

# POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea in  
Ingegneria Meccanica



Applicazione su scala industriale  
del processo di inertizzazione di scoria nera

Relatore: Prof. Carlo MAPELLI

Co-relatore: Ing. Davide MOMBELLI

Tesi di Laurea di:

Alberto MASSARI Matr.779523

Anno Accademico 2012 - 2013







# Indice Generale

<b>Sommario</b> .....	11
<b>1 Introduzione</b> .....	13
1.1 La produzione di acciaio in Italia.....	13
1.2 Descrizione e funzionamento EAF.....	14
1.3 Scarti di produzione dell'acciaio da forno elettrico ad arco.....	16
1.3.1 La scoria da EAF.....	18
1.3.2 La scorifica nell'EAF.....	23
1.4 Riciclo della scoria metallurgica.....	24
1.4.1 Applicazione nei manti d'usura.....	27
1.4.2 Strati portanti in misto cementato.....	29
1.4.3 Sottofondi stradali non legati.....	30
1.4.4 Applicazione nei conglomerati cementizi.....	31
1.5 Problematiche ambientali.....	32
1.5.1 Effetti dei principali inquinanti sull'uomo.....	37
Bibliografia.....	41
<b>2 Chimica-fisica della scoria EAF</b> .....	43
2.1 I Silicati.....	44
2.2 Alterazione dei silicati.....	46
2.2.1 Il carattere polare dell'acqua.....	47
2.2.2 Composti ionici in acqua.....	48
2.2.3 Weathering chimico.....	49
2.3 Principali fasi costituenti la scoria EAF.....	52
2.3.1 Wustite.....	52
2.3.2 Spinello.....	53
2.3.3 Larnite e Belite.....	54
2.3.4 Hatrurite e Alite.....	55
2.3.5 Gehlenite.....	56
2.3.6 Brownmillerite.....	57
2.4 Tipologie di trattamenti di stabilizzazione.....	58
2.4.1 Raffreddamento rapido.....	58
2.4.2 Aggiunta di magnesia.....	59
2.4.3 Rifusione.....	60
2.4.4 Ricottura.....	61
2.4.5 Aggiunta di silice.....	62
2.4.6 Aggiunta combinata.....	66
Bibliografia.....	69

<b>3</b>	<b>Procedura sperimentale</b> .....	71
3.1	Impianto .....	71
3.2	Campionamento .....	72
3.3	Caratterizzazione chimica e microstrutturale .....	73
3.4	Test di eluizione .....	75
	Bibliografia.....	77
<b>4</b>	<b>Risultati e discussione</b> .....	79
4.1	Analisi XRF .....	79
4.2	Analisi XRD .....	82
4.3	Analisi SEM.....	84
	4.3.1 Scoria 1 .....	84
	4.3.2 Scoria 2 .....	87
	4.3.3 Scoria 3 .....	89
	4.3.4 Scoria 4 .....	93
	4.3.5 Scoria 5 .....	95
	4.3.6 Confronto tra i campioni.....	97
4.4	Test eluizione .....	99
4.5	Caratterizzazione dopo lisciviazione .....	101
	4.5.1 Scoria1 .....	101
	4.5.2 Scoria 2 .....	104
	4.5.3 Considerazioni .....	107
	Bibliografia.....	113
	<b>Conclusioni</b> .....	115
	<b>Appendice Tabelle</b> .....	117

## Elenco delle Figure

1.1	a) Diagramma della produzione di acciaio europea 2011. b) Diagramma della produzione italiana 2011 di acciaio.....	13
1.2	Distribuzione degli impianti produttivi sul territorio italiano.....	14
1.3	Schema semplificato del forno elettrico ad arco.....	15
1.4	a) Diagramma della produzione del forno elettrico. b) Diagramma delle modalità d'uso della scoria EAF in Italia.....	17
1.5	Schema di un forno EAF, con indicate le principali reazioni.....	18
1.6	Polimorfismi della larnite e il suo ciclo di trasformazione.....	20
1.7	Influenza degli ioni sostituzionali nella stabilizzazione della $\beta$ -C2S.....	21
1.8	a) Foto di un forno elettrico durante le operazioni di scorifica b) Foto di una paiola colma di scoria fusa.....	24
1.9	Grafico rappresentativo la produzione di scoria negli anni 2008-2009-2010.....	25
1.10	Diagramma raffigurante le modalità di riutilizzo della scoria EAF.....	26
1.11	Applicazione nei manti d'usura di scoria EAF.....	29
1.12	Sottofondi stradali non legati.....	31
1.13	Applicazione nei conglomerati cementizi.....	32
1.14	Ripartizione del cromo nelle diverse costituenti strutturali nei sei provini utilizzati durante la sperimentazione.....	37
2.1	Schematizzazione della struttura tetraedrica dei silicati sopra descritti..	46
2.2	Distribuzione degli elettroni in $H_2$ e $H_2O$ .....	47
2.3	Dissoluzione di un composto ionico.....	49
2.4	Schema dell'idratazione dell'anorthite.....	51
2.5	Wustite.....	53
2.6	Larnite.....	54
2.7	Polimorfismi della larnite e il suo ciclo di trasformazione.....	55
2.8	Gehlenite.....	56
2.9	Brownmillerite.....	57
2.10	Profili di temperatura per le modalità di raffreddamento.....	60
2.11	Concentrazione di cromo in funzione della durata della ricottura per diverse temperature e a pressione parziale di ossigeno alta (a) e bassa (b)..	61
2.12	Dimensione del grano della fase spinello in funzione della basicità della scoria.....	62
2.13	Andamento della T di fusione in funzione della % di $SiO_2$ .....	63

2.14	Risultati del test di eluizione per Ba a) e Cr b) per scorie 6 as cast (1) 6_20Si_15 (2) 6_5Si_30 (3).....	64
2.15	Identificazione delle fasi mineralogiche al SEM a) campione 6#2 as cast b) campione 6_10S_15.....	64
2.16	Identificazione delle fasi mineralogiche del campione 6_10Si_15 tramite diagrammi ternari a) CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b) CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO c) CaO-SiO <sub>2</sub> -MgO.....	65
2.17	Diagrammi ternari con evidenziata la regione di formazione di 2CaO·SiO <sub>2</sub> .....	66
2.18	Influenza dell'aggiunta di MgO, FeO e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in scoria. ....	67
3.1	Schema semplificato della modifica attuata all'impianto di scorifica.....	72
3.2	a) Foto del campionamento della scoria b) mezzo meccanico durante le operazioni di movimentazione .....	72
3.3	Mixer per test di eluizione secondo normativa UNI EN 12457-2.....	75
4.1	Rappresentazione dei cinque campioni modificati e della scoria as-cast attraverso i diagrammi ternari a) CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b) CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO c) CaO-SiO <sub>2</sub> -MgO .....	80
4.2	Composizione chimica media (XRF) per le cinque colate in studio .....	81
4.3	Analisi XRD dei quattro campioni della scoria 1.....	82
4.4	Analisi XRD del campione as-cast e dei campioni modificati 1, 2 e 4. ...	83
4.5	Analisi SEM dei campioni a) 1B; b) 1C.....	84
4.6	Analisi SEM dei campioni a) 1D_2; b) 1D_3. ....	85
4.7	Identificazione delle fasi mineralogiche dei campioni appartenenti alla scoria 1, tramite diagrammi ternari a) CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b) CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO c) CaO-SiO <sub>2</sub> -MgO.....	86
4.8	Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 1 .....	86
4.9	Analisi SEM del campione a) 2A; b) 2B.....	87
4.10	Identificazione delle fasi mineralogiche dei campioni appartenenti alla scoria 2, tramite diagrammi ternari a) CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b) CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO c) CaO-SiO <sub>2</sub> -MgO.....	88
4.11	Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 2. ....	89
4.12	Analisi SEM dei campioni a) 3A; b) 3C; c) 3D_1; d) 3D_2.....	90
4.13	Identificazione delle fasi mineralogiche dei campioni appartenenti alla scoria 3, tramite diagrammi ternari a) CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b) CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO c) CaO-SiO <sub>2</sub> -MgO .....	91
4.14	Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 3 .....	92
4.15	Analisi SEM dei campioni a) 4B; b) 4C.....	93

4.16	Identificazione delle fasi mineralogiche dei campioni appartenenti alla scoria 4, tramite diagrammi ternari a) CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b) CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO c) CaO-SiO <sub>2</sub> -MgO.....	94
4.17	Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 4.....	95
4.18	Analisi SEM del campione a) 5A, b) 5B .....	96
4.19	Identificazione delle fasi mineralogiche dei campioni appartenenti alla scoria 5, tramite diagrammi ternari a) CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b) CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO c) CaO-SiO <sub>2</sub> -MgO.....	96
4.20	Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 5.....	97
4.21	Alcuni campioni di scoria durante l'eluato .....	99
4.22	Ripartizione media dei principali inquinanti nelle colate in studio da analisi XRF .....	100
4.23	Variazione di composizione chimica della scoria 1 prima e dopo lisciviazione .....	101
4.24	Figura 4.24 Analisi SEM del campione 1B a) prima e b) dopo lisciviazione e 1D c) prima e d) dopo lisciviazione. ....	102
4.25	Scoria 1 ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi prima e dopo eluizione .....	103
4.26	Variazione di composizione chimica della scoria 2 prima e dopo lisciviazione. ....	104
4.27	Analisi SEM del campione 2A prima a) e dopo b) lisciviazione.....	104
4.28	Analisi SEM del campione 2B a) prima e b) dopo lisciviazione. ....	105
4.29	Scoria 2 ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi prima e dopo eluizione .....	105
4.30	Relazione tra $\Delta G$ di reazione in un sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO- SiO <sub>2</sub> - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e la temperatura T .....	107
4.31	Analisi SEM del campione S1 a) as-cast b) dopo trattamento; e S2 c) as-cast d) dopo trattamento .....	107
4.32	Analisi XRD del campione S1 ed S2 a) as-cast b) dopo trattamento.. .	108

## Elenco delle Tabelle

1.1	Composizione chimica media della scoria da EAF .....	19
1.2	Indicazione degli intervalli dei valori di CLA e LA assunti per vari materiali naturali e per la scoria EAF .....	28
1.3	Indicazione dei limiti di concentrazione mg/l di inquinanti per rifiuti non pericolosi .....	33
1.4	Indicazione dei limiti di concentrazione mg/l dei principali inquinanti per rifiuti inerti.....	33
1.5	Indicazione dei limiti di concentrazione mg/l dei principali inquinanti per rifiuti pericolosi .....	33
1.6	Indicazione delle normative di riferimento per valutare la pericolosità della scoria, e relativa classificazione in base alla tipologia di riutilizzo per Italia Germania Francia e Spagna .....	34
1.7	Indicazione dei limiti di concentrazione nell'eluato descritti dalle normative italiane, tedesche francesi e spagnole (i limiti di Francia e Spagna sono in mg/kg di massa secca). .....	35
2.1	Principali fasi mineralogiche presenti in scoria EAF-C .....	43
2.2	Principali fasi mineralogiche presenti in scoria EAF-S .....	44
2.3	Formula e struttura dei silicati .....	45
2.4	Concentrazione nell'eluato di alcuni elementi trovati nella scoria trattata in laboratorio .....	63
2.5	Analisi chimica locale campione 6#2 as cast .....	64
2.6	Analisi chimica locale campione 6_10S_15.....	65
3.1	Campioni di scoria nera da EAF utilizzati .....	72
3.2	Indicazione dei limiti di concentrazione nell'eluato descritti nel D.M. 03 Agosto 2005 N. 201 e nel D.M. 05 Aprile 2006 .....	76
4.1	Composizione chimica della scoria as-cast e delle cinque scorie trattate (% in peso) determinata tramite XRF.....	79
4.2	Analisi chimica locale dei campioni 1B, 1C, 1D_2, 1D_3 .....	85
4.3	Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi nei campioni appartenenti alla scoria 1. ....	87
4.4	Analisi chimica locale dei campioni 2A, 2B.....	88
4.5	Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 2. ....	89
4.6	Analisi chimica locale dei campioni 3A, 3C, 3D_1, 3D_2. ....	91

4.7	Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 3.....	92
4.8	Analisi chimica locale dei campioni 4B e 4C.....	94
4.9	Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 4.....	95
4.10	Analisi chimica locale dei campioni 5A e 5B.....	96
4.11	Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 5.....	97
4.12	Concentrazione nell'eluato di alcuni elementi trovati nelle varie colate e valore del pH e COD.....	100
4.13	Analisi chimica locale del campione 1B e 1D dopo lisciviazione.....	103
4.14	Analisi chimica locale del campione 2A e 2B dopo lisciviazione.....	105
4.15	Analisi chimica locale dei campioni S1 e S2 as-cast e dopo trattamento.....	110



## Sommario

La produzione di acciaio in Italia è realizzata principalmente attraverso i forni elettrici ad arco. Questo metodo produttivo genera, oltre all'acciaio, un volume consistente di sottoprodotti ed in particolare di scorie nere. Diversi studi hanno evidenziato come questi sottoprodotti presentino ottime caratteristiche meccaniche per l'utilizzo nell'ambito delle costruzioni civili. La possibilità di riutilizzare questi aggregati è però limitata dalla presenza di elementi chimici inquinanti quali cromo, bario e vanadio. Per potere utilizzare questo sottoprodotto è quindi necessario effettuare una serie di test normati per determinare il suo comportamento a contatto con l'acqua. Qualora il rilascio non rispettasse la normativa, una serie di processi di additivazione sono stati sviluppati per rendere la scoria utilizzabile.

Precedenti test di laboratorio hanno evidenziato come il trattamento di inertizzazione tramite aggiunta di silice abbia permesso di modificare la microstruttura della scoria rendendola esente da problemi di cessione di inquinanti in ambiente.

Sulla base di questi risultati è stato installato un impianto in acciaieria per applicare tale trattamento su scala industriale.

La sperimentazione qui presentata è atta a valutare la corretta realizzazione in impianto, del processo d'inertizzazione. Tale obiettivo è stato raggiunto tramite l'analisi della composizione chimica e mineralogica della scoria modificata mediante analisi XRF, SEM-EDS e SEM-EBS.

Contrariamente a quanto evidenziato dalle analisi di laboratorio, la correzione effettuata in impianto non sembra essere stata efficace. La scoria sottoposta al test di eluizione ha presentato valori di lisciviazione del cromo e bario superiori ai limiti imposti dalla normativa.

Sembra che il trattamento non abbia generato risultati soddisfacenti a causa dell'assenza di un sistema di mescolamento della scoria. Alcune zone dei campioni hanno infatti presentato la medesima struttura della scoria *as-cast*. Per favorire la reazione di formazione di allumino-calcio silicati stabili, e difficilmente attaccabili dall'acqua, è necessario un raffreddamento lento, che mantenga la scoria liquida il più possibile poiché la cinetica e la diffusione allo stato liquido è favorita rispetto alle reazioni allo stato solido. Un'opportuna modifica dell'impianto, che apporti un miglior isolamento termico, come ad esempio l'introduzione della paiola, può far conseguire i risultati sperati in termini di stabilità della scoria una volta trattata.

**Parole chiave:** scoria EAF, stabilizzazione scoria nera, rilascio di cromo, addizione di silice ...

## Abstract

Steel production in Italy is realized mainly through the electric arc furnaces. This production method generates, in addition to steel, a significant amount of by-products and in particular of black slag. Several studies have shown that these products show excellent mechanical features within the civil construction. The possibility to reuse these aggregates, however, is limited by the presence of chemical pollutants such as chromium and vanadium, barium. To be able to use this by-product is therefore necessary to perform a series of tests normed to determine its behavior in contact with the water. If the release does not comply with the regulations, a series of processes of additives have been developed to make the slag suitable.

Previous laboratory tests have shown that the inerting treatment by addition of silica change the microstructure of the slag, making it free from the problems of disposal of pollutants into the environment.

On the basis of these results a steel plant has been modified to apply this treatment on an industrial scale.

Experimentation presented here is designed to evaluate the correct realization in the plant, of the process of inertization. This objective was achieved through the analysis of the chemical and mineralogical composition of the slag modified by XRF, SEM-EDS and SEM-BSE.

In contrast to the results of laboratory tests, the correction made in the plant has not achieved the desired results. The slag during the elution test presented leaching values of chromium and barium higher than the limits imposed by law.

It seems that the treatment did not generate satisfactory results due to the absence of a system of mixing of the slag. In fact, some areas of the samples showed the same structure of the slag as-cast

To promote the reaction of formation of calcium alumino-silicates stable, and hardly attacked by water, it is necessary to slow cooling, which maintains the slag liquid as much as possible because the kinetic and diffusion in the liquid state is favored compared to the state reactions solid. Proper modification of the system, which brings a better thermal insulation, such as Paiola, can make to achieve the desired results in terms of stability of the slag once treated.

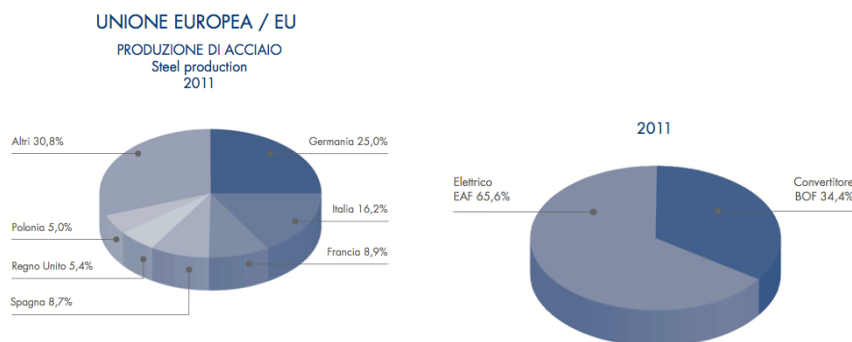
**Keywords:** EAF slag, stabilization black-slag, chromium realize, silica addition, ...

# Capitolo1

## Introduzione

### 1.1 La produzione di acciaio in Italia

L'Italia si conferma il secondo Paese produttore di acciaio dell'Unione Europea (dopo la Germania), con una produzione di acciaio di 27,3 milioni di tonnellate nel 2012, detenendo una quota pari al 16,1% della produzione europea, sostanzialmente stabile rispetto a quella dell'anno precedente (Fig. 1.1a) [1].



**Figura 1.1 a) Diagramma della produzione di acciaio europea 2011. b) Diagramma della produzione italiana 2011 di acciaio [1].**

L'acciaio è prodotto in larga misura con forno elettrico ad arco (EAF) che, insieme all'altoforno, rappresenta il sistema di produzione prevalentemente utilizzato dalle acciaierie:

- il ciclo a forno elettrico realizza la fusione del rottame ferroso, sfruttando le caratteristiche di completa riciclabilità dell'acciaio, a valle del quale si trovano i diversi processi di affinazione;
- il ciclo integrale fa uso di materie prime quali principalmente il minerale di ferro e il carbon fossile.

In Italia la produzione da forno elettrico rappresenta circa il 65,6% del totale (Fig. 1.1b), con 40 siti di produzione sparsi sul territorio (Fig. 1.2).

Questa ripartizione della produzione ha consentito all'Italia di essere il primo paese per volume di riciclo di rottame ferroso, con circa 20 milioni di tonnellate annue di materiale che viene rifuso nelle acciaierie nazionali.



Figura 1.2 Distribuzione degli impianti produttivi sul territorio italiano [2].

## 1.2 Descrizione e funzionamento EAF

I forni elettrici ad arco (Fig. 1.3) (EAF: *Electric Arc Furnace*) sono caratterizzati da ridotti costi d'investimento ma da maggiori costi di esercizio e le loro capacità produttive sono dell'ordine delle centinaia di migliaia di tonnellate annue. Questa tipologia d'impianto, grazie alla maggiore flessibilità di produzione rispetto all'altoforno, ha riscosso grande successo nei paesi più sviluppati, dotati di grandi quantità di rottami da smaltire.

L'alimentazione del forno elettrico è, infatti, costituita principalmente da rottame ferroso di varia qualità. Il mezzo fusorio è essenzialmente composto da un forno equipaggiato con tre elettrodi in grafite: l'arco scocca tra l'estremità di ciascuno dei tre elettrodi e la carica metallica, trasformando l'energia elettrica in calore in uno spazio limitato, raggiungendo anche temperature superiori ai 2000°C. Ove disponibile, il forno elettrico può però essere impiegato per l'estrazione di acciaio da minerale preridotto (DRI).

In generale gli impianti che utilizzano l'EAF sono costituiti da un parco rottami, una sezione di preparazione della carica (cesoiatura, pressatura) nonché di preriscaldamento della carica (realizzato con l'utilizzo di parte del calore sensibile dei fumi), dalla sezione del forno e dalla linea di trattamento dei fumi captati dal forno e dagli impianti ausiliari. Completano l'impianto le linee di trasformazione dell'acciaio in prodotti finiti piani o lunghi, con prevalenza di questi ultimi.

Gli impianti basati sull'EAF, sono di taglia generalmente medio bassa. L'unità media è costituita da un forno avente una capacità di bacino di circa 70 tonnellate di acciaio liquido e può arrivare nei moderni impianti fino a 120 t, la produzione media annuale si aggira sulle 400.000÷500.000 t/a e gli investimenti sono molto minori di quelli di un impianto a ciclo integrale (da qui il termine di mini acciaierie o *minimill*).

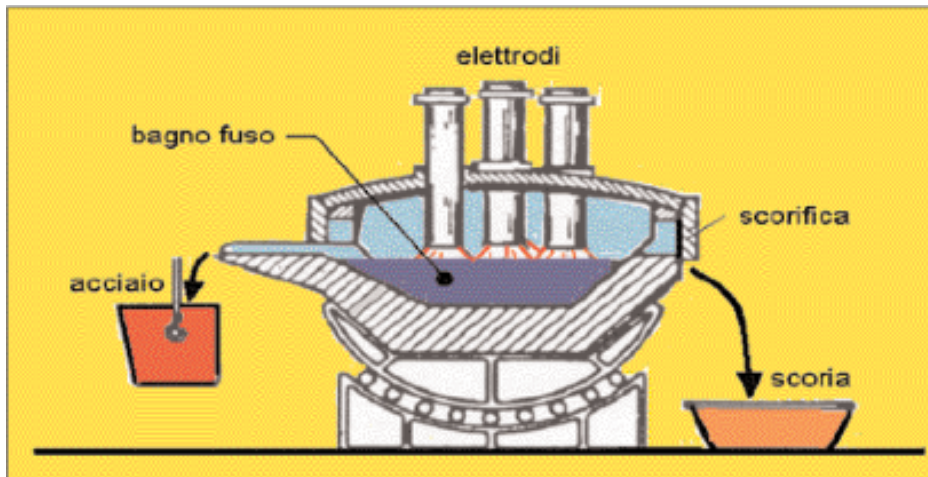


Figura 1.3 Schema semplificato del forno elettrico ad arco.

Nel processo di fabbricazione dell'acciaio al forno ad arco si possono distinguere tre operazioni principali: il caricamento del forno, la fusione del materiale caricato, l'affinazione per il raggiungimento della composizione chimica e della temperatura prescritte per il tipo di acciaio da produrre. Le prime due operazioni, che incidono fortemente sulla produttività del forno, sono da condurre il più velocemente possibile e limitazioni a tale velocità sono poste solo dalle condizioni dell'impianto (sistema di carica adottato, potenza elettrica disponibile) e dal tipo di materiale di carica (ad esempio densità del rottame). La durata dell'affinazione è invece condizionata dal tipo di acciaio da produrre e dai requisiti qualitativi posti in relazione alle materie prime impiegate. Con riferimento ai materiali di carica si hanno due tipi di esercizio del forno elettrico con carica solida: processo ghisa-rottame e carbone-rottame. Le differenze fra i due sono abbastanza trascurabili, poiché il quantitativo di ghisa in carica in genere non supera quello minimo necessario per la carburazione, cioè per raggiungere a fine fusione il tenore di carbonio più conveniente per la successiva condotta dell'affinazione: la ghisa in carica difficilmente supera il 10 -15% della carica totale. Il tipo di processo più diffuso è quello carbone-rottame, dato che questa carica risulta in molte circostanze la più economica. Per carburare il metallo si impiega per lo più coke o antracite. Un materiale di carica interessante per l'impiego nei forni elettrici sono i preridotti di ferro, sotto forma di spugna, pellets o anche di bricchette. Vi è oggi qualche acciaieria elettrica che impiega

previdotti su piena scala industriale, anche per la maggiore pulizia della materia prima in termini di elementi non desiderati. Subito dopo la carica ha inizio la fusione. Difficilmente tutta la carica di rottame può essere contenuta nel crogiuolo, per la sua eccessiva voluminosità: quindi non appena fusa la carica della prima cesta, si effettua una seconda carica, e così via fino al completamento. Le operazioni di carica nei forni a volta mobile e carica effettuata con ceste a fondo apribile, richiedono interruzioni di soli pochi minuti, con ridotta dispersione di calore, dopo di che si riprende la fusione. Quando la fusione è completata ha inizio l'affinazione. Questa richiede, nel caso del processo basico, la formazione di scorie di composizione chimica e viscosità controllate, con aggiunte di calcare, calce e spatofluore; si conduce contemporaneamente l'ossidazione del carbonio, con aggiunte di minerale di ferro o scaglie di laminazione sino a giungere al tenore di carbonio finale desiderato per l'arresto. Generalmente le scorie di fusione vengono eliminate con una scorifica prima di iniziare l'affinazione ossidante. Qualora si faccia uso di ossigeno gassoso, si procede al soffiaggio per una veloce decarburazione. Nel corso dell'affinazione ossidante si ha come obiettivo, oltre l'eliminazione del carbonio anche la defosforazione. Portato il carbonio al livello desiderato per l'acciaio da fabbricare, si arresta la decarburazione, eliminando con una scorifica le scorie ossidanti, rinnovandole con la aggiunta di calce, iniziando eventualmente la disossidazione in forno (ad esempio con alluminio o lega FeSiMn). Nel caso di acciai semplici al carbonio o basso legati e comunque sempre che non sia prevista una successiva affinazione riducente, si procede subito alla colata in siviera, facendo le aggiunte correttive e disossidanti finali [3].

### **1.3 Scarti di produzione dell'acciaio da forno elettrico ad arco**

La produzione di acciaio da EAF è accompagnata da ingenti volumi di scorie, circa 100 kg per tonnellata di acciaio prodotto e da minori quantità di altri rifiuti fra i quali, principalmente, polveri da abbattimento fumi, scorie di metallurgia secondaria, refrattari (Fig. 1.4a).

Il riutilizzo di questi residui è ormai prassi seguita in Europa e in tutti i principali Paesi avanzati del mondo (Fig. 1.4b) in risposta alla necessità e allo stimolo di realizzare un modello di sviluppo sostenibile, fondato sulla riduzione del consumo di risorse naturali e sulla minimizzazione della produzione di rifiuti. In quest'ottica molti dei residui, un tempo considerati rifiuti e quindi unicamente materiali da smaltire, hanno iniziato e completato un percorso virtuoso di valorizzazione, trasformandosi da problema in risorsa e assumendo una vera e propria dignità e qualifica di prodotto.

I materiali che originano, se opportunamente gestiti, rappresentano oggi sempre

più un'ottima risorsa sostitutiva o complementare dei prodotti derivanti dalle risorse naturali. Grazie alla messa a punto di processi produttivi controllati, attingendo alle migliori tecnologie disponibili e al più avanzato *know-how* presente sul mercato, è possibile ottenere dei prodotti conformi alle esigenze del mondo delle costruzioni edili e stradali, e dei materiali che possono sostituire in parte o totalmente i prodotti tradizionali.

Dal punto di vista ambientale i vantaggi che si ottengono dalla valorizzazione e dall'utilizzo della scoria sono molteplici: minimizzazione della produzione di rifiuti da avviare a smaltimento, riduzione dello sfruttamento delle risorse naturali e del ricorso a attività impattanti sul territorio quali le cave per l'estrazione di inerti, risparmio energetico e diminuzione di emissioni di CO<sub>2</sub> [4].

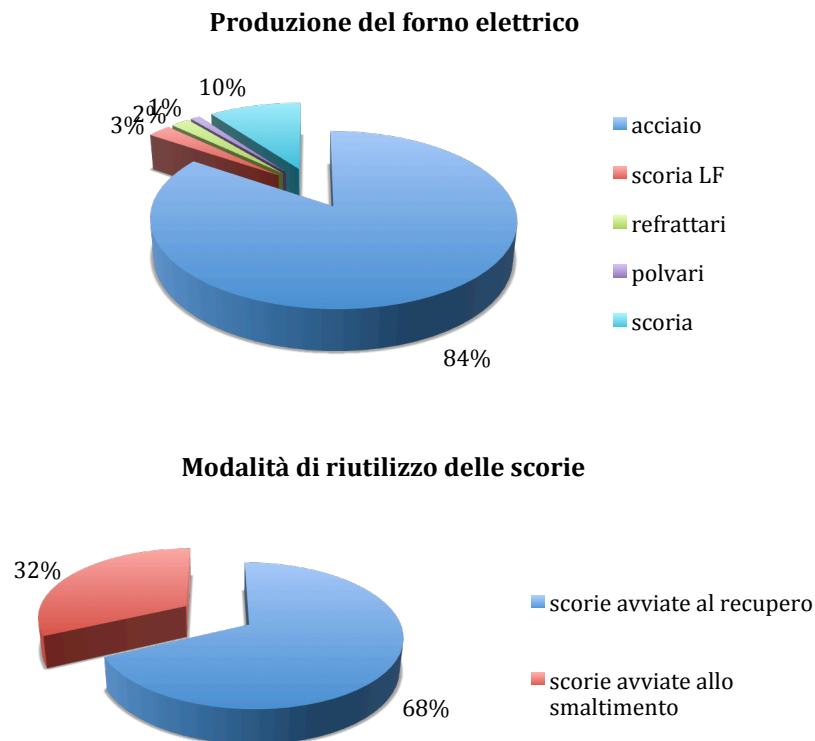


Figura 1.4 a) Diagramma della produzione del forno elettrico[4]. b) Diagramma delle modalità d'uso della scoria EAF in Italia[4].

### 1.3.1 La scoria da EAF

Il forno elettrico ad arco (Fig. 1.5) produce, oltre all'acciaio, come già anticipato, un materiale denominato scoria di acciaieria, che si forma sopra il bagno di fusione dell'acciaio, come risultato dell'ossidazione del rottame e dei composti generati dagli additivi inseriti nella carica del forno elettrico.

La scoria di acciaieria varia a secondo del tipo di acciaio che si produce (scoria EAF-C dalla produzione di acciaio al carbonio e scoria EAF-S dalla produzione di acciaio inossidabile/altolegato) e la sua composizione chimica può presentare differenze legate alla tipologia del rottame utilizzato, alla quantità di ossigeno insufflato nel bagno e alla pratica di conduzione del forno.

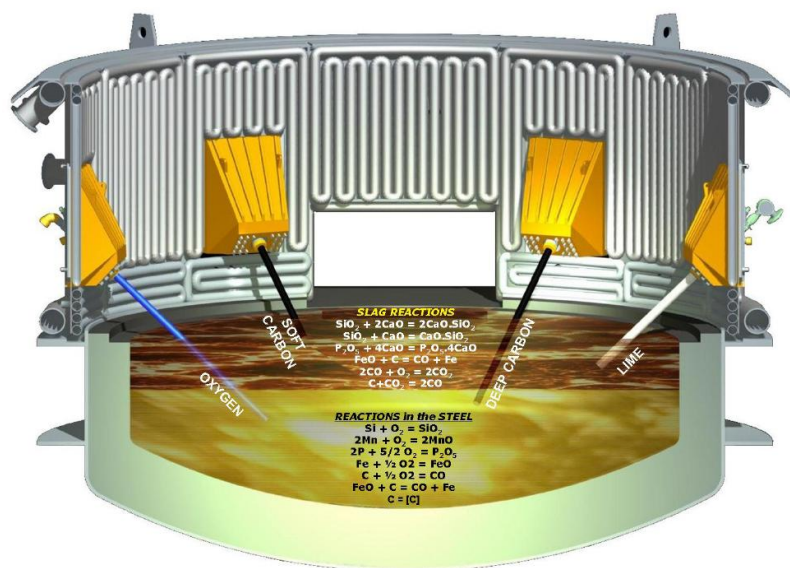


Figura 1.5 Schema di un forno EAF con indicate le principali reazioni.

Durante il processo produttivo la scoria è costituita dal solo liquido o dal liquido e da una frazione solida, quest'ultima costituita prevalentemente da silicati di calcio e da  $\text{CaO} \cdot \text{FeO}$  mentre la frazione liquida risulta costituita prevalentemente da magnesio-wustite, ossia ossido di ferro.

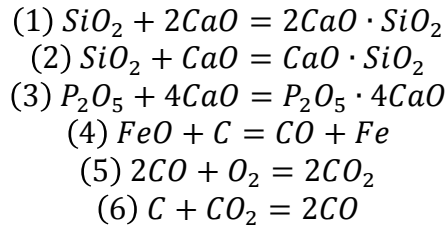
La frazione solida dipende prevalentemente dalla quantità di ossidi presenti in scoria: all'aumentare della concentrazione di  $\text{MgO}$  e di  $\text{CaO}$  e al diminuire della concentrazione di ossidi di ferro aumenta la frazione solida presente in scoria [5]. La formazione della fase solida risulta importante per garantire il raggiungimento di due obiettivi:

- mantenere una viscosità che consenta la formazione dell'emulsione;
- garantire la presenza in scoria di magnesio-wustite in cui l'attività di  $\text{MgO}$  sia sufficientemente alta da evitare l'attacco dei refrattari.

Durante il regime fusorio del forno, sulla superficie della scoria si realizzano numerose reazioni che ne determinano la composizione chimica, le principali,



riportate di seguito, consistono nella complessazione della calce (1)(2) ad opera della silice, nel sequestro del fosforo tramite l'aggiunta di calce (3) e nella formazione di ossido di carbonio (4)(5)(6) grazie all'adduzione del polverino di coke.



Perciò la composizione chimica delle scorie ottenute dalla produzione dell'acciaio all'EAF è costituita da ossidi di vari metalli, che per una percentuale di circa il 90% del peso della scoria sono ossidi di calcio, ferro, alluminio, magnesio e silicio (Tabella 1.1). In particolare, alcuni ossidi come quelli di calcio, silicio ed alluminio derivano dalle materie prime aggiunte al bagno (additivi), l'ossido di ferro deriva principalmente dalla ossidazione del bagno metallico, mentre la magnesia può essere sia intenzionalmente aggiunta ma può anche provenire dall'erosione dei mattoni refrattari del forno da parte della scoria liquida. Il rimanente 10% è costituito da impurità connesse alla qualità del rottame ferroso (Cr, Mo, Ti, V, Cu, ecc.) [6].

EAF Slag			
Componenti principali % in peso		Elementi in tracce (mg/Kg)	
CaO	25 - 35	As	< 15
CaOfree	0 - 4	Cd	< 30
SiO <sub>2</sub>	8 - 18	Cr	5000 - 22000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 - 10	Cu	< 300
MgO	2 - 9	Hg	< 0.5
Fetotal	20 - 30	Ni	< 70
Mntotal	2-8	Pb	< 90
CaO/SiO <sub>2</sub>	1.7 - 4.0	Zn	< 900

Tabella 1.1 Composizione chimica media della scoria da EAF.

Queste scorie, a causa dell'aggiunta di elementi come la calce (fino a 40 kg per tonnellata di acciaio) e la magnesia, sono di tipo alcalino, basicità necessaria per evitare di incorrere in un attacco chimico dei refrattari del forno. Queste scorie sono particolarmente ricche di ossidi di ferro rispetto a quelle provenienti

dall'altoforno, infatti la percentuale in peso varia tra il 14% ed il 45% in base alla gestione del processo. Per questo motivo la scoria assume una colorazione scura, da cui deriva la dicitura "scorie nere" [7].

La scoria, dopo la scorifica, presenta due problematiche legate a movimentazione, stoccaggio e reimpiego: il *dusting* o polverizzazione e l'instabilità volumetrica.

Il fenomeno del *dusting*, secondo i risultati dello studio di M. Kasina et al. [8] è dovuto alla forma allotropica e alla composizione chimica di uno dei suoi costituenti principali, la larnite ( $C_2S$ ). In merito al polimorfismo, la  $C_2S$  esiste in quattro forme allotropiche ben definite:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  (Fig.1.6).  $\alpha$ - $C_2S$  è stabile alle alte temperature ( $> 630^\circ C$ ). A temperature inferiori a  $500^\circ C$ ,  $\beta$ - $C_2S$  inizia trasformare in  $\gamma$ - $C_2S$ . Questa trasformazione produce una dilatazione volumetrica fino al 10%. Se il processo di raffreddamento della scoria è lento, ciò permette la trasformazione da  $\beta$ - $C_2S$  a  $\gamma$ - $C_2S$ , inducendo la rottura dei cristalli e la disgregazione della scoria, causando una notevole quantità di polvere.

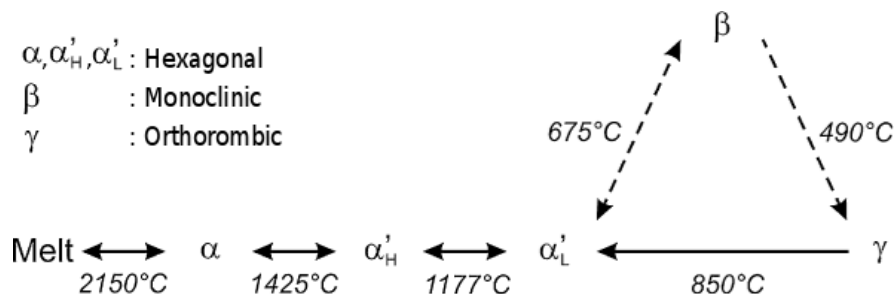


Figura 1.6 Polimorfismi della larnite e il suo ciclo di trasformazione.

Per ridurre il *dusting* e ottenere un prodotto utilizzabile in ambito civile, alcuni studi [9] riportano come aggiunte di determinati elementi (Fig1.7) sostituzionali del calcio, quali bario e potassio abbiano un effetto stabilizzante che evita la trasformazione da  $\beta$ - $C_2S$  a  $\gamma$ - $C_2S$  durante il raffreddamento.

In merito all'assorbimento di elementi sostituzionali da parte del disilicato di calcio, da letteratura [10], risulta che la forma allotropica  $\alpha$ - $Ca_2SiO_4$  detta bredigite, sia altamente incline ad assorbire un elevata quantità di bario, comportando durante la sua dissoluzione un ingente rilascio di questo inquinante.

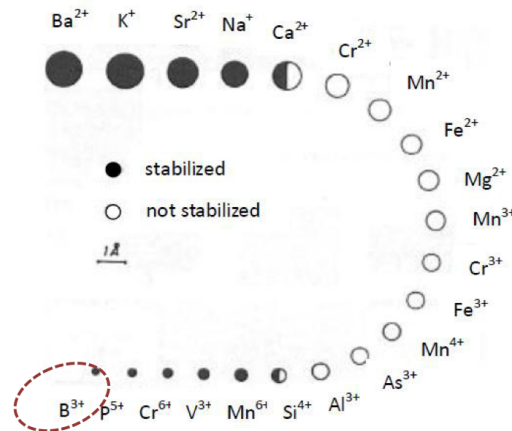
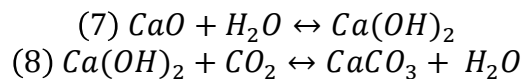


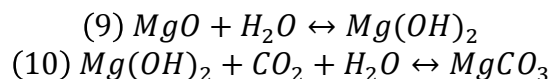
Figura 1.7 Influenza degli ioni sostituzionali nella stabilizzazione della  $\beta$ -C2S

Dal punto di vista della composizione chimica della larnite, è stato osservato da Kasina e Michalik [8] che se caratterizzata da un contenuto di calcio superiore a quello stechiometrico è sottoposta a decomposizione accelerata accompagnata dal rilascio di CaO. La CaO rilasciata durante la decomposizione della larnite unitamente alla frazione di CaO libera che può essere presente in scoria a seguito delle operazioni di affinazione, in presenza di acqua subisce idratazione con conseguente formazione di Portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). La cristallizzazione della Portlandite causa un aumento del volume e un abbassamento del grado di coerenza delle scorie.

La stabilità volumetrica, parametro fondamentale della scoria per valutarne un possibile riutilizzo nel settore edile, è proporzionale alla quantità di CaO e MgO libere presenti in scoria. Più precisamente l'instabilità volumetrica è dovuta all'incremento di volume causato da idratazione e carbonatazione di CaO e MgO secondo le reazioni:



La CaO libera presente nella scoria, se esposta all'umidità, si combina all'acqua creando l'idrossido, e in combinazione con l'ossido di carbonio presente nell'atmosfera si trasforma in un carbonato che ha un volume maggiore. La conseguenza di tutto ciò è il rigonfiamento della scoria. In analogia a quanto detto per la calce, le reazioni di trasformazione della MgO libera in  $\text{MgCO}_3$  si verificano come segue:



L'eliminazione della possibile instabilità volumetrica causata dalla presenza di CaO e/o MgO è più comunemente gestita con metodi di stagionatura della scoria (esposizione della scoria solida alle condizioni atmosferiche per un certo periodo di tempo per trasformare la Ca/Mg - ossido in Ca/Mg - idrossido) [11].

L'Indice di basicità ( $BI = CaO/SiO_2$ ) è uno dei parametri più importanti che caratterizza le proprietà tecniche e la stabilità della scoria. Si ritiene che il rischio d'idratazione e di disintegrazione sia minore nel caso di scoria con bassi valori di BI.

Dopo la scorifica, per ridurre il *dusting* e generare un prodotto più omogeneo, la scoria subisce un rapido raffreddamento, da circa 1600°C alla temperatura ambiente. Questo raffreddamento rapido sebbene non produca come nelle scorie acide una struttura vetrosa, limita la fase di accrescimento dei cristalli ottenendo una scoria uniforme in termini di composizione chimica e caratteristiche meccaniche e consente l'ottenimento di un materiale meno poroso, con ridotto rapporto superficie su volume, determinando una minore predisposizione alla disgregazione.

La solidificazione in blocchi avviene all'aria o a volte accelerando il processo tramite spruzzi d'acqua; in tal modo può tuttavia rimanere all'interno dei blocchi ancora una certa quantità di calce libera potenzialmente soggetta a idratazione o carbonatazione.

Per dare il tempo alla scoria di stabilizzarsi viene sottoposta ad un'adeguata stagionatura variabile anche in base alla pezzatura durante la quale si realizza naturalmente l'idratazione e la carbonatazione della frazione di ossido di calcio e di ossido di magnesio non legati. Onde evitare che si verifichino problemi di rigonfiamento delle scorie, la concentrazione di calce libera presente deve risultare minore del 2% [11]. In letteratura sono riportati solo pochi esempi di impianti che utilizzano una maturazione umida del materiale; molti produttori invecchiano la scoria semplicemente esponendola alle condizioni climatiche per un periodo di almeno 2 mesi prima di poterla considerare utilizzabile in applicazioni più sensibili al problema appena accennato. Ultimato il processo di stagionatura il minerale può ancora possedere al suo interno una parte ferroso-metallica, rappresentata da inclusioni di acciaio, che vengono estratte tramite deferrizzatore magnetico ed eventuali fasi di frantumazione.

Data la loro composizione chimica, le scorie di acciaieria elettrica possono essere considerate come rocce provenienti dalle eruzioni vulcaniche composte prevalentemente da calcio e alluminio silicati ed ossidi di ferro.

L'assimilazione della scoria alle rocce dure naturali ha aperto la possibilità di sostituire i tradizionali materiali usati come inerti con questo sotto prodotto in diversi settori, tra cui quello delle costruzioni, permettendo così di ridurre i costi di smaltimento, conferendole un nuovo valore e divenendo anch'essa materia prima per l'industria edile.

A dimostrazione di quanto affermato, la scoria, dopo la stagionatura, subisce una doppia fase di frantumazione effettuata dapprima con un frantoio a mascelle e poi rifinita con un frantoio a cono. Attraverso le fasi di stagionatura, di frantumazione e di vagliatura la scoria grezza viene trasformata in prodotto generalmente suddiviso in tre diverse frazioni granulometriche: sabbia e graniglia (pezzatura 0-4 mm), graniglia (4-8 mm) e graniglia e pietrisco (8-12 mm). L'intero processo produttivo è strettamente integrato con quello siderurgico e gli utilizzi civili successivi a cui i derivati sono destinati risultano compatibili con la normativa ambientale italiana di riferimento, concretizzando lo spirito dello "Zero Waste" che l'industria siderurgica ha cominciato a perseguire nell'ultimo decennio [12].

### 1.3.2 La scorifica nell'EAF

Le operazioni di scorifica hanno la funzione principale di rimuovere la scoria dal bagno per rinnovare la sua funzione affinante e protettiva. Durante le fasi di fusione o affinazione, alcuni elementi non desiderati sono ossidati e a causa della minore densità rispetto al metallo fuso si depositano in superficie formando la scoria.

Risulta vantaggioso rimuovere quanto più fosforo possibile nella scoria nel più breve tempo possibile; durante le operazioni di rigonfiamento della scoria, il carbonio iniettato all'interno della scoria riduce l'FeO a ferro metallico e nel processo produce monossido di carbonio che favorisce tale fenomeno. Se la concentrazione di fosforo nella scoria non è stata ridotta prima di quest'operazione, il fosforo ritornerà nell'acciaio, per questo, la rimozione della scoria elimina la possibilità che il fosforo venga riassorbito dall'acciaio [13].

L'operazione di scorifica viene effettuata al termine della fusione e consiste nel far basculare il forno dalla parte opposta al lato dello spillaggio (dove è posto l'EBT, *eccentric bottom tapping*), verso la porta di scorifica (Fig. 1.8a), di modo che la scoria possa fluire naturalmente, cadendo in genere in una paiola, un apposito recipiente rivestito di materiale refrattario (Fig. 1.8b), posto ad un livello inferiore rispetto al forno, oppure su un'area di raccolta, la fossa, posta sempre ad un livello inferiore rispetto al forno, da dove viene rimossa a fine colata o periodicamente con mezzi meccanici.



**Figura 1.8 a) Foto di un forno elettrico durante le operazioni di scorifica. b) Foto di una paiola colma di scoria fusa.**

Terminata la scorifica, la scoria viene raccolta in una fossa da dove viene prelevata appena solidificata con appositi mezzi meccanici, ammassata e raffreddata mediante getti di acqua.

A raffreddamento avvenuto il materiale risultante viene caricato su mezzi e inviato all'impianto di produzione granella.

La differenza principale tra la scorifica in fossa o in paiola è la modalità di raffreddamento; nel caso della paiola si ha un raffreddamento lento, garantito dai refrattari: è infatti necessario aspettare circa 24 ore per dare il tempo alla scoria di solidificarsi, prima di poter movimentare in sicurezza la paiola; nel caso della fossa al contrario si ha un raffreddamento veloce, in aria o con spruzzi di acqua, che limita il disgregarsi della stessa.

Tra le due configurazioni, la scorifica in fossa è stata sicuramente quella che ha avuto maggiore diffusione negli impianti, sia perché garantisce un maggior grado di sicurezza per il personale sia perché, al contrario della scorifica in paiola, limita il fenomeno di disgregazione della  $C_2S$ . Recenti studi [14] hanno però dimostrato come la reattività della scoria a contatto con l'acqua aumenti quando viene applicato un rapido raffreddamento, determinando un maggior interesse verso la scorifica in paiola.

## **1.4 Riciclo della scoria metallurgica**

Nel caso della produzione di acciaio al forno elettrico (EAF), come detto in precedenza, si originano essenzialmente due tipologie di scoria:

- scoria da forno elettrico dalla produzione di acciaio al carbonio (*Electric Arc Furnace Slag - Carbon steel - EAF-C*);

- scoria da forno elettrico dalla produzione di acciaio inossidabile/altelegato (*Electric Arc Furnace Slag - Stainless/high alloy steel - EAF-S*);

Gli ambiti di utilizzo si differenziano in base alle richieste del mercato, e gli operatori hanno a disposizione un materiale che non solo risponde appieno alle condizioni tecnologiche richieste dalle fasi applicative, ma che comporta anche un notevole risparmio di risorse naturali, sempre più scarse e talvolta di difficile reperimento sul territorio. Se si analizzano in modo aggregato i dati raccolti relativi al periodo 2008-2010, si rileva una produzione media di scoria da forno elettrico di oltre 3 milioni di tonnellate annue, di cui oltre il 75% viene destinata alla produzione di aggregati da utilizzare in opere di ingegneria civile, evitando il ricorso allo smaltimento. Le scorie da forno elettrico provengono principalmente dalla produzione di acciaio al carbonio (Fig. 1.9).

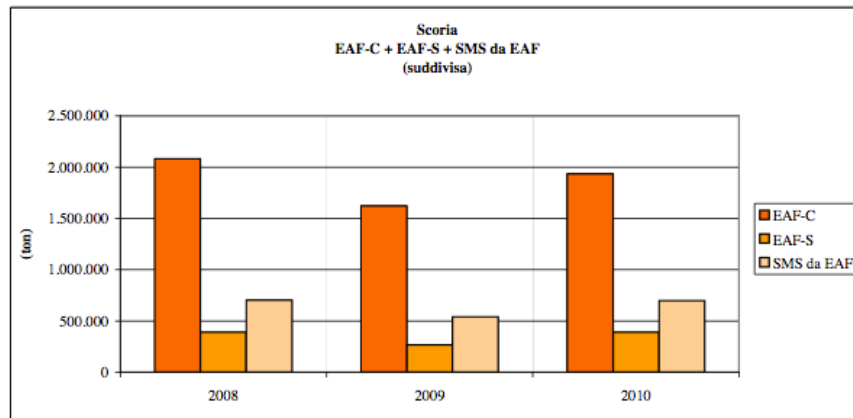


Figura 1.9 Grafico rappresentativo la produzione di scoria negli anni 2008-2009-2010 [15].

Leggendo i dati relativi al 2010 (Fig. 1.10), la scoria che proviene dal ciclo a forno elettrico, e non avviata a smaltimento, è stata utilizzata soprattutto per la realizzazione dei sottofondi stradali (38%) e dei conglomerati cementizi (28%), mentre la restante quantità ha trovato impiego soprattutto per la realizzazione di conglomerati bituminosi (13%) e di rilevati stradali (13%) [15].

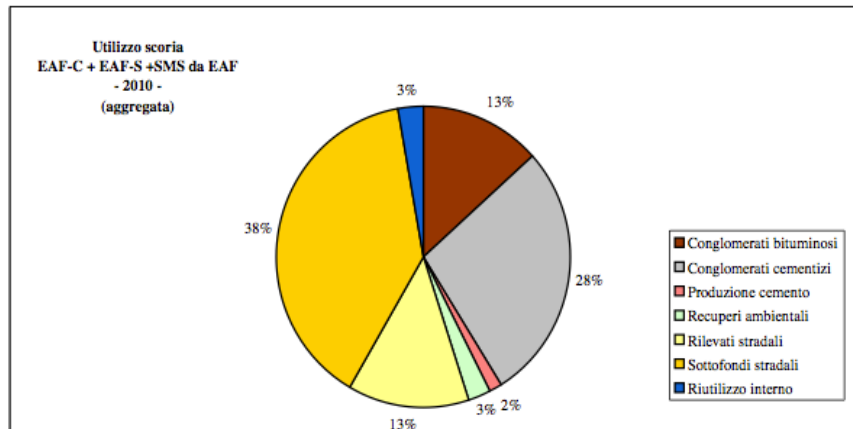


Figura 1.10 Diagramma raffigurante le modalità di riutilizzo della scoria EAF [15].

Osservando inoltre i principali ambiti di utilizzo nel corso dell'anno 2010 per ciascuna tipologia di scoria, si ricava che la scoria EAF-C, derivante dal ciclo a forno elettrico per la produzione di acciaio al carbonio e idonea ad ottenere aggregati, viene utilizzata principalmente per la realizzazione di sottofondi stradali (44%) e conglomerati cementizi (27%), mentre la quantità residuale è destinata alla fabbricazione di rilevati stradali (15%) e conglomerati bituminosi (11%). In termini di contributo agli obiettivi di sviluppo sostenibile, bisogna sottolineare che questa tipologia di scoria raggiunge notevoli percentuali di utilizzo pari al 90%, e solo in minima parte viene destinata allo smaltimento.

Differenti sono le percentuali di utilizzo della scoria EAF-S da forno elettrico per la produzione di acciaio inossidabile/altolegato. In questo caso, l'utilizzo principale della scoria non inviata a smaltimento è per la realizzazione di conglomerati bituminosi (53%), mentre le restanti quantità sono destinate ai conglomerati cementizi (29%) e alla produzione di cemento (13%).

In base alle varie esperienze è stato dimostrato che l'impiego di questa tipologia di aggregati artificiali non richiede accorgimenti specifici o adattamenti da parte delle tradizionali tecniche costruttive, per cui tali aggregati possono essere utilizzati nella realizzazione di opere di ingegneria civile, nelle costruzioni, nelle opere stradali, nei rilevati di consolidamento di zone interessate da processi di dissesto idrogeologico, etc., senza particolari modifiche agli impianti preesistenti.

I risultati consolidati derivanti dall'utilizzo della scoria sono molti, e alcuni tra i più interessanti che pongono gli aggregati ottenuti da scorie siderurgiche tra gli aggregati sintetici più prestazionali, sono:

- riduzione dello sfruttamento delle risorse naturali;
- creazione di fonti prossime di approvvigionamento di materia prima, con riduzione del trasporto su gomma e quindi dell'inquinamento ad esso



- associato;
- risparmio energetico e riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>, in quanto si evita di estrarre, lavorare e trasportare materiali di origine naturale;
- costanza nelle caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche conseguenti ai processi produttivi dell'acciaio ben definiti e standardizzati.

Di seguito sono riportati i principali utilizzi e benefici connessi, derivanti dalla sostituzione di aggregati di origine naturale con scorie da forno elettrico.

### 1.4.1 Applicazione nei manti di usura

L'utilizzo di aggregati artificiali provenienti dalla scoria da forno elettrico nei manti di usura è una prassi consolidata in diversi paesi del mondo come USA, Canada, Australia, Giappone, Inghilterra, Germania, Francia. I test di laboratorio indicano chiaramente che si tratta di un prodotto ideale per sostituire gli aggregati naturali nelle pavimentazioni stradali, grazie principalmente alle sue interessanti proprietà fisico-meccaniche, requisiti fondamentali per la sicurezza nella circolazione stradale [16][17][18].

La scoria da forno elettrico può sostituire tranquillamente il basalto, roccia effusiva di origine vulcanica, o il granito, roccia ignea intrusiva, uguagliando e anche superando determinate caratteristiche meccaniche come la resistenza alla frammentazione o all'abrasione superficiale, a titolo di esempio segue la tabella 1.2 riportante gli indici CLA<sup>1</sup> e LA<sup>2</sup> per materiali lapidei e scoria da EAF.

<sup>1</sup> Coefficiente di levigabilità accelerata

C.L.A. è una misura dell'attitudine di alcuni materiali a consumarsi superficialmente (perdendo la finezza e la microrugosità) e a diventare scivolosi sotto l'azione del traffico stradale. Una serie di elementi in esame (pietrischetto – graniglia) viene incollata in un unico strato su lamelle ricurve che vengono poi applicate sulla superficie di rotolamento di una ruota, questa viene fatta girare mentre è premuta energicamente (725 N) contro una ruota munita di pneumatico con interposizione di acqua e di polvere abrasiva "corindone" (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con due diverse granulometrie. Dopo sei ore di rotazione le lamine vengono smontate e si misura lo stato di levigatezza della superficie dell'aggregato così trattato, sottoponendola ad una serie di prove di attrito radente con apposito apparecchio a pendolo "Skid Tester Resistance", normalizzato per le prove di scivolosità sulla superficie delle pavimentazioni stradali. Maggiore è il valore C.L.A., migliore è la resistenza all'usura riferita alla microtessitura degli aggregati.

<sup>2</sup> Prova di abrasione Los Angeles

Questa prova misura convenzionalmente la perdita di peso per abrasione di un aggregato lapideo sottoposto ad un'azione di rotolamento ed urto insieme a sfere metalliche, in apposito cilindro metallico. 5 kg di materiale vengono immessi nel cilindro insieme a un numero di sfere d'acciaio dipendente dalla granulometria. Il cilindro è disposto orizzontalmente e ruota intorno al suo asse compiendo 500 giri, al suo interno è presente una mensola che fa sì che le sfere e il materiale cadano ripetutamente da una certa altezza. Al termine della prova il materiale viene vagliato al setaccio da 1,68 mm, il trattenuto, lavato ed essiccato a 105/110° C, viene pesato determinando così la perdita in massa per abrasione Los Angeles.

$$L.A = \frac{P1 - P2}{P1} \cdot 100$$

Materiale	CLA	LA
Basalto	0.42 - 0.45	14 - 17
Andesite	0.46 - 0.50	18 - 20
Diabase	0.45 - 0.49	15 - 18
Porfido	0.45 - 0.48	16 - 20
Scorie daEAF	> 0.60	13 - 14

**Tabella 1.2** Indicazione degli intervalli dei valori di CLA e LA assunti per vari materiali naturali e per la scoria EAF.

In aggiunta alle caratteristiche specificate nel paragrafo precedente, si menzionano anche:

- aumento della durabilità delle pavimentazioni stradali realizzate;
- aumento della sicurezza dovuta alle migliori caratteristiche di aderenza del manto stradale.

Diverse sono le tipologie di conglomerati per i quali è opportuno prevedere l'utilizzo degli aggregati ottenuti dalla scoria (Fig. 1.11):

- conglomerati drenanti singolo e doppio strato: è notoriamente dimostrato che questo tipo di conglomerati, molto efficace dal punto di vista della sicurezza della circolazione in condizioni di pioggia, presenta in condizioni normali un coefficiente di aderenza inferiore a quello di un'analogha pavimentazione chiusa. L'utilizzo di aggregati ottenuti dalla scoria permette di raggiungere anche con questo tipo di pavimentazioni un coefficiente di aderenza trasversale molto buono;
- conglomerati semiaperti antisdrucchiolo: l'uso di queste pavimentazioni in zone limitate e particolarmente pericolose richiede valori di aderenza molto elevati anche in condizioni di sollecitazioni di taglio molto forti da parte dei pneumatici. Grazie alla minima perdita di macrorugosità ottenibile attraverso l'uso di aggregati ottenuti dalla scoria da forno elettrico si possono mantenere nel tempo l'efficacia delle prestazioni;
- conglomerati chiusi macrorugosi tipo "*splittmastix*": l'uso di aggregati ottenuti dalla scoria da forno elettrico, come dimostrato dalle

---

P1: massa iniziale del campione di prova; P2: massa del trattenuto al setaccio da 1,68 mm dopo la prova. Poiché la norma stabilisce di prendere in considerazione diversi assortimenti granulometrici a seconda delle frazioni presenti nell'aggregato da esaminare, nei resoconti di prova deve sempre essere indicata la classe esaminata, ciò è molto importante perché i risultati ottenuti con classi diverse di materiali non sono assolutamente confrontabili tra loro. Minore è il valore L.A., di miglior qualità risulterà la roccia.

- sperimentazioni, fornisce sufficienti incrementi di prestazione;
- microtappeti a freddo tipo “*slurry-seal*”: analogamente a quanto descritto per i conglomerati antisdrucchiolo, l’uso degli aggregati derivanti dalla scoria produce valori di aderenza di grande efficacia in tutte le condizioni. Anche questa applicazione è stata testata con prove sul campo dimostrando, oltre la possibilità di ottenere valori di C.A.T. (coefficiente di attrito trasversale) prossimi a 90, anche la piena compatibilità dell’aggregato con l’emulsione modificata, addirittura con quantità quasi nulle di inerte rigettato per scarsa adesione. L’esperienza tecnica di utilizzo della scoria da forno elettrico in Italia è consolidata soprattutto nelle regioni del nord-est, tanto che oggi è possibile affermare che gran parte delle strade di questa area geografica hanno al loro interno scoria da forno elettrico, sia negli strati sottostanti di base e binder, sia negli strati superficiali d’usura, dove le caratteristiche tecniche richieste sono più restrittive.



Figura 1.11 Applicazione nei manti d’usura di scoria EAF.

I vantaggi connessi al riutilizzo di questo tipo di sotto prodotto di acciaieria, come emerge dalla breve trattazione precedente, non sono unicamente di carattere ambientale, ma principalmente economico.

Le industrie siderurgiche oltre a produrre acciaio, danno origine a un materiale con caratteristiche fisiche e meccaniche superiori rispetto ad inerti pregiati di origine effusiva (basalto, diabase, porfido etc.), quali, ad esempio:

- la granella artificiale è di forma cubica, offrendo un’eccellente resistenza alla formazione di solchi nella superficie dell’asfalto;
- è alcalina, possiede quindi una forte affinità con il legante bituminoso, assicurando una lunga durata delle superfici stradali;
- possiede una notevole durezza, che la rende un materiale durevole

- caratterizzato da una minore usura;
- resiste alla lucidatura, fornendo una superficie di guida sicura per tutta la vita della strada.

#### **1.4.2 Strati portanti in misto cementato**

Gli aggregati ottenuti dalle scorie da forno elettrico trovano utilizzo anche nella realizzazione di strati portanti, sovrastrutture stradali o pavimentazioni in misto cementato. In queste applicazioni gli aggregati sintetici ottenuti dalle scorie conferiscono ai manufatti, a parità di cemento utilizzato, una miglior resistenza. La formazione di strati di fondazione in misto cementato è descritta e regolamentata nel “Capitolato speciale d’appalto tipo per lavori stradali” del Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti. Gli aggregati impiegati dovranno essere qualificati in conformità alla Direttiva 89/106/CEE sui prodotti da costruzione, ora Regolamento Europeo 305/2011, e ciascuna fornitura dovrà essere accompagnata dalla marcatura CE attestante la conformità all’appendice ZA della norma europea armonizzata UNI EN 13242.

#### **1.4.3 Sottofondi stradali non legati**

Gli aggregati ottenuti dalla scoria siderurgica sono validamente utilizzati per la costruzione di sottofondi stradali non legati (Fig. 1.12) come regolamentata nel “Capitolato speciale d’appalto tipo per lavori stradali” del Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti. L’esperienza tecnica di utilizzo della scoria da forno elettrico in Italia è già consolidata nell’impiego per sottofondi stradali soprattutto nelle regioni del nord.

Gli aggregati impiegati dovranno essere qualificati in conformità alla Direttiva 89/106/CE sui prodotti da costruzione, ora Regolamento Europeo 305/2011, e ciascuna fornitura dovrà essere accompagnata dalla marcatura CE attestante la conformità all’appendice ZA della norma europea armonizzata UNI EN 13242.



Figura 1.12 Sottofondi stradali non legati.

#### 1.4.4 Applicazioni nei conglomerati cementizi

Le particolari caratteristiche del processo di produzione degli acciai nel forno elettrico permettono di mantenere bassi i livelli del tenore di zolfo nella scoria, consentendone quindi l'utilizzo per il confezionamento di calcestruzzi ordinari e speciali, in sostituzione degli inerti naturali (Fig. 1.13).

Tra le diverse applicazioni si riportano a titolo di esempio:

- l'utilizzo in calcestruzzi di basse prestazioni come magroni o Rck 25<sup>3</sup> a bassi dosaggi di cemento, per sottofondazioni, fondazioni, basamenti;
- calcestruzzi ordinari con miglioramento delle resistenze, necessario il controllo del *mix design* del calcestruzzo per il mantenimento delle caratteristiche reologiche allo stato fresco;
- contributo apportato nelle pavimentazioni industriali in calcestruzzo, dove molto importante è la durabilità e la resistenza alla trazione/flessione;
- manufatti prefabbricati in calcestruzzo terra umida, come tombini, pozzetti, tubazioni, blocchi per murature, ecc.;
- calcestruzzi pesanti. I test di laboratorio dimostrano l'aumento delle proprietà meccaniche dei manufatti in calcestruzzo realizzati con aggregati industriali derivanti dalla scoria siderurgica in sostituzione di aggregati naturali tradizionali: resistenza alla compressione, alla trazione, al taglio. I vantaggi non si limitano solamente all'aumento delle

---

<sup>3</sup> L'acronimo RCK significa *Resistenza Caratteristica a rottura per sforzo di Compressione assiale* dei provini cubici con lati da 15x15x15 cm dopo che essi abbiano maturato per 28 giorni ad una umidità relativa del 99% ad una temperatura di 20°C ovvero immersi in acqua alla temperatura di cui sopra. RCK 25 è un calcestruzzo strutturale di media resistenza, impiegabile nell'ambito delle costruzioni civili per edifici di tipo residenziale.

prestazioni meccaniche, ma sono anche di tipo economico oltre che ambientale. A parità di resistenza, nel confronto con calcestruzzi tradizionali, l'introduzione di aggregato da scoria può significare la possibilità di ridurre il quantitativo di cemento nel calcestruzzo.

La conseguenza del minor uso di cemento significa risparmio economico nella produzione del calcestruzzo, e un risparmio energetico e una riduzione di emissioni CO<sub>2</sub> nella produzione del cemento. Appare chiara la possibilità di ottenere dei calcestruzzi con prestazioni superiori anche per quanto riguarda la resistenza all'usura e abrasione superficiale, la resistenza alle aggressioni chimiche, al gelo-disgelo.



Figura 1.13 Applicazione nei conglomerati cementizi.

## 1.5 Problematiche ambientali

L'utilizzo diretto della scoria per l'elaborazione di materie prime di qualità raggiunge il doppio scopo di ridurre lo sfruttamento di risorse naturali limitate e la formazione di potenziali rifiuti.

Nella produzione di acciaio da EAF, a causa dei rottami utilizzati in carica, per la presenza di vernici, lubrificanti, e delle operazioni metallurgiche necessarie per ottenere i diversi tipi di acciai, alcuni elementi come cromo, bario, vanadio, titanio, molibdeno, antimonio, ecc., durante il processo fusorio migrano dal bagno liquido verso la scoria. Quando queste scorie industriali sono utilizzate come aggregati nelle costruzioni stradali si devono prendere in considerazione le conseguenze sulle risorse idriche. Per avere informazioni sugli effetti sulla falda acquifera e sul terreno, è di particolare interesse conoscere le concentrazioni di questi metalli pesanti che possono disperdersi nell'ambiente.

Anche nel caso in cui non si sia interessati al recupero della scoria, la normativa italiana prevede dei limiti di inquinanti per i materiali da avviare in discarica. Si

distinguono tre tipologie di rifiuti, come si vede dalle tabelle 1.3 1.4 1.5 sotto riportate: non pericolosi, inerti e pericolosi con costi di smaltimento associati crescenti.

Limiti in mg/l per rifiuti per accettazione in discarica di rifiuti non pericolosi							
Sb	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	Ba	Cu	Zn
0.07	15	2000	1500	0.5	10	5	5
Hg	Mo	Ni	Se	As	Cd	Cr	Pb
0.005	1	1	0.05	0.2	0.02	1	1

**Tabella 1.3** Indicazione dei limiti di concentrazione mg/l di inquinanti per rifiuti non pericolosi.

Limiti in mg/l per accettazione in discarica di rifiuti inerti							
Sb	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	Ba	Cu	Zn
0.006	1	100	80	0.5	2	0.2	0.4
Hg	Mo	Ni	Se	As	Cd	Cr	Pb
0.001	0.05	0.04	0.01	0.05	0.004	0.05	0.05

**Tabella 1.4** Indicazione dei limiti di concentrazione mg/l dei principali inquinanti per rifiuti inerti.

Limiti in mg/l per accettazione in discarica di rifiuti pericolosi							
Sb	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	Ba	Cu	Zn
0.5	50	5000	2500	1	230	10	5
Hg	Mo	Ni	Se	As	Cd	Cr	Pb
0.05	3	4	0.7	2,5	0.2	7	5

**Tabella 1.5** Indicazione dei limiti di concentrazione mg/l dei principali inquinanti per rifiuti pericolosi.

Qualora questi limiti vengano superati, non risulta possibile lo smaltimento e tanto meno il riutilizzo.

Questo comporta che non tutte le scorie prodotte all'EAF possano essere riutilizzate senza adeguati trattamenti atti a ridurre entro i limiti di legge il rilascio di tali elementi. Questi processi, che rientrano nell'insieme dei processi di stabilizzazione, hanno quindi il duplice scopo di limitare e risolvere i problemi di rigonfiamento dovuti all'idratazione della calce libera e contemporaneamente aumentare l'eco-compatibilità della scoria EAF.

In particolare l'uso di scorie da acciai alto legati è più difficoltoso a causa soprattutto dell'alto contenuto di Cr, che coinvolge problematiche inerenti alla salute pubblica e ambientale; infatti questo tipo di scorie devono essere compatibili con le normative ambientali riguardanti il riutilizzo di rifiuti da processi industriali.

È stato pertanto necessario predisporre procedure atte a valutare la pericolosità dei rifiuti o sottoprodotti dei processi siderurgici.

Per valutare questi aspetti, si eseguono numerosi test sulle scorie prima di dichiararle idonee al loro riutilizzo. Uno dei test più importanti è quello di lisciviazione o test di cessione che permette di valutare la capacità delle scorie di rilasciare elementi in esse contenuti. Il test prevede l'immersione del campione di scoria opportunamente frantumato in acqua deionizzata per un determinato periodo temporale e poi l'analisi e la quantificazione del contenuto degli elementi che sono stati rilasciati dal campione. La normativa vigente [19] per tale test, a livello italiano, è la UNI EN 12457-2 con rapporto liquido/solido di 10 l/kg. In tabella 1.6 sono indicate le normative di riferimento per la regolamentazione e il riutilizzo della scoria di Italia Germania Francia e Spagna. Si nota come le modalità per effettuare i test di eluizione differiscano da Paese in Paese, rendendo difficile un confronto tra i risultati dei test.

Nazione	Italia	Germania						Francia			Spagna (Basque Country)	
		EBV (nuova regolamentazione non ancora in vigore)			TL Gestein StB 04			Guide de laitiers setra			RD34/2003 +RD49/2009	
Regolamentazioni e per riutilizzo	DLGS 152-2006											
Norma per test eluizione	EN12457-2	DIN19528/DIN19529			DIN38414-4			EN12457-4			EN12457-3	
rapporto solido:liquido	01:10	1:2 test a colonna (percolato) o rotazione			01:10			01:10			primo stadio 1:2 secondo stadio 1:8	
Granulometria	<4 mm	<32 mm			< 32mm o 8-11 mm			<10 mm			<4 mm	
Durata test	24 h	24 h			24 h			24 h			primo stadio 6h secondo stadio 18h	
Classi previste		SWS 1	SWS 2	SWS 3	SWS 1	SWS 2	SWS 3	type 1	type 2	type 3	con legante bituminoso	

**Tabella 1.6** Indicazione delle normative di riferimento per valutare la pericolosità della scoria, e relativa classificazione in base alla tipologia di riutilizzo per Italia Germania Francia e Spagna.

In tabella 1.7 sono riportati i limiti di concentrazione nell'eluato per Italia Germania, Francia e Spagna.



Parametro	Classi previste		Italia	Germania						Francia			Spagna	
	u.m. Italia-Germania	u.m. Francia-Spagna		SWS 1	SWS 2	SWS 3	SWS 1	SWS 2	SWS 3	type 1	type 2	type 3		legant e bituminoso
pH			5,5-12	9-12	9-13	9-13	10-12,5	10-12,5	10-12,5					
EC	μS/cm		-	10000	10000	10000	1500	1500	1500					
COD	mg/l		30											
As	mg/l	mg/kg	0,05							0,6	0,6	0,6		
Ba	mg/l	mg/kg	1							36	25	25	17	
Be	mg/l	mg/kg	0,01											
Cd	mg/l	mg/kg	0,005							0,05	0,05	0,05	0,009	0,6
Co	mg/l	mg/kg	0,25											
Cr(tot)	mg/l	mg/kg	0,05	0,11	0,19	0,25	0,03	0,075	0,1	4	2	0,6	2,6	
Cr IV	mg/l	mg/kg								1,2	0,6			
Cu	mg/l	mg/kg	0,05							3	3	3		
Hg	mg/l	mg/kg	0,001							0,01	0,01	0,01		
Mo	mg/l	mg/kg	0,05	0,055	0,22	1				5,6	2,8	0,6	1,3	
Ni	mg/l	mg/kg	0,01							0,5	0,5	0,5	0,8	
Pb	mg/l	mg/kg	0,05							0,6	0,6	0,6	0,8	
Sb	mg/l	mg/kg	0,006							0,08	0,08	0,08		
Se	mg/l	mg/kg	0,01							0,5	0,4	0,1	0,007	0,2
Si	mg/l	mg/kg												
V	mg/l	mg/kg	0,25	0,18	0,36	1	0,05	0,1	0,25				1,3	
Zn	mg/l	mg/kg	3							5	5	5	1,2	
Cl <sup>-</sup>	mg/l	mg/kg	100							1000 0	500 0	100 0		
CN <sup>-</sup>	mg/l	mg/kg	0,05											
F <sup>-</sup>	mg/l	mg/kg	1,5	1,1	2	4	0,75	2	2	60	30	13	18	
NO <sub>3</sub> <sup>P</sup>	mg/l	mg/kg	50											
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	mg/kg	250							1000 0	500 0	130 0	377	

**Tabella 1.7** Indicazione dei limiti di concentrazione nell'eluato descritti dalle normative italiane, tedesche francesi e spagnole (i limiti di Francia e Spagna sono in mg/kg di massa secca).

Uno dei limiti della normativa, che regola unicamente le modalità di prova, è che

oltrepassato il confine italiano i limiti di rilascio sopra indicati non sono più validi. Inoltre, come indicato in tabella 1.6, in Francia, Germania e Spagna i limiti degli inquinanti variano in funzione della tipologia di riutilizzo, mentre in Italia, non essendo presente alcun tipo di classificazione, sono necessari valori più bassi.

Di conseguenza, il fatto che manchi una normativa unificata a livello europeo rappresenta sicuramente una limitazione alla commercializzazione della scoria. In risposta a questa esigenza, recentemente sono emerse alcune proposte per uniformare la normativa. Una di queste è stata ritenere la scoria un componente di un prodotto più complesso e non una materia prima, ponendo quindi l'attenzione sull'utilizzo finale, rendendo superfluo il test sulla scoria "tal- quale". Ci si è quindi focalizzati sul testare l'idoneità direttamente del prodotto finito. Inoltre si è pensato di differenziare i test di rilascio in funzione della condizione di esercizio. In caso di prodotto finito impermeabile o con una bassa permeabilità, in cui sia la superficie a determinare il rilascio si è pensato di usare il DSLT (*Dynamic surface leaching test*) per verificarne l'idoneità. Nel caso di prodotto finito permeabile, in cui si abbia un'infiltrazione o un flusso d'acqua interno, è stato proposto il PT (*Up-flow percolation test*) in quanto è la matrice interna del prodotto ad essere la principale responsabile del rilascio di inquinanti. Si auspica che in futuro queste proposte possano concretizzarsi in una regolamentazione unica a livello europeo che possa agevolare così la commercializzazione della scoria come aggregato in ambito civile [20].

Sempre a livello europeo è stato affrontato anche il tema della registrazione REACH della scoria. L'industria europea dell'acciaio si è associata nel Consorzio RFSC (*REACH Ferrous Slag Consortium*), scientificamente guidato dall'Istituto tedesco FEhS (*Research Institute for Iron and steel slags*), allo scopo di preparare un unico dossier di registrazione e di studiare il comportamento delle scorie ferrose sull'uomo e sull'ambiente, partendo comunque dall'assunzione che in generale le scorie non sono rifiuti.

Il Regolamento REACH CE n. 1907/2006, entrato in vigore il 1° giugno 2007, (*Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals*), che riguarda la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche ha imposto ai produttori e importatori europei lo studio delle proprietà chimico-fisiche, tossicologiche ed eco-tossicologiche delle sostanze da loro prodotte o importate, allo scopo di presentare un apposito dossier di registrazione all'ECHA, l'Agenzia Europea per le sostanze chimiche.

In tale contesto, l'azienda siderurgica, che commercializza un aggregato industriale derivante dalla scoria generata nel corso del proprio processo produttivo, immette sul mercato non un rifiuto, ma bensì una sostanza per la quale ha effettuato la registrazione ai sensi del Regolamento REACH. L'avvenuta registrazione REACH rappresenta quindi un ulteriore passo per

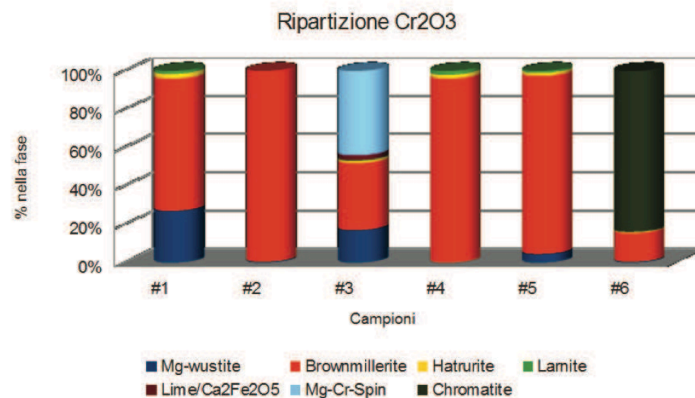
l'attribuzione alla scoria siderurgica della qualifica di prodotto: viene pertanto esclusa dall'ambito dei rifiuti la scoria che è in possesso delle proprietà e delle caratteristiche che ne rendono idoneo l'utilizzo nel rispetto della tutela salute umana e dell'ambiente.

### 1.5.1 Effetti dei principali inquinanti sull'uomo

Le conseguenze sugli organismi dei principali inquinanti delle scorie provenienti da forno elettrico, non sono affatto trascurabili, di seguito si riportano gli effetti principali [21][22]:

Cromo

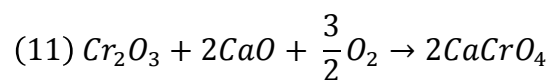
La scoria proveniente da acciaio alto legato, contiene residui di cromo allo stato ossidato, prevalentemente allo stato trivalente Cr(III) ma anche come Cr(VI), legato nella matrice dei vari silicati. Studi precedenti hanno dimostrato come le fasi all'interno delle quali è maggiormente presente il cromo sono, in ordine per tenore decrescente, i cristalli di chromatite, gli spinelli, la brownmillerite la magnesio-wustite (Fig. 1.14).



**Figura 1.14 Ripartizione del cromo nelle diverse costituenti strutturali nei sei provini utilizzati durante la sperimentazione [21].**

I composti contenenti cromo esavalente sono molto più tossici di quelli contenenti cromo trivalente, e sono più solubili se idratati. Il primo è considerato addirittura cancerogeno se l'esposizione ai suoi effetti è abbastanza prolungata.

Allo stato solido l'ossidazione del Cr(III) può avvenire secondo la reazione:



tale reazione avviene a temperature elevate (1400-1500°C), però può avvenire anche a temperatura ambiente. Tale fenomeno potrebbe rendere possibile il rilascio, anche se limitato, di Cr(VI) in ambiente. L'assorbimento da parte dell'uomo dipende dalla natura chimica: il cromo esavalente è assorbito in quota maggiore e più velocemente rispetto al cromo trivalente. Il Cr(VI) penetra rapidamente nelle cellule, il Cr(III) no. Nelle cellule, il cromo esavalente si riduce a trivalente e si lega alle macromolecole. In seguito si accumula principalmente nei linfonodi ilari e nel polmone, ma anche nella milza, nel fegato e nel rene. L'esposizione acuta a dosi elevate può essere letale. Il fabbisogno giornaliero di Cr assorbibile per un adulto sano è di circa 0,5-2 µg. Lo IARC (International Agency for Research on Cancer), ha classificato il Cr(VI) come cancerogeno per l'uomo. Il valore limite di concentrazione nell'eluato, previsto dalla normativa (Tabella 1.6), è di 50 µg/l per il cromo totale.

Alcuni studi hanno dimostrato che questa specie chimica può essere vincolata in modo efficiente mediante la formazione di specifici componenti strutturali. Per quanto riguarda il cromo, il parametro è chiamato "factor *sp*" definito come:

$$(12) \text{factor } sp_{opt} = 0,2 \cdot MgO + 1,0 \cdot Al_2O_3 + x_{opt} \cdot FeO_n - 0,5 Cr_2O_3 [\% \text{ in peso}]$$

dove  $x_{opt}$  dipende dal grado di ossidazione della scoria. Il rapporto tra il *factor sp*, fattore associato alla capacità di composti di trattenere il cromo in una fase stabile sottoforma di spinello (CrIII), e il comportamento alla lisciviazione è descritto secondo tre domini:

- *factor sp* < 0,5 %-wt. nessuna o poca formazione di spinello nelle fasi contenenti cromo.
- *factor sp* tra 5-25 %-wt. permette la formazione di spinello.
- *factor sp* > 25 %-wt. non si ha lisciviazione di cromo nei test.

## Vanadio

Un altro elemento che deve essere preso in considerazione al fine di limitarne il più possibile il rilascio è il vanadio, che può essere trovato in forma ossidata come V(III), V(IV) e V(V). La sua quantità è legata alla qualità del rottame utilizzato in carica, può provenire dalla presenza di vernici e altri solventi legati al rottame stesso. La sua tossicità aumenta con la sua valenza e in scoria è presente spesso nella forma  $V_2O_5$  o V(V). L'assorbimento cutaneo è estremamente basso. Una volta assorbito, viene trasportato nel plasma. La concentrazione nei tessuti è bassa ad eccezione di fegato, rene e polmone. Studi su animali di piccola taglia come pulcini hanno evidenziato che il vanadio è un elemento essenziale per la crescita e per il metabolismo lipidico. La tossicità si manifesta principalmente con alterazioni a carico del sistema nervoso. Sull'uomo, sono stati riscontrati effetti come cefalea, nausea, debolezza, vomito,

vertigini, sintomi neurovegetativi, alterazioni sensoriali e neurologiche, anemia (causa effetti sul metabolismo del ferro), palpitazione, transitoria insufficienza coronarica, aumento del rischio dei cancro al polmone. Il valore limite di concentrazione di vanadio nell'eluato, consentito dalla normativa (Tabella 1.6), è di 250 µg/l.

#### Bario

La presenza di bario in scoria è dovuta sempre alla qualità del rottame utilizzato e all'eventuale presenza di vernici, olii industriali legati al truciolo e altro. La tossicità del bario tende ad essere relativamente bassa a meno che non venga ingerito in grandi quantità. L'esposizione umana a livelli pericolosi di bario in acqua potabile contaminata può causare problemi al fegato, allo stomaco, ai reni e ad altri organi, ipertensione miocardica e muscolare, formicolio alle estremità e perdita di riflessi a livello tendineo. Quando è assorbito, può rimuovere il potassio all'interno delle cellule e causare effetti di vario tipo nel tono muscolare, nelle funzioni del cuore e nel sistema nervoso. Il valore limite di concentrazione di bario nell'eluato (Tabella 1.6) è di 1 mg/l.

#### Molibdeno

Per quanto riguarda il molibdeno, il livello stimato in acqua potabile è tra 0- 20 µg/l. In alcune aree del Colorado, ad esempio, dove sono presenti delle miniere, le concentrazioni arrivano anche a 400 µg/l. Studi evidenziano che un range adeguato e sicuro per un adulto è tra 150-500 µg/day. Non ci sono informazioni sulle dosi letali negli esseri umani. La dose letale per somministrazione orale ripetuta è di 60-333 mg/kg/day per composti solubili di molibdeno somministrato a ratti e conigli, e solo di 3 mg/kg/day nei bovini. Esami evidenziano danni al fegato e reni e qualche volta alle ghiandole surrenali e alla milza. In assenza di rilevanti studi sull'uomo, il valore di riferimento calcolato dall'EPA (*Environmental Protection Agency*) è di circa 5 µg/kg/day. Il valore limite di concentrazione nell'eluato consentito dalla normativa (Tabella 1.6), è di 50 µg/l.

#### Antimonio

Un altro elemento che è possibile ritrovare in scoria è l'antimonio sotto forma di Sb (III). E' presente nell'aria di aree urbane con concentrazioni tra 0,42 – 0,85 µg/m<sup>3</sup>. Si trova in acque naturali, sia nella forma trivalente che pentavalente e sottoforma di composti metallici. Considerando la cinetica e il metabolismo, l'antimonio è scarsamente assorbito dal tratto gastrointestinale (max. 15%), accumulandosi quindi nella milza, nel fegato, nelle ossa e se è allo stato trivalente, entra nei globuli rossi. Studi su animali di laboratorio hanno

evidenziato che l'esposizione all'antimonio comporta nei conigli un aumento del catabolismo proteico, lesioni emorragiche alla mucosa intestinale, accumulo di grassi nel fegato con conseguente atrofia, necrosi emorragica della corteccia renale. Effetti sull'uomo: i dati disponibili si riferiscono prevalentemente a studi sull'esposizione lavorativa. L'avvelenamento acuto causa vomito, diarrea, nei casi gravi, la morte. L'esposizione cronica all'antimonio triossido e pentossido causa tosse, bronchite, congiuntivite e dermatite. Lo IARC ha stabilito che questo elemento è un possibile cancerogeno per l'uomo. Anche se ci sono evidenze sulla dannosità dell'antimonio per inalazione, non ci sono dati sufficienti per stabilirne la cancerogenicità per l'esposizione attraverso ingestione. Il valore guida proposto è di 18 µg/l.

## Bibliografia

- [1] “Relazione Annuale 2012” – [www.federacciai.it](http://www.federacciai.it).
- [2] “The italian steel industry key statistics 2012” - [www.federacciai.it](http://www.federacciai.it).
- [3] “Il ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico” - capitolo 2 - [www.isprambiente.gov.it](http://www.isprambiente.gov.it).
- [4] “La valorizzazione degli aggregati di origine siderurgica” - maggio 2012 - [www.federacciai.it](http://www.federacciai.it).
- [5] Cavallin - “Dispense di siderurgia” - [www.ingchim.ing.uniroma1.it](http://www.ingchim.ing.uniroma1.it).
- [6] W. Nicodemi C. Mapelli – “Siderurgia” AIM 2011.
- [7] M. Gelfi G. Cornacchia S. Conforti R. Roberti - “Caratterizzazione di scorie di acciaieria e studio del rilascio di cromo” - 33° Convegno Nazionale AIM, 10-11-12 Novembre 2010, Brescia (Italia), ISBN 978-88-85298-80-4.
- [8] M. Kasina M. Michalik – “Characterization of converter slag in terms of slag instability” - European Mineralogical Conference vol.1 (2012).
- [9] H. Epstein, R. I. Iacobescu, Y. Pontikes, A. Malfliet, L. Machiels, P.T. Jones, B. Blanpain - “Stabilization of CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO (CSM) Slags by Recycled Alumina” - 7th European Slag Conference “Don’t waste your secondary resources” 9-11 October 2013 IJmuiden, The Netherlands.
- [10] C.E. Tilley, H.C.G. Vincent – “The occurrence of an orthorhombic high-temperature form of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (bredigite) in the Scawt Hill contact-zone and as a constituent of slags” - The Mineralogical Magazine And Journal Of The Mineralogical Society 28-200 (1948) 255-271
- [11] E. Fortunati D. Capodilupo – “Il trattamento delle scorie degli acciai al carbonio per il reimpiego in ambiti civili” - Steel Master 2007.
- [12] J. Apfel - “Electric arc furnace slag - a product not waste: saving or earning money by using slag as a building material” – relazione interna Badische Stahl-Engineering GmbH (BSE).
- [13] R. Cecchini D. Capodilupo - “Riciclaggio e smaltimento delle polveri da forno elettrico” – Steel Master 2006.
- [14] F.Engstrom D.Adolfsson Q. Yang – “Crystallization behavior of some steel slags” – Steel research international Volume 81, Issue 5, pages 362–371, May 2010.
- [15] [www.euroslag.org](http://www.euroslag.org).
- [16] S. Porisiani - “Scorie di acciaieria: un nuovo aggregato ad elevate caratteristiche per conglomerati bituminosi speciali” - Dipartimento Ricerca Sviluppo ed Ambiente, Ferriere Nord Spa C.R.S. Centro Ricerche Stradali Spa [www.buildup.it](http://www.buildup.it).
- [17] E. Marchi – “Studio e raccolta dati sul processo relativo alle scorie di acciaieria utilizzate per la produzione di aggregati per conglomerati bituminosi speciali per le pavimentazioni stradali” - Università di Trieste.

www.buildup.it

- [18] T. Sofilic V. Merle A. Rastovcan-Mioc – “*Steel slag instead natural aggregate in asphalt mixture*” - Archives of metallurgy and material vol. 55 pp. 657-668 (2010).
- [19] Decreto Ministeriale del 03 Agosto 2005 – “*Limiti di concentrazione nell’eluato per l’accettabilità per rifiuti inerti*” – Decreto Legislativo 152 del 03 Aprile 2006.
- [20] H.J.C.M Onstenk – “*Development of leaching tests for by-products and other secondary construction products in Europe*” – Pelt & Hooykaas BV, Bijlstraat 5, 3087 AA Rotterdam, The Netherlands – Euroslag No.6 pp. 334 – 345.
- [21] P. Fusar Poli – “*Analisi, caratterizzazione e stabilizzazione di scorie da forno elettrico ad arco*” - Tesi di laurea scritta, sostenuta e archiviata presso di Politecnico di Milano 2012.
- [22] M. Hisyamudin A. Khalil S. Yokoyama – “*Dissolution behavior of hazardous materials from EAF slag in water with wet grinding method*” - Tesi di laurea scritta, sostenuta e archiviata presso Universiti Tun Hussein Onn Malaysia, 86400, Parit Raja, Batu Pahat Malaysia.



## Capitolo 2

### Chimica-fisica della scoria EAF

I principali ossidi presenti in scoria EAF sono  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tabella 2.1 Tabella 2.2). Come la maggior parte delle scorie metallurgiche, la scoria d'acciaieria ha una composizione chimica simile a quella del cemento Portland. La cospicua presenza di silicati come  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  e di fasi come  $\text{C}_4\text{AF}$  e  $\text{C}_2\text{F}$  conferisce alle scorie derivanti dalla produzione di acciaio proprietà idrauliche.

Tuttavia, ci sono differenze significative nelle fasi mineralogiche presenti in questi due materiali. La differenza principale è l'alto contenuto di ossido di ferro presente in scoria, che esiste in entrambi gli stati di-e trivalente. Inoltre sebbene nelle scorie derivanti dalla produzione di acciaio siano presenti diverse tipologie di silicati di calcio, l'alite ( $\text{C}_3\text{S}$ ) che è il principale responsabile delle caratteristiche meccaniche durante la fase di idratazione del cemento Portland si presenta in percentuali ridotte. In tabella 2.1 e 2.2 si riportano le principali fasi cristalline delle scorie di acciaieria. Si noti che wüstite ( $\text{FeO}$ ), che è la fase minerale predominante nelle scorie EAF, non è presente nel cemento "puro". Questa fase non ha proprietà cementizie e non si combina per formare fasi idrauliche. Si evidenzia inoltre come la presenza di  $\text{C}_4\text{AF}$ , che è una delle principali fasi minerali presenti nel cemento Portland, indichi che il ferro trivalente è in grado di combinarsi con ossido di calcio e allumina per produrre la fase ferrite durante il raffreddamento dal fuso. In merito alla  $\text{C}_2\text{S}$ , che esiste in quattro forme allotropiche, si nota che non si presenta nella forma  $\gamma$ , sebbene sia quella stabile in condizioni ambiente. Il silicato bicalcico si presenta come  $\beta - \text{C}_2\text{S}$ , stabilizzato dalla presenza di impurità quali ioni  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . [1].

Electric arc furnace slag (carbon steel)	
Minerale	Formula Chimica
Larnite	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$
Srebrodolskite	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
Brownmillerite	$\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})\text{O}_5$
Spinello (Fe, Mg, Mn, Al, Cr)	$\text{Me}_2+\text{Me}_3+2\text{O}_4$
Wustite	$\text{FeO}$
Periclase	$\text{MgO}$

Tabella 2.1 Principali fasi mineralogiche presenti in scoria EAF-C [2].

Electric arc furnace slag (high alloy)	
Minerale	Formula Chimica
Bredegite	Ca <sub>14</sub> Mg <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub>
Merwinite	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Cuspidine	Ca <sub>4</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Periclase	MgO
Spinel (Fe, Mg, Mn, Al, Cr)	Me <sub>2</sub> +Me <sub>3</sub> +2O <sub>4</sub>

Tabella 2.2 Principali fasi mineralogiche presenti in scoria EAF-S [2].

Di seguito verranno brevemente presentati i silicati e la relativa classificazione per meglio comprenderne le alterazioni da essi subite ad opera delle condizioni atmosferiche.

## 2.1 I silicati

La crosta terrestre è composta quasi completamente da silicati e silice, che costituiscono la maggior parte di tutte le rocce, terreni, argille, sabbie, e prodotti di frantumazione delle rocce. Tutti i materiali inorganici da costruzione, dai graniti ai prodotti artificiali come i mattoni, i cementi, o le scorie siderurgiche, sono silicati, come pure le ceramiche e i vetri, da qui il grande interesse dei chimici per queste specie, sia dal punto di vista applicativo, che come importanti modelli strutturali.

L'unità fondamentale dei silicati è il tetraedro SiO<sub>4</sub>. E' pratica comune considerare le strutture dei silicati come costituite da cationi e anioni silicatici. La bassa coordinazione del silicio e le proprietà direzionali dei legami Si-O, dovuti alla parziale covalenza, rendono le strutture dei silicati meno compatte di altre strutture di ossidi.

Sperimentalmente si trova che Si<sup>4+</sup> è sempre tetra-coordinato, e solo occasionalmente può adottare la coordinazione sei.

Durante la formazione dei silicati, per vari motivi, può al posto del silicio, presentarsi un altro catione, ad esempio l'alluminio, (che come dimensioni è simile al silicio), ed essendo l'alluminio trivalente e il silicio tetravalente, il minerale che si formerà sarà carico negativamente. Il processo di sostituzione isomorfa avviene, dunque, quando in un reticolo cristallino si ha una sostituzione di un elemento con un altro che a livello dimensionale sia simile all'elemento d'origine, che abbia la stessa carica o al massimo una carica in meno e che abbia caratteristiche mineralogiche simili. L'importante è che non alteri la struttura del cristallo, ma solo la carica. Casi frequenti sono le sostituzioni di: Al<sup>3+</sup> con Fe<sup>3+</sup>; Si<sup>4+</sup> con Al<sup>3+</sup>; Mg<sup>2+</sup> con Fe<sup>2+</sup> o con Al<sup>3+</sup>.

La complessità delle strutture dei silicati è dovuta alla possibilità di unire i tetraedri SiO<sub>4</sub> in diverse configurazioni, nonché alla possibilità di sostituire ioni

$\text{Si}^{4+}$  con ioni simili  $\text{Al}^{3+}$ . A seconda del numero di vertici scambiati da un tetraedro  $\text{SiO}_4$  con altri tetraedri (0, 1, 2, 3 o 4) si formano diversi tipi di silicati. Quando due tetraedri  $\text{SiO}_4$  sono connessi con scambio di un vertice, un lato o una faccia, la stabilità dell'unità risultante diminuisce nel rapporto 1.0 : 0.58 : 0.33, a causa delle repulsioni elettrostatiche dei cationi. Perciò nelle strutture dei silicati vengono scambiati solo vertici.

Riassumendo, le strutture dei silicati seguono i seguenti principi:

- quasi tutti i silicati sono costituiti da tetraedri  $\text{SiO}_4$ ;
- i tetraedri sono uniti per i vertici a dare unità polimeriche più grandi;
- non più di due tetraedri  $\text{SiO}_4$  possono scambiare un vertice;
- i tetraedri  $\text{SiO}_4$  non scambiano mai lati o facce;

Il fattore chiave per comprendere la relazione formula/struttura è il rapporto Si:O. Questo rapporto è variabile perché nei silicati si possono distinguere due tipi di atomi di O: ossigeni a ponte e ossigeni terminali.

Gli ossigeni a ponte uniscono i tetraedri e appartengono metà ad un atomo di Si e metà all'altro. Nel valutare il rapporto netto Si:O, gli ossigeni a ponte valgono  $\frac{1}{2}$ . Gli ossigeni terminali sono legati a un solo Si. Per mantenere il bilancio di carica, questi ossigeni devono anche interagire con altri cationi nella struttura cristallina. Le cariche dunque consentono di contare questi ossigeni. Ai fini del rapporto Si:O, gli ossigeni terminali contano 1. Complessivamente il rapporto Si:O dipende dal numero relativo dei due tipi di ossigeno. Alcuni esempi sono riportati in Tabella 2.3, e si può dedurre il tipo di silicato direttamente dalla formula chimica.

Formula e struttura dei silicati				
Si:O	Op	Ot	Tipo	Esempi
1:4	0	4	isolati $\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ olivina, $\text{Li}_4\text{SiO}_4$
1:3,5	1	3	dimeri $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$
1:3	2	2	catene $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{MgSiO}_3$
			anelli, e.g $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$	$\text{CaSiO}_3^*$ , $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$
			anelli, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ berillo
1:2,5	3	1	strati $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
1:2	4	0	Network 3D	$\text{SiO}_2$

\* $\text{CaSiO}_3$  è dimorfico: una forma è a ciclo e l'altra è a catena.

**Tabella 2.3 Formula e struttura dei silicati.**

La varietà di strutture richiede una classificazione efficace. Mentre agli inizi la classificazione era semplice (Bragg, 1930), si è andata complicando con l'accrescimento delle conoscenze strutturali. Non si entrerà però qui nel merito,

ma ci si limiterà a elencare i silicati in base alla dimensionalità degli aggregati anionici. Si ha quindi (Fig. 2.1):

- nesosilicati (0D), ortosilicati. Contengono tetraedri  $\text{SiO}_4^{4-}$  isolati;
- sorosilicati (0D), contengono unità dimeriche  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ;
- ciclosilicati (0D), presentano strutture ad anelli  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ ;
- inosilicati (1D), silicati a catene infinite  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  - pirosseni e anfiboli;
- fillosilicati (2D), silicati a strati - argille e miche;
- tectosilicati (3D), silicati a network – feldspati e zeoliti.

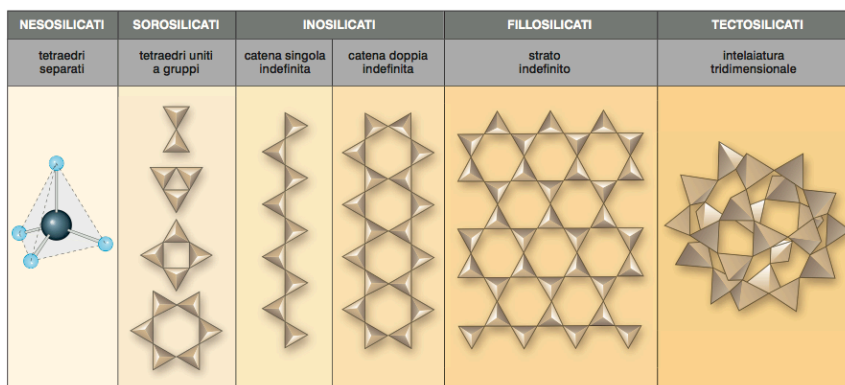


Figura 2.1 Schematizzazione della struttura tetraedrica dei silicati sopra descritti.

## 2.2 Alterazione dei silicati

I silicati appena presentati manifestano problemi di alterabilità, consistenti nella distruzione dei minerali formati in condizioni di T e P diverse da quelle presenti sulla superficie terrestre e formazione di minerali stabili alla T e P ambiente.

Si tratta di un adeguamento dei materiali a nuovi equilibri le cui caratteristiche fondamentali sono:

- bassa T (difficilmente superiore ai 40-50° C);
- bassa P (atmosferica o poco più alta);
- ambiente fortemente idrato.

L'acqua è il principale agente chimico dell'alterazione ed opera con azioni di idratazione, di idrolisi, di dissoluzione/precipitazione, e per meglio comprenderne il ruolo nell'alterazione se ne esaminerà brevemente le caratteristiche ed il comportamento con un composto ionico, quale è la scoria.

Inoltre, nel caso particolare della scoria, le proprietà idrauliche sono determinate da irregolarità strutturali delle fasi costituenti, il cui stato è predeterminato dalle

condizioni chimiche, fisiche e tecnologiche coinvolte nella loro formazione [3][4][5].

### 2.2.1 Il carattere polare dell'acqua [6]

L'acqua separa gli ioni in un processo che riduce notevolmente la forza elettrostatica di reciproca attrazione. Il potere dell'acqua come solvente ionizzante deriva da due caratteristiche della sua molecola: la distribuzione dei suoi elettroni di legame e la sua forma complessiva.

Gli elettroni in un legame covalente sono condivisi tra gli atomi legati. In un legame covalente tra atomi identici la condivisione è uguale. Come mostrato in figura 2.2A, gli elettroni condivisi in  $H_2$  sono distribuiti ugualmente e quindi non è presente uno squilibrio di carica. D'altra parte nei legami covalenti tra atomi non identici, la condivisione è disuguale: un atomo attrae la coppia di elettroni più intensamente rispetto all'altro. Un atomo di O attrae gli elettroni più intensamente rispetto a un atomo di H. Perciò, in ciascuno dei legami O-H dell'acqua, gli elettroni trascorrono più tempo vicino a O (Fig. 2.2B). Questa distribuzione disuguale della carica negativa della coppia di elettroni crea "poli" parzialmente carichi alle estremità di ciascun legame O-H. L'estremità O si comporta come un polo parzialmente negativo e l'estremità H si comporta come un polo lievemente positivo. Nella figura 2.2C, la polarità del legame è indicata anche con una freccia polare. Le cariche parziali, come quelle sugli atomi di O e di H nell'acqua, sono molto minori delle cariche ioniche complete. Per esempio, in un composto ionico quale KBr, l'elettrone si è trasferito dall'atomo di K all'atomo di Br ed esistono due ioni. In un composto covalente quale l'acqua, non esistono ioni; in ogni legame O-H polare, gli elettroni hanno semplicemente spostato la loro posizione media avvicinandola all'atomo di O.

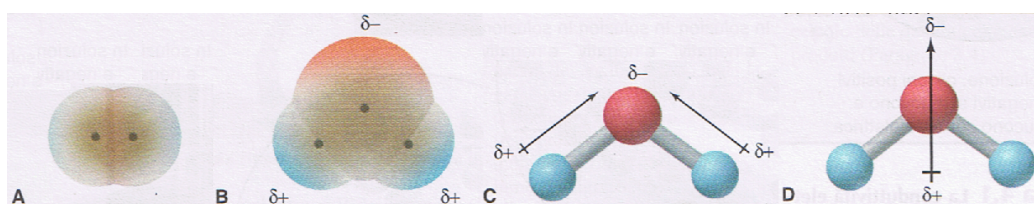


Figura 2.2 Distribuzione degli elettroni di  $H_2$  e di  $H_2O$  [6].

La molecola d'acqua, inoltre, ha una forma "piegata": gli atomi in H-O-H formano un angolo, non una linea retta. Per gli effetti combinati della forma piegata e dei legami polari, la molecola d'acqua è una molecola polare. Come si può vedere in figura 2.2D la porzione O della molecola è il polo parzialmente negativo, e la regione a metà strada tra gli atomi di H è il polo parzialmente positivo.

Per poter quindi prevedere la sorte degli elementi chimici durante i processi di

alterazione è necessario conoscere come i vari elementi si comportano in acqua. Per portare in soluzione un catione (+) è necessario rompere i legami tra il catione e gli anioni ossigeno (-) che lo attorniano; cioè è necessario vincere l'energia di legame.

Una grandezza che misura tale energia è il “potenziale di ionizzazione” vale a dire il lavoro necessario per trasformare un atomo nello ione positivo corrispondente.

Questo rappresenta una misura della capacità di polarizzazione degli ioni. La capacità di polarizzazione di un catione varia in maniera proporzionale alla sua carica ed in ragione inversa al suo raggio.

In base al valore del potenziale di ionizzazione è possibile prevedere la facilità o meno di estrazione dei vari elementi dai reticoli cristallini. Cationi con basso potenziale ionico (<2.5) (K, Na, Li, Rb, Cs) danno origine a sali facilmente solubili. Cationi con potenziale ionico più alto (>2.5) danno origine a sali insolubili o pressoché tali (Fe, Zr, Mn, Al, Ti ecc.).

Gli elementi appartenenti al primo gruppo (potenziale ionico < 2.5) rimangono molto facilmente in soluzione per cui, durante i processi di alterazione, possono essere trasportati a distanza assai elevata rispetto al sito nel quale si verifica il processo di alterazione: elementi ad elevata mobilità.

Gli elementi appartenenti al secondo gruppo hanno una elevata tendenza a precipitare data la bassa solubilità dei loro idrossidi, pertanto essi si muovono poco dal sito di alterazione: elementi a bassa mobilità.

Durante un processo di alterazione di una roccia composta dai più comuni minerali silicatici, Na e Ca vengono rimossi in percentuale molto elevata, K, Mg e Fe, vengono rimossi parzialmente, mentre Al non viene per niente rimosso [6].

### 2.2.2 Composti ionici in acqua [6]

Ipotizzando di immergere un granulo di un composto ionico in una soluzione<sup>4</sup> d'acqua, le molecole d'acqua polari, piegate si aggregano in prossimità della disposizione ordinata di ioni sulla superficie del granulo; le estremità negative di alcune molecole d'acqua sono attratte verso i cationi, e le estremità positive di altre sono attratte verso gli anioni (Figura 2.3).

---

<sup>4</sup>Solubilità (S): La solubilità di un soluto è la quantità massima di soluto che si scioglie in una quantità fissata di un particolare solvente a una temperatura specificata, data la condizione che ci sia presente un eccesso di soluto. Differenti soluti hanno differenti solubilità. Per esempio, nel caso del cloruro di sodio (NaCl), S=39,12 g/100 mL acqua alla temperatura di 100°C, mentre, nel caso del cloruro di argento (AgCl), S=0,0021 g/100 mL acqua a 100°C. È evidente che NaCl è molto più solubile in acqua rispetto a AgCl.

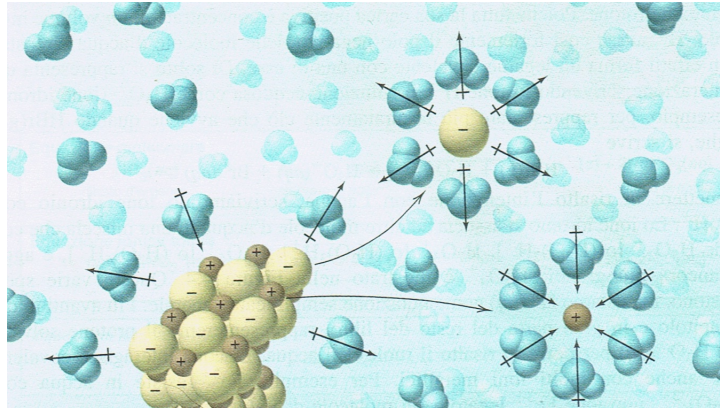


Figura 2.3 Dissoluzione di un composto ionico [6]

Avviene un “tiro alla fune” elettrostatico mentre gli ioni si solvatano parzialmente. L’attrazione tra ciascuno ione e le molecole d’acqua supera gradualmente la reciproca attrazione degli ioni carichi di segno opposto. Gli ioni si solvatano mentre si separano l’uno dall’altro e si muovono in modo casuale in tutta la soluzione.

Un fattore importante che determina il formarsi di una soluzione è l’intensità relativa delle forze intermolecolari entro e tra il soluto e il solvente.

L’intensità delle forze intermolecolari sono legate alla maggiore o minore energia di legame dei cationi all’interno del reticolo cristallino. L’energia di legame dipende essenzialmente dalla carica del catione e dal suo numero di coordinazione<sup>5</sup>.

Anche se molti composti ionici si sciolgono in acqua, molti altri non lo fanno. In questi casi, attrazione elettrostatica tra gli ioni nel composto è maggiore dell’attrazione tra gli ioni e le molecole d’acqua, e quindi la sostanza rimane intatta. In realtà, queste cosiddette sostanze insolubili si sciolgono in piccolissima misura, di solito di parecchi ordini di grandezza minore rispetto alle cosiddette sostanze solubili.

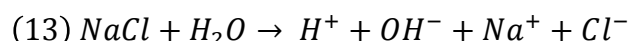
### 2.2.3 Weathering chimico

Come già anticipato i meccanismi di alterazione dei silicati, fanno fondamentalmente capo a quattro processi principali: solubilizzazione o dissoluzione, idratazione, ossidazione ed idrolisi. Tali processi rientrano in quel fenomeno indicato come *weathering* chimico, che differisce dal *weathering* meccanico generalmente artefice dell’erosione delle rocce.

La dissoluzione è il processo per cui un minerale si scioglie in un solvente come

<sup>5</sup>In chimica, per numero di coordinazione si intende il numero di molecole o di ioni legati ad atomo centrale coordinatore in un complesso.

risultato della liberazione dei suoi ioni (cioè la trasformazione del composto in ioni liberi). Il più importante solvente in natura è l'acqua, ed i minerali che si sciolgono più rapidamente o facilmente sono gli alogenuri, nitrati, carbonati e solfati. Lo scioglimento è quindi un processo importante nella disgregazione di calcari (costituita prevalentemente di calcite) ed evaporiti (che consistono in alogenuri e solfati). Per esempio:



Tra i quattro processi principali l'idrolisi è sicuramente quello più diffuso in natura, e può essere ricondotto ad una complessa reazione che porta alla rottura selettiva dei legami che uniscono gli ioni dei minerali, per azione dell'acqua insieme agli ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  in essa presenti.

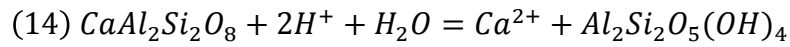
Sulla superficie di ogni minerale esistono valenze "insoddisfatte", dovute all'incompleta saturazione delle cariche in superficie: esistono cioè forze di legame non compensate che determinano "loci" di reazione, nei quali si ha attrazione per le molecole di acqua. L'acqua inizia in questi luoghi la sua azione di idratazione, idrolisi e di dissoluzione, estraendo gli ioni più facilmente mobilizzabili, e provocando così gradualmente la rottura dei legami del reticolo cristallino fino a sua completa distruzione rendendo progressiva l'erosione. L'idrolisi dei silicati è amplificata anche dall'aumento della temperatura e dell'acidità dell'acqua. Una pioggia acida estiva rappresenta sicuramente lo scenario peggiore per i silicati, e quindi per il rilascio di inquinanti per le scorie siderurgiche.

L'idrolisi dei silicati non può essere espressa attraverso l'usuale formalismo delle equazioni chimiche, data la complessità di questo processo di alterazione chimica. Il processo comporta la distruzione selettiva e progressiva dei reticoli cristallini dei silicati e la ricostruzione di fasi mineralogiche in equilibrio con l'ambiente di superficie (temperature basse, pressione atmosferica, ambiente idratato e ossigenato).

Un altro importante processo appartenente al *weathering* chimico è l'idratazione, che consiste in una reazione chimica inorganica dove tramite aggiunta di acqua alla struttura cristallina di un minerale, si giunge a un nuovo composto, detto idrato.

A causa della natura polare dell'acqua, gli ioni del minerale sono circondati da dipoli di acqua in soluzione. Durante l'idratazione le forze di attrazione che mantengono integra la massa, vengono neutralizzate e gli ioni vengono isolati dai loro vicini. Attraverso, quindi, l'estrazione dei cationi più mobili, causando gradualmente la rottura dei legami nel reticolo cristallino si giunge alla completa disgregazione del minerale. Figura 2.4 riassume l'idratazione dell'anorthite che si trasforma in caolinite secondo la reazione:





Nella prima fase di alterazione chimica (fase distruttiva) l'acqua rompe i legami tra il catione calcio e gli anioni ossigeno a esso coordinati (Fig. 2.4 a). Le cariche insoddisfatte degli anioni ossigeno sono saturate dagli ioni idrogeno. Il catione calcio viene solvatato e portato in soluzione, mentre gli ioni idrogeno saturano le cariche libere dell'ossigeno (Fig. 2.4 b). L'acqua continua nella sua azione di rottura dei legami tra il catione calcio e l'ossigeno mentre gli ioni idrogeno saturano le cariche in eccesso. Tuttavia, l'acqua non può rompere legami forti come Si-O e Al-O (Fig. 2.4 c). Il silicio e l'alluminio sono disciolti in acqua in forma complessa, probabilmente come  $SiO_4^{4-}$  e  $AlO_4^{5-}$  sia con struttura polimerica sia isolati (Fig. 2.4 d), le cui cariche in eccesso sono bilanciate dagli ioni idrogeno della soluzione. La fase successiva dell'idrolisi dei silicati consiste nella riorganizzazione in-situ dei complessi del silicio e dell'alluminio che formeranno i mattoni fondamentali delle strutture cristalline di nuova formazione. Questa nuova combinazione

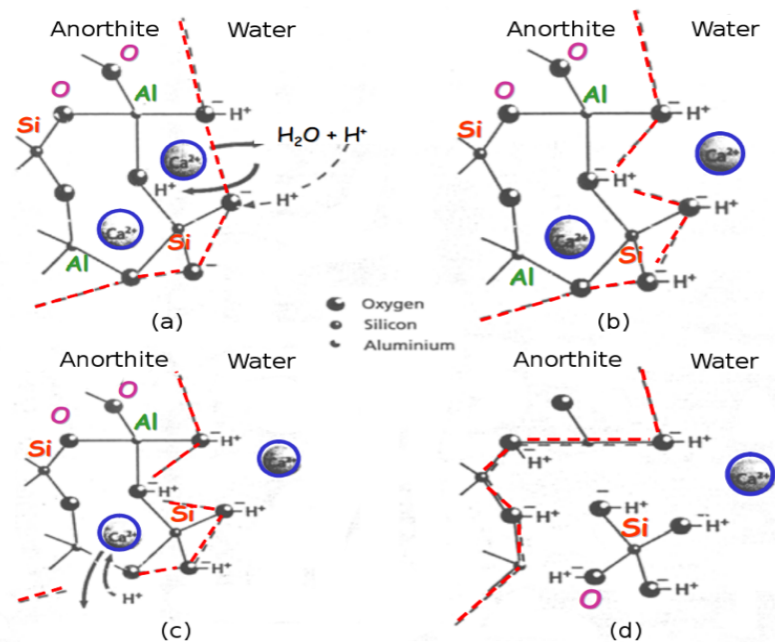


Figura 2.4 Schema dell'idratazione dell'anorthite

Le cause dell'alterabilità dei silicati sono molteplici:

- temperatura di cristallizzazione: i minerali che si formano in condizioni di più elevata temperatura e pressione sono meno stabili nelle condizioni di superficie e si alterano più facilmente e velocemente. Il quarzo, che è il

termine finale verso cui le due serie di cristallizzazione confluiscono si dimostra il più stabile tra i minerali;

- abbondanza di tetraedri  $\text{SiO}_4$ : la resistenza di un silicato ai processi di interazione con l'acqua aumenta con il grado di condivisione degli ossigeni tra i poliedri  $\text{SiO}_4$  della struttura del minerale. I più stabili risultano i tectosilicati (quarzo) e i meno stabili i nesosilicati (olivine);
- presenza di Al tetracoordinato: un altro elemento di instabilità di un minerale nei confronti dell'alterazione è rappresentato dall'entità delle sostituzioni isomorfe di  $\text{Al}^{3+}$  per  $\text{Si}^{4+}$  nei siti tetraedrici. Maggiore è la presenza di alluminio tetracoordinato maggiore sarà la sua instabilità nei processi di *weathering*.

E' importante notare come in realtà tutti i minerali sono in grado di passare completamente in soluzione, purché siano presenti tempi sufficientemente lunghi e sia a disposizione una adeguata quantità d'acqua.

## 2.3 Principali fasi costituenti la scoria EAF

Per comprendere perché la scoria da forno elettrico presenti queste problematiche di rilascio di inquinanti è bene individuare le principali fasi mineralogiche responsabili e determinare i trattamenti necessari per ottenere fasi mineralogiche stabili anche se esposte alle condizioni atmosferiche.

### 2.3.1 Wustite

La Wustite ( $\text{Fe}^{2+}\text{O}$ ) è una forma ossidata (III) del minerale di ferro, è stata chiamata così per Fritz Wüst (1860-1938), metallurgico tedesco e direttore fondatore del Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung (attualmente Istituto Max Planck per Iron Research GmbH).

Si tratta di una fase a composizione variabile che si può considerare derivata dall'ossido ferroso  $\text{FeO}$  per eliminazione di una parte degli atomi di ferro. Parte delle posizioni teoricamente occupate dagli ioni  $\text{Fe}^{++}$  sono vacanti, il reticolo degli ioni ossigeno resta inalterato e, per mantenere la neutralità elettrica d'insieme, per ogni ione  $\text{Fe}^{++}$  mancante due ioni ferrosi passano a ioni ferrici ( $\text{Fe}^{+++}$ ). Il numero di lacune varia in funzione della temperatura e della composizione della fase gassosa con cui la wüstite viene posta a contatto. Si presenta di colore grigio con riflessi verdastri (Fig 2.5) e cristallizza in una struttura esaottaedrale. Ha una durezza Mohs di 5 fino a 5.5 e un peso specifico di  $5,88 \text{ g/cm}^3$ .

Oltre in Germania, è stata segnalata la sua presenza da Disko Island, Groenlandia, al bacino Jharia, Jharkhand, India. La sua presenza indica un ambiente fortemente riducente.



Figura 2.5 Wustite

### 2.3.2 Spinello

Gli spinelli sono qualsiasi classe di minerali con formulazione generale  $A^{2+}B_2^{+3}O_4^{2-}$  che cristallizza nel sistema (isometrico) cristallino cubico, dove gli anioni ossidi si dispongono in un reticolo cubico a facce centrate e i cationi A e B occupano alcuni o tutti i siti ottaedrici o tetraedrici nel reticolo. A e B possono essere cationi bivalenti, trivalenti, o quadrivalenti, come magnesio, zinco, ferro, manganese, alluminio, cromo, titanio, e silicio. La struttura dello spinello è molto flessibile rispetto ai cationi che può incorporare, ci sono più di 100 composti noti. In particolare, i cationi A e B si possono mescolare; in altre parole, la composizione rispetto ad una cella unitaria può essere  $(A_8)(B_{16})O_{32}$ , o  $A_8(B_8A_8)O_{32}$ . A e B possono anche essere lo stesso metallo con diverse cariche, come nel caso in  $Fe_3O_4$  (come  $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ ).

Generalmente gli spinelli cristallizzano in cristalli esaottaedrici. Ha una durezza di 8 Mohs, il suo peso specifico è 3,5-4,1 g/cm<sup>3</sup>. Può essere incolore, ma di solito assume varie tonalità di rosso, blu, verde, giallo, marrone o nero.

In ambito siderurgico, la formazione di spinelli del tipo  $Me^I O * Me_2^{II} O_3$  (dove  $Me^I$  è  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Me^{II}$  è  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) è molto desiderata, in quanto si traduce in un forte legame per il cromo, riducendone drasticamente la lisciviazione.

Studi precedenti [7] sulla composizione mineralogica della scoria hanno dimostrato come aggiunte di  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  e  $FeO_n$  alla scoria liquida, comportino un incremento nella formazione di spinelli.

In particolare, per quanto riguarda le scorie EAF è stato introdotto un fattore proporzionale per descrivere l'influenza dei diversi composti della scoria sulla efficienza di legame del cromo in fasi stabili e rispettivamente sulla lisciviazione. Il cosiddetto " fattore sp " riassume l'influenza dei più importanti composti, presenti in scoria, formanti spinelli:

$$(15) f_{asctor\ spopt} = 0,2 \cdot MgO + 1,0 \cdot Al_2O_3 + x_{opt} \cdot FeO_n - 0,5 Cr_2O_3 [\% \text{ in peso}]$$

### 2.3.3 Larnite o Belite

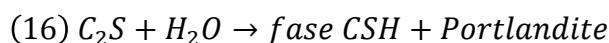
Larnite (Fig. 2.6) è un silicato di calcio con formula chimica:  $Ca_2SiO_4$ , nella chimica del cemento per brevità viene indicato con la simbologia  $C_2S$ . Quando viene utilizzato nel settore del cemento, il minerale viene solitamente indicato come belite.

La larnite è un sorosilicato, per questo motivo non forma facilmente strutture amorfe. È caratterizzata da un'alta temperatura di fusione di 2130 °C ed in grado di intrappolare gli elementi inquinanti.



Figura 2.6 Larinte

Il silicato di calcio  $C_2S$  è presente nelle scorie EAF nella forma polimorfa  $\beta$  (Fig. 2.7) che è la forma reattiva presente nel clinker. L'idratazione della  $C_2S$  è simile a quella di  $C_3S$  ma è molto più lenta. I prodotti dell'idratazione sono principalmente silicato idrato di calcio CSH e Portlandite  $Ca(OH)_2$  secondo la reazione:



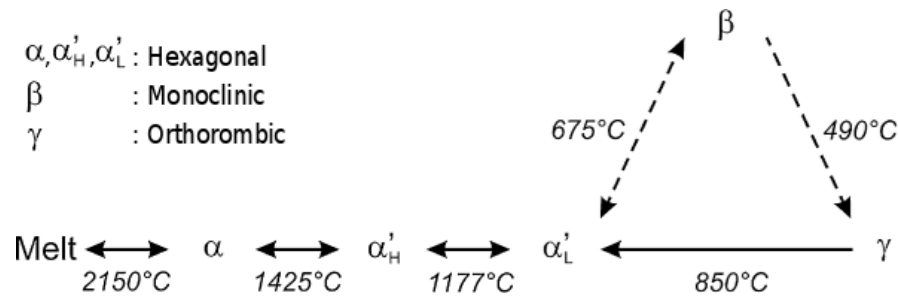


Figura 2.7 Polimorfismi della larnite e il suo ciclo di trasformazione

CSH sono i prodotti d'idratazione più abbondanti da cui dipendono le proprietà meccaniche della pasta cementizia. La portlandite forma grandi cristalli la cui presenza riduce la compattezza della struttura e limita la resistenza a compressione del materiale indurito. Tuttavia essa svolge un ruolo importante nell'iniziale resistenza alla compressione [8][9].

È abbastanza importante notare che il bario tende a dissolversi principalmente nella larnite e risultati del test di eluizione indicano come la scoria tenda a rilasciare questo elemento. La ragione principale è che alla tipica temperatura di scorifica, la larnite è allo stato solido o semi-solido ed è caratterizzata da una microstruttura cristallina che non è in grado di evitare la liberazione dei elementi disciolti.

Inoltre il bario, nel  $C_2S$ , andandosi a sostituire al calcio stabilizza la forma  $\gamma$ - $C_2S$ , riducendo la tendenza della scoria a disgregarsi e a polverizzare. D'altro canto essendo la  $C_2S$  una fase idraulica, la sua idratazione comporta la dissoluzione del bario assorbito in  $H_2O$ . Questa problematica con la bredegite ( $\alpha$ - $C_2S$ ) risulta ancor più rilevante, in quanto capace di assorbire, e quindi di rilasciare, concentrazioni di bario ancor più elevate.

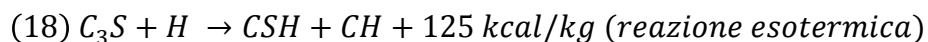
### 2.3.4 Hatrurite o Alite

L'alite è un sinonimo del silicato tricalcico il quale è uno dei costituenti principali del clinker di Portland.

Il nome alite fu introdotto per la prima volta da Törneborn nel 1897.

La sua formula chimica è  $3(CaO) \cdot SiO_2$ , ma nella chimica del cemento per brevità viene indicato con la simbologia  $C_3S$ .

Durante l'idratazione del cemento forma i silicati di calcio idrati (formula chimica:  $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$  che nella chimica del cemento diventa C-S-H) che sono i responsabili della resistenza meccanica del cemento stesso, e idrossido di calcio ( $Ca(OH)_2$  o CH).



Il silicato tricalcico si idrata rapidamente e pertanto è il principale responsabile della resistenza meccanica iniziale del cemento Portland.

La maggior parte dell'idratazione avviene nell'arco di 2 gg, pertanto i cementi a rapido indurimento contengono una maggiore quantità di silicato tricalcico.

Durante l'idratazione del silicato tricalcico viene prodotta una maggiore percentuale di  $\text{Ca(OH)}_2$  (30-40%) rispetto a quella prodotta durante l'idratazione del silicato bicalcico (10-15%) ma è minore la produzione di C-S-H.

Presenta uno scarso ritiro ed un elevato calore di idratazione, secondo solo a quello dell'alluminato tricalcico.

Nelle scorie siderurgiche, di norma, la frazione di  $\text{C}_3\text{S}$  è particolarmente ridotta. Qualora si produca un acciaio di qualità, si rende necessario lavorare in eccesso di calce, incrementando così la frazione di  $\text{C}_3\text{S}$  presente in scoria, anche a causa di un basso contenuto di silice.

### 2.3.5 Gehlenite

La gehlenite (Fig. 2.8), di formula chimica  $\text{Ca}_2\text{Al(AlSi)O}_7$ , è un sorosilicato, ricco di Al, che forma insieme all'akermanite una soluzione solida detta melilite.

Le montagne Monzoni, Val di Fassa in Trentino in Italia, sono una località molto ricca di questo minerale che prende il nome da Adolf Ferdinand Gehlen (1775-1815) di AJ Fuchs nel 1815.



Figura 2.8 Gehlenite

La gehlenite si forma dalla reazione tra CA e  $\text{SiO}_2$  ed è sufficiente una quantità relativamente piccola di  $\text{SiO}_2$  per formarne grandi quantità. È uno dei cinque minerali nel gruppo delle melilite ad avere il sistema cristallino tetragonale isostrutturale. Il legame tetraedrico all'interno della struttura è simile a quella di una struttura quadro alluminosilicato, una volta era considerato un minerale simile ai feldspatoidi a causa della sottosaturazione in silice.



La Gehlenite ha una durezza Mohs di 5-6 e presenta scarse proprietà idrauliche, in alcuni studi è considerata fase non idraulica [8][9].

### 2.3.6 Brownmillerite:

La brownmillerite  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}^{2+}\text{O}_5$  (Fig. 2.9) o tetra-alluminato calcico di ferro fa parte delle ferriti ed è uno dei componenti principali, anche se il meno importante, del clinker di Portland, la sua percentuale in peso nel cemento Portland è pari a circa 8%. Questo cristallo viene indicato anche con il nome di ferrite o fase ferrica. La sua formula chimica è  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ma nella chimica del cemento viene anche rappresentato con la formula semplificata  $\text{C}_4\text{AF}$ .

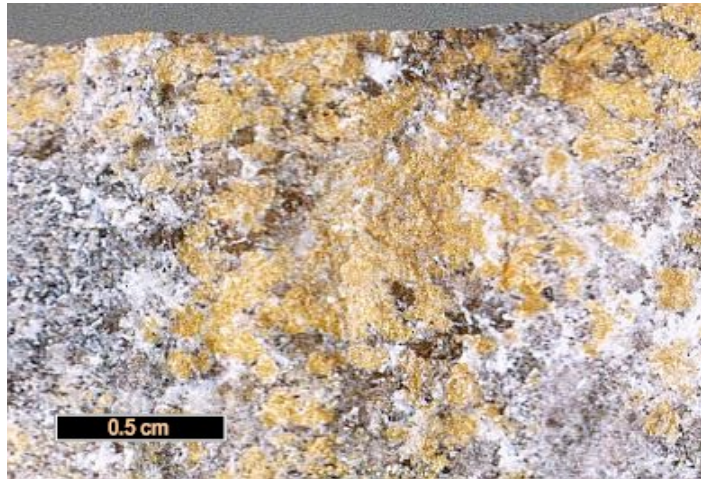
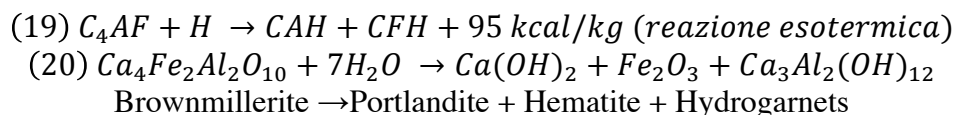


Figura 2.9 Brownmillerite.

La sua idratazione, insieme a quella dell'alluminato tricalcico, è causa del fenomeno della presa del cemento, idratandosi produce alluminati di calcio idrati ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) e ferriti di calcio idrati ( $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) come indicato nella formula sottostante [8][9].



Per quanto riguarda gli inquinanti, nella brownmillerite sono stati riscontrati difetti sostituzionali ad opera di Cr, Al e V, che si sono sostituiti al Fe. Sebbene questa fase abbia una solubilità inferiore alla larnite, s'idrata rapidamente rilasciando i suddetti inquinanti in  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.4 Tipologie di trattamenti di stabilizzazione

Al fine di migliorare le caratteristiche tecniche della scoria sono stati sviluppati svariati trattamenti che vanno ad agire sulla modalità di raffreddamento o sull'aggiunta di composti quali la scaglia di ferro magnesia, silice, etc.

La maggior parte di questi sono atti a risolvere o a ridurre le problematiche legate al *dusting*, dovuta alla disgregazione della  $C_2S$ , e all'instabilità volumetrica andando a minimizzare la quantità di calce e ossido di magnesio liberi, responsabili idratandosi di un incremento volumetrico. Altri trattamenti invece si focalizzano sulla possibilità di incrementare le proprietà idrauliche della scoria al fine di generare un prodotto chimicamente inerte e quindi più adatto al riutilizzo in ambito civile. Nel seguito del paragrafo ci si soffermerà su questa tipologia di trattamenti ed in particolare su come ridurre il rilascio, da parte delle scorie, del cromo, in quanto altamente dannoso per l'uomo e l'ambiente.

A prescindere dal tipo di trattamento e dai suoi obiettivi, è possibile intervenire sulla scoria unicamente quando è ancora allo stato liquido. I trattamenti quindi vengono effettuati subito dopo la scorifica, in quanto attuarli successivamente, rifondendo la scoria, comporterebbe un inutile incremento dei costi.

### 2.4.1 Raffreddamento rapido

Un aspetto interessante, da considerare nell'ottica della riduzione del rilascio ambientale di elementi nocivi presenti nelle scorie EAF, può essere rappresentato dal raffreddamento veloce. Ad esempio, per le scorie da AF si effettua un raffreddamento rapido mediante granulazione in acqua, che porta alla produzione di scorie vetrose amorfe, che, isolando metalli ed ossidi, produce un abbassamento della solubilità dei metalli pesanti rendendola confrontabile con i materiali naturali inerti utilizzati per la fabbricazione delle strade. Scorie con fattore di basicità  $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3) > 1$ , in funzione della loro analisi chimica, potrebbero formare fasi vetrose quando vengono raffreddate velocemente. Tuttavia, la formazione di queste ultime non è sempre sufficiente per isolare i metalli pesanti e per impedire la loro lisciviazione.

Oltre alla formazione di fase vetrosa, le condizioni di controllo del raffreddamento, possono essere un mezzo per influenzare la trasformazione del minerale e conseguentemente la solubilità degli elementi come il cromo; il raffreddamento veloce, dovrebbe provocare infatti la prevenzione della lisciviazione del cromo. La velocità di raffreddamento è un parametro molto importante nella formazione di  $Cr^{6+}$  perché, questo catione, si forma a temperature più basse (inferiori a  $1228^{\circ}C$ ) di quelle del processo all'EAF.

I composti chimici che contengono cromo esavalente ( $Cr^{6+}$ ) sono generalmente



considerati molto più tossici di quelli che contengono la forma trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ). In accordo con Lee e Nassaralla, il catione  $\text{Cr}^{6+}$  si forma solitamente a basse temperature e un raffreddamento veloce, limitando la cinetica di reazione, riduce la sua formazione.

Tossavainen ed altri hanno studiato l'effetto della velocità di raffreddamento sul comportamento di lisciviazione di differenti tipologie di scorie; i risultati ottenuti dalla prova di lisciviazione mostrano che la solubilità degli elementi quali cromo, molibdeno e vanadio per le differenti scorie esaminate è generalmente molto bassa.

Per le scorie da EAF sono stati ottenuti risultati controversi per la lisciviazione del cromo, che non sempre viene impedita dal rapido raffreddamento in quanto ricopre un ruolo fondamentale anche la composizione chimica della scoria [10]. La sperimentazione portata a termine da F. Engstrom [2] ha condotto alla conclusione che la maggior parte degli elementi di interesse, nelle scorie, diventano più reattivi quando queste sono raffreddate rapidamente, probabilmente perché presentano attività idrauliche latenti.

Dal punto di vista della stabilità volumetrica nelle scorie EAF, il raffreddamento rapido genera anche una riduzione del *dusting*, in quanto viene impedita nella larnite la trasformazione da  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  a  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , reazione che comporta una dilatazione volumetrica fino al 10% che porta alla disgregazione della scoria.

Qualora, invece, la scoria sia raffreddata lentamente, ad esempio a condizioni ambiente come in [11], i risultati dell'analisi XRD, caratterizzati dalla presenza di picchi ben distinti, evidenziano come si sia realizzata una complessa cristallizzazione, e come sia stata favorita la fase di accrescimento cristallino, a scapito della nucleazione.

#### 2.4.2 Aggiunta di magnesia

Come descritto in [12], l'ossido di  $\text{MgO}$  in scoria sembra favorire l'immobilizzazione di elementi come il cromo, ma aumenta la lisciviazione di altri elementi nocivi come il bario, vanadio, selenio, i quali hanno una dipendenza parabolica in funzione della concentrazione di  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ , mentre solo lineare in funzione alla concentrazione di silice. Ad esempio, studi in quest'ottica [13] hanno sperimentato la possibilità di rifondere le scorie d'acciaieria in crogiuoli di  $\text{MgO}$  e di raffreddarle in seguito con differenti velocità. Dopo il trattamento sono stati effettuati test di cessione per dimostrare o meno l'efficacia di questo approccio. Le modalità di raffreddamento sono evidenziate in figura 2.10.

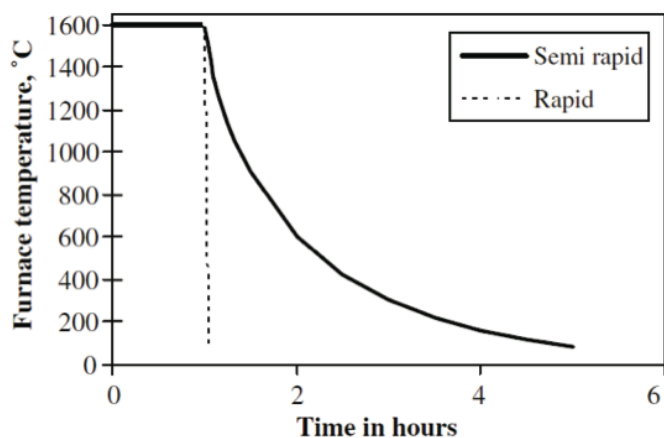


Figura 2.10 Profili di temperatura per le modalità di raffreddamento.

Una riduzione di calce e magnesia potrebbe diminuire questo problema, ma produrre una diminuzione eccessiva dall'alcalinità della scoria non rappresenta più una condizione favorevole per garantire una buona qualità dell'acciaio prodotto, poiché si avrebbe una minor capacità di eliminare il fosforo dal bagno e si pregiudicherebbe l'integrità del refrattario del forno elettrico ad arco. Di conseguenza una riduzione, non eccessiva, della basicità ottica della scoria, permette di aumentare la capacità di trattenere elementi nocivi come ad esempio il bario e il vanadio, senza per questo compromettere l'aspetto produttivo [14].

### 2.4.3 Rifusione

Poiché solo la modalità di raffreddamento può non risolvere le problematiche ambientali descritte in precedenza [13], si sono studiate e sperimentate nuove tecnologie con l'obiettivo di aumentare la formazione di fasi vetrose nella scoria grazie all'aggiunta di elementi vetrificanti, come descritto in [15]. Un esempio è l'utilizzo di un altro forno elettrico ad arco o di una torcia plasma per la rifusione della scoria proveniente da EAF. Questi impianti permettono di raggiungere elevate temperature e di rifondere la scoria; ma richiedono elevati investimenti iniziali per l'installazione di nuove macchine, un elevato consumo energetico e una frequente manutenzione [15], quindi diventano poco vantaggiosi dal punto di vista economico.

### 2.4.4 Ricottura

Un'alternativa alla rifusione è la ricottura che consiste nel riscaldamento ad una temperatura solitamente inferiore a quella di fusione, seguito dalla permanenza

di durata opportuna e da un lento raffreddamento solitamente in forno. In genere lo scopo è conseguire uno o più dei seguenti obiettivi:

- equilibrio chimico;
- equilibrio strutturale
- equilibrio meccanico

Studi precedenti [10] hanno dimostrato come la ricottura abbia un importante effetto sul rilascio di cromo da parte scoria. Durante la sperimentazione sono stati ricotti vari campioni di scoria a tre temperature differenti 1073K 1173K 1273K e con tempi di permanenza in forno, crescenti. Inoltre l'operazione di ricottura è avvenuta a due pressioni parziali di ossigeno diverse, alta (aria) e bassa (corrispondente a una miscela di gas Ar-10%H<sub>2</sub> e ossigeno in tracce). Nel caso di pressione parziale di ossigeno alta (Fig. 2.11a), per la scoria ricotta a bassa temperatura (1073K), la concentrazione di Cr (VI) nella soluzione, che è quasi uguale alla concentrazione totale di cromo, aumenta all'aumentare del tempo di ricottura, mentre diminuisce con la durata per la scoria ricotte ad una temperatura elevata.

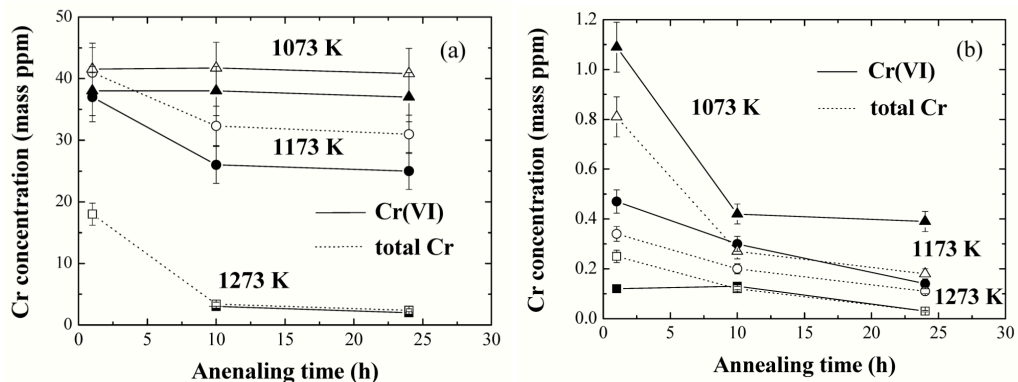


Figura 2.11 Concentrazione di cromo in funzione della durata della ricottura per diverse temperature e a pressione parziale di ossigeno alta (a) e bassa (b) [10].

Le concentrazioni di cromo totale e Cr (VI) disciolti nelle soluzioni acquose dalla scoria sono state inferiori nel caso dei campioni ricotti a pressione parziale di ossigeno ridotta.

La condizione ottimale per ridurre la dissoluzione di Cr (VI) sembra essere la ricottura a temperature elevate superiori a 1273 K e a bassa pressione parziale di ossigeno.

Altri studi [16], sempre in merito ai trattamenti termici, hanno evidenziato l'importanza di un lento raffreddamento e di una ridotta basicità della scoria al fine di far accrescere la fase spinello molto ricca in cromo (Fig. 2.12), riducendo così la concentrazione di Cr nelle altre fasi della matrice solubile.

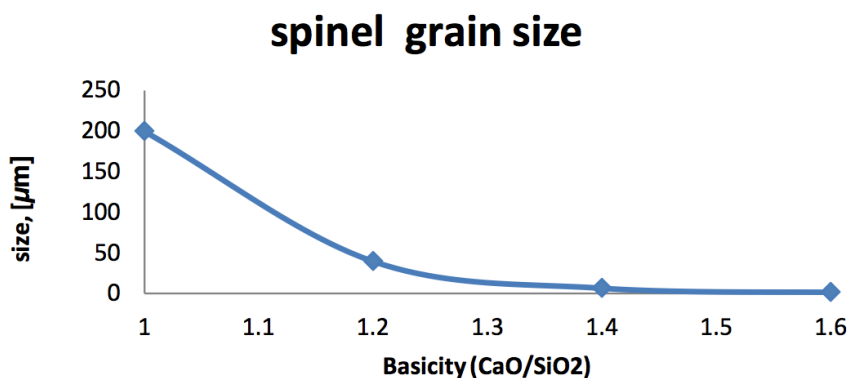


Figura 2.12 Dimensione del grano della fase spinello in funzione della basicità della scoria [16].

### 2.4.5 Aggiunta di silice

Il modo per ottenere un sottoprodotto sicuro e affidabile è la vetrificazione per generare l'inertizzazione e per evitare qualsiasi tipo di rilascio.

Studi precedenti, come anticipato, hanno correlato la tendenza al rilascio (attraverso la prova eluizione) alla basicità ottica (un semplice indice che caratterizza l'acidità o la basicità di una scoria). Il risultato principale rivela che le scorie caratterizzate da una grande quantità di composti acidi sembrano diminuire la lisciviazione di specie pericolose, anche se questa condizione non è abbastanza affidabile a garantire la produzione di prodotto sicuro e inerte.

In particolare, una microstruttura eutettica o formata da costituenti strutturali con basso punto di fusione possono promuovere la vetrificazione scoria o comunque portare alla solidificazione di silicati cristallini più stabili e meno idratibili. Al contrario fasi caratterizzate da un elevato punto di fusione possono cristallizzare durante la solidificazione, impedendo la formazione di strutture amorfe. Per questo motivo, il corretto equilibrio di specie acide e basiche nelle scorie (MgO, CaO, FeO e SiO<sub>2</sub>) è fondamentale avere la microstruttura favorevole ed evitare lisciviazione chimica.

L'aggiunta di specie acide, come la silice, alla scoria sembra il modo migliore per raggiungere questi obiettivi.

Infatti, la miscelazione di una specie acida, quale la silice, in una scoria fortemente basica come la scoria da EAF, provoca un abbassamento della temperatura di fusione della soluzione ionica totale (Fig. 2.13). Tale diminuzione della temperatura di fusione (promossa dall'aggiunta di silice) consente la diffusione delle specie ossidate e la loro redistribuzione, portando alla formazione di costituenti strutturali più stabili a temperatura ambiente.

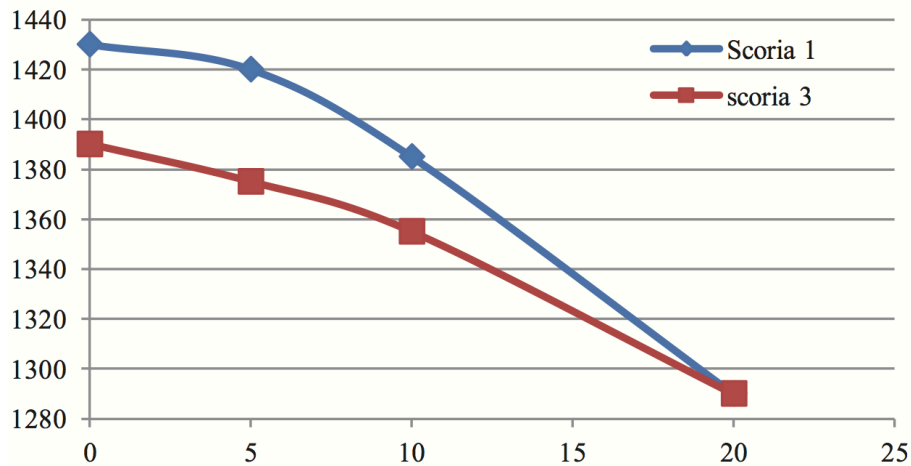


Figura 2.13 Andamento della T di fusione in funzione della % di SiO<sub>2</sub> [17].

La silice ha il vantaggio di essere il composto promotore della formazione del vetro più economico e non ha particolari problemi di gestione (approvvigionamento, stoccaggio e manipolazione). L'aggiunta del 30% di SiO<sub>2</sub> nella scoria rappresenta il limite massimo oltre il quale, tale trattamento comincia a diventare economicamente sfavorevole. I risultati di sperimentazioni precedenti [17] su scorie derivanti dalla produzione di acciaio tramite EAF hanno dimostrato quanto detto fin ora. Dalla tabella 2.4 e dalla figura 2.14, rappresentative dei test di eluizione effettuati su scoria non trattata e trattata, con SiO<sub>2</sub> si vede come il rilascio di bario vanadio e cromo sia drasticamente calato.

Determinazione	Limiti [mg/l]	As Cast	6_20S_15	6_5S_30
Bario: Ba	1	1,42	0,0119	0,0044
Cromo: Cr	0,005	0,17	0,0245	0,0142
Vanadio V	0,25	<0,001	<0,001	<0,001
pH	5,5-12	12,2	8,94	9,27

Tabella 2.4 Concentrazione nell'eluato di alcuni elementi trovati nella scoria trattata in laboratorio

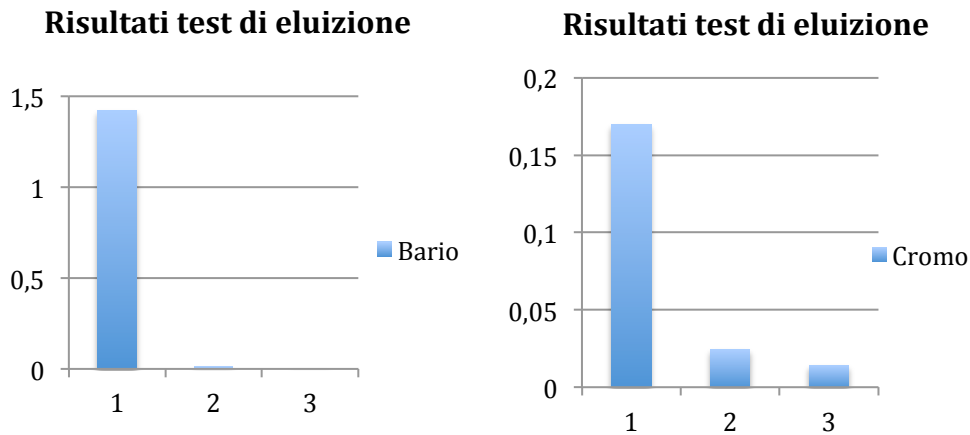


Figura 2.14 Risultati del test di eluizione per Ba a) e Cr b) per scorie 6 as cast (1) 6\_20Si\_15 (2) 6\_5Si\_30 (3).

Tale esperimento ha anche evidenziato l'influenza della temperatura di scorifica sull'efficacia del trattamento di aggiunta di silice. Maggiore è la temperatura di scorifica maggiore è la diffusione e la riorganizzazione dei silicati, come ad esempio la larnite si riorganizza in pseudowollastonite, silicato maggiormente stabile in condizioni ambiente.

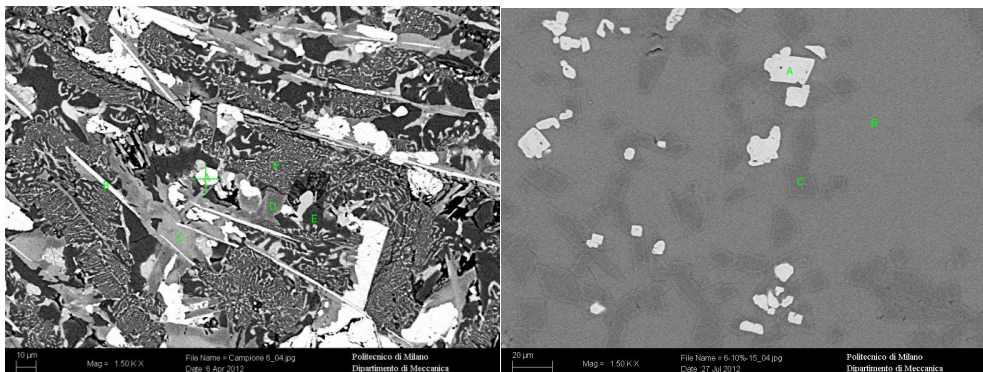


Figura 2.15 Identificazione delle fasi mineralogiche al SEMa) campione 6#2 as cast b) campione 6\_10S\_15.

Fase	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	ID
#6_02_A	13,6			7,3		0,09	0,8	26,4	51,0	0,5	Wustite
#6_02_B	3,7			50,3			0,5	18,0	23,4	0,1	Free CaO
#6_02_C	1,0	14,6	1,9	50,7	3,1	0,9	11,8	1,5	13,8	0,2	Brownmill.
#6_02_D	0,7	19,2	0,6	50,8	1,2	0,1	1,01	1,7	24,0	0,2	Brownmill.
#6_02_E		1,1	22,6	70,9		0,7	0,07		0,5	0,2	C2S
#6_02_F	1,0	1,3	15,9	66,2	0,2	0,02	1,1	2,8	7,4	0,5	C3S

Tabella 2.5 Analisi chimica locale campione 6#2 as cast.

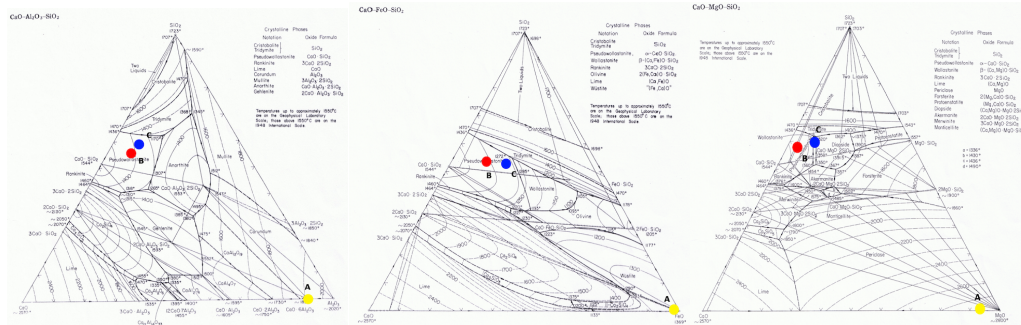


Figura 2.16 Identificazione delle fasi mineralogiche del campione 6\_10Si\_15 tramite diagrammi ternari a) CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO c) CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO.

Fase	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	ID
A	2,86	8,08			0,78		0,01	20,06	8,26	59,84	0,12	Spinello
B	0,95	7,66	32,73	0,74	39,17		0,13	0,06	5,45	12,61	0,5	Pseudowoll.
C	3,01	10,3	30,36		27,61	0,52	0,16	0,23	3,28	24,31	0,21	Pseudowoll.

Tabella 2.6 Analisi chimica locale campione 6\_10S\_15.

Si nota come l'aggiunta di silice porti ad una riorganizzazione a livello strutturale (Fig. 2.15b, Tabella 2.6, Fig. 2.16). Gli spinelli di magnesio-cromo sembrano nucleati all'interno della matrice di pseudowollastonite, al cui interno è presente una fase cristallina che rientra sempre nel campo della pseudowollastonite ma più simile wollastonite (C) (Fig. 2.16b).

Dalle composizioni delle varie fasi (Tabella 2.5) si vede come C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S siano i principali responsabili del rilascio del bario, e come la brownmillerite sia responsabile del rilascio di cromo. Attraverso l'aggiunta di silice si promuove la formazione di spinelli Mg-Cr stabili impedendone così il rilascio; oltre alla formazione di fasi basso fondenti come pseudowollastonite che riducono il rilascio di bario e vanadio.

Nell'ambito dello studio delle scorie metallurgiche originate durante la produzione di acciaio inossidabile Y. Samada et al. [18] nel tentativo di valutare la dissoluzione di fasi contenenti cromo in acqua di mare, sono giunti alla medesima conclusione, ovvero che una corretta aggiunta di silice può prevenire l'eluizione di Cr in acqua di mare.

Si è riscontrato che non è il contenuto di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ma il tipo di fase cristallina che controlla il comportamento del Cr nell'acqua di mare.

In particolare, durante la sperimentazione, l'eluizione di cromo nelle fasi FeO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stata limitata a dispetto di alti contenuti di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel campione. Al contrario è stato trovato che il Cr, che esiste instabile nella fase 2CaO · SiO<sub>2</sub>, si scioglie nell'acqua di mare. Infatti, com'è stato chiarito in precedenza, la fase 2CaO·SiO<sub>2</sub> è instabile e si scioglie facilmente in acqua.

Prevenire la formazione di  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  durante il raffreddamento delle scorie sarebbe quindi efficace per stabilizzare il Cr nelle scorie derivanti dalla produzione di acciaio inox.

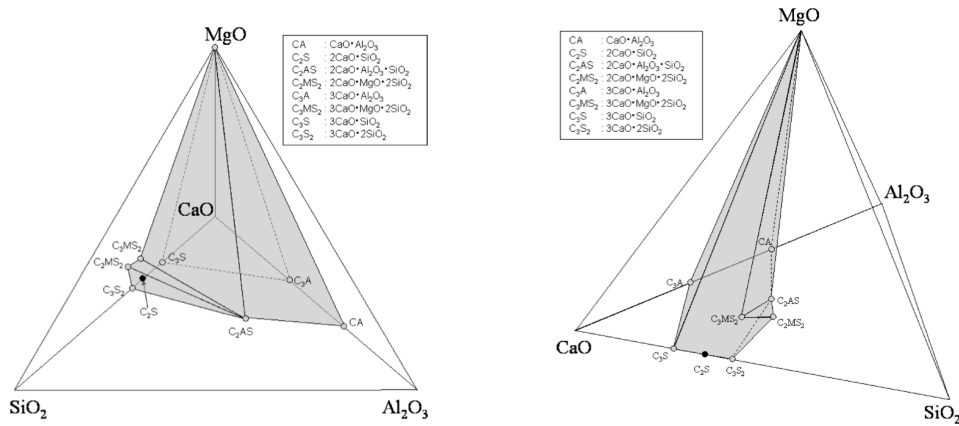


Figura 2.17 Diagrammi ternari con evidenziata la regione di formazione di  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Nella figura 2.17 sono indicate le regioni di formazione della  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  nei diagrammi ternari  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  durante il raffreddamento lento. Manipolando la composizione della scoria, aggiungendo opportuni ossidi, si può evitare la formazione di  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , condizione essenziale per prevenire l'eluizione Cr in acqua.

Un'aggiunta di MgO non è chiaramente efficace dall'analisi dei diagrammi ternari. Aggiunte di quantità relativamente grandi di CaO o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  potrebbero essere efficaci per la stabilizzazione del cromo, tuttavia l'aggiunta di  $\text{SiO}_2$  è l'opzione migliore per controllare la composizione della scoria evitando la regione di formazione di  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

#### 2.4.6 Aggiunta combinata

Come già noto per la formazione di una scoria che abbia le migliori proprietà per ottenere acciai puliti e di qualità, anche per produrre al termine della fusione scorie conformi alle specifiche ambientali e di utilizzo, si può operare con aggiunte combinate di additivi. Come descritto in [19], l'aggiunta in scoria di elementi anfoteri come FeO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , che si comportano da acidi dato che la scoria è fortemente basica, può provocare una diminuzione del rilascio di cromo (Figura 2.18), legato anche all'aumento del valore del *factor sp* (come descritto in precedenza).



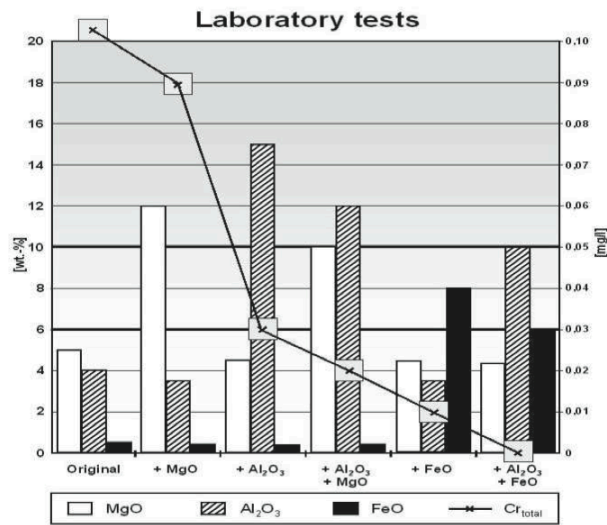


Figura 2.18 Influenza dell'aggiunta di MgO, FeO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in scoria.

In base alla destinazione di riutilizzo, sarà possibile decidere quale elemento e in che quantità si debba aggiungere durante la caduta in fossa della scoria dal forno EAF. Ad esempio, l'aggiunta di ossido di ferro e allumina provoca un aumento della durezza e di abrasività, utile se utilizzata come agglomerato per sottofondo stradale [19]. In particolare in [20] sono descritti i risultati, in termini di micro durezza e stabilità volumetrica, conseguiti in laboratorio nel processo di stabilizzazione di scoria derivante dalla produzione di acciaio inossidabile. È stato dimostrato come un'aggiunta combinata di Valoxy®<sup>6</sup> e di Dehybor<sup>7</sup>, riducendo la basicità della scoria, sposti il sistema fuori dal campo di stabilità della C<sub>2</sub>S del digramma di fase CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, portando alla formazione di dicalciosilicati (C<sub>2</sub>AS) complessi stabili. Tali aggiunte comportano, evitando la formazione di C<sub>2</sub>S, una maggiore stabilità volumetrica, indispensabile per un successivo riutilizzo della scoria. Inoltre si è osservato, a causa del contributo di magnesio associato all'aggiunta di Valoxy, un maggior tasso di formazione di spinelli, fase che limita in maniera importante il rilascio del cromo.

Anche nel caso di scoria modificata con scaglia di ferro (FeO), come descritto in [21], si può giungere ad una diminuzione della lisciviazione di cromo nel sottosuolo e quindi essere conforme alle normative ambientali vigenti.

L'utilizzo combinato di più elementi consente di sfruttare i benefici di ogni singola specie chimica. L'aggiunta di silice per promuovere la formazione di fasi vetrose, la correzione con magnesia e scaglia di ferro per aumentare le caratteristiche meccaniche della scoria e un raffreddamento controllato sono la chiave per ottenere un prodotto sicuro e prestante. La modifica fuori forno della

<sup>6</sup> Valoxy®: materiale ricco di allumina derivato dal riciclo di scorie di sali di alluminio.

<sup>7</sup> Dehybor: un prodotto commerciale contenente boro B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 53% in peso.

scoria da EAF con la semplice aggiunta di qualche elemento e sfruttando il calore di solidificazione della scoria stessa senza l'ausilio di altre fonti energetiche, è la soluzione più vantaggiosa economicamente e dai risultati soddisfacenti. Si introduce così come unica voce di costo quello di alcuni additivi come silice, magnesia, allumina, ossido di ferro, anche se resta da valutare quale sia più efficiente e in quale situazione.

## Bibliografia

- [1] S. Kourounisa, S. Tsivilisa,\*, P.E. Tsakiridisb, G.D. Papadimitrioub, Z. Tsiboukic – “*Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag*” - Cement and Concrete Research 37 (2007) 815–822.
- [2] F. Engström – “*Mineralogical influence of different cooling conditions on leaching behavior of steelmaking slags*” Tesi di laurea scritta, sostenuta e archiviata presso Luleå University of Technology Department of chemical engineering and geosciences division of process metallurgy SE-97189 Luleå Sweden 2007.
- [3] Altan Yilmaz mustafa Karasahin – “*Mechanical proprieties of ferrochromium slag in granular layers of flexible pavements*” - Materials and Structures (2010) 43 pp. 309-317.
- [4] M. Gelfi G. Cornacchia R. Roberti - “*Investigations on leaching behavior of EAF steel slags*” - 6th European Slag Conference October, 20th – 22nd Madrid, Spain (2010).
- [5] B. Talling and P. Krivenko – “*Blast furnace slag the ultimate binder*” Waste Materials Used in Concrete Manufacturing, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, pp. 235–289 (1997).
- [6] Martin S. Silberberg – “*Chimica La natura molecolare della materia e delle sue trasformazioni*” – McGrawhill.
- [7] D. Mudersbach, M. Kuehn, J. Geiseler K. Koch - “*Chrome Immobilisation in EAF-Slags from High-alloy Steelmaking: Tests at FEhS-Institute and Development of an Operational Slag Treatment Process*” – Proceedings of the first international slag valorisation symposium 6-7 april (2009) Leuven, Belgium.
- [8] [www.mindat.org](http://www.mindat.org).
- [9] [webmineral.com](http://webmineral.com).
- [10] K. Shinoda H. Hatakeda et al. – “*Chemical state of chromium in CaO-SiO<sub>2</sub> base oxides annealed under different conditions*” - ISIJ international, vol 48 (2008) No. 10, pp. 1404-1408.
- [11] I. Z. Yildirim M. Prezzi – “*Chemical, Mineralogical and Morphological Proprieties of Steel Slag*” - Hindawi Publishing Corporation Advances in Civil Engineering Volume 2011, Article ID 463638, 13 pages.
- [12] D. Mombelli, C. Mapelli, A. Gruttadauria, C. Baldizzone, F. Magni, P.L. Levrangi and P.Simone – “*Micro-Structural And Chemical Characterization of Electric Arc Furnace Slag*” – Yejin Fenxi (ISSN:100-7571), vol 32 (2012)., pp 7-13
- [13] M. Tossavainen, F. Engstrom, Q.Yang, N. Menad, M. Lidstrom Larsson, B. Bjorkman – “*Characteristics of steel slag under different cooling conditions*” – Waste Management 27 (2007) pp.1335-1344.
- [14] S. Barella, A. Gruttadauria, C. Mapelli, D. Mombelli – “*Approch for Safe*

- and Reliable Use of EAF Slag*” — ISIJ International vol. 52 (2012) No. 12 p. 2295-2302.
- [15] P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci – “*Inertization and reuse of waste materials by vetrification and fabrication of glass-based products*” – Current Opinion in Solid State and Materials Science vol. 7 (2003) pp. 225–239.
- [16] G. J. Albertsson - “*Investigations of stabilization of Cr in spinel phase in chromium-containing slags*” - Tesi di laurea scritta, sostenuta e archiviata presso Stockholm Royal Institute of Technology Sweden (2011).
- [17] P. Fusar Poli – “*Analisi, caratterizzazione e stabilizzazione di scorie da forno elettrico ad arco*” - Tesi di laurea scritta, sostenuta e archiviata presso Politecnico di Milano (2012).
- [18] Y. Samada T. Miki M. Hino – “*Prevention of chromium elution from stainless shell slag into seawater*” - ISIJ international, vol. 51 (2011), No. 5.
- [19] P. Drissen, A. Ehrenberg, M. Kuhn, D. Mudersbach – “*Recent Development in Slag Treatment and Dust Recycling*” – Steel research int. 80 (2009) No. 10 pp.737-745.
- [20] H. Epstein, R. I. Iacobescu, Y. Pontikes, A. Malfliet, L. Machiels, P.T. Jones, B. Blanpain - “*Stabilization of CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO (CSM) Slags by Recycled Alumina*” - 7th European Slag Conference “Don’t waste your secondary resources” 9-11 October 2013 IJmuiden, The Netherlands.
- [21] B.B. Lind, A.-M. Fallman, L.B. Larsson – “*Environmental Impact of Ferrochrome Slag in Road Costruction*” – Waste Management 21 255-264 (2001).

## Capitolo 3

### Procedura sperimentale

Scopo della presente attività sperimentale è la verifica della corretta applicazione in impianto del processo di stabilizzazione per scorie EAF, precedentemente attuato in laboratorio [1], su differenti colate derivanti dalla produzione di acciaio speciale da costruzione.

La scoria analizzata, caratterizzata da un elevato tenore di CaO, e da basse concentrazioni di SiO<sub>2</sub> e FeO, è stata investigata in un precedente lavoro di tesi [1]. Le analisi condotte hanno evidenziato la tendenza di questa tipologia di scoria a rilasciare elementi nocivi, in particolare Cr e Ba, durante il test di cessione. La caratterizzazione microstrutturale ha permesso di identificare le fasi responsabili del rilascio delle sostanze citate, e i test di rifusione in laboratorio hanno indicato un'aggiunta di quarzo tra il 7 ed il 14% come l'addizione ottimale per trasformare le scorie ed inibirne la pericolosità.

Sulla base di questi risultati è stato installato in acciaieria un impianto per il trattamento e la stabilizzazione della scoria a livello industriale.

La scoria generata durante la produzione di acciaio di qualità, sottoposta al test di eluizione presenta valori di lisciviazione del cromo e del bario ben superiori ai limiti imposti dalla normativa.

La sperimentazione è atta a valutare la corretta realizzazione in impianto del processo d'inertizzazione attraverso l'analisi della composizione chimica e mineralogica della scoria modificata in seguito all'aggiunta di silice direttamente in fossa di scorifica.

#### 3.1 Impianto

Per la realizzazione in acciaieria del trattamento di stabilizzazione è stato necessario modificare opportunamente la fossa di scorifica, posizionando sul perimetro della fossa degli iniettori (Fig. 3.1) opportunamente progettati per addurre la silice alla massa di scoria in caduta dopo la scorifica. I test preliminari sono stati svolti con due portate differenti di silice (90 e 110 kg/min) facendo variare la quantità aggiunta fra il 12 e il 20% in peso rispetto alla massa della scoria prodotta. Due differenti granulometrie di silice sono state inoltre testate per individuare le migliori condizioni d'interazione tra scoria e quarzo. In totale sono state prodotte 5 differenti colate le cui condizioni sono riportate in tabella 3.1

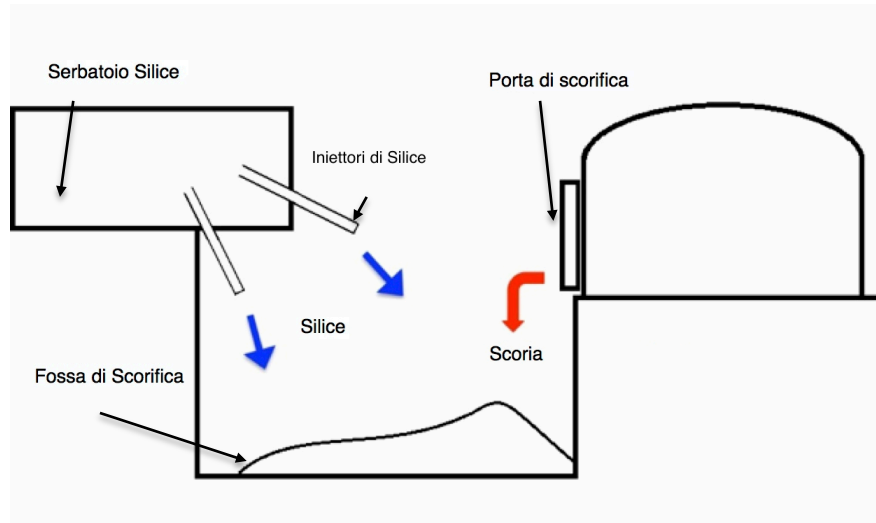


Figura 3.1 Schema semplificato della modifica attuata all'impianto di scorfica.

Campione	Granulometria [mm]	Silice iniettata [%]
1	1-3	12
2	1-3	12,5
3	1-2	13
4	1-2	20
5	1-3	13

Tabella 3.1 Campioni di scoria nera da EAF utilizzati.

### 3.2 Campionamento

Una volta raffreddata all'aria la scoria modificata è stata raccolta dal parco scoria in cumuli separati ed etichettati onde evitare possibili contaminazioni dalle altre scorie presenti (Fig.3.2a). I diversi cumuli sono stati quartati prelevando 4 campioni per ciascuna colata, con pala meccanica (Fig.3.2b).



Figura 3.2 a) Foto del campionamento della scoria b) mezzo meccanico durante le operazioni di movimentazione.

### 3.3 Caratterizzazione chimica e microstrutturale

La composizione chimica della scoria dopo trattamento è stata misurata tramite analisi XRF (*X-ray fluorescence spectroscopy*) e confrontata con quella della scoria *as-cast*.

L'analisi è stata svolta all'interno dell'acciaieria tarando lo strumento con standard interni. Sulla base della composizione chimica è stata calcolata la basicità ottica seguendo la formulazione di Duffy e Ingram [2].

La caratterizzazione cristallografica e microstrutturale è stata svolta mediante analisi di diffrazione ai raggi X (XRD) e al microscopio a scansione elettronica (SEM).

I campioni di scoria sono stati macinati con un mulino ad anelli fino ad ottenere una polvere con granulometria media 15  $\mu\text{m}$  ed analizzate con diffrattometro BRUCKER D8 ADVANCE in configurazione  $\theta$ - $\theta$ . La radiazione è stata prodotta mediante elettrodo al rame ( $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ) con divergenze delle finestre fissate a  $0,5^\circ$ , scandendo il materiale in esame tra  $10$  e  $80^\circ$  con uno *step-size* di  $0,007^\circ$ , tramite *detector* Vantec e campione posto in rotazione.

L'analisi qualitativa delle fasi mineralogiche presenti è stata effettuata mediante il *database* interno al *software* EVA.

Il diffrattometro, sfruttando i raggi X emessi da ciascun elemento quando eccitato da una sorgente esterna di raggi X (o gamma) genera uno spettro caratterizzato dalla presenza di picchi in corrispondenza di lunghezze d'onda ben definite, dipendenti dalla tipologia degli elementi degli atomi rilevati.

I campioni di scoria, inglobati in araldite a freddo e lucidati alle carte abrasive ed al panno da 1  $\mu\text{m}$ , sono stati osservati al SEM, dopo metallizzazione con oro, definendo così microstruttura e fasi mineralogiche che costituiscono la scoria. Il microscopio non sfrutta la luce come sorgente di radiazione ma un fascio di elettroni che colpiscono il campione. L'immagine viene formata dagli elettroni secondari, emessi punto per punto dalla superficie del campione quando viene colpita da un fascio di elettroni primari. L'emissione secondaria della superficie è permessa grazie alla conduttività del provino. Tale emissione può consistere sia di elettroni secondari responsabili della formazione dell'immagine, di elettroni retro-diffusi che consentono la distinzione qualitativa delle fasi presenti o anche di raggi-X, capaci di rendere possibili analisi chimiche locali. Le modalità utilizzate per l'osservazione delle scorie sono state:

- SEM-BSE (*Electron back-scattering*): consente una caratterizzazione morfologica della scoria e permette di distinguere correttamente le differenti fasi mineralogiche, inoltre di evidenziare le zone del campione con diversa composizione chimica.
- SEM-EDS (*Energy dispersive spectrometry*): consente di eseguire l'analisi chimica locale su ogni singola fase.

Sono state analizzate tre zone per i campioni provenienti dalle colate 1 2 e due zone per i campioni provenienti dalle colate 3, 4, 5. La composizione chimica generale mediante SEM- EDS è stata misurata a 500x di ingrandimento, mentre l'analisi delle fasi è stata condotta a 3000x di ingrandimento.

Le fasi sono state distinte grazie all'utilizzo di diagrammi ternari FeO-CaO-SiO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>; MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>. Nota la composizione chimica percentuale in peso fornita dal SEM (normalizzata rispetto a C e O) è stata calcolata l'equivalente concentrazione in ossido sfruttando il peso atomico dell'elemento e il corrispondente peso molecolare dell'ossido, secondo la formula sottostante [3].

$$(21) \%w_{ox} = \%wt_{el} \cdot \frac{MM_{el}}{MM_{ox}}$$



### 3.4 Test di eluizione

Per valutare gli aspetti ambientali per il riutilizzo e/o il riciclo della scoria da forno elettrico ad arco si fa riferimento alle normative ambientali riguardanti i siti inquinati come D.Lgs 22/98 [4], D.M. 471/99 [5], Dlgs n.152 del 3 aprile 2006, art.186 [6], il D.M. Ambiente 27 Settembre 2010 [7] e il D.M. 21 gennaio 2013 [8] relativo al recepimento della direttiva 2012/45/UE.

I limiti imposti da questi decreti legge prevedono delle severe limitazioni alla lisciviazione di alcune sostanze in acqua (cap. 2).

Per determinare il comportamento al rilascio di un materiale avviato al riciclo bisogna eseguire un test di cessione, che prevede l'immersione del campione di scoria opportunamente frantumato in acqua deionizzata per 24 ore e la successiva analisi e quantificazione del contenuto degli elementi che sono stati rilasciati dal campione nella soluzione. La normativa di riferimento per tale test utilizzata e accettata a livello europeo è la UNI EN 12457-2 con rapporto liquido/solido di 10 l/kg. Per ciascun campione di scoria sono stati utilizzati 100 grammi con il 95% di massa macinata sotto i 4 millimetri come descritto dalla normativa. I campioni vengono quindi disposti in un becker di pirex e immersi di acqua deionizzata, mantenuta in agitazione da un mixer in teflon che ruota alla velocità di 100 giri/min (Fig. 3.3).

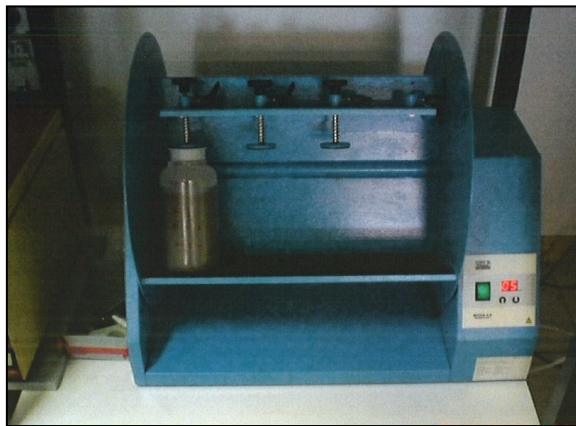


Figura 3.3 Mixer per test di eluizione secondo normativa UNI EN 12457-2.

Al termine delle 24 ore la soluzione è stata filtrata per separare il residuo solido ed analizzata tramite ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) per determinare la concentrazione degli elementi disciolti. In Tabella 3.2 sono stati riportati i valori limite di concentrazione nell'eluato in funzione delle normative ambientali sopra citate.

Parametri	Unità di misura	Limiti
Nitrati (NO <sub>3</sub> )	mg/l	50
Fluoruri (F)	mg/l	1,5
Solfati (SO <sub>4</sub> )	mg/l	250
Cloruri (Cl)	mg/l	100
Cianuri (CN)	mg/l	50
Bario (Ba)	mg/l	1
Zinco (Zn)	mg/l	3
Berillio (Be)	mg/l	10
Cobalto (Co)	mg/l	250
Nichel (Ni)	mg/l	10
Vanadio (V)	mg/l	250
Arsenico (As)	mg/l	50
Cadmio (Cd)	mg/l	5
Cromo tot (Cr)	mg/l	50
Molibdeno (Mo)	mg/l	50*
Antimonio (Sb)	mg/l	6*
Piombo (Pb)	mg/l	50
Selenio (Se)	mg/l	10
Mercurio (Hg)	mg/l	1
Amianto	mg/l	30
C.O.D (O <sub>2</sub> ) <sup>8</sup>	mg/l	30
ph	/	5,5 - 12,0

**Tabella 3.2** Indicazione dei limiti di concentrazione nell'eluato descritti nel D.M. 03 Agosto 2005 N. 201 e nel D.M. 05 Aprile 2006.

Nelle stesse zone esaminate durante la caratterizzazione al SEM, i medesimi provini, dopo immersione in 500 ml di acqua distillata per 24 ore, sono stati rianalizzati tramite microscopio elettronico a scansione, al fine di valutare il comportamento delle varie fasi in soluzione acquosa nelle condizioni più gravose, ossia con un rapporto liquido solido elevato, garantendo quindi condizioni di sotto saturazione.

I risultati ottenuti saranno evidenziati nel capitolo successivo presentando l'analisi e la caratterizzazione della scoria trattata in impianto e i relativi test di lisciviazione. Verrà inoltre verificata la presenza di fasi residue che tendono a rilasciare elementi nocivi, con l'obiettivo accertare l'avvenuta trasformazione della scoria che ne permetterà il suo successivo riutilizzo con valore aggiunto in vari ambiti civili .

<sup>8</sup> Il parametro COD (Chemical Oxygen Demand), espresso in milligrammi di ossigeno per litro, rappresenta la quantità di ossigeno necessaria per la completa ossidazione dei composti organici ed inorganici presenti in un campione di acqua. Rappresenta quindi un indice che misura il grado di inquinamento dell'acqua da parte di sostanze ossidabili.

## Bibliografia

- [1] P. Fusar Poli – “*Analisi, caratterizzazione e stabilizzazione di scorie da forno elettrico ad arco*” - Tesi di laurea scritta, sostenuta e archiviata presso di Politecnico di Milano 2012.
- [2] J. A. Duffy, M. D. Ingram and I. D. Sommerville – “*Acid-Base Properties of molten oxides and metallurgical slags*” - Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 74 (1978) 1410-1419.
- [3] Decreto Legislativo del Governo n° 22 del 05/02/1997 – “*Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio*” – (Gazzetta Ufficiale 15/02/97. Suppl. Ordin. n. 38).
- [4] [http://webmineral.com/Gravimetric\\_Oxides\\_Factors.xls](http://webmineral.com/Gravimetric_Oxides_Factors.xls)
- [5] Decreto Ministeriale n° 471 del 25/10/1999 – “*Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell’articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n° 22, e successive modificazioni e integrazioni*” – (Gazzetta Ufficiale 15/12/99. Suppl. Ordin. n. 293).
- [6] Decreto legislativo n.152 del 3 aprile 2006, art. 186 - “*Regolamento recante modifiche al decreto Ministeriale 5 febbraio 1998 – “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 (Gazzetta Ufficiale 19/05/2006 n.115 )*.
- [7] Decreto Ministeriale 27/09/2010 – “*Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica, in sostituzione di quelli contenuti nel decreto del Ministro dell’ambiente e della tutela del territorio 3 agosto 2005*” - Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (Gazzetta Ufficiale 01/12/2010 n. 281).
- [8] Decreto 21 gennaio 2013 – “*Recepimento della direttiva 2012/45/UE della Commissione del 3 dicembre 2012 che adegua per la seconda volta al progresso scientifico e tecnico gli allegati della direttiva 2008/68/CE del Parlamento europeo e del Consiglio relativa al trasporto interno di merci pericolose*” – Ministero delle infrastrutture e dei trasporti.



# Capitolo 4

## Risultati e discussione

Con riferimento alla procedura sperimentale esposta nel capitolo precedente, verranno ora presentati e discussi i risultati ottenuti dai campioni sottoposti ad esame.

### 4.1 Analisi XRF

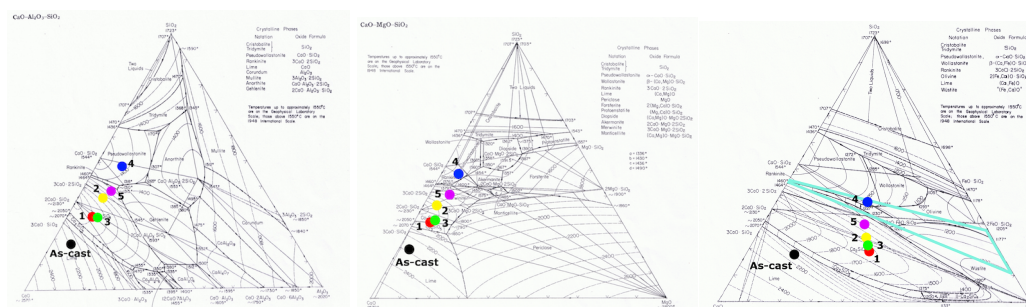
Le composizioni chimiche della scoria *as-cast* e delle cinque scorie trattate con l'impianto di inertizzazione sono riportate in tabella 4.1 in termini di media e deviazione standard.

Campione	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	Λ
Valore medio as cast	56,8	5,2	14,1	2,5	13,5	0,4	0,9	0	<	0,8
Deviazione standard	1,4	0,4	0,9	0,4	0,6	0,0	0,7	0		
Valore medio (1)	34,2	5,1	15,5	2,4	30,8	0,4	2,5	0,2	<	0,75
Deviazione standard	0,5	0,1	0,9	0,1	1,1	0	0,1	0		
Valore medio (2)	32,8	4,8	20,5	2,2	28,5	0,4	2,6	0,2	<	0,73
Deviazione standard	1,7	0,3	2,1	0,1	1,9	0	0,2	0		
Valore medio (3)	34,2	6,01	16,2	3,44	28,98	0,44	2,08	0,2	0,57	0,74
Deviazione standard	1,56	0,19	0,25	0,21	1,98	0,03	0,1	0,03	0,05	
Valore medio (4)	28,2	5,27	29,7	3,33	24,26	0,36	1,69	0,16	0,5	0,70
Deviazione standard	3,92	0,49	6,87	0,4	2,67	0,04	0,24	0,03	0,04	
Valore medio (5)	29,7	5,98	24,2	3,24	26,86	0,36	2,11	0,16	0,5	0,72
Deviazione standard	1,87	0,17	3,24	0,23	1,01	0,04	0,06	0,02	0,02	

**Tabella 4.1** Composizione chimica della scoria *as-cast* e delle cinque scorie trattate (% in peso) determinata tramite XRF

Dalla tabella 4.1 risulta evidente come la modifica abbia incrementato il tenore di silice dei campioni rispetto al campione tal quale preso come riferimento. Tutte le 5 tipologie di scoria che hanno subito la correzione quarzifera presentano una composizione chimica molto simile, ad eccezione della silice che varia sensibilmente da una scoria all'altra, con un minimo di 15% nella scoria 1 e un massimo di 30% nella 4, a seguito delle diverse correzioni.

Nell'ultima colonna della tabella 4.1 è indicata la basicità ottica<sup>9</sup> ( $\Lambda$ ). La correzione in quarzo promuove una certa acidificazione della scoria, anche se il mero valore di basicità non consente di trarre conclusioni sull'efficacia del trattamento. Infatti, come spiegato in [1], la basicità ottica in linea teorica potrebbe essere un indice sintetico per classificare il comportamento della scoria, tuttavia la microstruttura e le fasi mineralogiche che la compongono sembrano essere il fattore principale che determina il rilascio e il sequestro delle sostanze inquinanti.



**Figura 4.1** Rappresentazione dei cinque campioni modificati e della scoria *as-cast* attraverso i diagrammi ternari a) CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO c) CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO.

Uno degli aspetti che maggiormente si apprezza a seguito della correzione quarzifera è la diluizione della calce, che contribuisce sensibilmente al calo di basicità ottica delle scorie (Fig. 4.1 4.2).

<sup>9</sup> La basicità ottica ( $\Lambda$ ) è un indicatore di basicità delle scorie, formulato da Duffy e Ingram [2] utilizzando le informazioni spettrografiche accoppiate con i dati di elettronegatività definiti da Pauling. La basicità ottica per una scoria è calcolata secondo l'equazione:

$$\Lambda = \sum_i X_i \cdot \Lambda_i$$

Dove  $\Lambda$  è la basicità ottica calcolata,  $\Lambda_i$  sono le basicità ottiche specifiche delle specie osside  $i$ -esime elencate da Duffy e Ingram e riviste da Leboutellier e Courten [3],  $X_i$  è il contenuto medio ponderato delle specie osside  $i$ -esime, calcolata dall'equazione riportata di seguito, dove  $N_C$  è la frazione molare di specie ossido e  $N_{Ox-C}$  è il numero di atomi di ossigeno costituenti il composto.

$$X_i = \frac{N_C \cdot N_{Ox-C}}{\sum_i (N_C \cdot n_{Ox-C})}$$

La basicità ottica ha dimostrato di essere un parametro estremamente importante per caratterizzare l'interazione tra la scoria e il bagno metallico.

Posizionando la composizione chimica media delle cinque scorie in esame sui diversi diagrammi ternari, si può notare che solo la scoria 4 raggiunge una delle aree ritenute di sicurezza e stabilità, quella di esistenza delle olivine. D'altro canto, si nota che tutte le 5 scorie non raggiungono la zona di esistenza della gehlenite sul diagramma CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ma si posizionano nel campo della C<sub>2</sub>S.

L'indicazione della composizione generale della scoria sui diagrammi ternari consente di effettuare delle previsioni su quale fase costituirà la matrice, e quindi di fornire un'indicazione sull'alterabilità della stessa. Pertanto, da una prima analisi dei campioni da un punto di vista macroscopico si ritiene che difficilmente le scorie ottenute dopo trattamento siano completamente stabili.

Un'altra differenza importante tra le diverse composizioni chimiche riguarda il tenore di bario; si vede (Fig 4.2 Tabella 4.1) come le serie di campioni 3, 4 e 5 siano caratterizzate da valori più alti rispetto alle prime due. Effettivamente le ultime tre scorie sono state prodotte con una carica ferrosa più ricca di Ba, che, come esposto nei capitoli precedenti, è migrato in scoria in % tali da essere rilevato dallo strumento.

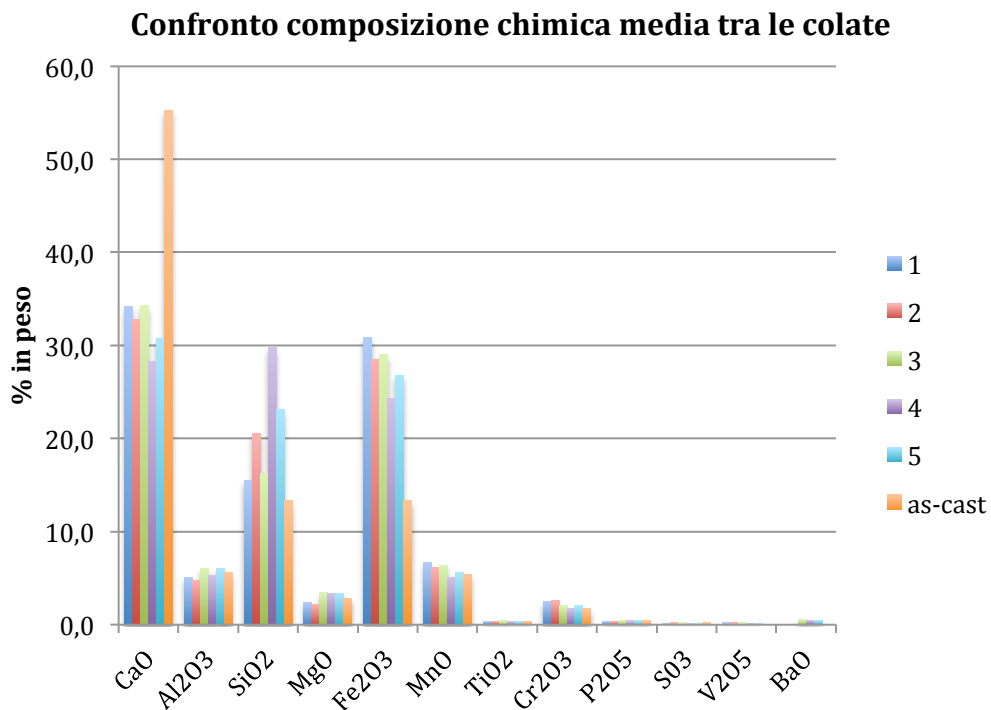


Figura 4.2 Composizione chimica media (XRF) per le cinque colate in studio.

## 4.2 Analisi XRD

Per identificare le principali fasi mineralogiche, i diversi campioni sono stati studiati tramite analisi diffrattometrica.

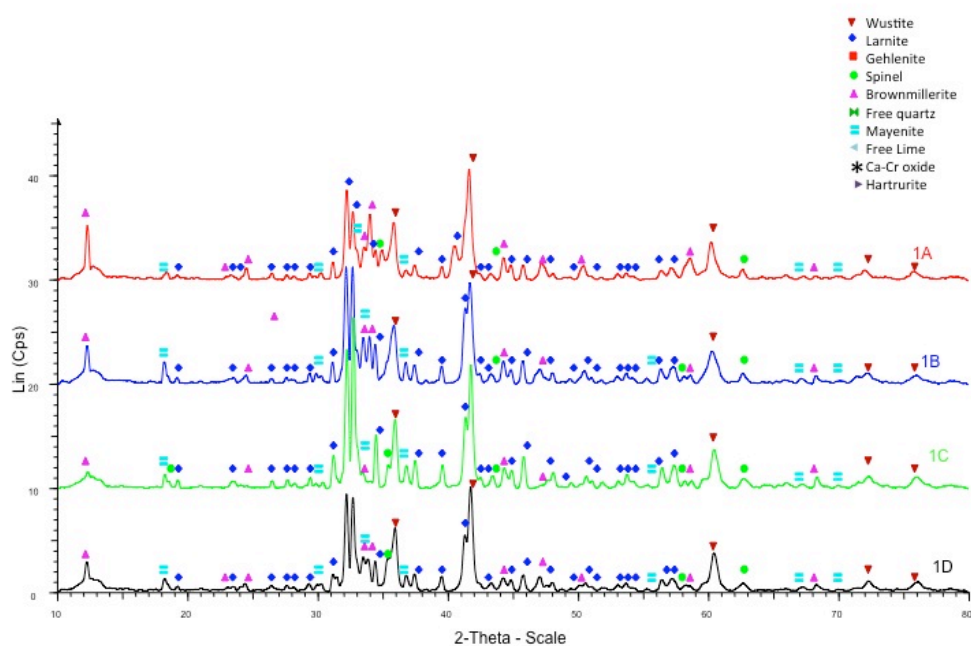


Figura 4.3 Analisi XRD dei quattro campioni della scoria 1.

Dall'osservazione degli spettri ottenuti per tutti i 4 campioni estratti dalla scoria 1 (Fig. 4.3), risulta evidente come questa sia costituita principalmente da larnite, brownmillerite e wustite. Si osservano inoltre picchi meno intensi associati a mayenite e spinelli complessi di Al-Mg-Fe-Cr, oltre a tracce di gehlenite.



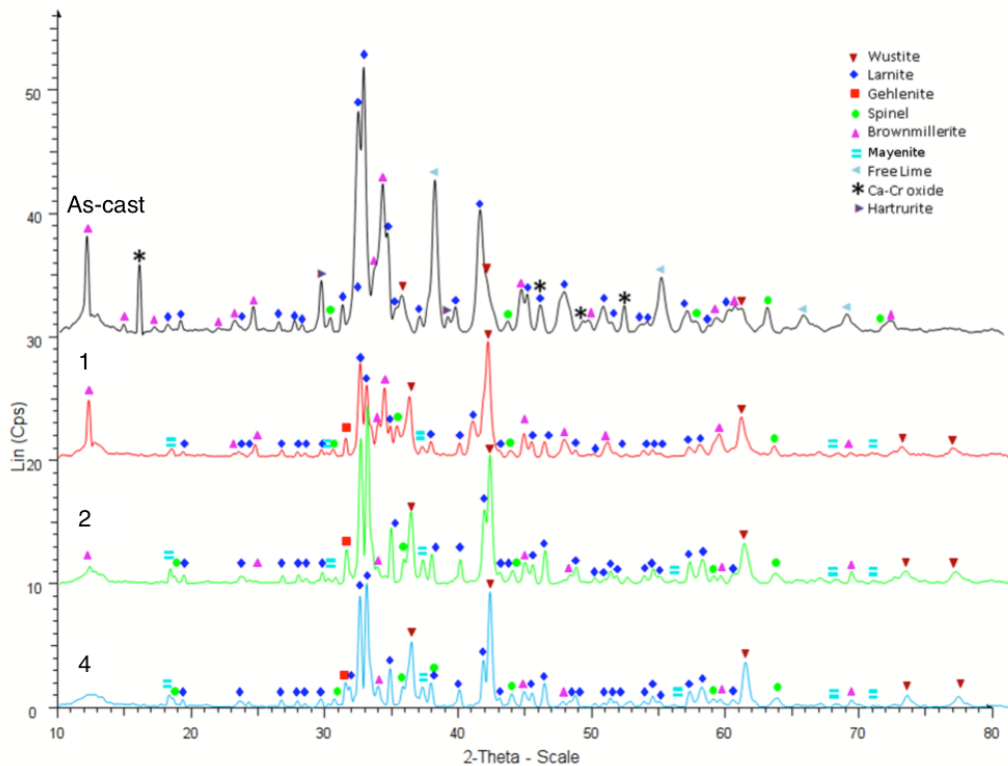


Figura 4.4 Analisi XRD del campione *as-cast* e dei campioni modificati 1, 2 e 4.

Rispetto alla scoria 1, i campioni della serie 2 e 4 (Fig. 4.4) presentano le medesime fasi, nonostante la granulometria e la quantità della silice aggiunta non fosse la medesima. Rispetto ai campioni provenienti dalla colata 1, sembra che la frazione di brownmillerite si sia ridotta. Anche se la quantità di quarzo iniettato nella scoria era significativa, l'analisi cristallografica ha riscontrato ancora una importante frazione di  $C_2S$  e una quantità molto bassa di gehlenite.

Tuttavia, tutti i campioni analizzati, a differenza della scoria non trattata, non presentano più indicazioni relative alla calce libera o alla  $C_3S$ , sintomo di come l'aggiunta di quarzo abbia favorito le reazioni di complessazione della calce. Inoltre è stata rilevata, visti i picchi ben delineati negli spettri, la presenza di wustite caratterizzata da un elevato grado di cristallizzazione, al contrario del campione *as-cast* in cui i picchi si presentano schiacciati e di difficile individuazione. Questo è significativo del fatto che la magnesio-wustite ha avuto la possibilità di accrescere, arricchendosi in magnesia, a causa dell'abbassamento della temperatura di fusione generato dall'addizione di quarzo.

Anche se, rispetto alla scoria tal quale, sono avvenute importanti trasformazioni a seguito dell'iniezione di silice, il trattamento eseguito non sembra essere stato totalmente efficace. Infatti, rispetto a quanto ci si poteva aspettare, la quantità di

gehlenite formata risulta piuttosto esigua, con il rischio di compromettere l'esito del trattamento stesso.

È bene tener presente che il diffrattometro non è in grado di rilevare la presenza di fasi con frazioni inferiori al 10%.

### 4.3 Analisi SEM

Per caratterizzare morfologicamente i diversi campioni è stata condotta un'ulteriore analisi al microscopio elettronico a scansione. Di seguito si riportano le scansioni ottenute tramite SEM e l'identificazione delle fasi mineralogiche ricavate attraverso i diagrammi ternari ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ ;  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ ) di tutti i campioni appartenenti alle varie scorie.

L'analisi SEM conferma i risultati ottenuti dai test di diffrazione, sottolineando come i vari campioni manifestino, anche dopo trattamento, una microstruttura composta da fasi con elevate proprietà idrauliche e quindi reattive quando in contatto con l'acqua.

#### 4.3.1 Scoria 1

Dall'analisi (Fig. 4.5-4.7 Tabella 4.2) si osserva come la struttura sia costituita prevalentemente da una matrice, o da placchette allungate, di larnite, al cui interno sono più o meno finemente disperse brownmillerite, wustite e spinelli, fasi caratterizzate da una temperatura di solidificazione inferiore rispetto al silicato dicalcico.

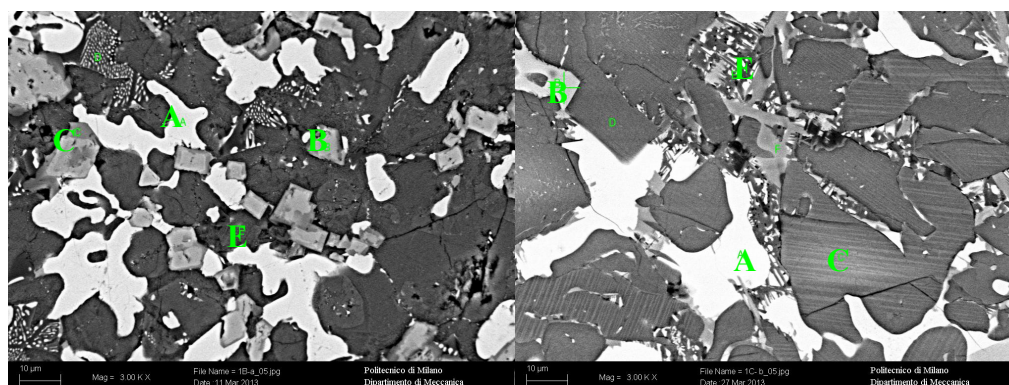


Figura 4.5 Analisi SEM dei campioni a) 1B; b) 1C.

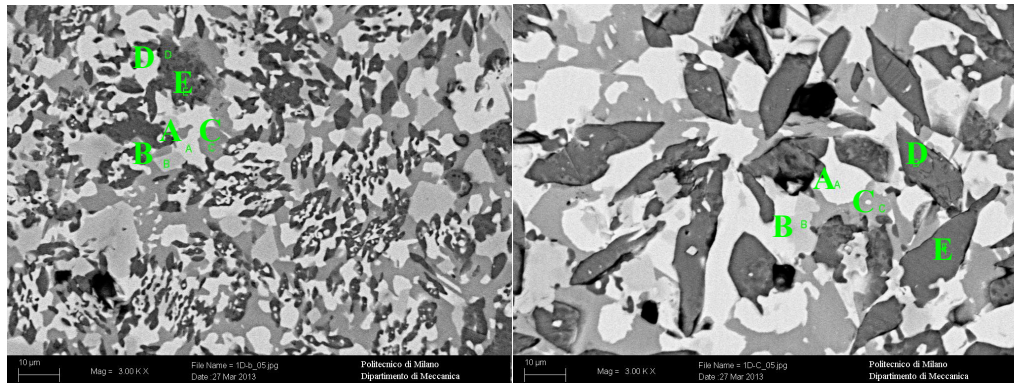
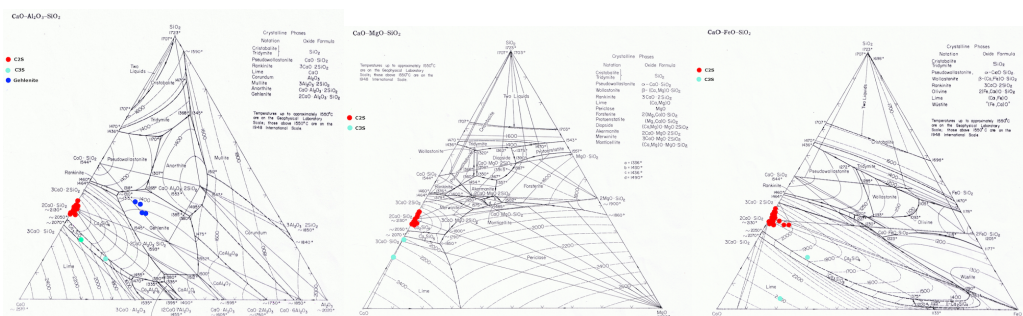


Figura 4.6 Analisi SEM dei campioni a) 1D\_2; b) 1D\_3.

La scoria 1 si presenta piuttosto eterogenea da un punto di vista morfologico. Non solo si riscontrano differenze all'interno dei vari campioni estratti dalla scoria, ma anche tra differenti zone dello stesso campione. In termini di fasi mineralogiche presenti, al contrario, si nota come siano sempre le stesse nei diversi campioni analizzati.

Camp.	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Fase
1B_1 A	4,07			1,85			1,04	23,00	69,90	0,12	0,02	Wust.
1B_1 B	1,91	17,70	8,16	27,95	0,28	0,12	0,22	10,05	31,79	1,60	0,21	Gehlen.
1B_1 C	6,25	19,87		0,98		0,72	35,29	11,94	24,72		0,23	Spinel
1B_1 E			22,09	67,65			0,07	1,12	2,81	3,79	1,04	C <sub>2</sub> S
1C_2 A	3,80	0,45		2,97		0,10	1,08	21,23	69,80	0,48	0,08	Wust.
1C_2 B	5,32	5,57		1,85		0,12	57,66	11,63	17,34	0,27	0,23	Brown.
1C_2 C			26,84	66,43		0,07		0,43	0,45	4,38	0,60	C <sub>2</sub> S
1C_2 E	0,73	25,83	2,14	39,46		0,05	0,03	5,30	21,62	3,17	0,49	Ferrite
1C_2 F		15,17	1,75	48,13	5,47	0,45	0,47	1,52	23,04	3,60	0,40	Spinel
1C_3 A	3,79	0,41		2,33			1,79	20,06	71,13	0,23	0,27	Wust.
1C_3 B	5,50	3,23		1,25		0,18	61,46	12,36	15,83		0,11	Spinel
1C_3 C		0,34	26,23	71,54		0,32	0,06	0,66	0,62		0,18	C <sub>2</sub> S
1C_3 D		37,29	0,50	54,44		0,00	0,08	0,88	2,82	2,52	0,40	C <sub>3</sub> A*
1D_2 A	2,65			1,57		0,05	0,08	15,39	79,86	0,08	0,15	Wust.
1D_2 B	1,94	6,84		1,69		0,21	6,93	9,72	71,65	0,43	0,22	Spinel
1D_2 C		7,96	1,49	44,93	1,29	0,44		1,64	39,39	2,35	0,50	Brown.
1D_2 D			22,75	66,67		0,19		0,66	5,30	3,38	0,19	C <sub>2</sub> S
1D_3 A	2,72			1,69		0,09	0,32	14,62	80,56			Wust.
1D_3 B	1,86	6,27		1,49	0,36	0,05	8,00	9,20	71,68			Spinel
1D_3 C		7,83	1,24	44,74	2,24	0,32	0,27	1,71	38,77	2,88		Brown.
1D_3 D	0,45		21,78	61,97		0,10		1,48	8,58	3,86	0,52	C <sub>2</sub> S

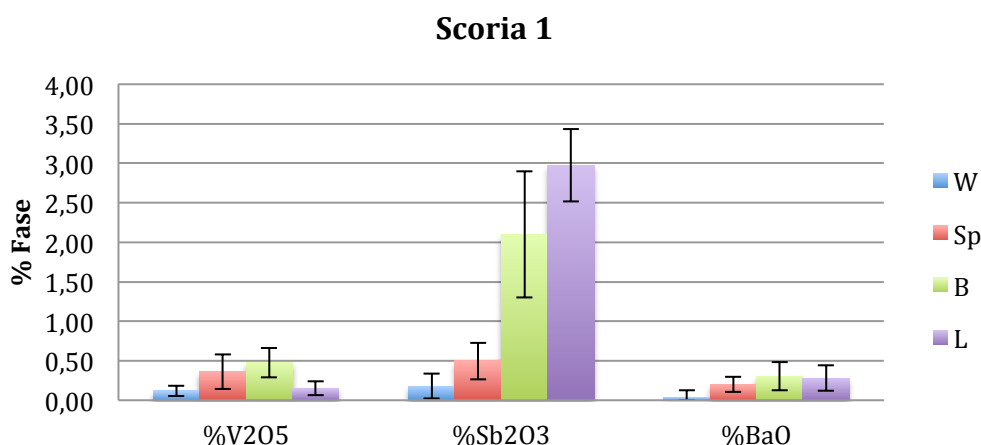
Tabella 4.2 Analisi chimica locale dei campioni 1B, 1C, 1D\_2, 1D\_3.



**Figura 4.7** Identificazione delle fasi mineralogiche dei campioni appartenenti alla scoria 1, tramite diagrammi ternari a)  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  b)  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  c)  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ .

Dall'analisi chimica puntuale misurata tramite EDS, e calcolando la corrispondente frazione d'ossido tramite l'equazione riportata nel paragrafo 3.3, è stato possibile calcolare sui diagrammi ternari le diverse fasi presenti, determinandole così in maniera inequivocabile. Sui diversi diagrammi vengono quindi indicate le fasi riscontrate nelle diverse zone dei diversi campioni indagati. La dispersione delle misure è dovuta principalmente all'effetto delle specie sostituzionali che modificano la composizione chimica stechiometrica della singola specie minerale (Fig. 4.7).

Focalizzando l'attenzione sulle sole specie chimiche considerate nocive per l'uomo e per l'ambiente, ed andando ad individuare in quali fasi queste si dissolvono preferenzialmente (Fig.4.8 Tabella 4.3), si può notare che larnite e brownmillerite risultano essere le fasi con le più alte concentrazioni di specie chimiche pericolose. Nota la propensione di queste fasi ad idratarsi, si può preventivare un risultato non soddisfacente del test di eluizione.



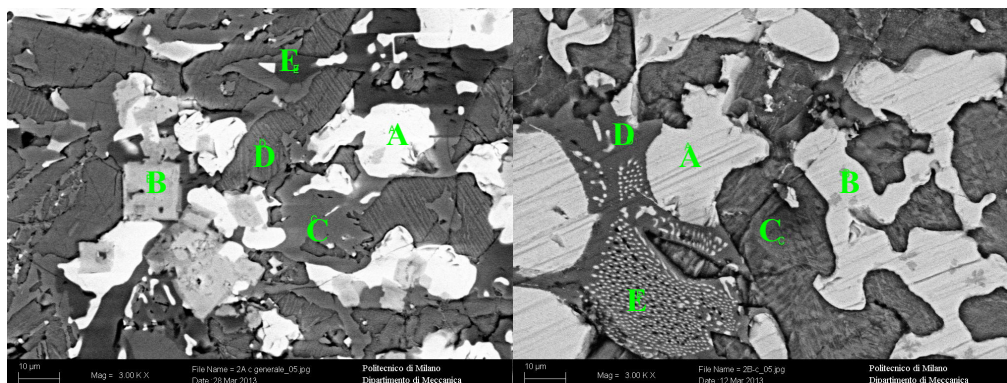
**Figura 4.8** Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 1.

Fase	%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%BaO	
	media	st.dev.	media	st.dev.	media	st.dev.	media	st.dev.
W	0,12	0,06	1,26	1,00	0,18	0,16	0,04	0,09
Sp	0,36	0,22	35,25	24,45	0,50	0,23	0,20	0,10
B	0,48	0,19	7,42	23,75	2,10	0,80	0,30	0,18
L	0,15	0,09	0,10	0,09	2,97	0,46	0,28	0,16

**Tabella 4.3** Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi nei campioni appartenenti alla scoria 1.

### 4.3.2 Scoria 2

Anche per questa scoria si osserva una consistente eterogeneità. Infatti cambiando campione, le frazioni delle varie fasi variano in maniera considerevole. Questo fatto può essere imputabile ad un raffreddamento non omogeneo all'interno della fossa, che rende la diffusione e la reattività della silice più o meno efficace.



**Figura 4.9** Analisi SEM del campione a) 2A; b) 2B.

Dall'analisi SEM (Fig. 4.9) congiuntamente all'utilizzo dei diagrammi ternari è stato possibile identificare quattro fasi mineralogiche (Fig. 4.10 Tabella 4.4), larnite, wustite, gehlenite e spinello a conferma di quanto precedentemente ottenuto tramite XRD. In particolare, in alcune zone dei campioni si osserva una microstruttura formata da una matrice di C<sub>2</sub>S con due differenti composizioni al cui interno sono disperse wustite e spinello. La fase indicata in Tabella 4.4 come C<sub>2</sub>S\* presenta un tenore di silice più elevato, con un rapporto CaO/SiO<sub>2</sub> prossimo al campo della rankinite (C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>). Tuttavia l'alto contenuto di MgO all'interno di tale fase contribuisce a non formare C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ma a ricadere nuovamente nel campo di esistenza della larnite.

In alcune zone dei diversi campioni è stata riscontrata una certa frazione di gehlenite, che probabilmente ha avuto modo di formarsi per la concomitante presenza di una sufficiente concentrazione di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, della silice iniettata e di



scoria ancora liquida. In queste zone, la wustite si disperde finemente nella gehlenite ad indicare come queste aree siano le ultime a solidificare a causa del benefico effetto della silice iniettata

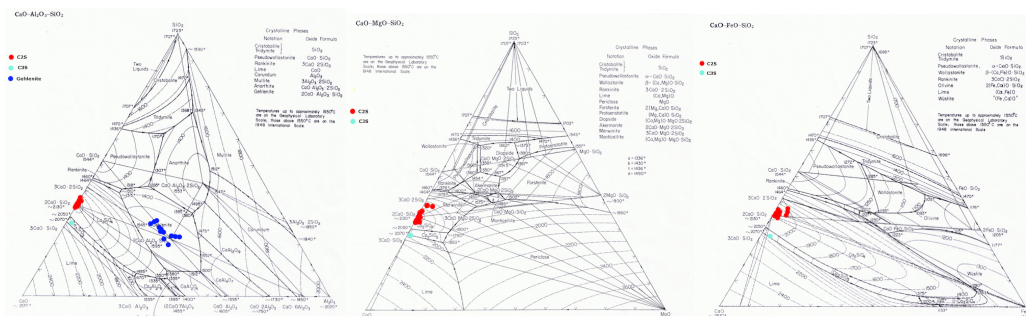
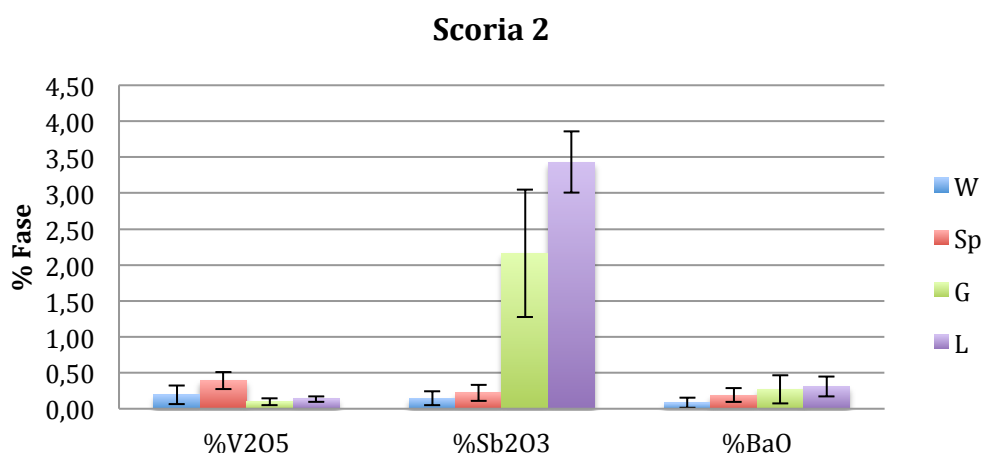


Figura 4.10 Identificazione delle fasi mineralogiche dei campioni appartenenti alla scoria 2, tramite diagrammi ternari a) CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO c) CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO.

Camp.	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Fase
2A_3 A	3,29	0,55		0,96	0,22	0,17	0,93	17,02	76,57	0,09	0,19	Wust.
2A_3 B	4,63	4,68		1,24		0,14	58,93	9,21	20,93		0,23	Spinel
2A_3 C	2,46		24,15	61,49		0,10	0,13	2,66	4,06	3,86	0,81	C <sub>2</sub> S*
2A_3 D			23,67	68,35		0,01	0,02	0,85	1,08	5,62	0,40	C <sub>2</sub> S
2A_3 E	1,09	21,57	19,60	47,89		0,12	0,03	0,64	5,16	3,91		Gehlen.
2B_3 A	6,47	0,68		1,60		0,17	1,44	11,82	77,50	0,08	0,23	Wust.
2B_3 B	3,79	0,47		2,58		0,33	1,43	12,14	78,96		0,29	Wust.
2B_3 C			24,51	68,14		0,01	0,05	0,52	1,57	4,55	0,65	C <sub>2</sub> S
2B_3 D		27,10	18,20	46,36		0,10		0,37	3,62	3,55	0,69	Gehlen
2B_3 E	2,87	17,32	8,93	23,44	0,35	0,14	0,19	5,85	39,16	1,40	0,35	Gehlen

Tabella 4.4 Analisi chimica locale dei campioni 2A, 2B.

Per quanto riguarda la scoria 2, wustite e spinelli sembrano essere i responsabili del sequestro di cromo e vanadio( Fig. 4.11 Tabella 4.5). L'antimonio e il bario invece si legano preferibilmente nella larnite e nella gehlenite. La presenza di una maggior frazione di gehlenite, in previsione del test di eluizione, essendo un calcio-allumino-silicato stabile e non lisciviabile dall'acqua, dovrebbe garantire una minore eluizione di elementi inquinanti, anche se la frazione presente non sembra essere sufficiente a garantire la stabilità della scoria.



**Figura 4.11 Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 2.**

La wustite e gli spinelli, essendo fasi difficilmente lisciviabili, dovrebbero mantenere i valori di cromo e vanadio disciolti durante il test di eluizione al disotto dei limiti imposti da normativa. Il bario e l'antimonio invece, essendo dispersi nella larnite, rischiano di superare i limiti rendendo la scoria non adatta a possibili riutilizzi.

Fase	%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%BaO	
	media	st.dev.	media	st.dev.	media	st.dev.	media	st.dev.
W	0,19	0,13	1,23	0,36	0,15	0,10	0,08	0,07
Sp	0,39	0,12	41,21	21,32	0,22	0,11	0,19	0,09
G	0,10	0,05	0,18	0,22	2,16	0,89	0,27	0,20
L	0,14	0,04	0,12	0,21	3,43	0,42	0,31	0,14

**Tabella 4.5 Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 2.**

### 4.3.3 Scoria 3

I campioni provenienti dal gruppo 3 sono stati addizionati con la medesima quantità di silice del gruppo 1 e 2 ma con quarzo in pezzatura inferiore (1-2 mm). Nonostante la superficie di reazione venga così aumentata, non si notano effetti apprezzabili sulla reattività della silice. A titolo di esempio si riportano i campioni 3A e 3C ed il campione 3D nelle zone 1 e 2 (Fig. 4.12).

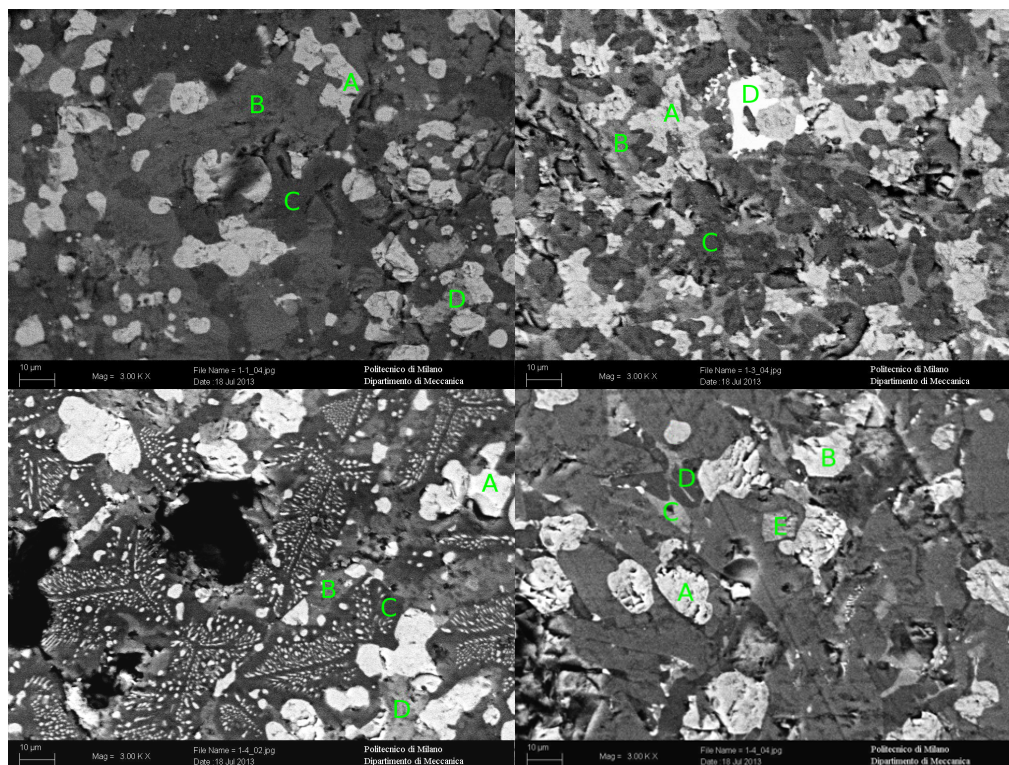


Figura 4.12 Analisi SEM dei campioni a) 3A; b) 3C; c) 3D\_1; d) 3D\_2.

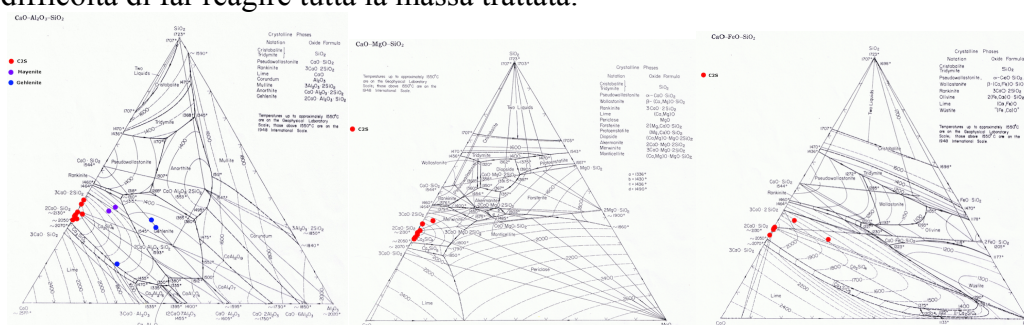
La microstruttura dei campioni appartenenti al gruppo 3, così come osservato per la scoria 1, risulta composta sostanzialmente da una matrice di larnite al cui interno si disperdono la wustite, gli spinelli di cromo e la brownmillerite. La modifica di morfologia delle diverse fasi, variando il campione analizzato, dimostra ancora come globalmente la scoria non sia omogenea. Queste disomogeneità sono riscontrabili sia variando il provino, sia all'interno dello stesso, come nel caso 3D zona 1 e zona 2.

In alcune porzioni della scoria (Fig. 4.12 d; Tabella 4.6) si riscontrano anche tracce di alluminati di calcio, con composizione chimica che va dal  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  alla mayenite ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Tali fasi vengono generalmente osservate in prossimità di cristalli gehlenitici e potrebbero essere considerati come la prova che il trattamento così applicato non consente una completa reazione fra la silice iniettata e la scoria. Infatti, dovrebbero essere sufficienti poche moli di  $\text{SiO}_2$  per formare una grande quantità di gehlenite in presenza di alluminati di calcio [1]. Il fatto che le aree circostanti a zone in cui si riscontra della gehlenite siano caratterizzate dalla presenza di mayenite, potrebbe significare che la dinamica di raffreddamento della scoria è tale da interrompere le reazioni che stanno portando alla formazione di  $\text{C}_2\text{AS}$ , determinando così solo una parziale trasformazione delle scorie.



In altri campioni della medesima colata sono state individuate isole gehlenitiche e larnitiche arricchite in SiO<sub>2</sub> ad indicazione di una parziale trasformazione indotta dall'aggiunzione esterna di silice (Fig. 4.13). La gehlenite si suppone si formi dalla reazione dei silicati di calcio e degli alluminati di calcio quando la scoria si mantiene sufficientemente liquida ed in temperatura per favorire fenomeni diffusivi fra le varie specie osside. Tale effetto dovrebbe essere promosso dalla silice aggiunta che contribuisce ad abbassare la temperatura di fusione della scoria. D'altra parte, altre zone del campione prive di gehlenite dimostrano come l'efficacia del trattamento sia solo locale.

Questo campione conferma le problematiche legate all'aggiunzione di silice e alla difficoltà di far reagire tutta la massa trattata.

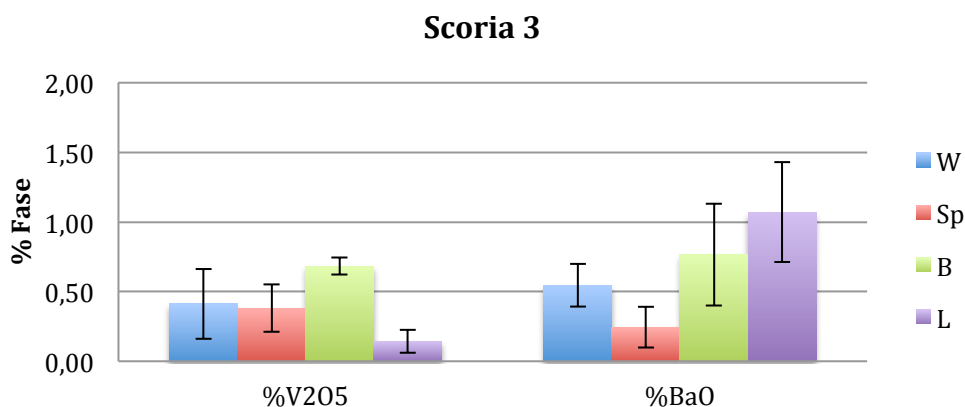


**Figura 4.13** Identificazione delle fasi mineralogiche dei campioni appartenenti alla scoria 3, tramite diagrammi ternari a) CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO c) CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO.

Camp.	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
3A_2 A	4,69			1,22		0,58	1,62	18,25	72,6	1,03	Wustite
3A_2 B	2,99		26,28	61,88		0,04		3,03	5,34	0,44	Larnite
3A_2 C	1,48	24,27	22,26	47,57		0,25			4,18		Gehlen
3A_2 D	9,54	12		1,12		0,68	51,26	9,7	15,13	0,56	Spinel
3C_2 A	13,09			11,31			3,7	15,17	56,58	0,16	Wustite
3C_2 B		14,08	2,29	49,93	4,15	0,35	6,46		22,44	0,29	Brown.
3C_2 C			24,47	74,38						1,15	Larnite
3C_2 D				0,77		0,03			99,19		Fe Metal.
3D_1 A		1,41				0,63		11,41	84,26	2,29	Wustite
3D_1 B			18,6	47,03				5,65	19,93	4,27	Larnite
3D_1 C		20,63	22,97	45,63					10,05	0,71	Gehlen.
3D_1 D	5,27	16,02				0,21	40,14	6,51	31,58	0,28	Spinel
3D_2 A	12,62			1,75		0,56		21,97	62,81	0,3	Wustite
3D_2 B	13,83			1,41		0,29		23,4	60,62	0,45	Wustite
3D_2 C		11,53	5,77	47,49	17,27	0,83			13,72	3,39	Brown
3D_2 D		38,92		58,52		0,31				2,24	Mayen.
3D_2 E	7,88	6,96		1,85		0,16	57,93	9,75	14,69	0,78	Spinel

**Tabella 4.6** Analisi chimica locale dei campioni 3A, 3C, 3D\_1, 3D\_2.

In questa colata (3) i problemi derivanti dagli inquinanti sembrano essere imputabili al rilascio di bario e vanadio (Fig.4.14 Tabella 4.7), poiché l'antimonio non è presente ed il cromo è principalmente disciolto negli spinelli. Ba e V come di consueto sono disciolti nella larnite e nella brownmillerite. Si noti come a differenza della colata 2, il vanadio non sia più sequestrato dalla wustite e dagli spinelli ma si leghi preferibilmente nella brownmillerite facendo insorgere il rischio di lisciviazione di questo inquinante.



**Figura 4.14** Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 3.

Tale comportamento sembra essere correlato all'assenza della gehlenite, tant'è che nella colata 1 in cui la gehlenite non è presente si ritrova la medesima distribuzione del vanadio all'interno dei vari costituenti strutturali.

Il bario, come discusso nel capitolo 2, è assorbito preferenzialmente dalla larnite, andando incontro ad un probabile rilascio in ambiente. In questa colata il problema inerente al suo rilascio è particolarmente gravoso alla luce della maggiore concentrazione di Ba in scoria.

Fase	%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%BaO	
	media	st.dev.	media	st.dev.	media	st.dev.
W	0,41	0,25	0,72	0,81	0,54	0,15
Sp	0,38	0,17	53,06	8,20	0,25	0,15
B	0,68	0,06	8,23	5,91	0,77	0,37
L	0,14	0,08	0,00	0,00	1,07	0,36

**Tabella 4.7** Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 3.

#### 4.3.4 Scoria 4

I campioni provenienti dal gruppo 4 sono stati addizionati con un tenore di silice maggiore rispetto agli altri. Nonostante l'aggiunta superiore di  $\text{SiO}_2$ , e il fatto che la composizione chimica generale ricada in una regione "sicura" del diagramma ternario Ca-Si-Al, non si riscontrano particolari differenze rispetto ai campioni precedenti. Anche in questo caso i campioni non appaiono omogenei per quanto riguarda la morfologia delle fasi.

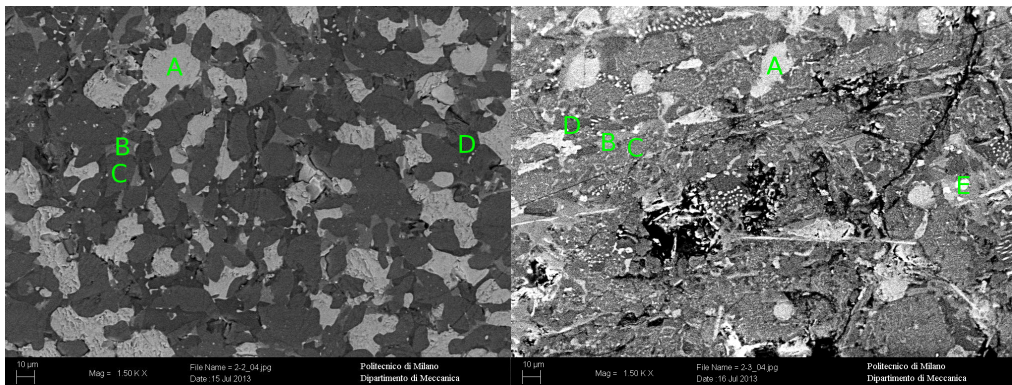


Figura 4.15 Analisi SEM dei campioni a) 4B; b) 4C.

La microstruttura presenta i medesimi costituenti strutturali dei campioni descritti in precedenza (Fig. 4.15, Fig. 4.16, Tabella 4.8). In questo gruppo di campioni risulta ancor più evidente il problema della disomogeneità della scoria. Alcune zone dei campioni hanno addirittura mantenuto la microstruttura originaria della scoria, caratterizzata in prevalenza da silicato tricalcico e calce libera, come appare dal confronto con la scoria *as-cast* (Fig. 4.15 b Fig. 2.14 a). Questo aspetto è però indice del fatto che la scoria riesce a percepire la silice aggiunta, la quale reagisce, trasformando il  $\text{C}_3\text{S}$  e complessando la calce libera. Come anticipato nella caratterizzazione delle altre scorie, le reazioni che avvengono durante la scorifica in fossa non riescono a completarsi a causa del rapido raffreddamento, impedendo la formazione di silicati complessi, come la gehlenite, e vanificando il processo di aggiunta che dovrebbe condurre all'inertizzazione.

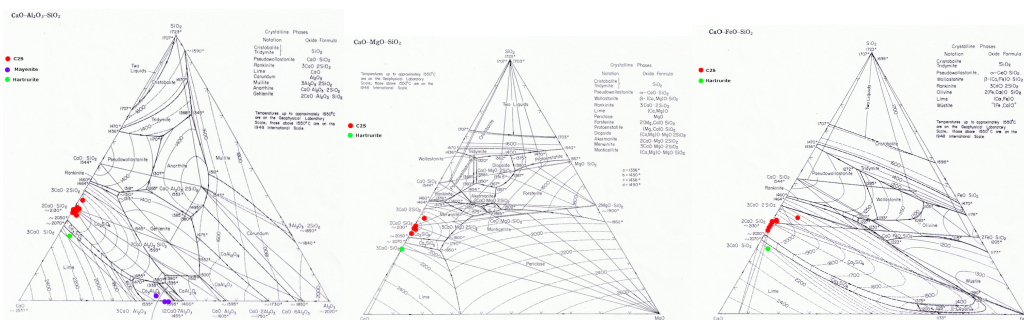
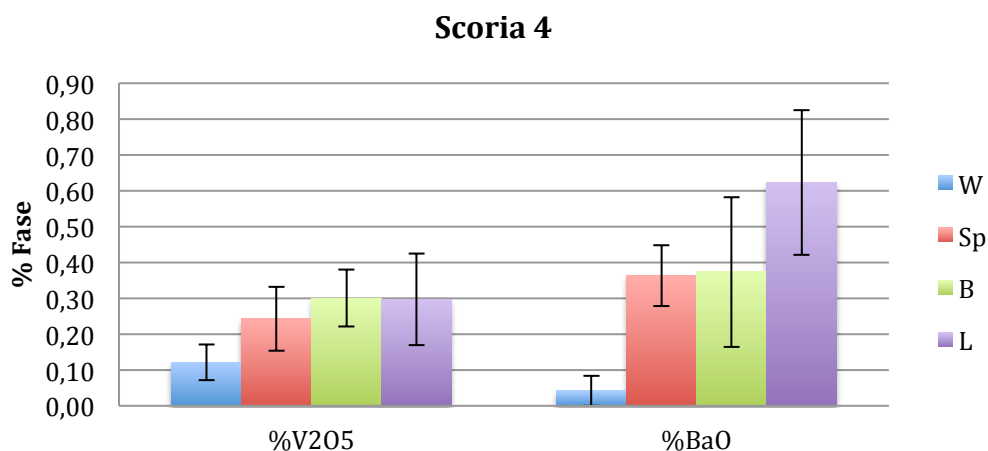


Figura 4.16 Identificazione delle fasi mineralogiche dei campioni appartenenti alla scoria 4, tramite diagrammi ternari a)  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  b)  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$  c)  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ .

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
4B_2 A	10,5			3,05			2,4	14,77	69,28		Wustite
4B_2 B		12,67	6,36	55,95	4,58	0,72			19,1	0,63	Brown.
4B_2 C		0,74	25,62	73,02		0,18				0,43	Larnite
4B_2 D		37,86		54,58					4,68	0,79	Mayen.
4C_2 A	1,41			73,25		0,23		13,75	10,65	0,72	CaO Free
4C_2 B		20,41	1,35	55,93	2,68		3,23	1,92	13,62	0,84	Brown
4C_2 C		0,93	16,82	73,43		0,15		4,12	3,74	0,82	Hartrur
4C_2 D		1,52	22,98	73,77		0,25				1,48	Larnite
4C_2 E	14,82			4,22				40,25	40,57	0,14	Wustite

Tabella 4.8 Analisi chimica locale dei campioni 4B e 4C.

Nella scoria 4 sembrano presentarsi i maggiori problemi legati alla lisciviazione degli inquinanti (Fig. 4.17 Tabella 4.9). Fasi altamente instabili come larnite, brownmillerite, hartrurite e calce libera, contengono la quasi totalità del vanadio e del cromo. Particolare attenzione è da porre sul bario, visto l'elevato quantitativo di BaO presente in scoria; infatti si nota, in accordo con la letteratura [4], come si sia disciolto in maniera preferenziale nel  $\text{C}_2\text{S}$ , rendendo così la scoria inadatta ad un possibile riutilizzo.



**Figura 4.17** Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 4.

Fase	%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%BaO	
	media	st.dev.	media	st.dev.	media	st.dev.
W	0,12	0,05	1,84	0,64	0,04	0,06
Sp	0,24	0,09	50,91	11,33	0,36	0,08
B	0,30	0,08	7,65	4,25	0,37	0,21
L	0,30	0,13	0,01	0,03	0,62	0,20

**Tabella 4.9** Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 4.

#### 4.3.5 Scoria 5

I campioni provenienti dalla scoria 5 sono stati addizionati con la medesima quantità di silice della scoria 3, ma con quarzo in pezzatura superiore (1-3 mm). Per quanto riguarda la microstruttura, morfologicamente tali campioni sono molto simili ai campioni dei gruppi 1 e 2. I campioni risultano tendenzialmente più omogenei rispetto a quelli appartenenti ai gruppi 3 e 4, per distribuzione e dimensione delle diverse fasi.



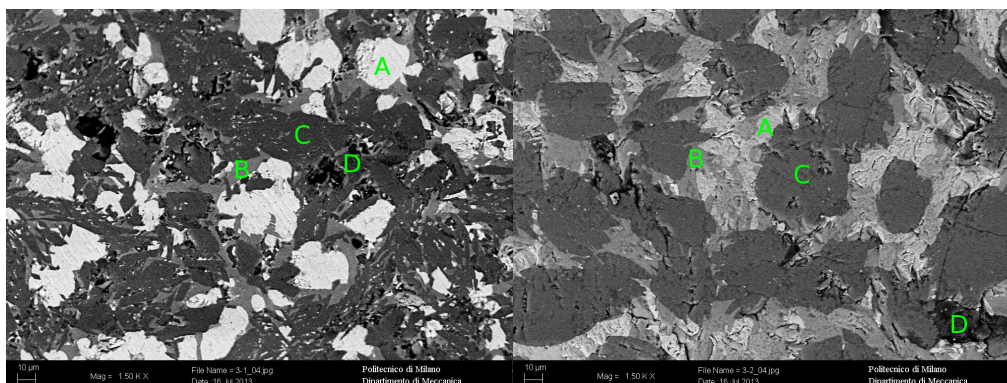


Figura 4.18 Analisi SEM del campione a) 5A, b) 5B.

La microstruttura (Fig. 4.18 Fig. 4.19 Tabella 4.10) è ancora una volta costituita da una matrice di  $C_2S$  in cui sono presenti wustite e brownmillerite. Non sono state riscontrate aree con formazione di gehlenite, mentre sono evidenti ancora una volta zone che hanno mantenuto pressoché la medesima microstruttura della scoria *as-cast*, sintomo che anche in questo campione le reazioni di complessazione della calce, a seguito dell'aggiunta di silice, non sono avvenute.

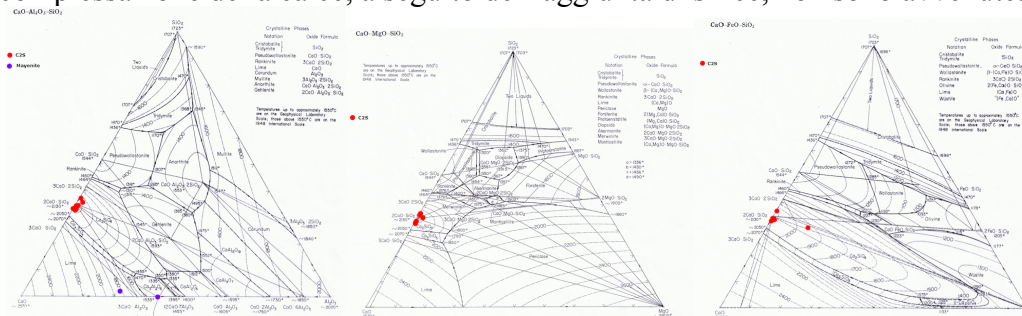


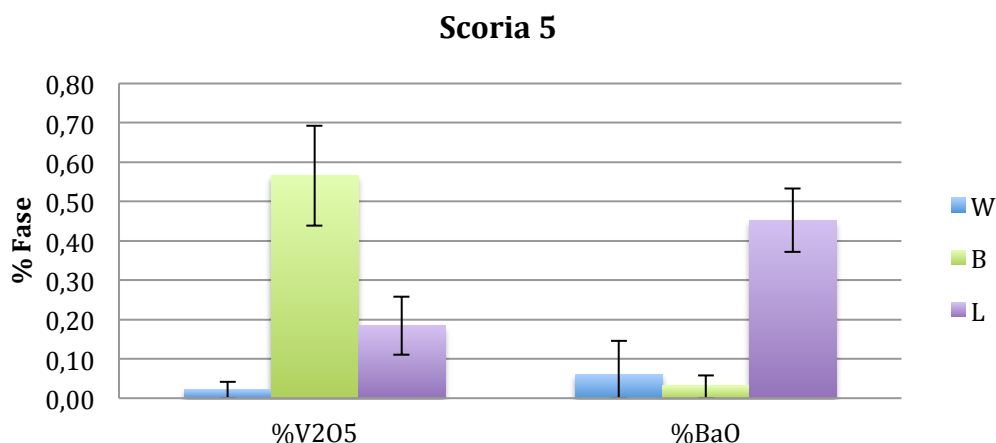
Figura 4.19 Identificazione delle fasi mineralogiche dei campioni appartenenti alla scoria 5, tramite diagrammi ternari a)  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  b)  $CaO-SiO_2-FeO$  c)  $CaO-SiO_2-MgO$ .

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
5A_2 A	6,98			4,19			3,21	20,02	65,42	0,18	Wustite
5A_2 B		13,63	1,73	49,51	6,04	0,84	2,53	1,44	24,14	0,15	Brown.
5A_2 C			24,2	73,89						0,79	Larnite
5A_2 D		0,72	24,61	73,06		0,06				0,58	Larnite
5B_2 A	9,77			9,65		0,05	2,53	24,06	53,93		Wustite
5B_2 B		8,95	1,91	47,16	1,96	0,37	10,24	2,39	27,02		Brown.
5B_2 C		0,75	25,02	73,27		0,24				0,72	Larnite
5B_2 D		0,95	24,29	63,08						0,62	Larnite

Tabella 4.10 Analisi chimica locale dei campioni 5A e 5B.

In questa scoria, come nella precedente, l'unica fase non lisciviabile sembra essere la wustite (Fig.4.20 Tabella 4.11), che però sequestra al suo interno solo

piccole concentrazioni di cromo, vanadio e bario. La larnite e la brownmillerite raccolgono al proprio interno la quasi totalità degli inquinanti, che plausibilmente andranno incontro ad una facile lisciviazione.



**Figura 4.20** Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 5.

Fase	%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%BaO	
	media	st.dev.	media	st.dev.	media	st.dev.
W	0,02	0,02	1,63	0,56	0,06	0,09
B	0,57	0,13	7,90	3,08	0,03	0,03
L	0,18	0,07	0,00	0,00	0,45	0,08

**Tabella 4.11** Ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi dei campioni appartenenti alla scoria 5.

### 4.3.6 Confronto tra i campioni

A differenza di altre acciaierie che utilizzano per la correzione fuori forno della scoria una frazione di silice compresa tra 8-10%, l'impianto in studio ha optato per un'aggiunta dal 12,5% al 20%, basando la scelta sui risultati della sperimentazione condotta in laboratorio [6]. Le differenze operative fra l'inertizzazione in laboratorio e l'estensione all'impianto reale del trattamento, consistono essenzialmente nelle modalità di adduzione del materiale quarzifero e nei tempi di contatto e reazione fra scoria e additivo. Come detto nel capitolo 2, la temperatura riveste un ruolo cardine nello svolgimento delle reazioni, soprattutto dal punto di vista cinetico, in quanto non essendo presenti dispositivi per il rimescolamento, i moti convettivi sono gli unici responsabili della diffusione della silice all'interno della scoria. Un'adduzione eccessiva potrebbe

raffreddare troppo la massa fusa limitando il diffondersi della silice in maniera omogenea.

Anche la granulometria dell'additivo riveste un ruolo importante, e deve essere ottimizzata per garantire un buon risultato. Nei casi in esame, per tre scorie su cinque è stata adottata una granulometria 1-3 mm, mentre per le restanti due, una granulometria 1-2 mm. Da un punto di vista prettamente teorico, l'adozione di un quarzo macinato più finemente dovrebbe aumentare l'efficienza del processo, poiché il maggior rapporto superficie/volume dovrebbe favorire le reazioni di diffusione della  $\text{SiO}_2$  all'interno della scoria.

D'altro canto, le sperimentazioni condotte mostrano un comportamento della scoria non strettamente legato alla granulometria della silice iniettata. In relazione ai risultati ottenuti, è stato possibile dividere le scorie in due gruppi ben distinti.

Le scorie 3, 4 e 5 sembrano essere il gruppo dove il trattamento ha sortito un effetto minore. In particolare, si notano poche differenze con la scoria *as-cast*, come accade ad esempio in alcuni campioni delle scorie 4 e 5, in cui sono state osservate delle microstrutture analoghe a quelle caratterizzanti la scoria tal quale. Più precisamente, la scoria che soffre maggiormente di una forte presenza di aree non trasformate è la scoria 4. Probabilmente le condizioni di iniezione hanno sortito un effetto opposto a quello preventivato: l'elevato tenore di silice aggiunta (20%) e l'elevata portata impostata negli iniettori (100 kg/min), possono aver determinato un rapido raffreddamento della scoria limitando la diffusione della silice all'interno della massa fusa in via di solidificazione.

Il secondo gruppo, costituito dalle scorie 1 e 2, è invece caratterizzato da una trasformazione della microstruttura più marcata. In particolare, la scoria 2 è quella che, a parità di portata di iniezione e di granulometria (1-3 mm), ha mostrato la più alta frazione di gehlenite, sintomo che le reazioni di complessazione di calcio-silicati sono avvenute anche se non hanno avuto la possibilità di completarsi.

Con buona probabilità, il rapido raffreddamento che la scorifica in fossa induce sulla scoria ostacola la cinetica e la termodinamica delle reazioni sopra citate.

Un fattore che ha certamente influito sul risultato del trattamento, è l'umidità della silice: infatti, il gruppo di scorie 3, 4 e 5, caratterizzato dal risultato meno soddisfacente, è stato caricato con silice umida. La scoria fusa ha quindi dovuto cedere, oltre al calore necessario per portare a fusione la silice, anche quello per portare ad evaporazione l'acqua, inducendo così un ulteriore calo di temperatura. Questa potrebbe essere la causa della sostanziale differenza di risultati del trattamento tra il gruppo di scorie 1, 2 e l'altro.

In base alla granulometria della silice iniettata, come anticipato, ci si sarebbe



aspettata una maggiore efficacia del trattamento nel caso di granulometria minore, ossia nelle scorie 3 e 4. In particolare, nella scoria 3, avendo la medesima % di silice iniettata delle scorie 1 e 2 (13%) ma granulometria ridotta, era atteso un risultato analogo o superiore in termini di stabilità, ossia una struttura costituita da fasi basso fondenti. Una possibile spiegazione della mancata realizzazione del risultato sperato, è che l'umidità della silice abbia mascherato l'effetto positivo dovuto alla bassa granulometria.

#### 4.4 Test di eluizione

Per verificarne l'idoneità, i campioni sono stati sottoposti al test di cessione secondo normativa (Fig. 4.21).

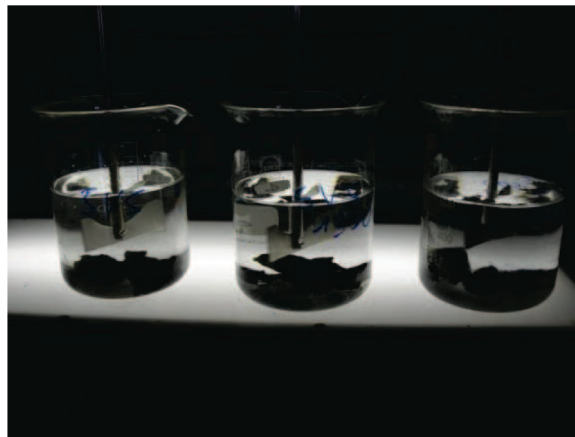


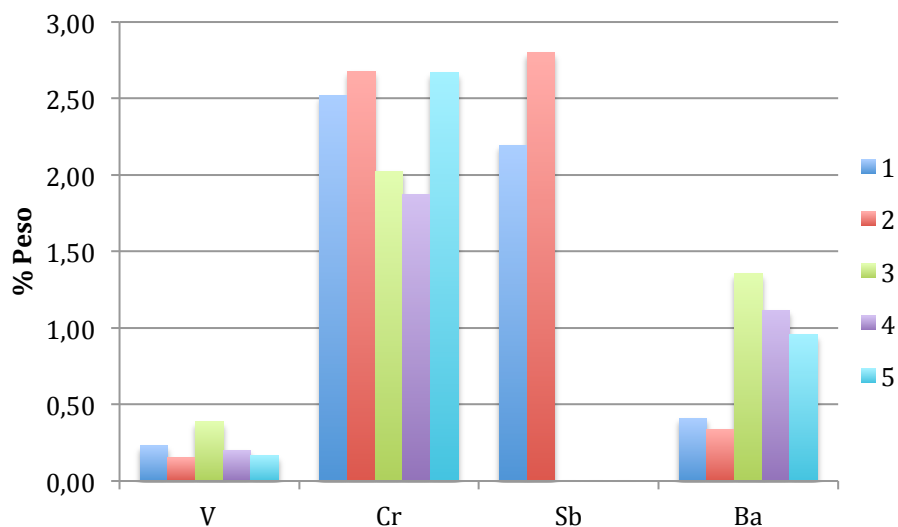
Figura 4.21 Alcuni campioni di scoria durante l'eluato.

In Tabella 4.12 si riportano i valori medi di concentrazione in acqua distillata dei metalli ritenuti pericolosi e rilasciati dalla scoria. In rosso sono evidenziati i valori fuori limite, rispetto alle normative ambientali (D.lgs. 03 Aprile 2006 N. 152 art. 186 e nel D.M. 03 Agosto 2005 N. 201). I risultati del test non sono stati completamente soddisfacenti, eccezion fatta per la scoria 2 che presenta valori degli elementi percolati sempre nei limiti di legge. Come intuibile dalla caratterizzazione microstrutturale, le analisi di cessione hanno confermato che le scorie in esame soffrono di problemi di rilascio di cromo e di bario. In particolare, la scoria 1 ha avuto problemi di rilascio di cromo, sebbene contenesse un tenore di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  inferiore alla scoria 2 (Fig. 4.21). Questo dato conferma la teoria che è la tipologia di fasi presenti a dare indicazioni sul rilascio e non la composizione chimica generale.

	1	2	3	4	5	Limite [mg/l]
Cloruri	7,96	7	30,14	28,79	15,69	100
Solfati	4,7	4,8	3,1	2,61	2,12	250
COD	10,2	5,3	<RL	<RL	<RL	30
BARIO	0,4	0,3	1,84	2,865	2,63	1
CROMO TOT.	61,8	34,2	45,58	31,18	30,33	50
VANADIO	34,5	52,9		<RL	<RL	250
PH	11,9	11,7	>12	>12	>12	5.5 < > 12.0

**Tabella 4.12** Concentrazione nell'eluato di alcuni elementi trovati nelle varie colate e valore del pH e COD.

Le scorie 3, 4 e 5 non hanno superato il test, per quanto riguarda pH e bario. I due fattori che hanno influito maggiormente sul rilascio del BaO, sono l'assenza di formazione di alluminio-silicati complessi, difficilmente attaccabili dall'acqua, e, come descritto in [4], il fatto che la maggior parte del bario si sia disciolto nella larnite. Inoltre, la circostanza che queste tre scorie fossero caratterizzate da una maggior concentrazione di BaO (Fig. 4.22), non ha sicuramente giocato a loro vantaggio.



**Figura 4.22** Ripartizione media dei principali inquinanti nelle colate in studio da analisi XRF.

Le problematiche riscontrate nelle quattro scorie che non hanno superato il test, sebbene riguardino il rilascio di elementi diversi, sono imputabili ad una stessa causa, ossia il dissolversi di larnite e brownmillerite e degli inquinanti in esse disciolti.

Dai test eseguiti si conclude che la scoria da EAF trattata con le modalità descritte nel capitolo precedente, non può essere considerata conforme alle normative ambientali di riferimento e quindi non può essere utilizzata come sottoprodotto, ad eccezione della scoria 2.

Solo un'opportuna modifica dell'impianto di scorifica, che apporti un miglior isolamento termico, rispetto alla fossa, può far conseguire i risultati sperati in termini di stabilità della scoria una volta trattata con sabbia silicea.

## 4.5 Caratterizzazione dopo lisciviazione

Dopo una prima caratterizzazione è stato possibile stabilire come nelle scorie 1 e 2 si siano generate le condizioni maggiormente favorevoli a far reagire la silice con la scoria, rispetto alle altre colate considerate.

Questi campioni, di maggior interesse per la sperimentazione, sono stati immersi in 500 ml di acqua distillata per 24 ore e successivamente rianalizzati, tramite microscopio elettronico a scansione, nelle medesime zone precedentemente analizzate. Tale procedura è stata attuata al fine di valutare il comportamento delle varie fasi mineralogiche in soluzione acquosa nelle condizioni più gravose, ossia con un rapporto liquido/solido particolarmente elevato, garantendo quindi che la soluzione non giunga a saturazione.

### 4.5.1 Scoria 1

Rianalizzando tramite SEM i provini nelle zone precedenti, si è riscontrato un sensibile calo del tenore di silice e calce (Fig. 4.23), segno di un'importante dissoluzione di questi due elementi.

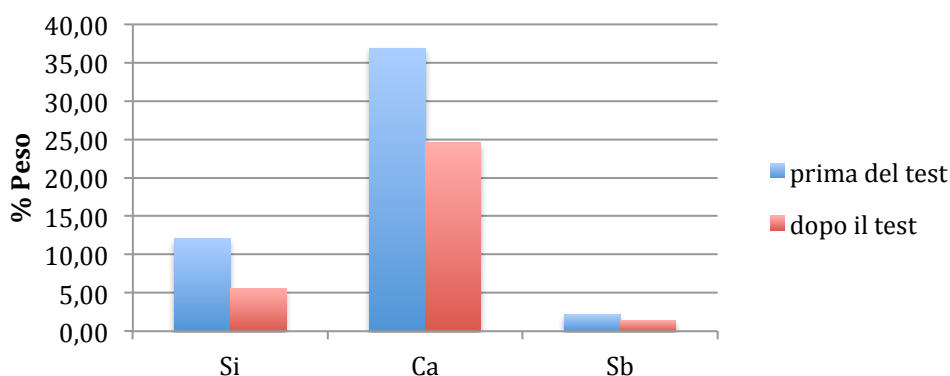


Figura 4.23 Variazione di composizione chimica scoria 1 prima e dopo lisciviazione.

Tali elementi sono i principali costituenti delle due fasi matriciali della scoria e questa indicazione conferma l'attitudine dei calcio-silicati di reagire e

disciogliersi in acqua. Infatti, come preventivato, la soluzione lisciviante ha attaccato completamente la larnite (Fig. 4.24 Tabella 4.13), che sciogliendosi ha lasciato la superficie della scoria porosa favorendo la progressione della lisciviazione all'interno del materiale. Al contrario, la Mg-wustite e la brownmillerite sembrano avere una resistenza maggiore all'idratazione. La brownmillerite sembra essere attaccata solo a bordo grano se si presenta circondata di calcio silicati, mentre nelle zone ricche di Mg-wustite risulta più stabile [5]. A conferma di quanto descritto dalla letteratura, sembra che fasi alto fondenti come i calcio silicati (temperatura di fusione tra i 1600 °C e i 2000°C), che si trovano allo stato semisolido o solido già in scoria, tendano a disciogliersi maggiormente in soluzione acquosa rispetto a fasi basso fondenti come la wustite (temperatura di fusione tra i 1200°C e i 1300°C).

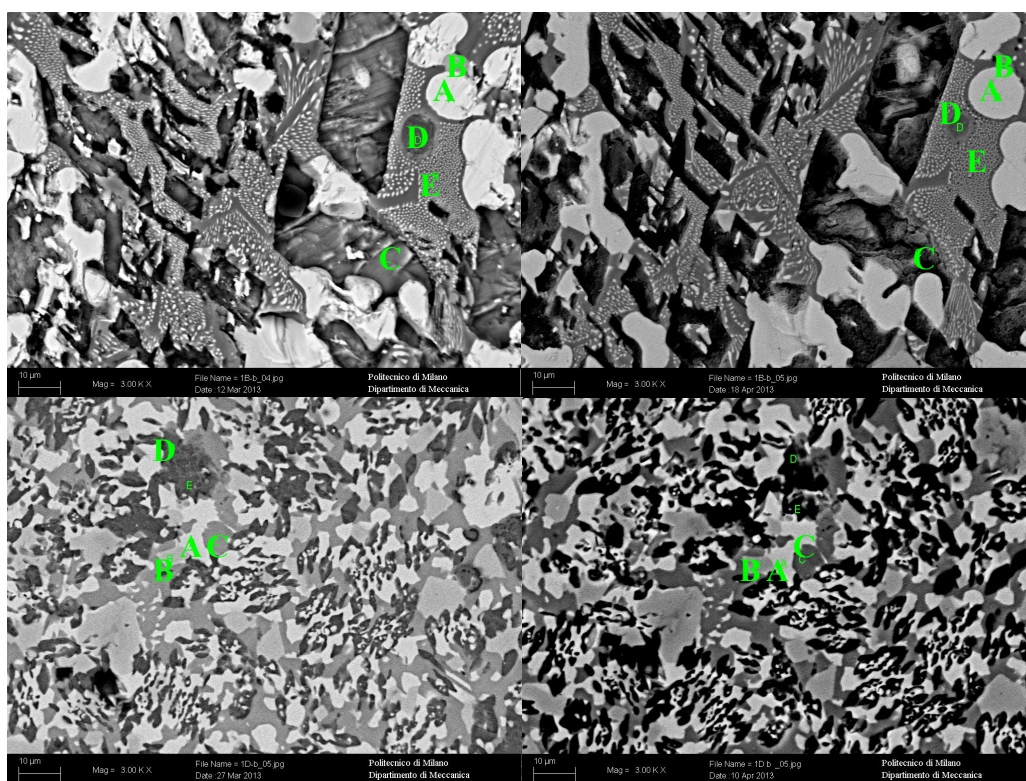


Figura 4.24 Analisi SEM del campione 1B a) prima e b) dopo lisciviazione e 1D c) prima e d) dopo lisciviazione.

Da notare è la differente resistenza all'idratazione dei due provini sopra illustrati (Fig. 4.24). La struttura gehlenitica in cui è finemente dispersa la wustite del campione 1B ha evidenziato la sua scarsa idratabilità, rimanendo inalterata all'attacco dell'acqua. Il campione 1D, invece, costituito prevalentemente da

larnite, è andato incontro ad un'importante dissoluzione come visibile dalle zone scure lasciate dal passaggio dell'acqua (Fig. 4.24 d).

Fase	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	ID
1B_2 A	4,87			1,64		0,20	0,58	22,92	69,67	0,13		Wustite
1B_2 B		6,76	6,40	36,14	15,81	1,35	0,75	5,92	21,84	2,14		Titanite/Perovskite
1B_2 C	1,47	10,05	7,70	20,68	0,68	0,17	0,71	13,81	41,68	1,08	0,24	
1B_2 D		19,03	12,56	43,50	0,80	0,66	0,25	4,92	16,23	1,99	0,05	Brownmillerite
1B_2 E	1,31	19,81	10,65	31,85	0,54	0,14		8,62	25,81	1,27		Gehlenite
1D_2 A	2,92	0,22		1,45		0,05	0,19	14,89	80,02	0,27		Wustite
1D_2 B	2,13	7,29		1,41	0,23	0,07	6,58	9,39	72,40			Spinello
1D_2 C		8,19	1,68	43,63	1,42	0,35	0,09	1,84	40,99	1,38	0,43	Brownmillerite

Tabella 4.13 Analisi chimica locale del campione 1B e 1D dopo lisciviazione.

L'analisi delle fasi in cui il cromo si ripartisce mostra chiaramente come i responsabili del rilascio siano la larnite e la brownmillerite (Fig. 4.25). Al contrario, spinelli e wustite rimangono inalterati da questo punto di vista, garantendo un efficace sequestro di questo inquinante.

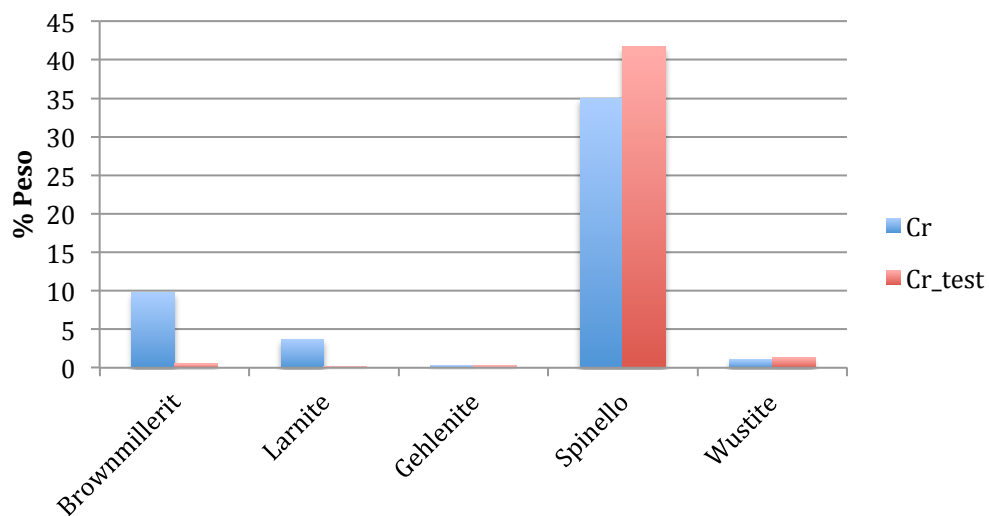


Figura 4.25 Scoria 1 ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi prima e dopo eluizione.

#### 4.5.2 Scoria 2

Anche per quanto riguarda la scoria 2, le analisi mostrano un importante calo di Ca e Si dopo l'immersione in acqua (Fig. 4.26).

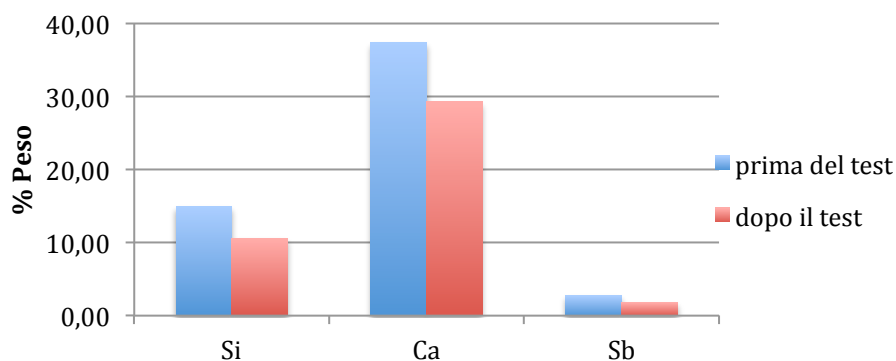


Figura 4.26 Variazione di composizione chimica scoria 2 prima e dopo lisciviazione.

A conferma di questo dato, si portano come esempio i campioni 2A e 2B ( Fig. 4.27 4.28 Tabella 4.14) che sembrano essere rappresentativi della colata. Lo stato di alterazione consiste nella completa dissoluzione della larnite e l'attacco a bordo grano delle fasi ad essa limitrofe. Come nella colata precedente, wustite spinelli e gehlenite hanno resistito bene all'immersione in acqua.

Di particolare interesse, in quanto dimostratosi uno dei più stabili, è il campione 2B (Fig 4.28 Tabella 4.14), dove si ritrova una matrice gehlenitica in cui si è finemente dispersa la wustite. L'attacco lisciviante dell'acqua ha dissolto solamente la larnite che però era presente in misura ridotta rispetto agli altri campioni esaminati. Le altre fasi individuate hanno subito alterazioni poco significative, indice del fatto che in questa zona la struttura ottenuta è molto vicina a quella desiderata.

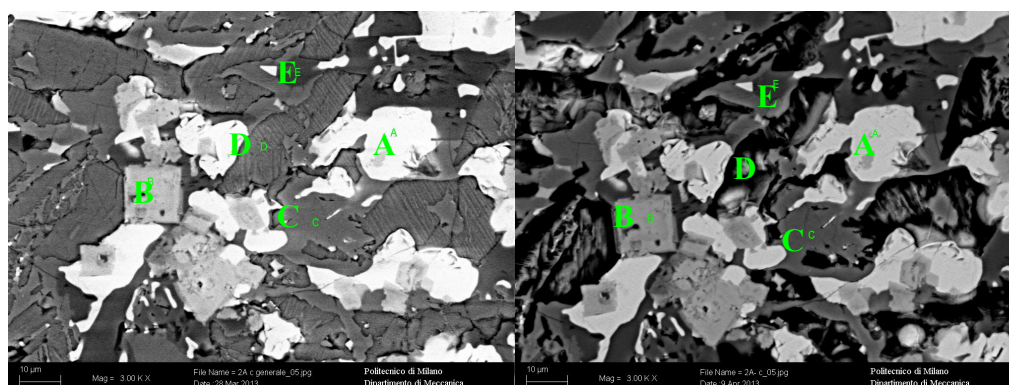


Figura 4.27 Analisi SEM del campione 2A prima a) e dopo b) lisciviazione



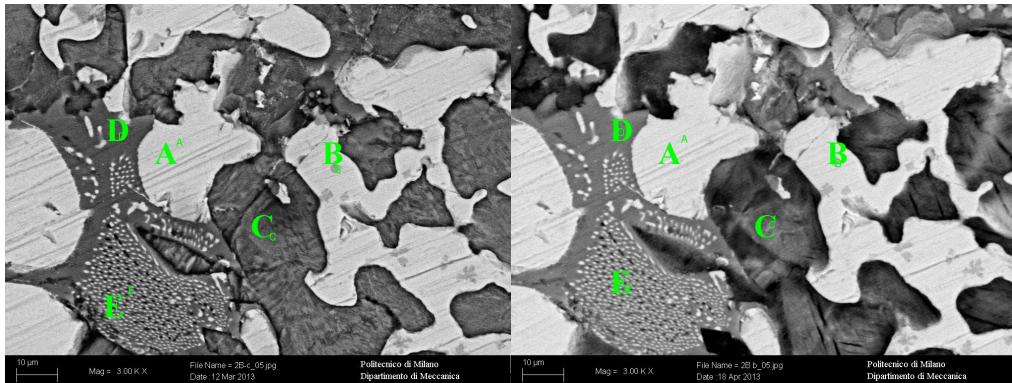


Figura 4.28 Analisi SEM del campione 2B a) prima e b) dopo lisciviazione.

Fase	Mg	Al	Si	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	ID
2A_3 A	3,47	0,40		0,93	0,05	0,83	17,07	76,65	0,22		Wustite
2A_3 B	4,73	5,10		1,16	0,31	58,23	8,98	21,16	0,17	0,14	Spinello
2A_3 C	2,50		24,82	61,31	0,19	0,06	3,09	4,12	3,09	0,46	C <sub>2</sub> S
2A_3 D	0,80		15,07	67,35	0,19	0,25	3,52	8,92	3,56	0,34	C <sub>2</sub> S
2A_3 E	1,08	22,34	20,29	48,44	0,04		0,67	4,66	2,35	0,12	Gehlenite
2B_3 A	7,14	0,65		1,68	0,17	1,41	11,43	77,12		0,40	Wustite
2B_3 B	4,43	0,68		1,72	0,19	1,40	11,94	78,90	0,17	0,43	Wustite
2B_3 C		0,62	24,65	67,02	0,28		0,97	3,22	2,84	0,41	C <sub>2</sub> S
2B_3 D		27,64	18,95	46,54	0,07	0,02		4,17	2,34	0,27	Gehlenite
2B_3 E		26,73	17,05	45,06	0,18	0,12	0,69	7,18	2,68	0,30	Gehlenite

Tabella 4.14 Analisi chimica locale del campione 2A e 2B dopo lisciviazione.

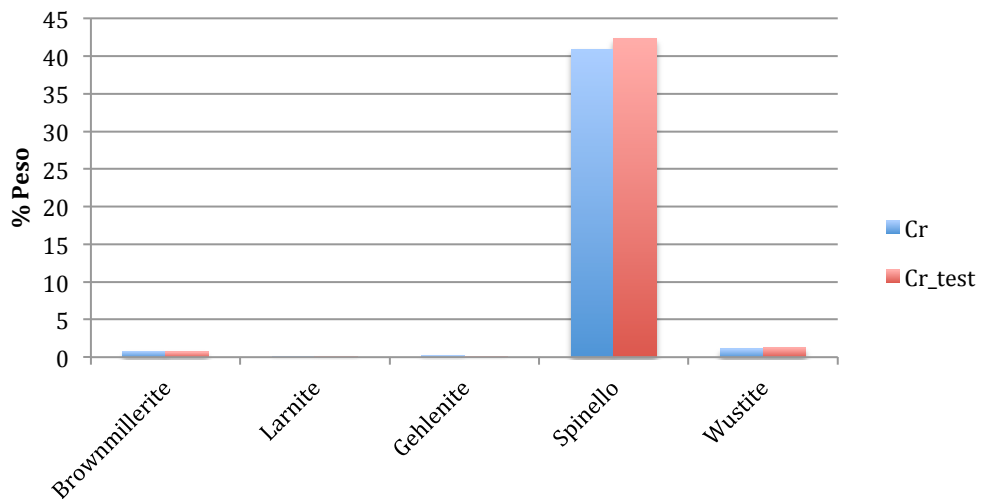


Figura 4.29 Scoria 2 ripartizione delle specie chimiche pericolose nelle fasi prima e dopo eluizione.

In merito agli inquinanti, una differenza sostanziale tra la scoria 1 e 2 riguarda la dispersione del cromo all'interno delle varie fasi. Nella scoria 1 si nota come si sia disciolto prevalentemente negli spinelli, in maniera stabile, e nella brownmillerite e nella larnite, invece, andando incontro ad una facile lisciviazione. Nella scoria 2 la quasi totalità del cromo è stata assorbita stabilmente dagli spinelli (Fig. 4.29), motivo per cui è stato dimezzato il rilascio di tale elemento rispetto alla scoria 1 (Tabella 4.12), evitando di superare il limite imposto dalla normativa.



### 4.5.3 Considerazioni

Dalla letteratura [6] è noto come in un sistema a quattro componenti ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ ), le reazioni tra  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  formano facilmente  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  e  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La gehelenite ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ), non si forma dalla reazione di  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , ma dalla reazione diretta tra  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , così come anche la brownmillerite ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), che si forma tramite reazione diretta di  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Da un punto di vista termodinamico, quando  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  coesistono, è favorita in primo luogo la formazione di  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  e  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , poi dei calcio silicati, degli alluminati di calcio e delle calcio-ferriti.

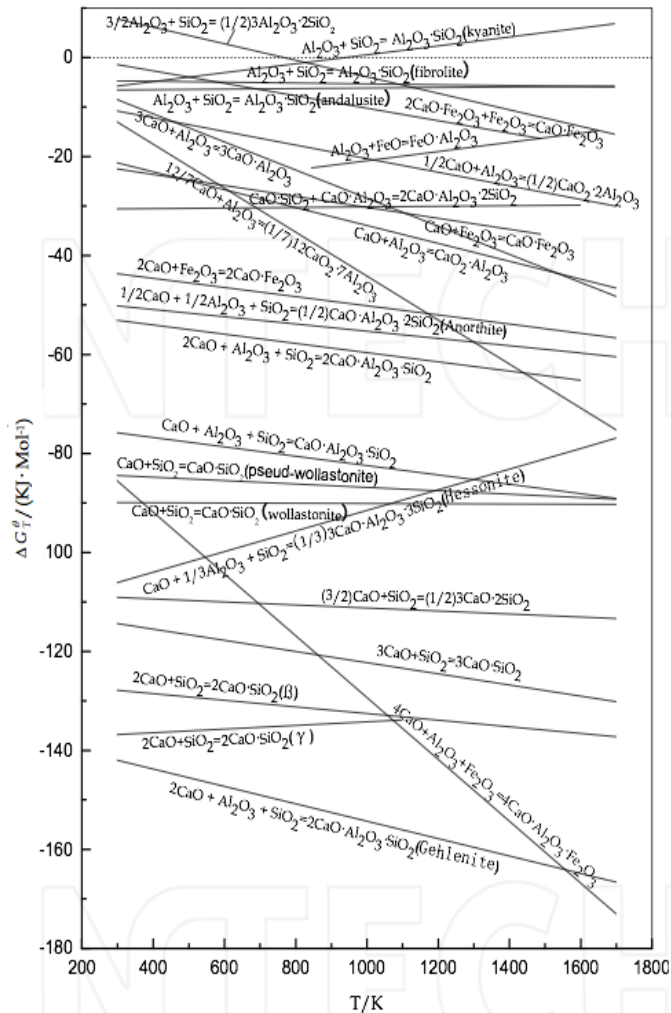


Figura 4.30 Relazione tra  $\Delta G^\circ$  di reazione in un sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e la temperatura T.

Dall'immagine 4.30 raffigurante la relazione tra  $\Delta G_T^\theta$  di reazione in un sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e la temperatura  $T$ , si osserva come a temperature inferiori a  $1600^\circ\text{K}$ , fino a temperatura ambiente, sia favorita la formazione della gehlenite, rispetto alle altre reazioni, in quanto quella con  $\Delta G_T^\theta$  di reazione negativo di modulo maggiore.

Alla luce della termodinamica, risulta evidente come per ottenere una scoria con matrice gehlenitica sia necessario stazionare in questo campo di temperature il tempo necessario affinché questa reazione si realizzi.

Per favorire lo svilupparsi delle reazioni di formazione dei C-A-S è necessario ridurre al minimo le perdite di calore e mantenere il più possibile la scoria liquida poiché la cinetica e la diffusione allo stato liquido è favorita rispetto alle reazioni allo stato solido.

In conclusione, la correzione effettuata in impianto non sembra essere stata sufficiente a compensare l'alto contenuto di calce che la scoria normalmente possiede. Si nota l'effetto della modifica in silice, ma la sua efficacia non è stata in grado di trasformare la totalità del  $\text{C}_2\text{S}$  in silicati più stabili. Da quanto osservato si vede che rispetto al campione di riferimento *as-cast*, non si ha più la formazione di  $\text{C}_3\text{S}$ , che con buona probabilità si lega durante la scorifica alla silice aggiunta a formare  $\text{C}_2\text{S}$ . In alcuni casi (scoria 2), probabilmente associati a porzioni di scoria che hanno un contenuto minore di  $\text{C}_3\text{S}$ , oppure che hanno ricevuto più silice, si osserva la formazione di gehlenite. La gehlenite si suppone che si formi dalla reazione dei silicati della calce e degli alluminati quando la scoria si mantiene sufficientemente liquida e in temperatura per favorire fenomeni diffusivi fra le varie specie osside [6]. Resta comunque valida l'idea che la gehlenite si formi a partire da questa fase nelle zone maggiormente arricchite di silice e con una temperatura sufficiente a garantire lo svolgersi delle reazioni.

La scoria, inoltre, presenta una discreta eterogeneità, sia in termini di fasi mineralogiche, sia dal punto di vista morfologico. Ciò è dovuto al fatto che la scorifica non avviene in paiola ma in fossa e quindi, venendo meno il ruolo di isolante termico del rivestimento refrattario, non si genera un rimescolamento dovuto ai moti convettivi, in grado di omogeneizzare la massa modificata, ma solo quelli dovuti alla turbolenza prodotta dalla caduta per gravità. Questo problema potrebbe essere risolto modificando l'impianto di scorifica.

Ad ogni modo, come anticipato ad inizio paragrafo, sembra che il trattamento non abbia generato risultati soddisfacenti per motivi termodinamici. Le elevate dispersioni termiche della scoria limitano i moti di rimescolamento, limitando il reagire della silice con il  $\text{C}_2\text{S}$  e il  $\text{C}_3\text{S}$ , ed impedendo di fatto la formazione di consistenti frazioni di alluminio calcio silicati stabili.

Tali dispersioni sono imputabili a tre fattori principali a parità di temperatura di scorifica: 1) modalità di scorifica; 2) quantità e tipologia di silice iniettata; 3) percentuale di aria insufflata attraverso gli iniettori.

1. In merito alla modalità di scorifica, qualora si scorificasse in paiola al posto che in fossa, si andrebbe incontro sicuramente ad un raffreddamento molto più lento, che permetterebbe alla silice di diffondere in maniera più omogenea all'interno di tutta la massa fusa incrementando la formazione di gehlenite. Secondo quanto appena affermato, è ipotizzabile che una modifica della fossa, introducendo ampie superfici refrattarie, possa garantire un miglior isolamento termico, generando quindi una scoria maggiormente stabile;
2. Anche la silice iniettata riveste un ruolo importante dal punto di vista termico; in termini di quantità, se da un lato è necessario iniettarne una quantità sufficiente a far reagire tutta la calce libera, il  $C_2S$  e il  $C_3S$ , dall'altro, avendo una conducibilità molto bassa,  $0,35 \text{ W/mK}$ , incrementando di qualche punto percentuale l'aggiunta di silice, il calore assorbito dalla scoria per giungere a fusione subirebbe un aumento importante, generando un altrettanto importante raffreddamento. Oltre alla quantità iniettata, come emerso dalla sperimentazione, anche la granulometria, la portata e percentuale di umidità hanno prodotto effetti, anche se meno importanti sul raffreddamento;
3. Un discorso particolare è da farsi per quanto riguarda gli iniettori, perché se da un lato si vuole indurre un moto di rimescolamento della massa fusa, dall'altro si vuole ridurre il raffreddamento indotto dalla quantità d'aria insufflata insieme alla silice. Il funzionamento degli iniettori implica che sia l'aria a cedere la propria quantità di moto alla sabbia; maggiore sarà il rapporto aria/silice maggiore sarà la velocità finale acquisita dalla silice e quindi la penetrazione nella massa fusa. D'altro canto la quantità d'aria insufflata accelera in maniera proporzionale il raffreddamento della scoria, limitando lo svolgersi delle reazioni.

Si riporta a titolo comparativo il risultato di un analogo trattamento della scoria EAF attuato in una differente acciaieria. Attraverso l'aggiunta di quarzo, in una percentuale compresa tra l'8-12% del peso della scoria, simultanea all'azione di scorifica in paiola, è stato possibile raggiungere le condizioni idonee alla realizzazione di una matrice gehlenitica (Fig. 4.31 Tabella 4.15). Si nota inoltre come la wustite presenti una forma dendritica con importante sviluppo dei rami secondari, evidente segno della lentezza della solidificazione.

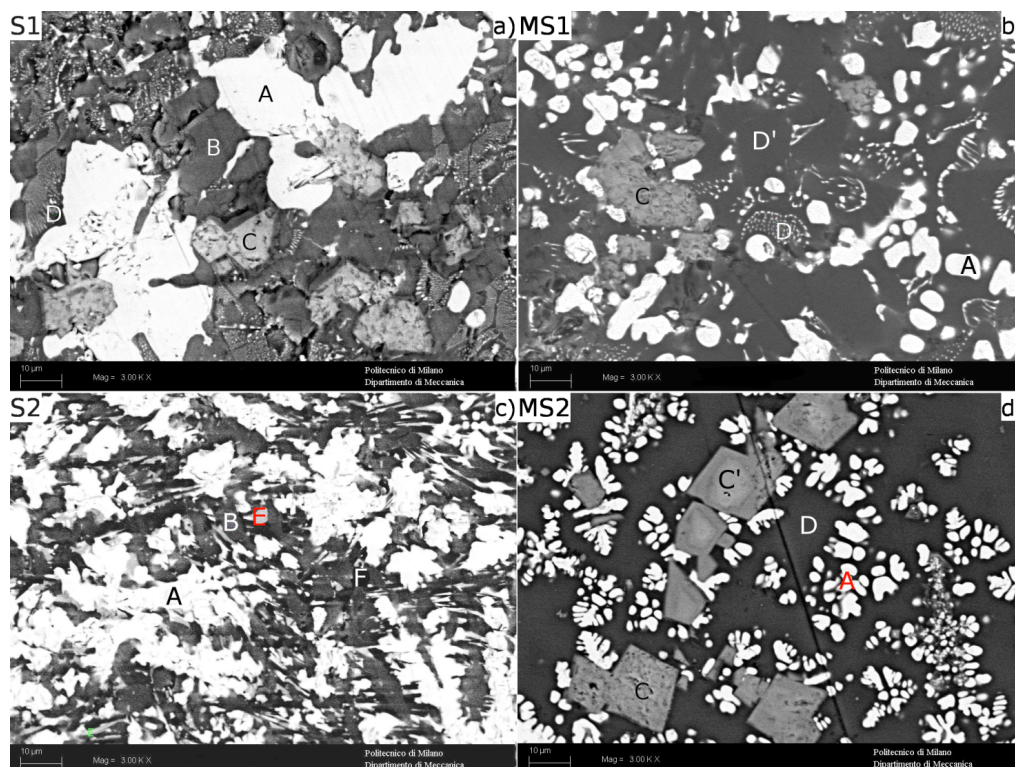


Figura 4.31 Analisi SEM del campione S1 a) *as-cast* b) dopo trattamento; e S2 c) *as-cast* d) dopo trattamento.

	Mg	Al	Si	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Phase
S1 A	0.29	0.01		0.04		0.01	0.19	1.41		0.002	Wustite
S1 B			0.90	1.73	0.001	0.00		0.02	0.01	0.001	Larnite
S1 C	0.39	0.21		0.03	0.001	0.49	0.10	0.19		0.002	Spinello
S1 D	0.07	0.44	0.47	0.82		0.00	0.06	0.43		0.004	Gehlenite
S2 A	0.33	0.01		0.07		0.03	0.14	1.39			Wustite
S2 B		0.05	0.83	1.70	0.001	0.00		0.05	0.01	0.001	Larnite
S2 E		0.25	0.11	1.21	0.004	0.01	0.01	0.24		0.006	Brownmil.
S2 F		0.54	0.20	1.40			0.01	0.05	0.01	0.003	CA
MS1 A	0.11	0.01		0.02	0.001	0.01	0.16	1.54			Wustite
MS1 C	0.22	0.27		0.02	0.001	0.42	0.09	0.28		0.001	Spinello
MS1 D	0.07	0.28	0.59	0.88			0.06	0.50		0.001	Gehlenite
MS1 D'	0.08	0.35	0.82	1.14	0.001		0.01	0.11	0.01	0.003	Gehlenite
MS2 A	0.12	0.02		0.02	0.001	0.01	0.13	1.56			Wustite
MS2 C	0.20	0.23		0.01	0.002	0.43	0.09	0.29			Spinello
MS2 C'	0.21	0.25		0.02	0.001	0.43	0.09	0.28			Spinello
MS2 D	0.06	0.18	0.84	0.95			0.08	0.39		0.004	Gehlenite

Tabella 4.15 Analisi chimica locale dei campione S1 e S2 *as-cast* e dopo trattamento.

Gli spettri ottenuti tramite analisi XRD (Fig. 4.32) evidenziano come si sia realizzata una completa riorganizzazione della struttura rispetto alla scoria *as-cast*. La scomparsa dei picchi associati alla presenza di larnite e brownmillerite, garantisce un alto grado di affidabilità in termini di rilascio di inquinanti.

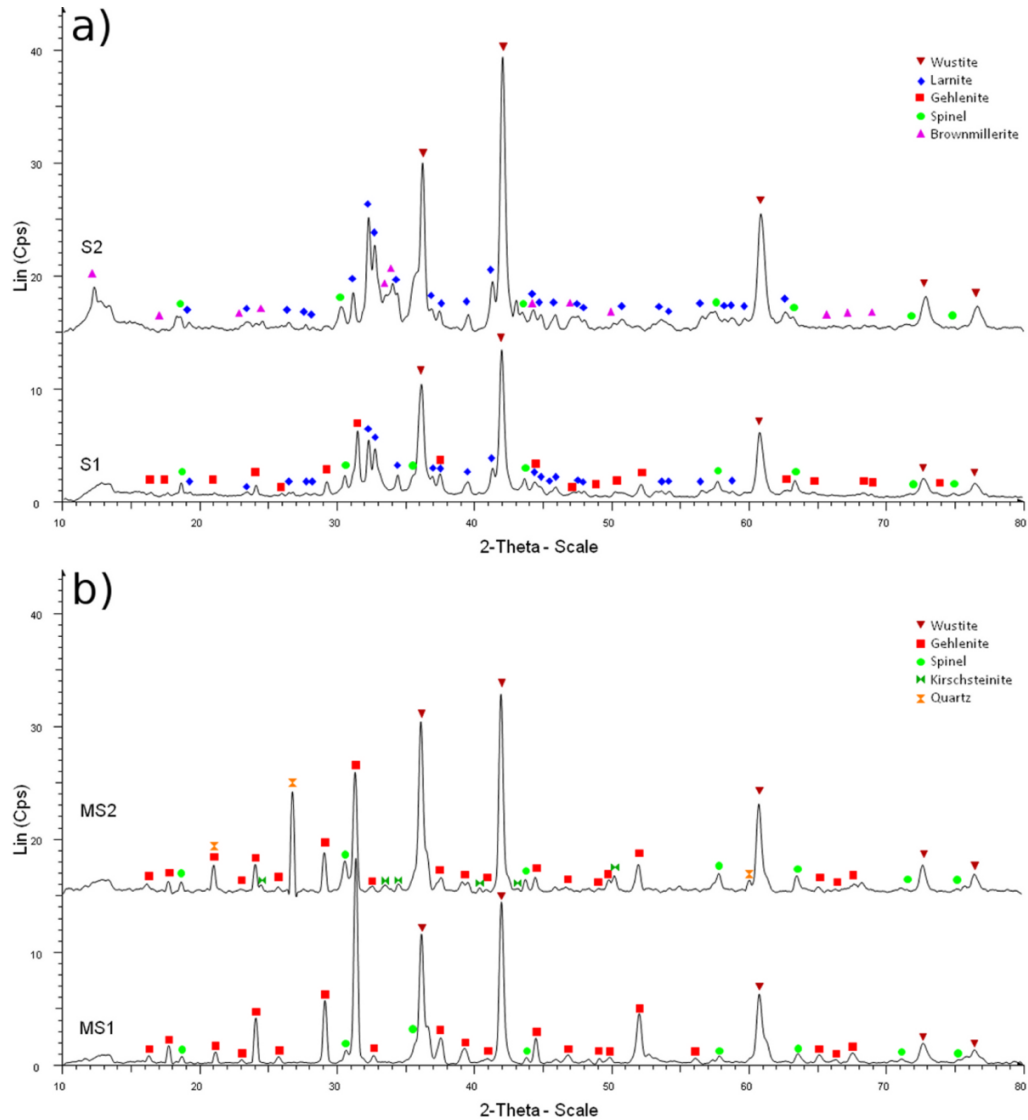


Figura 4.32) Analisi XRD del campione S1 ed S2 a) *as-cast* b) dopo trattamento.

A conferma delle conclusioni cui si è giunti, si sottolinea come l'utilizzo della paiola, che contrariamente alla fossa è dotata di superfici isolanti che limitano le dispersioni termiche, abbia permesso, garantendo una lenta solidificazione, la realizzazione delle reazioni termodinamicamente favorite, ovvero, la formazione di una consistente frazione di gehlenite e la completa scomparsa di larnite e brownmillerite. In tal modo è stato possibile ottenere una scoria "sicura" e

conforme alla normativa, atta ad un riutilizzo, valorizzabile dal punto di vista commerciale ed economico.

## Bibliografia

- [1] S. Barella, A. Gruttadauria, C. Mapelli, D. Mombelli – “*Approch for Safe and Reliable Use of EAF Slag*” – EAF Workshop 29-30 marzo 2012 Milano, Italia.
- [2] J. A. Duffy, M. D. Ingram and I. D. Sommerville – “*Acid-Base Properties of molten oxides and metallurgical slags*” - Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases vol. 74 (1978) pp. 1410-1419.
- [3] A. Lebouteyllier and P. Courtine – “*Improvement of a bulk optical basicity table for oxidic systems*” - Journal of Solid State Chemistry vol. 137 (1998) pp. 94-103.
- [4] H. Epstein, R. I. Iacobescu, Y. Pontikes, A. Malfliet, L. Machiels, P.T. Jones, B. Blanpain - “*Stabilization of CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO (CSM) Slags by Recycled Alumina*” - 7th European Slag Conference “Don’t waste your secondary resources” 9-11 October 2013 IJmuiden, The Netherlands.
- [5] P. Fusar Poli – “*Analisi, caratterizzazione e stabilizzazione di scorie da forno elettrico ad arco*” - Tesi di laurea scritta, sostenuta e archiviata presso di Politecnico di Milano 2012.
- [6] Zhongping Zhu, Tao Jiang, Guanghui Li, Yufeng Guo and Yongbin Yang– “*Thermodynamics of Reactions Among Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> During Roasting Processes*” -Thermodynamics – Interaction Studies – Solids, Liquids and Gases pp. 825-838 [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com).





## Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state analizzate alcune scorie EAF caratterizzate da problemi di rilascio in ambiente di cromo e bario, al fine di valutarne la conformità per un successivo riutilizzo dopo opportuno trattamento di inertizzazione. Analisi XRF, XRD e al SEM sono state eseguite per determinare la composizione chimica e per caratterizzare la microstruttura. Attraverso il test di cessione sono state individuate le fasi mineralogiche responsabili del rilascio degli inquinanti. Sulla base dei risultati ottenuti si è concluso che:

- sebbene le scorie presentassero composizioni iniziali lievemente differenti e l'aggiunta sia stata condotta variando alcuni parametri quali, concentrazione di silice iniettata, granulometria e portata, le fasi mineralogiche riscontrate sono le medesime in quasi tutti i campioni osservati;
- il campione trattato, rispetto al campione di riferimento *as-cast*, presenta la completa complessazione della calce libera e l'assenza di  $C_3S$ , che con buona probabilità si è legato durante la scorifica alla silice aggiunta a formare  $C_2S$ ;
- il comportamento delle scorie inertizzate durante il test di cessione non soddisfa gli obiettivi attesi dal trattamento. La matrice delle scorie si presenta prevalentemente larnitica, incline a una facile dissoluzione, e questo potrebbe essere il motivo di tale rilascio;
- il rilascio di inquinanti in ambiente è correlabile con la dissoluzione di brownmillerite e larnite che presentano nella loro composizione chimica importanti concentrazioni rispettivamente di cromo e di bario;
- in alcuni campioni si è originata una frazione di gehlenite, calcio-alluminosilicato stabile, questo indica che le reazioni di complessazione di calcio-silicati sono avvenute, ma vista la ridotta percentuale presente è probabile che esse non abbiano avuto la possibilità di completarsi. Il rapido raffreddamento indotto dalla scorifica in fossa ostacola la cinetica e la termodinamica di queste reazioni di inertizzazione;
- l'adduzione di silice, sebbene abbassi la temperatura di fusione della scoria consentendo di mantenerla liquida a temperature inferiori a quelle di scorifica, raffredda la massa limitando i fenomeni diffusivi e quindi interrompendo la catena delle reazioni;
- la scorifica in fossa, che induce un raffreddamento rapido, e la mancanza di sistema di rimescolamento della scoria contribuiscono ad inibire i fenomeni diffusivi e a limitare l'omogeneizzazione della scoria, non consentendo di ottenere la microstruttura desiderata.

Per migliorare l'efficienza del trattamento e ottenere la microstruttura desiderata, si rende necessario modificare opportunamente la fossa di scorifica, introducendo delle superfici refrattarie, che possano garantire un raffreddamento più graduale, in modo da favorire il completarsi delle reazioni di complessazione dei calcio-silicati.

Un altro aspetto fondamentale per la corretta realizzazione del trattamento è la corretta quantità di silice da iniettare. Se da un lato bisogna garantire un'adduzione tale che tutti i calcio-silicati instabili vengano complessati, dall'altro, un'aggiunta eccessiva andrebbe a raffreddare ulteriormente la massa limitando lo svolgersi delle reazioni.

## Appendice Tabelle

*Tabella 1 Analisi chimica locale del campione 1A.*

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Fase
1A_1 A	5,66	0,65		1,97		0,09	1,49	17,61	72,01	0,51		Wustite
1A_1 B	0,38	18,42	1,18	49,15	4,58	0,56	0,34	1,13	21,09	2,90	0,28	Brownmill.
1A_1 C		0,61	22,75	70,07	0,26	0,13	0,09		1,37	2,93	0,20	C <sub>2</sub> S
1A_1 D	0,50	4,31	12,33	54,22	0,69	0,12		4,08	19,87	3,89		C <sub>3</sub> S
1A_1 E	7,39	5,91	2,89	18,80		0,10	39,94	6,82	15,92	1,88	0,35	Spinello
1A_2 A	6,46	0,50		1,49		0,20	1,87	18,26	70,71	0,18		Wustite
1A_2 B		14,98	1,31	47,34	3,87	0,42	0,04	1,08	27,16	2,74	0,80	Brownmill.
1A_2 C	8,86	6,91		1,51		0,21	58,44	8,43	15,07	0,20	0,36	Spinello
1A_2 D		34,31		53,10		0,02	0,08	0,66	5,74	3,95	0,94	C <sub>3</sub> A*
1A_2 E		0,47	23,70	70,46		0,07	0,13		0,79	3,38	0,25	C <sub>2</sub> S
1A_2 F		15,13	10,76	65,61	0,32	0,13	0,23	0,53	3,28	3,50	0,09	C <sub>3</sub> S
1A_3 A	6,06	0,66		2,61		0,10	3,38	16,85	70,35			Wustite
1A_3 B		18,93	1,50	50,03	3,02	0,62	0,30	1,35	20,80	3,44		Brownmill.
1A_3 C	8,34	7,59		1,73		0,37	57,45	8,30	15,95	0,07	0,20	Spinello
1A_3 D	0,75	26,65	1,71	40,67		0,09	0,75	4,79	21,19	2,29	0,57	Ferrite**
1A_3 E		0,39	23,90	69,40		0,13	0,33		0,88	4,57	0,41	C <sub>2</sub> S

*Tabella 2 Analisi chimica locale del campione 1B.*

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Fase
1B_1 A	4,07			1,85			1,04	23,00	69,90	0,12	0,02	Wustite
1B_1 B	1,91	17,70	8,16	27,95	0,28	0,12	0,22	10,05	31,79	1,60	0,21	Gehlenite
1B_1 C	6,25	19,87		0,98		0,72	35,29	11,94	24,72		0,23	Spinello
1B_1 E			22,09	67,65			0,07	1,12	2,81	3,79	1,04	C <sub>2</sub> S
1B_2 A	3,89			1,61		0,10	0,54	23,55	70,05	0,27		Wustite
1B_2 B		3,61	2,98	41,97	23,42	1,78	0,46	1,04	10,25	3,94	2,27	Perovskite
1B_2 C		0,30	24,43	67,39		0,06	0,10	0,62	1,51	4,47	0,27	C <sub>2</sub> S
1B_2 D		16,60	9,48	44,94	0,68	0,33		5,50	18,48	3,35	0,64	Brownmill.
1B_2 E	1,06	19,02	11,09	34,43	0,51	0,10	0,17	7,63	23,13	2,40	0,45	Gehlenite
1B_3 A	4,67			1,96		0,18	0,55	23,31	69,26	0,07		Wustite
1B_3 B		3,60	2,32	42,11	26,98	1,72	1,31	0,77	8,29	2,74	1,11	Perovskite
1B_3 C			23,70	68,81		0,02	0,09	0,37	1,20	5,19	0,61	C <sub>2</sub> S
1B_3 D	0,42	0,55	3,84	86,68			0,23		1,70	5,94	0,66	CaO free
1B_3 E	1,44	19,42	10,02	30,71	0,36	0,01	0,56	8,48	26,39	2,45	0,16	Gehlenite

Tabella 3 Analisi chimica locale del campione 1C.

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Fase
1C_1 A	3,77	0,54		3,05		0,14	1,05	21,02	70,04	0,37	0,03	Wustite
1C_1 B	5,05	5,71		1,69		0,33	55,67	12,31	18,68	0,07	0,33	Spinello
1C_1 C		0,26	25,37	67,77		0,11	0,05	0,49	0,51	4,89	0,30	C <sub>2</sub> S
1C_1 E	0,64	23,84	1,57	40,97		0,12	0,12	5,62	21,36	2,93	0,60	Ferrite
1C_2 A	3,80	0,45		2,97		0,10	1,08	21,23	69,80	0,48	0,08	Wustite
1C_2 B	5,32	5,57		1,85		0,12	57,66	11,63	17,34	0,27	0,23	Brownmill.
1C_2 C			26,84	66,43		0,07		0,43	0,45	4,38	0,60	C <sub>2</sub> S
1C_2 E	0,73	25,83	2,14	39,46		0,05	0,03	5,30	21,62	3,17	0,49	Ferrite
1C_2F		15,17	1,75	48,13	5,47	0,45	0,47	1,52	23,04	3,60	0,40	Spinello
1C_3 A	3,79	0,41		2,33			1,79	20,06	71,13	0,23	0,27	Wustite
1C_3 B	5,50	3,23		1,25		0,18	61,46	12,36	15,83		0,11	Spinello
1C_3 C		0,34	26,23	71,54		0,32	0,06	0,66	0,62		0,18	C <sub>2</sub> S
1C_3 D		37,29	0,50	54,44		0,00	0,08	0,88	2,82	2,52	0,40	C <sub>3</sub> A*
1C_3 E	0,96	25,18	2,29	36,81	0,79	0,17	0,22	6,63	23,64	2,65		Ferrite

Tabella 4 Analisi chimica locale del campione 1D.

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Fase
1D_1 A	2,61			1,90			0,44	14,25	80,52	0,04		Wustite
1D_1 B	1,60	6,74		1,29	0,37	0,25	7,79	9,30	72,15	0,26	0,15	Spinello
1D_1 C		7,54	1,80	44,29	2,16	0,31	0,04	1,49	39,00	2,43	0,71	Brownmil.
1D_1 D			24,10	69,50		0,17	0,05		1,20	4,71		C <sub>2</sub> S
1D_2 A	2,65			1,57		0,05	0,08	15,39	79,86	0,08	0,15	Wustite
1D_2 B	1,94	6,84		1,69		0,21	6,93	9,72	71,65	0,43	0,22	Spinello
1D_2 C		7,96	1,49	44,93	1,29	0,44		1,64	39,39	2,35	0,50	Brownmil.
1D_2 D			22,75	66,67		0,19		0,66	5,30	3,38	0,19	C <sub>2</sub> S
1D_3 A	2,72			1,69		0,09	0,32	14,62	80,56			Wustite
1D_3 B	1,86	6,27		1,49	0,36	0,05	8,00	9,20	71,68			Spinello
1D_3 C		7,83	1,24	44,74	2,24	0,32	0,27	1,71	38,77	2,88		Brownmil..
1D_3 D	0,45		21,78	61,97		0,10		1,48	8,58	3,86	0,52	C <sub>2</sub> S

Tabella 5 Analisi chimica locale del campione 2A.

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Fase
2A_1 A	2,11	0,42		1,33	0,33	0,28	0,51	14,75	80,11	0,14	0,02	Wustite
2A_1 B	7,46	4,73		2,19	0,28	0,08	60,90	10,68	13,21	0,31	0,16	Spinello
2A_1 C	2,71		24,57	60,75			0,39	2,55	4,19	4,50	0,34	C <sub>2</sub> S*
2A_1 D	1,02	22,50	19,24	48,15		0,15	0,02	0,64	4,48	3,76	0,05	Gehlenite
2A_2 A	3,25	0,27	0,24	2,08	0,20	0,10	0,89	15,52	77,32	0,09	0,03	Wustite
2A_2 B	5,60	6,80		1,53		0,26	53,08	10,05	22,41	0,27		Spinello
2A_2 C			24,22	68,70		0,01		0,85	1,16	4,59	0,47	C <sub>2</sub> S
2A_2 D	0,94	22,76	19,07	47,29		0,00	0,14	0,88	5,84	2,80	0,28	Gehlenite
2A_3 A	3,29	0,55		0,96	0,22	0,17	0,93	17,02	76,57	0,09	0,19	Wustite
2A_3 B	4,63	4,68		1,24		0,14	58,93	9,21	20,93		0,23	Spinello
2A_3 C	2,46		24,15	61,49		0,10	0,13	2,66	4,06	3,86	0,81	C <sub>2</sub> S*
2A_3 D			23,67	68,35		0,01	0,02	0,85	1,08	5,62	0,40	C <sub>2</sub> S
2A_3 E	1,09	21,57	19,60	47,89		0,12	0,03	0,64	5,16	3,91		Gehlenite

Tabella 6 Analisi chimica locale del campione 2B.

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Fase
2B_1 A	7,43			1,33		0,34	1,52	11,50	77,58		0,30	Wustite
2B_1 B	6,05	5,43		0,80		0,30	55,28	6,89	24,48	0,57	0,21	Spinello
2B_1 C			24,35	67,58			0,35		1,77	3,91	0,89	C <sub>2</sub> S
2B_1 D		27,27	18,31	47,03			0,04		2,83	3,97	0,55	Gehlenite
2B_1 E	2,42	13,26	7,79	20,30		0,20	0,74	6,80	46,51	1,20	0,78	Gehlenite
2B_2 A	8,09			1,15		0,03	1,72	12,24	76,55		0,22	Wustite
2B_2 B	5,92	10,76		0,68	1,3	0,92	19,26	9,12	51,49	0,09	0,43	Spinello
2B_2 C			24,31	69,45					1,59	2,35	0,73	C <sub>2</sub> S
2B_2 D		26,32	16,71	43,89			0,19		5,02	5,17	0,82	Gehlenite
2B_3 A	6,47	0,68		1,60		0,17	1,44	11,82	77,50	0,08	0,23	Wustite
2B_3 B	3,79	0,47		2,58		0,33	1,43	12,14	78,96		0,29	Spinello
2B_3 C			24,51	68,14		0,01	0,05	0,52	1,57	4,55	0,65	C <sub>2</sub> S
2B_3 D		27,10	18,20	46,36		0,10		0,37	3,62	3,55	0,69	Gehlenite

Tabella 7 Analisi chimica locale del campione 2C.

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Fase
2C_1 A	3,96	0,32	0,93	3,24		0,06	0,89	16,11	74,22	0,28		Wustite
2C_1 B	5,74	9,46		1,50		0,35	48,27	9,80	24,34	0,08	0,46	Spinello
2C_1 C			24,46	69,56		0,12	0,03		0,95	4,69	0,19	C <sub>2</sub> S
2C_1 E		37,48		54,26		0,03	0,07	0,38	3,17	4,08	0,53	C <sub>3</sub> A*
2C_1 F		9,87	1,36	44,48	6,00	0,85	0,82	1,61	30,88	3,06	0,69	Brownmil
2C_2 A	4,17	0,45		1,98		0,04	1,02	17,43	74,76	0,10	0,06	Wustite
2C_2 B	5,33	4,39		1,41		0,10	57,25	9,97	20,85	0,51	0,18	Spinello
2C_2 C			24,58	68,97		0,13	0,03	0,28	0,67	5,14	0,20	C <sub>2</sub> S
2C_2 D	0,22	1,15	18,33	70,67	0,26	0,17	0,31	0,69	3,58	4,43	0,18	C <sub>3</sub> S
2C_2 E		29,70	14,28	45,81	0,58	0,10	0,23	0,88	5,53	2,77	0,11	Gehlenite
2C_3 A	4,32	0,37		2,99		0,13	1,50	17,37	72,60		0,01	Wustite
2C_3 B	4,26	6,89		1,99		0,20	48,39	10,51	27,32	0,28	0,15	Spinello
2C_3 C		0,29	24,19	68,78		0,07	0,08	0,30	1,18	4,86	0,26	C <sub>2</sub> S
2C_3 D		36,17		52,37		0,00	0,10	0,93	4,87	4,03	0,45	C <sub>3</sub> A*
2C_3 E		38,02		54,35			0,11	0,44	3,00	3,77	0,29	C <sub>3</sub> A*
2C_3 F		5,08	5,08	45,12	18,89	1,25	1,77	0,60	10,80	3,17	1,68	Perovskite

Tabella 8 Analisi chimica locale del campione 2D.

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sb	Ba	Fase
2D_1 A	4,30	0,20		2,73		0,09	0,79	18,92	72,58	0,38		Wustite
2D_1 B	6,18	14,49		1,49	0,24	0,34	44,01	10,17	22,92	0,11	0,06	Spinello
2D_1 C			24,50	67,37		0,09	0,12	0,76	1,49	4,79	0,65	C <sub>2</sub> S
2D_1 D		27,29	15,76	46,95	0,37	0,13		0,80	5,03	3,31	0,35	Gehlenite
2D_2 A	4,70	0,41		2,95		0,17	1,42	18,44	71,66	0,24		Wustite
2D_2 B	5,88	4,92		1,42		0,21	57,87	9,86	19,10	0,42	0,33	Spinello
2D_2 C			25,14	68,62		0,09	0,08	0,41	1,20	4,31	0,15	C <sub>2</sub> S
2D_2 D	0,41	24,56	13,88	34,24	0,43	0,05	0,28	4,65	19,19	2,32		Gehlenite
2D_2 E			25,23	69,59		0,19		0,35	0,73	3,39	0,52	C <sub>2</sub> S
2D_3 A	4,85	0,30		3,74		0,08	0,82	17,54	72,30	0,37	0,01	Wustite
2D_3 B	6,68	3,46		1,86		0,24	61,26	9,80	16,16	0,40	0,15	Spinello
2D_3 C			25,04	68,79		0,13		0,45	1,20	4,15	0,24	C <sub>2</sub> S

Tabella 9 Analisi chimica locale del campione 3A.

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
3A_1 A	6,85			2,75		0,06		22,41	67,7	0,24	Wustite
3A_1 B	6,45	6,4		1,18		0,42	58,21	12,06	15,28		Spinello
3A_1 C		1,45	25,31	73,24							C <sub>2</sub> S
3A_1 D		9,66	2,88	45,15	26,08	3,01	2,99		10,21		Perovskite
3A_2 A	4,69			1,22		0,58	1,62	18,25	72,6	1,03	Wustite
3A_2 B	2,99		26,28	61,88		0,04		3,03	5,34	0,44	Rankinite
3A_2 C	1,48	24,27	22,26	47,57		0,25			4,18		Gehlenite
3A_2 D	9,54	12		1,12		0,68	51,26	9,7	15,13	0,56	Spinello

Tabella 10 Analisi chimica locale del campione 3B.

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
3B_1 A	16,44			5,14		0,1		27,86	50,46		Wustite
3B_1 B		16,85		52,75	5,62	0,72	7,13		16,94		Brownmill
3B_1 C			23,21	76,14		0,16				0,49	C <sub>2</sub> S
3B_1 D		16,95	10,64	61,87					9,35	1,19	Gehlenite
3B_2 A	14,91			9,49		0,22		25,39	49,33	0,66	Wustite
3B_2 B	1,44	16,49	1,44	49,67	2,67	0,73	15,53		10,87	1,17	Brownmil.
3B_2 C			24,47	73,6		0,23				1,7	C <sub>2</sub> S
3B_2 D			4,54	14,04		0,1			80,77	0,54	Fe Metall.
3B_2 E		1,02	24,51	72,3		0,34				1,83	C <sub>2</sub> S

Tabella 11 Analisi chimica locale del campione 3C.

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
3C_1 A	9,52	3,68		2,81		0,1	58,38	13,87	11,65		Spinello
3C_1 B		15,21	1,31	51,05	3,28	0,24	12,8		15,77	0,34	Brownmil.
3C_1 C		1,06	23,14	74,82		0,25				0,73	C <sub>2</sub> S
3C_1 D		34,93		56,44		0,49			6,68	1,46	Mayenite
3C_2 A	13,09			11,31			3,7	15,17	56,58	0,16	Wustite
3C_2 B		14,08	2,29	49,93	4,15	0,35	6,46		22,44	0,29	Brownmil.
3C_2 C			24,47	74,38						1,15	C <sub>2</sub> S
3C_2 D				0,77		0,03			99,19		Fe Metall.

Tabella 12 Analisi chimica locale del campione 3D.

Name	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
3D_1 A		1,41				0,63		11,41	84,26	2,29	Wustite
3D_1 B			18,6	47,03				5,65	19,93	4,27	C <sub>2</sub> S
3D_1 C		20,63	22,97	45,63					10,05	0,71	Gehlenite
3D_1 D	5,27	16,02				0,21	40,14	6,51	31,58	0,28	Spinello
3D_2 A	12,62			1,75		0,56		21,97	62,81	0,3	Wustite
3D_2 C		11,53	5,77	47,49	17,27	0,83			13,72	3,39	Brownmil.
3D_2 D		38,92		58,52		0,31				2,24	Mayenite
3D_2 E	7,88	6,96		1,85		0,16	57,93	9,75	14,69	0,78	Spinello

Tabella 13 Analisi chimica locale del campione 4A.

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
4A_1 A	6,24			3,25			2,3	13,58	74,52	0,11	Wustite
4A_1 B		15,92	1,05	49,27	5,11	0,23	2,8		25,38	0,24	Brownmillerite
4A_1 C			24,68	71,18		0,01	0,11		2,08	0,45	Larnite
4A_1 D		38,59		55,64					5,4	0,36	Mayenite
4A_1 E	11,79	10,37		2,26		0,17	47,5	7,09	20,47	0,34	Spinello
4A_2 A	28,59			3,71		0,11	4,49	23,23	39,82	0,05	Wustite
4A_2 B	1,12	16,88	2,18	51,58	3,06	0,28	13,77	2,08	9,05		Brownmillerite
4A_2 C		0,96	24,23	73,63		0,46				0,72	Larnite
4A_2 D		38,57		57,12		0,06			1,73	0,83	Mayenite

Tabella 14 Analisi chimica locale del campione 4B.

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
4B_1 A	12,59			16,07		0,08	1,6	25,14	44,51		Wustite
4B_1 B		17,48		50,38	3,77	0,17	13,05	1,42	13,56	0,17	Brownmill
4B_1 C		1,22	24,4	73,22		0,32				0,83	Larnite
4B_1 D	1,53	1,46	21,21	53,39		0,75		5,84	8,6	1,46	Larnite
4B_1 E									100		Fe Metallico
4B_2 A	10,5			3,05			2,4	14,77	69,28		Wustite
4B_2 B		12,67	6,36	55,95	4,58	0,72			19,1	0,63	Brownmill
4B_2 C		0,74	25,62	73,02		0,18				0,43	Larnite
4B_2 D		37,86		54,58					4,68	0,79	Mayenite



Tabella 15 Analisi chimica locale del campione 4C.

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
4C_1 A	7,65	0,64		5,14		0,06	0,9	19,4	66,21		Wustite
4C_1 B		17,16	0,86	50,25	2,02		10,97	0,94	17,5	0,3	Brownmillerite
4C_1 C		1,6	24,09	70,41		0,14			3,09	0,67	Larnite
4C_1 D	6,02	11,08		9,48		0,11	36,72	8,75	26,91	0,92	Spinello
4C_1 E		35,05	2,43	56,57					4,05	0,1	Mayenite
4C_2 A	1,41			73,25		0,23		13,75	10,65	0,72	CaO Free
4C_2 B		20,41	1,35	55,93	2,68		3,23	1,92	13,62	0,84	Brownmillerite
4C_2 C		0,93	16,82	73,43		0,15		4,12	3,74	0,82	Harturite
4C_2 D		1,52	22,98	73,77		0,25				1,48	Larnite
4C_2 E	14,82			4,22				40,25	40,57	0,14	Wustite

Tabella 16 Analisi chimica locale del campione 4D.

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
4D_1 A	7,63			6,36		0,31	1,26	22,86	61,59		Wustite
4D_1 B		17,09		49,7	3,42	0,36	10,72	1,83	15,57	1,3	Brownmillerite
4D_1 C		0,78	24,95	73,75						0,53	Larnite
4D_1 D	8,96	5,24		1,51		0,25	62,79	8,66	12,16	0,43	Spinello
4D_2 A	11,54			2,76		0,16	1,21	19,27	65,07		Wustite
4D_2 B	10,92	6,42		3,36		0,27	57,47	7,73	13,62	0,21	Spinello
4D_2 C			25,1	73,43		0,2				1,26	Larnite
4D_2 D	11,12		5,98	14,14		0,11	1,24	15,42	51,83	0,16	Wustite

Tabella 17 Analisi chimica locale del campione 5A.

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
5A_1 A	5,29			2,31			1,41	22,52	68,16	0,32	Wustite
5A_1 B		20,73	1,02	52,11	2,04	0,61		1,33	22,15		Brownmil.
5A_1 C	1,28	2,25	19,33	56,03		0,35		4,96	14,88	0,91	Larnite
5A_1 D	6,16	3,56		3,32		0,09	60,95	10,45	15,19	0,28	Spinello
5A_2 A	6,98			4,19			3,21	20,02	65,42	0,18	Wustite
5A_2 B		13,63	1,73	49,51	6,04	0,84	2,53	1,44	24,14	0,15	Brownmil.
5A_2 C			24,2	73,89						0,79	Larnite

Tabella 18 Analisi chimica locale del campione 5B.

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
5B_1 A	4,71			16,3				12,14	66,85		Wustite
5B_1 B		15,59		50,22	1,08	0,11	5,86		27,05	0,1	Brownmil.
5B_1 C		0,8	24,41	73,86		0,33				0,6	Larnite
5B_2 A	9,77			9,65		0,05	2,53	24,06	53,93		Wustite
5B_2 B		8,95	1,91	47,16	1,96	0,37	10,24	2,39	27,02		Brownmil.
5B_2 C		0,75	25,02	73,27		0,24				0,72	Larnite

Tabella 19 Analisi chimica locale del campione 5C.

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Fase
5C_1 A	14,27			9,16			1,83	25,38	49,36		Wustite
5C_1 B		15,71	2,29	51,51	3,87	0,49	12,07	1,61	12,45		Brownmil.
5C_1 C		1,16	23,61	74,71						0,52	Larnite
5C_1 D		34,89		59,11					5,03	0,98	Mayenite
5C_2 A	11,01			9,99		0,07		27,87	51,06		Wustite
5C_2 C		16,36	1,14	50,81	2,14	0,39	17,17	1,53	10,46		Brownmil.
5C_2 D			24,72	74,16		0,3				0,83	Larnite
5C_2 E		25,28	2,6	68,03		0,08			3,82	0,2	Mayenite
5C_2 F				1,2		0,05			98,69	0,06	Fe Metallico



