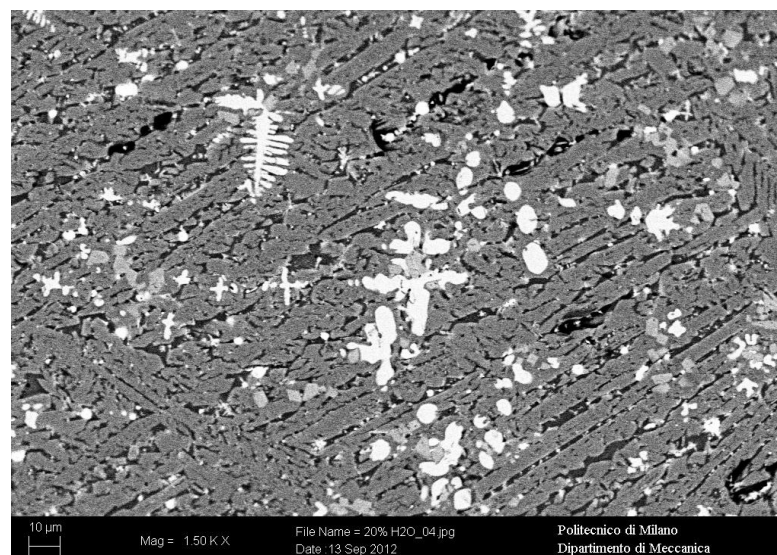


Figura 4.11 – Micrografia a 1500x campione 20_H_0.5

In tabella 4.14 vengono riportate le composizioni chimiche generali dei tre campioni raffreddati in acqua calma, le quali risultano essere equivalenti a quelle dei rispettivi campioni raffreddati in aria, poiché non ci sono state modifiche a livello di aggiunta di silice e composizione chimica.

| | 17.5_H_0.5 | 20_H_0.5 | 22.5_H_0.5 |
|-----------------|------------|----------|------------|
| Mg | 2.83 | 2.81 | 2.56 |
| Al | 3.97 | 3.76 | 4.86 |
| Si | 23.40 | 23.79 | 27.68 |
| S | 0.75 | 1.44 | 1.36 |
| Cl | 1.10 | 1.37 | 0.93 |
| K | 0.65 | 0.85 | 0.80 |
| Ca | 14.76 | 14.66 | 13.44 |
| Ti | 0.03 | 0.05 | 0.03 |
| V | 0.07 | 0.10 | 0.07 |
| Cr ₂ | 0.88 | 0.76 | 0.93 |
| Mn | 3.51 | 3.26 | 3.04 |
| Fe ₂ | 39.38 | 36.66 | 34.39 |
| Zn | 8.14 | 9.93 | 9.45 |
| Ba | 0.52 | 0.55 | 0.47 |

Tabella 4.14 – Composizioni chimiche medie dei campioni raffreddati in acqua calma, espresse in % in massa

In figura 4.12 vengono riportate le micrografie a 5000x d'ingrandimento (notare che per i precedenti campioni già a 1500x si sono ottenute micrografie visivamente molto simili) relative ai campioni 17.5_H_0.5, 20_H_0.5 e 22.5_H_0.5.

Sembra che la ferrosilite non abbia avuto sufficiente tempo per formare aghi ben definiti, come quanto visto nei campioni raffreddati ad aria, fino al 20% di silice aggiunta; inoltre la struttura della scoria presenta una morfologia tipica da solidificazione, con aspetto dendritico. Il più drastico raffreddamento non lascia il tempo agli aghi di ferrosilite di accrescersi, portando ad una struttura più fine e difficilmente risolvibile.

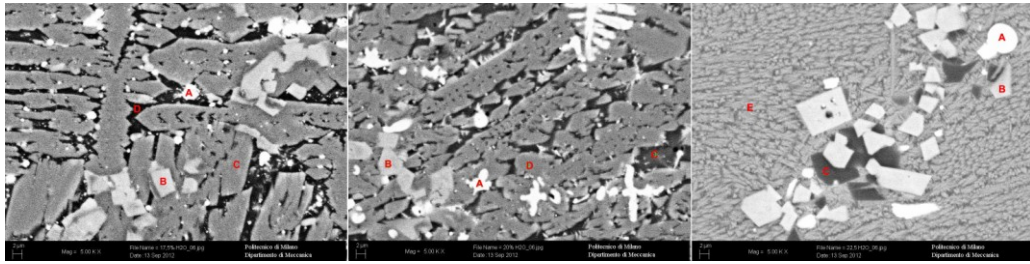


Figura 4.12 – Micrografie dei campioni raffreddati in acqua calma a 5000x, da sinistra il 17.5_H_0.5, 20_H_0.5 e 22.5_H_0.5

I diagrammi ternari, riportati in appendice, sono sostanzialmente identici a quelli relativi ai campioni omologhi raffreddati in aria, in quanto ovviamente non sono influenzati dalla dimensione e dalla struttura di solidificazione della scoria. Si riportano ora le composizioni chimiche dei costituenti microstrutturali dei campioni in tabella 4.15, 4.16 e 4.17.

| Fase | Composizione % in massa | | | | | | | Nome |
|------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|---------------------|
| | S | Fe | Cu | Zn | | | | |
| A | 26 | 27 | | 47 | | | | Solfuri di Fe, Zn |
| | Composizione % in moli | | | | | | | |
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 17 | | | 26 | 42 | 15 | Spinello |
| C | | 9 | 48 | 23 | | 20 | | Cristobalite amorfa |
| D | 11 | | 47 | | | 42 | | Augite |

Tabella 4.15 – Composizione chimica delle fasi del campione 17.5_H_0.5

| Fase | Composizione % in moli | | | | | | | Nome |
|------|------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|---------------------------|
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| A | | 1 | | | | 91 | 8 | Spinello, ferro metallico |
| B | | 21 | | | 25 | 36 | 18 | Spinello |
| C | | 10 | 48 | 21 | | 21 | | Cristobalite amorfa |
| D | 10 | | 51 | | | 40 | | Akermanite |

Tabella 4.16 – Composizione chimica delle fasi del campione 20_H_0.5

| Fase | Composizione % in massa | | | | | | | Nome |
|------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|---------------------------|
| A | | | | S | Fe | Cu | Zn | |
| | | | | 31 | 24 | 32 | 13 | Solfuri di Fe, Cu, Zn |
| | Composizione % in moli | | | | | | | |
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 18 | | | 29 | 33 | 20 | Spinello, ferro metallico |
| C | 10 | 4 | 50 | 18 | | 18 | | Akermanite |
| D | | 4 | 50 | 15 | | 31 | | Cristobalite amorfa |

Tabella 4.17 – Composizione chimica delle fasi del campione 22.5_H_0.5

Eccedere nella quantità di silice miscelata ai fumi porta ad avere una struttura più fine ma con aggregati ossidi di maggiore dimensione, probabilmente a causa di una maggiore fluidità della scoria che dà un maggior contributo alla diffusione delle specie in essa disciolta. Le fasi individuate ritrovano conferma negli spettri XRD, figura 4.13, i quali presentano una componente vetrosa molto marcata rispetto all'intensità dei picchi delle fasi cristalline. Inoltre l'eccesso di silice porta ad una saturazione della matrice amorfa facendo sì che, anche per un raffreddamento veloce, si ottenga una frazione cristallina maggiore rispetto a quanto riscontrabile negli altri casi.

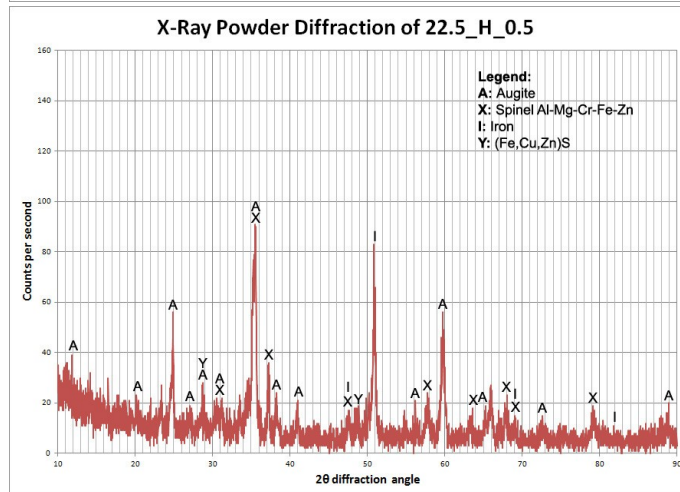
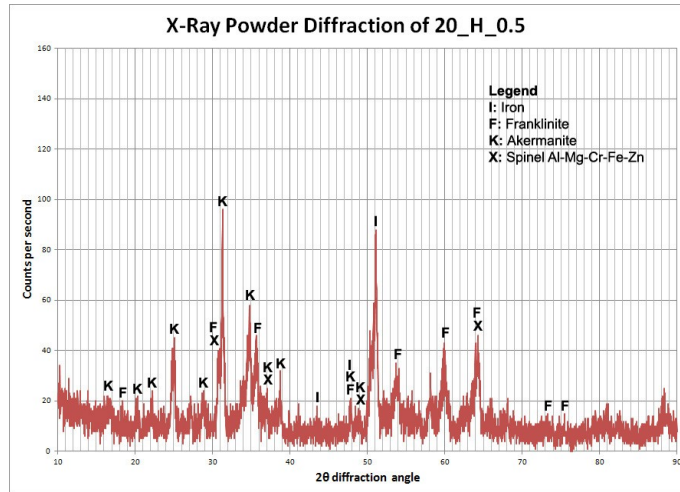
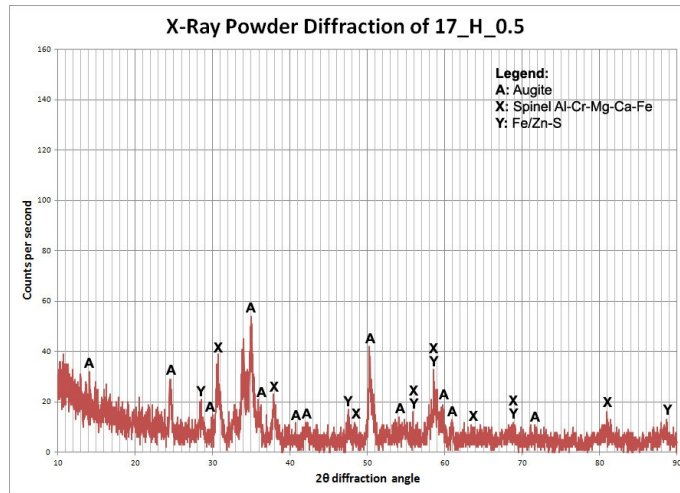


Figura 4.13 – Spettri XRD dei campioni raffreddati in acqua calma

4.4 Effetto del raffreddamento forzato in acqua

Al fine di indagare ulteriormente l'effetto della velocità di raffreddamento si mostrano ora i risultati delle analisi effettuate su campioni raffreddati versandoli direttamente dal crogiolo alla vasca di raffreddamento, per un contatto diretto tra acqua e scoria ed un incremento del coefficiente di scambio termico.

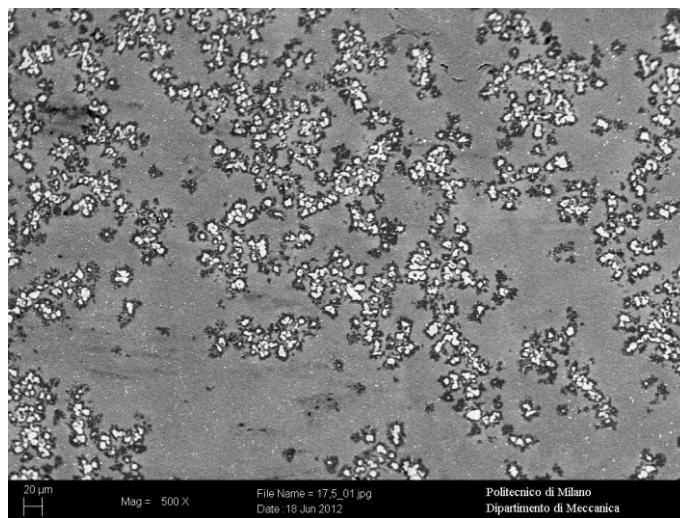


Figura 4.14 – Micrografia a 500x del campione 17.5_HF_0.5

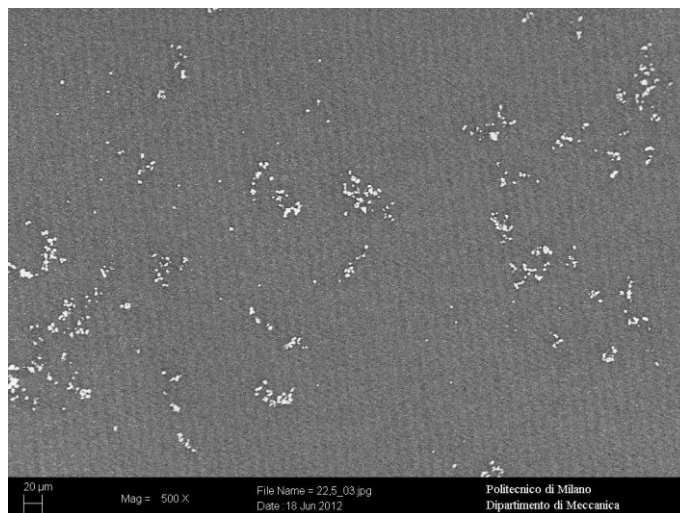


Figura 4.15 – Micrografia a 500x del campione 22.5_HF_0.5

Come mostrato dalle micrografie a bassi ingrandimenti in figura 4.14 e 4.15, rispetto ai campioni con raffreddamenti meno veloci, si nota come il campione sia ormai costituito esclusivamente da una fase amorfa, con assenza totale degli aghi di ferrosilite e come le dimensioni delle fasi più pesanti disperse siano decisamente ridotte.

| | 17.5_HF_0.5 | 20_HF_0.5 | 22.5_HF_0.5 |
|-----------------|-------------|-----------|-------------|
| Mg | 2.39 | 2.84 | 2.24 |
| Al ₂ | 5.37 | 5.78 | 7.24 |
| Si | 27.41 | 32.73 | 33.77 |
| S | | | 0.21 |
| Cl | 0.86 | | 1.00 |
| K | 0.56 | 0.76 | 0.78 |
| Ca | 12.92 | 12.80 | 11.20 |
| Ti | 0.16 | | |
| V ₂ | 0.02 | 0.05 | 0.08 |
| Cr ₂ | 1.07 | 1.19 | 0.73 |
| Mn | 2.99 | 2.78 | 2.57 |
| Fe | 36.46 | 31.26 | 31.49 |
| Zn | 9.53 | 9.61 | 8.43 |
| Ba | 0.25 | 0.19 | 0.26 |

Tabella 4.18 – Composizioni chimiche medie dei campioni raffreddati versandoli direttamente in acqua, espresse in massa %

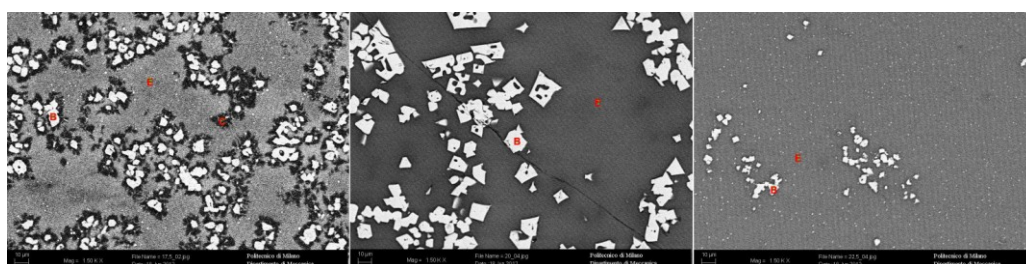


Figura 4.16 – Micrografie a 1500x dei campioni con raffreddamento spinto, 17.5_HF_0.5, 20_HF_0.5 e 22.5_HF_0.5

In tabella 4.18 si riportano le composizioni chimiche generali per i tre campioni, mentre in tabella 4.19, 4.20 e 4.21 le composizioni chimiche delle fasi

individuate mediante analisi SEM-EDS; in figura 4.16 si riportano invece le micrografie a 1500x in cui sono state contrassegnate le fasi individuate. Le fasi amorfe sono rappresentate nei diagrammi ternari riportati in appendice. L'ancor più rapido raffreddamento impedisce alla silice di dissociarsi e legarsi con altri ossidi formando fasi distinte, conferendo così alla scoria una struttura amorfa monofasica.

| Fase | Composizione % in moli | | | | | | | Nome |
|------|------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|-----------------------------|
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 18 | | | 16 | 63 | 13 | Spinello |
| C | 8 | 4 | 48 | 19 | | 21 | | Clinoferrosilite/Akermanite |
| E | 4 | 5 | 48 | 15 | | 28 | | Cristobalite amorfa |

Tabella 4.19 – Composizione chimica delle fasi del campione 17.5_HF_30

All'analisi visiva la scoria ricorda in tutto e per tutto una struttura vetrosa di colore nero lucente. Anche in questo caso, l'incremento ulteriore della velocità di raffreddamento evita la disgregazione dello spinello ZnO-FeO-Al₂O₃-CrO₂ in sottofasi; inoltre i solfuri non hanno a disposizione il tempo sufficiente per aggregarsi, a beneficio dell'inertizzazione della scoria.

| Fase | Composizione % in moli | | | | | | | Nome |
|------|------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|---------------------|
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 4 | | | 8 | 71 | 17 | Spinello |
| E | 5 | 5 | 55 | 17 | | 18 | | Cristobalite amorfa |

Tabella 4.20 – Composizione chimica delle fasi del campione 20_HF_30

| Fase | Composizione % in moli | | | | | | | Nome |
|------|------------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|---------------------|
| | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | FeO | ZnO | |
| B | | 13 | | | 18 | 41 | 17 | Spinello |
| E | 4 | 6 | 53 | 13 | | 24 | | Cristobalite amorfa |

Tabella 4.21 – Composizione chimica delle fasi del campione 22.5_HF_30

Ciò che si osserva dalle micrografie è l'effetto nucleante che ha la fase spinello nei confronti della fase ternaria cristallina MgO-SiO₂-FeO. In questo caso la

velocità di raffreddamento molto elevata impedisce ai cristalli nucleati attorno a B di accrescersi, portando ad una struttura con limitata cristallinità.

4.5 Prova di lisciviazione

Descritti i campioni dal punto di vista della morfologia microstrutturale e delle composizioni chimiche puntuali, si mostrano ora i risultati della prova di lisciviazione. In tabella 4.22 si riportano le concentrazioni degli elementi pericolosi nei residui del test, confrontate con i limiti stabiliti dalla legge, per i quattro campioni con le condizioni più estreme per quanto riguarda il piano sperimentale riportato al paragrafo 4.2.

| | 17.5_A [$\mu\text{g/l}$] | | 22.5_A [$\mu\text{g/l}$] | | Limiti [$\mu\text{g/l}$] |
|----------|----------------------------|------------|----------------------------|------------|----------------------------|
| | 30m | 2h | 30m | 2h | |
| Bario | 280 | 250 | 160 | 130 | 1000 |
| Rame | 35 | 70 | 100 | 80 | 50 |
| Zinco | 440 | 710 | 1160 | 830 | 3000 |
| Berillio | <20 | <20 | <20 | <20 | 10 |
| Cobalto | <20 | <20 | <20 | <20 | 250 |
| Nichel | 95 | 70 | 65 | 36 | 10 |
| Vanadio | <20 | <20 | <20 | <20 | 250 |
| Arsenico | <20 | <20 | <20 | <20 | 50 |
| Cadmio | <20 | <20 | <20 | <20 | 5 |
| Cromo | 20 | 75 | 60 | 75 | 50 |
| Piombo | 45 | 110 | 210 | 120 | 50 |
| Selenio | <20 | <20 | <20 | <20 | 10 |
| Mercurio | <20 | <20 | <20 | <20 | 1 |

Tabella 4.22 – Esito del test di eluato per i campioni 17.5_A_0.5, 17.5_A_2, 22.5_A_0.5 e 22.5_A_2.

In tabella 4.23 sono riportati invece i risultati del test per i campioni descritti nel paragrafo 4.3, raffreddati ponendo i crogioli in acqua. La condizione migliore dal punto di vista della stabilità al rilascio in acqua sembra essere la

20_H_0.5, ovvero l'aggiunta del 20% in peso di silice, con mantenimento in temperatura per 30min e raffreddamento ad acqua.

| | 17.5_H | 20_A_0.5 | 20_H | 22.5_H | Limiti |
|----------|------------|-----------|--------|-----------|--------|
| | [µg/l] | [µg/l] | [µg/l] | [µg/l] | [µg/l] |
| Bario | 70 | 25 | <20 | 40 | 1000 |
| Rame | <20 | <20 | <20 | 55 | 50 |
| Zinco | 600 | 285 | 115 | 510 | 3000 |
| Berillio | <20 | <20 | <20 | <20 | 10 |
| Cobalto | <20 | <20 | <20 | <20 | 250 |
| Nichel | 120 | 40 | <20 | 45 | 10 |
| Vanadio | <20 | <20 | <20 | <20 | 250 |
| Arsenico | <20 | <20 | <20 | <20 | 50 |
| Cadmio | <20 | <20 | <20 | <20 | 5 |
| Cromo | <20 | <20 | <20 | 45 | 50 |
| Piombo | <20 | 30 | <20 | 25 | 50 |
| Selenio | <20 | <20 | <20 | <20 | 10 |
| Mercurio | <20 | <20 | <20 | <20 | 1 |

Tabella 4.23 – Esito del test di eluato dei campioni raffreddati in acqua calma: 17.5_H_30, 20_H_30 e 22.5_H_30

La bontà dei test effettuati è stata verificata mediante analisi SEM dei campioni prima e dopo il test di cessione nelle medesime zone, dalle quali risulta che nessun costituente microstrutturale sia stato solubilizzato, né completamente né in porzioni significative. In figura 4.17 si nota come, ad esempio nel campione 20_A_0.5, la microstruttura risulti praticamente immutata, se non in porzioni di estensione e profondità estremamente contenute. Notare come le zone più colpite dall'azione dell'acqua sono appartenenti alla fase di ferrosilite, che tende a diventare akermanite per tempi di trattamento maggiori e per raffreddamenti più rapidi. La correlazione tra la particolarità di questa fase di akermanite, i risultati del test di rilascio (paragrafo 4.5) e quanto mostrato in figura 4.17 è probabilmente la chiave per ottenere i migliori risultati dal punto di vista dell'inertizzazione della scoria Waelz, sulla quale potrebbero vertere ricerche più specifiche e mirate in futuro.

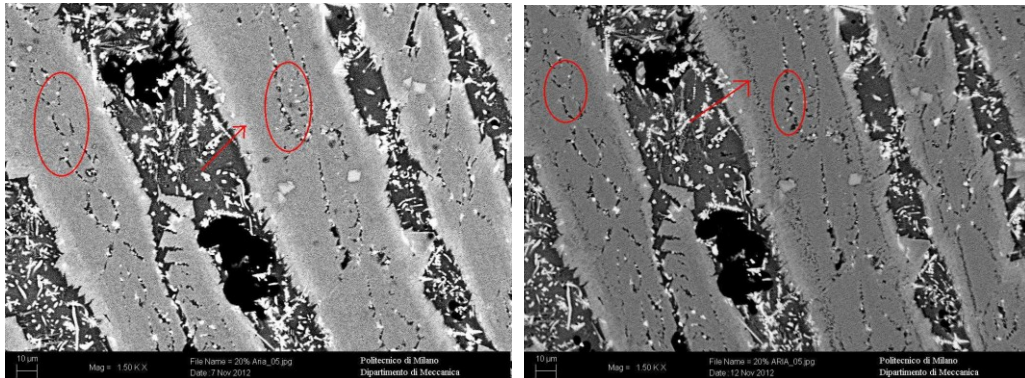


Figura 4.17 – Micrografie morfologiche del campione 20_H_0.5 a 3000x, prima del test di cessione (sinistra) e dopo (destra)

4.6 Influenza dei fattori sulla microstruttura

Richiamando quanto esposto, si procede ora evidenziando le correlazioni emerse tra i dati sperimentali ed individuando quali condizioni consentano di ottenere i migliori risultati, tracciando così la strada per future sperimentazioni e implementazioni in impianti reali. In ordine verranno descritti gli effetti indotti dall'aggiunta di silice, della durata di trattamento in forno e della velocità di raffreddamento sulla microstruttura del campione.

4.6.1 Aggiunta di silice

Per quanto possa essere sembrato quasi scontato, il fattore predominante nella stabilizzazione dei fumi EAF è certamente l'aggiunta di silice, in quanto condizione necessaria al fine di ottenere fasi ternarie a base silicio-calcio-ferro in grado di formare strutture amorfe. Analizzando le micrografie ottenute al microscopio elettronico si nota subito una gran differenza in termini di costituenti microstrutturali, figura 4.18: i fumi EAF presentano diverse fasi, tutte di forma globulare, molte ad elevata concentrazione di calcio e, in quanto tali, con elevata tendenza ad idratarsi e dissolversi, rilasciando così una grande quantità di sostanze in acqua; aggiungendo circa il 20% in peso di sabbia silicea invece si ottiene facilmente una struttura ternaria a base silicio-calcio-ferro di per sé più stabile rispetto alle strutture fortemente calciche, in grado di

solidificare in forma amorfa metastabile migliorando ulteriormente dal punto di vista del rilascio.

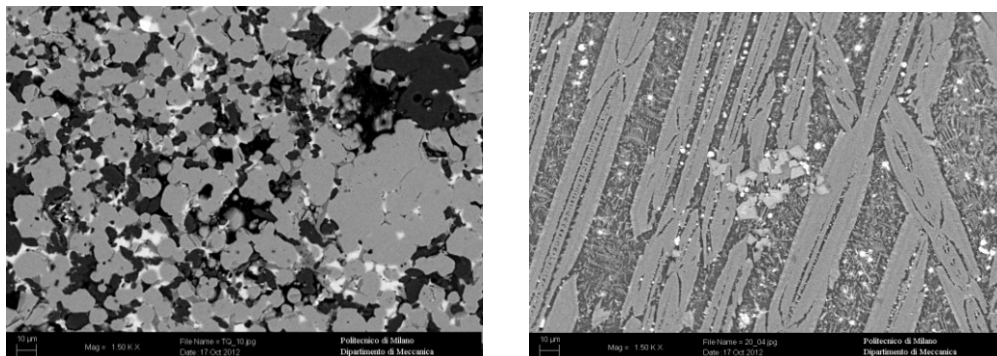


Figura 4.18 – Confronto tra micrografie riferite ai fumi EAF non trattati (sinistra) e il campione 20_A_0.5 (destra)

L'apporto di silice comporta la formazione e l'accrescimento di una fase cristallina, la ferrosilite, in quantità comparabili, se non superiori, a quanto osservato per la matrice ternaria amorfa che, al crescere del contenuto di silice, può presentarsi con la tipica composizione chimica della pseudo-wollastonite, della trdymite o della cristobalite.

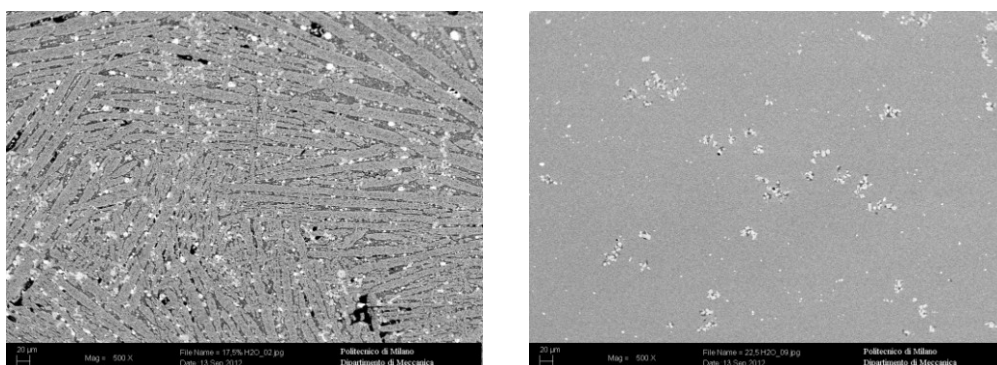


Figura 4.19 – Effetto dell'aumento di silice nei campioni raffreddati in acqua calma: 17.5_H_0.5 (sinistra) e 22.5_H_0.5 (destra)

Aumentando la velocità di raffreddamento l'incremento dell'apporto di silice comporta un altro effetto sulla microstruttura, ovvero si impedisce la cristallizzazione della ferrosilite, come mostrato in figura 4.19, ottenendo un'unica struttura amorfa al cui interno sono disperse solo le fasi più pesanti e alto fondenti, tipicamente franklinite, augite, zincite, cromite, bornite e solfuri di ferro, piombo, zinco o rame, tendenzialmente aggregate in forma di spinello.

4.6.2 Durata di trattamento in forno

La durata del trattamento in forno, oltre ovviamente alla temperatura, determina la capacità di portare a completa fusione o meno il campione studiato. Con riferimento alla figura 4.20, si osserva come lunghi periodi di mantenimento in forno non consentano alla ferrosilite di formarsi ed accrescersi, costituendo però una struttura parzialmente amorfa al cui interno cristallizzano fasi come l'augite. Tale fase si forma a seguito di una netta separazione degli ossidi presenti, che può avvenire solo per lunghi tempi di mantenimento in temperatura. Si osserva infatti come, al termine del raffreddamento, la fase amorfa costituente la matrice abbia un elevato tenore di allumina, mentre la seconda fase, ricca in magnesio, sia quella identificata dall'analisi XRD, quindi cristallina. Per quanto simile all'effetto dell'incremento combinato del tenore di silice e della velocità di raffreddamento, il solo aumento della permanenza in forno non permette il formarsi di una matrice amorfa omogenea, bensì di una struttura cristallina all'interno di una matrice amorfa, riconducibile per composizione chimica alla tridymite o alla cristobalite.

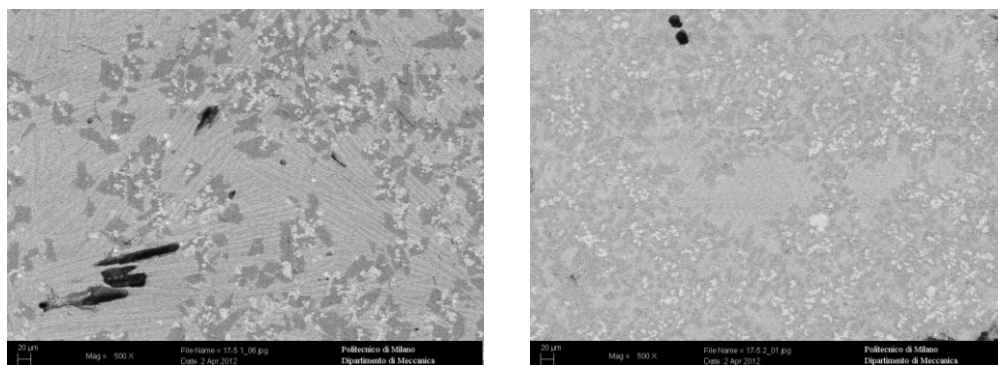


Figura 4.20 – Micrografie dei campioni 17.5_A_1 (sinistra) e 17.5_A_2 (destra)

4.6.3 Velocità di raffreddamento

Uno dei fattori certamente più influenti è la velocità di raffreddamento dei campioni, in quanto influisce direttamente sul modo in cui nucleano e accrescono i grani cristallini e sull'eventuale formazione di fasi amorfe metastabili.

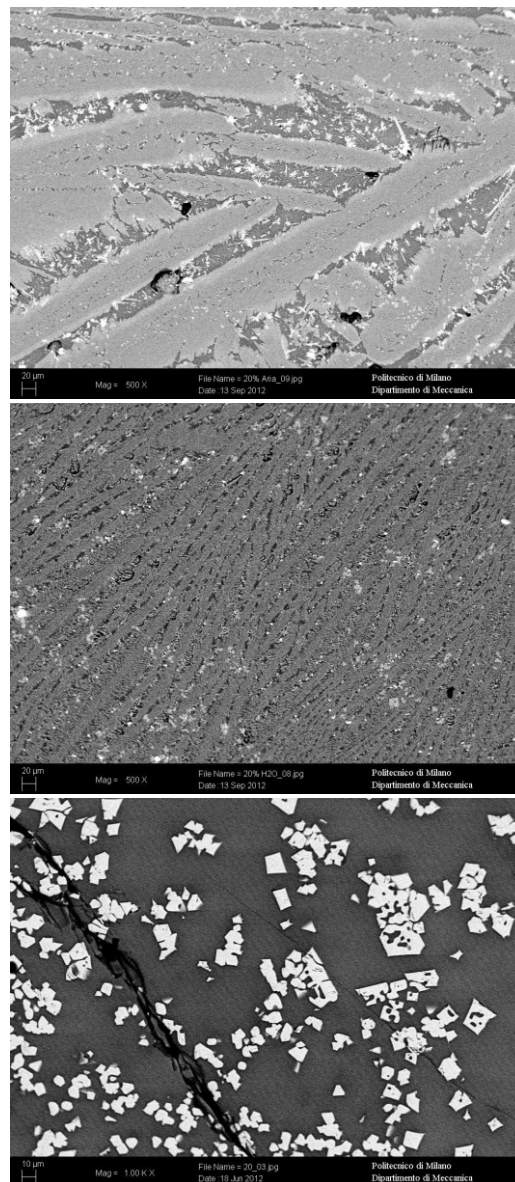


Figura 4.21 – Effetto dell'aumento della velocità di raffreddamento. Dall'alto verso il basso, i campioni 20_A_0.5, 20_H_0.5 e 20_HF_0.5

Come è possibile notare in figura 4.21, all'aumentare della velocità di raffreddamento della scoria si ottengono strutture di ferrosilite di dimensioni sempre più ridotte, proprio per via del minor tempo a disposizione dei grani cristallini di accrescersi durante il raffreddamento; con un raffreddamento molto spinto si riesce perfino ad annullare la nucleazione di tale fase, ottenendo una struttura amorfa predominante nel campione, al cui interno sono disperse le fasi più pesanti.

4.7 Influenza dei fattori sulla stabilità al rilascio

Si procede ora analizzando gli effetti dei fattori studiati sull'effettivo comportamento della scoria Waelz dal punto di vista del rilascio, facendo riferimento ai diagrammi in figura 4.22, 4.23 e 4.24. Si nota, innanzitutto, come il semplice fatto di trattare i fumi aggiungendo silice comporti un drastico abbassamento degli eluati degli elementi nocivi, eccezion fatta per lo zinco, il quale non verrà preso in piena considerazione in quanto, come detto nel paragrafo 3.2, oggetto di recupero insieme al piombo nella prima parte del processo Waelz.

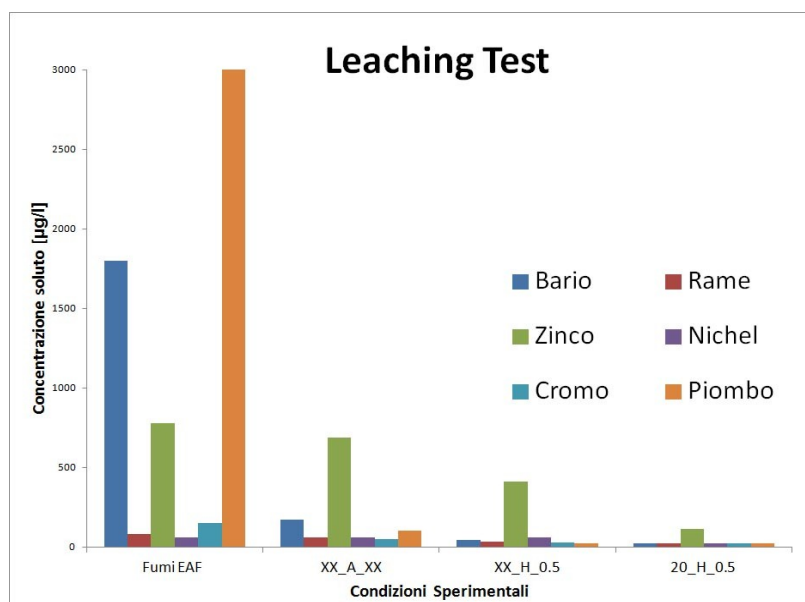


Figura 4.22 – Diagramma riassuntivo dei test di eluizione sui campioni analizzati, in cui si nota che l'ottimo è costituito dal campione 20_H_0.5

Le sostanze che subiscono i migliori effetti dal punto di vista del rilascio in acqua sono indubbiamente il piombo e bario che si presentano negli eluati con concentrazioni ridotte di ordini di grandezza (il piombo rilevato nei fumi tal quali è addirittura fuori scala nel diagramma, figura 4.22). Unico elemento che non sembra subire alcun effetto da parte del trattamento in forno è il nichel, il quale, seppur non eccedente di molto il limite consentito di 10µg/l già nei fumi non trattati, rientra al di sotto di tale soglia solo nel campione 20_H_0.5.

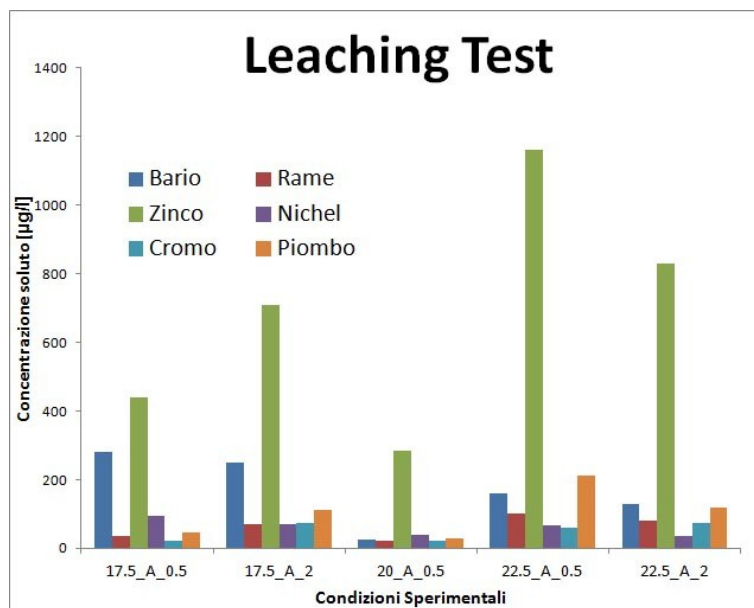


Figura 4.23 – Comportamento al rilascio dei campioni raffreddati ad aria

Analizzando il comportamento al rilascio da parte della scoria Waelz in funzione della durata di trattamento, facendo riferimento al diagramma in figura 4.23, si nota come un aumento della permanenza in forno non sembra migliorare la stabilità della scoria, specialmente per quanto riguarda gli elementi presenti negli eluati in frazioni inferiori. Questo perché, come mostrato nel paragrafo 4.2, figure 4.5, 4.6 e 4.7, prolungando la permanenza della scoria ad alte temperature, si consente ai diversi ossidi di segregarsi dalla matrice amorfa molto più facilmente rispetto a quanto avviene nei campioni trattati con tempi inferiori, ottenendo così delle strutture cristalline di augite che non sembrano in grado di promuovere la stabilità della scoria al rilascio. Considerando i parametri di conduzione del forno Waelz, la velocità con cui la carica viene processata, i costi dovuti ad un prolungamento del trattamento e le

problematiche di incrostazioni che ciò può comportare, si può affermare che conviene optare per dei trattamenti più rapidi che consentano comunque alla scoria di giungere a fusione e alla silice di solubilizzare in matrice amorfa fasi che altrimenti risulterebbero cristalline.

Dal punto di vista dell'aggiunta di silice, invece, si evidenzia in figura 4.23 e 4.24, un andamento interessante nei risultati, che presentano un minimo per valori pari al 20% in peso, come confermato in figura 4.24 con i campioni raffreddati in acqua calma. Questa condizione consente di ottimizzare non soltanto il comportamento della scoria dal punto di vista ambientale, ma permette una marcia del forno Waelz a temperature inferiori, in quanto dimostrato che il 20% in peso di silice aggiunta consente di raggiungere la fusione della carica già a 1150°C [10], operando in condizioni complessivamente non troppo acide, con i conseguenti vantaggi dal punto di vista della manutenzione dei refrattari e di tutte le problematiche relative alla conduzione del forno in tali condizioni.

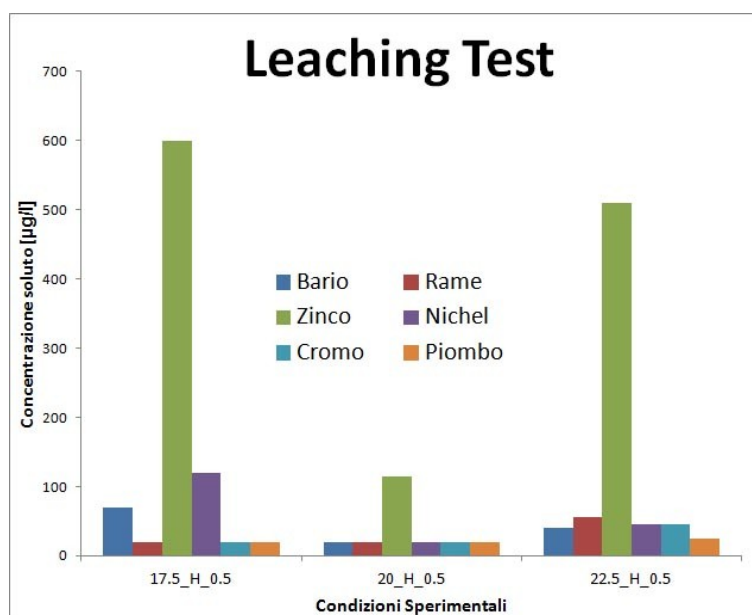


Figura 4.24 – Comportamento al rilascio dei campioni raffreddati ad acqua in funzione della percentuale di silice aggiunta

Questo risultato è probabilmente riconducibile alla formazione di una fase cristallina, con composizione intermedia tra akermanite e melilite (fase D), che

sembra essere più stabile rispetto a quelle formatesi per valori di silice aggiunta pari al 17.5% o il 22.5. Benché la scoria in queste condizioni non abbia struttura completamente amorfa, la fase cristallina formatasi sembra non subire un attacco da parte dell'acqua durante il test di rilascio (figure 4.17). Per questi motivi la comune pratica industriale di riduzione dei costi mediante delle aggiunte di silice più basse rispetto alle condizioni sperimentali di ottimo risulta essere fortemente sconsigliabile.

Considerando ora gli effetti della velocità di raffreddamento indotti sulla stabilità della scoria Waelz, riferendoci ai diagrammi in figura 4.22 e 4.24, risulta evidente come lo spegnimento della scoria risulta tanto più efficace quanto più velocemente viene eseguito. Questo viene confermato anche da un punto di vista microstrutturale, figure 4.12 e 4.16, in quanto si nota come i solfuri di ferro, rame e zinco (fase A) siano ormai presenti in frazioni molto minori, se non del tutto assenti, e solubilizzati dalla matrice amorfa; una diminuzione di concentrazione nel campione si verifica anche per gli spinelli (fase B) soprattutto nei campioni raffreddati in acqua forzata. Inoltre, nel campione al 17.5% di silice aggiunta e raffreddamento in acqua forzata, si riscontra che la fase B funge da nucleo per la formazione della ferrosilite cristallina (fase C). All'aumentare del tenore di silice, si verifica che la cristallizzazione della ferrosilite al bordo degli spinelli è fortemente inibita, permettendo così la formazione di una scoria a struttura principalmente amorfa, in cui la matrice di cristobalite ingloba tutte le altre specie osside impedendone una riorganizzazione. Nei campioni con raffreddamento in acqua calma la microstruttura, analoga da un punto di vista del tipo delle fasi presenti ai corrispettivi campioni raffreddati in aria, risulta essere comunque sufficientemente amorfa, infatti i risultati che si ottengono col test di rilascio sono hanno un andamento paragonabile ma con valori assoluti inferiori. Da ciò si evince che esiste un teorico punto di ottimo, per cui la scoria risulta essere conforme ai limiti di legge. Tale condizione si raggiunge aggiungendo ai fumi il 20% di silice e raffreddando il campione in acqua. Spingendo sulla velocità di raffreddamento, come accade per le scorie di altoforno raffreddate e frantumate con getti di acqua, si può ottenere un risultato ancora migliore, come giustificano le micrografie dei campioni trattati in acqua forzata.

Conclusioni

Questo lavoro di tesi ha indagato la possibilità di inertizzare le scorie provenienti dal processo Waelz attraverso una serie di esperimenti volti a simulare la parte finale del processo stesso. In particolare sono stati trattati fumi EAF aggiungendo diversi quantitativi di silice, mantenendo i crogioli in temperatura per tempi diversi e variando le condizioni di raffreddamento.

In base alle analisi sperimentali si può affermare che la microstruttura della scoria Waelz, simulata per rifusione dei fumi EAF con apporto di silice, si comporta secondo i seguenti meccanismi chiave:

- l'aggiunta di silice consente di modificare la struttura dei fumi EAF trasformando le fasi ricche di calcio in fasi ternarie a base silicio-calcio-ferro, a struttura prevalentemente vetrosa;
- al crescere dell'apporto di silice diminuisce la capacità della matrice vetrosa di solubilizzare al suo interno le strutture cristalline come la ferrosilite e di ostacolarne così la ricristallizzazione durante il raffreddamento;
- l'aumento della durata del trattamento in forno contribuisce alla fusione completa dei solfuri e la successiva solubilizzazione in matrice, per tenori di silice aggiunta non superiori al 20%;
- incrementando la velocità di raffreddamento si impedisce la nucleazione delle fasi cristalline calcio-silicatiche e si riduce l'accrescimento di quelle a base di ossido di ferro, ottenendo una struttura amorfa con basse frazioni di cristallinità.

Sebbene dal punto di vista prettamente microstrutturale sembrerebbe incentivato l'incremento combinato dell'apporto di silice, del tempo di trattamento e della velocità di raffreddamento, dal punto di vista della stabilità della scoria Waelz al rilascio questo non corrisponde per forza ad un miglioramento, infatti:

- la semplice aggiunta di silice ai fumi EAF, con conseguente formazione di strutture ternarie vetrose, riduce notevolmente la concentrazione di metalli pesanti nelle soluzioni ottenute dalla prova di lisciviazione;

- al crescere dell'apporto di silice non si verifica un miglioramento incondizionato del comportamento della scoria, bensì si evidenzia un punto di ottimo per il 20% in peso;
- la durata di trattamento non influenza in maniera apprezzabile la stabilità della scoria;
- il comportamento al rilascio in acqua migliora all'aumentare della velocità di raffreddamento;

La combinazione ottimale tra le variabili studiate, risulta perciò essere coincidente con le condizioni di ottimo relative al punto di fusione della carica del forno, il 20% di silice aggiunta, raffreddamento in acqua, per tempi di trattamento compatibili alla normale pratica operata negli impianti Waelz.

Sviluppi futuri

Avendo raggiunto il risultato prefissato mediante il campione 20_H_0.5, il cui risultato del test di rilascio in acqua non presenta alcuna sostanza oltre il limite consentito dalla legge, il passo successivo nello studio del comportamento della scoria Waelz non può essere altro che l'implementazione in impianti pilota e la verifica della bontà di quanto svolto in questo lavoro.

- [1] Reuse of Waelz slag recycled aggregate for structural concrete; S. Sorlini, C. Collivignarelli, G. Plizzari, M. Delle Foglie
- [2] Construction demolition wastes, Waelz slag and MSWI bottom ash: a comparative technical analysis as material for road construction; I. Vegas, J. A. Ibanez, J. T. San José, A. Urzelai
- [3] Siderurgia; W. Nicodemi, C. Mapelli; AIM
- [4] Sviluppi tecnologici negli impianti di abbattimento fumi per forni elettrici; G. Pansera, N. Griffini
- [5] Indirizzi tecnici per la progettazione e l'esercizio degli impianti di captazione ed abbattimento fumi provenienti da forni elettrici ad arco per la produzione di acciaio; DDG n. 22840 del 16 dicembre 2004
- [6] Il ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico in Italia; P. P. Milella; APAT
- [7] Alternatives for steelmaking dust disposal and recovery; N. Corna; SIAD S.p.A.
- [8] Application of the Waelz technology on resource recycling of steel mill dust; J. Ruetten
- [9] Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust; R. A. Shabkeh
- [10] Lead and zinc selective precipitation from leach electric arc furnace dust solutions; D. M. Lenz, F. B. Martins
- [11] Implementing industrial ecology through the incorporation of Waelz slag into clay bricks: thermal characterization of slag; N. Quijorna, R. Alonso-Santurde, G. San Miguel, J. R. Viguri, A. Andrés
- [12] Caratterizzazione microstrutturale di scorie provenienti dal recupero di fumi di acciaieria, A. Cologni

- [13] Scheda di sicurezza: quarzo macinato, versione 002, revisione Dicembre 2010
- [14] Fonte internet:
http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope
- [15] Melting and Transformation Temperatures of Mineral and Allied Substances; F. C. Kracek; Geological survey bulletin 1144-D, 1963
- [16] Introduction to X-ray powder diffraction, J. Connolly
- [17] Fonte internet:
http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_atomic_emission_spectroscopy
- [18] Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero, ai sensi degli articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997 n. 22, D.M. 05 Aprile 2006 n° 186, allegato 3
- [19] Fonte internet:
http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence
- [20] Characterization of steel mill electric-arc furnace dust; C. Rizescu, Z. Bacinschi, E. Stoian, A. Poinescu
- [21] Characterization of steel mill electric-arc furnace dust; T. Sofilic, A. Rastovan-Mioc, S. Cerjan-Stefanovic, Vjera Novosel-Radovic, M. Jenko
- [22] Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust; J. Machado, F. Andrade Brehm, C. Mendes Moraes, C. dos Santos, A. Vilela, J. B. da Cunha
- [23] Cement-Based stabilization/solidification of electric arc furnace dust; M. Pellizon Birelli, S. K. Ouki
- [24] Scheda mineralogica Ferrosilite; database Mineral Data Publishing, 2001

Si riportano in questo appendice i quattro tipi di diagrammi ternari utilizzati nel lavoro di identificazione delle fasi amorfe C ed E, non rilevabili mediante analisi XRD.

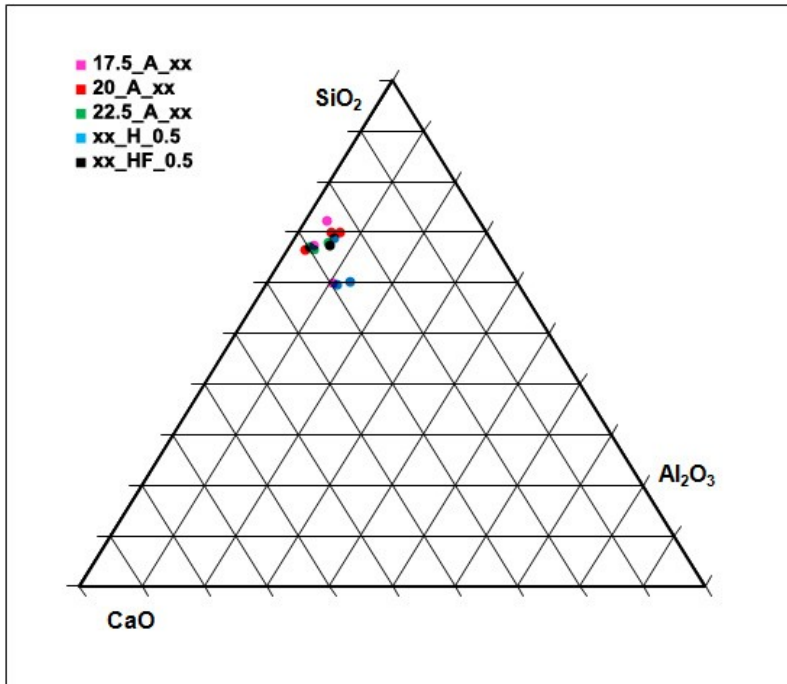


Figura A.1 – Fase C per ogni campione nel diagramma Si-Al-Ca

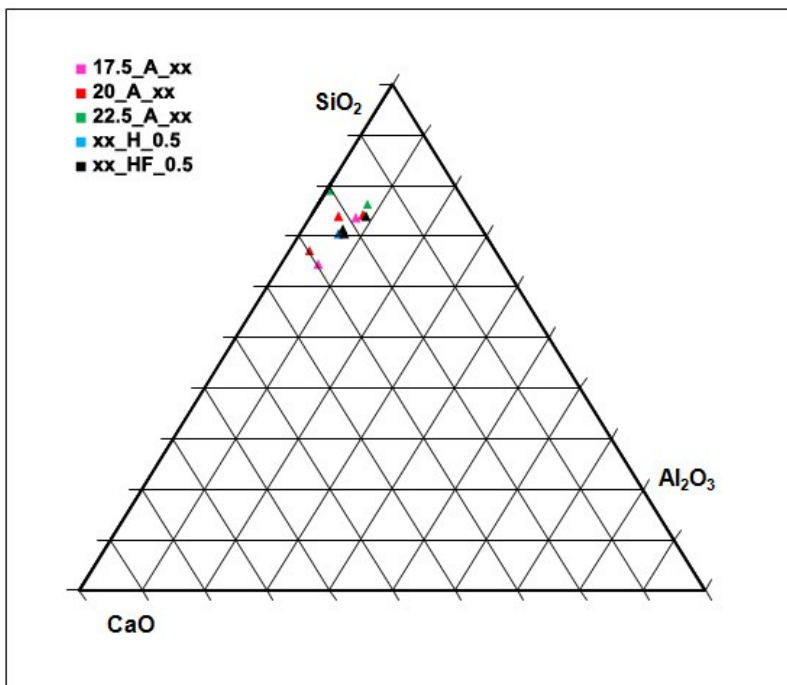


Figura A.2 – Fase E per ogni campione nel diagramma Si-Al-Ca

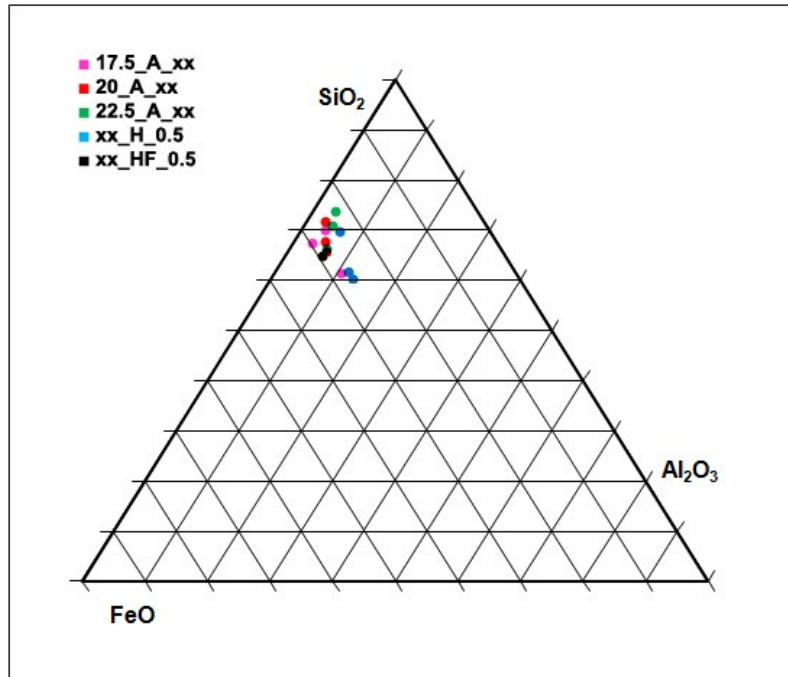


Figura A.3 – Fase C per ogni campione nel diagramma Si-Al-Fe

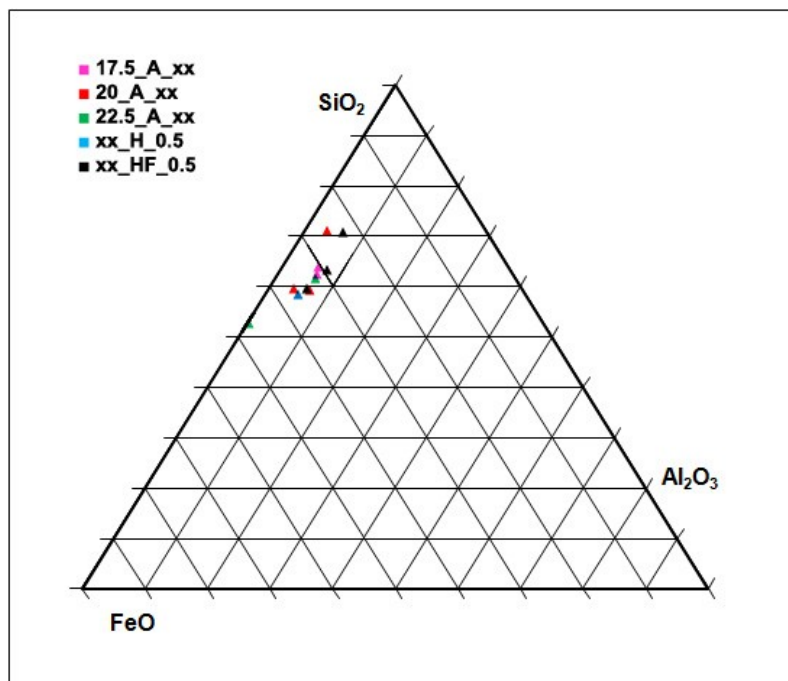


Figura A.4 – Fase E per ogni campione nel diagramma Si-Al-Fe

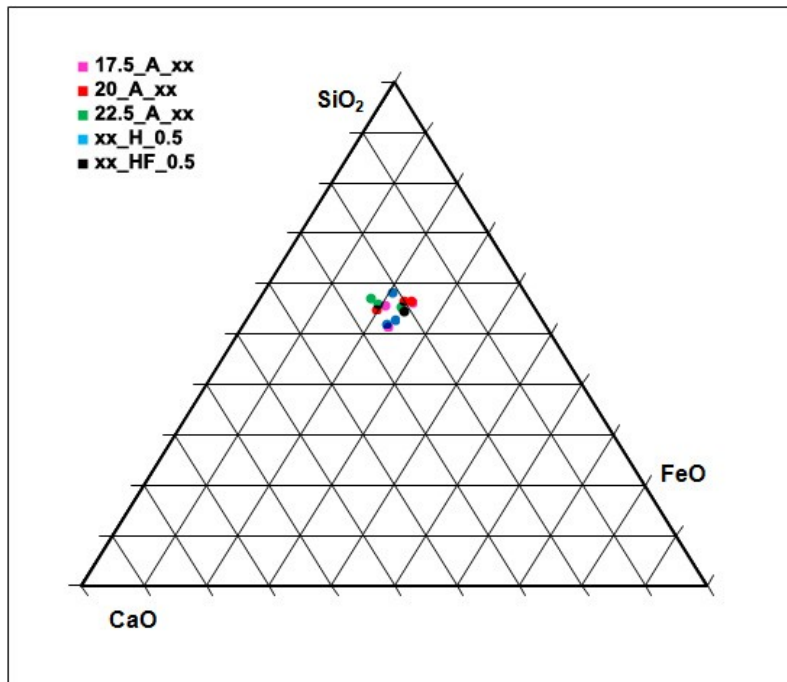


Figura A.5 – Fase C per ogni campione nel diagramma Si-Fe-Ca

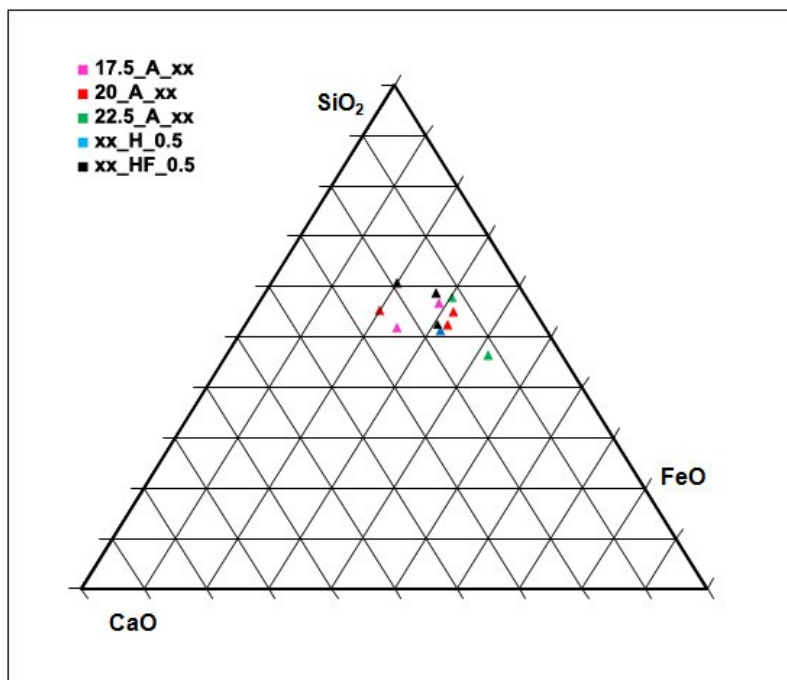


Figura A.6 – Fase E per ogni campione nel diagramma Si-Fe-Ca

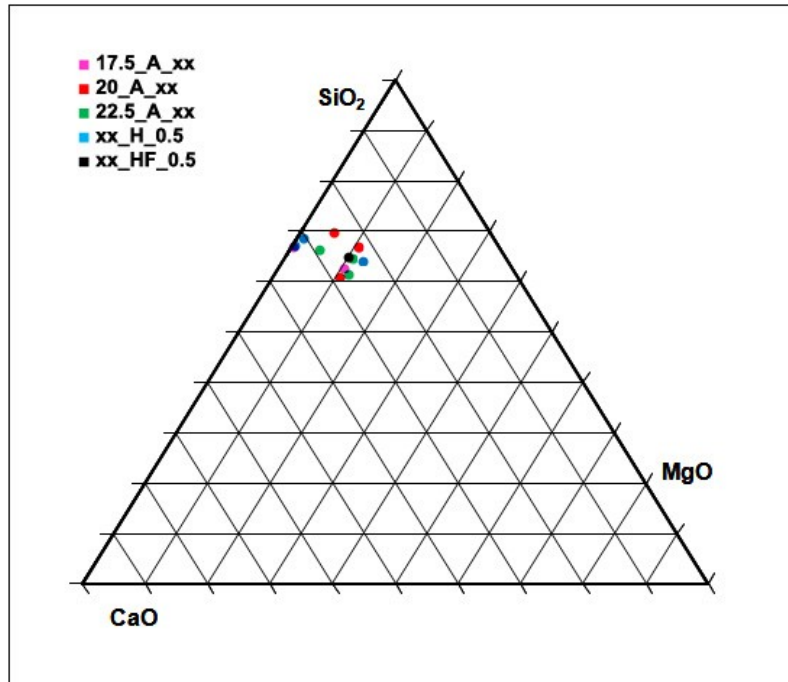


Figura A.7 – Fase C per ogni campione nel diagramma Si-Mg-Ca

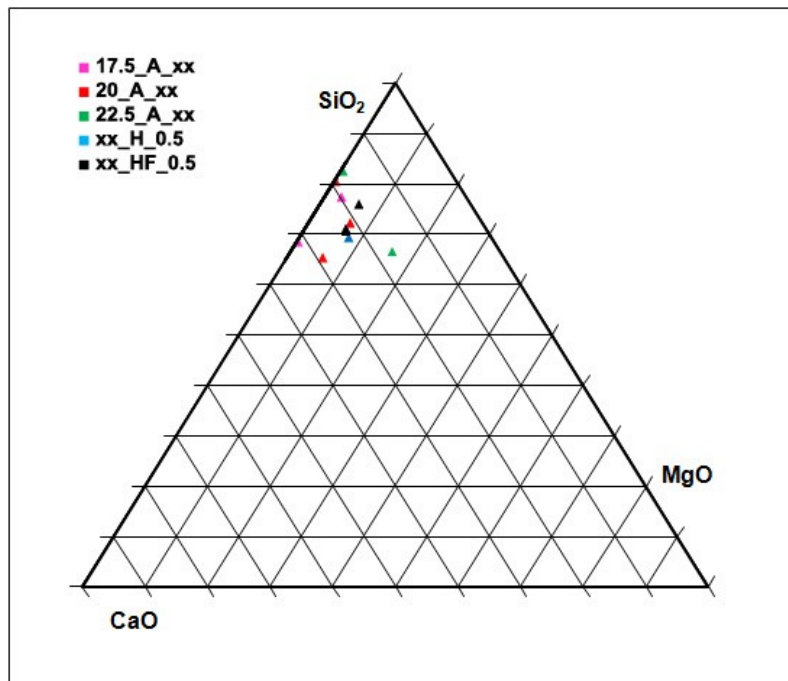


Figura A.8 – Fase E per ogni campione nel diagramma Si-Mg-Ca