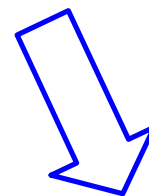
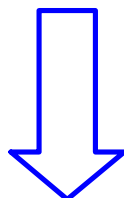
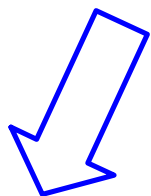


Steelmaster 2003

Riutilizzo delle scorie siderurgiche



Autore: Alberto Bonetti

Relatore: Dott. Ing. Domenico Capodilupo

Indice.

1) Introduzione.	Pag. 2
2) Produzione di scorie in siderurgia.	Pag. 5
2.1- Scorie d'altoforno e BOF.	Pag. 8
2.1.1- Scorie d'altoforno cristallizzate.	Pag. 10
2.1.2- Scorie d'altoforno granulate.	Pag. 11
2.1.3- Scorie da Basic Oxygen Furnace.	Pag. 12
2.2- Scorie da EAF.	Pag. 15
2.3- Scorie da trattamenti di metallurgia secondaria.	Pag. 19
2.3.1- Scorie da acciai altolegati.	Pag. 20
3) Problematiche ecologiche.	Pag. 23
4) Scorie come sottoprodotto e loro utilizzo.	Pag. 34
4.1- Utilizzo delle scorie d'altoforno.	Pag. 35
4.2- Utilizzo delle scorie da BOF.	Pag. 40
4.3- Utilizzo delle scorie da EAF.	Pag. 46
4.3.2- Scorie EAF da acciai al carbonio.	Pag. 46
4.3.2- Scorie EAF da acciai altolegati.	Pag. 46
4.4- Utilizzo delle scorie da trattamenti di metallurgia secondaria.	Pag. 51
4.4.1- Scorie da AOD.	Pag. 52
5) Conclusioni.	Pag. 57

Capitolo I

Introduzione.

Ogni industria che abbia come obiettivo il raggiungimento della sostenibilità ambientale, deve superare alcuni ostacoli. Le due maggiori difficoltà risiedono nell'aumento dell'efficienza energetica e nell'eliminazione dei rifiuti. Spesso questi obiettivi non possono essere raggiunti singolarmente.

Come è noto, nell'industria siderurgica, ogni volta che si produce ghisa o acciaio si ottiene, come sottoprodotto (by-product), un certo quantitativo di scoria. Approssimativamente si ottengono 0.23 tonnellate di scoria d'altoforno per ogni tonnellata di ghisa e $0.1 \div 0.2$ tonnellate di scoria per tonnellata di acciaio. Queste rappresentano la maggior parte dei sottoprodotti dell'industria siderurgica, ed è quindi immaginabile l'interesse nell'impiego di questi materiali. Sicuramente, grazie al progresso tecnologico, negli anni si è ridotta la produzione unitaria di scoria, anche per mezzo di una più accurata scelta della carica degli altiforni. Purtroppo però difficilmente i quantitativi attuali potranno essere ulteriormente ridotti o addirittura annullati.

Tutte le scorie vengono viste quindi come rifiuti, a cui sono associati gli inevitabili costi di smaltimento. La tendenza attuale è invece quella di valorizzare tali sottoprodotti, conferendo loro un valore aggiunto.

Mentre si cerca di dare nuova vita a questo tipo di rifiuti, si creano accumuli di scorie in prossimità degli impianti, in quanto spesso l'offerta di tali prodotti supera di gran lunga la richiesta.

Negli anni si sono quindi generati molti depositi all'aperto che sono destinati a sopravvivere anche all'eventuale dismissione delle attività industriali. Tale metodo di conservazione, inoltre, richiede grandi aree da sottrarre all'ambiente. Il problema principale è comunque quello della generazione delle polveri nelle aree urbane, infatti l'eliminazione di tale fenomeno in accumuli di milioni di tonnellate di scorie è praticamente impossibile.

Per superare questi problemi sono stati intrapresi numerosi studi per identificare ed utilizzare tecnologie che permettano di convertire le scorie in un prodotto con valore aggiunto.

Oggi le scorie possono essere utilizzate in diversi campi di applicazione, ad esempio quelle d'altoforno vengono introdotte nel ciclo di produzione del cemento.

Dopo l'introduzione del processo Bessemer, Thomas studiò l'utilizzo delle scorie contenenti fosforo come fertilizzanti e nel 1965 circa 3,5 Mt di scorie Thomas erano usate a tale scopo. Alla metà del XX secolo ci fu un altro cambiamento nella pratica d'acciaieria, con l'utilizzo di ossigeno puro per la conversione della ghisa, cioè della tecnologia BOF (basic oxygen furnace), che utilizza ghisa con basso tenore di fosforo. Allo stesso tempo si migliorava la produttività dell'altoforno col risultato di diminuire la quantità specifica di scoria prodotta. A causa di tutto ciò divenne difficile utilizzare la scoria come fertilizzante. Oggi solo una piccola quantità di scoria è utilizzata per questo scopo.

Il fattore limitante nell'uso delle scorie da BOF è la loro insufficiente stabilità volumetrica, ma possiedono buone proprietà meccaniche e compatibilità

ambientale. La soluzione al problema dell'instabilità è il principale obiettivo dei lavori di ricerca sulle scorie di acciaieria.

Negli ultimi anni è aumentata l'importanza del forno elettrico (EAF: electric arc furnace) che ha sostituito il processo Siemens-Martin, usando il 100% di rottame come materia prima. La scoria da EAF può presentare problemi di instabilità causa del contenuto relativamente elevato di MgO che reagisce con l'acqua in maniera analoga alla calce viva (CaO).

L'EAF è anche usato per la fusione di acciai altolegati, i quali vengono successivamente trattati nelle postazioni di metallurgia secondaria come AOD (argon oxygen decarburisation) o VOD (vacuum oxygen decarburisation). L'utilizzo delle scorie prodotte con queste tecnologie è ancora più ristretto a causa dell'alto contenuto di elementi pesanti dannosi per l'ambiente.

Diversamente dai prodotti derivanti dalle rocce naturali, dei quali le scorie possono essere concorrenti, queste ultime consentono di risparmiare risorse e minimizzare le emissioni. Per migliorare il futuro dell'ambiente si dovranno superare tutti gli ostacoli che impediscono di usare tutte le scorie al miglior livello qualitativo.

Capitolo II

Produzione di scorie in siderurgia.

Come per la maggior parte dei metalli, la risorsa naturale di ferro sono gli ossidi, che si trovano in natura sottoforma di minerali contenenti anche ossidi di altri metalli e alcuni silicati. Nella produzione della ghisa, gli ossidi di ferro e di qualche altro metallo, vengono ridotti e vanno a formare il bagno fuso, mentre gli ossidi e i silicati rimanenti andranno a formare la scoria. Per ottenere un processo metallurgico soddisfacente e rimuovere le tracce di alcuni elementi come zolfo e fosforo, viene aggiunta calce alla scoria.

La produzione della ghisa e dell'acciaio è normalmente ottenuta per mezzo di una serie di operazioni discrete. Il numero e la natura di queste operazioni sono determinati dal tipo di materia prima e di energia disponibili. Ad ogni stadio comunque si produce una certa quantità di scoria, la quale ha il compito di favorire le trasformazioni necessarie ad ottenere il prodotto desiderato.

I cicli di produzione dell'acciaio sono rappresentati nel diagramma di flusso di figura 2.1, dove è possibile individuare tre stadi:

- Riduzione dell'ossido in altoforno o nei processi di riduzione diretta.
- Processi di acciaieria BOF(basic oxygen furnace) ed EAF(electric arc furnace).
- Trattamenti di metallurgia secondaria.

Nella parte sinistra della stessa figura è descritto il ciclo integrale:

- Altoforno
- BOF

- Metallurgia secondaria

E nella parte destra il ciclo elettrico:

- Riduzione diretta
- EAF
- Metallurgia secondaria

Il tipo di scoria prodotta cambia ad ogni stadio:

1. Scoria d'altoforno
2. Scoria da BOF o EAF
3. Scoria da trattamenti di metallurgia secondaria

La formazione della scoria è il risultato di complesse interazioni fisiche e chimiche tra la carica non metallica (calce, dolomite, fondenti), le sorgenti di energia (coke, ossigeno etc.) ed i refrattari. Il presupposto essenziale per la loro utilizzazione è la caratterizzazione delle scorie, sia dal punto di vista metallurgico, che chimico e mineralogico, così come l'analisi sulla loro compatibilità ambientale. Nei vari paesi del mondo le scorie di acciaieria e d'altoforno vengono utilizzate in maniere diverse, a volte queste differenze si riscontrano tra un impianto e l'altro in base ai seguenti fattori :

- a) Composizione della scoria
- b) Dal tipo di scoria prodotta
- c) Dall'utilizzazione dei prodotti della scoria

Inoltre anche le proporzioni dei tipi di scorie usate possono variare da paese a paese, e le rispettive leggi ne permettono l'uso in maniere diverse, in base ai differenti metodi di valutazione della qualità prima, ad esempio, di essere usate come materiali da costruzione.

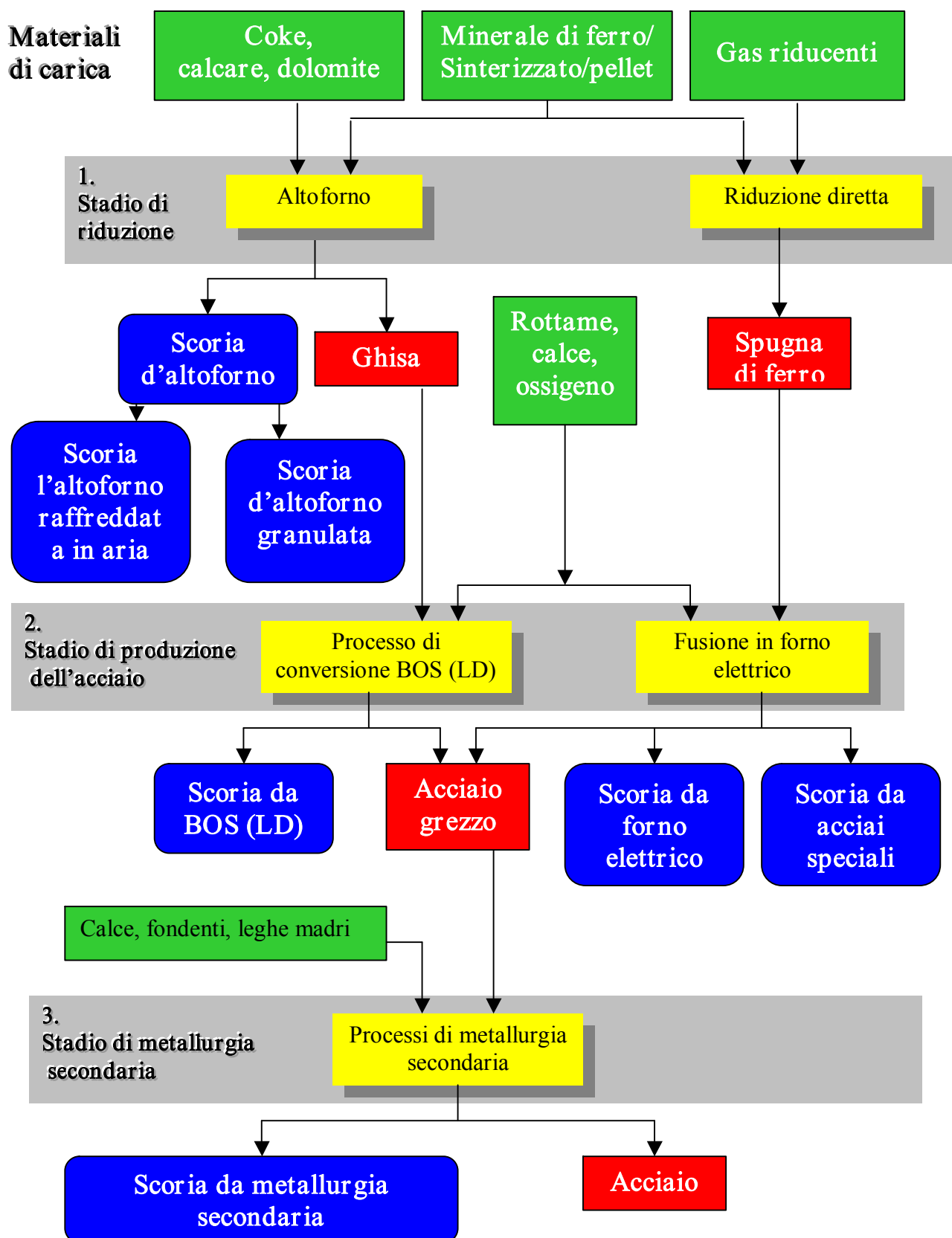


Figura 2.1- Descrizione dei cicli di produzione dell'acciaio [1].

2.1-Scorie d'altoforno e da BOF.

La scoria d'altoforno si forma quando il minerale di ferro, coke e fondenti (calcare e dolomite), vengono fusi insieme nell'altoforno (figura 2.2). Quando il processo metallurgico di riduzione è completo, la calce si è combinata chimicamente con gli alluminati e i silicati presenti nei minerali e con le ceneri del coke, formando appunto le scorie. Durante il raffreddamento le scorie fuse solidificano, ed in base al tipo di raffreddamento, possono ottenere materiali diversi, come è riassunto in figura 2.3.

Il rapporto specifico di scoria negli altoforni moderni è di 150-300 Kg di scoria/ t di ghisa, in base alla qualità della carica del forno.

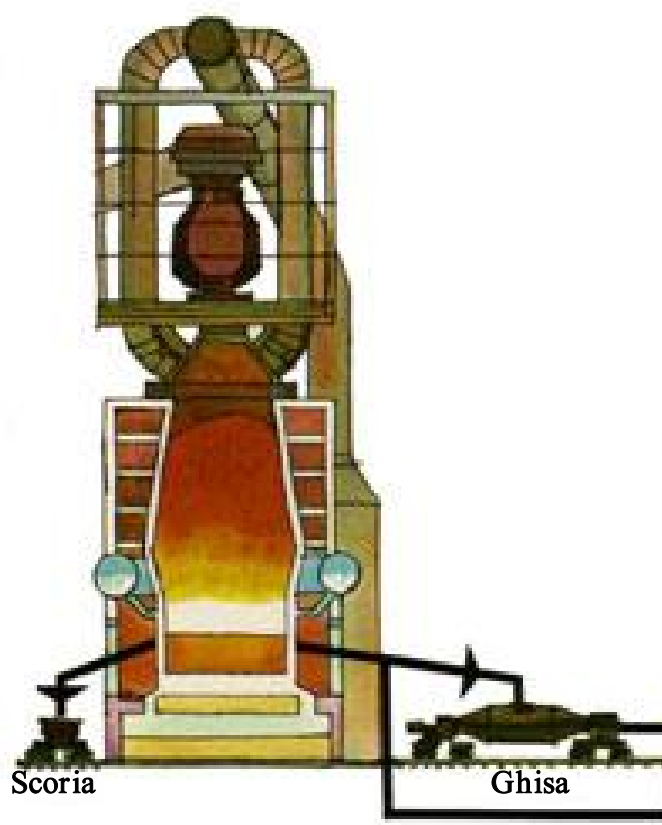


Figura 3.2- Altoforno [2].

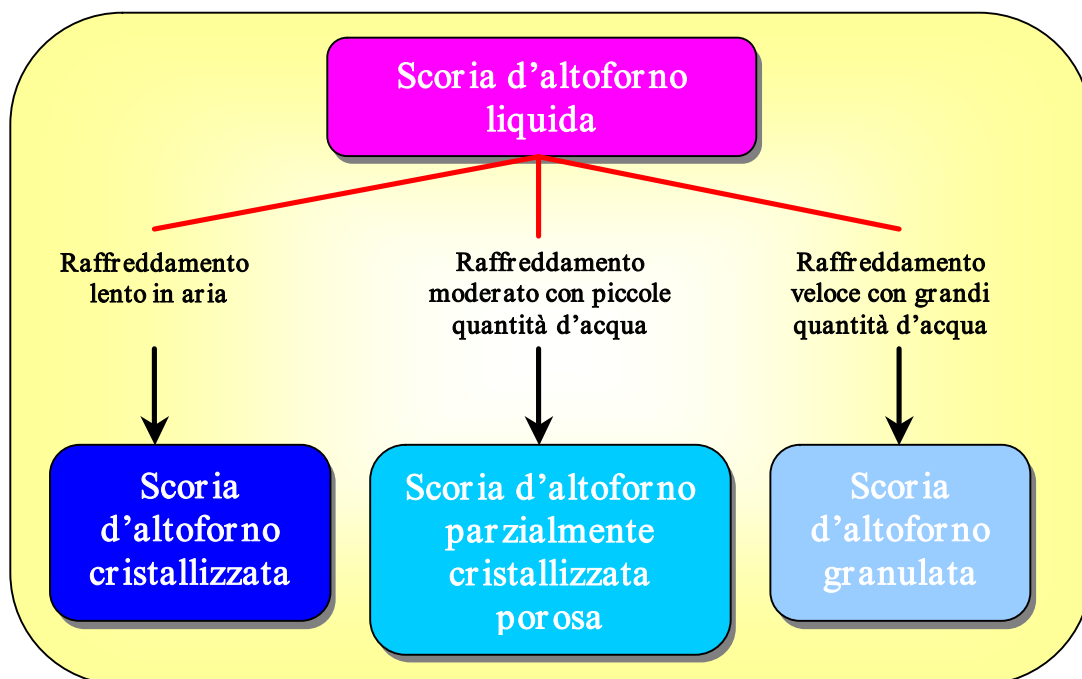


Figura 2.3- Produzione dei differenti tipi di scoria d'altoforno in base alla velocità di raffreddamento [3].

Come è stato accennato, le operazioni di raffreddamento influenzano la formazione delle diverse fasi nella scoria: il raffreddamento lento in aria genera la scoria d'altoforno cristallizzata ABFS (Air cooled Blast Furnace Slag), mentre il raffreddamento rapido in acqua genera la scoria d'altoforno granulata GBS (Granulated Blast furnace Slag). In ogni caso comunque la composizione chimica rimane invariata come mostrato in tabella 2.1:

Tabella 2.1- Composizione chimica delle scorie d'altoforno in Europa [3].

Componenti	% in peso	Elementi in tracce	mg/Kg
SiO ₂	33 - 40	As	< 1
Al ₂ O ₃	8 - 15	Cd	<0.5
CaO	34 - 43	Cr	10 - 100
MgO	7 - 16	Cu	< 10
Fe _{totale}	0.1 - 0.7	Hg	< 0.1
Mn _{totale}	0.1 - 0.8	Ni	< 5
TiO ₂	0.3 - 2.5	Pb	< 20
S _{totale}	0.2 - 1.9	Zn	< 100
CaO/ SiO₂	1 - 1.2		

Il contenuto in tracce di elementi è molto basso perché la maggior parte di loro vengono ridotti e disciolti nella ghisa o evaporano come lo Zn, il Pb e gli alcali.

Come si può notare i costituenti principali sono CaO, SiO₂, Al₂O₃, e MgO.

2.1.1- Scorie d'altoforno cristallizzate (ABFS).

La scoria liquida, se raffreddata lentamente, da origine ad una struttura cristallina stabile formata da: CaO - MgO - Al₂O₃ - silicati. I più importanti minerali di cui è formata la scoria sono riportati in tabella 2.2:

Tabella 2.2- Composizione mineralogica della scoria d'altoforno cristallizzata.

<u>Componenti Principali</u>	
Melilite	Soluzione solida di
Gehlenite	2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂
e Akermanite	2CaO · MgO · 2SiO ₂
Merwinite ⁺	3CaO · MgO · 2SiO ₂
<u>Componenti secondari</u>	
Silicato dicalcico ⁺	2CaO · SiO ₂
(α, α', β, γ)	
Monticellite	CaO · MgO · SiO ₂
Rankinite	3CaO · SiO ₂
Pseudo-Wollastonite	CaO · SiO ₂
Oldhamite	CaS
<u>Componenti presenti in quantità minori</u>	
Anortite ⁺⁺	CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
Diopside ⁺⁺	CaO · MgO · 2SiO ₂
Forsterite	2MgO · SiO ₂
Enstatite ⁺⁺	MgO · SiO ₂
Perovskite	CaO · TiO ₂
Spinelli	MgO · Al ₂ O ₃

⁺Solo in scorie basiche ⁺⁺Solo in scorie acide

La densità della scoria cristallizzata è compresa tra 2.0-2.8 g/cm³ in base alla propria porosità, dovuta al fatto che i gas disciolti, si liberano lasciando delle cavità. La scoria cristallizzata è un materiale dall'aspetto vescicolare e di colore grigio, più leggera delle rocce basaltiche. Dopo la solidificazione iniziale, che avviene in fosse scavate nel terreno, la scoria viene bagnata con

getti d'acqua per abbassarne la temperatura ed indurre fratture nella massa solida, così da farle assumere l'aspetto tipico mostrato in figura 2.4:



Figura 2.4- Scoria d'altoforno cristallizzata .

2.1.2- Scorie d'altoforno granulate (GBS).

La scoria granulata è ottenuta raffreddando la scoria fusa con un getto d'acqua ad alta pressione. L'energia termica contenuta nella scoria fusa ne causa l'esplosione e l'istantanea formazione di granuli. Tale operazione viene svolta in un impianto di granulazione posta nelle vicinanze dell'altoforno. A causa del rapido raffreddamento questo tipo di scoria solidifica in fase amorfa e la sua densità è di circa 2.9 g/cm^3 . Dopo il processo il contenuto d'acqua nella scoria è circa del 8-12% in peso. Il materiale può essere utilizzato tal quale o ulteriormente macinato.

Grazie alla loro struttura e alla composizione chimica, che comunque rimane la stessa delle scorie cristallizzate, le scorie granulate hanno proprietà idrauliche latenti, cioè in presenza di un ambiente alcalino allo stato di polvere, tende ad indurire e rimanere solido. Ad un esame approssimativo la scoria granulata può essere scambiata per sabbia fluviale con dimensioni massime delle particelle di $2/3 \text{ mm}$, ma con una densità che è il 60/70 % della sabbia naturale.



Figura 2.4- Scoria d'altoforno granulata [4].

Le scorie granulate assumono una colorazione che può andare dal beige al nero, in base alla composizione e alla granulazione.

Come illustrato più avanti, la GBS grazie alla loro proprietà idrauliche possono essere come materia prima per la produzione di cemento.

2.1.3- Scorie da Basic Oxygen Furnace.

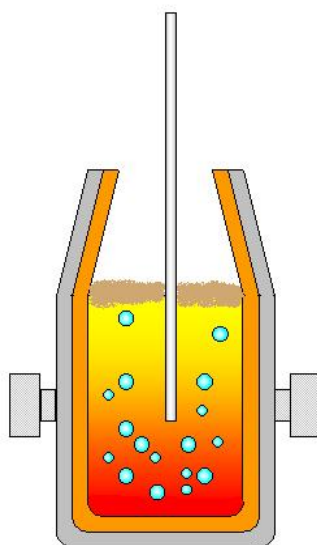


Figura 2.5- Basic Oxygen Furnace.

Questo tipo di scoria viene prodotta durante i processi di conversione della ghisa, nei convertitori ad ossigeno. La ghisa liquida viene introdotta nel forno

convertitore insieme a rottame, calce (CaO), dolomite (CaO·MnO). Viene poi iniettato ossigeno a velocità supersonica, attraverso una lancia dalla parte superiore del forno. L'ossigeno rimuove gli elementi combinandosi con loro. Tali elementi sono costituite da carbonio, silicio, manganese e fosforo. La scoria costituita dalla calce, si combina con gli ossidi di silicio formando i silicati che costituiscono il solvente degli altri ossidi quali gli ossidi di alluminio, magnesio, manganese e ferro che concorrono alla formazione della scoria. Alla fine delle operazioni di affinamento, l'acciaio ottenuto viene colato nella siviera, mentre la scoria viene spillata in un altro apposito recipiente denominato paiola. Il materiale viene poi lasciato raffreddare in apposite fosse all'aperto ed irrorato con acqua. Gli eventuali elementi metallici vengono separati con un magnete. La scoria da BOF è di colore grigio scuro e molto più dura della scoria d'altoforno. Inoltre è soggetta ad un'espansione in volume durante il periodo in cui raggiunge la completa idratazione.



Figura 2.5- Scoria da convertitore a ossigeno [4].

La composizione chimica tipica delle scorie da forno a ossigeno, sono riportate nella tabella 2.3. Solitamente sono formate da silicati di calcio fusi, i quali hanno carattere basico come mostrato dal valore elevato del rapporto

CaO/SiO₂. L'instabilità volumetrica di queste scorie è dovuta principalmente al contenuto di calce libera (CaO_{free}) e magnesia che reagendo con l'acqua raddoppiano il proprio volume formando Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂.

Tabella 2.3- Composizione chimica della scoria BOF [3].

BOF Slag			
Componenti principali (% in peso)		Elementi in tracce (mg/Kg)	
CaO	45 – 54	As	< 1
CaO _{free}	1 – 10	Cd	< 1
SiO ₂	11 – 18	Cr _{total}	1000 – 3000
Al ₂ O ₃	1 – 5	Cu	< 50
MgO	1 – 6	Hg	< 0.5
Fe _{total}	14 – 22	Ni	< 10
Mn _{total}	1 – 5	Pb	< 10
CaO/SiO₂	2.8 – 4.4	Zn	< 150

Il minerale principale che compone questo tipo di scorie è il silicato dicalcico (C₂S). A volte accade però che il silicato di calcio cristallizzi parzialmente come silicato tricalcico (C₃S) durante il passaggio nel campo di esistenza di quest'ultimo. Durante il raffreddamento della scoria il silicato tricalcico si trasforma in silicato dicalcico secondo la reazione seguente:



La calce libera che si forma è distribuita nella matrice cristallina non causando problemi sulla stabilità volumetrica. Più problematica è la calce libera che non si trova in soluzione nella matrice, la quale può reagire con l'acqua e aumentare di volume. Un altro problema di stabilità volumetrica può subentrare durante il raffreddamento della scoria solida, infatti al disotto dei 500°C, la struttura cristallina β, stabile alle alte temperature, si trasforma nella struttura γ, con un incremento del 10 – 12 % del volume specifico. Ciò provoca

un disgregamento della scoria in polveri fini. La struttura β può essere stabilizzata da alcuni elementi come il fosforo di cui la scoria da BOF è ricca per cui la disgregazione non avviene.

Sfortunatamente, alcune proprietà delle scorie da BOF, possono influenzare negativamente la loro applicazione a causa dell'elevato contenuto di ferro. La loro densità è piuttosto elevata, circa 3.5 g/cm^3 , circa il 20% di quella delle rocce naturali. Inoltre, se il contenuto di calce libera è elevato, la loro stabilità volumetrica non è garantita.

2.2-Scorie da Forno elettrico (EAF).

Diversamente dal forno a ossigeno, la carica del forno elettrico è costituita esclusivamente da rottame, che può essere a volte accompagnato da ghisa o minerale preridotto. La fusione avviene per mezzo dell'arco elettrico che trasferisca alla carica l'energia necessaria a tale scopo. Viene inoltre insufflato ossigeno, che combinandosi con le impurità purifica il bagno.

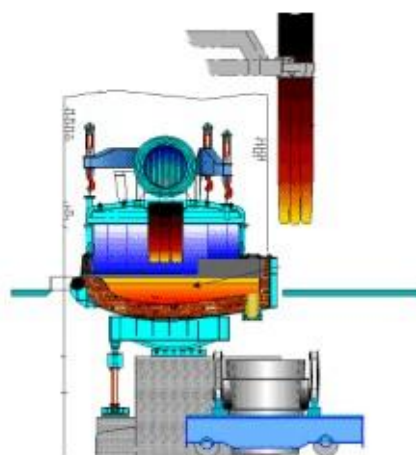
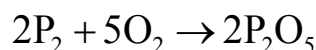


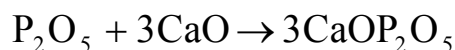
Figura 2.6- Schema di forno elettrico ad arco [5].

La scoria sarà costituita quindi da queste ultime, calce e fluorite. Alla fine del processo il forno viene inclinato e la scoria, che è più leggera e quindi galleggia sul bagno di acciaio, viene spillata per prima.

La defosforazione degli acciai magnetici, per fucinati e degli acciai al carbonio, avviene nel forno elettrico, in quanto è favorita la presenza di scoria basica e ricca di ossidi di ferro. Il primo passo consiste nell'ossidazione del fosforo in anidride fosforica:



se il bagno si trova in presenza di scoria basica l'anidride fosforica reagisce con la calce dando origine a fosfato di calcio che va a far parte della scoria stessa.



anche la temperatura va tenuta sotto controllo dato che le reazioni esotermiche di defosforazione verrebbero ostacolate da temperature troppo elevate.

La scoria da EAF nasce quindi dal rapido raffreddamento che porta la fase liquida ossidata e superficiale presente nei forni ad arco elettrico da circa 1300 °C alla temperatura ambiente. La solidificazione in blocchi avviene all'aria o a volte accelerando il processo tramite spruzzi di acqua; in tal modo può tuttavia rimanere all'interno dei blocchi ancora una certa quantità di calce libera potenzialmente soggetta a idratazione o carbonatazione. Queste alterazioni possono essere causa di espansioni disomogenee del materiale e della sua disgregazione.

Per questo motivo la scoria da forno elettrico viene sottoposta ad un'adeguata stagionatura (variabile anche in base alla pezzatura) durante la quale si realizza

naturalmente la stabilizzazione della frazione di ossido di calcio non legato e di ossidi magnesio (MgO).

Secondo la letteratura internazionale, onde evitare che si verifichino problemi di rigonfiamento delle scorie, la percentuale di calce libera presente deve risultare minore del 2%.

Ultimato il processo di stagionatura il materiale può ancora possedere al suo interno una parte ferroso-metallica rappresentata da inclusioni di acciaio che vengono usualmente estratte tramite un deferizzatore magnetico ed eventuali fasi di frantumazione. In letteratura sono riportati solo pochi esempi di impianti che utilizzano, successivamente al raffreddamento, una maturazione umida del materiale mentre 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 ad eventuali fenomeni di rigonfiamento. La composizione chimica della scoria e dei suoi derivati è riconducibile principalmente a ossidi di calcio, ferro, alluminio, magnesio e silicio, come mostrato in tabella 2.4.

Tabella 2.4- Composizione chimica delle scorie da EAF [3].

EAF Slag			
Componenti principali % in peso		Elementi in tracce (mg/Kg)	
CaO	25 – 35	As	< 15
CaO _{free}	0 – 4	Cd	< 30
SiO ₂	8 – 18	Cr _{total}	5000 – 22000
Al ₂ O ₃	3 – 10	Cu	< 300
MgO	2 – 9	Hg	< 0.5
Fe _{total}	20 – 30	Ni	< 70
Mn _{total}	2 – 8	Pb	< 90
CaO/SiO₂	1.7 – 4.0	Zn	< 900

Il componente principale dal punto di vista quantitativo è sicuramente il ferro e ciò condiziona alcune caratteristiche fisico-meccaniche come il suo specifico. La presenza del ferro nella scoria è dovuta all'azione del regime ossidativo del forno ad arco elettrico sul bagno liquido metallico.

Fra i restanti componenti alcuni elementi come Ca o Si derivano da materie prime aggiunte al bagno come additivi, alcuni derivano in parte dall'attacco del bagno liquido ai refrattari di contenimento (Mg) ed altri ancora costituiscono impurità legate alla qualità del rottame ferroso utilizzato (Cr, Ti, Cu, ecc). Le scorie di acciaieria sono in pratica da considerarsi a tutti gli effetti rocce ignee come i lapilli e le scorie delle eruzioni dei vulcani. Dal punto di vista mineralogico la scoria è composta per la quasi totalità da larnite (silicato bicalcico $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), una soluzione solida di calcioalluminioferrite ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) e wustite (soluzione solida di composizione variabile a base di FeO, CaO, MgO, MnO). In misura minore è presente una soluzione solida bivalente di ioni metallici (Ca, Fe, Mn, Mg) e alite (silicato tricalcico $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Wustite e ferrite solidificano a temperature inferiori di quelle dei silicati e costituiscono il materiale interstiziale tra i silicati.



Figura 2.7- Scorie di forno ad arco elettrico (in secondo piano) e prodotti della lavorazione [5].

L'azione della calce nel bagno liquido contribuisce all'arricchimento in zolfo della scoria; tuttavia il processo in EAF, diversamente da quanto accade nel forno siviera, dove avviene la successiva affinazione dell'acciaio, mantiene il tenore di zolfo più basso che nelle loppe d'altoforno. Ciò rende i prodotti derivati dalle scorie idonei all'impiego come aggregati per il confezionamento di calcestruzzi.

2.3-Scorie da trattamenti di metallurgia secondaria.

I processi per il trattamento dell'acciaio liquido condotti al di fuori delle unità di produzione, vengono chiamati metallurgia secondaria. Questi trattamenti possono includere la desolfurazione, affinamento in siviera, aggiunta di elementi di lega, disossidazione, omogeneizzazione della temperatura.

A questa categoria di materiali appartengono quindi tutte le scorie usate per la protezione del bagno fuso da riossidazione e per limitare le perdite di calore. Poiché tutti questi trattamenti dipendono dalle tecnologie usate, dal tipo di acciaio eccetera, la composizione di queste di scorie è molto variabile.



Figura 2.8- Scoria da trattamenti di metallurgia secondaria.

Nella maggior parte dei casi sono costituite principalmente da silicato dicalcico e contengono molta calce libera, a causa proprio di ciò si polverizzano durante la trasformazione $\beta \rightarrow \gamma$ del silicato dicalcico al di sotto dei 500°C. A tale

fenomeno contribuisce poi l'idratazione della calce libera, risultando così in una polvere finissima. La composizione chimica di questo tipo di scoria è riportata in tabella 2.5.

Tabella 2.5- Composizione chimica delle scorie da trattamenti di metallurgia secondaria [3].

Scorie da metallurgia secondaria			
Componenti principali % in peso		Elementi in tracce (mg/Kg)	
CaO	30 – 52	As	< 25
CaO _{free}	1 – 10	Cd	< 0.5 - 5
SiO ₂	8 – 23	Cr _{total}	100 – 5000
Al ₂ O ₃	3 – 20	Cu	5 – 100
MgO	6 – 12	Hg	< 0.01
Fe _{total}	0.5 – 30	Ni	5 – 100
Mn _{total}	0.5 – 3	Pb	5 – 100
CaO/SiO₂	1.4 – 5.5	Zn	5 – 100

2.3.1- Scorie da acciai altolegati.

Le scorie da acciai altolegati e da acciai inossidabili, sono prodotte durante il ciclo secondario EAF – AOD/VOD.

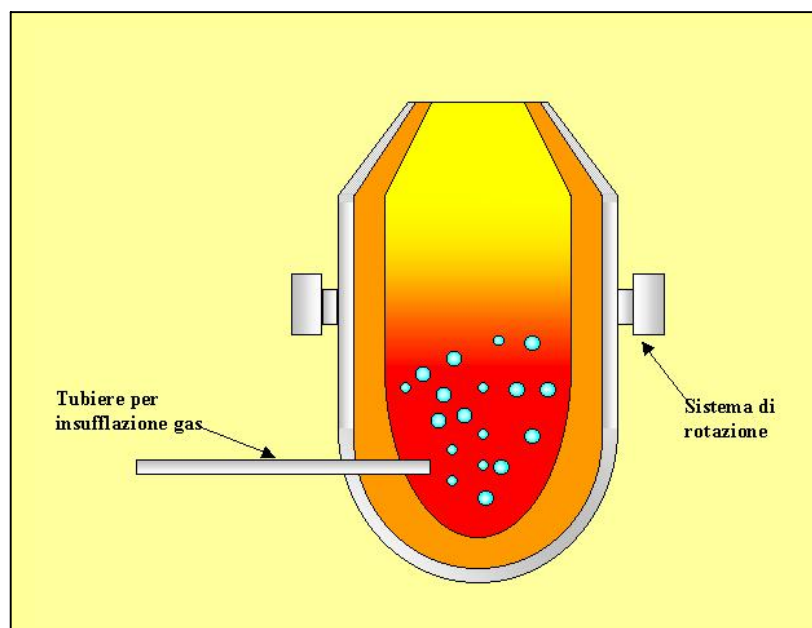


Figura 2.9- Rappresentazione schematica di un Convertitore AOD

Le scorie da forno elettrico derivanti dalla produzione di acciai altolegati hanno proprietà simili a quelle derivanti da acciai al carbonio, ma possono contenere considerevoli quantità di cromo a causa delle condizioni operative che, in questa fase, favoriscono l'ossidazione.

La scoria ottenuta nelle successive fasi di conversione AOD/VOD consiste in silicato dicalcico che causa gli inconvenienti di disintegrazione già descritti, ma a differenza delle scorie da EAF, queste presentano una concentrazione di cromo più bassa, infatti, in questo stadio è favorita la riduzione degli ossidi. Spesso, in questi materiali, si trovano quantità considerevoli dei numerosi elementi di lega presenti negli acciai altolegati, ma, a causa del basso livello di fosforo necessario alla produzione di questi acciai, le loro scorie non contengono fosfati che permettano la stabilizzazione della fase β del silicato dicalcico e la prevenzione della disgregazione.

La composizione chimica della scoria da acciai altolegati è mostrata in tabella 2.6.

Tabella 2.6- Composizione chimica delle scorie da acciai altolegati [3].

Componenti	EAF Slag (% Wt.)	AOD Slag (% Wt.)	Elementi presenti in tracce	EAF Slag (% Wt.)	AOD Slag (% Wt.)
SiO ₂	28 – 40	20 – 40	As	3	< 7
Al ₂ O ₃	2 – 8	1 – 2.5	Cd	< 1	< 1
CaO	34 – 48	48 – 68	Cu	< 100	110
MgO	7 – 13	4 – 6	Hg	< 0.5	< 0.5
Cr ₂ O ₃	1 – 10	0.1 – 5	Ni	< 200	200 – 700
Fe _{total}	0.4 – 3	0.4 – 2.0	Pb	< 30	< 100
MnO	1.3 – 2.0	0.6 – 1.0	Zn	< 30	< 30
CaO/ SiO ₂	1.3 – 1.6	1 – 3			

Le differenze nella composizione di queste scorie rispetto a quelle degli acciai al carbonio sono:

- Debole basicità delle scorie da acciai altolegati a causa della riduzione con FeSi;
- Elevato contenuto di SiO₂;
- Elevato contenuto di CaO nelle scorie da AOD dette scorie desolforanti, quando si utilizzano, in questo processo, due tipi di scoria.
- Elevato contenuto di cromo. Tale contenuto può essere differente in base al processo di riduzione delle scorie che si è praticato. In alcuni casi si preferisce eliminare dalla scoria la maggior parte del cromo con il risultato che quello residuo è circa l'1-3%; in altri casi la riduzione viene eseguita fino a quando si raggiunge il puntaggio dell'acciaio, col risultato di avere una maggiore quantità di cromo nelle scorie.

Per i motivi descritti l'applicazione di queste scorie resta limitata e non può essere chiaramente definita.

Capitolo III

Problematiche ecologiche.

Il settore siderurgico rappresenta un'attività che potenzialmente è in grado di esercitare una notevole pressione sull'ambiente a causa delle quantità di materiali coinvolti o della loro natura. Nell'Unione Europea nel 2000 sono state colate circa 160 milioni di tonnellate di acciaio. Più della metà della massa utilizzata nel processo produttivo va a costituire emissioni gassose, rifiuti solidi o altri sottoprodotti.

Una parte consistente dell'acciaio prodotto in Italia proviene da forni ad arco elettrico (EAF), dai quali ogni anno, insieme all'acciaio, escono circa 2 milioni di tonnellate di scorie. L'utilizzo diretto di questo sottoprodotto per l'elaborazione di materie prime di qualità raggiunge il doppio scopo di ridurre lo sfruttamento di risorse naturali limitate e contemporaneamente la formazione di potenziali rifiuti. Ancora oggi, infatti, nell'Unione Europea il 60% della scoria da EAF viene destinata allo smaltimento in discarica.

Risulta doveroso predisporre, mediante validi requisiti operativi e tecnici, procedure ed orientamenti volti a prevenire o ridurre il più possibile la quantità di materiale residuale dei processi produttivi. Operando in questo modo vengono minimizzate le ripercussioni negative sull'ambiente e sui costi.

Ciò si può ottenere sia mediante il riutilizzo o il recupero di materiali o sottoprodotti che, se non opportunamente trattati, sarebbero destinati alla discarica, sia controllando le variabili di processo al fine di ottenere prodotti residuali con caratteristiche prefissate.

Nell'ambito dell'ingegneria civile, ad esempio, la normativa ambientale non indica chiaramente quali siano i materiali eco-compatibili e quali no. Si può ritenere che un materiale abbia un basso impatto globale sull'ambiente se la metodica del suo utilizzo riduce lo sfruttamento di risorse naturali, si pone come alternativa allo smaltimento e non causa un'alterazione negativa dell'ambiente in cui viene inserito o prodotto.

Le scorie siderurgiche sono state viste per un lungo periodo come un problema: un rifiuto che tradizionalmente andava a riempire le discariche.

Tale soluzione diventa sempre più difficilmente praticabile, sia per gli aspetti economici che ambientali che coinvolge. Infatti le superfici da poter invadere con le discariche diventano sempre meno e più costose dovendo poi sottostare alle legislazioni ambientali più stringenti. Inoltre la vicinanza ai siti urbani provoca problemi per quanto riguarda la produzione di polveri da tali siti, che facilmente sollevano l'opinione pubblica sulla possibile pericolosità per la salute, oltre che sulle cose, dei componenti delle scorie.

Numerosi test sono disponibili per valutare la capacità delle scorie di liberare i metalli pesanti in loro contenuti, la maggior parte dei quali consistono nel far attraversare uno strato di materiale, più o meno denso, da acqua che viene poi analizzata.

Ovviamente i risultati sono diversi in base al tipo di materiale esaminato, ad esempio gli esperimenti mostrano che dalle scorie d'altoforno non vengono liberate quantità di metalli pesanti pericolose per l'ambiente. Il PH inoltre scende dopo poco tempo a livelli neutri mentre i solfati raggiungono le quantità presenti nelle acque potabili [6]. Analoghi risultati sono stati ottenuti anche per

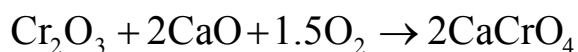
le scorie d'acciaieria derivanti da convertitori ad ossigeno e anche in questo caso il rilascio di metalli pesanti risulta essere irrilevante [6].

Tali risultati implicano che l'utilizzo di questi materiali con le dovute considerazioni non causa un pericolo per l'ambiente e le persone.

In altri casi invece, ciò non sempre accade, è questo il caso da acciai altolegati.

Il problema della produzione di scorie in questo caso, infatti, differisce da quello degli acciai al carbonio. A causa delle operazioni metallurgiche necessarie a fabbricare acciai altolegati, considerevoli quantità di metalli di lega come cromo, manganese, titanio ed altri, migrano dal bagno liquido verso la scoria, sia nell'EAF che nel convertitore. E' quindi evidente che le scorie provenienti dagli acciai inossidabili, ad esempio, contengano residui di cromo, in particolare nello stato di ossidazione trivalente Cr(III). Poiché il cromo si trova in genere legato nella matrice della scoria nei vari silicati, non è rilasciato facilmente. L'utilizzazione e lo stoccaggio di tali materiali non è quindi di particolare pericolosità. Alcuni esperimenti hanno però dimostrato che a causa dell'azione dell'ossigeno atmosferico, una parte del cromo viene ossidato allo stato tossico di Cr(VI). I composti contenenti cromo esavalente sono generalmente considerati più tossici di quelli contenenti cromo trivalente. Il primo infatti è considerato addirittura cancerogeno se l'esposizione ai suoi effetti è abbastanza lunga. Il cromo trivalente è meno pericoloso perché meno solubile nell'acqua e tende ad essere assorbito o complessato dalle molecole organiche. Quindi l'utilizzazione di questo materiale non comporta necessariamente un rischio ambientale a patto che il suo stato di ossidazione

resti indefinitamente quello trivalente. Allo stato solido però, l'ossidazione del Cr(III) può avvenire secondo la reazione [7]:



tale reazione, che generalmente avviene a temperature elevate (1400-1500°C), è però termodinamicamente possibile anche a temperatura ambiente [7]. Tale fenomeno renderebbe possibile il rilascio, seppur in quantità limitate, di Cr (VI) nell'ambiente.

Il caso forse più evidente di tale fenomeno è quello che si evidenzia nella produzione di cemento. Tutte le scorie siderurgiche possono essere utilizzate come materia prima nei cementifici, sia come materiale principale che secondario. Le scorie di acciaieria, più propriamente quelle da EAF e da metallurgia secondaria, a causa del più alto contenuto di metalli pesanti, se provenienti da acciai altolegati, ricoprono appunto un ruolo secondario.

Quando il contenuto di cromo raggiunge livelli elevati, ci sono buone ragioni per ritenere che le reazioni allergiche della cute nei lavoratori edili, siano il risultato di Cr(VI) nel cemento. Il cemento bagnato ha infatti un PH di 12.5 che permette la penetrazione delle sostanze idrosolubili nello strato corneo della pelle. Il contatto con la sospensione alcalina acqua-cemento causa un'irritazione e l'incremento del Cr(VI) assorbito, con l'innescò di reazioni allergiche. Il contenuto di Cr(VI) dipende da quello di Cr(III) del materiale di partenza, dal tipo di rivestimento dei forni dei cementifici e dall'abrasione degli acciai al cromo durante le fasi di macinazione. Riduzioni di Cr(VI) si possono ottenere addizionando il cemento con lo 0.35% in peso di solfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) che riduce il Cr(VI) al meno idrosolubile Cr(III).

In alcuni casi è stata aumentata la quantità di scoria d'altoforno per diluire il quantitativo di metalli pesanti. Entrambe queste accortezze hanno permesso di ridurre i casi di dermatiti da contatto nei confronti del cemento. In molti paesi europei come Danimarca, Finlandia, Svezia e Germania si riduce il contenuto Cr(VI) con l'aggiunta di solfato ferroso a 2 ppm.

Il fatto che ridurre il Cr(VI) a Cr(III) limiti la frequenza di allergie da cromo è stato dimostrato da Burckhardt nel 1971, quando 62 dei 78 pazienti allergici al cromo osservati, non reagirono al contatto con una soluzione al 40% di cemento in acqua alla quale era stato aggiunto il 0.3% di solfato ferroso.

Per dare una dimensione al problema basti pensare ad uno studio epidemiologico fatto sui lavoratori durante la costruzione del tunnel sotto La Manica furono impiegate circa 5900 persone. Furono riscontrate patologie cutanee per 1138 di loro, dal gennaio 1990 al gennaio 1992. In 332 casi è stata riscontrata una vera e propria dermatite da calcestruzzo [8].

Analoghe indagini sono state condotte sui lavoratori edili in Danimarca, dove però non si sono riscontrate dermatiti da contatto con calcestruzzo, probabilmente a causa del basso contenuto di Cr(VI) nei cementi usati nel paese[8].

Questo tipo di patologia può costringere i lavoratori a molti giorni di riposo dal lavoro o addirittura a cambiare lavoro.

Non sempre però l'impatto di questi 'rifiuti' è dannoso per l'ambiente. In Giappone l'ambiente marino di alcune coste è stato rivitalizzato con l'impiego di scorie d'altoforno che mantengono l'alcalinescenza del fondo marino e permettono anche la coltivazione di piante.

L'industria cementiera, che è una delle maggiori produttrici del gas serra biossido di carbonio (CO₂), e nella produzione di cemento Portland ne viene rilasciata in atmosfera una tonnellata per ogni tonnellata di cemento prodotta. Un approccio alla riduzione delle emissioni è quello di sostituire, nel calcestruzzo, il cemento Portland con un materiale cementizio alternativo come la scoria. La figura 3.1 mostra i benefici della sostituzione della sostituzione della sostituzione con scoria del 50% del materiale in vari tipi di calcestruzzo.

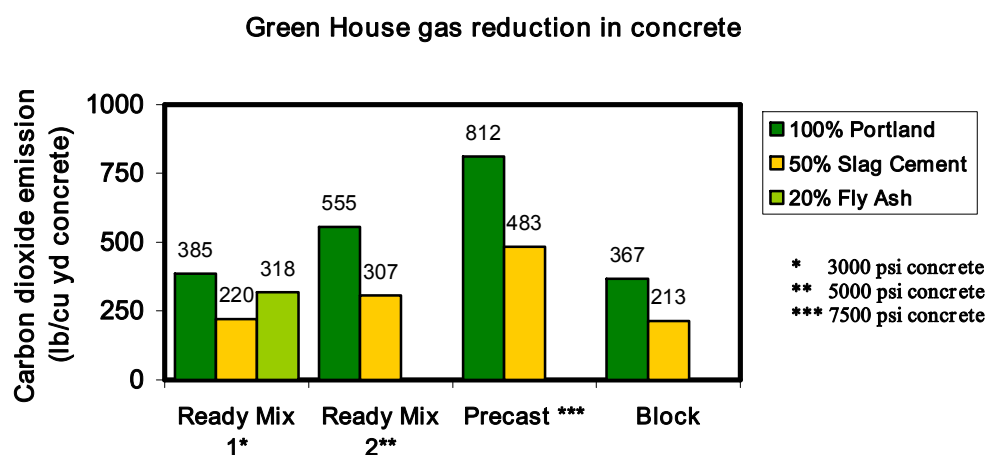


Figura 3.1- Effetto dell'aggiunta di scoria al cemento nella riduzione di emissioni di CO₂ [9].

Il cemento d'altoforno richiede il 90% di energia in meno del cemento Portland a parità di produzione, la sostituzione di quest'ultimo significa, quindi, la riduzione di energia contenuta in un volume unitario di calcestruzzo poiché il Portland contiene il 70% di tale energia. La figura 3.2 mostra come con il 50% di scoria nel cemento, si possa ridurre del 30 – 48% l'energia per unità di volume del calcestruzzo.

Oltre all'energia, tale sostituzione salvaguarda anche le risorse naturali, infatti le materie prima per il cemento Portland derivano da cave di rocce naturali.

Attualmente i tonnellata di Portland richiede il consumo di 1.6 tonnellate di materie prime, principalmente a causa delle perdite di massa dovute alle emissioni.

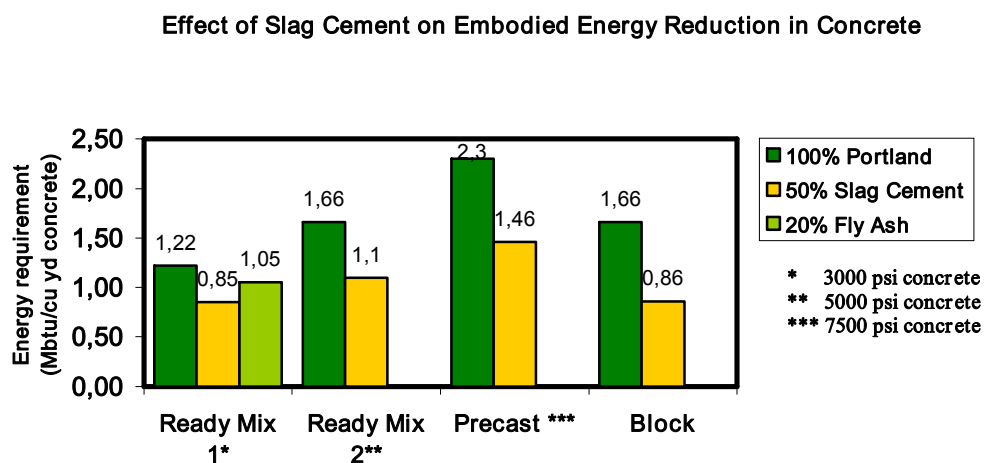


Figura 3.2- Effetto dell'aggiunta di scoria al cemento nella riduzione dell'energia necessaria per un volume unitario di calcestruzzo [9].

Aggiungendo il 50% di scoria si può ridurre il quantitativo di materiale vergine del 6 – 15 %.

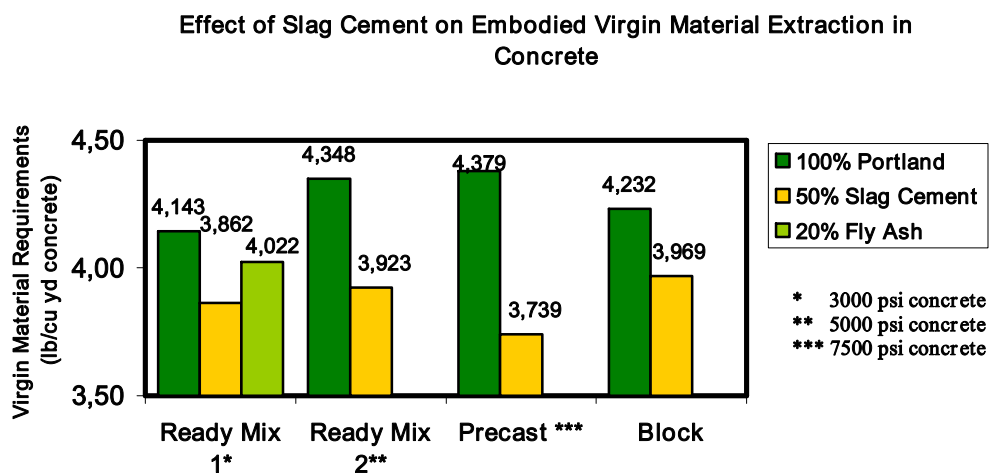


Figura 3.3- Effetto dell'aggiunta di scoria al cemento nella riduzione del materiale vergine necessario per un volume unitario di calcestruzzo [9].

Il cemento derivante da scorie inoltre, ha un colore più chiaro rispetto al Portland o agli altri materiali cementizi, come le ceneri leggere.

Tabella 3.1- Confronto tra i benefici ambientali derivanti dall'uso di materiali cementizi alternativi [9].

Benefici Ambientali (Percentuale sostituita al cemento Portland)	Slag Cement (35%)	Slag Cement (50%)	Fly Ash (20%)
Diminuzione delle emissioni di CO₂*	30%	43%	17%
Risparmio energetico*	21%	30%	14%
Riduzione di materie prime vergini*	5%	7%	3%

*Percentuali rispetto all'utilizzo del 100% di cemento Portland.

Ciò conferisce al calcestruzzo una colorazione biancastra che reca i seguenti benefici:

- Pavimentazioni di strade e parcheggi più chiara, ciò aumenta la visibilità e di conseguenza la sicurezza.
- La colorazione chiara degli edifici permetterebbe alle superfici di minimizzare l'effetto isola di calore, con un risparmio sull'energia necessaria al condizionamento dei locali.

Presso il CSM s.p.a. sono in corso attività che prevedono di aggiungere scaglia di laminazione nella paiola durante la fase di scorifica per consentire la formazione di spinelli a base di Cromite che impediscono l'eluizione degli stessi ossidi liberi nelle acque di lavaggio con l'obiettivo di nobilitare tali scorie da "materiale da discarica" a "materia prima per usi civili" e si è potuto verificare che tale materiale può rientrare nella normativa del D.M del 5/2/98 "decreto Ronchi" per l'impiego (articolo 4.4.3) a patto che rispetti il contenuto di emissioni previsto (allegato A), in particolare $Cr \leq 50 \text{ mg/l}$, e che la somma $SiO_2 + CaO + Al_2O_3 + MgO + MnO + FeO$ superi l'80%.

In tale contesto, tale materiale, può essere classificato in base al “Catalogo Europeo dei Rifiuti” (CER) nella categoria: *Rifiuti dell’industria del ferro e dell’acciaio* al n° [100201] come “Rifiuti della trasformazione delle scorie” e al n° [100202] come “Scorie non trasformate” o nella categoria: *Rifiuti della fusione di materiali ferrosi* al n° [100903] come “Scorie di fusione”, e quindi può essere impiegato nelle attività di recupero del tipo previste alle lettere e), [R5], f) [R10] g) [R5] di cui all’art 4.4.3 dell’allegato 1 del D.M. se risponde ai test di cessione riportati nell’allegato 3 del D.M. [Vedi allegato A].

Attualmente la situazione delle scorie FEA inox non trattate è circa 10 volte superiore rispetto a quanto tollerato negli eluati per consentire il riciclaggio di questa scoria. Per tale motivo è stata effettuata una colata in cui si è aggiunta la scaglia di colata continua.

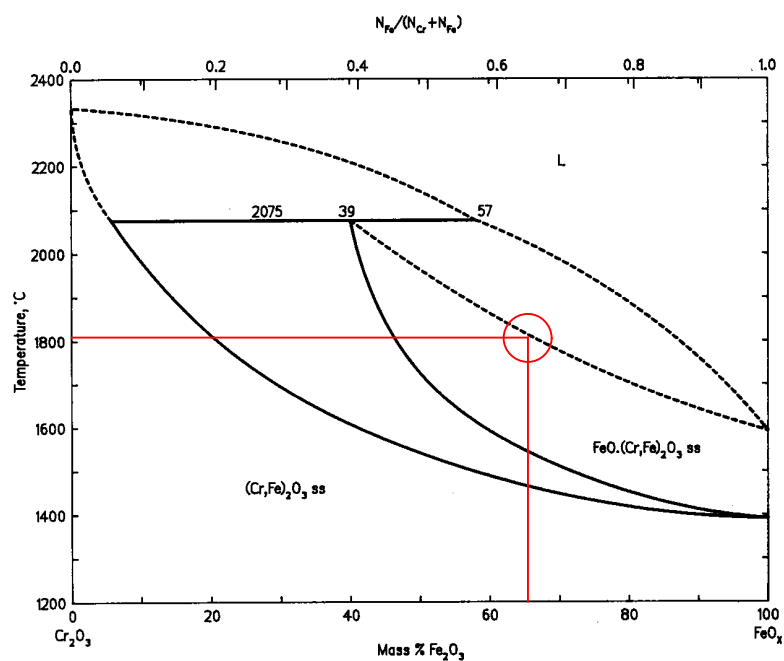


Figura 3.4- Diagramma di stato del sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ in aria.

Nel diagramma pseudo-binario [$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$] (figura 1) il punto di fusione di questo materiale si colloca a circa 1800°C che è una temperatura quasi sicuramente troppo elevata per garantire una omogeneizzazione certa ed una reattività adeguata.

Altri tipi di scaglia (es. acciai magnetici) sarebbero forse più adatti, in quanto hanno tenori di ossido di ferro molto più elevati (oltre l'80%) ed hanno quindi temperature di fusione dell'ordine di 1400°C che sono sufficientemente basse per avere la possibilità di reagire con la scoria in paiola al momento della scorifica dal forno. Ulteriori test sono previsti utilizzando scaglie provenienti da acciai al carbonio. A fronte dei risultati di tali prove si dovrà decidere quale strada seguire per inertizzare tali scorie in modo da renderle simili a quelle ottenute per rifusione al forno ad induzione presso FehS, nella tabella 3.2 sono riportate i risultati degli elusati ottenuti in questo modo.

CSM, Terni (AST) EAF-Slag																
FEHS-No.	960663	001602	960663F2	960663F3	960663F4	960663F5	960663F6	960663F7	001602F24	001602F25	001602F26	001602F27	001602F28	001602F29	001602F30	
Crucible	original	original	MgO	Al ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO	
remelting-no	material	material	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F24	F25	F26	F27	F28	F29	F30	
atmosphere	1996	2002	air	air	air	air	N ₂	N ₂	air	air	air	air	air	air	air	
T _{max}	7210CB124	7215PP044	1650°C	1650°C	1650°C	1650°C	1650°C	1650°C	1650°C	1650°C	1650°C	1650°C	1650°C	1650°C	1650°C	
addition			w/o	w/o	10% MgO	10% MgO	w/o	10% FeO	w/o	bauxite	mill scale	SEROX 1	SEROX 2	SKS	Kwikflux 50	
CaO	%wt.	48,10	41,30	46,80	41,40	43,00	38,60	43,80	42,10	40,50	34,70	38,20	37,30	32,40	45,70	42,30
CaO _{free}	%wt.	< 0,2	0,47													
SiO ₂	%wt.	30,30	27,00	28,60	25,90	27,00	23,70	27,70	27,40	25,80	22,10	24,70	23,90	20,90	24,50	24,90
basicity		1,58	1,53	1,64	1,59	1,59	1,63	1,58	1,58	1,57	1,57	1,55	1,56	1,55	1,87	1,70
MgO	%wt.	2,97	3,90	5,80	2,32	11,80	10,00	2,61	2,32	6,32	6,88	6,27	5,92	6,11	6,23	5,89
Al ₂ O ₃	%wt.	7,00	4,48	6,41	18,90	6,00	18,80	15,50	15,00	4,23	13,82	3,29	15,21	17,89	4,52	5,38
MnO	%wt.	2,42	1,45	2,21	2,32	2,04	1,96	2,16	1,99	1,30	1,28	1,19	1,34	1,41	1,30	1,28
Cr ₂ O ₃	%wt.	8,03	13,70	5,83	5,28	5,72	4,87	5,25	3,80	12,54	12,12	11,53	12,12	12,25	11,89	11,86
Fe _{total}	%wt.	0,71	4,13	0,69	0,66	0,70	0,59	0,65	3,81	3,42	6,12	11,76	3,56	2,62	2,71	3,64
FeO	%wt.								2,95		5,94	10,29				
Fe ₂ O ₃	%wt.								0,87		2,86	5,38				
V	%wt.	0,13	0,21	0,11	0,13	0,12	0,10	0,12	0,10		0,16	0,12	0,14	0,11	0,18	0,19
PH		11,40	11,80	11,40	11,20	11,40	11,20	11,30	11,30	11,60	11,50	11,20	11,40	11,30	12,10	11,80
el. cond.	mS/m	64,00	71,00	67,00	43,00	68,00	37,00	49,00	44,00	52,00	44,00	67,00	42,00	75,00	258,00	64,00
Ca	mg/l	66,00	82,00	68,00	44,00	73,00	36,00	50,00	42,00	49,00	51,00	58,00	38,00	68,00	198,00	59,00
Cr _{total}	mg/l	1,55	0,46	0,30	0,05	1,81	0,03	0,05	< 0,01	0,23	< 0,01	< 0,01	0,05	0,02	0,17	0,21
Cr ^b	mg/l	1,43	0,44	0,30	0,05	1,81	0,02	0,04	< 0,01	0,21	< 0,01	< 0,01	0,04	0,02	0,15	0,20
V	mg/l	0,19	0,21	0,41	0,17	0,67	0,42	0,01	0,03	0,36	0,24	0,28	0,48	0,19	0,27	0,28

Tabella 3.2- Analisi chimica di scoria EAF senza trattamenti e dopo test di rifusione.

Capitolo IV

Scorie come sottoprodotto e loro utilizzo.

Nel 1998 in Europa sono stati utilizzati circa 45.5 Mt di scorie ottenute sia da altoforno che dai processi di acciaieria [10]. La ripartizione di tali utilizzi sommariamente riportata nel grafico di figura 4.1:

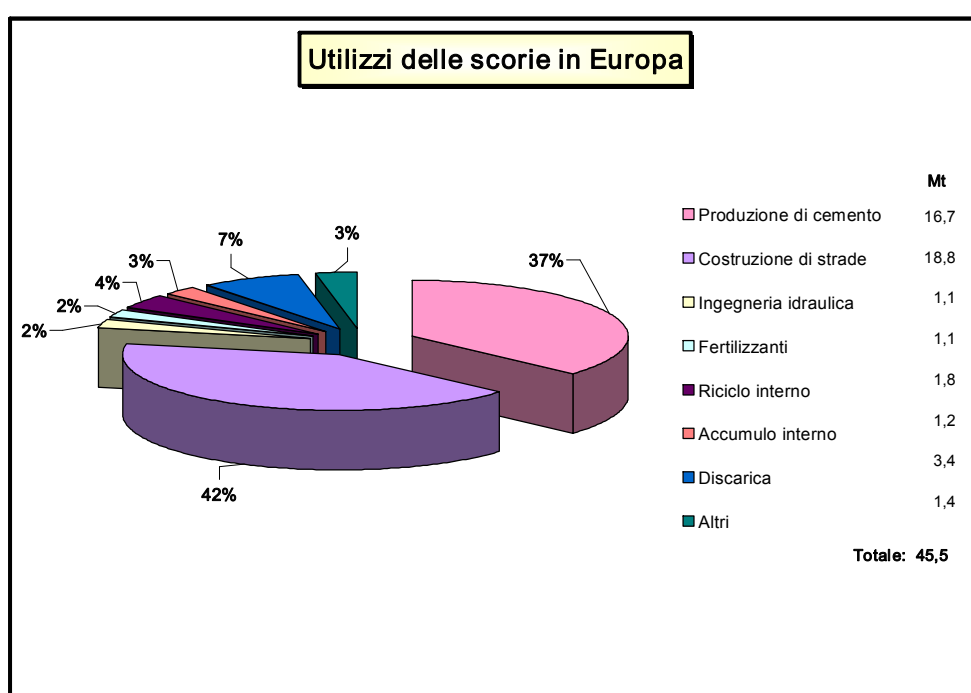


Figura 4.1- Usi delle scorie in Europa nel 1998 [10].

L'uso delle scorie di acciaieria e d'altoforno ha una lunga tradizione ed il primo esempio può essere trovato nell'antichità. Il principale campo di applicazione è quello delle costruzioni. Nel 1826 Friedrich Accum descrisse l'uso di scorie d'altoforno come materiale da costruzione e ne notò la resistenza. Inizialmente l'impiego nell'industria delle costruzioni riguardo le

aree limitrofe agli impianti di produzione, ma successivamente, grazie nel cemento e nel calcestruzzo, la loro applicazione divenne sempre più importante.

4.1- Utilizzo delle scorie d’altoforno.

Attualmente il principale prodotto delle scorie d’altoforno sono quelle granulate o ” ground granulated blastfurnace slag (GGBS)”, per cemento e calcestruzzo. Ciò ebbe inizio con la scoperta delle loro proprietà idrauliche latenti dovuta a Emil Langen nel 1861/62. Le intense attività di ricerca sulle proprietà delle scorie granulate, hanno reso questo prodotto un componente fondamentale di cemento e calcestruzzo. La produzione di questo materiale dalle scorie d’altoforno è andata crescendo anche a causa delle sempre più stringenti normative ambientali. Infatti, rispetto alla scoria cristallizzata, ha il vantaggio di non richiedere fosse all’aperto per il raffreddamento con la conseguente eliminazione dei problemi dovuti alle polveri.

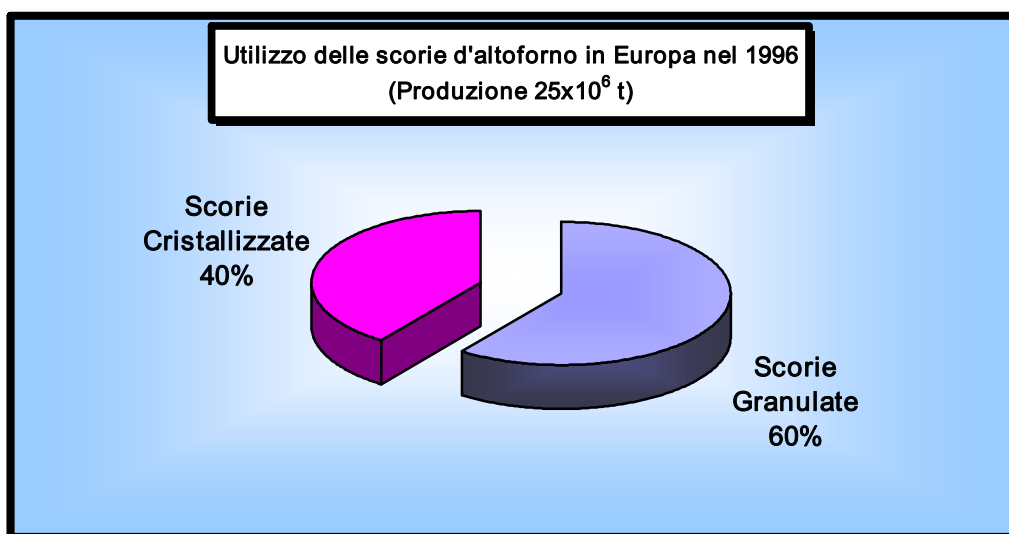


Figura 4.2- Produzione di Scorie d’altoforno granulate e cristallizzate in EU [3].

Ciò comporterà la necessità di dotare gli altiforni di impianti atti a facilitare la

produzione di scoria granulata.

Le scorie d'altoforno cristallizzate sono usate nell'industria delle costruzioni stradali, in quanto gli agglomerati prodotti con questi materiali incrementano la capacità di carico delle strade, ed inoltre sono molto stabili. In Europa l'utilizzo delle scorie è piuttosto diversificato, in Francia ad esempio le scorie d'altoforno vengono mescolate con quelle d'acciaieria in quanto così induriscono più rapidamente. Solo una piccola quantità di questi materiali viene utilizzata in agricoltura, come accade in Germania e Finlandia, anche se ci sono numerosi studi a riguardo. Come si evince dalla figura 4.3, ci sono paesi nei quali tutta la scoria d'altoforno prodotta viene sottoposta a granulazione, un esempio ne è l'Italia.

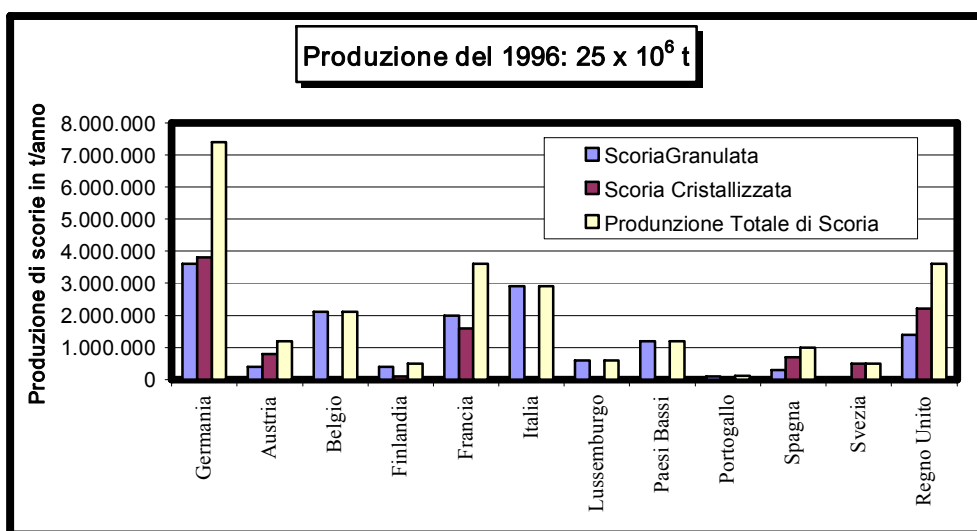


Figura 4.3- Produzione di Scorie d'altoforno granulate e cristallizzate nei principali produttori europei [3].

Informazioni più dettagliate sulla diversificazione delle applicazioni, è disponibile solo per alcuni paesi europei, come mostrato in figura 4.4.

La ragione del massiccio impiego nei calcestruzzi delle scorie d'altoforno è dovuta al fatto che conferiscono loro grande durata dovuta alla bassa porosità e

resistenza agli agenti chimici. Tali caratteristiche sono fondamentali negli impieghi gravosi come in strutture marine, ponti, torri per telecomunicazioni e strutture sottoposte a contaminazioni nucleari.

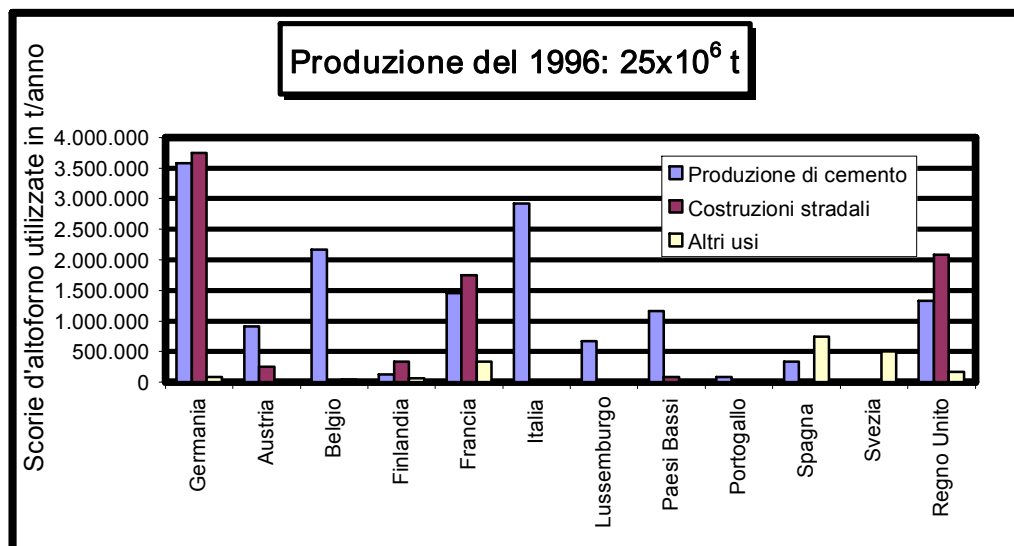


Figura 4.4- Usi delle scorie d'altoforno in EU [3].

Per la Germania è stato possibile reperire dati più recenti riguardanti la produzione di scorie d'altoforno. Ad esempio in Germania nel 2000 sono stati prodotti 13.3 Mt di scoria e solo 0.1 Mt sono state destinate alla discarica a causa delle scarse caratteristiche tecnologiche.

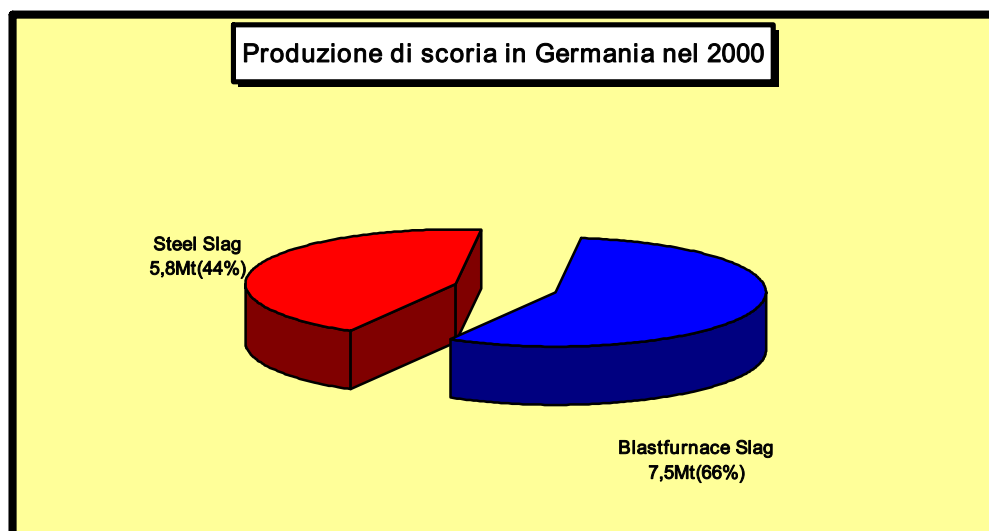


Figura 4.5- Produzione di scorie in Germania nel 2000 [10].

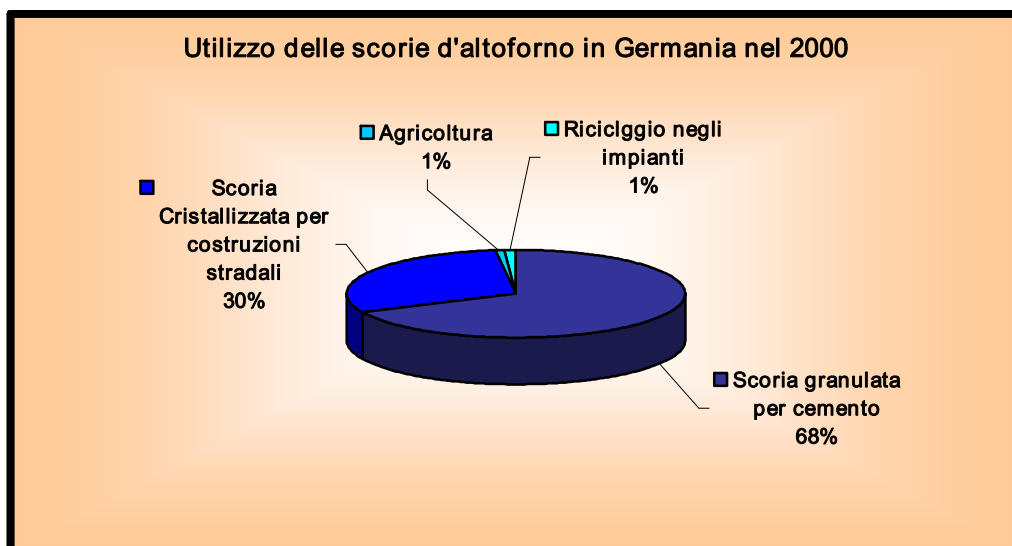


Figura 4.6- Dettaglio degli utilizzi delle scorie d'altoforno in Germania nel 2000 [10].

Gli aggregati costituiti da scorie cristallizzate vengono utilizzati anche nella costruzione delle massicciate ferroviarie, per tutti i tipi di linee, dall'alta velocità a quelle industriali. L'utilizzo in questo settore è dovuto ad un ottimo drenaggio tra gli ampi interstizi che si creano ed all'alta resistenza alla degradazione.



Figura 4.7- GBS nella costruzione di strade [10].

Le scorie cristallizzate, inoltre possono essere utilizzate come aggregato per quei calcestruzzi che debbano sottostare a temperature elevate come ad esempio nella costruzione di cokerie. Altre applicazioni sono nella produzione di vetro e lana minerale da utilizzare come isolanti.

Quando vengono usate in agricoltura, sia le scorie granulate che cristallizzate, agiscono allo stesso modo, cioè come regolatori dell'acidità del terreno e forniscono alle piante elementi nutrienti come calcio e magnesio. Grazie a tali caratteristiche possono essere usate in alternativa al calcare per alzare il PH del suolo, che a causa delle tecniche di coltivazione e dell'uso di composti azotati può scendere al di sotto del limite di sopravvivenza delle piante. Il calcio ed il magnesio presenti nella scoria, poiché sono combinati ad allumino-silicati complessi, subiscono inizialmente una idrolisi al contatto con l'umidità del terreno rilasciando il calcio ed il magnesio che prontamente reagiscono con l'acidità del suolo innalzando il PH.

Più recentemente sono stati prodotti mattoni di buona qualità utilizzando, nelle dovute proporzioni, scoria granulata, calce e sabbia. Il processo di fabbricazione è semplice e non richiede cottura, trattamenti in autoclave e impianti particolari. Inoltre il consumo energetico è molto più basso di quello richiesto per i mattoni di argilla tradizionali. Proprietà meccaniche soddisfacenti (resistenza a compressione di 80-150 Kg/cm²) si possono ottenere colando i manufatti ad una pressione piuttosto bassa (50 Kg/cm²) e facendoli indurire a temperatura ambiente [11].



Figura 4.8- Unità di muratura completamente costituita di scoria[12].

In alcuni casi vengono prodotti mattoni costituiti integralmente da scoria che sono leggeri e con basso ritiro durante l'indurimento, hanno bassa conducibilità termica, attenuano la trasmissione del rumore e sono resistenti al fuoco.

4.2- Utilizzo delle scorie da BOF.

L'utilizzo delle scorie da convertitore a ossigeno è una consuetudine consolidata, le scorie ricche di fosforo sono sempre state usate in agricoltura, ma a causa del cambiamento dei processi tecnologici, le applicazioni sono dovute cambiare a causa del sempre più basso contenuto di fosforo. Il riciclaggio nel circuito metallurgico è stato ridotto a causa dell'incremento della qualità richiesta negli acciai.

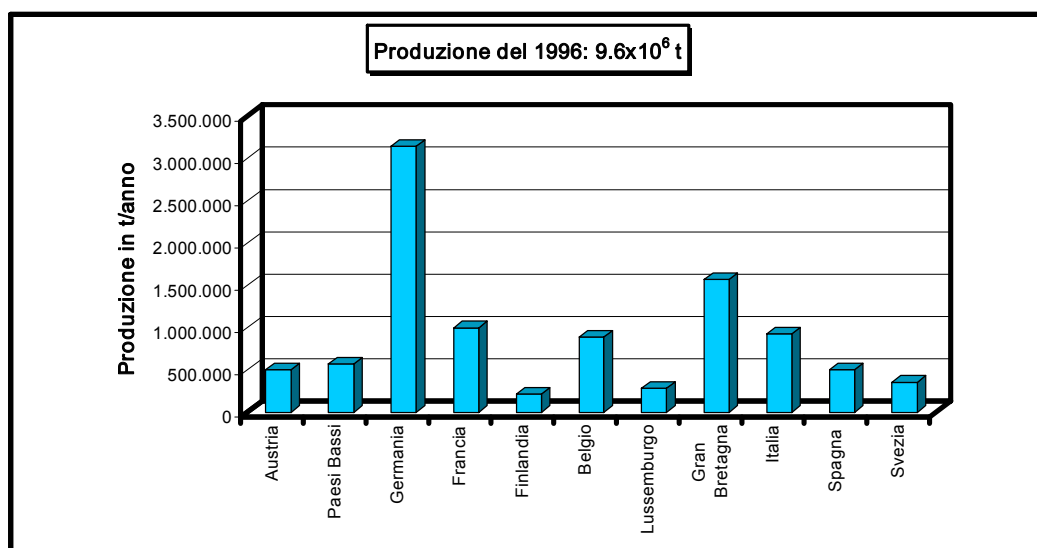


Figura 4.9- Produzione di scorie BOF nei paesi europei [3].

Attualmente l'applicazione principale, per le scorie provenienti da impianti moderni, è quella delle costruzioni stradali ed argini per corsi d'acqua. Nel 1996 sono state prodotte circa 10 milioni di tonnellate di scoria BOF Europa.

In figura 4.10 sono mostrati gli utilizzi nei diversi paesi. Ci sono notevoli differenze nell'uso di scoria da un paese all'altro.

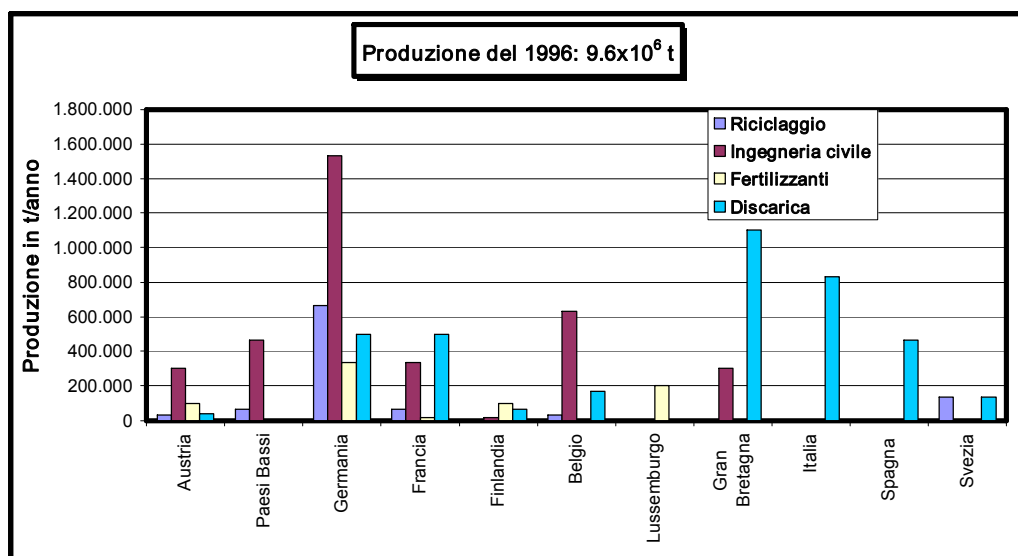


Figura 4.10- Uso delle scorie BOF nei paesi dell'EU [3].

Nel 2000, in particolare, le scorie da BOF in Germania sono state utilizzate come rappresentato in figura 4.11.

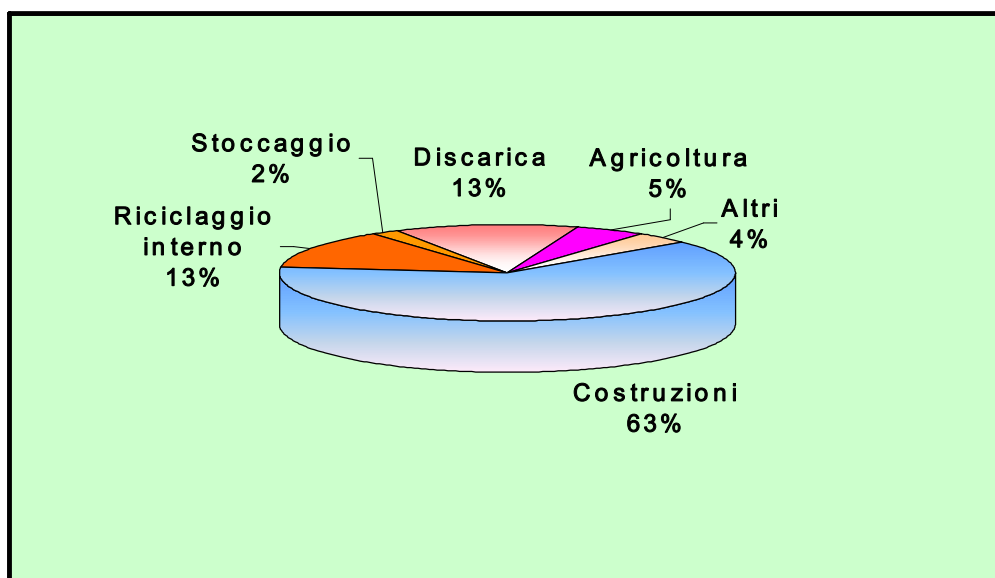


Figura 4.11- Uso delle scorie BOF in Germania nel 2000 [10].

Come si può vedere dalle figure precedenti, solo una piccola quantità di scorie viene mandata in discarica, infatti grazie all'intensa ricerca degli ultimi 20 anni

nell'Unione Europea, circa il 60% delle scorie BOF è utilizzata in campi qualificati, la quota riciclata in altoforno e in acciaieria è circa l'11%. Circa il 40% può essere usata nelle costruzioni stradali. La frazione usata come fertilizzante è solo l'8%, ma ci si aspettano incrementi nel prossimo futuro.

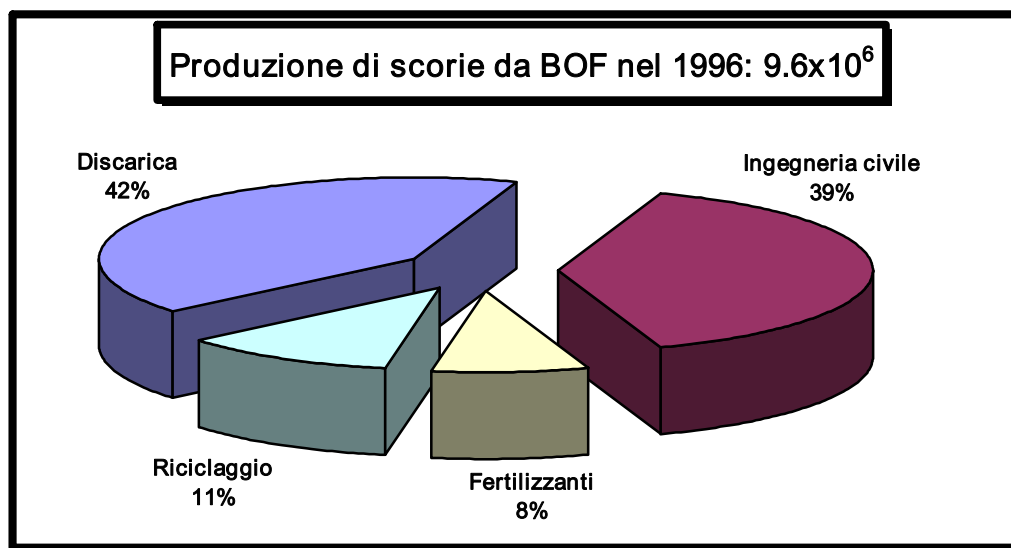
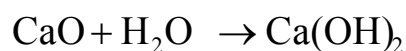


Figura 4.12- Uso delle scorie da BOF in Europa [3].

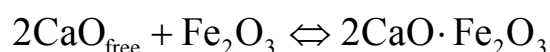
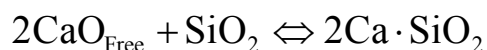
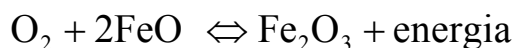
Il riutilizzo delle scorie da BOF è limitato a causa della loro insufficiente stabilità volumetrica. Recentemente sono stati sviluppati alcuni metodi per superare questo problema. Il principale di questi è semplicemente l'invecchiamento naturale delle scorie per stabilizzare la calce libera, ed in particolare sembra essere molto efficace nella stabilizzazione di scorie basiche l'invecchiamento per mezzo di vapore, poiché la velocità di idratazione della CaO è massima a 473K [13].

Nell'atmosfera infatti la calce libera reagisce con l'umidità secondo la seguente reazione:



questo processo però richiede tempo e molto spazio, inoltre produce una

grande quantità di polveri fini che non possono essere riutilizzate. Tale problema è stato affrontato dalla ricerca e risolto trattando le scorie quando sono ancora allo stato liquido con l'aggiunta di sabbia e insufflaggio di ossigeno. Le reazioni coinvolte sono le seguenti:



dall'iniezione di sabbia ed ossigeno si genera il calore necessario per mantenere la scoria liquida e sciogliere la sabbia, si riduce la basicità e si discioglie la calce libera. Grazie a tale processo la calce libera viene ridotta al meno del 2% in peso.

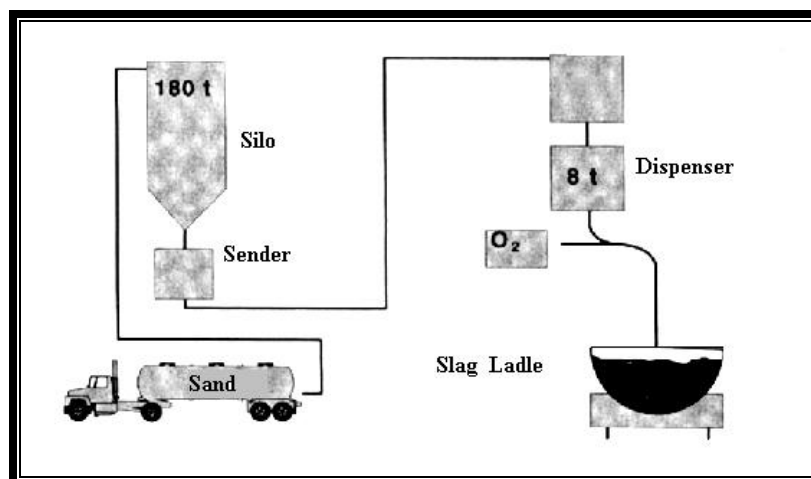


Figura 4.13- Schema del sistema di iniezione di sabbia nello Steel Shop II do Thyssen Krupp Stahl AG.

Ci sono vari fattori che inducono l'industria siderurgica a spendere sempre più attenzione alla valorizzazione delle scorie d'acciaieria nelle costruzioni civili, sia a livello interno che esterno ad essa.

I fattori interni sono:

- ☞ La diminuzione dell'interesse come fertilizzante della scori a BOF a causa del sempre più basso contenuto in fosforo.
- ☞ La diminuzione della possibilità di riciclo negli impianti di sinterizzazione e altiforni a causa delle crescenti esigenze di qualità, specialmente sul contenuto di P.
- ☞ Modificate condizioni di affinamento nel convertitore: abbassamento dei tenori di Si, P e S nell'acciaio che implica un alto contenuto di calce libera nella scoria.

Mentre i fattori esterni sono:

- ☞ La pressione esercitata dalle politiche ambientali, con molte varianti locali. Esse introducono allo stesso tempo, strumenti che incoraggiano il riciclaggio di materiali secondari, che regole per preservare l'ambiente dai danni di queste eventuali utilizzazioni.
- ☞ La competizione esistente tra i vari prodotti secondari dell'industria. Quella delle costruzioni è l'industria che fornisce la maggiore richiesta di aggregati da materie riciclate e quindi la favorita ad assorbirne l'offerta.
- ☞ La diffidenza da parte dei clienti nei confronti di questi materiali che in passato mostravano inadeguata instabilità.

La reazione a queste difficoltà è stata quella di prendere iniziative in varie direzioni, che si basano sulle seguenti linee guida, alcune delle quali sono ancora in fase di sviluppo:

- ✓ Sviluppare metodi di analisi e specifiche tecniche in collaborazione con gli utilizzatori.

(Esempio: sviluppo di un test di espansione per valutare la stabilità volumetrica).

- ✓ Sviluppare applicazioni che possano accettare scorie di bassa qualità, trasformando, ove possibile, gli svantaggi in aspetti positivi. (Esempio: combinare l'utilizzazione delle scorie fini con le ceneri fini degli inceneritori urbani per costruire substrati stradali).
- ✓ Investire in trattamenti delle scorie che ne migliorino la qualità senza interferire nel ciclo siderurgico. (Esempio: l'iniezione di ossigeno e sabbia nella scoria liquida).
- ✓ In fine, con prospettive più a lungo termine, studiare metodi per la trasformazione delle scorie in altri prodotti, applicando processi metallurgici che necessitano di pesanti investimenti.

Per l'uso nella costruzione di canali artificiali e nell'ingegneria idraulica in generale, il vantaggio di questo materiale risiede nella elevata densità. Per questo motivo le scorie da BOF vengono usate per la costruzione di frangiflutti per mantenere il profilo delle rive e del letto dei canali inalterati e proteggerli dall'erosione.



Figura 4.14- Scorie d'acciaieria utilizzate nei corsi d'acqua [10].

Un altro utilizzo è nella costruzione dei sistemi di drenaggio e di bonifica delle

miniere acide. Poiché la scoria da BOF è composta principalmente da silicati di calcio e ferriti, l'idrolisi in acqua e la presenza di ioni H^+ nei terreni acidi, produce ioni bivalenti (principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+}) che diventano parte del complesso di scambi dell'humus del suolo. Le reazioni che coinvolgono i componenti della scoria ed i protoni che causano l'acidità del suolo, permettono di rimuovere dal complesso dell'humus tali protoni e di sostituirli con i cationi di calcio e magnesio.

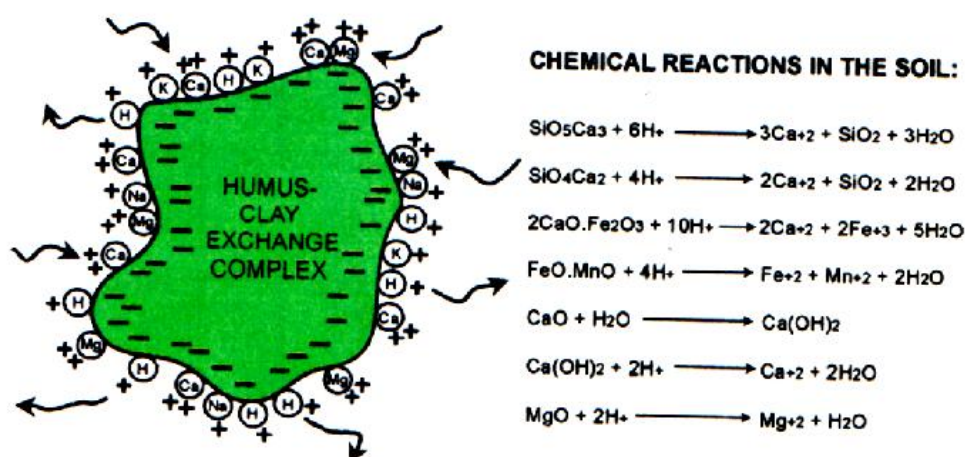


Figura 4.15- Scambio di protoni nel suolo e reazioni tipiche [3].

La scoria da BOF è stata inoltre applicata alla selvicoltura, nei pascoli e per la rotazione delle colture. I risultati di tale impiego sono stati l'incremento del pH del suolo, del contenuto di calcio e magnesio, maggiore disponibilità di materie organiche e miglior assimilazione, da parte dei cereali, di fosforo e potassio. Grazie ai risultati ottenuti in questo settore, paesi come la Spagna e la Germania, hanno autorizzato l'uso di queste scorie come fertilizzanti in quanto apportano macro e micro elementi in agricoltura e selvicoltura.

4.3- Utilizzo delle scorie da EAF.

4.3.1- Scorie EAF da acciai al carbonio.

Benché le scorie da forno elettrico (EAF) non contengano calce libera, il limite al loro utilizzo rimane l'instabilità volumetrica. Infatti questa scoria contiene maggiori quantità di MgO che però comporta gli stessi inconvenienti di idratazione della calce libera. Tale reazione richiede più tempo ed i danni si possono verificare dopo lunghi periodi dopo il loro uso.

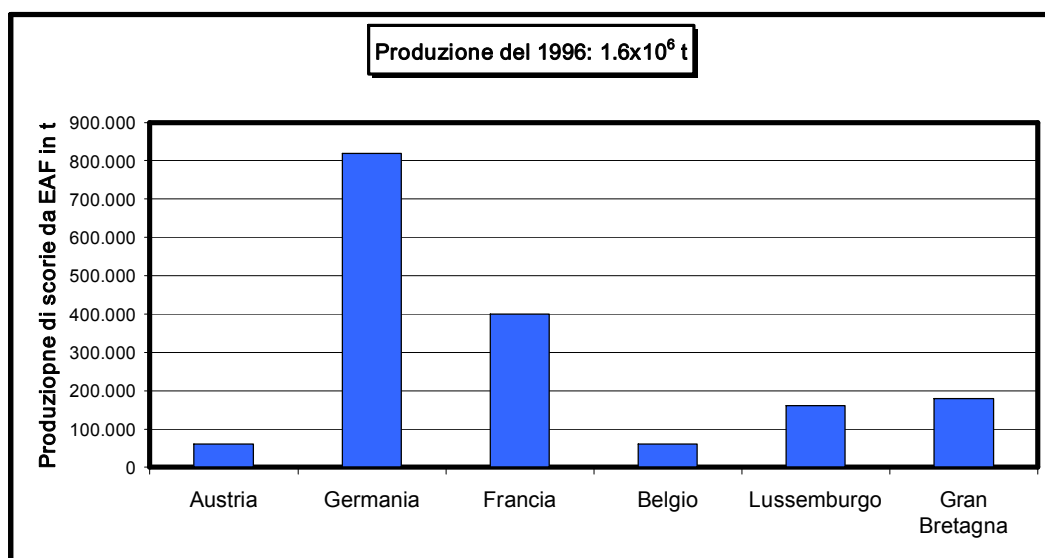


Figura 4.16- Produzione di scorie da forno elettrico in EU.

Il reperimento dei dati sulle produzioni di scorie da forno elettrico in Europa è piuttosto difficile, in quanto, in questo settore ci sono numerose piccole industrie che non pubblicano dati sulla propria produzione. Solo per la Germania, dove il FEhS raccoglie i dati e li pubblica, sono disponibili (figura 4.17). Queste scorie sono principalmente usate nelle costruzioni stradali, particolarmente per gli strati più soggetti ad abrasione, in quanto sono molto resistenti a questo tipo di danneggiamento. Inoltre, poiché nei cicli integrali non sono presenti forni elettrici, le scorie da EAF non vengono quasi mai riutilizzate nel ciclo metallurgico, come invece può accadere per le scorie da BOF.

Poiché, però, le scorie da EAF contengono molto ferro, sono state sviluppate

tecniche per estrarre i metalli presenti e reintrodurli nel ciclo.

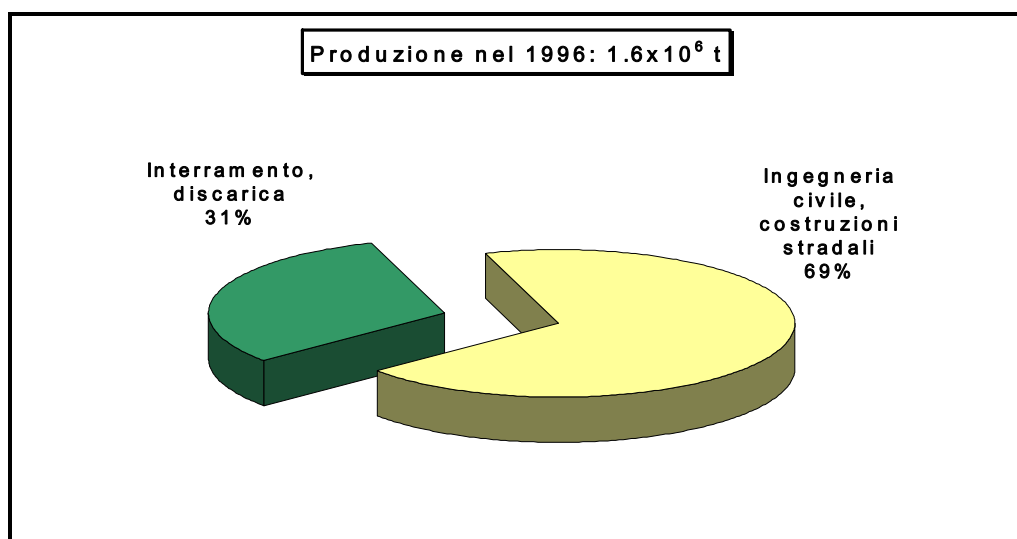


Figura 4.17- Uso di scorie EAF da acciai al carbonio in Germania [3].

Prima di essere utilizzate, tali scorie, debbono essere frantumate e selezionate in base ai vari utilizzi, come sintetizzato nella seguente figura.

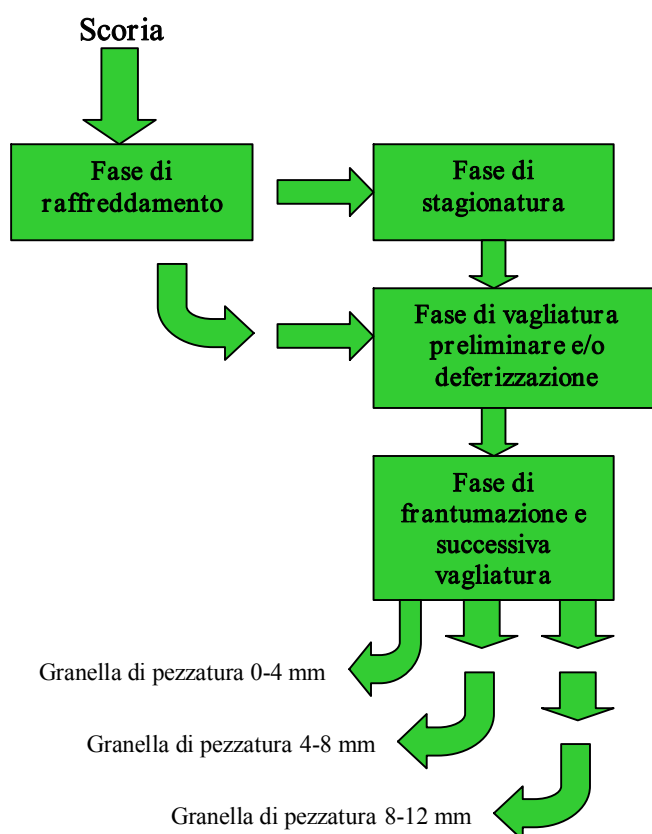


Figura 4.18- schema di flusso semplificato delle fasi di lavorazione delle scorie [14].

Attraverso le fasi di stagionatura, di frantumazione e di vagliatura la scoria grezza viene trasformata in un prodotto generalmente suddiviso in 3 diverse frazioni granulometriche: sabbia e graniglia (pezzatura 0-4 mm), graniglia (4-8 mm), graniglia e pietrischetto (8-12 mm).

L'intero processo produttivo è strettamente integrato con quello siderurgico e gli utilizzi successivi a cui i derivati sono destinati risultano compatibili con la normativa ambientale italiana di riferimento (vedi allegato A).

La scoria da EAF può essere poi facilmente miscelata e compattata, mostrando una resistenza molto superiore dei materiali convenzionali usati nelle costruzioni stradali, e normalmente soddisfa tutti i requisiti per tutti i tipi di manti stradali. Dura nel tempo, ha capacità drenante, e resiste all'abrasione dell'acqua e del traffico.



Figura 4.19- a)Substrato di scorie da EAF in parcheggio per mezzi pesanti, b) argine di protezione della costa marina fatto con scorie da EAF [15].

4.3.2- Scorie EAF da acciai altolegati.

In figura 4.20 sono riportate le produzioni di scoria da acciai legati ed inossidabili in Europa. L'uso di queste scorie è molto difficoltoso a causa

soprattutto dell'alto contenuto di cromo, che coinvolge i già citati motivi ecologici. A causa di ciò la maggior parte di questi materiali rimane inutilizzata.

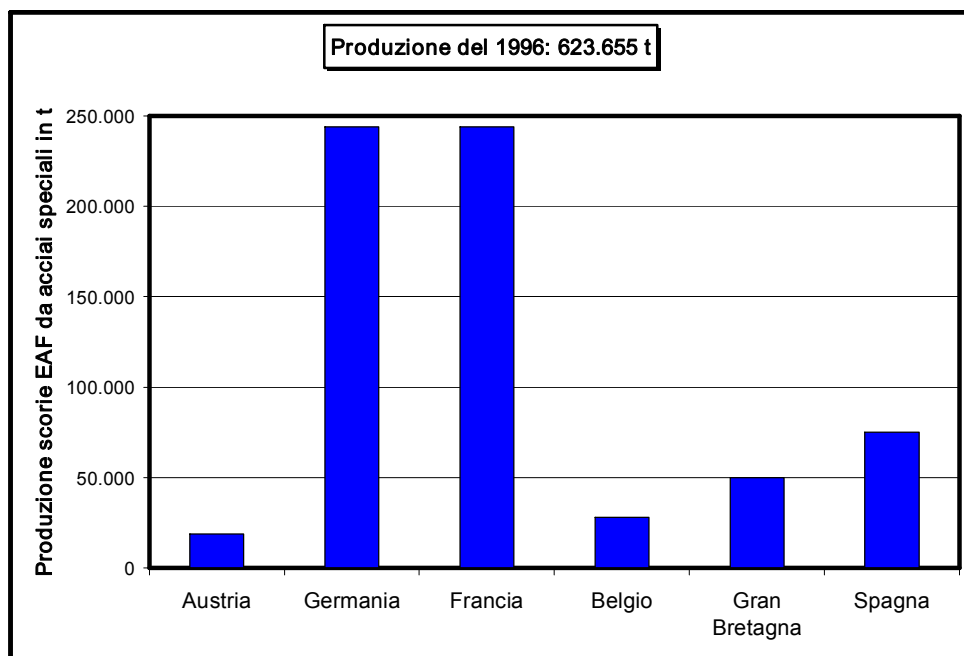


Figura 4.20- Produzione di scoria da EAF da acciai speciali [3].

Sono in atto però importanti ricerche per ridurre il contenuto di cromo in queste scorie e per renderle disponibili a qualche utilizzo.

Il CSM ha effettuato ricerche sulle scorie schiumogene durante la fusione in EAF di acciai inossidabili ad alto tenore di Cr. Sono state aggiunte al bagno di acciaio liquido, alcune miscele di minerale di ferro in pellets, calcare e bricchette di coke. Tale aggiunta genera una intensa schiumosità della scoria. A causa del potere riducente del coke, il cromo, presente nella scoria come ossido, viene ridotto e torna nel bagno. Risultati migliori si possono avere con bricchette costituite da calcare e coke (50/50), ottenendo una schiuma controllata e una buona resa in cromo. L'analisi SEM di campioni di tali scorie ha mostrato la presenza di microscopici cristalli (10-15 μm) costituiti da cromo

e dicalciosilicato, che stabilizzano la schiuma durante la fusione a causa dell'aumento della viscosità.

I progetti in corso mirano all'ottimizzazione dei processi in relazione all'efficienza nell'uso di Cr durante la fusione, e l'obiettivo principale è quello di minimizzare la scorificazione del Cr stesso, limitando così la perdita di elementi di lega e ottenendo scorie con più basso impatto ambientale, in accordo con i seguenti punti:

- ◆ La diminuzione della scorificazione del Cr durante la fusione in EAF permette un risparmio energetico e minori aggiunte di elementi di lega.
- ◆ Stabilizzazione del Cr residuo nelle fasi insolubili in acqua della scoria.
- ◆ Stabilizzazione della scoria.
- ◆ Protezione dell'ambiente nell'uso della scoria.

Uno studio sull'utilizzo di scorie da acciai altolegati, è stato condotto da ACERINOX. Il progetto consiste nella sostituzione della calce e degli altri composti normalmente usati per assorbire in biossido di zolfo dai fumi degli impianti di potenza. Gli esperimenti effettuati hanno però dato scarsi risultati.

4.4-Utilizzo delle scorie da trattamenti di metallurgia secondaria.

Non ci sono dati disponibili circa la produzione di scorie da trattamenti di metallurgia secondaria, ma si può affermare che la loro quantità sia piccola rispetto alle altre tipologie. La loro composizione varia in un ampio intervallo e spesso il loro utilizzo viene fatto insieme alle altre scorie di acciaieria. Probabilmente tali scorie causeranno seri problemi in futuro e ci sono richieste

da parte dei produttori sullo studio di possibili utilizzi. Fin'ora in un solo progetto le scorie da metallurgia secondaria sono state usate come materiale di riempimento.

Poiché le scorie da metallurgia secondaria hanno un elevato contenuto di calce possono trovare applicazione in manufatti cementizi o per la fabbricazione di clinker per cemento.

4.4.1- Scorie da AOD.

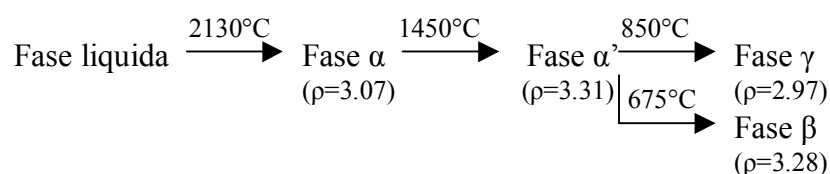
Nella tabella sottostante è riportata la composizione di scorie da AOD prodotte nelle fasi di riduzione e desolforazione.

Tabella 4.1- Composizione scorie da AOD.

Scorie da AOD		
Componenti	Fase di riduzione	Fase di desolforazione
SiO ₂	25.02 %	18.03 %
Al ₂ O ₃	1.67 %	1.52 %
Fe ₃ O ₄	1.67 %	8.33 %
CaO	64.93 %	60.84 %
MgO	1.63 %	2.94 %
SO ₃	0.12 %	0.66 %
Mn ₂ O ₃	1.68 %	0.66%
P ₂ O ₅	0.02 %	0.08 %
TiO ₂	0.25 %	0.21 %
Cr	1.61 %	0.43 %
F	0.46 %	6.80 %
V ₂ O ₅	0.04 %	0.03 %
FeO	0.77 %	5.46 %
S	0.08 %	0.27 %

Le scorie prodotte durante la produzione di acciai inossidabili si polverizzano durante il raffreddamento a causa della trasformazione del 2CaO·SiO₂. Tale fenomeno non causa soltanto problemi ambientali, ma influisce sui possibili riutilizzi della scoria stessa. Non solo, ma a causa delle polveri, anche il deposito in discarica diventa difficoltoso ed in casi particolari si ricorre ad immersione in acqua delle scorie quando sono ancora nelle paiole per limitarne

la polverosità. I metodi utilizzabili per prevenire la polverizzazione coinvolgono aggiunte di SiO_2 alla scoria in modo da aumentare il contenuto di $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_3$ in luogo della Ca_2SiO_4 e di additivi come il B_2O_3 (borace anidra) o $\text{Ca}_4\text{B}_6\text{O}_{11}$ (colemanite), che prevengano la trasformazione dei cristalli in $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Il primo metodo necessita di grandi quantità di SiO_2 , mentre il secondo non influisce sulla composizione e richiede solo piccole quantità di additivi. La quantità, infatti, di stabilizzante necessario deve essere circa lo 0.5% in peso nella scoria. La composizione di queste scorie è costituita principalmente da $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Esiste inoltre una correlazione tra la basicità delle scorie e la formazione delle polveri, che compaiono quando l'indice di basicità è circa 1.4, mentre per un valore di 1.55 si ha completa disintegrazione in particelle fini. Le fasi in cui può esistere il silicato dicalcico possono essere $\alpha, \alpha', \beta, \gamma$, mentre la relazione tra di esse, le temperature di trasformazione e le rispettive densità sono le seguenti [16]:



La trasformazione dalla fase α alla fase α' non desta preoccupazione perché non comporta espansioni volumetriche del materiale, mentre la trasformazione dalla fase α' a quella γ è accompagnata da una riduzione di densità di circa il 14% che causa la completa disintegrazione in polveri fini della scoria. La trasformazione dalla fase α' a quella β non implica, invece, variazioni di volume e si è cercato di favorirla in diversi modi:

- 1) Sostituzione del Si^{4+} con uno ione di raggio minore, o sostituzione del Ca^{2+} con uno ione avente un raggio maggiore.
- 2) Sostituzione di ioni aventi un rapporto C/R (valenza/raggio ionico) minore di 2 o maggiore di 9.5. Il raggio di B^{3+} , P^{5+} e Si^{5+} in coordinazione 4 è:

$$0.22 < 0.33 < 0.4$$

mentre il raggio ionico di Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} in coordinazione 6 è:

$$\begin{array}{ccc} \text{Ba}^{2+} & \text{Sr}^{2+} & \text{Ca}^{2+} \\ 1.36 & > 1.16 & > 0.99 \end{array}$$

- 3) Addizione di 5% di Fe_2O_3 per promuovere la formazione della fase β .
- 4) Addizione di Al e Mo per congelare il silicato di calcico con alluminato e molibdato nella fase β .
- 5) Riduzione in particelle cristalline per mezzo di un rapido raffreddamento dall'alta temperatura senza uso di additivi.

Il primo di questi metodi, nel quale si sostituisce al Si^{4+} uno ione più piccolo come B^{3+} o P^{5+} , è effettivamente realizzabile. Il boro inoltre risulta essere più efficace dei fosfati, in quanto riesce a stabilizzare la fase β in concentrazioni più basse ed inoltre è meno costoso.

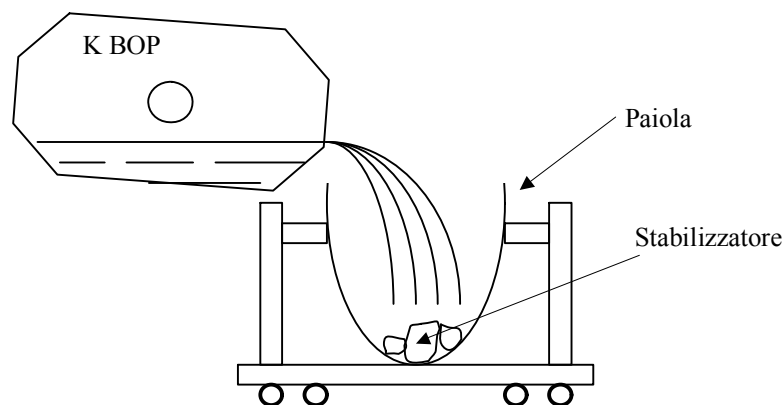


Figura 4.21- Metodo di addizione delle stabilizzatore [16].

Il processo per diffondere il composto stabilizzante nella scoria può essere molto semplice, infatti se non si dispone di sistemi di stirring, basta porre i cristalli dello stabilizzatore direttamente sul fondo della paiola prima della scarifica del forno come mostrato in figura 4.21.

Poiché però la scoria contiene CaO ed MgO, si può avere, dopo un certo invecchiamento della scoria stabilizzata, idratazione di questi componenti. Dopo una stagionatura di alcuni mesi però non si notano più cambiamenti e la scoria può essere usata come materiale per costruzioni stradali, ad esempio. La fase stabilizzata β , inoltre, mostra proprietà idrauliche che danno sufficienti proprietà leganti. Sono stati eseguiti anche test di eluizione con scorie stabilizzate che indicano l'assenza di rilascio di sostanze pericolose.

Tabella 4.2- Risultati test di eluizione su scorie da acciai inossidabili [16].

Campioni	Cr ⁶⁺	T.Cr	As	CN	F
1	ND	ND	ND	ND	5.54 (ppm)
2	ND	ND	ND	ND	9.84
3	ND	ND	ND	ND	3.23
*	< 0.05	< 0.5	< 0.05	ND	< 10

*: Effluent standards
ND: None detection

Presso le acciaierie di Terni sono state effettuati attività sperimentali attraverso l'utilizzo di tetraborato di sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), aggiunto nella scoria liquida dentro la paiola di raccolta dopo la scorifica. Nella Figura 4.22 sono mostrati due campioni della stessa scoria con e senza trattamento.

L'utilizzo delle scorie da acciai inossidabili per la produzione di cemento e calcestruzzo è vincolata dal contenuto di cromo. Infatti, da studi scientifici

della commissione europea, è emerso che contenuti l'esposizione a contenuti di Cr VI tra 1,2 e 1,4 ppm si hanno reazioni allergiche. Per questo motivo e per garantire un elevato livello di protezione sociale e ambientale, la Commissione è tenuta ad adottare iniziative volte a ridurre il livello di cromo nel cemento entro e non oltre due anni [18].

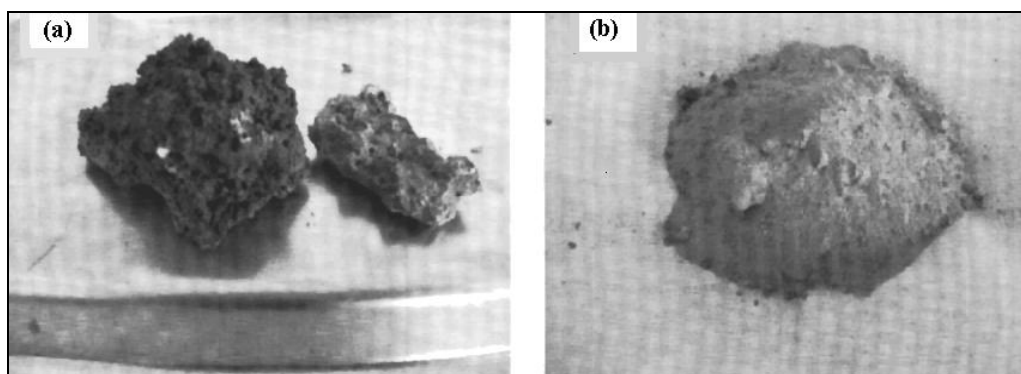


Figura 4.22- Campioni di scoria trattati con tetraborato di sodio (a) e non trattati (b) [17].

Dal punto di vista tecnologico, i cementi ricchi di cromo mostrano una elevata durezza durante il periodo iniziale della stagionatura. Questo fatto è stato usato in alcuni casi per produrre cementi a presa rapida con elevata resistenza. Il cromo, inoltre favorisce la cottura di alcune miscele della carica del clinker, in concentrazioni dell'1%. Elevate concentrazioni però favoriscono l'espansione dei solfati. In alcuni casi il Cr (VI) accelera l'idratazione del cemento.

Nelle acciaierie Posco in Korea è stato messo a punto un processo per il trattamento delle scorie da acciai inossidabili che prevede la frantumazione della scoria ancora calda in frammenti di dimensioni inferiori a 200 mm. Prima di raffreddarle in un apposito raffreddatore rotante, queste vengono ulteriormente macinate. Questo metodo sembra risolvere il problema della generazione delle polveri nelle fosse di raffreddamento e del consumo energetico e idrico del processo di raffreddamento [19].

Capitolo V

Conclusioni.

Dalle informazioni raccolte appare più o meno chiaramente che la soluzione del problema scorie è di vitale importanza per l'industria siderurgica. L'impegno rivolto a limitare, riutilizzare, bonificare le scorie di tutti i tipi, porterà sicuramente molti benefici e non solo all'ambiente, ma anche all'immagine dell'industria stessa. E' ovvio a mio avviso, che in molti casi la stringente legislatura ambientale che si sta instaurando nei paesi occidentali, tenderà a favorire le produzioni siderurgiche nei paesi in via di sviluppo che si mostrano più appetibili soprattutto qualora sia necessaria la costruzione di nuovi impianti. Non si può però prescindere dalla soluzione dei problemi principali in quanto lo sviluppo tecnologico futuro dell'occidente dipende anche dalla soluzione dei problemi che affliggono l'industria. Quella siderurgica è un settore trainante dell'economia, che da ancora il suo forte contributo sia sociale che tecnologico e che trarrà anche un forte profitto economico dai by-product che riuscirà a piazzare sul mercato.

Le previsioni e gli auspici sul riutilizzo e la trasformazione delle scorie dicono che in futuro tenderà ad aumentare la produzione di scorie granulate rispetto a quelle cristallizzate, le quali perderanno di importanza nelle costruzioni stradali in quanto tendono a rilasciare solfati, nei confronti dei quali la legislazione europea è molto stringente. Un ulteriore problema però si pone nella produzione di scoria granulata che richiede l'impiego di grandi quantità di acqua ed energia. L'uso di scorie da BOF è stato limitato nell'industria delle costruzioni, soprattutto in passato, alle applicazioni di minor pregio, ma le

caratteristiche meccaniche e il miglioramento della stabilità volumetrica ne faranno un materiale più appetibile.

La produzione di acciaio da EAF in Europa è molto importante e l'utilizzo delle scorie di questo processo è un problema ancora da risolvere. L'aumento dei costi di smaltimento in discarica stanno però rendendo economicamente vantaggioso il riutilizzo di questi materiali che hanno caratteristiche comparabili con le scorie da BOF ma hanno una migliore stabilità volumetrica.

Le scorie da acciai altolegati sono prevalentemente smaltite in discarica a causa dell'alto contenuto di metalli pesanti tra cui principalmente il cromo. La disintegrazione delle scorie da AOD rende questo materiale inutilizzabile nell'industria delle costruzioni, ma la ricerca su questo tipo di scorie è urgente e necessaria per le future produzioni di acciai inossidabili.

L'utilizzazione nel lungo termine delle scorie come aggregati nei calcestruzzi, potrà causare dei problemi di competitività con altri materiali o di restrizioni ambientali. Sarà quindi necessario assicurare l'impiego delle scorie studiando la possibilità di trasformare le scorie in prodotti liberi da un'immagine negativa. Indagini in corso mirano alla trasformazione delle scorie in minerali consumabili come leganti idraulici e polveri metallurgiche. Alcuni processi che la ricerca metterà a punto richiederanno più investimenti di quelli fatti fin'ora. Sarà bene che l'industria siderurgica abbia tra le mani soluzioni di riserva in questo campo e in questo entra il ruolo della ricerca nell'intera vicenda scorie.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] SCHRIFTENREIHE DER FORSCHUNGSGEMINSCHAFT EISENHÜTTENACHLACKEN, 2000 (FEhS) *Iron and Steel Slag - Properties and Utilisation- Reports from 1974- 2000*, Duisburg, FEhS.
- [2] NATIONAL SLAG ASSOCIATION, 2000, “What is Slag?”, NSA, 22 Nov. 2003, www.nationalslagassoc.org/Slag_Information.html
- [3] BALCÁZAR, N., ET AL., *Summary report on RTD in iron and steel slags: development and perspectives*, ECSC.
- [4] AUSTRALASIAN SLAG ASSOCIATION, 2003, “Slag Product”, ASA, 2 Dic. 2003, www.asa-inc.org.au/frames.htm
- [5] AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE, “Environmental Progress in the Steel Industry”, 2003, AISI, www.steel.org/learning/howmade/eaf.html
- [6] GEISELER, J., 1985, “Environmental Impact of Iron and Steel Making Slags”, 10 Dic. 2003, www.asa-inc.org.au/frames.htm
- [7] PILLAY , K.- VON BLOTTNITZ- H., PETERSEN, J., 2003, “Ageing of chromium(III)- bearing slag and its relation to the atmospheric oxidation of solid chromium(III)-oxide in the presence of calcium oxide”, Pergamon.
- [8] SCIENTIFIC COMMITTEE ON TOXICITY, ECOTOXICITY AND THE ENVIRONMENT , 2002, 2Risks to health from chromium VI in cement”, Brussels.
- [9] SLAG CEMENT ASSOCIATION, 2003, *Slag cement and the environment*, SCA, Sugar Land.
- [10] FEhS, 1999, “Iron and Steel Slags, production and applications”, 22 Dic. 2003, www.fehs.de/ukpages/gbpages/schlacken/schlacken.html
- [11] MALHOTRA, S. K.- TEHRI, S. P., 1995, “Development of bricks from granulated blast furnace slag”, Elsevier, Elsevier Science Ltd.
- [12] LEVY, 2002, “Slag Application Technology”, 11 Dic. 2003, www.edwlevy.com/Slag%20Technology/Application%20Technology/default.asp
- [13] AUSTRALASIAN SLAG ASSOCIATION, 1994, “Utilization of steel slag”, 22 Dic. 2003 www.asa-inc.org.au/frames.htm

- [14] DEL FABBRO, M.- STEFANETTI, M.-CESCHIA, C.,2000, "Impiego dei derivati delle scorie di forno ad arco elettrico come materiale eco-compatibile nella sovrastruttura stradale", XI convegno nazionale S.I.I.V.
- [15] SHIVARAMA, M.S., DESAI, S. G., 2000, "Characterisation and application of electric arc furnace steel slag for road works", Essar Steel Ltd.
- [16] SEKI, A., ET AL., 1986, "Development of dusting prevention stabilizer for stainless steel slag", Kawasaki steel technical report.
- [17] CAPODILUPO, D., 2000, *Zero Wastes in siderurgia. Un progetto solo per l'ambiente?*, Terni, ICSIM.
- [18] COMMISSIONE EUROPEA PER L'AMBIENTE, LA SANITA' PUBBLICA E LA POLITICA DEI CONSUMATORI, 2003, Emendamento 25.
- [19] POSCO, 2002, "Dry-cooling Treatment Technology of Stainless Steel AOD Slag", 7 Gen.2004, www.posco.co.kr/en/sustain/environment02_04.html

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
(Supplemento ordinario n. 72 alla Gazzetta Ufficiale 16 aprile 1998, n. 88)

IL MINISTERO DELL'AMBIENTE

DI CONCERTO CON

MINISTRI DELLA SANITÀ, DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E
DELL'ARTIGIANATO E PER LE POLITICHE AGRICOLE

VISTO il decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, recante "attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CEE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio";

VISTO il decreto legislativo 8 novembre 1997, n. 389, recante modifiche ed integrazioni al decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, in materia di rifiuti pericolosi di imballaggi e di rifiuti di imballaggi;

CONSIDERATO che ai sensi dell'art. 2, del predetto decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, l'esercizio delle attività di riciclaggio e di recupero dei rifiuti deve assicurare un'elevata protezione dell'ambiente e controlli efficaci, e che i rifiuti devono essere recuperati senza pericolo per la salute dell'uomo e senza usare procedimenti o metodi che potrebbero recare pregiudizio all'ambiente;

CONSIDERATO che al fine di garantire un elevato livello di tutela dell'ambiente e controlli efficaci l'art. 33 del predetto decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, stabilisce che le attività di recupero possono essere sottoposte a procedure semplificate sulla base di apposite condizioni e norme tecniche che devono fissare in particolare:

- a) le quantità massime recuperabili;
- b) la provenienza, i tipi e le caratteristiche dei rifiuti, nonché le condizioni specifiche di utilizzo degli stessi;
- c) le prescrizioni necessarie per assicurare che i rifiuti siano recuperati senza pericolo per la salute dell'uomo e senza usare procedimenti e metodi che potrebbero recare pregiudizio dell'ambiente;

CONSIDERATO che ai sensi dell'art. 33, comma 7, del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, la procedura semplificata sostituisce l'autorizzazione di cui all'art. 15, lettera a), del decreto del Presidente della

Repubblica 24 maggio 1988, n. 203, limitatamente alle variazioni qualitative e quantitative determinate dai rifiuti sottoposti ad attività di recupero semplificate, e che pertanto a tali fini è necessario fissare i limiti di emissione per ciascuna delle attività di recupero predette;

VISTO il decreto legislativo 4 giugno 1997, n. 143, recante conferimento alle regioni delle funzioni amministrative in materia di agricoltura e pesca e di riorganizzazione dell'amministrazione centrale, con il quale è stato soppresso il Ministero delle risorse agricole, alimentari e forestali ed è stato istituito il Ministero per le politiche agricole;

VISTA la comunicazione al Presidente del Consiglio dei Ministri, di cui alla nota U.L./98/2219 del 5 febbraio 1998;

Decreta:

ARTICOLO 1

Principi generali

1. Le attività, i procedimenti e i metodi di recupero di ciascuna delle tipologie di rifiuti individuati dal presente decreto non devono costituire un pericolo per la salute dell'uomo e recare pregiudizio all'ambiente, e in particolare non devono:

- a) creare rischi per l'acqua, l'aria, il suolo e per la fauna e la flora;
- b) causare inconvenienti da rumori e odori;
- c) danneggiare il paesaggio e i siti di particolare interesse.

2. Negli allegati 1, 2 e 3 sono definite le norme tecniche generali che, ai fini del comma 1, individuano i tipi di rifiuti non pericolosi e fissano, per ciascun tipo di rifiuto e per ogni attività e metodo di recupero degli stessi, le condizioni specifiche in base alle quali l'esercizio di tali attività è sottoposto alle procedure semplificate di cui all'articolo 33, del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modifiche e integrazioni.

3. Le attività, i procedimenti e i metodi di recupero di ogni tipologia di rifiuto, disciplinati dal presente decreto, devono rispettare le norme vigenti in materia di tutela della salute dell'uomo e dell'ambiente, nonché di sicurezza sul lavoro; e in particolare:

- a) le acque di scarico risultanti dalle attività di recupero dei rifiuti disciplinate dal presente decreto devono rispettare le prescrizioni e valori limite previsti dalla legge 10 maggio 1976, n. 319, e dai decreti legislativi 27 gennaio 1992, n. 132, e 27 gennaio 1992, n. 133, e successive modifiche e integrazioni;
- b) le emissioni in atmosfera risultanti dalle attività di recupero disciplinate dal presente decreto devono, per quanto non previsto dal decreto medesimo, essere conformi alle disposizioni di cui al decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203, e successive modifiche e integrazioni.

4. Le procedure semplificate disciplinate dal presente decreto si applicano esclusivamente alle operazioni di recupero specificate ed ai rifiuti individuati dai rispettivi codici e descritti negli allegati.

ARTICOLO 2

Definizioni

1. Ai fini dell'applicazione del presente decreto si intende per:

- a) co-combustione: utilizzazione mista di combustibili e rifiuti, compreso il combustibile da rifiuto (CDR);
- b) impianto dedicato: impianto destinato esclusivamente al recupero energetico dei rifiuti, compreso il combustibile da rifiuto (CDR);
- c) impianto termico: impianto industriale per la produzione di energia, con esclusione degli impianti termici per usi civili;
- d) raccolta finalizzata: raccolta di frazioni omogenee di rifiuti speciali destinati ad attività di recupero.

ARTICOLO 3

Recupero di materia

1. Le attività, i procedimenti e i metodi di riciclaggio e di recupero di materia individuati nell'allegato 1 devono garantire l'ottenimento di prodotti o di materie prime o di materie prime secondarie con caratteristiche merceologiche conformi alla normativa tecnica di settore o, comunque, nelle forme usualmente commercializzate. In particolare, i prodotti, le materie prime e le materie prime secondarie ottenuti dal riciclaggio e dal recupero dei rifiuti individuati dal presente decreto non devono presentare caratteristiche di pericolo

superiori a quelle dei prodotti e delle materie ottenuti dalla lavorazione di materie prime vergini.

2. I prodotti ottenuti dal recupero dei rifiuti, individuati ai sensi del presente decreto e destinati a venire a contatto con alimenti per il consumo umano, devono inoltre rispettare i requisiti richiesti dal decreto del Ministro della sanità 21 marzo 1973, e successive modifiche e integrazioni.
3. Restano sottoposti al regime dei rifiuti i prodotti, le materie prime e le materie prime secondarie ottenuti dalle attività di recupero che non vengono destinati in modo effettivo ed oggettivo all'utilizzo nei cicli di consumo o di produzione.

ARTICOLO 4

Recupero energetico

1. Le attività di recupero energetico individuate nell'allegato 2 devono garantire, al netto degli autoconsumi dell'impianto di recupero, la produzione di una quota minima di trasformazione del potere calorifico del rifiuto in energia termica pari al 75% su base annua oppure la produzione di una quota minima percentuale di trasformazione del potere calorifico dei rifiuti in energia elettrica determinata su base annua secondo la seguente formula:

$$\text{potenza elettrica (espressa in MW)} \\ 16 + \frac{\text{-----}}{5}$$

2. La formula di calcolo di cui al comma 1 non si applica quando la quota minima di trasformazione del potere calorifico dei rifiuti in energia elettrica assicurata dall'impianto di recupero è superiore al 27% su base annua.
3. Qualora la quota minima percentuale di trasformazione del potere calorifico dei rifiuti in energia elettrica, calcolata ai sensi del comma 1, non sia raggiunta, l'utilizzo di rifiuti in schemi cogenerativi per la produzione combinata di energia elettrica e calore deve garantire una quota di trasformazione complessiva del potere calorifico del rifiuto, in energia termica ed in energia elettrica, non inferiore al 65% su base annua.

ARTICOLO 5

Recupero ambientale

1. Le attività di recupero ambientale individuate nell'allegato 1 consistono nella restituzione di aree degradate ad usi produttivi o sociali attraverso rimodellamenti morfologici.
2. L'utilizzo dei rifiuti nelle attività di recupero di cui al comma 1 è sottoposto alle procedure semplificate previste dall'articolo 33, del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, a condizione che:
 - a) i rifiuti non siano pericolosi;
 - b) sia previsto e disciplinato da apposito progetto approvato dall'autorità competente;
 - c) sia effettuato nel rispetto delle norme tecniche e delle condizioni specifiche previste dal presente decreto per la singola tipologia di rifiuto impiegato, nonché nel rispetto del progetto di cui alla lettera b);
 - d) sia compatibile con le caratteristiche chimico-fisiche, idrogeologiche e geomorfologiche dell'area da recuperare.

ARTICOLO 6

Messa in riserva

1. La messa in riserva dei rifiuti non pericolosi individuati e destinati ad una delle attività comprese negli allegati 1 e 2 è sottoposta alle disposizioni di cui all'articolo 33, del

decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, qualora vengano rispettate le seguenti condizioni:

- a) i rifiuti da recuperare devono essere stoccati separatamente dalle materie prime eventualmente presenti nell'impianto;
- b) i rifiuti incompatibili, suscettibili cioè di reagire pericolosamente tra di loro e che possono dare luogo alla formazione di prodotti esplosivi, infiammabili o tossici, ovvero allo sviluppo di notevoli quantità di calore, devono essere stoccati in modo che non possano venire a contatto tra di loro;
- c) ove la messa in riserva dei rifiuti avvenga in cumuli, questi devono essere realizzati su basamenti pavimentati o, qualora sia richiesto dalle caratteristiche del rifiuto, su basamenti impermeabili che permettano la separazione dei rifiuti dal suolo sottostante;
- d) i rifiuti stoccati in cumuli, se polverulenti, devono essere protetti dall'azione del vento;
- e) ove i rifiuti siano allo stato liquido e lo stoccaggio avvenga in serbatoio fuori terra, questo deve essere dotato di un bacino di contenimento di capacità pari all'intero volume del serbatoio. Qualora, in uno stesso insediamento vi siano più serbatoi, potrà essere realizzato un solo bacino di contenimento di capacità uguale alla terza parte di quella complessiva effettiva dei serbatoi stessi. In ogni caso, il bacino deve essere di capacità pari a quella del più grande dei serbatoi.

ARTICOLO 7

Quantità

1. Fatto salvo quanto specificatamente previsto negli allegati, le quantità massime annue di rifiuti, impiegabili nelle attività di recupero disciplinate dal presente decreto, sono determinate dalla potenzialità annua dell'impianto in cui si effettua l'attività al netto della materia prima eventualmente impiegata e senza creare rischi per la salute dell'uomo e per l'ambiente.
2. Il deposito per la messa in riserva di rifiuti di cui al comma 1, dell'articolo 6, non può avvenire per un periodo superiore ad un anno e comunque in quantità superiori a quelle recuperabili nello stesso periodo.
3. Le operazioni di messa in riserva di rifiuti infiammabili o putrescibili effettuate presso gli impianti dove si svolgono esclusivamente le operazioni di recupero identificate con il codice R13 sono sottoposte a procedura semplificata solo se le quantità in deposito non superino i 600 metri cubi e il deposito non si protragga per un periodo superiore ad un anno.
4. Per le attività di recupero energetico di cui all'allegato 2, la quantità massima di rifiuti è definita in funzione del potere calorifico del rifiuto, della potenza termica nominale dell'impianto in cui avviene il recupero energetico e del tempo di funzionamento stimato per ogni singolo impianto di recupero.
5. Le quantità annue di rifiuti avviati al recupero devono essere indicate nella comunicazione di inizio di attività, precisando il rispetto delle condizioni di cui al presente articolo.

ARTICOLO 8

Campionamenti e analisi

1. Il campionamento dei rifiuti ai fini della loro caratterizzazione chimico-fisica deve essere effettuato in modo tale da ottenere un campione rappresentativo secondo i criteri elaborati dal CNR-IRSA quaderno 64, metodi analitici sui fanghi, volume 3 del gennaio 1985, in quanto applicabili.
2. Le analisi su detti campioni, ai fini della caratterizzazione del rifiuto, devono essere effettuate secondo metodiche standardizzate o riconosciute valide a livello nazionale, comunitario o internazionale.
3. Le analisi di cui al comma 2 devono essere effettuate almeno ad ogni inizio di attività e, successivamente, ogni due anni e, comunque, ogni volta che intervengano delle modifiche sostanziali nel processo di recupero dei rifiuti.

ARTICOLO 9

Test di cessione

1. I test di cessione, qualora previsti nell'allegato 1, devono essere eseguiti su un campione ottenuto nella stessa forma fisica prevista nelle condizioni finali d'uso.
2. I test di cessione previsti in allegato 1 devono essere eseguiti secondo le procedure previste in allegato 3 al presente decreto.
3. I test di cessione devono essere effettuati almeno ogni inizio di attività e, successivamente, ogni due anni e, comunque, ogni volta che intervengano modifiche sostanziali nel processo di recupero dei rifiuti.

ARTICOLO 10

Requisiti soggettivi

1. Ai fini dell'applicazione della procedura semplificata di cui all'articolo 33, comma 1, del decreto legislativo 22 febbraio 1997, n. 22, alle attività di recupero disciplinate dal presente decreto, il titolare dell'impresa, nel caso di impresa individuale, i soci amministratori delle società in nome collettivo e gli accomandatari delle società in accomandita semplice, gli amministratori muniti di rappresentanza, in tutti gli altri casi, e gli amministratori di società commerciali legalmente costituite appartenenti a Stati membri della UE ovvero a Stati che concedano il trattamento di reciprocità:
 - a) devono essere cittadini italiani, cittadini di Stati membri della UE oppure cittadini, residenti in Italia, di un altro Stato che riconosca analogo diritto ai cittadini italiani;
 - b) devono essere domiciliati, residenti ovvero con sede o una stabile organizzazione in Italia;
 - c) devono essere iscritti nel registro delle imprese, ad eccezione delle imprese individuali;
 - d) non devono trovarsi in stato di fallimento, di liquidazione, di cessazione di attività o di concordato preventivo e in qualsiasi altra situazione equivalente secondo la legislazione straniera;
 - e) non devono aver riportato condanne con sentenza passata in giudicato, salvi gli effetti della riabilitazione e della sospensione della pena:
 1. a pena detentiva per reati previsti dalle norme a tutela dell'ambiente;
 2. alla reclusione per un tempo non inferiore ad un anno per un delitto contro la pubblica amministrazione, contro la fede pubblica, contro il patrimonio, contro l'ordine pubblico, contro l'economia pubblica, ovvero per un delitto in materia tributaria;
 3. alla reclusione per un tempo non inferiore a due anni per un qualunque delitto non colposo;
 - f) devono essere in regola con gli obblighi relativi al pagamento dei contributi previdenziali e assistenziali a favore dei lavoratori, secondo la legislazione italiana o quella del Paese di residenza;
 - g) non devono essere sottoposti a misure di prevenzione di cui all'articolo 3, della legge 27 dicembre 1956, n. 1423, e successive modifiche ed integrazioni;
 - h) non devono essersi resi colpevoli di false dichiarazioni nel fornire informazioni che possono essere richieste ai sensi del presente articolo.

ARTICOLO 11

Norme transitorie

1. I valori ed i sistemi di controllo delle emissioni derivanti dalle attività di recupero di rifiuti individuati negli allegati 1 e 2, in esercizio ai sensi dell'articolo 33, comma 6, del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, devono essere adeguati ai limiti ed alle modalità di monitoraggio previsti dai predetti allegati entro sedici mesi dalla data di entrata in vigore del presente decreto.
2. Le attività di recupero dei rifiuti individuati alle voci 6, limitatamente ai poliaccoppiati, 7, 9 e 14 dell'allegato 1 al decreto ministeriale 16 gennaio 1995, pubblicato nel supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale 30 gennaio 1995, n. 24, in esercizio ai sensi dell'articolo 33, comma 6, del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, devono

adeguarsi alle disposizioni fissate alla voce 1, punto 1.1, dell'allegato 2 al presente decreto, entro 3 mesi dall'entrata in vigore dello stesso. Sino a tale data l'esercizio delle predette attività di recupero continua ad essere consentito secondo le modalità e nel rispetto delle condizioni, delle prescrizioni e delle norme tecniche stabilite dal citato decreto ministeriale 16 gennaio 1995.

3. Ai sensi dell'articolo 33, comma 6, del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, dalla data di entrata in vigore del presente decreto sono abrogate le norme tecniche del decreto del Ministro dell'ambiente 5 settembre 1994, pubblicato nel supplemento ordinario n. 126, alla Gazzetta Ufficiale 10 settembre 1994, n. 212, e del decreto del Ministro dell'ambiente 16 gennaio 1995, pubblicato nel supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale 30 gennaio 1995, n. 24, che disciplinano le attività di recupero dei rifiuti non pericolosi.

Il presente decreto entra in vigore il giorno successivo a quello della sua pubblicazione nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana.

Il Ministro dell'ambiente

RONCHI

Il Ministro della sanità

BINDI

Il Ministero dell'industria, del commercio e dell'artigianato

BERSANI

Il Ministero per le politiche agricole

PINTO

Articoli del DM 2/febbraio/1998 riguardanti le scorie di acciaieria

ALLEGATO 1

SUBALLEGATO 1

NORME TECNICHE GENERALI PER IL RECUPERO DI MATERIA DAI RIFIUTI NON PERICOLOSI

4. RIFIUTI CONTENENTI METALLI DERIVATI DALLA FONDERIA, FUSIONE E RAFFINAZIONE DI METALLI

.....
Omissis
.....

4.4 Tipologia: scorie di acciaieria, scorie provenienti dalla fusione in forni elettrici, a combustibile o in convertitori a ossigeno di leghe di metalli ferrosi e dai successivi trattamenti di affinazione delle stesse [100202] [100903] [100201]

4.4.1 Provenienza: fonderie di seconda fusione di ghisa e di acciaio, produzione di ferroleghie, industria siderurgica.

4.4.2 Caratteristiche del rifiuto: scorie granulate o uniblocchi più dell'80% in peso di SiO₂, CaO, Al₂O₃, MgO, MnO e FeO.

4.4.3 Attività di recupero:

- a) cementifici [R5];

- b) produzione di conglomerati cementizi per l'edilizia e il territorio [R5];
- c) industria vetraria [R5];
- d) acciaierie e fonderie di prima e seconda fusione per il recupero di materiali ferrosi e non ferrosi[R4];
- e) formazione di rilevati, sottofondi stradali e massicciate ferroviarie (il recupero è subordinato all'esecuzione del test di cessione sul rifiuto tal quale secondo il metodo in allegato 3 al presente decreto) [R5];
- f) utilizzo per recupero ambientali (il recupero è subordinato all'esecuzione del test di cessione sul rifiuto tal quale secondo il metodo in allegato 3 al presente decreto) [R10];
- g) utilizzo per copertura di discariche per RSU; la percentuale di rifiuti utilizzabile in miscela con la materia prima non dovrà essere superiore al 30% in peso (il recupero è subordinato all'esecuzione del test di cessione sul rifiuto tal quale secondo il metodo in allegato 3 al presente decreto) [R5];

4.4.4 Caratteristiche delle materie prime e/o dei prodotti ottenuti:

- a) cemento nelle forme usualmente commercializzate
- b) conglomerati cementizi per l'edilizia e laterizi nelle forme usualmente commercializzate;
- c) vetro nelle forme usualmente commercializzate;
- d) metalli ferrosi e leghe metalliche nelle forme usualmente commercializzate;

.....
Omissis
.....

Allegato 3 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.

Test di cessione

Principio del metodo

L'eluizione dei componenti viene effettuata tramite immersione del campione in acqua deionizzata, la quale viene rinnovata ad intervalli di tempo prestabiliti, per un totale di durata della prova di 16 giorni,

1. Materiale da sottoporre ad analisi

Il campione da sottoporre ad analisi deve essere nella stessa forma fisica in cui si prevede l'impiego. Il campione da sottoporre ad analisi deve essere rappresentativo della totalità del materiale da esaminare, e comunque non meno di 100 mg. Per i materiali inertizzati il test va condotto dopo un periodo sufficientemente lungo dalla loro preparazione (un mese minimo) al fine di

minimizzare le variazioni dovute ai cambiamenti nella struttura porosa e nella fase minerale. Determinare il volume (V_p) del materiale da sottoporre ad analisi in litri, ed il peso in Kg.

2. Reagenti

Usare solo reagenti puri per analisi e acqua deionizzata.
Acido nitrico, concentrazione 1M HNO_3 .

3. Attrezzature e strumentazione

I contenitori utilizzati debbono poter esser chiusi al fine di evitare l'esposizione all'anidride carbonica atmosferica che può causare variazioni di pH. Infatti la riproducibilità del test è alterata da variazioni del pH della soluzione estraente durante il test.

Tali contenitori possono essere in polietilene, polipropilene o altri materiali, purché non contaminino gli eluati con gli elementi che debbono essere ricercati. La grandezza dei contenitori deve essere tale che possa contenere un rapporto in peso tra campione e soluzione estraente uguale a 5. Inoltre la grandezza del contenitore deve permettere che il campione possa essere immerso almeno 2 cm sotto il livello dell'acqua. Sul fondo del contenitore va posto un supporto al fine di permettere un contatto diretto di tutta la superficie del campione con l'acqua.

Lavare i contenitori prima dell'uso con una soluzione di acido nitrico 1M e di seguito sciacquare con acqua deionizzata al fine di rimuovere ogni traccia dell'acido.

I filtri utilizzati devono avere un diametro dei pori di $0,45 \mu m$.

I filtri prima dell'uso devono essere lavati con la soluzione di acido nitrico 1M al fine di allontanare eventuali contaminanti.

I contenitori per la conservazione delle soluzioni di eluizione ottenute devono essere in polietilene o altri materiali simili. Lavare tali contenitori con soluzione di acido nitrico 1M prima dell'uso.

Per la determinazione nelle soluzioni estraenti dei microelementi metallici di interesse si possono utilizzare metodi strumentali scientificamente validi, quali ad esempio: la spettrofotometria di assorbimento atomico, la spettrofotometria plasma indotto (ICP) ecc.

4. Determinazione dei componenti eluiti dai campioni solidi analizzati

Procedura

Lavaggio dei recipienti con acido nitrico 1M e successivamente risciacquati varie volte con acqua deionizzata.

Il test va condotto ad una temperatura di $20 \pm 5 \text{ }^\circ C$.

Registrare la temperatura media durante ogni intervallo del test.

Porre nel recipiente un volume d'acqua pari a $V = 5 \times V_p$.

Il campione deve essere immerso completamente e la parte superiore del campione deve essere almeno 2 cm al di sotto della superficie dell'acqua.

Rinnovare l'acqua del recipiente dopo 2, 8, 24, 48, 72, 102, 168, e 384 ore (16 giorni). Prendere accuratamente nota dei tempi di rinnovo della fase liquida. Nel primo o nei primi due cicli di eluizione si possono verificare fenomeni di rilascio superficiale.

Filtrare e/o comunque separare le soluzioni estrente ottenute da ciascuno step eventualmente con una membrana filtrante (*) e acidificare il campione dopo la misurazione del pH e della conducibilità con acido nitrico 1M a pH=2. Non acidificare una parte della soluzione estrente per analizzare gli anioni e sostanze alogenate (solfati, nitrati, cloruri).

Analizzare i campioni acidificati prima possibile, ma tutti in un'unica sequenza analitica secondo una procedura standardizzata.

Le determinazioni analitiche per la ricerca dei microinquinanti andranno effettuate su ogni soluzione ottenuta dalle otto fasi di eluizione (2, 8, 24, 48, 72, 102, 168, e 384 ore) ricercando i parametri significativi e rappresentativi del campione in esame. Il confronto con i valori limite stabiliti nella tabella seguente andrà effettuato con un valore risultante dalla sommatoria delle concentrazioni riscontrate nelle soluzioni ottenute nelle singole otto fasi di estrazione. Mentre per il parametro pH il range 5,5-12 andrà rispettato per ognuna delle soluzioni ottenute nelle 8 fasi estrattive.

(*) Se il test viene effettuato su materiali di granulometria fine, nella fase di filtrazione tali materiali possono rimanere adesi sul filtro; pertanto ove possibile si dovrà unire tale materiale alla fase solida filtrata e procedere ai successivi step di eluizione.

Parametri	Unità di misura	Concentrazioni limite	mg/l
Nitrati	mg/l NO ₃	50	50
Fluoruri	mg/l F	1,5	1.5
Solfati	mg/l SO	250	250
Cloruri	mg/l Cl	200	200
Cianuri	µg/l Cn	50	0.050
Bario	mg/l Ba	1	1
Rame	mg/Cu	0,05	0.05
Zinco	mg/l Zn	3	3
Berillio	µg/l Be	10	0.010
Cobalto	µg/l Co	250	0.250
Nichel	µg/l Ni	10	0.010
Vanadio	µg/l V	250	0.250
Arsenico	µg/l As	50	0.050
Cadmio	µg/l Cd	5	0.005
Cromo totale	µg/l Cr	50	0.050
Piombo	µg/l Pb	50	0.050
Selenio	µg/l Se	10	0.010
Mercurio	µg/l Hg	1	0.001
Amianto	mg/l	30	30
COD	mg/l	30	30
PH		5,5 ÷ 12,0	