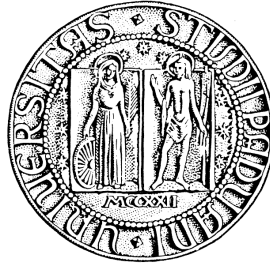


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**



**FACOLTÀ DI INGEGNERIA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA – SETTORE  
MATERIALI**

**Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali**

**TESI DI LAUREA**

**CARATTERIZZAZIONE DI VETROCERAMICHE  
DA RIFIUTI INORGANICI VETRIFICATI**

*Relatore: Ing. Enrico Bernardo*

*Laureando: DARIO BENETTON*

**ANNO ACCADEMICO 2009/2010**







# INDICE

	<b>INTRODUZIONE</b>	1
<b>1</b>	<b>LA VETRIFICAZIONE</b>	3
1.1	<i>Introduzione</i>	3
1.2	<i>La vetrificazione</i>	4
1.3	<i>Impianti e processi di vetrificazione</i>	7
	Riferimenti bibliografici	13
<b>2</b>	<b>I MATERIALI DI RIFIUTO</b>	15
2.1	<i>Introduzione</i>	15
2.2	<i>I materiali di rifiuto</i>	15
2.2.1	<i>Scoria d'altoforno</i>	15
2.2.2	<i>Fly ash (cenere volante)</i>	16
2.2.3	<i>Fanghi o depositi</i>	17
2.2.4	<i>Rifiuti contenenti amianto</i>	17
2.2.5	<i>Rottame di vetro</i>	18
2.3	<i>Riepilogo</i>	18
	Riferimenti bibliografici	20
<b>3</b>	<b>VALORIZZAZIONE DEL RIFIUTO VETRIFICATO</b>	21
3.1	<i>Introduzione</i>	21
3.2	<i>Vetroceramiche ottenute da nucleazione e accrescimento</i>	22
3.3	<i>Vetroceramiche ottenute da sinter-cristallizzazione</i>	24
3.4	<i>Vetroceramiche da processo petrurgico</i>	26
3.5	<i>Fibre</i>	26
3.6	<i>Vetri e vetroceramiche cellulari</i>	27
3.7	<i>Compositi a matrice vetrosa e vetroceramica</i>	28
3.8	<i>Ulteriori applicazioni</i>	28
	Riferimenti bibliografici	29
<b>4</b>	<b>INTRODUZIONE AL LAVORO SPERIMENTALE</b>	31
4.1	<i>Finalità della ricerca</i>	31
4.2	<i>Test preliminari</i>	31
4.3	<i>Prodotti definitivi</i>	32

<b>5</b>	<b>MATERIALI E VETRIFICAZIONE</b>	<b>33</b>
5.1	<i>Introduzione</i>	33
5.2	<i>Materie prime</i>	33
5.2.1	<i>Fly ashes</i>	33
5.2.2	<i>Fanghi di depurazione</i>	35
5.2.3	<i>Materiali d'apporto</i>	37
5.2.3.1	<i>Rottame di vetro</i>	38
5.2.3.2	<i>Granella di porfido</i>	38
5.2.3.3	<i>Quarzo nero (SEPR)</i>	38
5.2.3.4	<i>Feldspato TGH</i>	39
5.3	<i>La vetrificazione</i>	39
5.4	<i>Prima fase: vetrificazione delle ceneri volanti</i>	40
5.5	<i>Seconda fase: preparazione e fusione delle miscele</i>	42
5.6	<i>Considerazioni energetiche</i>	46
	<i>Riferimenti bibliografici</i>	50
<b>6</b>	<b>PROCEDURA SPERIMENTALE</b>	<b>51</b>
6.1	<i>Introduzione</i>	51
6.2	<i>Preparazione dei vetri</i>	51
6.3	<i>Leaching test</i>	52
6.4	<i>Analisi Termica Differenziale (DTA)</i>	53
6.5	<i>Preparazione dei campioni</i>	53
6.5.1	<i>Macinazione</i>	53
6.5.2	<i>Setacciatura</i>	53
6.5.3	<i>Stampaggio</i>	54
6.6	<i>Preparazione dei campioni – Produzione</i>	54
6.6.1	<i>Preparazione delle miscele</i>	54
6.6.2	<i>Essiccazione</i>	55
6.6.3	<i>Granulazione</i>	55
6.6.4	<i>Stampaggio dei campioni</i>	55
6.7	<i>Cottura</i>	56
6.8	<i>Analisi di densità</i>	56
6.8.1	<i>Densità apparente</i>	56
6.8.2	<i>Densità assoluta</i>	56
6.8.3	<i>Rapporto di densità</i>	57
6.9	<i>Diffrazione a raggi X delle polveri</i>	57
6.9.1	<i>La diffrazione a raggi X</i>	57
6.9.2	<i>Metodologie di caratterizzazione</i>	59
6.10	<i>Taglio e lucidatura dei campioni</i>	59
6.11	<i>Misura del modulo elastico</i>	60
6.12	<i>Misura della resistenza a flessione</i>	60

6.13	<i>Analisi sem</i>	62
6.14	<i>Misura della durezza Vickers</i>	62
	Riferimenti bibliografici	62
<b>7</b>	<b>SVILUPPO E RISULTATI 1: TEST PRELIMINARI</b>	<b>63</b>
7.1	<i>Introduzione</i>	63
7.2	<i>Composizione delle miscele</i>	63
7.3	<i>Risultati del Leaching test</i>	66
7.4	<i>Risultati delle analisi DTA</i>	66
7.5	<i>Procedura di prova</i>	68
7.5.1	<i>Diametro dopo cottura</i>	69
7.5.2	<i>Densità apparente</i>	69
7.5.3	<i>Diffrazione ai raggi X: sensibilità alla temperatura</i>	72
7.5.4	<i>Diffrazione ai raggi X: sensibilità alla granulometria</i>	74
7.5.5	<i>Diffrazione ai raggi X: fasi cristalline individuate</i>	75
7.6	<i>Selezione dei campioni per la produzione</i>	79
7.6.1	<i>Miscela Q</i>	79
7.6.2	<i>Miscela Q3</i>	80
7.6.3	<i>Miscela P2</i>	81
7.6.4	<i>Miscela T2</i>	82
	Riferimenti bibliografici	83
<b>8</b>	<b>SVILUPPO E RISULTATI 2: PRODOTTI DEFINITIVI</b>	<b>85</b>
8.1	<i>Introduzione</i>	85
8.2	<i>Trattamento termico di produzione</i>	85
8.3	<i>Analisi di densità</i>	86
8.4	<i>Misura del modulo elastico</i>	87
8.5	<i>Misura della resistenza a flessione</i>	88
8.6	<i>Analisi di microdurezza</i>	88
8.7	<i>Analisi SEM</i>	88
8.7.1	<i>Vetroceramica Q (850°C)</i>	88
8.7.2	<i>Vetroceramica Q3</i>	89
8.7.3	<i>Vetroceramica P2 (950°C)</i>	90
8.7.4	<i>Vetroceramica T2 (950°C)</i>	90
8.8	<i>Leaching test sulle vetroceramiche</i>	90
8.9	<i>Nuove composizioni</i>	91
	Riferimenti bibliografici	92
<b>9</b>	<b>DISCUSSIONE E RISULTATI</b>	<b>93</b>
9.1	<i>La statistica di Weibull</i>	93
9.2	<i>Considerazioni sulla resistenza</i>	94

9.3	<i>Discussione</i>	96
9.4	<i>Conclusioni</i>	98
9.5	<i>Valutazioni sulla temperatura</i>	99
	Riferimenti bibliografici	101
<b>10</b>	<b>VETROCERAMICHE DA SCORIA METALLURGICA</b>	103
10.1	<i>Introduzione</i>	103
10.2	<i>Prove precedenti</i>	104
10.3	<i>Preparazione delle miscele</i>	106
10.4	<i>Stampaggio</i>	107
10.5	<i>Trattamento termico</i>	107
10.6	<i>Risultati del trattamento di prova</i>	107
10.7	<i>Produzione del campioni B50 (37 µm)</i>	108
10.8	<i>Risultati della produzione</i>	109
10.8.1	<i>Densità apparente e assoluta</i>	109
10.8.2	<i>Modulo elastico</i>	110
10.8.3	<i>Resistenza a flessione</i>	110
10.8.4	<i>Durezza Vickers</i>	110
10.8.5	<i>Riepilogo</i>	110
10.9	<i>Analisi XRD</i>	111
10.10	<i>Analisi SEM</i>	112
10.11	<i>Leaching test</i>	113
10.12	<i>Conclusioni</i>	113
	Riferimenti bibliografici	114
<b>11</b>	<b>VETROCERAMICHE CELLULARI DA SCARTO FOSFATICO</b>	115
11.1	<i>Introduzione</i>	115
11.2	<i>Preparazione delle miscele</i>	116
11.3	<i>Stampaggio</i>	117
11.4	<i>Trattamento termico</i>	117
11.5	<i>Risultati</i>	117
11.5.1	<i>Primo trattamento</i>	117
11.5.2	<i>Secondo trattamento</i>	118
11.5.3	<i>Terzo trattamento</i>	119
11.6	<i>Resistenza a compressione e densità</i>	119
11.7	<i>Analisi XRD</i>	120
11.8	<i>Conclusioni</i>	121
	Riferimenti bibliografici	122







# INTRODUZIONE

Questa tesi di laurea descrive un lavoro di ricerca della durata di circa sei mesi svoltosi presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica – Settore Materiali dell'Università di Padova.

Il lavoro si occupa di un argomento molto investigato dalla ricerca scientifica: la vetrificazione dei rifiuti pericolosi e la possibilità di ottimizzare il rifiuto vetrificato attraverso la sua conversione in prodotti a valore aggiunto. Svariate ricerche scientifiche, infatti, hanno dimostrato che la vetrificazione risulta essere la migliore tecnologia disponibile per inertizzare i rifiuti pericolosi come le scorie nucleari, le ceneri volanti contenenti metalli pesanti, i materiali in amianto ecc. Nella vetrificazione il rifiuto viene mescolato con altre sostanze di scarto ricche in ossidi formatori di vetro e convertito, tramite un trattamento ad alta temperatura, in un prodotto allo stato vetroso capace di trattenere nella sua struttura le sostanze inquinanti, garantendo quindi durabilità e inerzia chimica e permettendo uno smaltimento in discarica dello stesso. Nonostante i numerosi vantaggi, questa tecnologia non ha ancora avuto uno sviluppo di massa a causa dei costi elevati dovuti alle alte temperature, ai tempi lunghi di processo e alla necessità di impianti complessi. Questi costi potrebbero essere abbattuti se il rifiuto vetrificato, invece di essere smaltito in discarica, venisse riutilizzato per la produzione di prodotti a valore aggiunto, ed è proprio in questo settore che la ricerca si sta impegnando da molti anni, studiando il modo migliore per ottimizzare il rifiuto vetrificato. Si sono ottenuti risultati soddisfacenti che lasciano prevedere ottime prospettive di sviluppo: da rifiuti vetrificati di diversa origine e composizione sono state ottenute vetroceramiche ottime per il settore edilizio, fibre di vetro, vetri e vetroceramiche cellulari ed altri prodotti di interesse scientifico ed industriale.

Uno dei più rinomati metodi per ottenere vetroceramiche è costituito dalla sinter-cristallizzazione, in cui si parte dal vetro polverizzato, che viene stampato e sottoposto a trattamento termico generalmente per tempi brevi (circa 30 minuti) e temperature non troppo elevate (circa 950°). In cottura avvengono contemporaneamente due processi: la cristallizzazione, che in genere ha luogo alla superficie dei granuli e aumenta le prestazioni meccaniche del prodotto, e la sinterizzazione per flusso viscoso, che permette la densificazione del prodotto. Se i parametri di processo sono regolati correttamente, attraverso la sinter-cristallizzazione si possono ottenere vetroceramiche compatte, con ottime prestazioni meccaniche e con minore difettosità rispetto alle vetroceramiche ottenute con il metodo classico di nucleazione e accrescimento.

Per questo lavoro di ricerca, la fase di vetrificazione dei rifiuti, principalmente ceneri volanti da termovalorizzatore e fanghi derivanti dal trattamento delle acque di scarico urbano, è avvenuta presso l'Università di Trento per un precedente lavoro di tesi dal titolo "La vetrificazione come processo sostenibile per l'inertizzazione di rifiuti tossico-nocivi".

I rifiuti vetrificati così ottenuti sono stati analizzati e selezionati con l'obiettivo di ricavare, attraverso opportuni trattamenti, delle vetroceramiche compatte da applicare eventualmente nel settore edilizio come piastrelle, risultato questo già ottenuto in precedenti ricerche scientifiche partendo da rifiuti di composizione simile a quelli di questa ricerca.

L'intero lavoro è stato suddiviso in due fasi. Nella prima si è verificato se dai rifiuti vetrificati a nostra disposizione ci fosse la possibilità di ricavare delle vetroceramiche attraverso processi di sinter-cristallizzazione. Sono state perciò effettuate analisi di rilascio chimico (Leaching Test), analisi termica differenziale, prove di cottura a varie temperature e varie granulometrie, analisi di densità e diffrazione a raggi X. I risultati incrociati delle varie prove hanno permesso di selezionare una serie di campioni che sono passati alla seconda fase, detta di "produzione". In questa fase sono state realizzate le vetroceramiche con una tecnologia il più possibile vicina a quella industriale, e su tali vetroceramiche sono state effettuate analisi meccaniche, chimiche e fisiche che ne hanno permesso la caratterizzazione finale.

Oltre a questo lavoro di ricerca, sono stati sviluppati due progetti paralleli, nei quali si è applicata la stessa procedura del lavoro di tesi a materiali di origine differente.

Nel primo caso una scoria vetrosa ricca in ferro e derivante da processi metallurgici, è stata mescolata a vetro borosilicato e, attraverso processi di sinter-cristallizzazione, è stata ricavata una vetroceramica compatta, con buone proprietà meccaniche e magnetiche e con ottime prospettive applicative.

Nel secondo caso si è partiti da una miscela composta da uno scarto derivante dall'estrazione del boro, una cenere derivante dall'incenerimento di carcasse animali, da argilla caolinitica e da vetro soda-lime. Tale miscela è stata sottoposta a processi di sinter-cristallizzazione che hanno portato all'ottenimento di una vetroceramica cellulare omogenea, con buone caratteristiche meccaniche e, quindi, ottime prospettive di utilizzo, per esempio nel settore edilizio come aggregato per calcestruzzi leggeri.

# 1. LA VETRIFICAZIONE

## 1.1 *Introduzione*

La vetrificazione è una tecnologia tra le più efficienti per il trattamento dei rifiuti inorganici, compresi quelli pericolosi. Essa avviene attraverso una fusione del rifiuto a temperatura elevata, se necessario con l'aggiunta di ossidi formatori di vetro (in genere silice), e un successivo raffreddamento abbastanza rapido per impedire la cristallizzazione del prodotto. Durante il processo la parte organica del rifiuto viene decomposta e bruciata, mentre la parte inorganica viene stabilizzata poiché i suoi costituenti a livello atomico vengono trattenuti all'interno della matrice vetrosa. Risulta di fondamentale importanza la capacità del vetro di incorporare nella sua struttura più elementi possibili: se la composizione è adeguata, infatti, il vetro risultante sarà in grado di trattenere gli elementi pericolosi del rifiuto e risulterà chimicamente inerte, potrà perciò essere interrato in discarica senza particolari problemi, ma anche riciclato come materia prima secondaria per la realizzazione di nuovi prodotti.

Nei primi anni sessanta la vetrificazione venne riconosciuta per la prima volta come il trattamento più appropriato per immobilizzare i rifiuti ad alto livello di radioattività (HLW – High Level radioactive Waste) e ottenere così un prodotto di rifiuto estremamente inerte e stabile nel tempo. Il primo impianto di vetrificazione venne costruito a Marcoule (Francia), e fu seguito da altri impianti più sofisticati sviluppati negli Stati Uniti, nel Regno Unito, in Germania, in Belgio, in Giappone e in Russia. Ad oggi la vetrificazione è considerata in tutto il mondo come la migliore tecnologia disponibile per il trattamento dei rifiuti HLW.

In virtù degli ottimi risultati ottenuti dalla vetrificazione dei rifiuti HLW, negli anni ottanta e novanta tale tecnologia venne gradualmente estesa ad altri tipi di rifiuti pericolosi. Contemporaneamente vennero collaudate e commercializzate varie tipologie di impianti di vetrificazione. In Giappone, a causa dell'elevato costo e della scarsità di discariche disponibili, fin dagli anni ottanta è stata sviluppata la vetrificazione del rifiuto solido urbano (MSW – Municipal Solid Waste) in numerosi inceneritori. Attraverso il processo di vetrificazione, le diossine e i furani presenti nel rifiuto vengono decomposti a temperature di circa 1400°C, mentre i componenti metallici vengono stabilizzati nella struttura vetrosa del prodotto. Anche negli Stati Uniti, nello stesso periodo, sono state sviluppate e commercializzate numerose tecnologie di vetrificazione per l'inertizzazione di rifiuti in volumi elevati.

Purtroppo, ad oggi, la tecnologia della vetrificazione, nonostante gli ottimi risultati ottenuti sia a livello scientifico che sperimentale, fa ancora fatica ad affermarsi. Gli elevati costi di processo, infatti, se confrontati con altri metodi di inertizzazione come processi chimici o trattamenti di solidificazione/stabilizzazione, non ne permettono attualmente uno sviluppo di massa, perciò un utilizzo vasto della vetrificazione viene accettato solo quando la sicurezza ambientale è prioritaria rispetto al costo, come nel caso delle scorie nucleari. Tuttavia questo ostacolo potrebbe essere superato se il rifiuto, una volta vetrificato, venisse trasformato in prodotti a valore aggiunto e prezzo competitivo, invece che essere mandato in discarica o utilizzato in applicazioni di scarso valore, ad esempio come aggregato inerte per fondi stradali. In questo modo si potrebbero non solo abbattere i costi di vetrificazione, ma anche ottenere un profitto dai nuovi prodotti realizzati. Molte ricerche scientifiche hanno dimostrato la fattibilità del riutilizzo dei vetri derivati da rifiuti di vario tipo, che possono essere convertiti in vetroceramiche, vetroschiume, fibre di vetro e altri prodotti. Inoltre, studi recenti hanno evidenziato la possibilità di utilizzare il prodotto della vetrificazione come materia prima secondaria nella produzione di ceramici tradizionali, come mattoni o piastrelle da pavimentazioni.

## **1.2 La vetrificazione**

I rifiuti possono essere divisi, in prima approssimazione, in due categorie: rifiuto organico e inorganico, ed entrambe le categorie si dividono in rifiuto pericoloso e non pericoloso.

I rifiuti organici (pericolosi e non) sono combustibili, quindi attualmente l'incenerimento è il trattamento di eliminazione più utilizzato in tutto il mondo, poiché è tecnologicamente semplice e dà la possibilità di riutilizzare il calore generato durante il processo.

I rifiuti inorganici derivano in gran parte da vari tipi di processi industriali, principalmente dai settori metallurgico, siderurgico e chimico, ma possono derivare anche dalla demolizione di edifici e strutture civili (realizzate, ad esempio, con cemento contenente amianto) o essere costituiti dalle scorie di vari processi di combustione (ceneri volanti derivate dai termovalorizzatori per esempio). Questi rifiuti vanno inertizzati prima di essere mandati in discarica o recuperati, e la loro inertizzazione può essere ottenuta attraverso diversi processi chimici e fisici come:

- Stabilizzazione con agenti chimici;
- Estrazione con acidi o altri solventi;
- Calcinazione a temperature elevate;
- Stabilizzazione - solidificazione;

- Vetrificazione.

Gli ultimi due processi elencati immobilizzano le sostanze inquinanti in un'opportuna matrice che impedisce il loro rilascio nell'ambiente. L'obiettivo è quindi quello di diminuire la pericolosità e il potenziale inquinante del rifiuto, rendendolo adatto allo smaltimento in discarica o a trattamenti di riciclo.

Il processo di stabilizzazione-solidificazione prevede due stadi successivi: nel primo stadio (stabilizzazione) i contaminanti chimici del rifiuto vengono convertiti in una forma meno solubile, meno mobile e meno tossica; nel secondo stadio (solidificazione), il rifiuto passa allo stato solido per dare il prodotto finale. Tali processi vengono ottenuti con l'ausilio di polimeri termoplastici o termoindurenti, o di reagenti inorganici come cemento, limo o argilla. Tuttavia i polimeri risultano costosi, mentre i reagenti inorganici, più economici, aumentano il volume del rifiuto, non decompongono le sostanze organiche pericolose e non danno sufficienti garanzie sulla durabilità del prodotto nel tempo.

La vetrificazione consiste nell'immobilizzazione di un rifiuto pericoloso, principalmente inorganico o a basso contenuto organico, in una matrice amorfa inerte, sottoforma di ossidi che vengono solubilizzati nel vetro fuso ad alta temperatura e successivamente incorporati nella struttura vetrosa attraverso il raffreddamento. È così possibile sfruttare una delle principali caratteristiche del vetro, ovvero la sua elevata stabilità chimica, che lo rende un materiale capace di contenere nella sua struttura un'enorme quantità di inquinanti sotto forma di ossidi.

I rifiuti pericolosi possono essere vetrificati facendoli fondere e poi raffreddando il fuso ad una velocità sufficientemente elevata da impedirne la cristallizzazione. Tuttavia il rifiuto non sempre è vetrificabile, quindi, se non contiene abbastanza ossidi formatori (principalmente silice), conviene modificare la sua composizione aggiungendo altri materiali di scarto ricchi in formatori di vetro. Tali aggiunte possono essere costituite da rottame di vetro o da scarti di lavorazione dei feldspati. In particolare, il rottame di vetro è molto utile perché va a costituire un flusso di basso costo che riduce la temperatura di fusione e quindi di lavorazione del vetro, limitando il costo del processo. Bisogna tenere presente, infatti, che la vetrificazione è un processo più costoso di altri a causa della grande quantità di energia termica o elettrica necessaria per la fusione del rifiuto. Vanno però considerati anche altri aspetti, come l'aumento dei costi per il mantenimento delle discariche, la sempre minore disponibilità di nuovi siti da trasformare in discariche e la riluttanza della gente riguardo l'apertura di questi. Se a ciò si aggiungono i sempre più severi controlli e sanzioni contro lo smaltimento illegale dei rifiuti e le normative sempre più restrittive in termini di pericolosità del

rifiuto, si comprende il motivo per cui la tecnologia della vetrificazione sia in continuo sviluppo in tutti i paesi più avanzati.

Di seguito vengono trattati i principali vantaggi della vetrificazione:

- Flessibilità del processo, che permette di trattare diverse tipologie di rifiuto come fanghi, ceneri volanti, scorie da processi chimici o metallurgici, solidi secchi e umidi (compreso l'amianto), in proporzioni variabili e, spesso, senza bisogno di trattamenti preliminari.
- Distruzione di tutti i componenti organici, inclusi i più tossici come le diossine e i furani, con un'efficienza superiore al 99,99%.
- Completa immobilizzazione dei componenti inorganici pericolosi, come metalli pesanti o elementi radioattivi, in forma ionica all'interno della matrice vetrosa.
- Notevole riduzione del volume del rifiuto (dal 20 al 97%, a seconda del tipo di rifiuto).
- Buone proprietà meccaniche e termiche del vetro prodotto.
- Eccellente stabilità chimica e durabilità del vetro prodotto, che risulta resistente all'attacco dell'acqua e di altri agenti chimici. Ciò comporta un basso impatto ambientale e la possibilità di smaltire il vetro in discarica senza problemi, poiché gli inquinanti inorganici vengono trattenuti, o comunque il loro rilascio è talmente basso da non produrre effetti negativi sull'ambiente.
- La tecnologia è ben consolidata.

L'affidabilità della vetrificazione nel produrre un rifiuto inertizzato che non rilasci sostanze tossiche è garantita dal fatto che essa è l'unica tecnologia utilizzata da più di quarant'anni per inertizzare le scorie radioattive in tutti i paesi che utilizzano l'energia nucleare. Il limite principale di questa tecnologia è costituito, come già detto, dai costi elevati, dovuti alle temperature di fusione del rifiuto, che non la rendono competitiva rispetto ad altre soluzioni più semplici ed economiche, come l'immobilizzazione in matrici cementizie (comunque meno sicura sul lungo termine), lo smaltimento in discariche speciali o lo smaltimento illegale. Questo avviene poiché il vetro prodotto dalla vetrificazione viene smaltito in discarica come rifiuto inerte o viene riutilizzato in applicazioni a basso valore aggiunto (fondi stradali, riempitivo nell'asfalto o aggregato nel campo delle costruzioni). Tuttavia, se il vetro venisse trasformato in prodotti ad alto valore aggiunto, si potrebbero recuperare parte dei costi della vetrificazione, o addirittura trarre profitto dai nuovi prodotti. La ricerca in questo settore è attiva principalmente in Italia, Gran Bretagna e Spagna e ha portato all'ottenimento negli ultimi anni di svariati prodotti: vetri cellulari per isolamento termico



ed acustico, vetroceramiche per applicazioni in edilizia (come piastrelle da pavimentazione), fibre di vetro, compositi a matrice vetrosa o vetroceramica.

### **1.3 Impianti e processi di vetrificazione**

La vetrificazione può avvenire attraverso una serie di processi che si distinguono per il sistema di riscaldamento adottato nel forno. In genere vengono utilizzate temperature elevate e spesso la diversa natura dei rifiuti può dar luogo, oltre che al prodotto vetrificato, a prodotti secondari che vanno rimossi in sicurezza. Per esempio può verificarsi la deposizione di metallo fuso alla base del forno, mentre all'estremità superiore si può formare un sottile strato di sali liquidi, specialmente se il bagno fuso contiene elevate quantità di cloruri, solfati o altre sostanze a bassa solubilità nel vetro fuso. I fumi in uscita dal forno possono contenere sostanze organiche, spesso presenti nel bagno, o prodotti della pirolisi di queste, metalli pesanti volatili (come mercurio e cesio), cloruri, polveri, eccetera. Tutti questi prodotti di scarto del processo di vetrificazione vanno adeguatamente separati o trattati chimicamente per poter essere riciclati nel processo, oppure vanno mandati in discarica. La scelta del tipo di processo, e quindi di impianto, non è perciò legata solo al tipo di riscaldamento, ma deve tenere conto anche degli impianti e dei sistemi di trattamento dei prodotti secondari.

Di seguito si riportano i principali tipi di impianti per la vetrificazione.

**Forno a combustione:** l'energia termica necessaria per la fusione del rifiuto è ricavata dalla combustione di gas naturale, olio combustibile o carbone. Questi forni possono essere di vario tipo: a vasca, a ciclone, a fusione superficiale o disposti come altiforni in scala ridotta.

Gli svantaggi dei forni a combustione consistono principalmente nell'elevata quantità di metalli pesanti che volatilizzano nei fumi in uscita, che devono quindi essere purificati in impianti con costi elevati. L'uso di ossigeno puro (ossicombustione) come ossidante al posto dell'aria comporta un aumento dei costi di processo, ma garantisce una diminuzione di più del 70% del volume dei gas in uscita, riducendo di molto i costi di depurazione.

**Sistemi di fusione a letto fluido gasificato:** l'energia termica si ricava ancora dalla combustione di gas, olio combustibile o carbone, ma in questo processo il rifiuto viene trattato (se necessario dopo macinazione ed essiccazione) a temperature tra i 500 e i 650°C in un impianto a letto fluido gasificato, dove si ha la generazione di un flusso di gas e di un residuo solido. Entrambi questi

prodotti vengono poi completamente ossidati (a temperatura tra i 1250 e 1450°C) in un secondo impianto di combustione.

**Forno elettrico:** in questo tipo di forni il bagno fuso è attraversato da una corrente elettrica generata tra due elettrodi posti a una certa differenza di potenziale. Tali elettrodi sono posizionati al centro o ai lati del forno e sono totalmente immersi nel fuso. L'energia elettrica della corrente viene dissipata come calore per effetto Joule con un'elevata efficienza di conversione. Dato che la conducibilità elettrica della carica solida iniziale è trascurabile e comincia ad essere apprezzabile solo sopra gli 800°C circa, il riscaldamento iniziale deve avvenire tramite sistemi secondari, come resistori o speciali bruciatori. Per temperature maggiori di 800°C, invece, il materiale fonde gradualmente e diventa un conduttore elettrolitico. Una volta che la carica iniziale è completamente fusa, il forno viene alimentato dall'alto in modo continuo con ulteriori cariche di rifiuto, che fonde più velocemente, mentre una parte di fuso viene prelevata dal forno. A seconda della composizione, il rifiuto può essere più o meno conduttivo, e ciò va tenuto presente nel settaggio della temperatura di processo, dal momento che la conduttività elettrica aumenta all'aumentare della temperatura. L'assenza di gas di combustione comporta una drastica riduzione dei fumi in uscita, il cui volume arriva ad essere inferiore di circa due ordini di grandezza rispetto a quello dei fumi del forno a combustibile, e ciò permette di lavorare con impianti di depurazione di piccole dimensioni e più semplici. Questo tipo di forni è particolarmente indicato per il trattamento di materiale inorganico omogeneo finemente diviso, come fanghi o aggregati macinati.

Il materiale fuso, una volta estratto dal forno e fatto raffreddare, solidifica in forma vetrosa. Per favorire la vetrificazione del rifiuto, ovvero la sua completa trasformazione in un vetro omogeneo e di elevata durabilità, si può ricorrere all'uso di additivi formatori di vetro, anch'essi materiale di scarto, da aggiungere e miscelare al rifiuto prima che sia immesso nel forno.

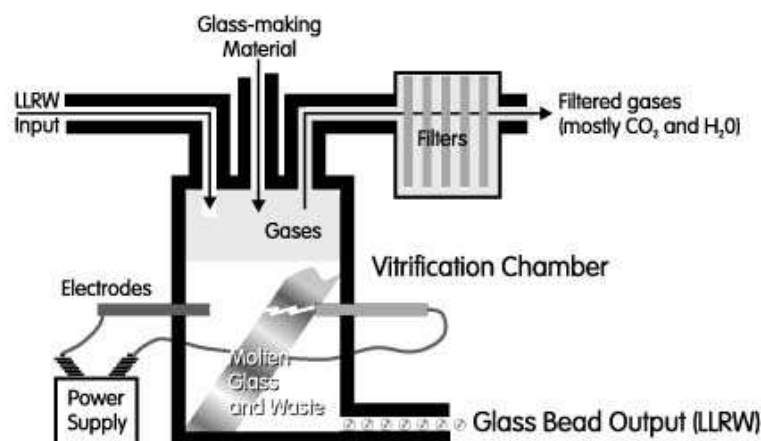


Figura 1.1. Schema di forno elettrico riscaldato per effetto Joule.

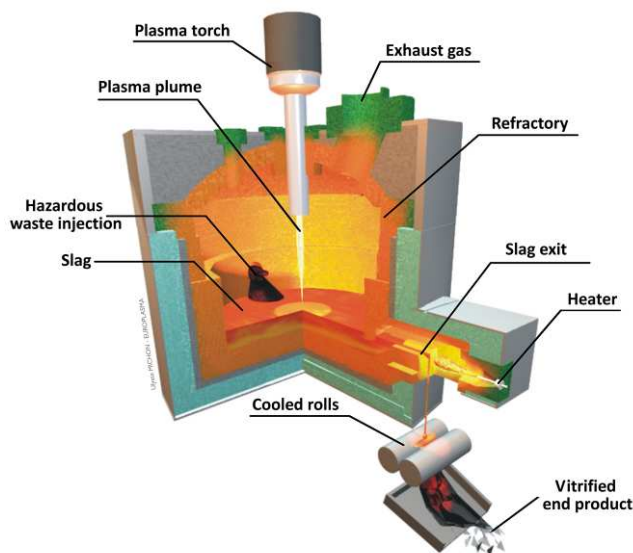
**Forno Terra-Vit:** questo tipo di forno è stato progettato per avere una maggiore vita utile e ridurre i costi di capitale e di produzione. Come il precedente, è un forno elettrico ad effetto Joule e consiste in una cava di forma emisferica scavata nel terreno e chiusa da una copertura in mattoni refrattari. Gli elettrodi sono introdotti dall'alto nella vasca di fusione, il forno viene alimentato in modo continuo e il materiale fuso viene scaricato attraverso un'apertura sulla parete a livello della vasca.

**Forno ad arco elettrico:** questo tipo di forno deriva dal forno elettrico per la produzione dell'acciaio, la cui tecnologia è ben applicabile anche a materiali inorganici come i rifiuti. Il riscaldamento della carica è dovuto al calore che si sviluppa per l'arco elettrico generato dalla corrente trifase passante per i tre elettrodi di grafite. La carica viene immessa nel forno dall'alto e si propaga all'interno del fuso già presente. La temperatura di processo supera i 1400°C quindi ogni materiale ferroso presente nella carica viene fuso in breve tempo. Parte della carica viene man mano estratta dal forno e raffreddata. Tutti i componenti organici presenti vengono bruciati e rimossi dai fumi in uscita. Nel forno viene mantenuta un'atmosfera ossidante e non vi è presenza di acqua, di conseguenza i rischi di esplosione sono minimi. Questi forni sono caratterizzati da una certa semplicità strutturale, da bassa dispersione termica ed elevata produttività.

**Forni al plasma:** in questo caso il processo è simile a quello del forno ad arco elettrico, con la differenza che si utilizza un plasma termico per trasportare l'energia dell'arco. L'arco elettrico, generato dalla differenza di potenziale applicata a due elettrodi, surriscalda un gas di processo (aria in questo caso) all'interno della torcia e lo ionizza. Il plasma così ottenuto può raggiungere temperature molto elevate, addirittura superiori ai 15000°C, e il trasferimento di calore avviene principalmente per irraggiamento.

Il plasma colpisce con elevata densità di energia una zona limitata del rifiuto, la cui temperatura raggiunge i 3000-4000°C, di conseguenza le sostanze organiche presenti nella carica giungono a completa gassificazione andando a comporre il "syngas". Tale gas combustibile è composto principalmente da idrogeno H<sub>2</sub> e monossido di carbonio CO, oltre che da azoto N<sub>2</sub>, anidride carbonica CO<sub>2</sub>, vapore acqueo, metano CH<sub>4</sub> e altri idrocarburi leggeri, a seconda della composizione della carica. Il syngas, dopo una serie di trattamenti di purificazione, può essere riutilizzato come combustibile per la produzione di energia elettrica, per la produzione di precursori per l'industria chimica o in altre applicazioni.

La parte inorganica del rifiuto viene fusa e, una volta estratta dal forno e fatta raffreddare, viene trasformata in un materiale vetroso nella cui matrice sono incorporati e completamente inertizzati sia i metalli pesanti che i contaminanti derivanti dalla purificazione del syngas.



**Figura 1.2.** Schema di un forno al plasma.

I principali vantaggi di questa tecnologia sono:

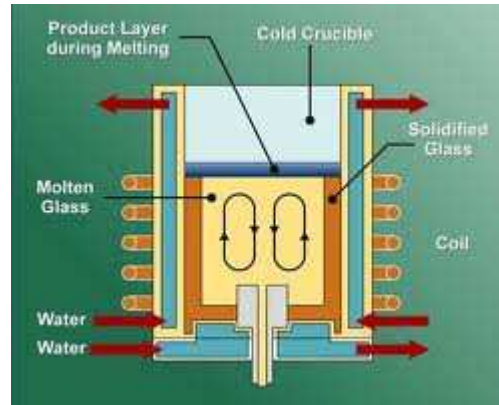
- Elevata flessibilità del processo: è possibile trattare ogni tipo di rifiuto in ogni stato fisico e sono tollerate grandi variazioni di composizione e di proporzioni tra parte organica e inorganica;
- La potenza introdotta può essere regolata velocemente per soddisfare i requisiti di processo;
- Il processo può essere fermato e riattivato con facilità, non vi è quindi la necessità di operare con grandi quantità di rifiuto;
- Elevata efficienza di distruzione dei componenti organici grazie alle temperature di processo;
- Non si formano prodotti secondari (polveri e fanghi provenienti dalla purificazione del syngas vengono reimmessi nel reattore per essere vetrificati);
- L'impianto è compatto e non eccessivamente ingombrante.

I punti a sfavore della tecnologia al plasma sono la limitata produttività dell'impianto, i costi molto elevati dovuti al grande consumo di energia (il maggiore rispetto a tutti gli altri tipi di forno) e la necessità di manutenzione frequente, principalmente per la breve vita degli elettrodi. A ciò va

aggiunto che il rifiuto da trattare deve contenere al massimo il 10% in peso di acqua ed il suo potere calorifico deve essere almeno 12-15 MJ/kg altrimenti il processo diventa economicamente sfavorevole.

Per queste ragioni la tecnologia al plasma risulta molto utile qualora il rifiuto necessiti un trattamento a temperature molto elevate per garantirne la completa inertizzazione, che altrimenti non avverrebbe con altri processi quali l'incenerimento o la gassificazione, oppure nei casi in cui siano richieste condizioni operative che minimizzino i rischi per la salute umana e per l'ambiente.

**Forno a induzione a crogiolo freddo:** questa tecnologia è stata applicata principalmente nella vetrificazione di scorie nucleari. Il crogiolo metallico del forno è avvolto da una spira e il riscaldamento avviene per induzione. Le pareti interne vengono raffreddate in modo da permettere la formazione di uno strato di vetro che protegge il crogiolo dalla corrosione. Il rifiuto fuso si trova quindi avvolto da uno strato di vetro della stessa composizione, e vista anche l'assenza di elettrodi, non c'è alcun rischio di contaminazione. È possibile raggiungere temperature di oltre 3000°C poiché non vi sono rischi di corrosione del refrattario o cedimento degli elettrodi, e ciò favorisce anche la velocità di processo e la produttività.



**Figura 1.3.** Schema di un forno a induzione a crogiolo freddo.

**Vetrificazione in-situ:** questa tecnologia permette di ottenere una vetrificazione diretta sul posto di terreni contaminati. Il processo avviene tramite l'inserimento nel terreno di quattro elettrodi e la conseguente fusione per effetto Joule, che trasforma la porzione di terreno circondata dagli elettrodi in un unico blocco monolitico. Dato che il terreno solitamente è poco conduttivo, il riscaldamento iniziale viene favorito collegando gli elettrodi con mezzi conduttivi come fibre di vetro impregnate con grafite ad alta conducibilità elettrica. Quando la porzione di terreno risulta completamente fusa,

gli elettrodi vengono fatti affondare ulteriormente per proseguire la fusione fino alla profondità desiderata (fino a 6-7 metri). La temperatura di fusione varia dai 1500 ai 2000°C e il dispendio di energia è di 500-800 kWh/ton, ciò rende il processo molto efficiente. Quando il volume di terreno desiderato è completamente fuso, si sospende l'alimentazione elettrica e si attende il raffreddamento per ottenere un blocco monolitico di struttura vetrosa e cristallina che incorpora sostanze inorganiche e metalli pesanti. Il prodotto risulta stabile e chimicamente inerte. L'alta temperatura di processo assicura inoltre l'eliminazione di tutte le sostanze organiche tramite pirolisi o evaporazione. Sopra l'intera area di trattamento vi è una copertura che permette l'aspirazione e la purificazione dei fumi di processo.

L'impianto di vetrificazione in-situ è mobile e permette di fondere terreni di diversa composizione chimica. Il costo del processo dipende dalla profondità del terreno contaminato, dal suo grado di omogeneità e dalla presenza di detriti o umidità eccessiva.

Il costo di processo generalmente elevato rende la vetrificazione in-situ adatta principalmente ai rifiuti pericolosi, per esempio quelli ricchi di sostanze organiche e metalli. Il processo risulta inoltre adatto per ripulire terreni contaminati da metalli pesanti (cromo, piombo, cadmio e arsenico) e da composti organici pericolosi (derivati da solventi, pesticidi, diserbanti ecc). Anche i terreni inquinati da scorie radioattive vengono decontaminati in maniera ottimale con la vetrificazione in-situ.

**Vetrificazione auto-sostenuta:** questo processo sfrutta l'energia rilasciata durante reazioni chimiche esotermiche tra una miscela di rifiuti e un combustibile di polveri metalliche (PMF – Powder Metal Fuel) al fine di ottenere un fuso che al raffreddamento formi un materiale vetroso. Il processo è controllato dalla composizione della miscela iniziale di rifiuto essiccato e macinato e del PMF; non sono richiesti né apporti di energia dall'esterno, né un impianto grande e costoso, anzi questa tecnologia risulta vantaggiosa specialmente per piccoli volumi di rifiuto pericoloso. Il combustibile a polveri metalliche è una miscela opportunamente progettata di componenti che generano calore: solitamente è costituito da polveri di metalli combustibili (per esempio alluminio o magnesio), componenti che contengono ossigeno e additivi.

La vetrificazione auto-sostenuta ha dimostrato di essere una tecnologia adatta per l'immobilizzazione di svariati tipi di rifiuto, comprese le scorie nucleari.

## **Riferimenti bibliografici**

P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Curr. Opin. Solid State Mater.Sci.*, 2003,7,225-239.

<http://www.europlasma.com>

E. Bernardo, G. Scarinci, P. Colombo. Vitrification of waste and reuse of waste-derived glass.





## **2. I MATERIALI DI RIFIUTO**

### **2.1 Introduzione**

Secondo l'EPA (US Environmental Protection Agency) si definisce rifiuto pericoloso qualsiasi rifiuto o combinazione di rifiuti allo stato solido, liquido, gassoso o semisolido che contribuisca significativamente all'aumento di mortalità o all'aumento di malattie gravi, oppure che costituisca un pericolo anche potenziale per la salute umana o per l'ambiente in caso di trasporto, trattamento o stoccaggio improprio. L'EPA ha redatto una lista dettagliata dei materiali pericolosi e ha stabilito sei test che permettono di classificare come pericoloso un materiale. Ognuno di questi test misura una specifica proprietà del materiale, in dettaglio: 1)il livello di radioattività, 2)la bioconcentrazione, 3)l'infiammabilità, 4)la reattività, 5)la tossicità e 6)il potenziale genetico, cancerogeno, mutageno e teratogeno. Se la sostanza passa tutti e sei i test, non risulta pericolosa e può essere smaltita in discarica senza alcun trattamento.

Per quanto riguarda l'Unione Europea, esiste la European List of Waste, che riporta tutti i tipi di rifiuto prodotti dall'Unione, e nella quale sono indicati i test e i parametri per definire la pericolosità dei rifiuti.

### **2.2 I materiali di rifiuto**

Di seguito sono riportati i principali tipi di rifiuti da trattare con la vetrificazione.

#### **2.2.1 Scoria d'altoforno**

Le scorie derivanti da processi metallurgici furono le prime ad essere vetrificate con l'obiettivo di renderle inerti e riutilizzabili, dopo la cristallizzazione, producendo mattonelle adatte al settore edilizio. Attualmente le scorie d'altoforno vengono riutilizzate in aggiunta al cemento Portland per formare il cemento di loppa d'altoforno, e non subiscono quindi alcuna vetrificazione, che invece risulta l'unico trattamento disponibile per il recupero delle scorie da processo basico all'ossigeno, a causa del loro basso contenuto di silice ed elevato contenuto di ferro. A volte possono essere necessari alcuni aggiustamenti della composizione per ottenere una miscela meglio vetrificabile. Ad esempio è stato ottenuto un prodotto vetroso, fatto poi cristallizzare, da una miscela di scoria

d'altoforno, cenere volante e scarto derivante dalla produzione di rame. Anche la scoria proveniente dal processo di lavorazione dell'acciaio è stata vetrificata in modo ottimale grazie all'aggiunta di scarti dall'estrazione di bauxite, calcare, sabbia e titania come agente nucleante per la successiva trasformazione in una vetroceramica ad alto tenore di ferro.

### **2.2.2 Fly ash (cenere volante)**

Questo tipo di scarto deriva da una serie di processi industriali ed è uno dei principali esempi di rifiuto vetrificato con successo da numerosi ricercatori. In particolare, sono state ampiamente studiate le ceneri volanti provenienti dagli impianti di incenerimento dei rifiuti solidi urbani. La vetrificazione è infatti in grado di immobilizzare i metalli pesanti ed eliminare gli inquinanti organici consentendo inoltre una cospicua riduzione del volume di rifiuto (superiore all'80-90%). Tale rifiuto consiste nella parte più fine della polvere separata dai fumi in uscita dell'inceneritore, e rappresenta un serio problema ambientale in quanto è ricca di componenti pericolosi sia organici che inorganici, come diossine, furani e metalli pesanti (principalmente cadmio, cromo, rame e piombo). In genere il contenuto di ossidi formatori di vetro nelle fly-ash è inferiore al 35% in peso, per questo spesso sono necessarie aggiunte di altri materiali (rottame di vetro o silice) per rendere la miscela più vetrificabile. Spesso vengono aggiunti alle fly-ash dei composti chimici contenenti alcali, come carbonato di sodio o scarti della produzione di feldspati, per aumentare la viscosità e la lavorabilità del fuso. Le polveri provenienti dai forni ad arco elettrico per la produzione di acciaio sono ricche in metalli pesanti (cromo, piombo, zinco, rame, cadmio e nichel) e ferro, mentre contengono poca silice, quindi anche in questo caso è richiesta l'aggiunta di rottame di vetro per rendere efficace la vetrificazione. Al contrario, le polveri provenienti dalla combustione del carbone contengono allumina e più del 45% in peso di silice, risultano quindi direttamente vetrificabili con l'aggiunta di precursori alcalini e alcalino-terrosi per regolare le caratteristiche reologiche del fuso. In generale, i vetri ottenuti dalle ceneri volanti appartengono al sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  oppure al sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  e possono essere trasformati in vetroceramiche attraverso appositi trattamenti termici poiché contengono quantità significative di componenti capaci di promuovere la separazione di fase o la cristallizzazione eterogenea, come  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 2.1.** *Esempio di fly-ash.*

### **2.2.3 Fanghi o depositi**

Questo tipo di rifiuto deriva da ambienti contaminati (per esempio dai fondali della laguna di Venezia) o da processi industriali (fanghi da processi di taglio e lucidatura di prodotti ceramici, fanghi rossi dal processo Bayer di produzione dell'allumina, ecc). Questi fanghi sono caratterizzati da una composizione piuttosto variabile, dalla presenza massiccia di acqua e composti organici e, spesso, dalla prevalenza di uno specifico componente rispetto agli altri. Di conseguenza, per ottenere una vetrificazione soddisfacente, il processo deve essere piuttosto elastico ed è richiesto un controllo della composizione chimica del rifiuto prima di ogni ciclo di fusione. Spesso è necessario fare delle aggiunte di altri rifiuti in miscela per ottenere la composizione desiderata. Il rifiuto vetrificato può raggiungere una diminuzione di volume superiore al 40-60%.

### **2.2.4 Rifiuti contenenti amianto**

Questo tipo di rifiuto, a differenza di quelli visti finora, non contiene metalli pesanti in grande quantità, tuttavia risulta pericoloso poiché le microfibre di amianto si liberano nell'aria e vengono inalate causando danni gravissimi alla salute delle persone. La vetrificazione permette la completa distruzione della struttura fibrosa dell'amianto. Inoltre, miscelando il rifiuto, che è composto da silicati, con altri materiali formatori di vetro, dopo un apposito trattamento termico si può ottenere un vetro di composizione standard e buona inerzia chimica, che può essere smaltito in sicurezza oppure riutilizzato.



**Figura 2.2.** *Esempio classico di copertura in amianto.*

### 2.2.5 Rottame di vetro

Tale rifiuto viene ampiamente riciclato in tutto il mondo per la fabbricazione di nuovi prodotti vetrari. L'utilizzo di vetro riciclato per la creazione di contenitori e prodotti di uso comune consente non solo un abbassamento dei costi di produzione, ma anche minori temperature di fusione, per questo il riciclo del vetro è ormai una consuetudine in tutto il mondo.

In ogni caso, come già accennato, il rottame di vetro può essere utile anche nel processo di vetrificazione in quanto può essere aggiunto a rifiuti poco vetrificabili per ottenere una miscela con la corretta composizione di ossidi formatori di vetro. Molte sperimentazioni sono state compiute utilizzando rottame di vetro inerte come borosilicato o soda-lime, ma è stato utilizzato anche rottame di vetro da tubi catodici, il quale contiene una quantità non trascurabile di ossidi di metalli pesanti, come BaO, SrO e PbO.

## 2.3 Riepilogo

Nella tabella seguente vengono riportati i principali rifiuti pericolosi per i quali sono stati sperimentati processi di vetrificazione con risultati positivi.

Rifiuto	Commenti
Scoria d'altoforno	Vetrificazione diretta della scoria Aggiunta di sabbia (per vetrificazione) e Na <sub>2</sub> O (per lavorabilità).
Scoria da lavorazione dello zinco	Va mescolata con rottame di vetro o fanghi; il vetro finale contiene molto ferro (>20 wt%).
Fly ash da trattamenti di rifiuti solidi urbani	Aggiunta di silice per promuovere la formazione di vetro e di MgO per promuovere la cristallizzazione Aggiunta di 40% in peso di polveri di SiO <sub>2</sub> and Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , l'elevato contenuto di ferro porta all'ottenimento di un vetro non omogeneo. Aggiunta di rifiuto dalla produzione di feldspati. Per le ceneri ricche in piombo: aggiunta del 40% in peso di SiO <sub>2</sub> (formatore di vetro) e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .
Fly-ash da lavorazione acciaio e fly-ash da trattamento rsu	Le fly-ash da RSU apportano i costituenti chimici del vetro, le fly-ash da lavorazione acciaio apportano gli agenti nucleanti.
Fanghi da processo Bayer (estrazione bauxite)	Vetrificazione di una miscela di fango, fly-ash e CaCO <sub>3</sub> .
Fango da estrazione Berillio	Aggiunta di Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> and Na <sub>3</sub> FeF <sub>6</sub> .
Scarti contenenti amianto	Aggiunta di K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> , fosfato di calcio.

**Tabella 2.1.** Principali rifiuti sottoposti a vetrificazione e commenti.

Nella tabella vengono riportati gli intervalli di composizione chimica dei vari tipi di rifiuto.

Rifiuto	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZnO	PbO	Altri*	C+LOI
Scoria d'altoforno e metallurgica	7.6-35.5	0.9-11.5	0.3-36.0	6.2-11.6	39.0-43.5	-	-	-	-	1.3-5	-
Scoria di Zn	3.7	0.3	49.3	0.2	0.1	-	-	5.6	3.6	-	37.2
Fly ash da RSU	2.5-52.1	0.5-18.0	0.3-25.6	0.6-4.6	5.8-44.5	1.2-33.0	0.3-17.3	0.2-1.7	0.0-0.5	0.9-41.0	1.2-17.1
Fly ash da carbone	15.2-66.2	11.4-29.6	3.8-43.5	0.6-9.0	2.6-23.7	0.2-5.1	0.3-2.1	<1.4	<0.1	<6.5	<41.0
Scarto da impianto acciai inox e al carbonio	4.4-5.9	0.7-1.5	24.2-52.8	5.2-9.6	7.5-20.7	0.9-6.6	1.0-1.7	7.6-13.8	<0.5	6.7-23.1	-
Cenere fanghi depurazione	14.4-57.7	4.6-26.0	2.7-24.6	0.9-4.2	4.1-38.0	0.1-1.2	0.1-2.7	0.0-0.5	-	0.6-26.7	0.3-15.1
Fanghi da processo Bayer (estrazione bauxite)	7.8	17.1	44.1	0.6	11.7	3.2	0.1	-	-	5.6	9.8
Fanghi da estrazione Berillio	75.0-80.0	16.9-19.0	0.3-9.0	0.1-0.2	0.1-0.2	0.3-2.6	-	-	-	1.0-1.7	-
Fanghi calcinati	42.4	12.9	5.2	8.2	25.8	1.5	2.3	-	-	0.9	-
Rifiuti contenenti amianto	30.0	3.9	2.5	8.0	33.0	0.3	0.3	-	-	0.3	21.5
Vetro pannelli tubi catodici	58.9-60.7	3.0-1.7	0-0.1	0-0.9	0.1-1.7	7.5-8.1	6.0-6.9	0-0.1	0-3.4	18.4-18.5	-
Vetro tubi catodici	54.1-55.5	1.8-4.1	0-0.2	0-1.3	2.7-3.5	6.1-6.2	6.1-8.2	0-0.1	12.0-22.0	1.5-5.5	-

\* = B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, BaO, SrO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl, F, ecc.

**Tabella 2.2.** Composizioni chimiche tipiche di vari rifiuti.

Nonostante gli esiti positivi di numerose sperimentazioni riportate in letteratura, la vetrificazione fa ancora fatica a diventare una tecnologia disponibile e attuabile su larga scala, principalmente a causa del fatto che i rifiuti da trattare hanno una composizione non definita in modo preciso e continuamente variabile. Tutto ciò non consente quindi di fissare dei parametri di processo standard ottimale, e rende estremamente difficile l'inserimento del vetro prodotto (o di qualsiasi altro prodotto ricavato dalla vetrificazione) in successivi processi industriali come materia prima secondaria. Sono quindi necessari continui controlli sulla composizione e continui aggiustamenti delle miscele di rifiuti per garantire un prodotto finale di caratteristiche standard. La situazione potrebbe tuttavia migliorare se venissero effettuate una selezione e una separazione più precisa dei rifiuti, attuabili anche con la collaborazione di coloro che producono tali rifiuti, siano essi grandi aziende o normali cittadini.

## **Riferimenti bibliografici**

P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Curr. Opin. Solid State Mater.Sci.*, 2003,7,225-239.

E. Bernardo, G. Scarinci, P. Colombo. Vitrification of waste and reuse of waste-derived glass.

## 3. VALORIZZAZIONE DEL RIFIUTO VETRIFICATO

### 3.1 *Introduzione*

Il processo di vetrificazione risulta costoso e richiede grandi quantità di energia, risulta quindi difficilmente sostenibile. Se è vero che si evitano i costi per l'eliminazione del rifiuto, va anche considerato, infatti, che questo risparmio non è così elevato da annullare i costi di processo. Il dispendio economico per la vetrificazione è particolarmente elevato per rifiuti molto pericolosi, come ad esempio quelli contenenti amianto, che devono essere inertizzati attraverso le tecnologie più costose come la fusione al plasma. Si consideri inoltre che nel futuro risulterà sempre più difficile trovare nuovi siti da trasformare in discarica, quindi i costi di smaltimento tenderanno a salire. Da ciò consegue che la vetrificazione può diventare economicamente favorevole soltanto introducendo altre fonti di guadagno all'interno del processo, ad esempio utilizzando il rifiuto vetrificato per ricavare prodotti ad alto valore aggiunto, quindi, in generale, introducendo un passaggio ulteriore di valorizzazione del prodotto nel processo complessivo.

Tale opportunità è resa possibile dalla natura stessa del rifiuto vetrificato che, proprio perché è un vetro, è un materiale versatile e consente di essere lavorato in vari modi per ottenere prodotti utili in diverse applicazioni. L'utilizzo di vetro da rifiuti per prodotti di massa risulta interessante anche grazie alla grande quantità di materiale attualmente in discarica che potrebbe essere sfruttato, inoltre consentirebbe di ridurre la quantità di materia prima naturale (quindi con minori spese di estrazione, pulitura, trasporto ecc) anche se introdotto in quantità limitata nel prodotto finale.

Il principale svantaggio di questa tecnologia risiede nel fatto che i vetri ottenuti dai rifiuti presentano una composizione chimica e quindi un comportamento reologico assai variabili, di conseguenza è necessaria una specifica riprogrammazione dei parametri di processo per ogni nuovo materiale. Va considerato inoltre che i vetri da rifiuto vetrificato non sono mai trasparenti poiché contengono grandi quantità di metalli di transizione in forma ionica, possono essere utilizzati quindi solo in applicazioni che non richiedano un'elevata trasparenza.

### **3.2 Vetroc ceramiche ottenute da nucleazione e accrescimento**

Le vetroc ceramiche comprendono una vasta gamma di materiali ottenuti dalla cristallizzazione controllata di un vetro di composizione ben definita. Il processo consente di ricavare prodotti di ottima qualità e con caratteristiche molto interessanti: elevata durezza, elevata resistenza meccanica, coefficiente di espansione termica variabile entro un ampio intervallo, elevata refrattarietà, ottima durabilità chimica ed eccellenti proprietà dielettriche. Tali vantaggi sono dovuti alla duplice natura della vetroc ceramica: da una parte si ha il carattere “vetroso” che conferisce densificazione e stabilità chimica, dall’altra si ha il carattere “ceramico”, ovvero la grande quantità di cristalli presenti nella struttura, i quali sono responsabili delle elevate prestazioni meccaniche.

La principale classe di vetroc ceramiche, la “vetroc ceramica tecnica” può essere prodotta solo a partire da vetri di composizione chimica controllata ottenibile da materie prime accuratamente selezionate. Ad ogni modo, la tecnologia vetroc ceramica è stata applicata ai vetri ottenuti da rifiuti sin dai primi anni sessanta, ovvero poco dopo la sua scoperta. Il problema dell’elevata variabilità nella composizione chimica dei rifiuti inorganici può essere superato preparando delle miscele di differenti materiali di rifiuto e considerando di utilizzare le vetroc ceramiche ottenute in applicazioni non particolarmente sofisticate, ad esempio per piastrelle da pavimentazione nell’industria edilizia.

La tecnologia classica per ottenere una vetroc ceramica prevede un trattamento termico in due stadi di un componente in vetro precedentemente formato. Per prima cosa si fonde il vetro nello stampo per ottenere la forma desiderata, poi si passa ad un primo stadio di riscaldamento alla temperatura di massima nucleazione per consentire la formazione di nuclei cristallini, e per finire si passa al secondo stadio dove si aumenta il riscaldamento fino alla temperatura di massimo accrescimento dei cristalli nucleati. La nucleazione è favorita dalla separazione di alcuni componenti del vetro come argento o oro in sospensione colloidale, oppure ossidi come titania o zirconia. Le temperature di nucleazione e accrescimento sono diverse a seconda della composizione del vetro, devono quindi essere ricavate attraverso un’analisi termica differenziale (DTA).

La classica tecnologia di nucleazione e accrescimento, detta anche “ceramizzazione”, sta alla base della produzione delle vetroc ceramiche “Slagsitalls” e “slagceram”, entrambe ottenute da rifiuti vetrificati e utilizzate in grande quantità da quarant’anni nell’industria edilizia, chimica e mineraria. I vetri di partenza per le Slagsitalls e le Slagceram appartengono al sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  e al sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , e vengono ottenuti da scorie dell’industria metallurgica, la cui composizione viene sistemata con piccole aggiunte di ossidi formatori di vetro (principalmente  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Si ottengono piastrelle partendo da fusi contenenti il 50% di materiale di scarto. L’aggiunta di agenti nucleanti aiuta ad ottenere una cristallizzazione omogenea in tutto il prodotto.



Come si vede dalla tabella, i prodotti vetroceramici ottenuti hanno ottimi valori di resistenza meccanica e resistenza all'abrasione, grazie alla grande quantità di cristalli distribuiti uniformemente in tutto il volume del pezzo e di dimensioni micrometriche (da 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ ).

<b>Proprietà della vetroceramica Slag Sital (Pavluskin, 1986)</b>	
Coefficiente di espansione termica lineare	65 – 85 x 10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup>
Temperatura di rammollimento	950°C
Resistenza allo shock termico	200 – 300°C
Resistenza a flessione	90 – 130 MPa
Resistenza a compressione	700 – 900 MPa
Modulo di Young	93 GPa
Conducibilità termica	1,16 – 1,3 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Durabilità chimica	
- Con 96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,8%
- Con 20% HCl	98 – 99,8%
- Con 35% NaOH	74,7 – 90%

**Tabella 3.1.** *Principali proprietà della vetroceramica Slag Sital.*

Le principali fasi cristalline che si formano sono silicato di calcio (wollastonite, CaO·SiO<sub>2</sub>) e feldspato di calcio (anortite, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), a cui si aggiungono altri silicati ed allumino-silicati (pirosseni o gelenite) presenti generalmente come fasi secondarie ma che, in base alla composizione, possono diventare fasi principali.

In generale, i prodotti vetroceramici con struttura microcristallina, ottenuti tramite nucleazione estesa e omogenea, possiedono proprietà meccaniche molto buone, pur derivando da rifiuti inorganici. Sono stati ricavati valori tre volte maggiori di resistenza a flessione (da 90 a 240 MPa) e di modulo elastico (da 0.6 a 1.7 MPa) rispetto al vetro di partenza. Ci sono casi in letteratura di vetroceramiche con resistenza a flessione superiore a 300 MPa e tenacità a frattura di 5.2 MPa m<sup>0.5</sup>. Spesso i vetri provenienti da rifiuti inorganici vetrificati hanno elevata tendenza a cristallizzare a causa di specifici componenti in essi contenuti, perciò può non essere necessaria l'aggiunta di agenti nucleanti in miscela. Nei vetri ricchi in ferro spesso si ha una separazione consistente di cristalli di magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) o ematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) che possono conferire alla vetroceramica proprietà magnetiche.

Il processo di ceramizzazione permette quindi di ottenere prodotti vetroceramici validi, tuttavia presenta una serie di svantaggi da tenere in considerazione. Esso può risultare, infatti, complesso e costoso, ma il principale problema riguarda la presenza di difetti nel vetro di partenza, che rimangono inalterati nel prodotto vetroceramico finale causando un calo delle proprietà meccaniche.

Per evitare che durante il raffreddamento rimangano intrappolate delle bolle di gas o aria nel vetro è necessario un processo di affinazione del vetro, che viene mantenuto a temperature elevate per tempi lunghi, ma tale processo risulta complesso per i vetri da rifiuto, che spesso sono scuri e hanno bassa conducibilità termica per irraggiamento. Un ulteriore svantaggio è dato dall'aspetto estetico: le vetroceramiche ottenute da ceramizzazione risultano meno attraenti rispetto ai ceramici tradizionali o alle pietre naturali.

### **3.3 Vetroceramiche ottenute da sinter-cristallizzazione**

Il processo di sinter-cristallizzazione costituisce una valida alternativa alla ceramizzazione, molto interessante dal punto di vista applicativo nel caso si vogliano produrre vetroceramiche dalla vetrificazione di rifiuti.

Come dice il nome stesso, il processo consiste in una sinterizzazione di polveri di vetro con contemporanea cristallizzazione. Il vetro fuso di partenza non viene colato in stampi aventi già la forma finale del pezzo, ma viene frittato per colaggio in acqua, dove si rompe in tanti pezzi molto tensionati e quindi facilmente polverizzabili. Si ricavano così polveri di granulometria opportuna, che vengono pressate per conferire loro la forma finale, e poi sottoposte a trattamento termico di sinter-cristallizzazione. Durante il riscaldamento avviene un duplice processo: si ha una densificazione del prodotto data dalla sinterizzazione per flusso viscoso delle polveri, e contemporaneamente si ha la cristallizzazione superficiale, la quale inizia proprio sulla superficie libera dei granuli di vetro, che costituisce un sito preferenziale per la nucleazione in virtù del suo maggiore contenuto energetico. La cristallizzazione sarà quindi tanto più spinta quanto maggiore sarà la superficie libera a disposizione, ovvero quanto più fine sarà la granulometria delle polveri. In genere non è necessario aggiungere agenti nucleanti in quanto la tendenza a vetrificare è molto elevata anche per le composizioni più difficilmente vetrificabili. L'accrescimento dei nuclei avviene dalla superficie di ogni granulo verso il centro, e c'è la possibilità che si arrivi ad una cristallizzazione di massa, con cristalli estesi fino al cuore dei granuli.

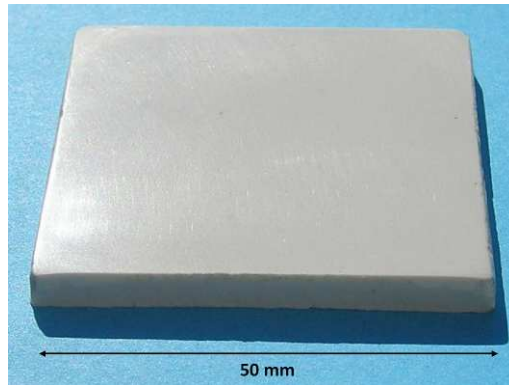
L'aspetto fondamentale da valutare nella sinter-cristallizzazione è che i due meccanismi di sinterizzazione e cristallizzazione sono competitivi: se inizia la cristallizzazione superficiale, i cristalli in formazione ostacolano la sinterizzazione per flusso viscoso, quindi il prodotto finale risulterà poco densificato e la densità residua dopo la fase di pressatura verrà eliminata solo parzialmente; viceversa, se prevale la sinterizzazione, ci sarà meno superficie libera per la

cristallizzazione, quindi si otterrà un prodotto ben densificato ma poco cristallizzato e con proprietà meccaniche scarse. È quindi necessario raggiungere un compromesso tra l'esigenza di sinterizzare, e quindi ridurre la porosità, e l'esigenza di cristallizzare per ottenere le proprietà meccaniche desiderate. Tale compromesso va raggiunto attraverso la corretta regolazione dei parametri di processo, principalmente temperatura, velocità di riscaldamento e tempi di mantenimento ad alta temperatura. Talvolta, inoltre, le fasi cristalline che si formano possono essere molteplici e questo può costituire un problema se le loro cinetiche di cristallizzazione sono notevolmente diverse.

Il processo di sinter-cristallizzazione risulta vantaggioso in quanto non è richiesta alcuna affinazione del vetro, poiché, partendo da polveri che vengono poi sinterizzate, non c'è il problema della ceramizzazione, in cui i difetti presenti nel vetro di partenza rimangono nella vetroceramica finale. Di conseguenza la vetrificazione può essere effettuata in piccoli impianti ed in tempi brevi, favorendo così l'immobilizzazione di quei componenti che potrebbero volatilizzare se esposti a calore per lungo tempo. È inoltre possibile ottenere un elevato grado di cristallizzazione in tempi brevi, infatti la superficie del vetro è un sito preferenziale per la cristallizzazione, perciò il vetro polverizzato devetrifica molto più facilmente rispetto al vetro massivo e senza bisogno di agenti nucleanti. In alcuni casi la durata di mantenimento alla temperatura di sinterizzazione non supera i 30 minuti ed è accompagnata da rampe di riscaldamento molto veloci ( $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ); è possibile anche utilizzare il riscaldamento diretto, che consiste nell'inserire in forno le polveri di vetro pressate direttamente alla temperatura di regime.

I vetri di partenza per la produzione di vetroceramiche sinter-cristallizzate hanno composizioni chimiche simili a quelle dei vetri da rifiuti ottenuti per ceramizzazione, dai quali differiscono solo per l'assenza di agenti nucleanti. Di conseguenza anche le fasi cristalline che in genere si formano sono le stesse: pirosseni, wollastonite, anortite e soluzioni solide dell'anortite. Tuttavia la grande tendenza alla cristallizzazione di polveri fini (dimensioni minori di  $40\ \mu\text{m}$ ) ha reso possibile la formazione di cristalli poco comuni nel settore vetroceramico, come feldspati alcalini (sanidino e nefelina).

Da molte ricerche emerge che, in presenza di polveri fini (dimensioni minori di  $40\ \mu\text{m}$ ), la cristallizzazione può essere raggiunta in modo corretto scaldando alla temperatura corrispondente al picco esotermico di cristallizzazione ricavabile da analisi DTA delle stesse polveri. Ricerche più recenti hanno confermato che una buona cristallizzazione è possibile solo se il picco si trova ad una temperatura più elevata del punto di rammollimento dilatometrico, in questo modo la cristallizzazione è accompagnata da un flusso viscoso sufficiente a garantire la densificazione della vetroceramica.



**Figura 3.1.** *Vetroceramica ottenuta da sinter-cristallizzazione di polveri di vetro.*

### **3.4 Vetroceramiche da processo petrurgico**

Il processo petrurgico, così chiamato perché ricorda il naturale processo di cristallizzazione delle rocce, costituisce un ulteriore metodo di produzione di vetroceramiche a partire da rifiuti ed è stato utilizzato fin dagli anni settanta per produrre le vetroceramiche “Silceram” da scorie metallurgiche. In questo processo i cristalli nucleano e si accrescono direttamente durante il raffreddamento controllato del fuso di vetro. Il fuso viene fatto raffreddare dalla temperatura di fusione ad una velocità controllata (da 1 a 10°C/min), e talvolta prevede un mantenimento ad una temperatura intermedia per un certo tempo. La velocità di raffreddamento è un parametro fondamentale nel controllo della formazione e della morfologia della fase cristallina, in particolare per i materiali contenenti ferro: il raffreddamento veloce, infatti, permette la formazione di magnetite che conferisce al prodotto proprietà magnetiche, invece il raffreddamento lento favorisce la formazione di altri cristalli come plagioclasio o augite.

### **3.5 Fibre**

Nonostante la produzione di vetroceramiche costituisca la principale applicazione del vetro proveniente dalla vetrificazione dei rifiuti, un'altra valida applicazione è costituita dalle fibre di vetro per materiali compositi e per isolamento termico. Sono state ottenute fibre di vetro partendo dalla vetrificazione di ceneri volanti da inceneritore per rifiuti solidi urbani (MSW ashes), fango proveniente dalla laguna di Venezia e rottame di vetro aggiunto come fondente. Queste fibre di vetro presentano buona resistenza a trazione (fino a 1.6 GPa) e modulo elastico superiore a 75 GPa. Sono state inoltre prodotte fibre per rinforzare materiali plastici o bituminosi, aventi caratteristiche

comparabili a quelle dei prodotti commerciali. La produzione di fibre di vetro risulta un'applicazione promettente anche per il riutilizzo dei pannelli di vetro dei tubi catodici (CRT).



**Figura 3.2.** Esempio di fibra di vetro da rifiuti vetrificati e particolare :classica immagine sem di una singola fibra.

### **3.6 Vetri e vetroceramiche cellulari**

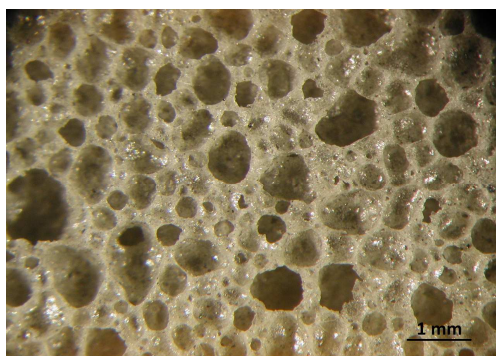
I vetri cellulari, meglio conosciuti come vetro schiume, rappresentano una serie di prodotti molto interessanti per l'isolamento termico ed acustico. Al momento sono prodotti in quantità limitata a causa degli elevati costi di processo, tuttavia è previsto un loro sviluppo in virtù delle ottime caratteristiche di infiammabilità, di stabilità termica e chimica e di resistenza all'acqua e all'umidità.

La produzione di vetro schiume può avvenire con due diversi processi: il primo consiste in un'introduzione diretta di gas all'interno del vetro fuso; il secondo, invece, è basato sulla sinterizzazione per flusso viscoso delle polveri fini di vetro, che crea una massa viscosa la quale schiuma in seguito a reazioni di decomposizione o ossidazione di specifici additivi (agenti schiumanti). Carbonati e solfati danno reazioni di decomposizione, mentre l'ossidazione avviene tra sostanze contenenti carbonio (C, SiC) e ossigeno presente nell'atmosfera del forno. Entrambe le reazioni provocano la formazione di gas all'interno della massa viscosa, facendola schiumare.

Il vantaggio del secondo tipo di processo, che sfrutta la sinterizzazione, risiede nel fatto che permette l'uso di vetro di varie composizioni e di grandi quantità di rottame. In genere il vetro sodalime è il più utilizzato, ma anche altri tipi di vetro, come il CRT, danno ottimi risultati.

Lo schiumaggio di vetri provenienti da rifiuti risulta leggermente complicato a causa della tendenza di questi vetri a devetrificare durante il riscaldamento. Una struttura porosa, infatti, corrisponde ad un'elevata superficie specifica, che favorisce la nucleazione superficiale. Se durante lo schiumaggio avviene anche la cristallizzazione, questa può dare problemi all'omogeneità ed alla riproducibilità

della morfologia complessiva della schiuma. Questo ostacolo può essere superato se si aggiunge in miscela del vetro soda-lime: in questo caso la viscosità della miscela al riscaldamento è garantita dalla fase amorfa, e la cristallizzazione non ostacola lo schiumaggio, anzi risulta utile in quanto migliora le proprietà meccaniche del prodotto finale, che in questo caso, quindi, risulta essere una vetroceramica cellulare.



**Figura 3.3.** Esempio di vetro-schiuma ottenuta da una miscela di vetro riciclato

### **3.7 Compositi a matrice vetrosa e vetroceramica**

L'idea di creare dei compositi a matrice vetrosa o vetroceramica nasce con l'obiettivo di incrementare la tenacità a frattura di questi materiali, che ne rappresenta il limite principale per un utilizzo in applicazioni strutturali. I primi compositi di questa categoria vennero preparati tramite sinterizzazione di polveri di rottame di vetro borosilicato, cenere volante e più del 20% di platelets di allumina. Compositi a matrice vetroceramica possono essere ottenuti anche attraverso processi di sinter-cristallizzazione, aggiungendo il rinforzo direttamente alla polvere di vetro.

### **3.8 Ulteriori applicazioni**

Oltre a quelle precedentemente illustrate, i vetri ottenuti da rifiuti inorganici consentono ulteriori applicazioni secondarie.

Si può ottenere vasellame in vetro colorato utilizzando rottame di tubi catodici a cui si aggiungono piccole quantità di nitrato di sodio. Sono stati prodotti vetri ottici a partire da rifiuti vetrificati con l'aggiunta di  $Pb_3O_4$  come modificatore e  $K_2CO_3$  come stabilizzante. È stato dimostrato che il vetro ottenuto dalla fusione di rottame e ceneri volanti da inceneritore di rifiuti solidi urbani possiede una resistività elettrica comparabile a quella del vetro E, ciò lo rende impiegabile in isolamenti ad alta

tensione. Fertilizzanti solidi possono essere ricavati sfruttando la tendenza alla lisciviazione di vetri ottenuti da vetrificazione di rottame e carcasse animali. Il settore dell'edilizia offre ampio spazio al riutilizzo dei rifiuti vetrificati, che possono essere utilizzati in grande quantità per la produzione di pavimentazioni, fondi stradali e aggregati per calcestruzzo.

La maggior parte delle applicazioni viste finora prevedono prodotti realizzati completamente con vetro da rifiuto, ma aventi un mercato limitato. Vi sono invece applicazioni che, pur non prevedendo il vetro da rifiuto come componente principale, hanno ampio mercato e permettono quindi un massiccio riutilizzo del rifiuto. Un esempio è costituito dalle piastrelle ceramiche: il vetro da rifiuto può essere inserito nella formulazione sia della struttura della piastrella sia del rivestimento, con molteplici vantaggi: diminuzione della temperatura di fusione, minori costi di processo, diminuzione dell'uso di materie prime naturali.

### **Riferimenti bibliografici**

P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Curr. Opin. Solid State Mater.Sci.*, 2003,7,225-239.

W. Holand, G.H. Beall. Glass Ceramic Technology. Second Edition,2010. Wiley-VCH Ed.

A.R. Boccaccini, M. Kopf, W. Stumpfe. Glass-ceramics from filter dusts from waste incinerators. *Ceram Int*, 1995, 21,231-235.

E. Bernardo, L. Esposito, E. Rambaldi, A. Tucci, Y. Pontikes, G.N. Angelopoulos. Sintered esseinite-wollastonite-plagioclase glass-ceramics from vitrified waste. *J. Eu. Ceram. Soc.*, 2009, 29, 2921-2927.

E. Bernardo. Fast sinter-crystallization of a glass from waste materials. *J. Non-cryst. Sol.*, 2008, 107, 344-349.

M.O. Prado, E.D. Zanotto. Glass sintering with concurrent crystallization. *C. R. Chimie*, 2002, 5, 773-786

E. Bernardo, E. Bonomo, A. Dattoli. Optimisation of sintered glass-ceramics from an industrial waste glass. *Ceram. Int.*, 2010, 36, 1675-1680.

R. Muller, E.D. Zanotto, V.M. Fokin. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. *J. Non-cryst. Sol.*, 2000, 274, 208-231.

<http://www.spevetro.it>





## 4. INTRODUZIONE AL LAVORO SPERIMENTALE

### 4.1 Finalità della ricerca

Il lavoro di tesi si propone di testare la durabilità chimica di una serie di vetri ottenuti da vetrificazione di rifiuti pericolosi e di verificare se e quali tra questi vetri possano essere convertiti in vetroceramiche di interesse industriale ed edilizio attraverso processi di sinter-cristallizzazione.

Diversi lavori scientifici hanno dimostrato come sia possibile ricavare vetroceramiche con ottime prestazioni meccaniche a partire da vetri da rifiuti, ovvero vetri derivanti dalla vetrificazione di svariati residui inorganici. In questi lavori il metodo di produzione delle vetroceramiche è stata la sinter-cristallizzazione, tecnologia che, come descritto in precedenza, presenta vantaggi sia nella vetrificazione che nella cristallizzazione rispetto ai metodi tradizionali.

I vetri di base per il lavoro di tesi sono stati ottenuti da vetrificazione di ceneri volanti, fanghi da impianto di depurazione di acque reflue e aggiunte varie. Tutti appartengono al sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ , ma contengono anche quantità rilevanti di  $\text{MgO}$  e soprattutto  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ossido formatore di vetro. La compresenza di due ossidi formatori di vetro, silice e ossido di fosforo, rende plausibile la possibilità di una separazione di fase al riscaldamento, ciò rende i vetri di partenza promettenti per i nostri scopi, in quanto è lecito aspettarsi fenomeni di devetrificazione e cristallizzazione in cottura.

Dopo aver verificato l'efficienza della vetrificazione attraverso test di rilascio chimico (leaching test), il lavoro di tesi è stato diviso in due fasi principali: nella prima fase, (capitolo 'Procedura sperimentale 1. Test preliminari'), sono state effettuate una serie di analisi per caratterizzare i vetri di partenza e valutare quali potessero essere convertiti in vetroceramiche e in quali condizioni operative; nella seconda fase, (capitolo 'Procedura sperimentale 2. Prodotti definitivi') si è passati alla produzione delle vetroceramiche selezionate e alla loro caratterizzazione attraverso analisi chimiche, fisiche e meccaniche.

### 4.2 Test preliminari

La prima analisi effettuata sui vetri di partenza è stata il Leaching Test, che consente di stabilire la durabilità chimica del vetro e di classificarlo, secondo normativa, come 'inerte', 'stabile non reattivo' oppure 'pericoloso'. Questo test è fondamentale perché consente di verificare l'efficacia

della vetrificazione nel rendere inerte la miscela di rifiuti, inoltre stabilisce se il vetro è utilizzabile per altre applicazioni o va modificato per farlo diventare inerte.

Dopo il Leaching Test si è passati all'analisi termica differenziale dei campioni. Per ogni miscela è stato esaminato un campione di polveri a granulometria fine ( $<37 \mu\text{m}$ ) e uno a granulometria grossa ( $<75 \mu\text{m}$ ). L'analisi DTA consente di verificare se il vetro tende oppure no a cristallizzare e a che temperatura, inoltre il confronto tra le due granulometrie fa capire se è attivo oppure no un meccanismo di cristallizzazione superficiale del vetro.

Sono stati preparati dei campioni per ogni miscela sui quali sono state effettuate delle cotture dirette a varie temperature. I campioni sono quindi stati sottoposti ad analisi di densità e misura del diametro dopo cottura. I campioni che apparivano meglio greificati sono stati analizzati tramite diffrazione a raggi X che ha permesso di valutare la temperatura e la granulometria più idonee alla cristallizzazione del vetro. Le diffrazioni, inoltre, sono state oggetto di studio per l'identificazione delle fasi cristalline presenti nei campioni.

Infine è stata effettuata una selezione delle miscele più promettenti per i nostri obiettivi tramite una valutazione incrociata di tutti i risultati delle prove effettuate. Sono stati così selezionate quattro miscele da portare in produzione e le rispettive modalità di trattamento (temperatura di cottura e granulometria delle polveri).

### **4.3 Prodotti definitivi**

Le vetroceramiche selezionate sono state preparate e sinter-cristallizzate con il metodo di produzione descritto in seguito. Si sono ottenuti campioni rettangolari dai quali si sono ricavate barrette per le prove meccaniche.

La caratterizzazione delle vetroceramiche di produzione ha avuto inizio con l'analisi della densità apparente e della densità assoluta, dalle quali si è ricavato il rapporto di densità e la porosità percentuale dei prodotti.

Le prove meccaniche effettuate sono state: misura del modulo elastico, misura della resistenza a flessione e misura della microdurezza Vickers.

La morfologia dei campioni è stata analizzata con micrografia SEM.

Infine è stato effettuato il Leaching Test sulle vetroceramiche finali per verificarne la stabilità chimica.

## **5. MATERIALI E VETRIFICAZIONE**

### **5.1 Introduzione**

Come già spiegato, la materia prima da cui iniziare il lavoro sono stati i rifiuti già vetrificati. La vetrificazione è avvenuta presso l'Università di Trento per un lavoro di ricerca riguardante la sostenibilità del processo di vetrificazione per l'inertizzazione di rifiuti tossico-nocivi. Tale studio esamina la concreta possibilità di smaltire le ceneri volanti da termovalorizzatore attraverso la vetrificazione, valutando stabilità e durabilità chimica del vetro prodotto e analizzando i consumi di combustibile e comburente necessari al processo. La ricerca viene descritta nella tesi "La vetrificazione come processo sostenibile per l'inertizzazione di rifiuti tossico-nocivi" di cui si riportano i passaggi principali.

Il lavoro è stato sviluppato in due fasi. Nella prima fase è stata realizzata una fusione di sole ceneri volanti (fly ashes descritte in seguito), che ha dato risultati scadenti per quanto riguarda il consumo di combustibile e l'inerzia chimica. Di conseguenza nella fase successiva del progetto le fly ashes sono state miscelate con altri materiali di scarto al fine di ottenere migliori risultati. Dalla vetrificazione di queste miscele di rifiuti sono stati ottenuti i campioni che hanno costituito la base di tutto il lavoro di tesi.

### **5.2 Materie prime**

#### **5.2.1 Fly ashes**

Le ceneri volanti (fly ashes) utilizzate provengono dal termovalorizzatore di Modena, uno dei più moderni impianti per lo smaltimento di rifiuti solidi urbani (RSU). Esse costituiscono lo scarto ultimo derivante dall'impianto di trattamento dei fumi in uscita dal termovalorizzatore, di conseguenza la loro composizione chimica è fortemente legata al sistema usato per il trattamento dei fumi, in quanto a seconda delle tecnologie e degli additivi usati per rimuovere le sostanze indesiderate dai fumi si possono ottenere ceneri di composizione diversa.

Il trattamento dei fumi si sviluppa attraverso quattro stadi:

- I. Sistema SNCR (Selective non-catalytic reduction) con iniezione di urea per l'abbattimento degli ossidi di azoto;
- II. Elettrofiltro per l'abbattimento del particolato solido;
- III. Sistema a secco con iniezione di bicarbonato di sodio e carboni attivi per l'abbattimento degli inquinanti e del particolato solido residuo;
- IV. Sistema catalitico di riduzione degli ossidi di azoto SCR (Selective catalytic reduction).

Le fly ashes raccolte alla fine del processo sono costituite da particelle solide che si formano in parte nella combustione propria dei rifiuti e in parte nel trattamento fumi. Esse si compongono di particolato relativamente fine, che include principalmente carbonio, silicati, alluminati, sali, composti in fase gassosa che condensano, inquinanti organici che tendono a formarsi e/o ad attaccarsi alla superficie del particolato fine. Le fly ashes hanno una natura potenzialmente pericolosa dovuta prima di tutto ai metalli volatili che contengono (Cadmio, Zinco, Piombo, Mercurio, ecc.) che, essendo caratterizzati da un basso punto di ebollizione, tendono a concentrarsi ed accumularsi all'interno di esse. Possono inoltre essere presenti altri inquinanti quali PCB (Policlorobifenili), IPA (Idrocarburi Policiclici aromatici), diossine e furani (PCDD, PCDF). Per questi motivi le fly ashes sono classificate come "Rifiuti speciali pericolosi" e, a causa di una legislazione sempre più restrittiva in materia ambientale, devono essere smaltite in discariche dedicate o in discariche per rifiuti pericolosi con elevati costi di smaltimento.

Non è possibile valutare in maniera generale la composizione chimica delle fly ashes e la quantità di metalli pesanti presenti in esse, poichè il residuo catturato nell'impianto di trattamento fumi è strettamente legato alla tipologia degli RSU inceneriti. Le fly ashes qui considerate presentano comunque la composizione chimica indicata in tabella.

Ossidi	wt%	Ossidi	wt%
$SiO_2$	7,83	$CdO$	0,11
$SnO_2$	0,37	$CoO$	0,06
$TiO_2$	1,12	$CuO$	0,49
$P_2O_5$	0,79	$MgO$	1,73
$Al_2O_3$	5,35	$MnO$	0,05
$Cr_2O_3$	0,11	$NiO$	0,10
$Fe_2O_3$	1,21	$PbO$	1,57
$Sb_2O_3$	0,4	$ZnO$	5,36
$K_2O$	13,00		
$Na_2O$	14,14		
$CaO$	19,62	P.F.(1000°C)	26,57

**Tabella 5.1.** Composizione in ossidi in peso delle ceneri volanti e LOI.

Come indicato da diverse analisi le ceneri contengono:

- 10 wt% circa di ioni cloruro, a causa della formazione di composti salini dalle reazioni tra acidi presenti nei fumi e bicarbonato di sodio;
- 3 wt% circa di ioni solfato, per la formazione di solfato sodico dalla reazione tra anidride solforica e anidride solforosa con il bicarbonato di sodio;
- 13 wt% circa di carbonato e bicarbonato di sodio, poiché per l'abbattimento dei fumi si lavora con eccesso di reagente rispetto alla quantità stechiometrica necessaria per le reazioni. Il reagente residuo viene successivamente raccolto dai sistemi di filtraggio e finisce nelle polveri.

### ***5.2.2 Fanghi di depurazione***

I fanghi di depurazione costituiscono lo scarto degli impianti di trattamento delle acque di scarico urbano. I contaminanti e i solidi sospesi, che vengono eliminati dal liquame affluente tramite il processo depurativo, si ritrovano allo stadio più o meno concentrato di fanghi, i quali richiedono un trattamento e uno smaltimento finali. Tali azioni assumono molta importanza per il fatto che i volumi di fanghi da smaltire, pur essendo limitati rispetto al volume dei liquami, sono consistenti e tendono ad aumentare con la migliore efficienza dei processi depurativi. Inoltre nei fanghi si trovano batteri patogeni, virus e parassiti rimossi dai liquami, che possono risultare pericolosi.

I fanghi misti qui considerati sono una miscela di fanghi primari e secondari. I primi contengono sostanze inorganiche (sabbia, carbonati, ossidi metallici), sostanze organiche facilmente degradabili (zuccheri, proteine, grassi) e sostanze recalcitranti (fibre, semi, gomma). I fanghi secondari (biologici) contengono biomassa batterica e residui cellulari.

Il fango utilizzato in questa ricerca deriva dall'impianto di trattamento delle acque di scarico urbano della città di Trento, popolata da circa 100.000 abitanti. Tale impianto presenta una linea di trattamento fanghi costituita da una serie di passaggi successivi:

- I. Pre-ispessitore: attrezzatura che permette una sostanziale riduzione del tenore d'acqua nel fango e quindi una diminuzione del suo volume complessivo;
- II. Digestore anaerobico: Processo nel corso del quale i batteri, in assenza di ossigeno, degradano la sostanza organica a metano, anidride carbonica ed acqua. Tale operazione rende il fango meno putrescibile e più disidratabile e ne riduce massa e volume. Dal processo, inoltre, si ricava metano che può essere utilizzato come fonte energetica;

- III. Condizionamento: vengono aggiunti al fango da disidratare polimeri o altri coadiuvanti chimici per ottenere una migliore disidratabilità, cioè un più facile allontanamento dell'acqua e quindi il raggiungimento di maggiori concentrazioni di secco;
- IV. Disidratazione meccanica: il fango viene disposto su una nastro pressa e l'umidità presente in esso viene espulsa attraverso il mezzo filtrante a causa della pressione applicata. L'obiettivo specifico di questa operazione è infatti quello di ridurre il contenuto d'acqua nei fanghi al fine di agevolarne le fasi di trasporto e smaltimento finale;
- V. Essiccamento: si provvede ad asportare per via termica gran parte dell'acqua presente nei fanghi dopo la disidratazione meccanica, attraverso il contatto diretto con flussi d'aria calda. I fanghi, portati ad elevata temperatura ( $T < 180^{\circ}\text{C}$ ) per circa 5 ore, rilasciano l'acqua permettendo di ottenere un prodotto finale con tenori di umidità relativa di circa 10%.



**Figura 5.1.** *Fango essiccato per cinque ore a 120 °C*

I fanghi così ricavati possono essere riutilizzati in ambito agricolo o inceneriti, ma l'operazione più utilizzata e meno dannosa per l'ambiente risulta essere lo smaltimento in discarica. I fanghi smaltiti in discarica sono soggetti ad una degradazione biologica che avviene durante i primi decenni ed è controllabile utilizzando opportune tecniche di deposito, impermeabilizzando il fondo della discarica e trattando il particolato formatosi. Per quanto riguarda il possibile utilizzo del terreno adibito precedentemente a discarica in ogni caso si dovranno attendere alcuni decenni per poter considerare terminati gli assestamenti e per poter escludere la presenza di biogas nel sottosuolo.

Per eliminare dai fanghi la parte organica si procede con un processo di pirolisi, il quale porta ad una decomposizione termochimica di materiali organici, ottenuta mediante l'applicazione di calore in atmosfera priva di ossigeno. Tale riscaldamento favorisce la scissione dei legami chimici originari con formazione di molecole più semplici. Il fango degradato termicamente presenta una

perdita di massa del 61.4% nell'intervallo 100-600 °C. Nella fase gassosa sono state identificate numerose specie chimiche come acqua, monossido e biossido di carbonio, idrocarburi (fino a C5 sia saturi che insaturi) e piccole quantità di sostanze inquinanti come ciano-composti. Una valutazione semi-quantitativa di queste specie indica che gli idrocarburi costituiscono la frazione principale della fase gassosa evoluta (50%), suggerendo un loro immediato sfruttamento come gas combustibile.

<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Metallo</b>	<b>mg·kg<sup>-1</sup></b>	<b>Metallo</b>	<b>mg·kg<sup>-1</sup></b>
SiO <sub>2</sub>	19,34	Al	10.3 10 <sup>3</sup>	Ga	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,70	B	78	In	4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,85	Ba	640	K	1.94 10 <sup>3</sup>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	Bi	6	Li	2.94 10 <sup>3</sup>
Na <sub>2</sub> O	0,59	Ca	91.4 10 <sup>3</sup>	Mg	5.9 10 <sup>3</sup>
K <sub>2</sub> O	2,26	Cd	< 4	Mn	200
CaO	16,11	Co	6	Na	1.05 10 <sup>3</sup>
MgO	3,89	Cr	68	Ni	32
MnO	0,10	Cu	380	Pb	52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,14	Fe	84 10 <sup>3</sup>	Zn	18
ZnO	0,16				
TiO <sub>2</sub>	0,71				

**Tabella 5.2.** *Analisi in ossidi e contenuto di metalli pesanti nel residuo inorganico ottenuto dopo la pirolisi dei fanghi essiccati.*

### 5.2.3 Materiali d'apporto

I due materiali descritti sopra (ceneri volanti e fanghi misti) costituiscono i due componenti base delle varie miscele. A questi vengono aggiunti quattro tipi diversi di materiale d'apporto, che devono rispondere a determinate caratteristiche sia di composizione che di carattere generale:

- Materiale naturale, con elevate concentrazioni di silice, presenza di ossidi alcalini per favorire il flusso viscoso e quindi diminuire la temperatura di fusione e presenza di ossidi alcalino-terrosi per migliorare la stabilità chimica;
- Contenuto pressochè nullo di componenti tossici e facilmente volatilizzabili come cloruri o solfuri;
- Facile reperibilità e costo basso o nullo: risultano ottimi ad esempio materiali di scarto da processi industriali, purchè chimicamente compatibili.

### 5.2.3.1 Rottame di vetro

Osservando le percentuali di ossidi presenti nel rottame di vetro risulta evidente che la composizione è quella di un vetro sodico calcico. A tale famiglia appartiene la più vasta produzione vetraria come le lastre per l'edilizia, oggetti d'arredamento, bottiglie, ecc. E' un vetro corto, presenta cioè un intervallo di temperatura tra inizio e fine lavorazione di circa 300 °C, e molle, ovvero lavorabile a temperature basse. Presenta temperatura di fusione bassa e densità maggiore a quella di un vetro di sola silice.

<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>
$SiO_2$	72,14	$MgO$	3,96
$Al_2O_3$	1,22	$Fe_2O_3$	0,35
$Na_2O$	14,39	$TiO_2$	0,06
$K_2O$	0,36		
$CaO$	7,51	$LOI$	0,3

**Tabella 5.3.** Composizione percentuale in peso in ossidi del rottame di vetro.

### 5.2.3.2 Granella di porfido

La lavorazione del porfido produce degli scarti sotto forma di scaglie di piccole dimensioni (in genere inferiori ai 6 mm) oltre a materiale polveroso. Tale scarto risulta un buon bassofondente, o in ogni caso un additivo per la fusione, e non presenta elementi indesiderati. La granella di porfido assicura inoltre la completa assenza di umidità.

<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>
$SiO_2$	65,27	$MgO$	0,94
$Al_2O_3$	18,56	$MnO$	0,38
$P_2O_5$	0,13	$Fe_2O_3$	4,75
$Na_2O$	1,70	$TiO_2$	0,61
$K_2O$	5,33		
$CaO$	2,34	$LOI$	6,24%

**Tabella 5.4.** Composizione percentuale in peso in ossidi della granella di porfido.

### 5.2.3.3 Quarzo nero (SEPR)

Questo materiale è una sabbia di colore nero prodotta a Mezzocorona dalla Sepr Italia, azienda del gruppo francese Saint Gobain, leader mondiale nella produzione di componentistica per forni



utilizzati nella produzione del vetro. Tale sabbia deriva dall'impianto di ricircolo dell'aria presente nel reparto dove vengono prodotti gli stampi a perdere. La granulometria è molto fine, anche sotto i 150 micron.

<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>
$SiO_2$	95,76	$MgO$	0,03
$Al_2O_3$	3,86	$Fe_2O_3$	0,14
$Na_2O$	0,11	$TiO_2$	0,01
$K_2O$	0,02		
$CaO$	0,06	<i>LOI</i>	1,36

**Tabella 5.5.** *Composizione percentuale in peso in ossidi del quarzo nero.*

#### 5.2.3.4 Feldspato TGH

Questo materiale proviene dalla Mineraria Trentina Srl (sede di Marter, Trento), azienda che lavora granito estratto dal sottosuolo. Il TGH è lo scarto raccolto a valle del separatore magnetico. Presenta una granulometria di circa 100 micron.

<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>
$SiO_2$	74,47	$MgO$	0,10
$Al_2O_3$	14,18	$Fe_2O_3$	1,27
$Li_2O$	0,05	$TiO_2$	0,30
$Na_2O$	3,34		
$K_2O$	4,96		
$CaO$	1,32	<i>LOI</i>	1,3

**Tabella 5.6.** *Composizione percentuale in peso in ossidi del TGH.*

### 5.3 La vetrificazione

Le fusioni hanno avuto luogo nel laboratorio di Materiali ceramici dell'Università di Trento attraverso l'utilizzo di un forno elettrico capace di raggiungere temperature di 1500 °C. Il campione da vetrificare, dopo opportuno mescolamento, è stato versato in un crogiolo in materiale refrattario per poi essere inserito nel forno a temperatura ambiente.

La temperatura di fusione è stata di 1350°C con una rampa di salita di 4,5°C/minuto (per un totale di 5 ore di salita). Dopo la fusione per 1 ora il vetro è stato raffreddato da 1350 °C a 800 °C in un'ora all'interno del forno e poi è stato lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente per il tempo necessario.

#### 5.4 Prima fase: vetrificazione delle ceneri volanti

La prima prova è stata eseguita sulle sole ceneri volanti. Prima di essere fuso, il materiale è stato sottoposto ad un'analisi per verificare la presenza di metalli pesanti e di composti nocivi oltre che ad un test di cessione all'acido acetico secondo normativa (IRSA – Istituto di Ricerca Sulle Acque) per verificare l'attesa tossicità del campione sperimentale.

Elemento	ceneri	eluato	Limiti DPR 319/76
	[mg/kg]	[mg/l]	[mg/l]
<i>Arsenico (As)</i>	23	<0,02	0,5
<i>Cadmio (Cd)</i>	170	6,6	0,02
<i>Cromo tot</i>	560	1,59	2
<i>Manganese (Mn)</i>	545	3,6	2
<i>Berillio (Be)</i>	<1	-	-
<i>Ferro (Fe)</i>	-	3,95	2
<i>Mercurio (Hg)</i>	<1	<0,001	0,005
<i>Nichel (Ni)</i>	75	0,34	2
<i>Piombo (Pb)</i>	3650	44	0,2
<i>Rame (Cu)</i>	930	5,04	0,1
<i>Selenio (Se)</i>	<5	<0,02	0,03
<i>Zinco (Zn)</i>	12000	295	0,5

**Tabella 5.7.** *Contenuto di metalli pesanti e valori dell'eluato dopo test di cessione all'acido acetico delle fly ashes.*

Nel campione vetrificato si è riscontrata una perdita in peso del 26,57%. La spiegazione di tale fenomeno risiede nella produzione di fumi durante il processo, soprattutto solfati e cloruri di sodio e potassio. Si può infatti notare come gli elementi facilmente volatilizzabili risultino ampiamente diminuiti in concentrazione, a differenza della silice e dell'allumina che risultano invece incrementati.

	<b>Ceneri</b>	<b>Vetro sperimentale</b>	<b>Differenza %</b>
<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>% wt</b>	<b>% wt</b>
SiO <sub>2</sub>	7,84	10,68	2,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,36	7,30	1,94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,79	1,08	0,29
Na <sub>2</sub> O	14,17	19,29	5,13
K <sub>2</sub> O	13,02	17,74	4,71
CaO	19,65	26,77	7,11
MgO	1,73	2,36	0,63
MnO	0,05	0,07	0,02
PbO	1,57	2,14	0,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	1,65	0,44
ZnO	5,37	7,31	1,94
TiO <sub>2</sub>	1,12	1,53	0,41
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,15	0,04
SnO <sub>2</sub>	0,37	0,50	0,13
CoO	0,06	0,08	0,02
CuO	0,49	0,67	0,18
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,14	0,04
NiO	0,40	0,55	0,14

**Tabella 5.8.** Confronto tra la composizione in ossidi delle ceneri e del vetro prodotto dalla fusione

I cloruri e solfati presenti nelle ceneri rimangono nella massa vetrosa sotto forma di bolle; ciò è risultato di forte disturbo per la fusione stessa poiché porta ad un vetro finale poroso e di scarsa qualità.

<b>Elemento</b>	<b>Eluato</b>	<b>Limiti DPR 319/76</b>	<b>Elemento</b>	<b>Eluato</b>	<b>Limiti DPR 319/76</b>
	<b>[mg/l]</b>	<b>[mg/l]</b>		<b>[mg/l]</b>	<b>[mg/l]</b>
<i>Arsenico (As)</i>	<0,005	0,5	<i>Mercurio (Hg)</i>	-	0,005
<i>Cadmio (Cd)</i>	0,099	0,02	<i>Nichel (Ni)</i>	0,016	2
<i>Cromo tot</i>	-	2	<i>Piombo (Pb)</i>	0,295	0,2
<i>Manganese (Mn)</i>	-	2	<i>Rame (Cu)</i>	0,689	0,1
<i>Berillio (Be)</i>	<0,01	-	<i>Selenio (Se)</i>	<0,005	0,03
<i>Ferro (Fe)</i>	0,077	2	<i>Zinco (Zn)</i>	1,42	0,5

**Tabella 5.9.** Risultati ottenuti nel test di cessione all'acido acetico sul campione risultante dalla vetrificazione delle sole ceneri volanti.

Il risultato del test sul campione è poco soddisfacente in quanto diversi elementi vengono ceduti in quantità superiori ai limiti di legge. In particolare l'eluato risulta ricco di rame e zinco con valori di qualche ordine di grandezza maggiori ai limiti.

Il superamento dei limiti era prevedibile vista l'elevata porosità del campione. Va considerato comunque che per molti elementi tossici il rilascio risulta nettamente inferiore ai limiti di legge, inoltre se si paragona il test a quello già eseguito sulle ceneri si possono riscontrare riduzioni ancora più significative.

I risultati ottenuti hanno quindi portato allo sviluppo della seconda fase del progetto, in cui le ceneri volanti sono state miscelate con altri materiali di scarto al fine di aumentare la presenza di ossidi formatori ed ottenere quindi dei prodotti vetrificati chimicamente inerti e ottenuti senza eccessivi consumi di combustibile.

### **5.5 Seconda fase: preparazione e fusione delle miscele**

Partendo dai prodotti di scarto descritti in precedenza, sono state preparate dieci miscele diverse, che possiamo considerare composte da tre componenti principali, indicati con  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ :

- $\alpha$ : fanghi misti da impianto depurazione acque;
- $\beta$ : ceneri volanti da inceneritore;
- $\gamma$ : materiale d'apporto di diverso tipo
  - Q: quarzo SEPR
  - P: granella di porfido
  - T: feldspato TGH
  - L: rottame di vetro silico-sodico-calcico

L'idea di base è stata quella di preparare quattro composizioni (L', P', Q', T') contenenti il 45% in peso di ossidi formatori di vetro, e quattro composizioni (L, P, Q, T) contenenti più del 50% in peso di ossidi formatori. Si ha quindi un notevole aumento del tenore di ossidi formatori rispetto a quello delle sole ceneri volanti, che risultava minore del 20%. Successivamente sono state realizzate la miscela Q3 (variante della famiglia Q) e la miscela Q0 (che non contiene materiale d'apporto).

Tutte le dieci miscele sono state portate a fusione secondo i parametri descritti in precedenza, gli stessi utilizzati nella fusione delle sole ceneri volanti nella prima fase della ricerca. Nelle tabelle che seguono si riportano composizione e informazioni di trattamento delle varie miscele.


MISCELA L'						
<b>Composizione</b>		<b>Composizione chimica</b>				
<b>materiale</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	
α: fanghi	9,56	SiO <sub>2</sub>	39,66	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,44	
β: fly-ash	50,98	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,35	ZnO	3,19	
γ: rottame vetro	39,46	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,55	TiO <sub>2</sub>	0,77	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	
		Na <sub>2</sub> O	14,99	SnO <sub>2</sub>	0,22	
		K <sub>2</sub> O	8,10	CoO	0,04	
		CaO	16,81	CuO	0,29	
		MgO	3,26	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24	
		MnO <sub>2</sub>	0,04	NiO	0,06	
		PbO	0,93			

Tabella 5.10. Miscela L': composizione, composizione chimica ed immagine.


MISCELA P'						
<b>Composizione</b>		<b>Composizione chimica</b>				
<b>materiale</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	
α: fanghi	10,48	SiO <sub>2</sub>	32,49	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,40	
β: fly-ash	55,91	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,50	ZnO	3,64	
γ: granello di porfido	33,61	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,10	TiO <sub>2</sub>	1,08	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	
		Na <sub>2</sub> O	10,25	SnO <sub>2</sub>	0,25	
		K <sub>2</sub> O	11,08	CoO	0,04	
		CaO	16,15	CuO	0,33	
		MgO	2,01	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	
		MnO <sub>2</sub>	0,19	NiO	0,27	
		PbO	1,06			

Tabella 5.11. Miscela P': composizione, composizione chimica ed immagine.


MISCELA Q'						
<b>Composizione</b>		<b>Composizione chimica</b>				
<b>materiale</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	
α: fanghi	11,77	SiO <sub>2</sub>	37,69	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,96	
β: fly-ash	62,75	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,31	ZnO	4,08	
γ: quarzo nero	25,49	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,55	TiO <sub>2</sub>	0,95	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	
		Na <sub>2</sub> O	10,83	SnO <sub>2</sub>	0,28	
		K <sub>2</sub> O	10,17	CoO	0,05	
		CaO	17,16	CuO	0,37	
		MgO	1,87	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	
		MnO <sub>2</sub>	0,05	NiO	0,30	
		PbO	1,19			

Tabella 5.12. Miscela Q': composizione, composizione chimica ed immagine.

### MISCELA T'

Composizione		Composizione chimica			
materiale	% wt	Ossidi	%wt	Ossidi	% wt
α: fanghi	11,06	SiO <sub>2</sub>	34,30	PbO	1,11
β: fly-ash	58,98	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,70	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,16
γ: TGH	29,96	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,23	ZnO	3,79
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	TiO <sub>2</sub>	0,99
		Li <sub>2</sub> O	0,02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08
		Na <sub>2</sub> O	11,21	SnO <sub>2</sub>	0,26
		K <sub>2</sub> O	11,20	CoO	0,04
		CaO	16,40	CuO	0,34
		MgO	1,77	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07




Tabella 5.13. Miscela T': composizione, composizione chimica ed immagine.

### MISCELA L

Composizione		Composizione chimica			
materiale	% wt	Ossidi	% wt	Ossidi	% wt
α: fanghi	7,86	SiO <sub>2</sub>	46,13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02
β: fly-ash	41,93	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,53	ZnO	2,55
γ: rottame di vetro	50,21	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,84	TiO <sub>2</sub>	0,63
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
		Na <sub>2</sub> O	14,87	SnO <sub>2</sub>	0,18
		K <sub>2</sub> O	6,56	CoO	0,03
		CaO	14,96	CuO	0,23
		MgO	3,40	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
		MnO <sub>2</sub>	0,03	NiO	0,19
		PbO	0,74		




Tabella 5.14. Miscela L: composizione, composizione chimica ed immagine.

### MISCELA P

Composizione		Composizione chimica			
materiale	% wt	Ossidi	% wt	Ossidi	% wt
α: fanghi	8,29	SiO <sub>2</sub>	40,03	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,48
β: fly-ash	44,21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,90	ZnO	2,80
γ: granella di porfido	47,50	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,18	TiO <sub>2</sub>	0,97
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06
		Na <sub>2</sub> O	8,28	SnO <sub>2</sub>	0,19
		K <sub>2</sub> O	9,75	CoO	0,03
		CaO	12,97	CuO	0,25
		MgO	1,77	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
		MnO <sub>2</sub>	0,24	NiO	0,21
		PbO	0,82		

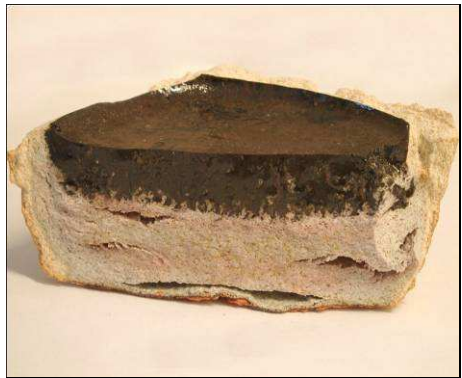


Tabella 5.15. Miscela P: composizione, composizione chimica ed immagine.


MISCELA Q						
<b>Composizione</b>		<b>Composizione chimica</b>				
<b>materiale</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	
α: fanghi	10,33	SiO <sub>2</sub>	45,94	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,56	
β: fly-ash	55,07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,82	ZnO	3,50	
γ: quarzo nero	34,60	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,90	TiO <sub>2</sub>	0,82	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	
		Na <sub>2</sub> O	9,30	SnO <sub>2</sub>	0,24	
		K <sub>2</sub> O	8,73	CoO	0,04	
		CaO	14,73	CuO	0,32	
		MgO	1,61	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	
		MnO <sub>2</sub>	0,04	NiO	0,26	
		PbO	1,02			

Tabella 5.16. Miscela Q: composizione, composizione chimica ed immagine.


MISCELA T						
<b>Composizione</b>		<b>Composizione chimica</b>				
<b>materiale</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	
α: fanghi	9,50	SiO <sub>2</sub>	40,78	PbO	0,93	
β: fly-ash	50,68	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,26	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,86	
γ: TGH	39,82	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,54	ZnO	3,18	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	TiO <sub>2</sub>	0,88	
		Li <sub>2</sub> O	0,02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	
		Na <sub>2</sub> O	9,94	SnO <sub>2</sub>	0,22	
		K <sub>2</sub> O	10,19	CoO	0,04	
		CaO	13,96	CuO	0,29	
		MgO	1,50	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	
		MnO <sub>2</sub>	0,04	NiO	0,24	

Tabella 5.17. Miscela T: composizione, composizione chimica ed immagine.


MISCELA Q0						
<b>Composizione</b>		<b>Composizione chimica</b>				
<b>materiale</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	<b>Ossidi</b>	<b>% wt</b>	
α: fanghi	15,80	SiO <sub>2</sub>	12,45	PbO	1,71	
β: fly-ash	84,20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,81	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,19	
γ	nessuna aggiunta	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,53	ZnO	5,86	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	TiO <sub>2</sub>	1,36	
		Na <sub>2</sub> O	15,48	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	
		K <sub>2</sub> O	14,58	SnO <sub>2</sub>	0,40	
		CaO	24,60	CoO	0,07	
		MgO	2,67	CuO	0,53	
		MnO <sub>2</sub>	0,07	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	
				NiO	0,11	

Tabella 5.18. Miscela Q0: composizione, composizione chimica ed immagine.



MISCELA Q3					
Composizione		Composizione chimica			
materiale	% wt	Ossidi	% wt	Ossidi	% wt
α: fanghi	14,37	SiO <sub>2</sub>	21,75	PbO	1,52
β: fly-ash	76,63	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,74
γ: quarzo nero	9,00	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,80	ZnO	5,20
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	TiO <sub>2</sub>	1,21
		Na <sub>2</sub> O	13,77	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11
		K <sub>2</sub> O	12,96	SnO <sub>2</sub>	0,36
		CaO	21,86	CoO	0,06
		MgO	2,38	CuO	0,47
		MnO <sub>2</sub>	0,07	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39
				NiO	0,10




Tabella 5.19. Miscela Q3: composizione, composizione chimica ed immagine

## 5.6 Considerazioni energetiche

Per ottenere dei dati di consumo energetico è stato determinato inizialmente il calore di combustione, cioè la quantità di calore da introdurre nel forno fusorio per produrre un kilogrammo di vetro, partendo dalla materia prima sotto forma di cenere. Il calore di combustione viene generato dalla reazione di combustione del metano con l'ossigeno. Il valore calcolato è stato ottenuto attraverso l'equazione di bilancio termico del forno considerando i flussi di calore in ingresso, in uscita ed il calore assorbito nel forno stesso per portare a fusione la materia prima.

$$Q_{comb} = Q_{fusione\ vetro} + Q_{fumi} + Q_{perso} + Q_{vetro\ uscente} \quad [kcal]$$

Una volta calcolate le quantità di combustibile e comburente necessarie per produrre un chilogrammo di vetro sono stati calcolati i singoli contributi dei flussi di calore in ingresso ( $Q_{combustione}$ ) e in uscita ( $Q_{perso}$ ,  $Q_{fusione\ vetro}$ ,  $Q_{vetro\ uscita}$  e  $Q_{fumi}$ ) nel forno.

$Q_{combustione}$	1503,24 kcal/kg di vetro
$Q_{perso}$	165,36 kcal/kg di vetro
$Q_{fusione\ vetro}$	641,66 kcal/kg di vetro
$Q_{uscita\ vetro}$	417,73 kcal/kg di vetro
$Q_{fumi}$	278,49 kcal/kg di vetro

Tabella 5.20. Flussi di calore riferiti all'impianto I.

Si nota che il calore necessario a portare a fusione la miscela di ceneri è quello che assorbe la maggior parte del calore introdotto nel forno attraverso la reazione di ossicombustione.



Per la seconda fase del progetto, assumendo le caratteristiche termodinamiche delle miscele vetrificabili uguali a quelle considerate nella prima fase associate alle sole ceneri, a parità di temperature caratterizzanti il processo di fusione, si ottiene che il calore di combustione calcolato è lo stesso per ogni vetro prodotto. Ciò che cambia in maniera significativa nella seconda fase è la quantità di vetro prodotta: prima si immettevano solo ceneri, ora alla stessa quantità di ceneri si aggiungono fanghi pirolizzati e materiale d'apporto, la cui quantità immessa varia a seconda delle caratteristiche stesse di composizione del materiale aggiunto.

Per poter valutare il costo del vetro in termini di calore immesso nel forno si è introdotto quindi il parametro  $Q_{orario}$  che rappresenta l'apporto di calore (valutato in kilocalorie) necessario per produrre il vetro durante un'ora di funzionamento del forno.

$$Q_{orario} = Q_{combustione} * N = 1503,24 * N \quad [kcal/ora]$$

$N$  rappresenta la quantità di vetro prodotto in un'ora nel forno. Tale quantità è legata al materiale aggiuntivo utilizzato.

$Q_{orario}$  è rappresentativo anche del consumo di combustibile, infatti basta dividere tale valore per il potere calorifico inferiore del combustibile che si sta utilizzando (nel nostro caso metano) per ottenere le moli orarie di combustibile consumate nel processo di fusione.

Per ciascun vetro ottenuto nella seconda fase si è quindi calcolato il relativo  $Q_{orario}$ .

Il  $Q_{orario}$  calcolato per i campioni L, P, Q, T (tenore ossidi formatori superiore al 50%) risulta maggiore di quello calcolato rispettivamente per L', P', Q', T'. Questo perché nella seconda prova, avendo fissato il tenore di ossidi formatori di vetro da avere nei campioni ad un valore maggiore rispetto alla prima, si deve aggiungere una quantità di materiale d'apporto maggiore con conseguente aumento di  $N$  di ogni vetro prodotto.

Nella prima e nella seconda prova sono stati utilizzati i fanghi come materia prima.

I fanghi prima di essere immessi nel forno da vetro subiscono un processo di decomposizione termochimica dei materiali organici presenti attraverso la pirolisi, da cui si genera una miscela gassosa idrocarburica caratterizzata da un PCI pari a 4510 kcal per kilogrammo di fango trattato nel pirolizzatore. Questa miscela può direttamente essere utilizzata come combustibile nel forno da vetro. Il processo di pirolisi effettuato fino a 600 °C porta ad una riduzione di massa del 61,4% dei fanghi trattati.

Si è calcolato quindi la frazione di calore che è possibile recuperare ed utilizzare direttamente nel forno da vetro dal processo di pirolisi dei fanghi essiccati, che andrà sottratta dal  $Q_{\text{orario}}$  calcolato in precedenza, per ottenere così la quantità effettiva di calore da immettere nel forno per realizzare il processo di fusione.

Prima prova	N	$Q_{\text{orario}}$	Qrecuperato nella pirolisi dei fanghi	$Q_{\text{orario}}$ effettivo	Numero di moli di metano consumate ogni ora di funzionamento del forno
	[kg/ora]	[kcal/ora]	[kcal/ora]	[kcal/ora]	[ $n_{\text{CH}_4}$ /ora]
1 <sup>a</sup> Fusione (L')	677,42	1.018.329	876.295	142.034	741,1
2 <sup>a</sup> Fusione (P')	594,19	893.203	876.295	16.908	88,2
3 <sup>a</sup> Fusione (Q')	528,99	795.201	876.295	-81.095	-423,1
4 <sup>a</sup> Fusione (T')	569,28	855.760	876.295	-20.535	-107,1

**Tabella 5.21.** *Qorario effettivo e moli di metano consumate per ogni ora di funzionamento del forno nella prima prova (ossidi formatori 45%)*

Seconda prova	N	$Q_{\text{orario}}$	Qrecuperato nella pirolisi dei fanghi	$Q_{\text{orario}}$ effettivo	Numero di moli di metano consumate ogni ora di funzionamento del forno
	[kg/ora]	[kcal/ora]	[kcal/ora]	[kcal/ora]	[ $n_{\text{CH}_4}$ /ora]
5 <sup>a</sup> Fusione (L)	846,22	1.272.072	876.295	395.776	2065,0
6 <sup>a</sup> Fusione (P)	771,72	1.160.080	876.295	283.785	1480,7
7 <sup>a</sup> Fusione (Q)	616,62	926.928	876.295	50.633	264,2
8 <sup>a</sup> Fusione (T)	678,92	1.020.580	876.295	144.284	752,8

**Tabella 5.22.** *Qorario effettivo e moli di metano consumate per ogni ora di funzionamento del forno nella seconda prova (ossidi formatori >50%)*

Il valore calcolato  $Q_{\text{orario}}$  effettivo rappresenta il calore che deve essere immesso nel forno attraverso la reazione di combustione tra combustibile ed ossigeno. Tale combustibile rappresenta la parte che deve essere effettivamente acquistata per sostenere il processo in quanto il calore recuperato dalla combustione della miscela gassosa proveniente dal pirolizzatore non è sufficiente per l'approvvigionamento del forno.

Quanto detto non vale nel caso della terza e della quarta fusione dove, essendo il materiale d'apporto utilizzato molto ricco di ossidi formatori, N risulta particolarmente basso ed il calore ottenuto dalla combustione della miscela gassosa ottenuta dalla pirolisi dei fanghi essiccati è sufficiente a sostenere il processo fusorio. Inoltre si osserva che  $Q_{\text{orario}}$  effettivo è minore di zero, questo vuol dire che, oltre ad essere garantito l'approvvigionamento del forno in termini di combustibile, si ha anche un'eccedenza dello stesso che può direttamente essere utilizzata come apporto per il processo di pirolisi dei fanghi.

Dividendo il valore di  $Q_{\text{orario effettivo}}$  per il PCI del metano si ottiene il numero di moli di metano consumate per ogni ora di funzionamento nel forno.

Nella tabella seguente è riportato il consumo di combustibile effettivo, con un confronto tra prima e seconda fase del progetto.

Prima e seconda prova	N	Qorario effettivo	Qcomb effettivo	Fusione solo ceneri	N	Qorario effettivo	Qcomb effettivo
	[kg/ora]	[kcal/ora]	[kcal/kg]		[kg/ora]	[kcal/ora]	[kcal/kg]
1 <sup>a</sup> Fusione	677,42	142.034	209,67	Fusione	293,72	441.532	1503,24
2 <sup>a</sup> Fusione	594,19	16.908	28,46				
3 <sup>a</sup> Fusione	528,99	-81.095	0,00				
4 <sup>a</sup> Fusione	569,28	-20.535	0,00				
5 <sup>a</sup> Fusione	846,22	395.776	467,70				
6 <sup>a</sup> Fusione	771,72	283.785	367,73				
7 <sup>a</sup> Fusione	616,62	50.633	82,11				
8 <sup>a</sup> Fusione	678,92	144.284	212,52				

**Tabella 5.23.** Confronto di  $Q_{\text{combustione}}$  e  $Q_{\text{effettivo}}$  tra il primo ed il secondo progetto di impianto.

Il valore calcolato  $Q_{\text{comb effettivo}}$  rappresenta il calore che deve essere immesso nel forno attraverso la reazione di combustione tra combustibile ed ossigeno per produrre un kilogrammo di vetro. Tale combustibile rappresenta la parte che deve essere effettivamente fornita per sostenere il processo fusorio.

Si può osservare come  $Q_{\text{comb effettivo}}$  relativo alla seconda fase risulti per tutti i campioni realizzati minore rispetto a quello calcolato nella prima fase. Questo è dovuto al fatto che nel secondo impianto recuperiamo una quota importante di combustibile dalla pirolisi dei fanghi utilizzati come materia prima nelle miscele vetrificabili.

La seconda fase del progetto, quindi, risulta effettivamente competitiva con le tradizionali tecniche di smaltimento e potrebbe essere ulteriormente sviluppata definendo gli accorgimenti necessari per poter realizzare in pratica un impianto dedicato alla vetrificazione.

La vetrificazione in questo contesto si presenta come un innovativo processo per lo smaltimento di rifiuti tossico-nocivi ed è caratterizzata da una tecnologia che consente di inertizzare tali rifiuti permettendone quindi lo smaltimento in discarica o la loro valorizzazione.

I campioni Q0 e Q3 sono stati realizzati successivamente al lavoro di tesi, quindi non vengono compresi nelle considerazioni energetiche descritte, tuttavia si può considerare che la vetrificazione di queste due ricette sia un processo sicuramente sostenibile in virtù della composizione chimica simile alle altre miscele studiate.

## **Riferimenti bibliografici**

Massimiliano Dalvit. La vetrificazione come processo sostenibile per l'inertizzazione di rifiuti tossico-nocivi. Tesi triennale in Ingegneria industriale, Università degli Studi di Trento, Facoltà di Ingegneria. Relatori: Prof. Ing. Roberto Dal Maschio, Dott. Marco Ischia. A.A. 2008/2009.

## 6. PROCEDURA SPERIMENTALE

### 6.1 Introduzione

Nel seguente capitolo viene descritta la procedura sperimentale attuata in laboratorio per i vari passaggi.

### 6.2 Preparazione dei vetri

Inizialmente i dieci campioni di rifiuto vetrificato si trovavano ancora all'interno dei crogioli nei quali erano stati fusi, è stato quindi necessario separarli da questi cercando di eliminare la maggiore quantità possibile di refrattario dai vetri. La parte più consistente del crogiolo è stata separata dal vetro tramite l'utilizzo di una mola a disco, successivamente si è lavorato più di precisione con l'ausilio di una lucidatrice rotante con un panno di rugosità 200 micron. Le due fasi dell'operazione hanno permesso di ottenere campioni di vetro pronti per le successive lavorazioni e pressochè privi di impurità residue dei crogioli.

Alcuni campioni risultavano molto tensionati, ciò ha reso più semplice il loro distacco dal crogiolo; altri campioni durante la fusione avevano invece eroso parte del refrattario, rendendo quindi meno agevoli le operazioni di separazione e pulitura.



**Figura 6.1.** Alcuni tra i vetri di partenza.

### **6.3 Leaching test**

Il Leaching test è stato effettuato sui vetri di partenza e sulle vetroceramiche finali al fine di verificare se il rilascio di elementi pericolosi in specifiche condizioni ambientali rispettasse i limiti legislativi. Tale test ha consentito quindi di classificare i campioni analizzati come chimicamente inerti, stabili non reattivi oppure reattivi.

Il test è stato effettuato in ottemperanza alla norma in vigore EN 12457 (anche UNI 10802), che prevede la preparazione di campioni da analizzare separati in frammenti di dimensione massima 4 millimetri, da mantenere in agitazione per 24 ore in acqua distillata a temperatura ambiente. Il rapporto acqua/solido deve essere pari a 10. La soluzione va poi acidificata fino a pH uguale a 2, filtrata e analizzata tramite analisi ICP.

Per ogni campione è stata preparata una quantità di circa 15 grammi di polvere. Poiché il test prevede polveri di dimensioni inferiori ai 4 millimetri, i frammenti ottenuti col mortaio sono stati setacciati con un setaccio di maglia M6 ( $d < 3,35$  millimetri) e poi con un setaccio da 300 micron per eliminare le parti più fini. Le polveri sono state poi inserite in un bicchiere con acqua distillata in rapporto liquido/solido pari a 10. Per i primi campioni sono stati preparati 8 grammi di polvere e 80 cc di acqua, poi si è passati a un rapporto 5g/50cc in quanto la dose finale sufficiente per le analisi era di 12,5 cc circa. Oltre all'acqua distillata e alle polveri, nel bicchiere va aggiunta un'ancora magnetica. Il bicchiere viene poi sigillato con il parafilm e sistemato sull'agitatore magnetico, dove la soluzione è mantenuta in agitazione per 24 ore. Non è necessario che l'agitazione sia elevata, è sufficiente mantenere in movimento i frammenti per eliminare eventuali film passivanti presenti sulla superficie dei pezzi. Passate le 24 ore, la soluzione viene acidificata con acido nitrico puro (concentrazione 1:1) e passa da un pH di circa 6 fino a pH 2 (la verifica del pH è effettuata con una cartina al tornasole), dopodiché si interrompe l'agitazione e si passa al filtraggio attraverso filtri 'fascia blu'. La soluzione filtrata viene poi travasata in provette da 12,5 cc. L'acidificazione fino a pH 2 è utile in quanto evita che eventuali sali rilasciati in soluzione si depositino, garantendo quindi la validità delle successive analisi chimiche.

Le soluzioni ottenute dal Leaching Test passano all'analisi chimica ICP, che fornisce le quantità di elementi presenti in soluzione, da confrontare con i limiti imposti dalla norma.



**Figura 6.2.** *Leaching test in esecuzione.*

## **6.4 Analisi Termica Differenziale (DTA)**

Per l'Analisi termica differenziale sono necessarie polveri del campione da esaminare. Sono quindi state preparati, tramite macinazione e setacciatura, circa 0,5 grammi di polvere per ogni campione. Per ogni campione sono state analizzate due granulometrie, 37 e 75 micron. L'analisi DTA viene svolta riscaldando il campione fino a 1200°C con velocità di salita di 10°C/minuto.

## **6.5 Preparazione dei campioni**

### **6.5.1 Macinazione**

Per ogni campione vengono preparate polveri di diverse granulometrie. Il vetro viene macinato utilizzando una giara realizzata in allumina e con sfere di allumina, rivestita esternamente in acciaio, che viene inserita nel mulino. Introdotta nell'apposito vano, la giara ruota su sé stessa in un verso di rotazione, e contemporaneamente ruota attorno al centro del mulino nel verso opposto. La doppia rotazione, unita a una buona velocità, garantisce una macinazione ottimale del vetro.

In linea generale per la macinazione sono necessari 30 minuti di rotazione ad una velocità di 400 giri al minuto, tuttavia, se il vetro risulta particolarmente duro o se la granulometria finale richiesta è molto fine, possono essere necessari tempi maggiori di trattamento, da 40 minuti fino ad un'ora.

### **6.5.2 Setacciatura**

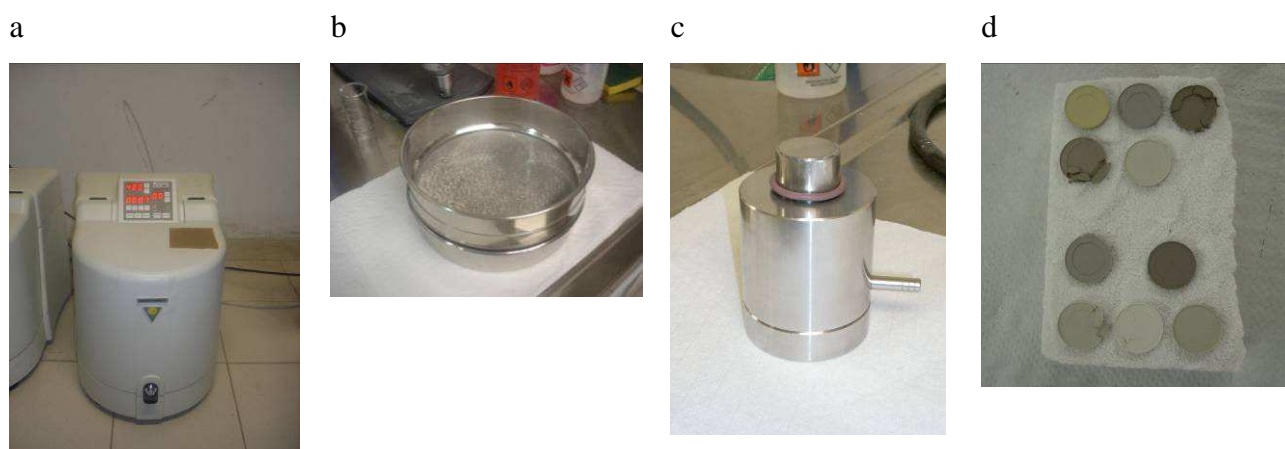
Le polveri macinate vengono setacciate per ottenere le granulometria richiesta. E' importante svolgere tale operazione sotto cappa aspirante per evitare il disperdersi nell'aria di polveri sottili di vetro.

### 6.5.3 Stampaggio

L'operazione di stampaggio avviene con l'ausilio di due strumenti, lo stampo e la pressa idraulica. Sono stati utilizzati tre tipi diversi di stampo: due stampi di forma cilindrica e diametro 20 e 31 millimetri, e uno stampo rettangolare di dimensioni 50 x 34 millimetri. Per lo stampo più piccolo è necessario un quantitativo di polvere pari a circa 1 grammo, per quello più grande circa 2,5 grammi, infine per lo stampo rettangolare 12 grammi. Non viene aggiunto nessun legante alle polveri.

Durante l'assemblaggio dello stampo è importante lubrificare le superfici di contatto con stearato di calcio, poi si dispone la polvere in modo da facilitarne la pressatura, infine si fornisce la pressione richiesta tramite la pressa idraulica.

Per tutti i campioni realizzati la pressione applicata è stata di 40 MPa per 30 secondi.



**Figura 6.3.** Preparazione dei campioni. (a) Mulino; (b) Setaccio; (c) Stampo cilindrico; (d) Campioni stampati.

## 6.6 Preparazione dei campioni – Produzione

Per “produzione” si intende una serie di passaggi che cercano di replicare in laboratorio il metodo di produzione industriale, al fine di ottenere dei risultati il più possibile replicabili in ambito industriale. La differenza principale con il metodo di preparazione illustrato in precedenza risiede nelle operazioni di miscelazione in acqua, essiccazione e granulazione prima dello stampaggio.

### 6.6.1 Preparazione delle miscele

Una volta ottenuta la polvere nella granulometria desiderata tramite macinazione e setacciatura, si passa alla fase di miscelazione in giara con acqua distillata e legante polimerico.

Si inseriscono in giara un quantitativo di polvere pari al 70% della miscela e il rimanente 30% di acqua distillata. Acqua e polvere vengono fatti miscelare nel mulino per 30 minuti alla velocità di



300 giri al minuto. Successivamente va aggiunto il legante (PEG nel nostro caso) in quantità pari al 3%, e si prosegue la miscelazione per altri 5 minuti a 300 giri al minuto.

Nei campioni costituiti da differenti vetri (per esempio vetro di partenza e vetro borosilicato) la miscelazione dei componenti viene eseguita a secco in mulino, mentre la miscela viene poi sottoposta al trattamento di produzione con acqua e PEG.

Una volta terminata la miscelazione, le miscele vengono travasate in un bicchiere per l'essiccazione.

### **6.6.2 Essiccazione**

La miscela nel bicchiere viene posta in stufa per circa 12 ore alla temperatura di 60-70°C. In questo modo gran parte dell'acqua presente evapora e la miscela diventa granulabile.

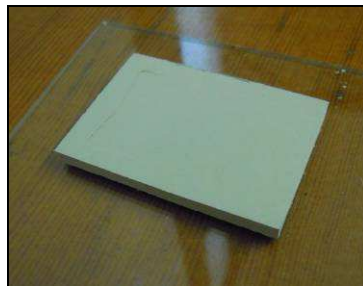
### **6.6.3 Granulazione**

In ambito industriale la granulazione della polveri avviene tramite processi come lo spray-drying, in cui la miscela di polvere incontra un fascio di aria compressa che permette l'eliminazione dell'acqua in eccesso e la formazione di granuli di polvere pronti per lo stampaggio. Non potendo svolgere tale operazione in laboratorio, si cerca di simularla tramite essiccazione e successiva granulazione. La miscela essiccata viene sbriciolata e setacciata con un setaccio a maglia di dimensione 200 micron. Tale setacciatura consente di ottenere una corretta granulazione delle polveri, avendo queste dimensione massima di 90 micron. Il granulo contiene al suo interno polvere e acqua, ciò fa sì che durante lo stampaggio le polveri siano più deformabili sotto l'azione della pressione e formino un verde più compatto.

### **6.6.4 Stampaggio dei campioni**

Lo stampaggio avviene nello stesso modo indicato precedentemente.

E' conveniente riporre i verdi stampati in stufa per altre 12 ore circa, al fine di eliminare l'acqua in eccesso ancora presente ed evitarne l'evaporazione in cottura.



**Figura 6.4.** Esempio di campione di produzione.

## **6.7 Cottura**

Sono stati eseguiti due tipi di cottura: una cottura diretta per i primi campioni e una cottura completa per i campioni in produzione.

Per la cottura diretta si porta il forno alla massima temperatura richiesta e successivamente si inserisce il campione. Terminato il tempo di cottura di 30 minuti, si estrae il campione e lo si fa raffreddare direttamente a temperatura ambiente. Tale metodo non richiede quindi rampa di riscaldamento e raffreddamento controllato, ma prevede soltanto la permanenza alla temperatura di regime per il tempo richiesto, che nel nostro caso è di 30 minuti.

Per la cottura di produzione, invece, il trattamento si compone di una fase di rampa in cui si ha un riscaldamento progressivo alla velocità di 40°C/minuto fino al raggiungimento della temperatura di regime, che viene mantenuta per 30 minuti. Infine il raffreddamento avviene all'interno del forno in modo naturale fino a temperatura ambiente.

Per le prime operazioni di cottura diretta si è utilizzato un forno a muffola che consente un pratico inserimento ed estrazione dei campioni.

Per le cotture di produzione sono stati utilizzati un forno Lynn e un forno Elite di temperatura massima 1500°C circa.

## **6.8 Analisi di densità**

### **6.8.1 Densità apparente**

Per densità apparente si intende la densità del campione a meno dei pori chiusi. Tale valore viene ricavato attraverso il metodo di Archimede. Per ogni campione vengono analizzati almeno 4 frammenti.

### **6.8.2 Densità assoluta**

La densità assoluta del campione viene ricavata da un'analisi di densità al picnometro sulle polveri. Riducendo il campione in polveri si ottiene l'eliminazione delle porosità aperte e chiuse, la densità che si misura, di conseguenza, è quella che il campione avrebbe se fosse completamente densificato. Tale valore risulta utile come riferimento per stabilire il grado di densificazione del campione.

Lo strumento utilizzato è il picnometro ad elio Micromeritics AccuPyc1330, Norcross, GA. L'utilizzo dell'elio come fluido di misura garantisce un elevato grado di precisione in virtù delle minime dimensioni dei suoi atomi, capaci di penetrare in pori ed interstizi fino a 0,25 nanometri di diametro.

### **6.8.3 Rapporto di densità**

Calcolando il rapporto tra densità apparente e densità assoluta si ricava il grado di densificazione del campione, il cui valore sarà compreso tra 0 e 1.

## **6.9 Diffrazione a raggi X delle polveri**

### **6.9.1 La diffrazione a raggi X**

La diffrazione di raggi X è attualmente una delle tecniche più importanti per lo studio dei materiali cristallini. Essa sfrutta le interazioni tra le radiazioni magnetiche ad alta energia, quali sono i raggi X, e il reticolo atomico del materiale in esame.

I raggi X sono onde elettromagnetiche della stessa natura della luce visibile, ma con lunghezza d'onda molto più piccola: 0,5 - 2,5 Å contro i circa 6000 Å della luce visibile. Essi vengono prodotti in un tubo radiogeno in seguito al passaggio di corrente in un filamento di tungsteno sotto vuoto che, per effetto termoionico, emette elettroni. Il filamento è posto tra due elettrodi ad alta differenza di potenziale, di conseguenza gli elettroni prodotti subiscono una netta accelerazione dall'elettrodo catodo verso l'anodo bersaglio. Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia cinetica e al punto d'impatto vengono prodotti raggi X che si irradiano in tutte le direzioni. Quasi tutta l'energia cinetica viene convertita in calore; meno dell'1% viene trasformata in radiazione, che consiste in un insieme di diverse lunghezze d'onda. Per bassi valori di tensione applicata la radiazione X viene prodotta in uno spettro di frequenze continuo ed è chiamata radiazione *continua* o *bianca*, mentre per tensioni maggiori di un certo valore critico (tipico dell'elemento bersaglio), a certi valori della lunghezza d'onda appaiono dei picchi stretti sovrapposti allo spettro continuo, detti *linee caratteristiche* del materiale usato come bersaglio. L'origine di queste linee sta negli atomi del bersaglio: se uno degli elettroni bombardanti ha energia sufficiente per espellere un elettrone K, uno degli elettroni più esterni cade immediatamente nello spazio rimasto disponibile e l'atomo emette un quanto di lunghezza d'onda definita. In base al materiale usato come bersaglio, quindi, si avrà un fascio di raggi X con un certa lunghezza d'onda.

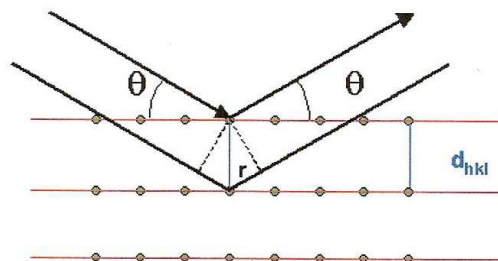
I raggi X possono interagire con la materia in due modi:

- La materia può assorbire i raggi X in seguito all'interazione di questi con gli atomi, che determineranno transizioni allo stato eccitato ed un aumento di temperatura del materiale. Nel caso dei raggi X, l'elevata energia con cui colpiscono la materia provoca l'espulsione di un elettrone per effetto fotoelettrico da parte dell'atomo con cui interagiscono;
- Diffusione (scattering): la radiazione viene diffusa dalla materia e le onde ad essa associate variano la loro direzione di propagazione. Tale variazione può avvenire con uno scambio di energia tra fotoni e materia (scattering anelastico) o senza scambio di energia (scattering elastico).

La tecnica della diffrazione di raggi X si basa sullo scattering elastico coerente, in quanto la diffusione nasce dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano su vari piani atomici. Per manifestarsi, ovviamente, richiede la presenza di un ordine a lungo raggio nella struttura del materiale analizzato.

Quando il fascio di raggi X incontra il reticolo cristallino, le onde diffratte o secondarie possiedono un'intensità che è variabile a seconda dell'interferenza che avviene lungo la direzione percorsa dal fascio. L'interferenza è un fenomeno legato alla natura ondulatoria delle onde che vengono a coincidere nel tempo e nello spazio, e può essere di tre tipi:

- Interferenza costruttiva: l'onda risultante avrà un'intensità doppia grazie all'assenza di sfasatura che porta a sommare l'intensità delle due onde;
- Interferenza intermedia: la sfasatura è compresa tra 0 e  $\lambda/2$  e da questa dipenderà il calo di intensità
- Interferenza distruttiva: le onde si trovano in opposizione di fase e l'onda risultante sarà nulla.



**Figura 6.5.** Riflessione alla Bragg dei raggi incidenti.

Nel reticolo cristallino, gli atomi fungono da sorgenti secondarie di radiazione, che darà interferenza costruttiva se si verificherà la relazione

$$2d_{hkl}\sin(\theta)=n\lambda$$

nota come *Legge di Bragg*. Una famiglia di piani reticolari, quindi, sarà in grado di produrre una riflessione costruttiva dei raggi X lungo le direzioni dettate da tale legge.

### **6.9.2 Metodologie di caratterizzazione**

Per tutte le analisi svolte si è utilizzato il metodo a polveri, di gran lunga il più utilizzato nelle applicazioni sui materiali. In questo caso il campione da analizzare è policristallino (per *polvere*, infatti, si intende un insieme di cristalli), con le particelle orientate casualmente rispetto al piano incidente, col risultato che ogni famiglia di piani cristallini è in grado di riflettere (è come se un singolo cristallo venisse ruotato attorno a tutti gli assi possibili). Questa analisi permette di trarre informazioni come:

- Riconoscimento qualitativo e quantitativo delle fasi presenti nel campione in esame
- Granulometria del campione

La geometria del dispositivo utilizzato è quella classica di Bragg-Brentano, detta anche  $\theta/2\theta$  in quanto ad ogni spostamento del portacampioni di uno step angolare  $\Delta\theta$  corrisponde sempre uno step angolare del contatore di  $2\Delta\theta$ .

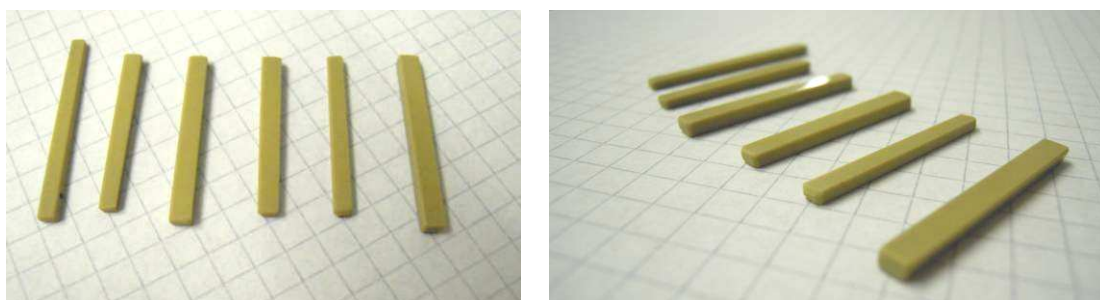
La radiazione utilizzata è la Cu  $K\alpha$ , ovvero quella relativa alla transizione  $K\alpha$  del rame, di lunghezza d'onda  $\lambda=1,541874 \text{ \AA}$ . La tensione viene impostata ad un valore di 30 kV, con un'intensità di corrente elettrica di 30 mA. L'analisi diffrattometrica è stata eseguita all'interno degli intervalli e  $2\theta=15\div 60^\circ$  per un tempo di misura ad ogni passo di 2 secondi.

I pattern di diffrazione sono stati successivamente analizzati con il software Match! (Crystal Impact GbR, Bonn, Germania) supportato dal database PDF-2 (ICDD – International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA).

### **6.10 Taglio e lucidatura dei campioni**

Nella fase di produzione si stampano campioni rettangolari di dimensioni circa 50 x 30 x 3 mm, che vengono poi tagliati in barrette di 50 x 2 x 3 mm circa. Ogni campione va poi lucidato utilizzando la lucidatrice con piatti da 200  $\mu\text{m}$  di rugosità, 10  $\mu\text{m}$  e infine 5  $\mu\text{m}$  per ottenere una superficie a specchio priva di rigature superficiali.

Si ottengono così una serie di barrette per ogni campione da utilizzare nelle prove meccaniche per ricavare il modulo elastico e la resistenza a flessione.



**Figura 6.6.** Campioni tagliati e lucidati per prove meccaniche.

### **6.11 Misura del modulo elastico**

Per la misura del modulo di Young si ricorre ad un'analisi non distruttiva della frequenza di risonanza del campione. Il macchinario utilizzato è il GrindoSonic Mk5, Leuven (Belgio) e si basa sulla norma ASTM C1259-96.

Il campione viene posizionato su due supporti e colpito nella parte centrale da un martelletto. Un microfono rileva la frequenza dell'onda sonora emessa. Quando viene ricavata la frequenza di risonanza, questa viene utilizzata per ricavare il modulo elastico del campione attraverso la formula:

$$E = 0.9465 \frac{m \cdot f^2}{b} \cdot \frac{L^3}{h^3} \cdot T_1$$

Dove la massa è  $m$ , le dimensioni sono  $b$ ,  $h$  e  $L$ , la frequenza di risonanza è  $f$ .  $T_1$  è un fattore correttivo.

La misura è piuttosto sensibile alle dimensioni del campione, che deve quindi essere il più possibile regolare.

Per ogni campione vengono effettuate almeno otto misurazioni.

### **6.12 Misura della resistenza a flessione**

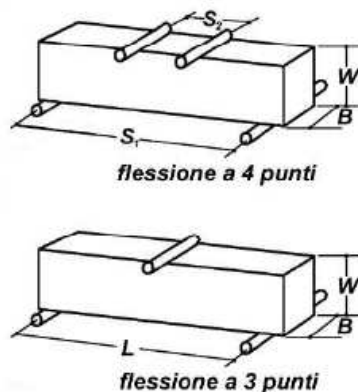
La resistenza a flessione viene calcolata attraverso una prova di flessione a quattro punti realizzata con il macchinario Instron 1121 UTS (Instron, Danvers, MA). La spaziatura interna è pari a 7,86 mm, quella esterna 24, 26 o 20 mm (a seconda della lunghezza del campione). Avendo a

disposizione pochi campioni, lo stesso campione, una volta rotto, può diventare un nuovo campione con una spaziatura esterna inferiore, ad esempio 16 millimetri. La velocità di applicazione del carico è 0,5 mm/minuto. L'analisi porta a rottura il campione e fornisce il carico di rottura, da cui si ricava la resistenza a flessione tramite la formula

$$\sigma_{\max} = \frac{M_f \cdot y_{\max}}{J} = \frac{F \cdot \frac{L}{4} \cdot \frac{W}{2}}{\frac{B \cdot W^3}{12}} = \frac{3 P \cdot (S_1 - S_2)}{2 B \cdot W^2}$$

dove P è il carico di rottura, S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub> le spaziature esterna e interna, B e W larghezza e altezza della barretta.

Per ogni campione sono state testate almeno otto barrette.



**Figura 6.7.** Configurazioni di flessione a tre e a quattro punti.

Dopo aver testato tutti i campioni e aver ricavato il valore medio di resistenza a flessione a quattro punti, per ogni campione è stato calcolato il modulo di Weibull e il valore di  $\sigma_0$ . È stato poi preso a riferimento l'articolo di G. Quinn "Weibull strength scaling for standardized rectangular flexure specimens", il quale dà delle formule di conversione che permettono di confrontare in modo corretto dati di flessione ottenuti attraverso configurazioni di prova differenti. Si è quindi ipotizzato di aver eseguito tutte le prove di flessione con una configurazione a tre punti e con campioni di dimensioni 40 x 3 x 3 mm, e tutti i dati ricavati sono stati normalizzati a tale configurazione: ciò ha permesso di fare un confronto corretto tra i valori ottenuti, senza effetti di variazione delle dimensioni. In pratica si sono ottenuti i valori di resistenza che si sarebbero ricavati da prove di flessione a tre punti eseguiti su campioni aventi tutti la stessa dimensione, e quindi correttamente confrontabili.

Con lo stesso ragionamento si sono ricavati i valori di resistenza a flessione per dei campioni di grandi dimensioni: 300 x 300 x 8 mm, ovvero le dimensioni di una piastrella comune. I dati ricavati permettono di avere un confronto tra la resistenza dei campioni analizzati e quella di materiali commerciali usati per pavimentazioni, come il gres porcellanato.

### **6.13 Analisi sem**

La superficie di alcuni campioni è stata analizzata tramite microscopia elettronica a scansione utilizzando un macchinario Philips XL 30 ESEM. Sono stati esaminati i campioni con ingrandimenti da 100 fino a 5 micron.

### **6.14 Misura della durezza Vickers**

I campioni opportunamente puliti e metallizzati sono stati sottoposti a prove di durezza Vickers con carico applicato di 5 N da cui si sono ricavati i valori di microdurezza Vickers (Hv).

### **Riferimenti bibliografici**

Norma EN 12457 (anche UNI 10802) “*Characterisation of waste-Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges*”.

ASTM C1259-96 “*Standard test method for Dynamic Young’s Modulus, Shear modulus, and Poisson’s ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration*”.

G. Principi. Dispense per il Corso di Caratterizzazione dei Materiali (per il Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali).

E. Bernardo. Dispense di Scienza e Tecnologia dei Materiali (per il Corso di Laurea in Ingegneria Meccatronica).

M. Guglielmi. Dispense di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici (per il Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali). Biblioteca Centrale di Ingegneria, Padova 2002.

G.D. Quinn. Weibull Strength Scaling for Standardized Rectangular Flexure Specimens. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86** [3], 508-510.



## 7. SVILUPPO E RISULTATI 1: TEST PRELIMINARI

### 7.1 Introduzione

La prima fase del lavoro ha consentito di fare una selezione delle miscele migliori, basata sullo studio incrociato dei risultati delle prove effettuate. Di seguito si riporta la composizione delle miscele di partenza, le analisi e i risultati ottenuti e i criteri di selezione finale delle miscele da portare nella successiva fase di produzione.

### 7.2 Composizione delle miscele

Come descritto nel capitolo 5, si dispone di dieci miscele differenti, di cui si riportano brevemente le caratteristiche.

Ogni miscela è composta da:

- $\alpha$ : residuo fanghi da impianto depurazione;
- $\beta$ : ceneri volanti da inceneritore;
- $\gamma$ : aggiunte di diverso tipo:
  - Q: quarzo SEPR
  - P: limo di porfido
  - T: feldspato TGH
  - L: rottame di vetro silico-sodico-calcico

Si riportano di seguito le composizioni chimiche e ponderali dei vari componenti e delle miscele vetrificate preparate.

	Fanghi	Ceneri	Q	P	T	L
			Quarzo SEPR	Limo di porfido	Feldspato Na-K "TGH"	Rottame di vetro
$Al_2O_3$	14,70	5,36	3,81	17,47	14,00	1,22
$B_2O_3$	0,15					
BaO						
CaO	16,11	19,65	0,06	2,20	1,30	7,49
$CeO_2$						
CoO		0,06				
$Cr_2O_3$		0,11				
CuO		0,49				
$Fe_2O_3$	14,14	1,21	0,14	4,47	1,25	0,35
$K_2O$	2,26	13,02	0,02	5,02	4,90	0,36
$La_2O_3$						
$Li_2O$					0,05	
MgO	3,89	1,73	0,03	0,88	0,10	3,95
$MnO_2$	0,10	0,05		0,36		
$MoO_3$						
$Na_2O$	0,59	14,16	0,11	1,60	3,30	14,35
$Nd_2O_3$						
NiO		0,10				
$P_2O_5$	27,85	0,79		0,12		
PbO		1,57				
$Sb_2O_3$		0,40				
$SiO_2$	19,34	7,84	94,46	61,43	73,50	71,93
$SnO_2$		0,37				
SrO						
$TiO_2$	0,71	1,12	0,01	0,57	0,30	0,06
$V_2O_5$						
$WO_3$						
ZnO	0,16	5,37				
$ZrO_2$						
P.F. %	0,00	26,60	1,36	5,87	1,30	0,30

**Tabella 7.1.** *Composizione chimica dei componenti delle miscele.*

	$\alpha$ Fanghi	$\beta$ Ceneri	$\gamma$ Aggiunta	Tipo aggiunta
Q	10,33	55,08	34,60	quarzo SEPR
Q'	11,77	62,75	25,48	quarzo SEPR
Q0	15,80	84,20	0	
Q3	14,37	76,63	9,00	quarzo SEPR
P	8,54	45,56	45,90	limo di porfido
P'	10,20	54,38	35,42	limo di porfido
T	9,50	50,68	39,82	feldspato TGH
T'	11,06	58,98	29,96	feldspato TGH
L	7,86	41,93	50,21	rottame vetro ssc
L'	9,56	50,98	39,46	rottame vetro ssc

**Tabella 7.2.** *Composizione ponderale delle miscele.*

	Q	Q'	Q0	Q3	P	P'	T	T'	L	L'
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,82	7,31	8,81	8,25	13,75	12,70	11,26	10,70	4,52	5,35
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
BaO										
CaO	14,73	17,16	24,60	21,86	13,31	15,71	13,96	16,39	14,95	16,81
CeO <sub>2</sub>										
CoO	0,04	0,05	0,07	0,06	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,08	0,12	0,11	0,06	0,07	0,06	0,08	0,05	0,07
CuO	0,32	0,37	0,53	0,47	0,26	0,32	0,29	0,34	0,23	0,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,56	2,97	4,19	3,74	4,47	4,42	2,86	3,16	2,02	2,44
K <sub>2</sub> O	8,73	10,17	14,58	12,96	9,89	10,89	10,19	11,20	6,56	8,10
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
Li <sub>2</sub> O							0,02	0,02		
MgO	1,61	1,87	2,67	2,38	1,79	1,98	1,50	1,77	3,40	3,26
MnO <sub>2</sub>	0,04	0,05	0,07	0,07	0,23	0,20	0,04	0,05	0,03	0,04
MoO <sub>3</sub>										
Na <sub>2</sub> O	9,30	10,83	15,48	13,77	8,49	9,98	9,94	11,21	14,87	14,99
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
NiO	0,06	0,08	0,11	0,10	0,05	0,07	0,06	0,07	0,05	0,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,90	4,55	6,53	5,80	3,28	3,97	3,54	4,23	2,84	3,55
PbO	1,02	1,19	1,71	1,52	0,84	1,02	0,93	1,10	0,74	0,93
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26	0,30	0,43	0,39	0,21	0,26	0,24	0,28	0,19	0,24
SiO <sub>2</sub>	45,94	37,69	12,45	21,75	39,23	33,55	40,79	34,30	46,14	39,66
SnO <sub>2</sub>	0,24	0,28	0,40	0,36	0,20	0,24	0,22	0,26	0,18	0,22
SrO										
TiO <sub>2</sub>	0,82	0,95	1,36	1,21	0,98	1,06	0,88	0,99	0,63	0,77
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>										
WO <sub>3</sub>										
ZnO	3,50	4,08	5,86	5,20	2,89	3,52	3,18	3,79	2,55	3,19
ZrO <sub>2</sub>										
P.F. %	15,1	17	22,4	20,5	14,8	16,5	14	16,1	11,3	13,7

**Tabella 7.3.** *Composizione chimica delle miscele.*

Tutti i vetri risultano composti principalmente da un sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO in diverse proporzioni, a cui si aggiungono K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Inoltre è presente un quantità media dell'1% di TiO<sub>2</sub> e PbO. Va posta particolare attenzione alla compresenza di due ossidi formatori di vetro come SiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, i quali potrebbero dare luogo a separazione di fase nella struttura vetrosa.

### 7.3 Risultati del Leaching test

In tabella si riportano i risultati delle analisi ICP delle soluzioni ottenute dal leaching test. Vengono riportati i limiti per materiale “inerte” e “stabile non reattivo”. I campioni evidenziati in verde indicano il rispetto del primo limite, quelli evidenziati in giallo indicano il rispetto del secondo limite. Nessun elemento è rilasciato in tenori superiori, ovvero nessuna composizione risulta reattiva.

	Q	Q'	Q0	Q3	P	P'	T	T'	L	L'	Lim.Inerte	Lim.Non reattivo
<b>As</b>	<0,0049	<0,0049	<0,0049	<0,0049	<0,0049	<0,0049	<0,0049	<0,0049	<0,0049	<0,0049	0,5	2
<b>Ba</b>	0,0440	>0,2779	>0,5869	>0,3187	0,0647	0,1005	0,1183	0,0503	>0,2928	0,0772	20	100
<b>Cd</b>	0,0145	0,1185	>0,3062	0,0044	0,0270	>0,1737	0,0650	>0,1738	0,0807	>0,2828	0,04	1
<b>Cr</b>	0,0146	0,0159	0,0041	0,0782	0,0085	0,0101	0,0157	0,0125	0,0120	0,0290	0,5	10
<b>Cu</b>	0,0579	>2,720	>4,982	0,0460	0,4860	>2,539	0,7621	1,941	1,558	1,490	2	50
<b>Hg</b>	0,0013	<0,0004	0,0007	0,0044	0,0008	<0,0004	<0,0004	<0,0004	<0,0004	0,0017	0,01	0,2
<b>Mo</b>	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	<0,0033	0,5	10
<b>Ni</b>	0,0102	0,0759	0,0201	0,0258	0,0131	0,0330	0,0287	0,0120	0,0510	0,0234	0,4	10
<b>Pb</b>	0,1372	0,2378	0,4909	0,2045	0,0813	0,3749	0,1306	0,4384	0,1318	>1,404	0,5	10
<b>Sb</b>	<0,0099	<0,0593	<0,0099	<0,0099	<0,0099	<0,0099	<0,0099	<0,0099	<0,0099	<0,0099	0,06	0,7
<b>Se</b>	<0,0122	<0,0122	<0,0122	<0,0122	<0,0122	<0,0122	<0,0122	<0,0122	<0,0122	<0,0122	0,1	0,5
<b>Zn</b>	1,957	>27,45	>26,00	1,655	2,369	>26,26	>2,501	>40,17	>5,910	>16,46	4	50

Tabella 7.4. Valori di rilascio dopo leaching test e limiti legislativi.

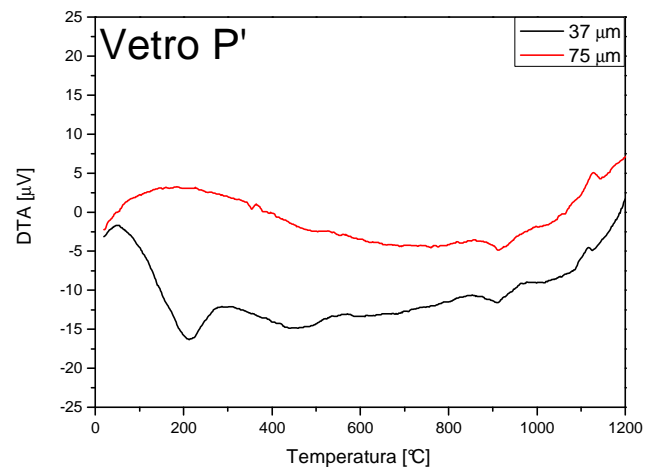
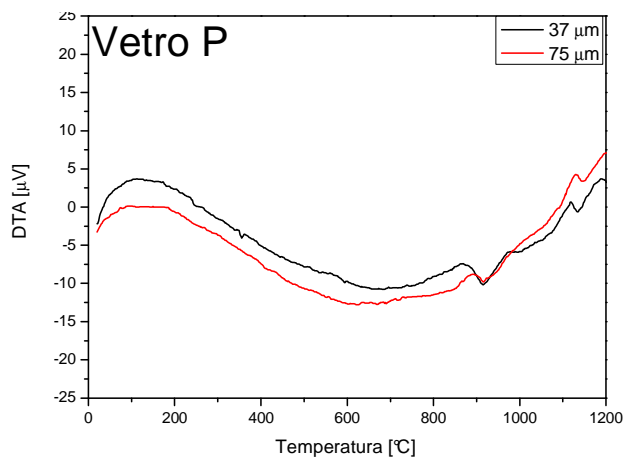
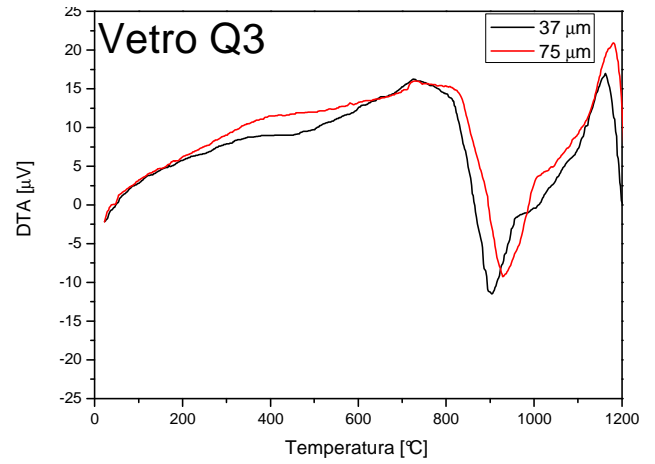
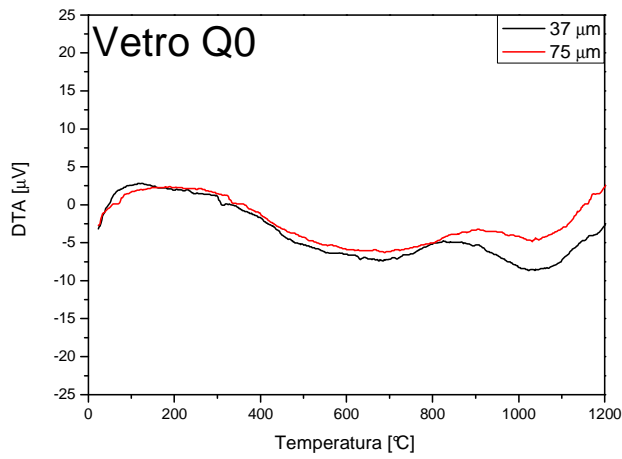
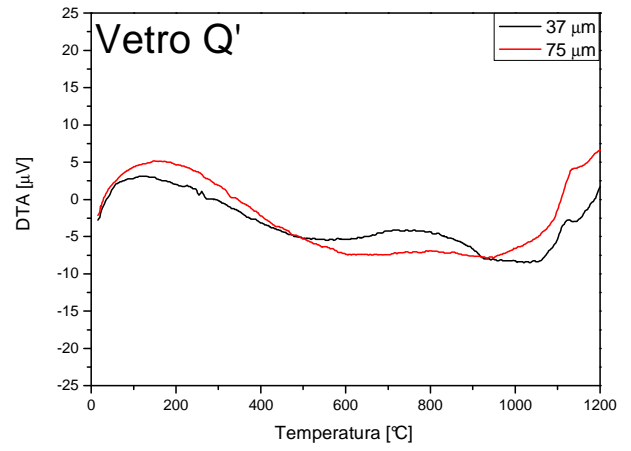
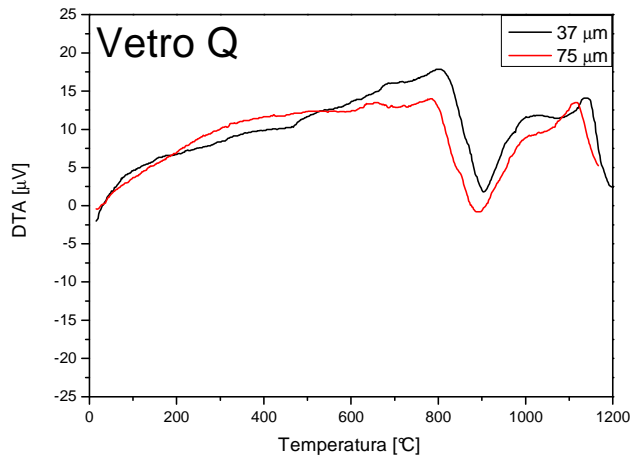
Dal Leaching test risultano inerti 3 composizioni: Q, Q3, P.

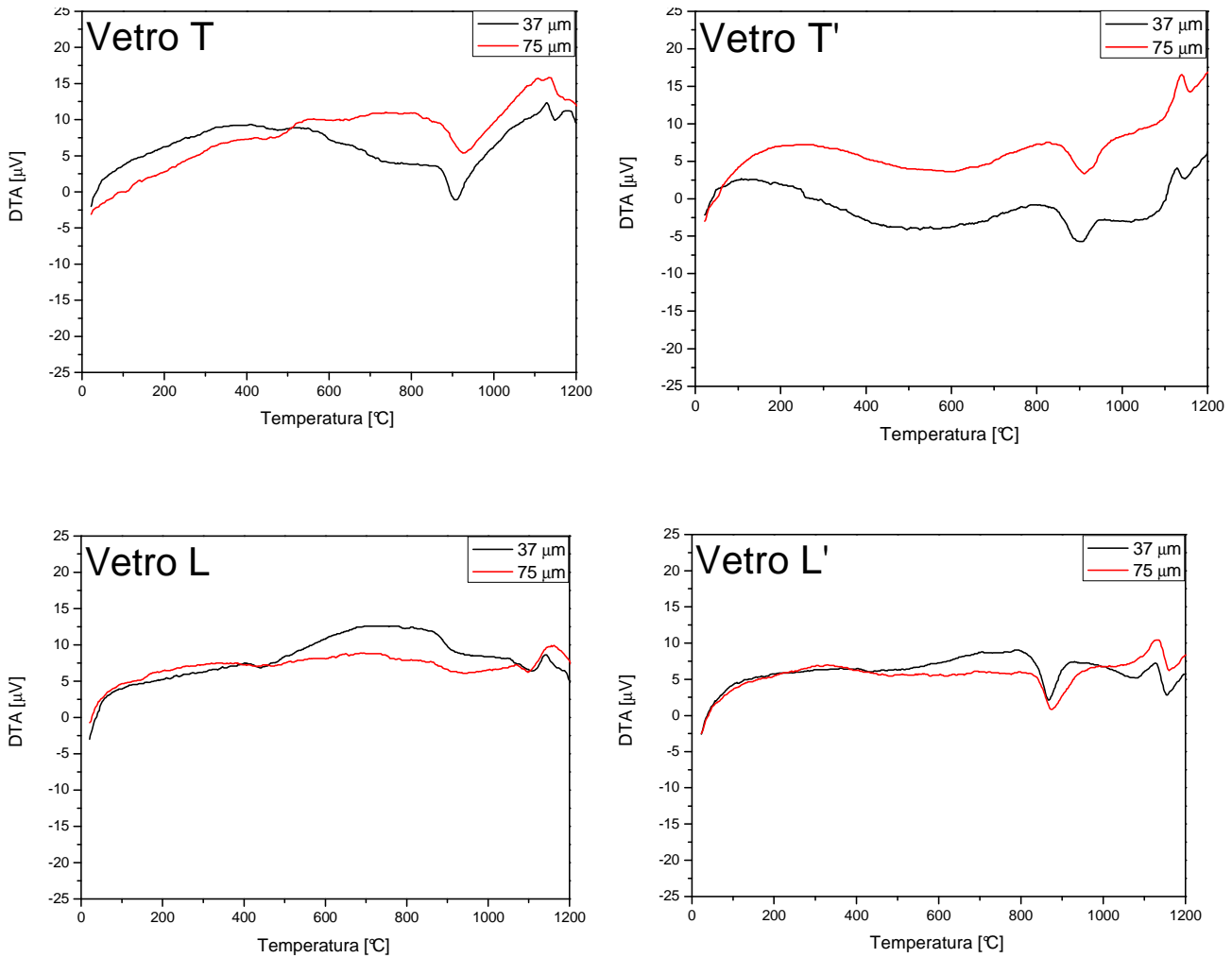
Le altre composizioni risultano stabili non reattive, per la maggior parte dei casi con valori ben inferiori ai limiti previsti dalla norma.

### 7.4 Risultati delle analisi DTA

L'analisi termica differenziale dà informazioni molto importanti per i nostri scopi. Innanzitutto permette di verificare se un vetro abbia o meno la tendenza a cristallizzare e a che temperatura: ciò risulta fondamentale in quanto, per avere un buon processo di sinter-cristallizzazione, la temperatura di cottura deve essere vicina a quella in cui si ha il picco esotermico di cristallizzazione. Inoltre, il confronto tra l'andamento termico dello stesso campione a due granulometrie diverse permette di capire se si verifica un meccanismo di cristallizzazione superficiale: se ciò avviene, il picco esotermico del campione a granulometria fine risulta più netto e a temperatura inferiore rispetto al picco del campione a granulometria grossa.

Come si può vedere dai grafici seguenti, alcuni vetri presentano una spiccata tendenza alla devetrificazione (per esempio Q e Q3), altri invece presentano dei picchi molto meno netti.





**Figura 7.1.** Analisi DTA dei campioni ottenuti.

## 7.5 Procedura di prova

La cottura di prova è stata eseguita per ottenere una verifica empirica della sensibilità dei vari campioni alla sinter-cristallizzazione.

Sono stati preparati campioni di diametro 20 mm con 0,8 grammi di polvere.

Per ogni miscela sono stati realizzati:

- 3 campioni con polvere di granulometria < 37 µm
- 1 campione con polvere di granulometria < 90 µm

Lo stampaggio è avvenuto a secco senza l'utilizzo di legante. Ogni campione è stato sottoposto a cottura diretta (ovvero inserendo il campione nel forno direttamente alla temperatura di cottura,

senza rampa e raffreddamento in forno) per 30 minuti alle temperature di 900, 950 e 1000°C per i campioni da 37 µm. Il campione da 90 µm è stato trattato a 950°C.

Su tali campioni sono state poi effettuate analisi XRD delle polveri. Confrontando i diffrattogrammi dello stesso campione cotto a 950°C a 37 e 90 µm, si può verificare la tendenza alla cristallizzazione superficiale nel caso in cui i picchi di diffrazione del campione a 37 µm siano più intensi di quelli del campione a 90 µm. Inoltre, il confronto tra i diffrattogrammi dello stesso campione cotto alle tre temperature differenti permette di verificare quale sia la temperatura più idonea alla cristallizzazione.

In base ai risultati ottenuti (trattati in seguito) si è deciso di preparare due nuove miscele:

- P2: 50% in peso di vetro P e 50% in peso di vetro borosilicato;
- T2: 50% in peso di vetro T e 50% in peso di vetro borosilicato.

Tali miscele sono state sottoposte agli stessi trattamenti delle miscele di base, vengono quindi inserite da qui in poi come facenti parte della fase di prova.

### 7.5.1 Diametro dopo cottura

Di seguito vengono riportati i valori del diametro dei campioni dopo cottura. Il diametro iniziale dello stampo era di 20 mm.

Valori del diametro [mm]	37 µm 900°C	37 µm 950°C	90 µm 950°C	37 µm 1000°C
Q	16,95	16,82	16,65	16,91
Q'	19,84	19,87	19,89	19,89
Q0	19,98	19,96	19,99	19,94
Q3	16,75	16,71	16,75	16,66
P	17,82	17,67	18,37	17,88
P'	19,82	19,82	19,98	19,74
T	17,26	17,32	17,85	17,45
T'	18,59	19,11	19,42	19,39
L	18,79	18,49	19,16	17,53
L'	18,75	18,98	18,74	19,03
P2	17,41	17,46	17,61	14,27
T2	17,06	17,05	17,23	14,37

**Tabella 7.5.** Valori del diametro dopo cottura di prova.

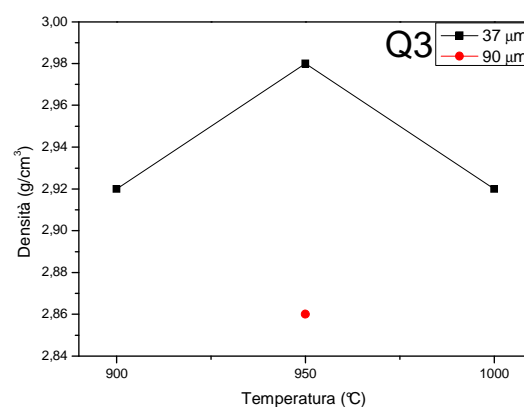
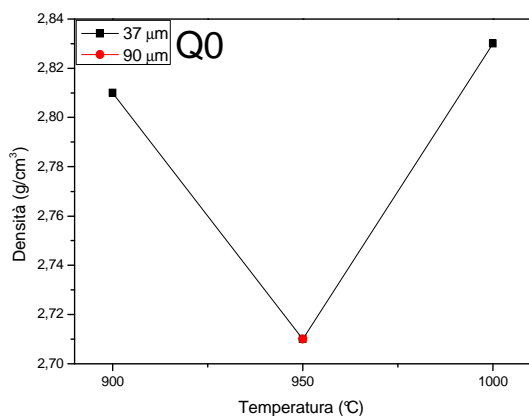
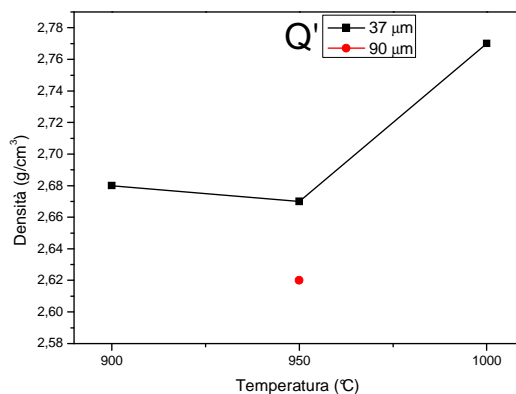
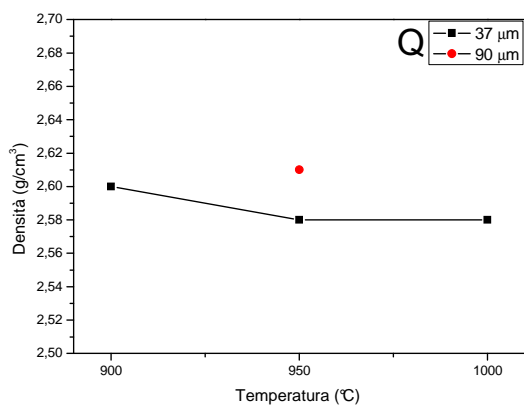
### 7.5.2 Densità apparente

Di seguito si riportano i valori di densità ottenuti dalla prova di Archimede. Ogni campione è stato diviso in quattro frammenti ed è stata effettuata una prova per ogni frammento, poi si è calcolato il valore medio.

Densità apparente [g/cm <sup>3</sup> ]	37 μm 900°C	37 μm 950°C	37 μm 1000°C	90 μm 950°C
<b>Q</b>	2,60 ± 0,02	2,58 ± 0,01	2,58 ± 0,13	2,61 ± 0,02
<b>Q'</b>	2,68 ± 0,03	2,67 ± 0,13	2,77 ± 0,29	2,62 ± 0,03
<b>Q0</b>	2,81 ± 0,08	2,71 ± 0,06	2,83 ± 0,16	2,71 ± 0,11
<b>Q3</b>	2,92 ± 0,01	2,98 ± 0,06	2,92 ± 0,13	2,86 ± 0,04
<b>P</b>	2,63 ± 0,02	2,72 ± 0,16	2,65 ± 0,01	2,63 ± 0,04
<b>P'</b>	2,66 ± 0,2	2,75 ± 0,13	2,68 ± 0,04	2,65 ± 0,09
<b>T</b>	2,63 ± 0,03	2,56 ± 0,04	2,57 ± 0,02	2,76 ± 0,31
<b>T'</b>	2,63 ± 0,05	2,60 ± 0,09	2,62 ± 0,02	2,59 ± 0,09
<b>L</b>	2,50 ± 0,04	2,56 ± 0,11	2,58 ± 0,05	2,51 ± 0,09
<b>L'</b>	2,64 ± 0,07	2,59 ± 0,05	2,65 ± 0,06	2,64 ± 0,06
<b>P2</b>	2,37 ± 0,02	2,35 ± 0,02	2,34 ± 0,04	2,44 ± 0,02
<b>T2</b>	2,50 ± 0,13	2,43 ± 0,12	2,36 ± 0,13	2,50 ± 0,07

**Tabella 7.6.** Valori di densità apparente dopo cottura di prova.

Nei grafici seguenti si riportano i valori di densità per ogni campione al fine di valutarne l'andamento e verificare a quale temperatura di trattamento ogni miscela densifichi meglio.





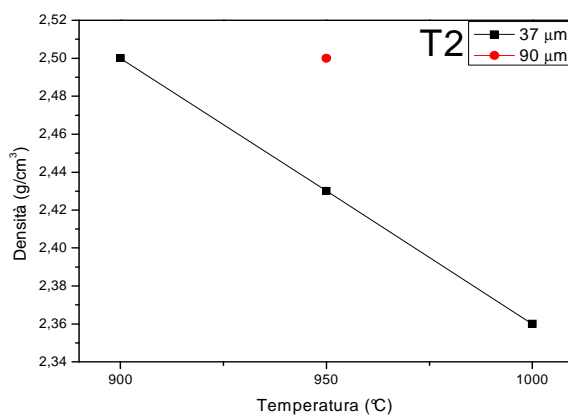
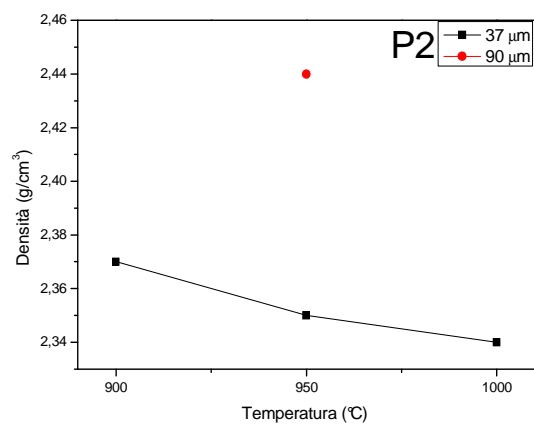
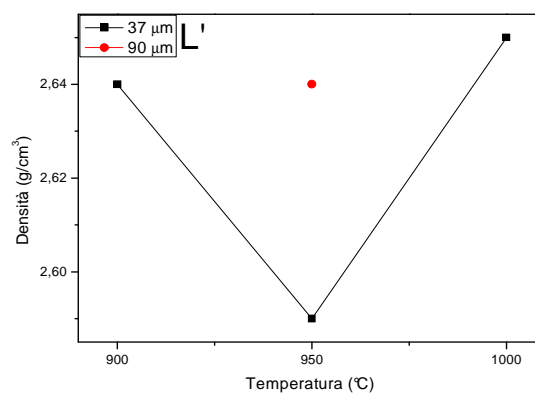
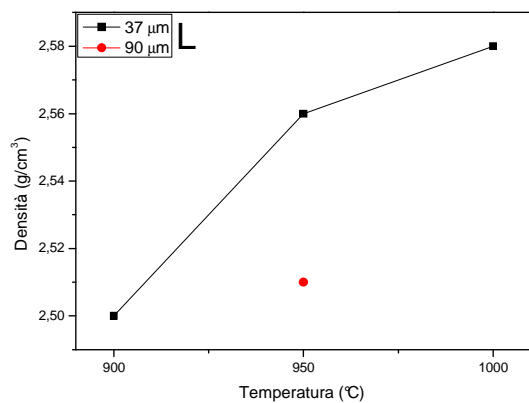
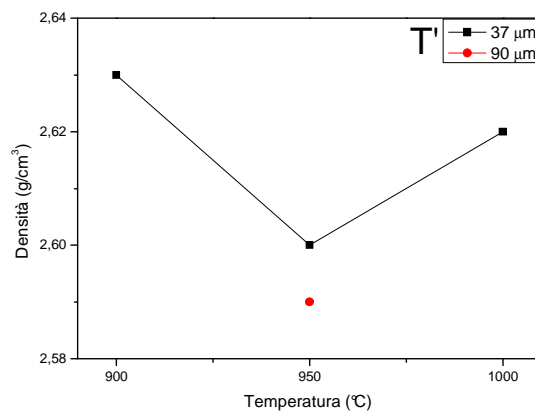
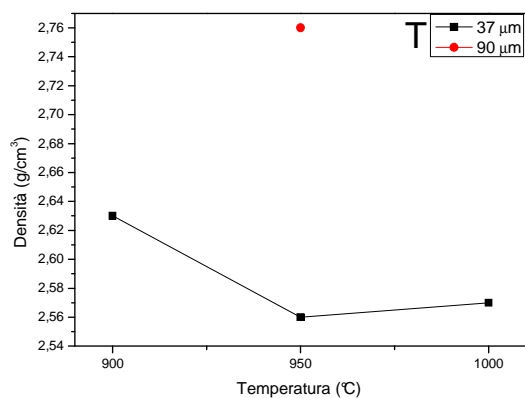
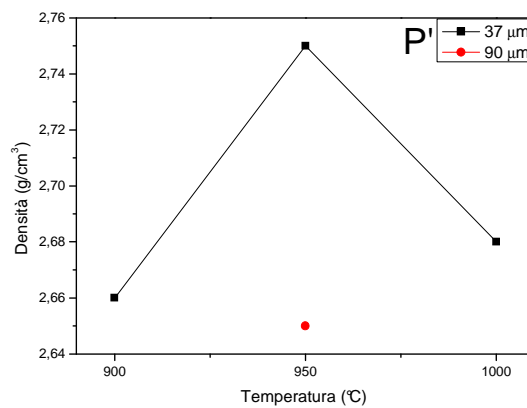
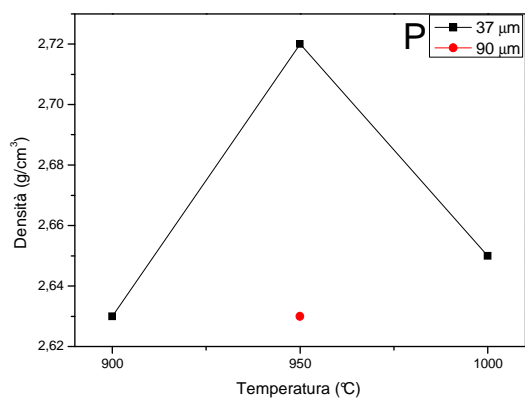
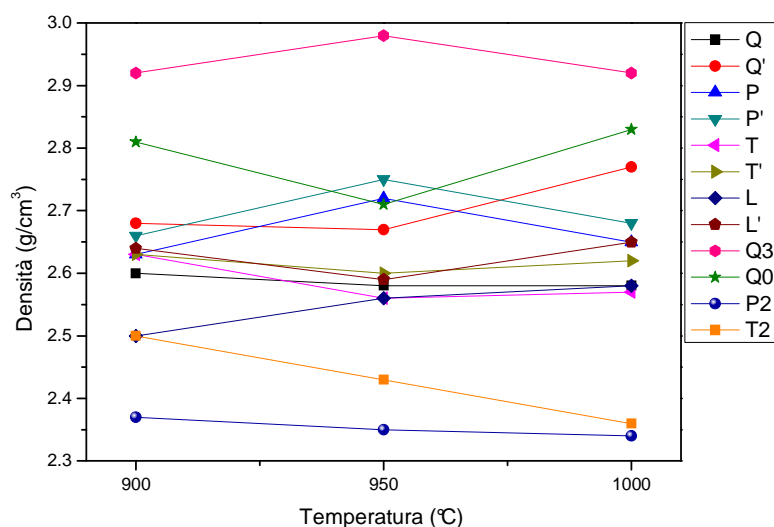


Figura 7.2. Grafici di densità dei campioni ottenuti.

Di seguito il grafico complessivo per i campioni a 37  $\mu\text{m}$ :



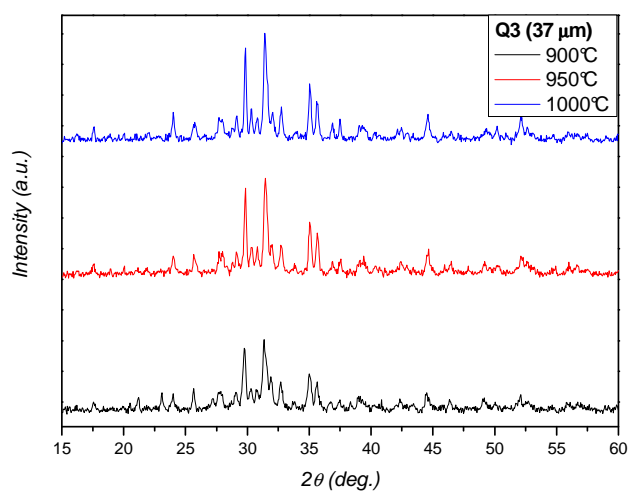
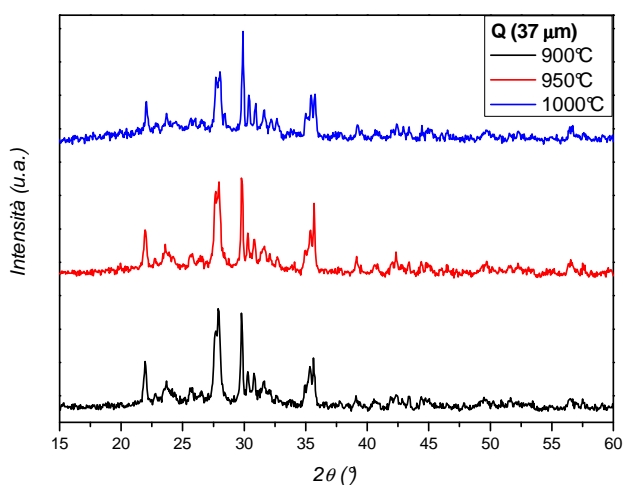
**Figura 7.3.** Andamento della densità apparente dopo cottura di prova per i campioni a 37  $\mu\text{m}$ .

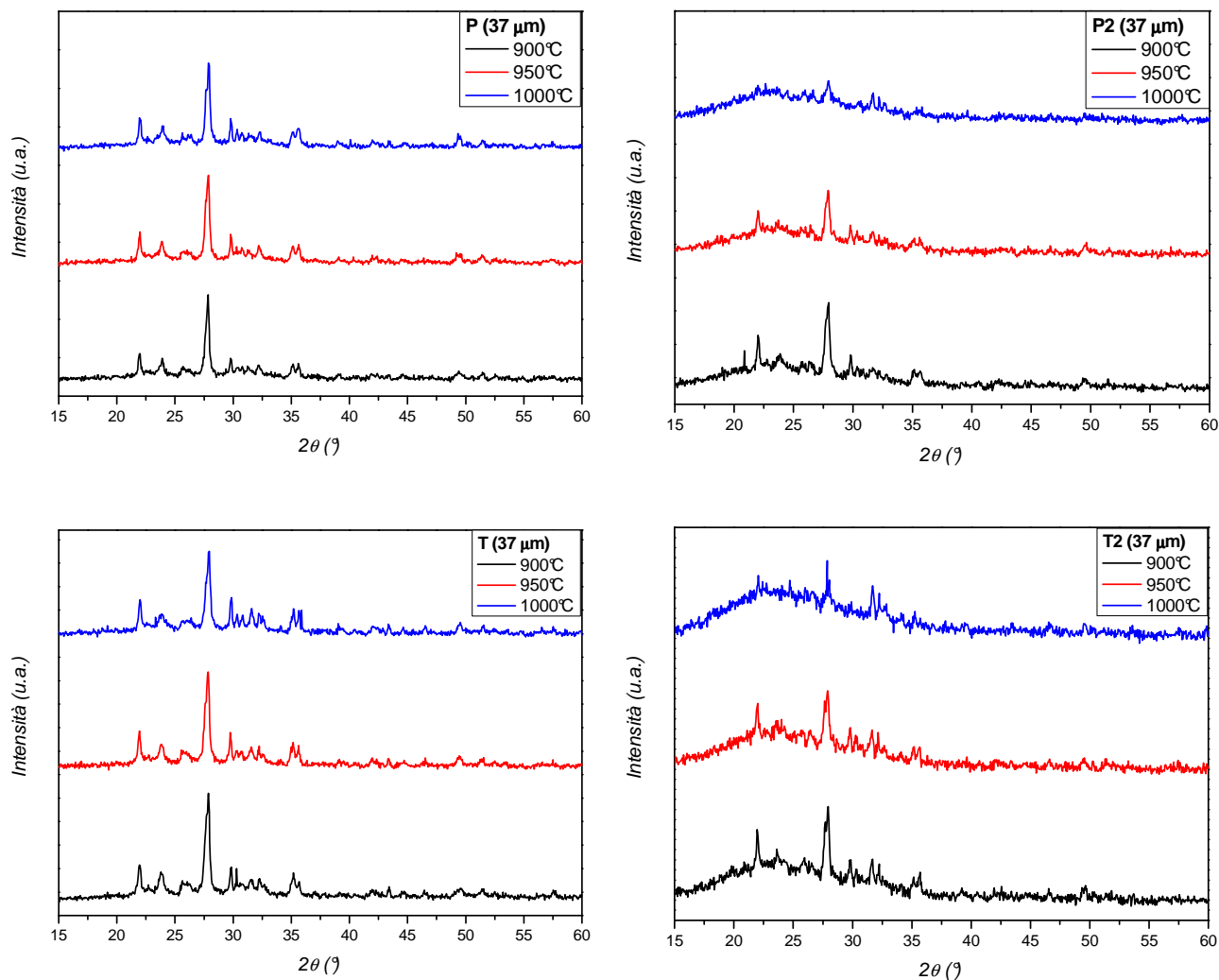
### 7.5.3 Diffrazionometri ai raggi X: sensibilità alla temperatura

Di seguito si riportano i grafici ottenuti dalle diffrazionometri a raggi X sulle polveri dei campioni.

Le analisi XRD non sono state effettuate su tutti i campioni in esame, ma solo su quelli che apparivano interessanti dopo cottura in virtù dei valori di densità apparente e del livello di greificazione.

Per ogni campione sono stati riuniti in un unico grafico i tre diffrattogrammi a 900, 950 e 1000°C in modo da avere un confronto tra le temperature di trattamento e verificare a quale temperatura si verifichi un maggior grado di cristallizzazione del campione.





**Figura 7.4.** Valutazione della sensibilità alla temperatura.

I campioni Q e Q3 presentano un elevato grado di cristallizzazione, che risulta ottimale a 950°C ma non presenta comunque grandi variazioni a 900 e 1000°C.

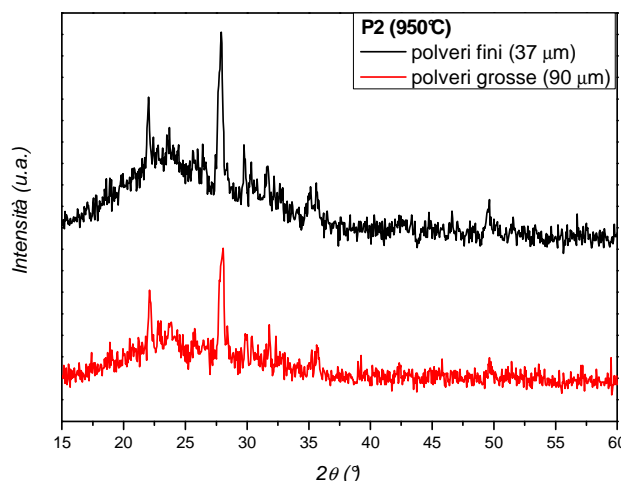
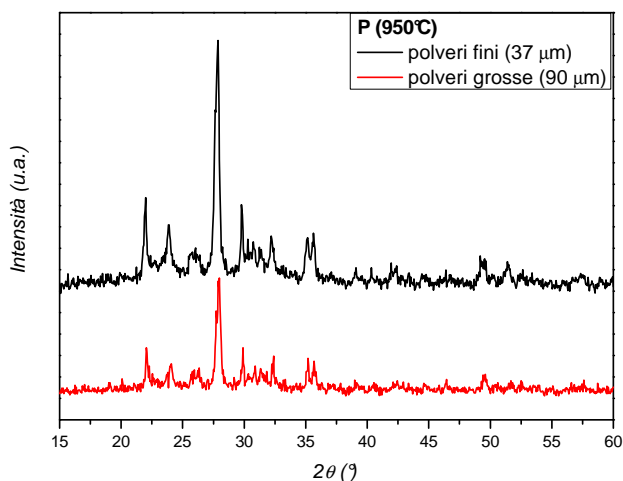
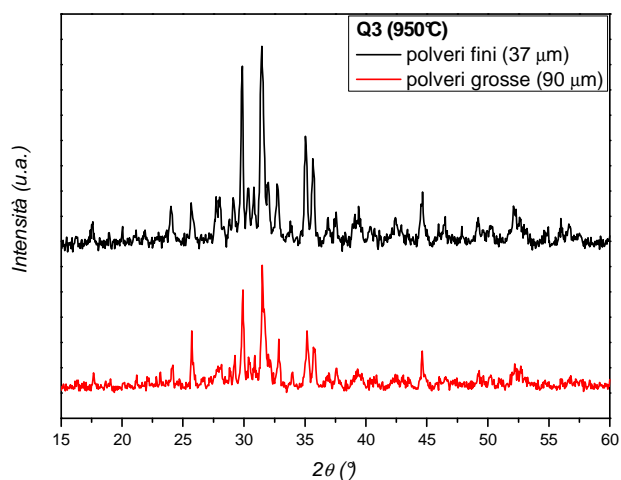
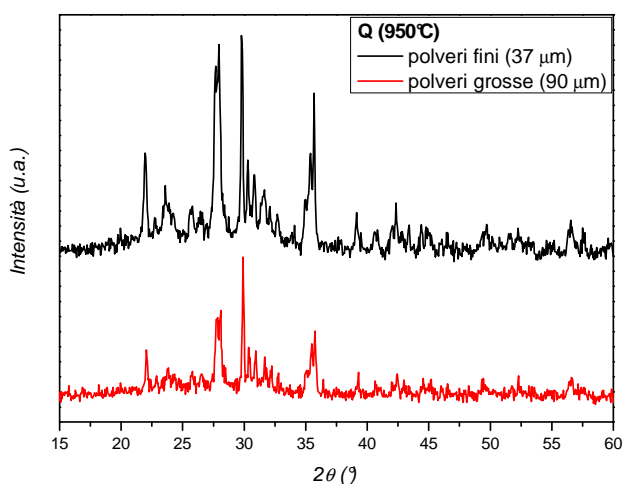
Confrontando i grafici di P e P2, si nota come l'aggiunta di vetro borosilicato alla miscela faccia diminuire il grado di cristallizzazione. Mentre per P si formano cristalli per tutte e tre le temperature, per P2 si ha un cristallizzazione minore a 900 e 950°C, che quasi scompare a 1000°C.

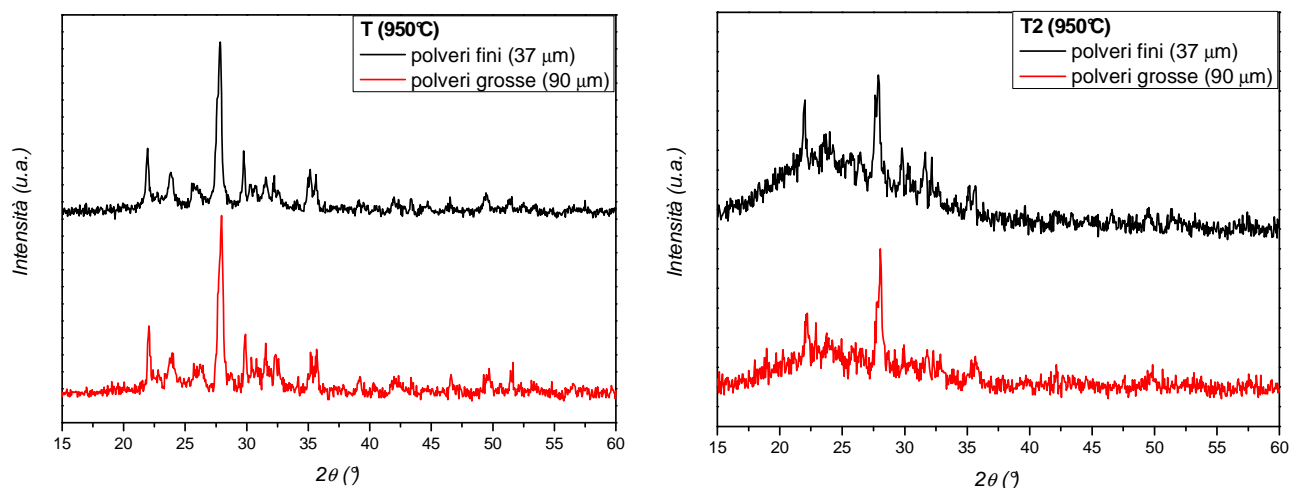
Lo stesso discorso vale per i campioni T e T2, dal cui confronto si nota la minor cristallizzazione di T2 rispetto a T.

#### 7.5.4 Diffrazioni ai raggi X: sensibilità alla granulometria

Vengono ora riportati i grafici delle diffrazioni a raggi X dei campioni trattati alla stessa temperatura ma nelle due granulometrie, grossa (< 90  $\mu\text{m}$ ) e fine (< 37  $\mu\text{m}$ ).

Per ogni campione si sono riuniti nello stesso grafico i due diffrattogrammi al fine di valutare se ci sia una differenza nel grado di cristallizzazione. Una cristallizzazione maggiore per le polveri fini rispetto alle polveri grosse indica che nel campione in esame è attivo un meccanismo di cristallizzazione superficiale. Tale meccanismo, infatti, si esplica in misura maggiore laddove vi sia una più ampia area superficiale, ovvero in presenza di polveri a granulometria minore.



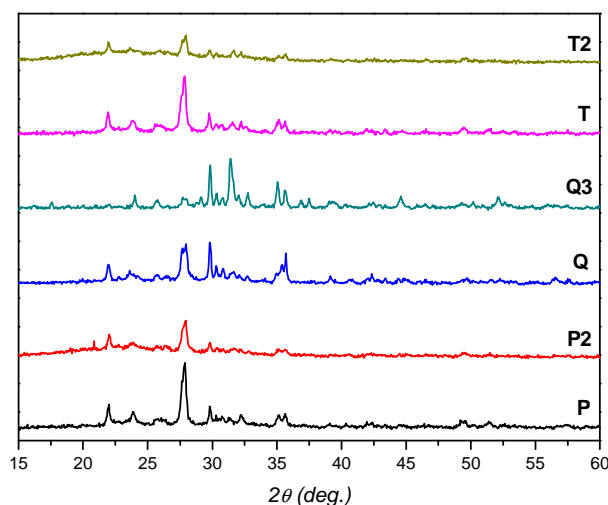


**Figura 7.5.** Valutazione della sensibilità alla granulometria.

Per Q e Q3 è evidente il meccanismo di cristallizzazione superficiale, infatti i picchi delle polveri a 37  $\mu\text{m}$  sono nettamente più sviluppati rispetto a quelli delle polveri grosse. Vale la stessa cosa per P, mentre per P2 la differenza è meno marcata. Nei campioni T e T2 non si rilevano invece particolari differenze, indice questo che il meccanismo di cristallizzazione superficiale è meno efficace.

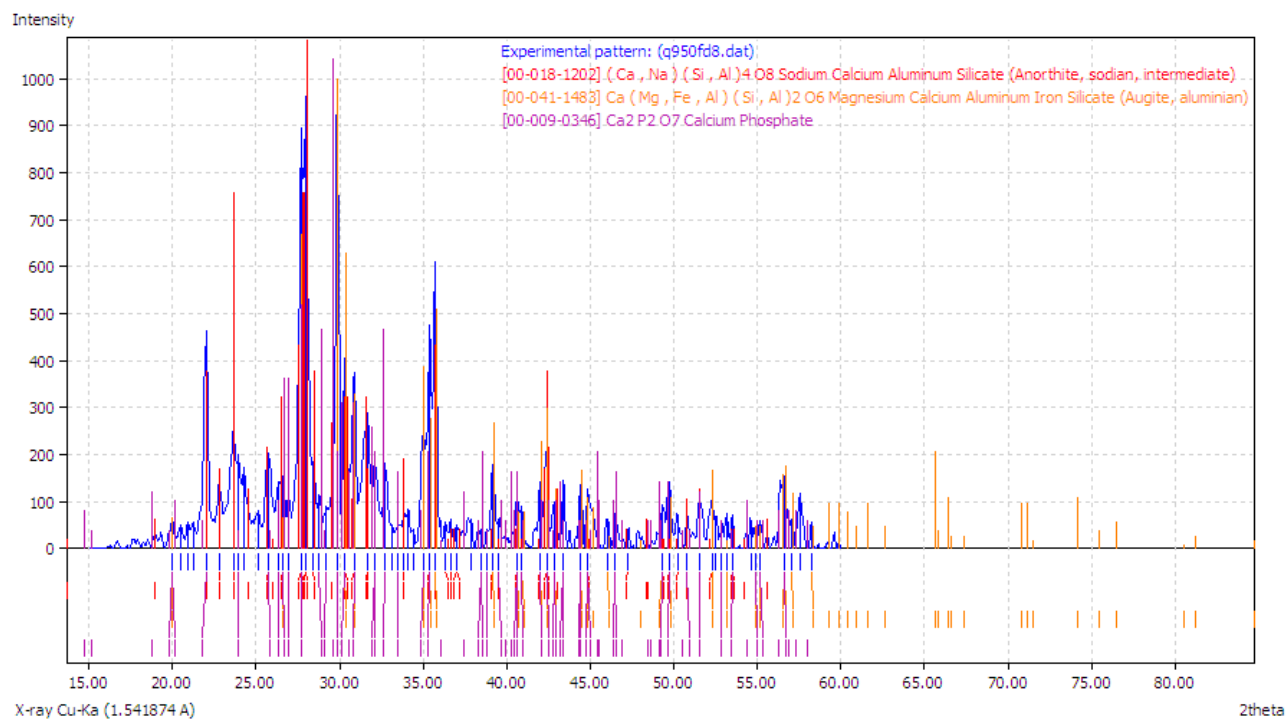
### 7.5.5 Diffrazioni ai raggi X: fasi cristalline individuate

Nel seguente grafico si riportano le diffrattometrie di tutti i campioni analizzati. Come si vede, le fasi cristalline che si formano sono circa le stesse per tutte le miscele, eccetto che per Q3 in cui c'è un maggiore sviluppo di cristalli che negli altri campioni sono secondari. Per ogni miscela è stato analizzato il campione alle condizioni in cui il pattern di diffrazione era più chiaro.



**Figura 7.6.** Confronto tra pattern xrd dei diversi campioni.

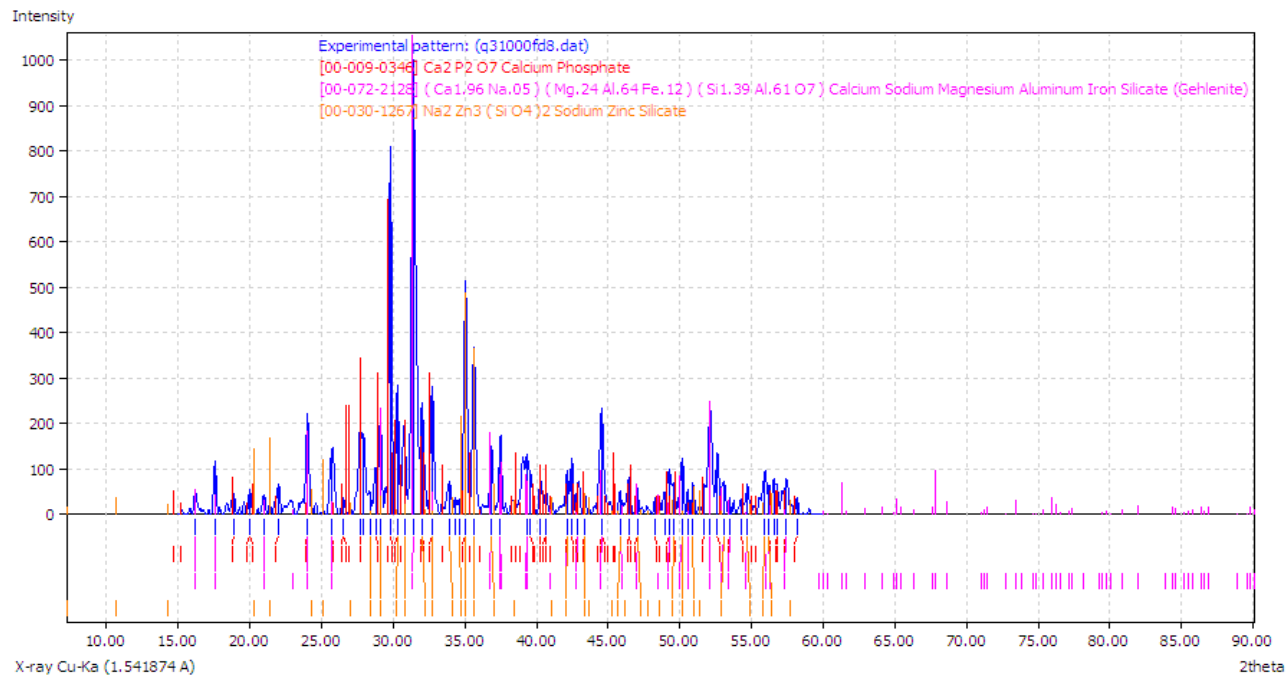
*Campione Q (37 μm) 950°C / 30 minuti*



**Figura 7.7.** Campione Q: Diffrazione a raggi X.

Le fasi cristalline individuate nel campione Q sono anortite, augite e fosfato di calcio.

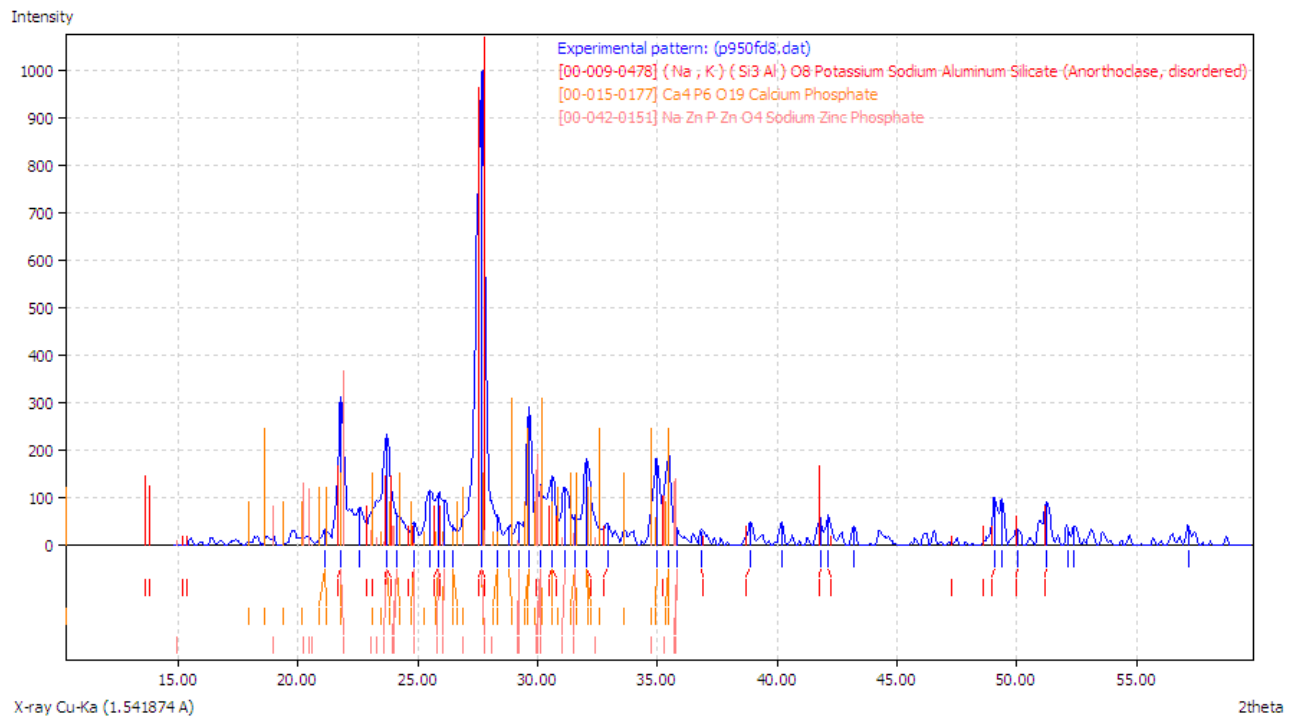
*Campione Q3 (37 μm) 1000°C / 30 minuti*



**Figura 7.8.** Campione Q3: Diffrazione a raggi X.

Le fasi cristalline individuate sono fosfato di calcio, gelenite e silicato di sodio-zinco.

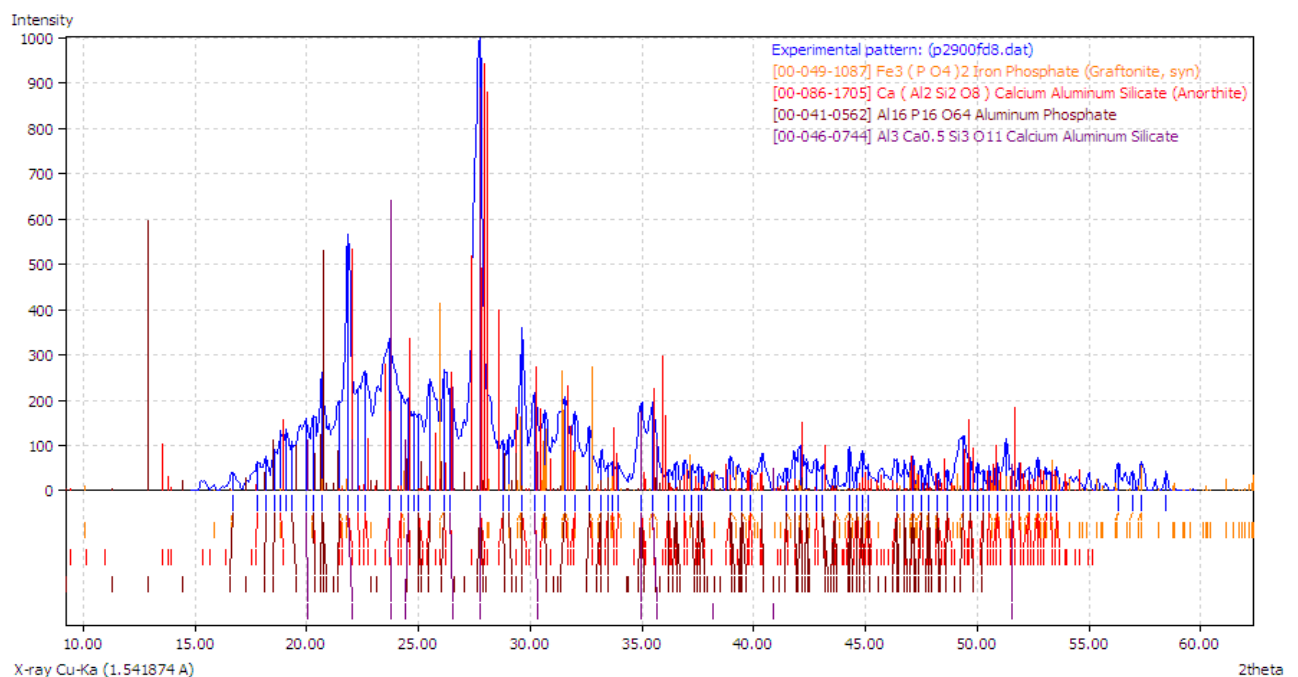
*Campione P (37 μm) 950°C / 30 minuti*



**Figura 7.9.** Campione P: Diffrazione a raggi X.

Le fasi cristalline individuate sono anortoclasio, fosfato di calcio e fosfato di sodio-zinco.

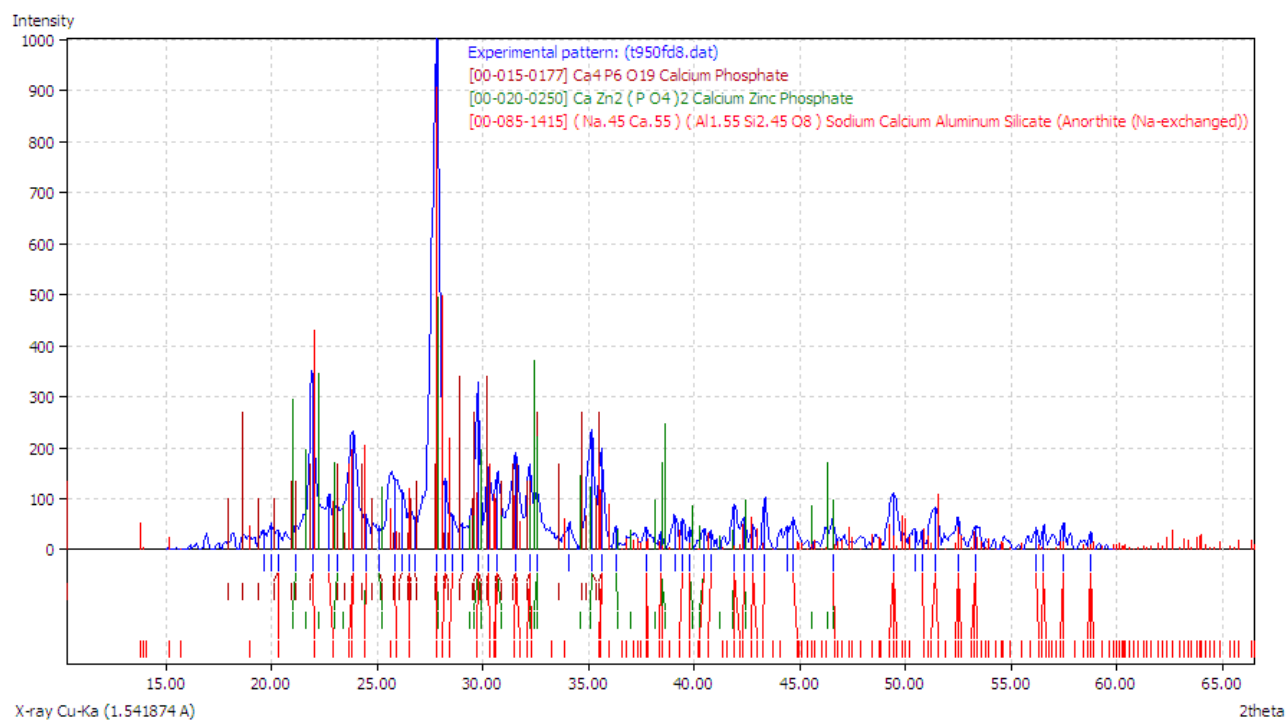
*Campione P2 (37 μm) 900°C / 30 minuti*



**Figura 7.10.** Campione P2: Diffrazione a raggi X.

Le fasi cristalline individuate sono anortite, fosfato di ferro e fosfato di alluminio, oltre a silicato di calcio e alluminio.

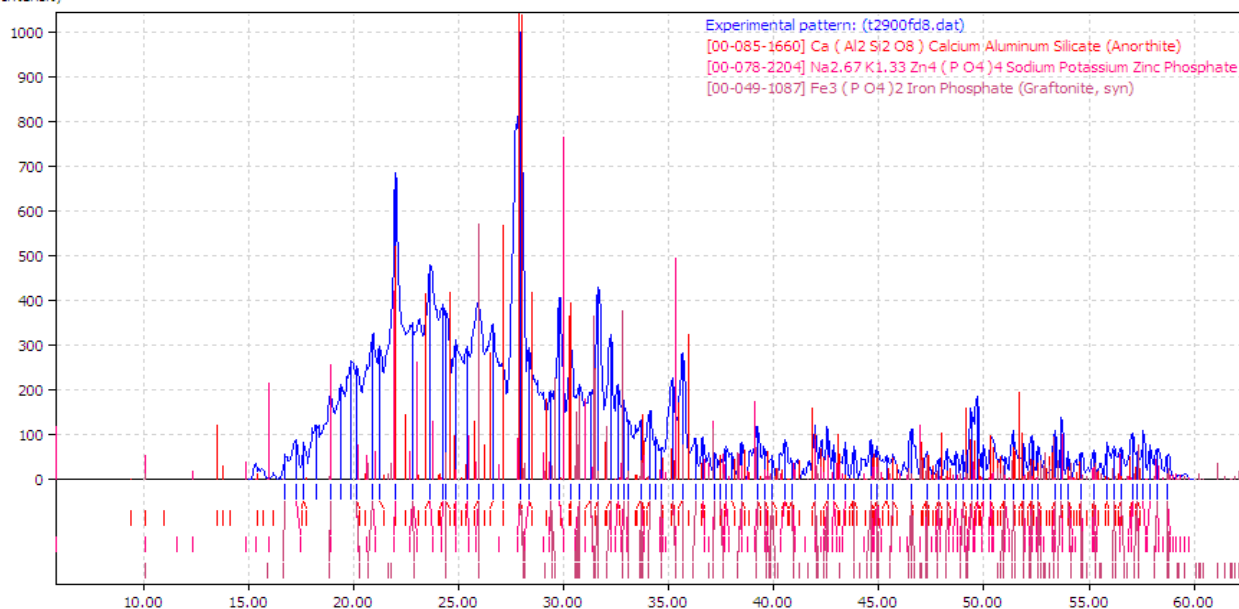
*Campione T (37 μm) 950°C / 30 minuti*



**Figura 7.11.** Campione T: Diffrazione a raggi X.

Le fasi cristalline individuate sono anortite e fosfati di calcio e zinco.

*Campione T2 (37 μm) 900°C / 30 minuti*



**Figura 7.12.** Campione T2: Diffrazione a raggi X.

Le fasi cristalline individuate sono anortite e fosfati di sodio, potassio e ferro.



## 7.6 Selezione dei campioni per la produzione

Incrociando i risultati ottenuti nelle prove precedentemente illustrate, è stata fatta una selezione dei campioni idonei alla produzione.

Il leaching test esclude i campioni Q', Q0, P', T, T', L, L' poiché non risultano completamente inerti.

Dopo aver cotto e visionato i campioni, si è concluso che:

- Q e Q3 sono inerti e ben greificati, passano quindi in produzione;
- P è inerte ma non ancora ben greificato, viene quindi miscelato con vetro borosilicato e la nuova composizione P2 passa in produzione;
- T non è inerte ed è ancora poco greificato, viene quindi miscelato con vetro borosilicato e la nuova composizione T2 passa in produzione.

### 7.6.1 Miscela Q

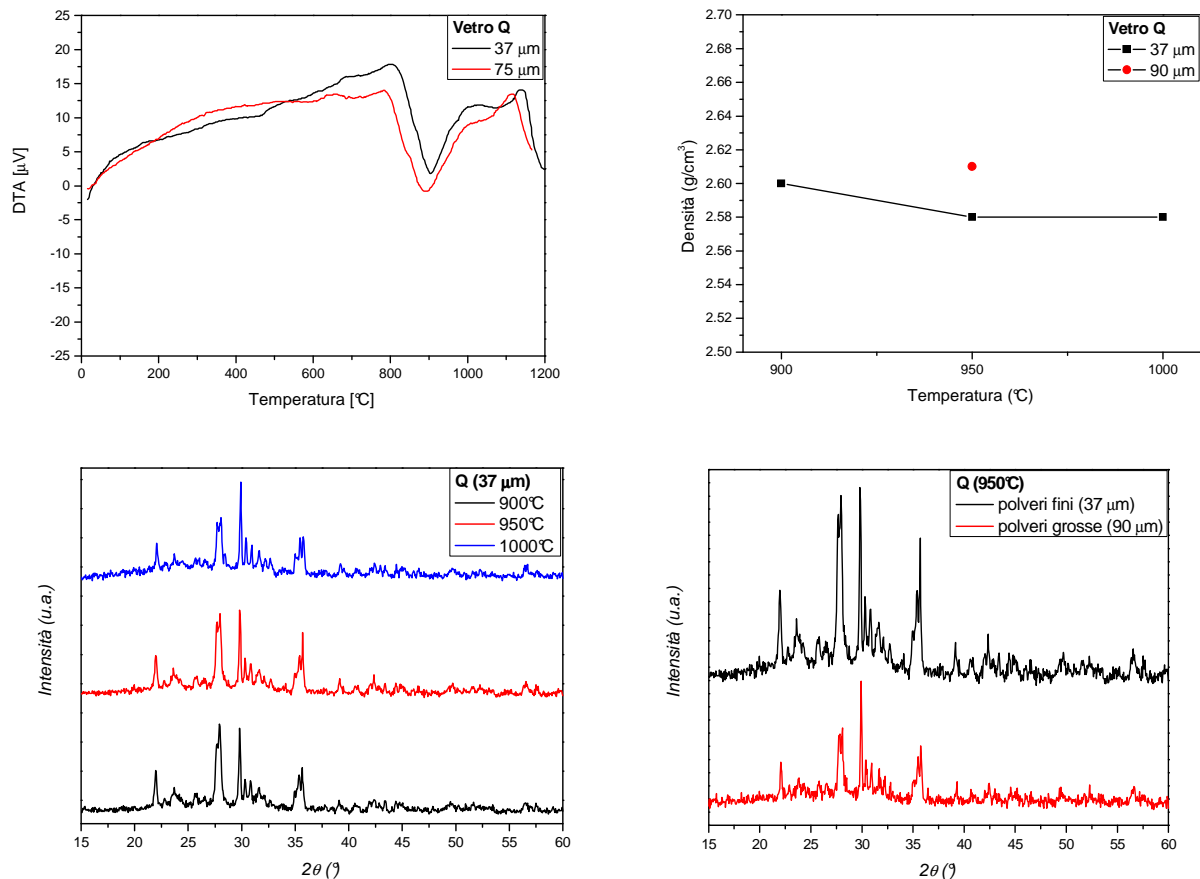


Figura 7.13. Risultati delle analisi sul campione Q.

Il vetro Q risulta inerte dai risultati del leaching test.

Le analisi DTA evidenziano una tendenza alla cristallizzazione intorno ai 900°C. Il picco di cristallizzazione per le due granulometrie risulta abbastanza simile. Dalle analisi di densità risulta che il campione a 37 µm trattato a 900°C e il campione a 90 µm trattato a 950°C raggiungono il valore massimo di densità apparente, pari a 2,60 g/cm<sup>3</sup>.

Dallo studio delle diffrattometrie si rileva un maggior grado di cristallizzazione per i trattamenti a 900 e 950°C e per granulometria fine.

La produzione di Q sarà quindi effettuata a partire da polveri di granulometria 37 µm, con trattamento di cottura a 900°C.

### 7.6.2 Miscela Q3

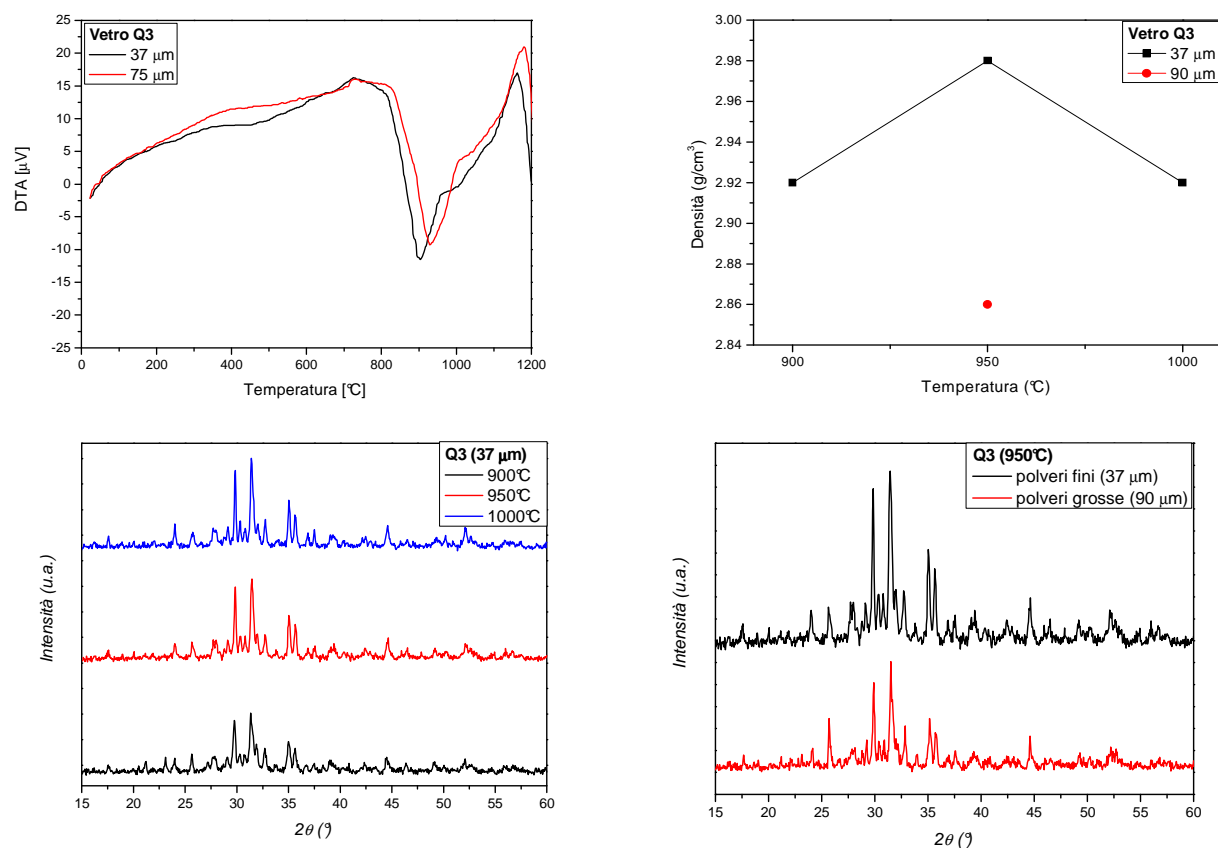


Figura 7.14. Risultati delle analisi sul campione Q3.

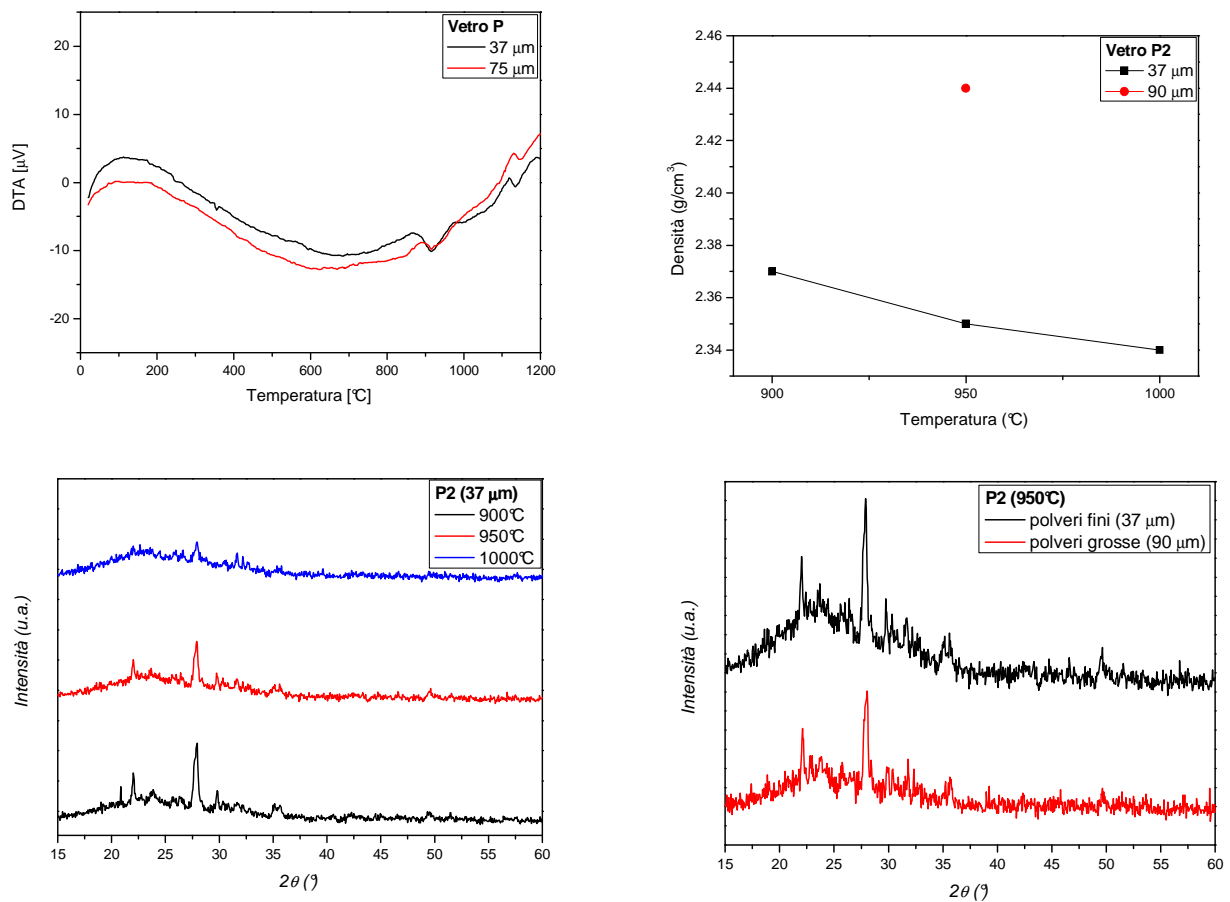
Il vetro di partenza Q3 risulta inerte dal leaching test, può quindi essere utilizzato per i nostri scopi. Le analisi DTA dimostrano che tale vetro ha tendenza a cristallizzare con meccanismo superficiale, in quanto il picco di cristallizzazione per le polveri fini risulta più netto e a temperatura inferiore rispetto al picco delle polveri grosse. La temperatura di cristallizzazione secondo la DTA è di 900°C.

Dalle analisi di densità risulta una maggiore densificazione per le vetroceramiche ottenute da polveri fini, che a 950°C raggiungono una densità apparente di 2,98 g/cm<sup>3</sup>.

Le analisi diffrattometriche rivelano che il maggior grado di cristallizzazione si ha per le polveri fini a temperature di 950°C.

La produzione di Q3 sarà quindi effettuata a partire da polvere di granulometria 37 µm, con trattamento di cottura a 950°C.

### 7.6.3 Miscela P2



**Figura 7.15.** Risultati delle analisi sul campione P2.

Il vetro P risulta inerte dal leaching test. Tuttavia i campioni di vetroceramica ottenuti non risultavano ben greificati, quindi si è pensato di preparare una nuova miscela P2 contenente 50% in peso di vetro P e 50% di vetro borosilicato.

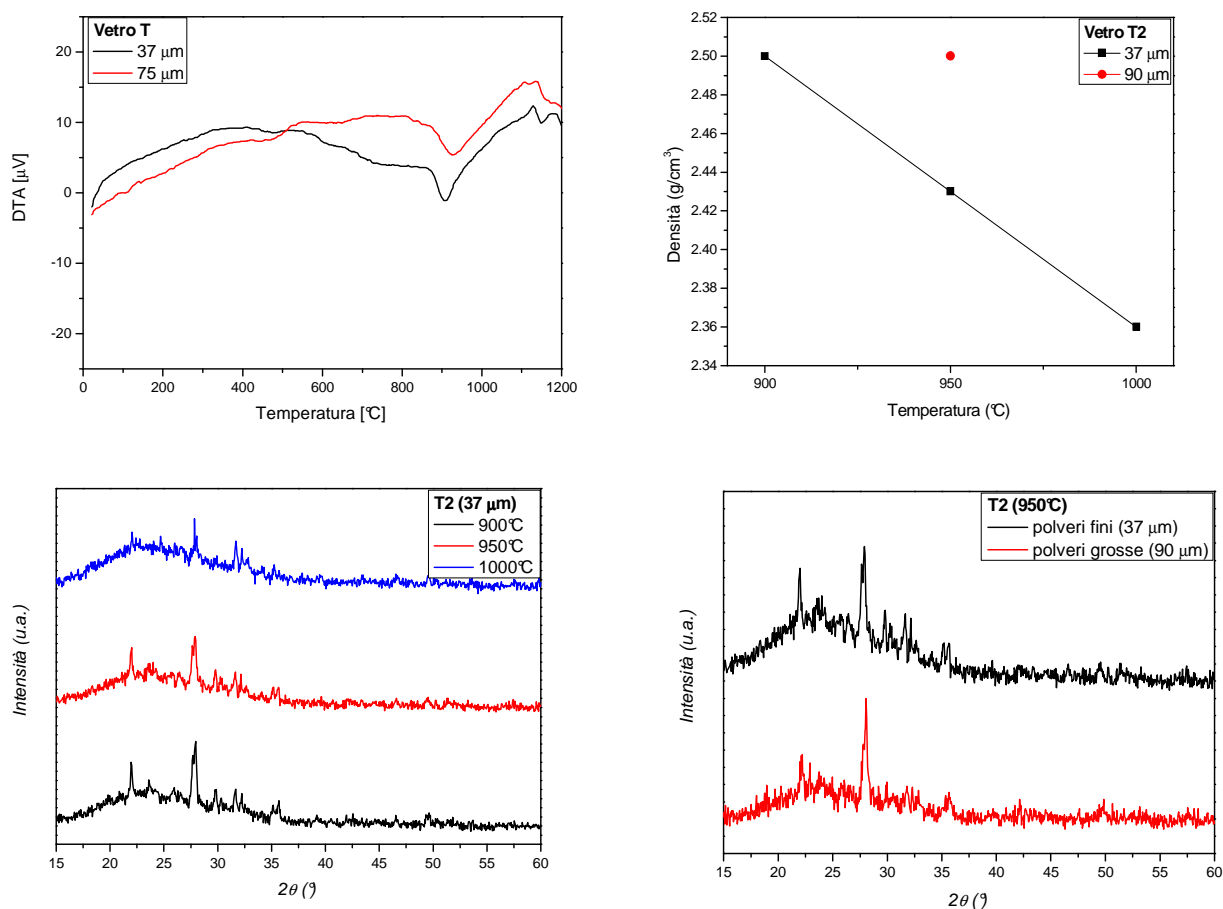
Dalle analisi DTA, il vetro P presentava un leggero picco di cristallizzazione attorno ai 950°C, indifferentemente per granulometria grossa o fine.

La densità apparente risulta massima per il campione con polveri di 90 µm e pari a 2,44 g/cm<sup>3</sup>.

Lo studio delle diffrattometrie evidenzia un certo livello di cristallizzazione per i trattamenti a 900 e 950°C, mentre per il trattamento a 1000°C il campione vetrifica, infatti i picchi diminuiscono quasi del tutto. La cristallizzazione è leggermente superiore per il campione con polveri fini, ma si mantiene notevole anche per la granulometria grossa.

La produzione di P2 sarà quindi eseguita a partire da polveri grosse (90 µm), con trattamento di cottura a 950°C.

#### 7.6.4 Miscela T2



**Figura 7.16.** Risultati delle analisi sul campione T2.

Dal leaching test il vetro T non risulta inerte, poiché i valori di rilascio di cadmio (0,0650 mg/kg) superano il limite consentito di 0,04 mg/kg. Pertanto si è deciso di preparare una nuova miscela T2 composta dal 50% in peso di vetro T e 50% di vetro borosilicato, che garantisce l'inerzia chimica. Dalle analisi DTA effettuate sul vetro T si evince una tendenza alla cristallizzazione attorno ai 900-950°C. Il meccanismo di cristallizzazione appare superficiale, infatti il picco è più marcato per le polveri fini rispetto alle polveri grosse.

La densità apparente della vetroceramica ottenuta assume il valore massimo di  $2,50 \text{ g/cm}^3$ , ottenuto per il campione con polveri fini a  $900^\circ\text{C}$  e per quello con polveri grosse a  $950^\circ\text{C}$ .

Dalle diffrattometrie risulta che la cristallizzazione si ha per temperature di trattamento tra i  $900$  e i  $950^\circ\text{C}$ , mentre a  $1000^\circ\text{C}$  il campione vetrifica e le fasi cristalline diminuiscono. Non vi è una sostanziale differenza in termini di cristallizzazione per granulometrie fine e grossa.

Per la produzione di T2 quindi si è deciso di utilizzare polveri di granulometria  $90 \mu\text{m}$ , con trattamento di cottura a  $950^\circ\text{C}$ .

### **Riferimenti bibliografici**

E. Bernardo. Dispense di Scienza e Tecnologia dei Materiali (per il Corso di Laurea in Ingegneria Meccatronica).

M. Guglielmi. Dispense di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici (per il Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali). Biblioteca Centrale di Ingegneria, Padova 2002.

M.F. Ashby, D.R.H. Jones. Engineering Materials 2. Third Edition, 2006, Elsevier Ed.

M.F. Ashby. Material Selection in Mechanical Design. Third Edition, 2005, Elsevier Ed.

G.D. Quinn. Weibull Strength Scaling for Standardized Rectangular Flexure Specimens. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86** [3], 508-510.

E. Bernardo, G. Scarinci. Fast-Sintered Gehlenite Glass-Ceramics from Plasma-Vitrified Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ashes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**[2], 528-530.



## 8. SVILUPPO E RISULTATI 2: PRODOTTI DEFINITIVI

### 8.1 Introduzione

In questa fase si è applicato il trattamento di produzione alle miscele descritte in precedenza. Sono stati preparati campioni rettangolari di dimensioni maggiori rispetto ai campioni di prova, successivamente tagliati in barrette utili per le prove meccaniche. Su ogni vetroceramica di produzione sono state effettuate analisi fisiche, chimiche e meccaniche per consentire la caratterizzazione dei prodotti.

### 8.2 Trattamento termico di produzione

Come già descritto, il trattamento termico di produzione si compone di tre fasi:

- Rampa di riscaldamento con velocità di salita pari a 40°C/minuto fino alla temperatura di regime;
- Mantenimento per 30 minuti alla temperatura di cottura;
- Riscaldamento naturale nella camera di cottura.

In tabella si riporta un riepilogo dei dati di produzione:

Campione	granulometria [ $\mu\text{m}$ ]	Temperatura [°C]
Q	fine (37 $\mu\text{m}$ )	900 --> 850
Q3	fine (37 $\mu\text{m}$ )	950 --> 900
P2	grossa (90 $\mu\text{m}$ )	950
T2	grossa (90 $\mu\text{m}$ )	950

**Tabella 8.1.** *Procedura di produzione.*

Bisogna precisare, a questo punto, che non sempre le temperature considerate ottimali nella cottura di prova risultano tali anche in produzione. In produzione, infatti, bisogna tenere conto del fatto che il campione è sottoposto, oltre che alla cottura di 30 minuti, anche al riscaldamento progressivo e al raffreddamento, subisce quindi un maggiore apporto di calore, una maggiore permanenza a temperature elevate e ciò potrebbe essere causa di modificazioni nel meccanismo di sinter-

cristallizzazione. Per questo motivo un campione che con la cottura di prova risulta ben greificato e mantiene la sua forma originaria, dopo la cottura di produzione potrebbe subire un riscaldamento eccessivo e quindi apparire troppo vetrificato e non mantenere la forma originaria. In questo caso conviene diminuire la temperatura di cottura di produzione di 50°C rispetto alla temperatura stabilita in prova, così facendo il campione riceve un riscaldamento complessivo paragonabile a quello della cottura di prova.

Il procedimento descritto è stato applicato ai campioni Q e Q3. Il campione Q, dopo una prima cottura a 900°C, risultava molto irregolare nella forma e assolutamente non lavorabile, quindi si è fatto un secondo tentativo con una temperatura di cottura di 850°C che ha fornito migliori risultati. Anche il campione Q3, trattato a 950°C, perdeva la forma originaria, quindi si è passati a cotture a 900°C, che però non miglioravano di molto la situazione. Si sono quindi ricavate barrette per le prove meccaniche da entrambi i campioni (950 e 900°C) e ciò ha permesso di fare un confronto tra le prestazioni meccaniche dei campioni ottenuti dai due trattamenti.

I campioni P2 e T2, invece, mantenevano in produzione le stesse caratteristiche ottenute in prova, quindi le temperature stabilite non sono state modificate.

### 8.3 Analisi di densità

Per ogni campione si riportano i valori di densità apparente, ottenuta con la prova si Archimede, densità assoluta, ottenuta con la prova al picnometro, rapporto di densità e porosità percentuale del campione.

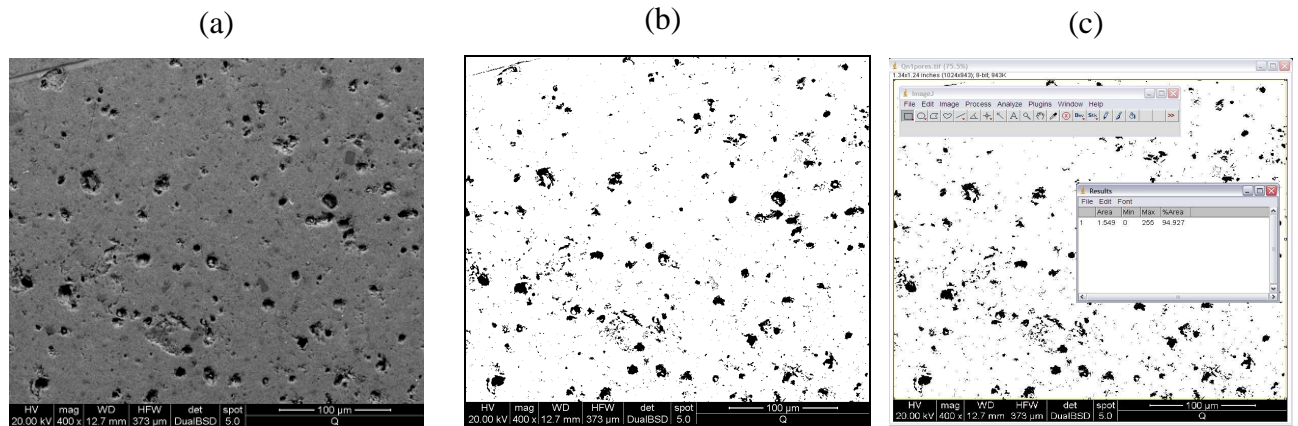
	Densità apparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densità assoluta [g/cm <sup>3</sup> ]	Rapporto di Densità	Porosità [%]
<b>Q</b>	2,61 ± 0,04	2,77 ± 0,01	0,94	6
<b>Q3 (950°C)</b>	2,81 ± 0,09	3,07 ± 0,07	0,92	8,4
<b>Q3 (900°C)</b>	2,84 ± 0,08	3,05 ± 0,01	0,93	6,9
<b>P2</b>	2,32 ± 0,02	2,55 ± 0,02	0,91	9,1
<b>T2</b>	2,34 ± 0,04	2,50 ± 0,02	0,93	6,6

**Tabella 8.2.** Risultati delle analisi di densità effettuate sui campioni di produzione.

I valori di densificazione e porosità residua sono stati calcolati anche con un metodo grafico, tramite elaborazione delle immagini SEM. Per ogni campione sono state selezionate tre micrografie sem ad



ingrandimento 100x e, dopo aver reso l'immagine monocromatica, è stata calcolata l'area occupata dalle porosità in ognuna delle tre immagini utilizzando il software ImageJ. La media dei valori calcolati ha permesso di avere un ulteriore dato di porosità da confrontare con quelli ottenuti sperimentalmente.



**Figura 8.1.** Metodo grafico per il calcolo della porosità. (a) Immagine SEM; (b) Elaborazione; (c) Calcolo area occupata dalle porosità.

## 8.4 Misura del modulo elastico

In tabella si riportano i dati di modulo elastico ricavati dai vari campioni e la media per ogni campione.

	Q 850°C 37 micron	Q3 950°C 37 micron	Q3 900°C 37 micron	P2 950°C 90 micron	T2 950°C 90 micron
<b>E flex [MPa]</b>	69958,02 69494,13 65195,31 69353,4 75152,47 69359,32 69494,13 67951,23 73585,2 75884,01	100819,6 93414 93500,11 103694,4 99301,75 136408 109700,9 87599,7	105487,7 106651,2 100767,6 99947,49 106935,5 101882,1 96042,43	64784,33 64281,57 59236,5 66569,37 62283,77 63710 64673,47 64556,63	64328 66122,64 61247,27 67331,37 64544,5 64350,84 69041,5 64543,3 66826,96 78241,71
media	70542,72	103054,81	102530,57	63761,96	66657,81
dev.st.	3328,37	15114,77	4029,57	2181,96	4589,83
<b>E flex [GPa]</b>	<b>70,5 ± 3,3</b>	<b>103,1 ± 15,1</b>	<b>102,5 ± 4,0</b>	<b>63,8 ± 2,2</b>	<b>66,7 ± 4,6</b>

**Tabella 8.3.** Valori del modulo elastico dei campioni di produzione.

## 8.5 Misura della resistenza a flessione

In tabella si riportano i dati della tensione di rottura a flessione, ricavata dalla prova di flessione a quattro punti.

	Q 850°C 37 micron	Q3 950°C 37 micron	Q3 900°C 37 micron	P2 950°C 90 micron	T2 950°C 90 micron
$\sigma$ flex [MPa]	68,3 ± 9,1	81,9 ± 7,9	79,7 ± 13,2	48,5 ± 6,3	49,5 ± 9,1

Tabella 8.4. Valori di resistenza a flessione dei campioni di produzione.

## 8.6 Analisi di microdurezza

I valori di microdurezza sono stati ottenuti da una media di circa quindici prove per ciascun campione. In tabella sono riportati i risultati.

	Q	Q3 (950°C)	Q3 (900°C)	P2	T2
Durezza Vickers [Gpa]	5,7 ± 0,8	5,8 ± 0,5	6,0 ± 0,8	5,2 ± 0,8	5,3 ± 0,8

Tabella 8.5. Valori di micro durezza Vickers dei campioni di produzione.

## 8.7 Analisi SEM

Le microscopie realizzate sulle vetroceramiche di produzione hanno permesso di verificare la morfologia delle superfici, la porosità, la distribuzione e la forma dei cristalli formatisi.

### 8.7.1 Vetroceramica Q (850°C)

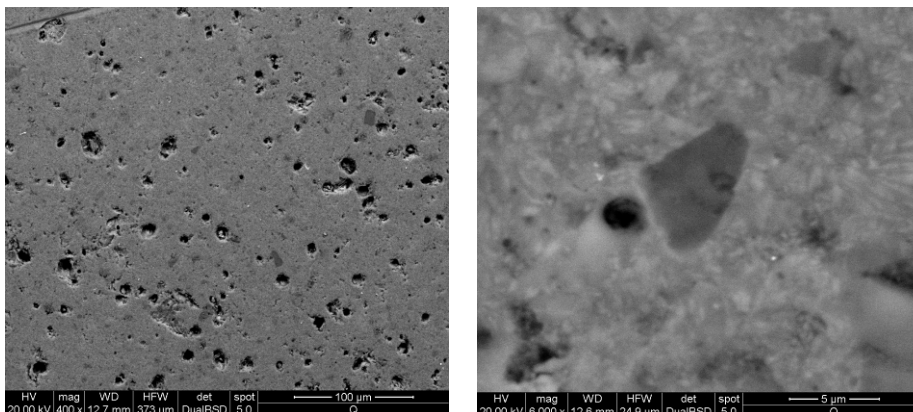


Figura 8.2. Microstruttura della vetroceramica Q (850°C).

La vetroceramica Q, come si vede dalle immagini sem, presenta una porosità non elevata e una microstruttura omogenea con elevato sviluppo di cristalli di dimensioni microniche.

### 8.7.2 Vetroceramica Q3

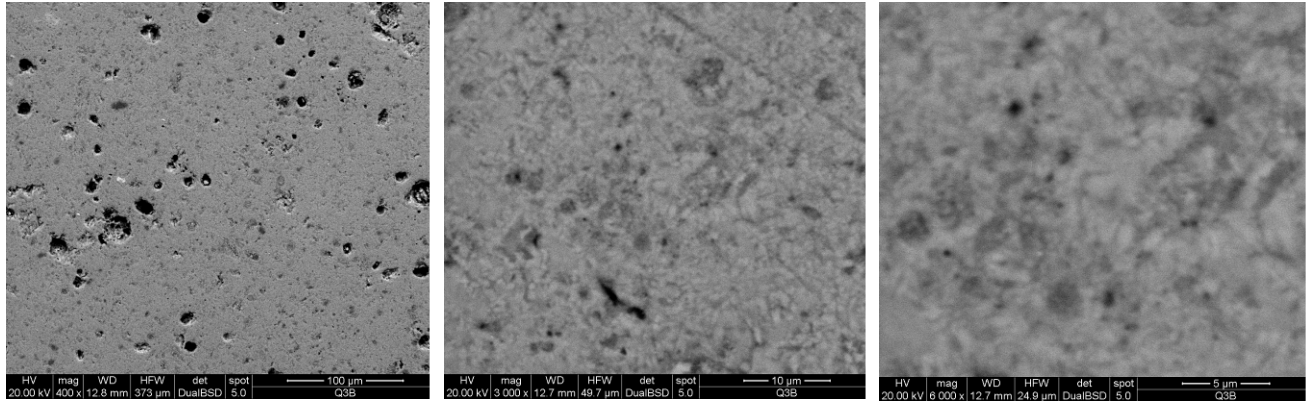


Figura 8.3. Microstruttura della vetroceramica Q3 (950°C).

Anche la vetroceramica Q3 risulta ben cristallizzata a entrambe le temperature di trattamento. I cristalli sono distribuiti in modo omogeneo e hanno dimensioni microniche.

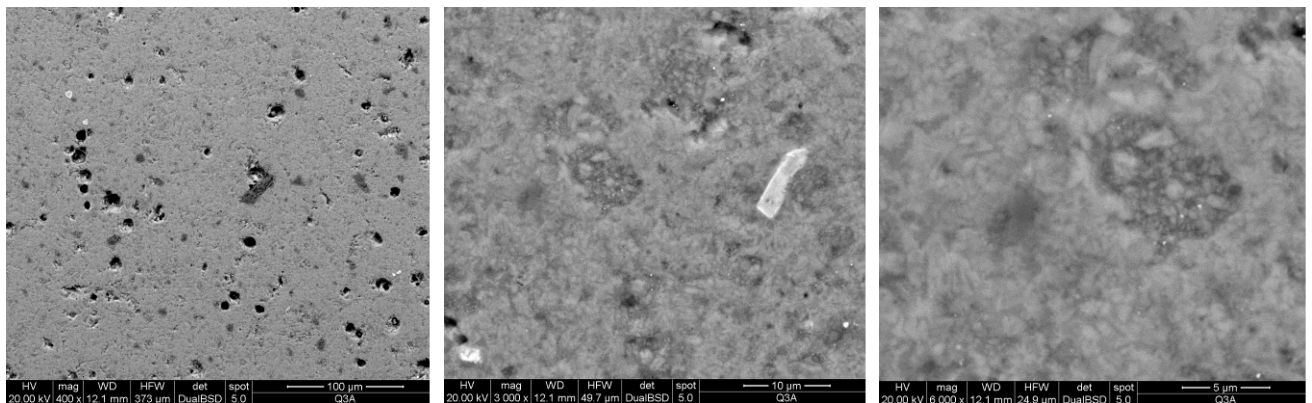
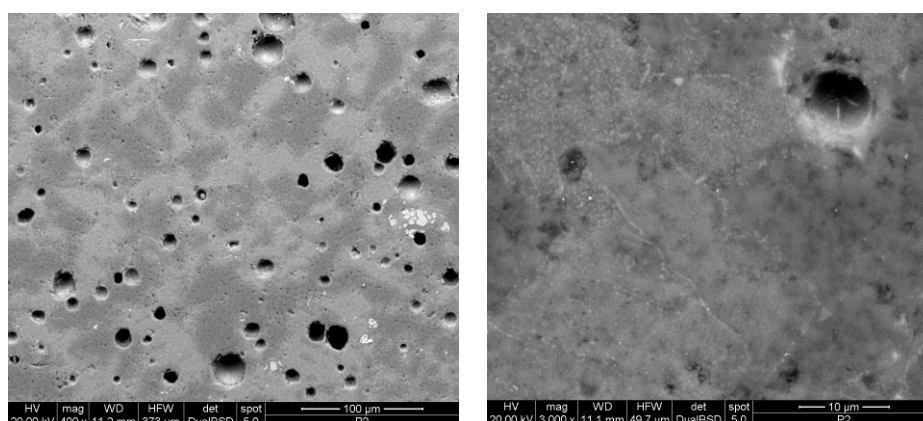


Figura 8.4. Microstruttura della vetroceramica Q3 (900°C).

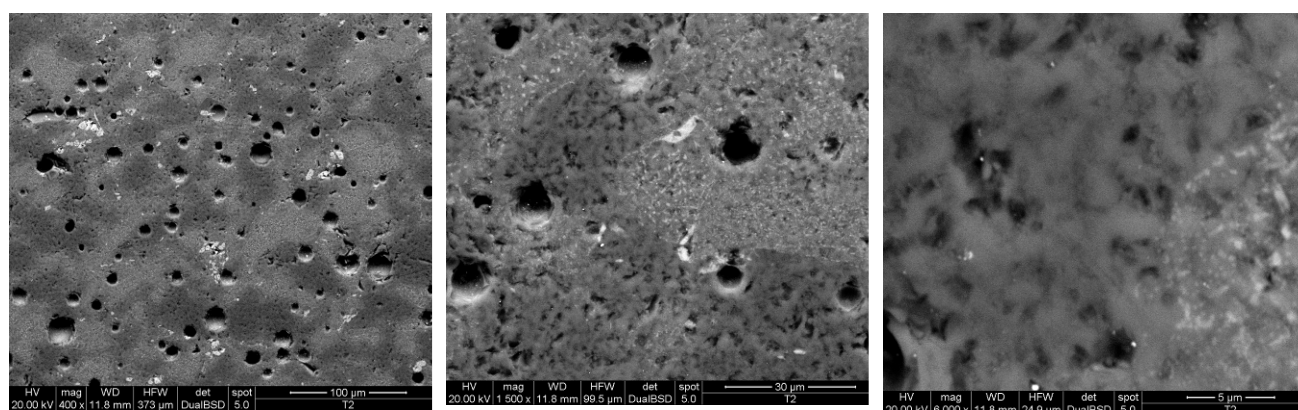
### 8.7.3 Vetrocera mica P2 (950°C)



**Figura 8.5.** *Microstruttura della vetrocera mica P2 (950°C).*

Nella vetrocera mica P2 è possibile notare la presenza del vetro borosilicato (la parte di colore più scuro) e una buona cristallizzazione.

### 8.7.4 Vetrocera mica T2 (950°C)



**Figura 8.6.** *Microstruttura della vetrocera mica T2 (950°C).*

Anche per T2 si nota la presenza del vetro borosilicato e di cristalli omogeneamente distribuiti e di dimensioni microniche.

## 8.8 Leaching test sulle vetroceramiche

Il leaching test è stato ripetuto sulle vetroceramiche ottenute in produzione. È possibile che una miscela sia inerte allo stato vetroso (vetro di partenza), ma non lo sia più una volta convertita in vetrocera mica. La nascita di fasi cristalline può, infatti, comportare una modificazione di composizione della fase vetrova, la quale potrebbe non essere più in grado di trattenere alcuni

elementi come accadeva nel vetro originario. Diventa quindi fondamentale effettuare il leaching test sulle vetroceramiche finali per garantire la possibilità di un utilizzo civile o industriale.

	Q (850°C)	Q3 (900°C)	T2 (950°C)	P2 (950°C)	Limite inerte	Limite non reattivo
As	0,0907	0,1107	0,0933	0,0797	0,5	2
Ba	0,0799	>0,8666	0,0887	0,0878	20	100
Cd	0,0509	0,0185	0,0119	0,0091	0,04	1
Cr	0,0556	0,4325	0,0132	0,0059	0,5	10
Cu	0,4042	0,4078	0,3376	0,4691	2	50
Hg	<0,0004	0,0035	<0,0004	<0,0004	0,01	0,2
Mo	0,0170	0,0182	0,0120	0,0157	0,5	10
Ni	0,0191	0,0093	0,0068	<0,0014	0,4	10
Pb	0,2812	0,0557	0,0133	<0,0047	0,5	10
Sb	* >1,383 *	0,9895	* >3,145 *	* >2,664 *	0,06	0,7
Se	<0,0122	<0,0122	<0,0122	<0,0122	0,1	0,5
Zn	>4,968	>6,599	0,7505	0,6472	4	50

**Tabella 8.6.** Valori di rilascio dopo leaching test.

I campioni Q e Q3 risultano stabili non reattivi. Dato che i vetri di partenza erano inerti, si è effettivamente verificata una variazione di composizione nella fase vetrosa e ciò ha reso le vetroceramiche non più inerti.

I campioni P2 e T2 risultano inerti e i valori di rilascio sono molto minori rispetto ai limiti legislativi, indice questo dell'effetto benefico dell'aggiunta di vetro borosilicato alla miscela.

Non va considerato nell'analisi il valore di rilascio dell'Antimonio (Sb) per i vari campioni, poiché risulta errato per problemi dovuti alla macchina. Dalla verifica della composizione chimica iniziale dei campioni e dal leaching test iniziale sui vetri possiamo ritenere trascurabile il rilascio di antimonio.

## 8.9 Nuove composizioni

Dato che le vetroceramiche Q e Q3 non risultano completamente inerti, si è pensato di preparare per entrambe due nuove miscele con l'aggiunta di vetro borosilicato. Sono quindi state preparate quattro nuove composizioni:

- Q-25: 25 wt% vetro borosilicato e 75 wt% vetro Q
- Q-50: 50 wt% vetro borosilicato e 50 wt% vetro Q
- Q3-25: 25 wt% vetro borosilicato e 75 wt% vetro Q3
- Q3-50: 50 wt% vetro borosilicato e 50 wt% vetro Q3

Le quattro miscele sono state sottoposte a trattamento di produzione alle stesse condizioni di Q e Q3. È poi stato effettuato un ulteriore leaching test per verificare se l'aggiunta di vetro borosilicato sia in grado di rendere inerti Q e Q3. In seguito a problemi tecnici non è possibile, in questa sede, riportare i risultati poiché i test sono attualmente in corso.

### **Riferimenti bibliografici**

M.F. Ashby, D.R.H. Jones. Engineering Materials 2. Third Edition, 2006, Elsevier Ed.

M.F. Ashby. Material Selection in Mechanical Design. Third Edition, 2005, Elsevier Ed.

E. Bernardo, G. Scarinci. Fast-Sintered Gehlenite Glass-Ceramics from Plasma-Vitrified Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ashes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**[2], 528-530.

## 9. DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

### 9.1 *La statistica di Weibull*

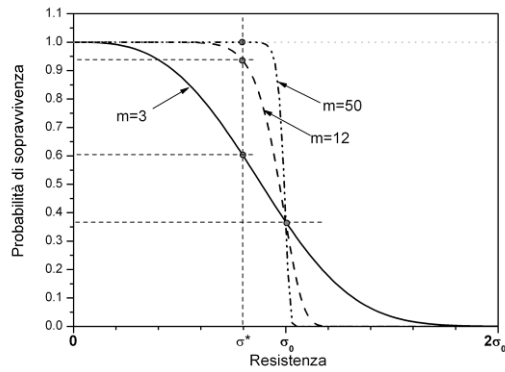
Nel precedente capitolo sono stati riportati i valori di resistenza a flessione ottenuti dalla prova a quattro punti. Ad ogni campione corrisponde un certo valore di resistenza a flessione medio e una certa deviazione standard. Tuttavia questo non è il metodo più sicuro per avere dei dati di resistenza a causa del comportamento fragile dei materiali ceramici.

Quando si lavora con materiali fragili, non è possibile avere la certezza assoluta che il componente non ceda sotto carico. Ma se è possibile stabilire una certa funzione di probabilità associata al rischio di rottura, allora si è in grado di progettare il componente in modo da rendere il più possibile piccolo il rischio di rottura. In un materiale ceramico i difetti sono variamente distribuiti, e ad ogni lunghezza di difetto si associa un carico critico: se i difetti possono variare in un certo intervallo, anche la resistenza non è definita da un singolo valore, ma da un intervallo più o meno ampio. Va considerato, inoltre, l'effetto della dimensione del campione sulla resistenza: campioni più grandi hanno maggiori probabilità di avere difetti più grandi e quindi di cedere a valori inferiori dello sforzo.

L'approccio più utilizzato per descrivere la resistenza di un ceramico è la distribuzione di Weibull. Il punto di partenza è l'identificazione di una probabilità di sopravvivenza  $P_s(V_0)$  (che sarà uguale a  $1 - P_R$  probabilità di rottura), come la frazione di campioni uguali di volume  $V_0$ , che sopravvivono ad un carico  $\sigma$ :

$$P_s(V_0) = e^{[-(\sigma/\sigma_0)^m]}$$

dove  $m$  è un parametro detto modulo di Weibull e  $\sigma_0$  un parametro di normalizzazione. Quando  $\sigma=0$  si avrà  $P_s(V_0)=1$  e tutti i campioni sopravviveranno. Per sforzi molto grandi, tutti i campioni saranno rotti, ovvero  $P_s(V_0)=0$ .



**Figura 9.1.** Esempi di distribuzione di Weibull.

Come si vede in figura,  $\sigma_0$  è legato a un valore fisso di probabilità di sopravvivenza, indipendente da  $m$  e pari a  $P_s(V_0) = e^{-1} = 0,37 = 37\%$ . Il modulo di Weibull  $m$ , invece, è variabile ed è il parametro che indica la reale affidabilità di un componente ceramico. Per valori di  $m$  basso, il materiale ha una probabilità di rottura non trascurabile anche a carichi bassi e ben lontani dal carico  $\sigma_0$ . Quanto più elevato risulta il valore di  $m$ , tanto maggiore è la probabilità che i campioni si rompano in un intervallo di carichi più ristretto e più vicino al valore caratteristico  $\sigma_0$ .

La progettazione e la stima della resistenza di un componente ceramico, quindi, devono tener conto sia della resistenza caratteristica  $\sigma_0$ , sia del modulo di Weibull  $m$ , vero indice dell'affidabilità del materiale.

## 9.2 Considerazioni sulla resistenza

Oltre a calcolare il valore medio della resistenza a flessione ( $\sigma_m^{4pt}$ ), per avere un confronto più preciso tra i risultati, i dati ricavati dalle prove sperimentali sono stati rielaborati attraverso la statistica di Weibull sopra descritta, seguendo la procedura indicata in letteratura (Barsoum, 2003): i dati di resistenza a flessione sono stati ordinati ed associati ciascuno ad una probabilità di sopravvivenza  $P_{sj} = [(j-0.3)/(N+0.4)]$ , dove  $j$  è il numero del campione ed  $N$  è il numero totale dei campioni testati; sono quindi stati ricavati il modulo di Weibull ( $m$ ) e la resistenza caratteristica  $\sigma_0$  ( $\sigma_0^{4pt}$ ) attraverso una retta interpolatrice dei dati di resistenza e probabilità di sopravvivenza in un grafico  $\ln[\ln(1/P_s)] / \ln\sigma$ .

Facendo riferimento al volume dei campioni testati ed alla configurazione del carico applicato, è stato possibile, inoltre, stimare la resistenza dei campioni in altre condizioni di prova, utilizzando delle equazioni basate sul modulo di Weibull  $m$ , sulla resistenza caratteristica  $\sigma_0$  e su due ipotesi di distribuzione dei difetti (difetti volumetrici, DV, o difetti superficiali, DS) (Quinn, 2003). Tale



metodo di conversione risulta molto utile per confrontare dati di resistenza ottenuti da configurazioni di prova differenti. Nel nostro caso, l'obiettivo è stato quello di normalizzare tutti i dati ad una prova di flessione virtuale a tre punti eseguita con campioni aventi tutti dimensioni 40 x 3 x 3 mm, nelle due ipotesi di distribuzione dei difetti, volumetrica e superficiale (valori  $\sigma_{eq}^{3pt}$ ). In questo modo sono stati ottenuti dei dati correttamente confrontabili tra loro, in quanto sono i dati che si sarebbero ricavati analizzando campioni aventi tutti le stesse dimensioni alle stesse condizioni di prova. Per tutti i campioni il fattore di scala è risultato maggiore di 1, ciò indica che la prova a quattro punti eseguita è più severa rispetto ad una prova a tre punti, quindi dalle nostre prove ricaviamo dei dati cautelativi.

Con la medesima procedura, infine, è stato possibile calcolare la resistenza a flessione per piastrelle ( $\sigma_{eq}^P$ ) di dimensione 300 x 300 x 8 mm, per valutare se i campioni superassero il limite minimo ( $\sigma=35$  MPa) stabilito per i migliori materiali da pavimentazioni.

Si riportano di seguito i risultati ottenuti.

	Q	Q3 (950°C)	Q3 (900°C)	P2	T2
$\sigma_m^{4pt}$ [MPa]	68,3 ± 9,1	81,9 ± 7,9	79,7 ± 13,2	48,5 ± 6,3	49,5 ± 9,1
$\sigma_0^{4pt}$ [MPa]	72	85,5	82,9	51,9	54
m	8,4	9,7	6,3	7,9	5,6
$\sigma_{eq}^{3pt}$ [MPa]	75,2 <sup>DV</sup> 79,1 <sup>DS</sup>	85,3 <sup>DV</sup> 91,3 <sup>DS</sup>	82,9 <sup>DV</sup> 88,7 <sup>DS</sup>	54,9 <sup>DV</sup> 56,5 <sup>DS</sup>	55,6 <sup>DV</sup> 58,7 <sup>DS</sup>
$\sigma_{eq}^P$ [MPa]	30,4 <sup>DV</sup> 36,4 <sup>DS</sup>	38,9 <sup>DV</sup> 46,6 <sup>DS</sup>	24,8 <sup>DV</sup> 31,6 <sup>DS</sup>	21 <sup>DV</sup> 24,8 <sup>DS</sup>	14,3 <sup>DV</sup> 18,4 <sup>DS</sup>

**Tabella 9.1.** Valori di resistenza ricavati da statistica di Weibull e dal metodo di conversione di Quinn.

Per quanto riguarda la statistica di Weibull, i campioni Q e Q3 (950°C) presentano valori piuttosto elevati di resistenza caratteristica e moduli di Weibull altrettanto elevati (8,4 e 9,7), di conseguenza rappresentano i campioni più promettenti e affidabili. Il campione Q3 (900°C) mantiene una resistenza caratteristica elevata ma presenta un modulo di Weibull basso, è probabile che tale differenza rispetto al campione trattato a 950°C sia dovuta a condizioni poco corrette di esecuzione della prova sperimentale (talvolta i campioni risultavano eccessivamente corti o irregolari e questo può aver influito sull'affidabilità dei dati raccolti).

I campioni P2 e T2 (che contengono il 50% in miscela di vetro borosilicato) presentano resistenza caratteristica e modulo di Weibull più bassi a causa del loro maggiore carattere vetroso.

I valori di resistenza equivalente a tre punti calcolati, come già detto, risultano tutti maggiori dei rispettivi valori a quattro punti, rendono i campioni confrontabili tra loro e confermano quanto visto dalla statistica di Weibull: i campioni migliori risultano Q e Q3, mentre P2 e T2 presentano valori di resistenza e affidabilità inferiori.

Dal calcolo della resistenza equivalente a tre punti per la piastrella, Q e Q3 presentano valori vicini, se non superiori, ai 35 MPa, resistenza minima per materiali da pavimentazione di classe A.

### 9.3 *Discussione*

Nella seguente tabella sono riportate le proprietà fisiche, chimiche e meccaniche delle vetroceramiche di produzione.

Campione	Leaching Test	Densità bulk (g/cm <sup>3</sup> )	Porosità (%)	Modulo elastico (GPa)	m	Resistenza flex (MPa)			Durezza H <sub>v</sub> (GPa)
						$\sigma_0^{4pt}$	$\sigma_{eq}^{3pt}$	$\sigma_{eq}^P$	
<b>Q</b>	Stabile non reattivo	2,61 ± 0,04	6	70,5 ± 3,3	8,4	72	75,2 <sup>DV</sup> 79,1 <sup>DS</sup>	30,4 <sup>DV</sup> 36,4 <sup>DS</sup>	5,7 ± 0,8
<b>Q3 950°C</b>	Stabile non reattivo	2,81 ± 0,09	8,4	103,1 ± 15,1	9,7	85,5	85,3 <sup>DV</sup> 91,3 <sup>DS</sup>	38,9 <sup>DV</sup> 46,6 <sup>DS</sup>	5,8 ± 0,5
<b>Q3 900°C</b>	Stabile non reattivo	2,84 ± 0,08	6,9	102,5 ± 4,0	6,3	82,9	82,9 <sup>DV</sup> 88,7 <sup>DS</sup>	24,8 <sup>DV</sup> 31,6 <sup>DS</sup>	6,0 ± 0,8
<b>P2</b>	Inerte	2,32 ± 0,02	9,1	63,8 ± 2,2	7,9	51,9	54,9 <sup>DV</sup> 56,5 <sup>DS</sup>	21,0 <sup>DV</sup> 24,8 <sup>DS</sup>	5,2 ± 0,8
<b>T2</b>	Inerte	2,34 ± 0,04	6,6	66,7 ± 4,6	5,6	54	55,6 <sup>DV</sup> 58,7 <sup>DS</sup>	14,3 <sup>DV</sup> 18,4 <sup>DS</sup>	5,3 ± 0,8

**Tabella 9.2.** *Proprietà delle vetroceramiche di produzione.*

Pur partendo da vetri inerti, non tutte le vetroceramiche ottenute risultano completamente inerti. P2 e T2 sono inerti e i valori di rilascio risultano ben inferiori ai limiti legislativi: ciò conferma l'effetto benefico dell'introduzione di vetro borosilicato in miscela. Tale aggiunta non introduce alcun inquinante (il borosilicato è il vetro 'inerte' per eccellenza) e apporta alla miscela una maggiore fase vetroso capace di trattenere le sostanze pericolose e rendere inerte il prodotto. Va tenuto conto però

che l'aumento della componente 'vetrosa' può favorire la sinterizzazione, diminuendo la cristallizzazione complessiva e di conseguenza le caratteristiche meccaniche della vetroceramica. Per ottimizzare le prestazioni di P2 e T2 è consigliabile preparare delle miscele con minori quantità di vetro borosilicato: ciò potrebbe consentire di ottenere vetroceramiche ancora inerti ma con migliori prestazioni meccaniche.

Le vetroceramiche Q e Q3 risultano stabili non reattive. In questo caso i vetri di partenza risultano inerti, ma la conversione in vetroceramica causa una modificazione chimica della fase vetrosa, che non è più in grado di trattenere gli inquinanti nel rispetto dei limiti. La soluzione per Q e Q3 può essere quella di preparare delle nuove miscele con l'aggiunta di vetro borosilicato, il quale si è dimostrato efficace come 'inertizzante'. È lecito pensare che sia necessaria un'aggiunta contenuta di vetro borosilicato, visto che i valori di rilascio superano di poco il limite 'inerte': se così fosse, si potrebbe ottenere una vetroceramica inerte e magari anche meno porosa (per l'effetto inertizzante e flussante del borosilicato) senza pregiudicare le prestazioni meccaniche, che risultano elevate per Q e Q3.

Per quanto riguarda la densità, P2 e T2 presentano i valori più bassi a causa dell'alto contenuto di vetro borosilicato, il quale ha densità 2,2-2,3 g/cm<sup>3</sup>. Per Q e Q3 la densità presenta valori superiori. La porosità residua va da circa 6 a 9% ed è conseguenza della compresenza di cristallizzazione e sinterizzazione durante il trattamento termico. Precedenti ricerche scientifiche su vetroceramiche da vetri del sistema SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hanno dimostrato che la cottura diretta consente una densificazione maggiore dei campioni poiché il vetro viene inserito nel forno direttamente alla temperatura in cui possiede bassa viscosità. Viene perciò favorita la sinterizzazione della polveri per flusso viscoso, senza che diminuisca il grado di cristallizzazione.

Considerato ciò, potrebbe essere interessante applicare delle cotture dirette ai campioni di produzione per verificare se sia possibile ottenere una diminuzione di porosità.

I campioni Q e Q3 presentano prestazioni meccaniche molto elevate. Il modulo elastico va da 70 a 100 GPa circa, la resistenza caratteristica a flessione a quattro punti raggiunge i 72 MPa per Q e gli 85,5 MPa per Q3, valori assicurati da moduli di Weibull elevati. Il calcolo della resistenza equivalente a tre punti fornisce valori di resistenza ancora maggiori, si arriva così ai 91,3 MPa per Q3. I valori di durezza Vickers vanno da 5,7 a 6 MPa.

I campioni P2 e T2 presentano prestazioni meccaniche inferiori dovute alla miscelazione con vetro borosilicato.

## **9.4 Conclusioni**

Il lavoro di tesi ha permesso di verificare l'efficienza del processo di vetrificazione nel rendere inerti una serie di miscele di rifiuti pericolosi. Attraverso tale processo, infatti, si ottengono dei vetri completamente inerti oppure stabili non reattivi.

Il vetro borosilicato è risultato un ottimo materiale inertizzante, che, aggiunto alla miscela di rifiuti, aumenta la capacità del vetro o della vetroceramica finale di trattenere gli inquinanti presenti nella struttura amorfa.

L'utilizzo nella vetrificazione dei fanghi derivanti dal trattamento delle acque di scarico urbano consente un risparmio energetico importante. I fanghi, infatti, subiscono un processo di pirolisi dal quale si sviluppa un gas utilizzabile come combustibile nel processo di vetrificazione. Tale processo, inoltre, è stato pensato come una vetrificazione per ossicombustione, che consente un drastico calo dei fumi in uscita dall'impianto rispetto ad una combustione con aria.

Il metodo della sinter-cristallizzazione si è dimostrato efficace in quanto consente di ottenere vetroceramiche di buone proprietà con un dispendio di energia non troppo eccessivo. Innanzitutto il vetro di base è polverizzato, quindi non c'è la necessità di avere un vetro già nella forma definitiva ed esente da difetti (come nella classica ceramizzazione per nucleazione e accrescimento). Il vetro ottenuto dalla vetrificazione non deve subire alcun processo di condizionamento, anzi, viene frittato e frantumato, si hanno quindi minori tempi di funzionamento del forno di fusione e le eventuali porosità presenti nel vetro non hanno alcuna influenza sul prodotto finale. Il vetro frittato che si ottiene è molto tensionato, ciò facilita la sua macinazione. Le polveri vetrose vengono poi stampate e sottoposte al trattamento termico, che richiede temperature non troppo elevate e tempi brevi.

Nel complesso, quindi, il processo globale di vetrificazione e trasformazione del rifiuto consente di rendere inerti rifiuti pericolosi e di valorizzarli attraverso la conversione in vetroceramiche. Tali vetroceramiche sono risultate in due casi stabili non reattive e con ottime proprietà meccaniche e fisiche, in altri due casi completamente inerti seppur con minori proprietà meccaniche.

I prodotti finali ottenuti presentano buone prospettive di miglioramento, ottenibile attraverso ulteriori studi sulle composizioni dei vetri di partenza e sui trattamenti termici da effettuare.

## 9.5 Valutazioni sulla temperatura

A termine del lavoro è stato fatto uno studio sulle temperature di inizio sinterizzazione e di cristallizzazione. Dai grafici delle analisi DTA dei vari campioni sono stati ricavati i valori della Temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e della Temperatura di cristallizzazione ( $T_{\text{crist}}$ ).

Si può considerare ragionevolmente che il punto di rammollimento dilatometrico si trovi a una temperatura di circa  $100^\circ\text{C}$  superiore alla  $T_g$ , inoltre si consideri che una buona sinterizzazione ha inizio a una temperatura di circa  $100^\circ\text{C}$  superiore al punto di rammollimento dilatometrico: per temperature inferiori non è presente un flusso viscoso sufficiente a sinterizzare bene.

Premesso ciò, vengono presi in considerazione tre parametri: la  $T_g$ , la Temperatura di Inizio Sinterizzazione ( $T_{\text{sint}} \approx T_g + 200^\circ\text{C}$ ) e la Temperatura di cristallizzazione  $T_{\text{crist}}$ , e si valuta se le temperature di cottura applicate ( $900 - 950 - 1000^\circ\text{C}$ ) rientrino nell'intervallo  $T_{\text{sint}} - T_{\text{crist}}$ .

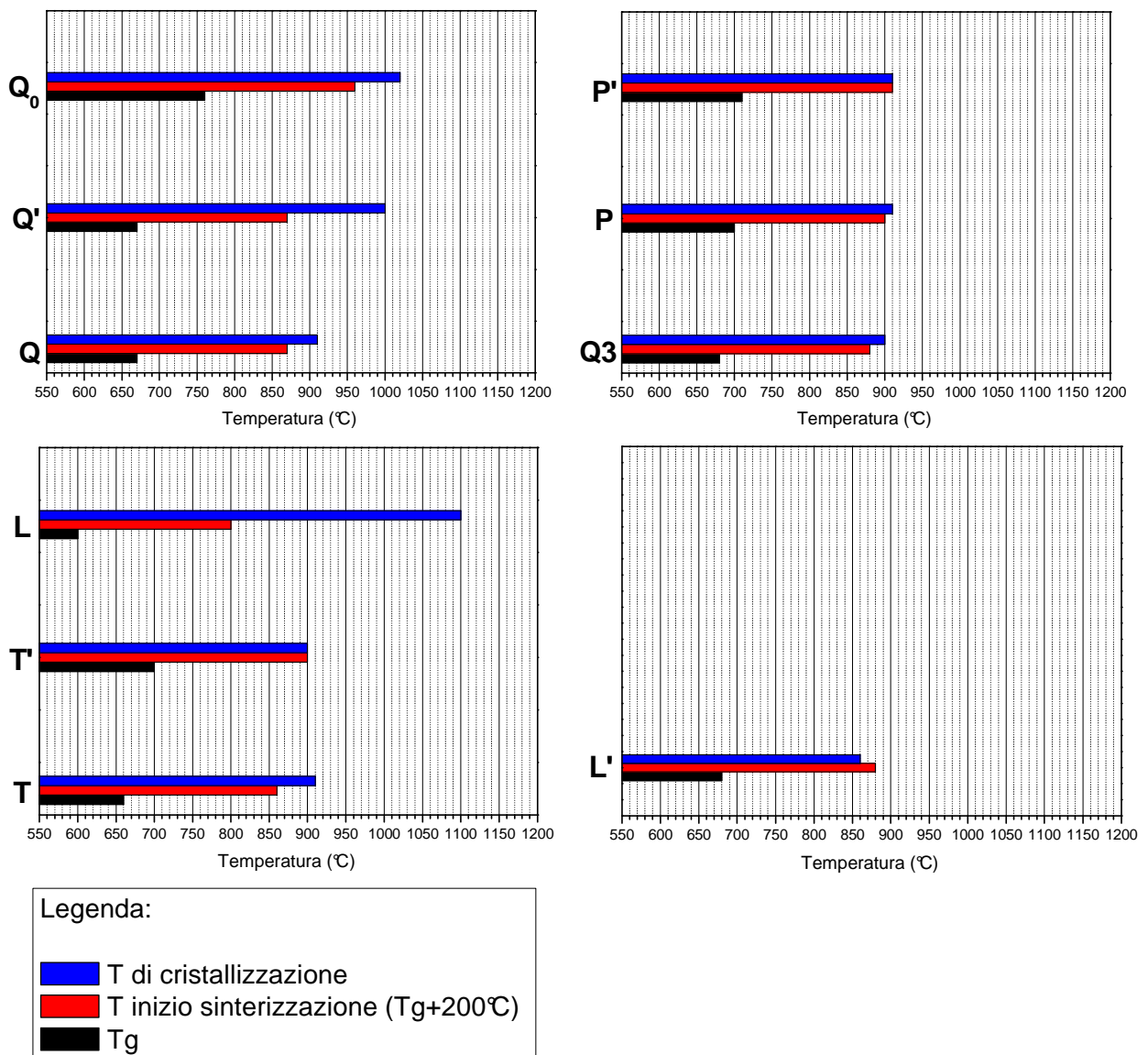


Figura 9.2. Intervalli di sinter-cristallizzazione dei campioni esaminati.

Dall'osservazione dei grafici è possibile fare alcune valutazioni per i vari campioni:

*Campione Q: intervallo  $T_{sint} - T_{crist} = 870 \div 910^{\circ}C$*

La cottura effettuata è stata di  $900^{\circ}C$ , temperatura in cui la sinterizzazione è abbondante e la cristallizzazione è buona. Da valutare anche la cottura a  $950^{\circ}C$ .

In produzione la temperatura è stata di  $850^{\circ}C$  ma ciò è attribuibile all'effetto di surriscaldamento dovuto alla rampa di riscaldamento.

*Campione Q': intervallo  $T_{sint} - T_{crist} = 870 \div 1000^{\circ}C$*

Alle temperature di cottura il campione sinterizza molto ma cristallizza solo dai  $1000^{\circ}C$ .

*Campione Q<sub>0</sub>: intervallo  $T_{sint} - T_{crist} = 960 \div 1020^{\circ}C$*

Per avere la sinterizzazione bisogna lavorare a temperatura maggiore di  $960^{\circ}C$ , a  $1000^{\circ}C$  si avrà sinterizzazione ottimale ma poca o nulla cristallizzazione.

*Campione Q<sub>3</sub>: intervallo  $T_{sint} - T_{crist} = 880 \div 900^{\circ}C$*

Il campione risulta compatto e ben cristallizzato a  $950^{\circ}C$  e  $900^{\circ}C$ , indice del fatto che la sinter-cristallizzazione è ottimale.

*Campione P: intervallo  $T_{sint} - T_{crist} = 900 \div 910^{\circ}C$*

La differenza minima tra le temperature può portare a un prodotto cristallizzato ma poroso se trattato a  $900$  o  $950^{\circ}C$ .

*Campione P': intervallo  $T_{sint} - T_{crist} = 910 \div 910^{\circ}C$*

Le due temperature coincidono.

*Campione T: intervallo  $T_{sint} - T_{crist} = 860 \div 910^{\circ}C$*

Il trattamento ideale risulta a  $900^{\circ}C$  e  $950^{\circ}C$ .

*Campione T': intervallo  $T_{sint} - T_{crist} = 900 \div 900^{\circ}C$*

Come per il campioni P', le temperature coincidono.

*Campione L: intervallo  $T_{sint} - T_{crist} = 800 \div 1100^{\circ}C$*

Per tutte le tre temperature di trattamento (900 – 950 – 1000°C) ho ottima sinterizzazione ma non vi è cristallizzazione.

*Campione L': intervallo  $T_{sint} - T_{crist} = 880 \div 860^\circ C$*

In questo caso la cristallizzazione inizia prima che vi sia un flusso viscoso sufficiente per una sinterizzazione efficiente. A 900°C si otterrà quindi un prodotto ben cristallizzato ma poco sinterizzato.

### **Riferimenti bibliografici**

M. Guglielmi. Dispense di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici (per il Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali). Biblioteca Centrale di Ingegneria, Padova 2002.

E. Bernardo. Dispense di Scienza e Tecnologia dei Materiali (per il Corso di Laurea in Ingegneria Meccatronica).

M.F. Ashby, D.R.H. Jones. Engineering Materials 2. Third Edition, 2006, Elsevier ed.

G.D. Quinn. Weibull Strength Scaling for Standardized Rectangular Flexure Specimens. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86** [3], 508-510.





## 10. VETROCERAMICHE DA SCORIA METALLURGICA

### 10.1 Introduzione

Questo lavoro rappresenta il primo di due progetti paralleli inseriti nel lavoro di tesi. L'obiettivo è quello di valutare la possibilità di riutilizzo di una scoria metallurgica per ottenere vetroceramiche con particolari proprietà magnetiche e meccaniche.

La materia prima utilizzata in questo lavoro è la "Scoria Cu", uno scarto proveniente da un impianto di lavorazione metallurgico. La scoria si presenta già principalmente allo stato vetroso, non necessita quindi di vetrificazione. In tabella è riportata la sua composizione chimica:

	% wt
$SiO_2$	24
$Al_2O_3$	6,6
$TiO_2$	0,22
$Fe_2O_3$	49
$CaO$	4
$MgO$	1,3
$K_2O$	0,6
$Na_2O$	4
$Cr_2O_3$	0,3
$CuO$	1,1
$NiO$	0,3
$MnO_2$	0,6
$ZnO$	14
$SnO_2$	0,3
$BaO$	0,3
$PbO$	0,3

**Tabella 10.1.** *Composizione chimica della Scoria Cu.*

Come si vede, la scoria contiene principalmente ferro, silicio, zinco, oltre a quantità minori di alluminio e calcio.

Scopo della ricerca è quello di recuperare la scoria e ottenere, attraverso opportuni trattamenti meccanici e termici, un materiale inerte, con buone caratteristiche meccaniche e, se possibile, con proprietà magnetiche, auspicabili in virtù dell'elevato contenuto di ferro.

## 10.2 Prove precedenti

Si riportano ora i risultati ottenuti in precedenti prove attraverso il trattamento termico ad alta temperatura della scoria.

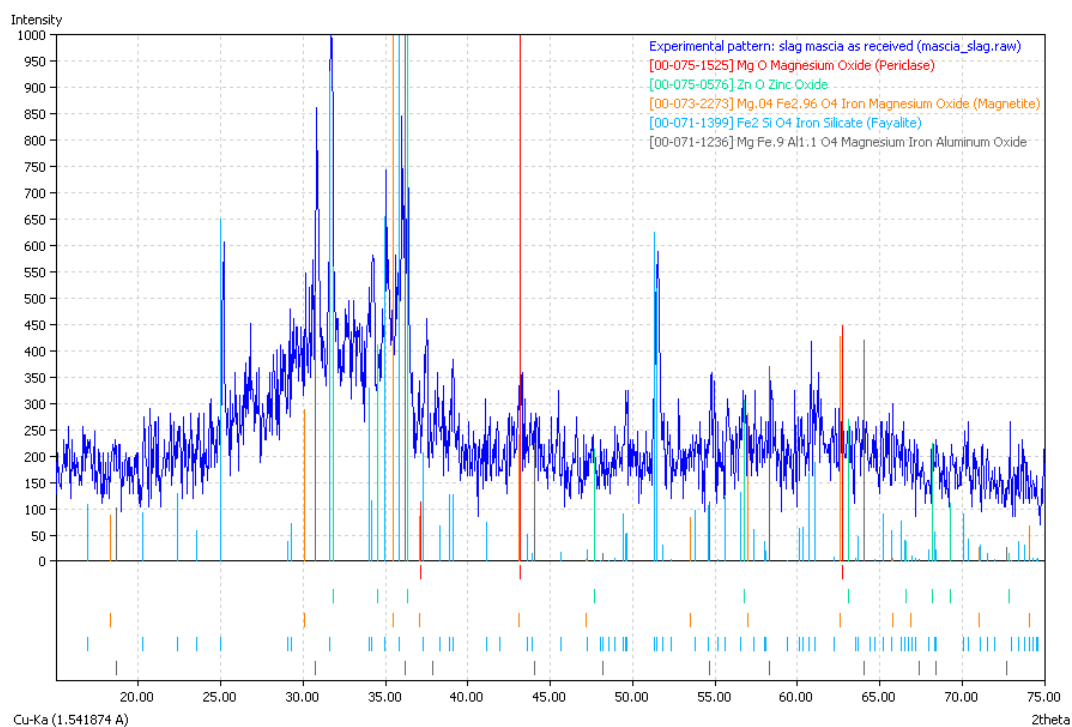


Figura 10.1. Analisi XRD della Scoria Cu.

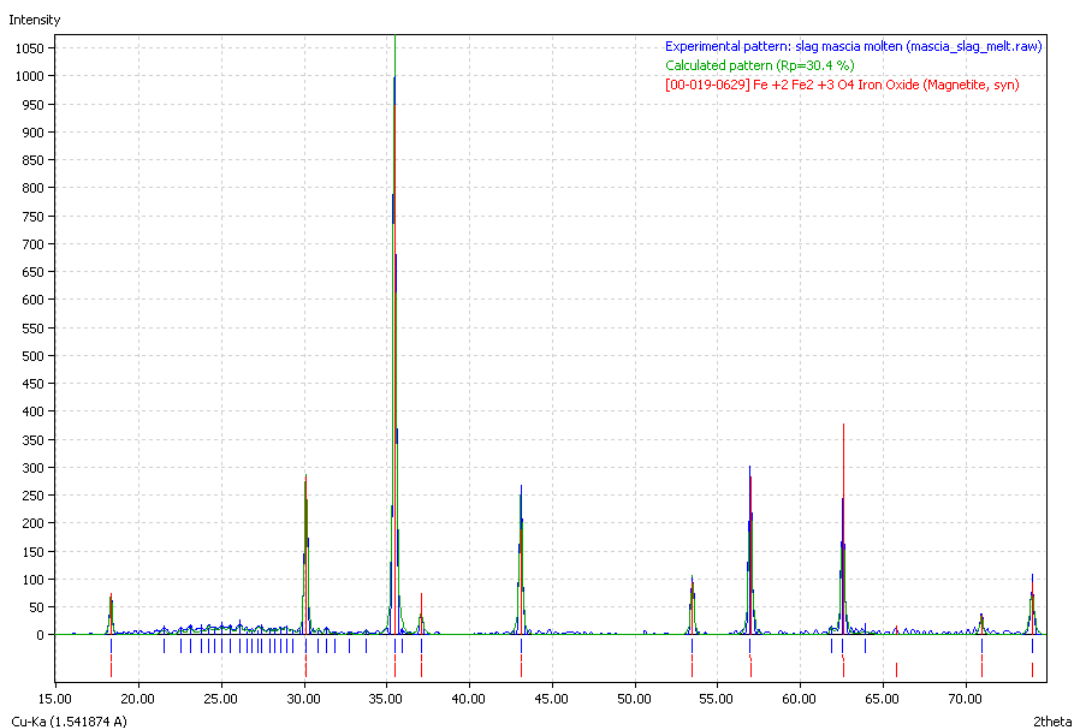
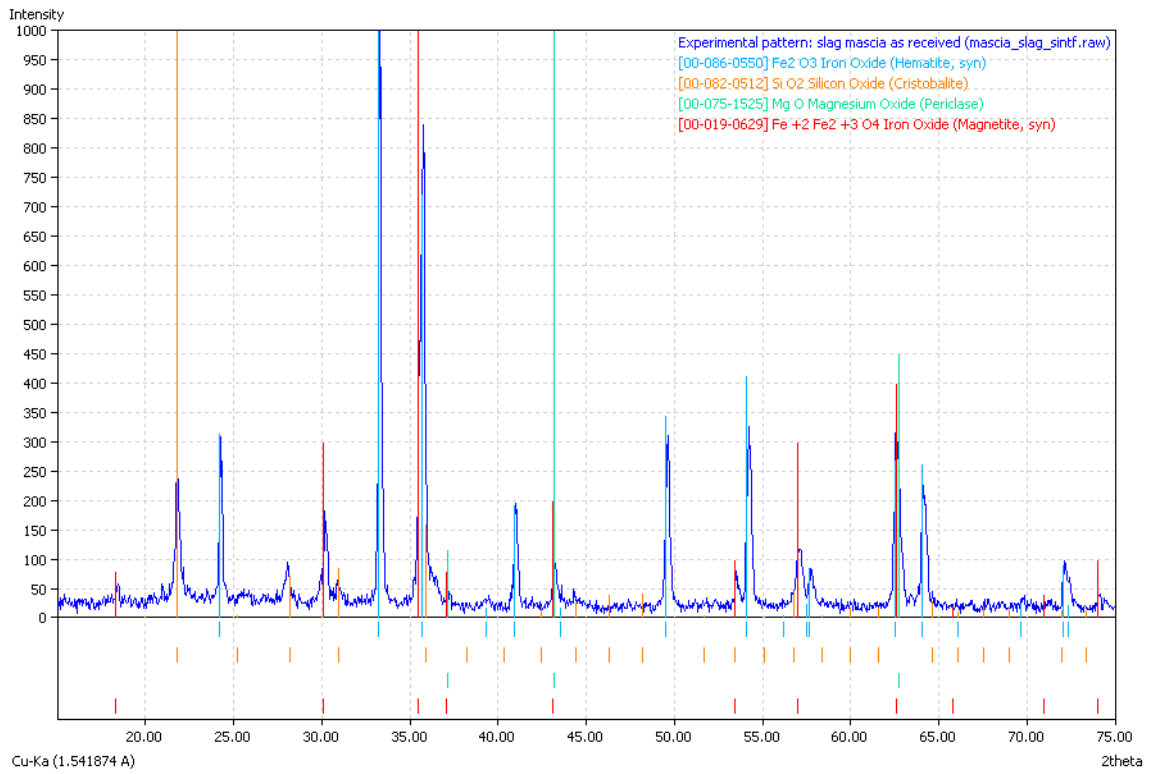
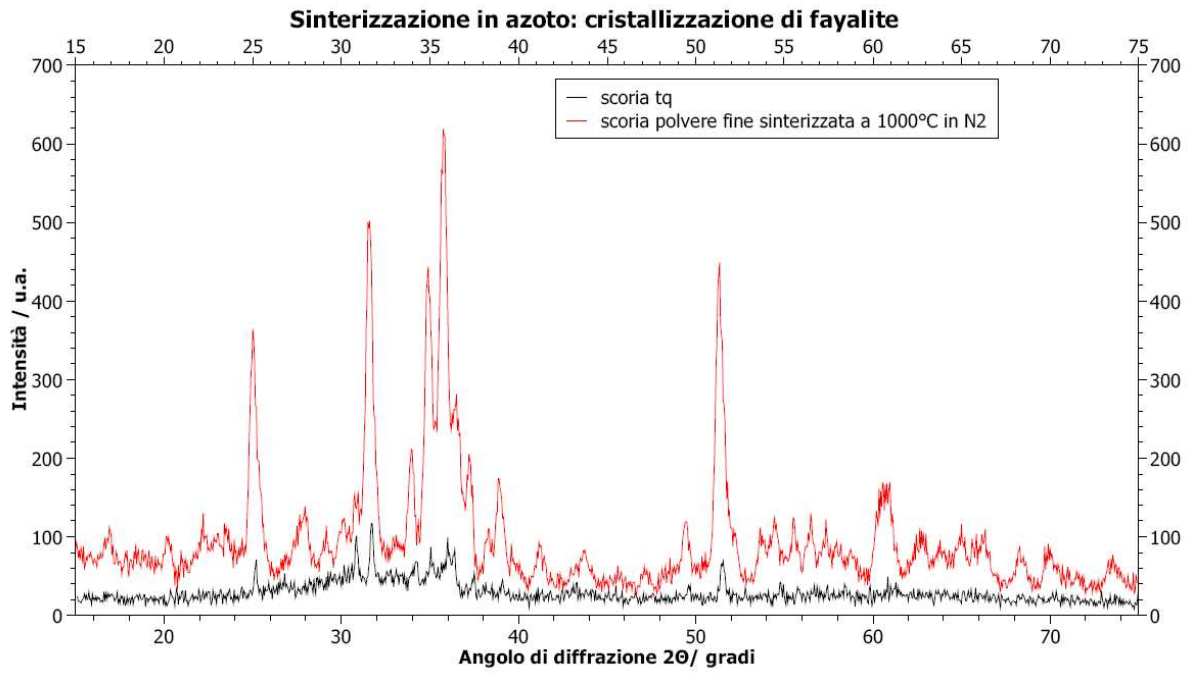


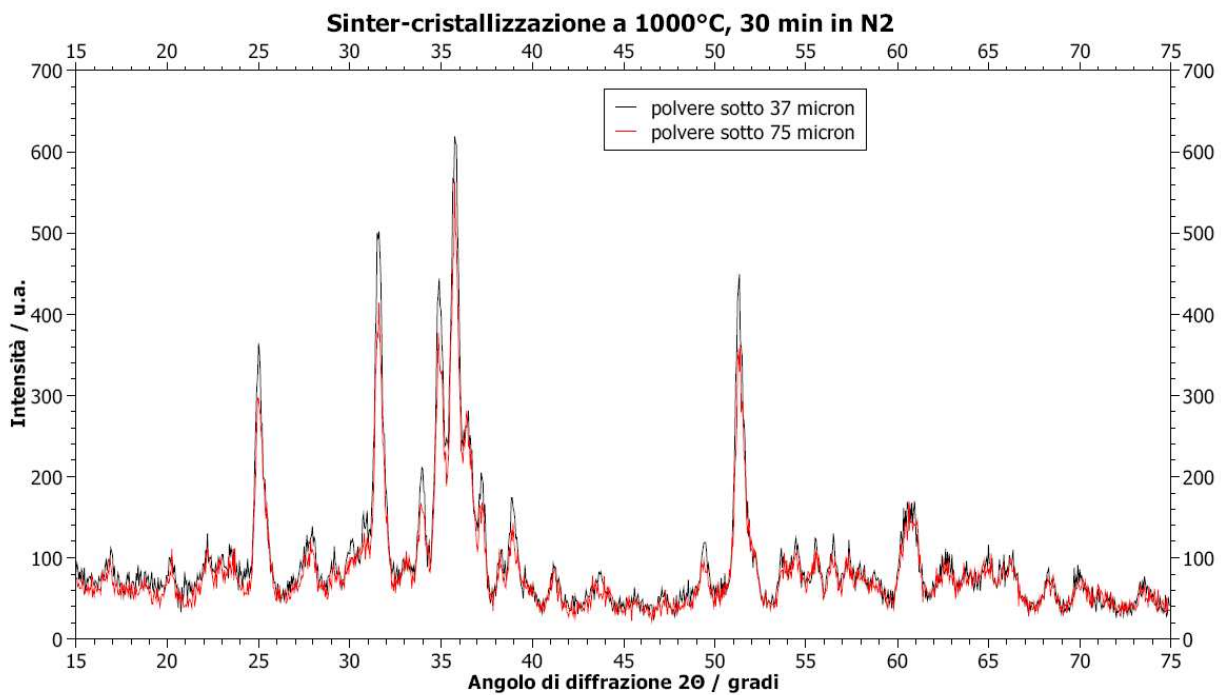
Figura 10.2. Scoria Cu dopo fusione (no ricottura).



**Figura 10.3.** Scoria Cu dopo sinterizzazione a 1000°C per 30 minuti, granulometria fine.



**Figura 10.4.** Scoria Cu dopo sinterizzazione in azoto.



**Figura 10.5.** Sinterizzazione in azoto: confronto polveri fine e grosse.

Le prove effettuate in precedenza rivelano una tendenza alla cristallizzazione di ossidi di ferro (magnetite ed ematite), tuttavia i prodotti che si ottengono da fusione e sinterizzazione risultano fragili e si sgretolano con facilità. Con la cristallizzazione in azoto si ha cristallizzazione di fayalite ( $\text{Fe}^{2+}_2(\text{SiO}_4)$ ).

L'obiettivo della ricerca è quindi quello di ottenere un prodotto finale compatto e con prospettive di utilizzo, ottenuto attraverso processi di sinter-cristallizzazione simili a quelli del lavoro principale di tesi.

### 10.3 Preparazione delle miscele

La scoria vetrosa “scoria Cu” è stata miscelata a vetro borosilicato in due quantità differenti:

- **B25:** 25% in peso di vetro borosilicato e 75% di scoria
- **B50:** 50% in peso di vetro borosilicato e 50% di scoria

Per ognuna delle due composizioni sono state preparate due diverse granulometrie:  $< 90$  e  $< 37 \mu\text{m}$ .

La miscelazione del vetro con la scoria è avvenuta a secco in mulino, a 300 giri/minuto per 30 minuti.

## 10.4 Stampaggio

Sono stati preparati campioni da 0.8 grammi di polvere, pressati con stampo monoassiale cilindrico alla pressione di 40 MPa per 30 secondi. Lo stampaggio è avvenuto a secco, senza l'utilizzo di legante.

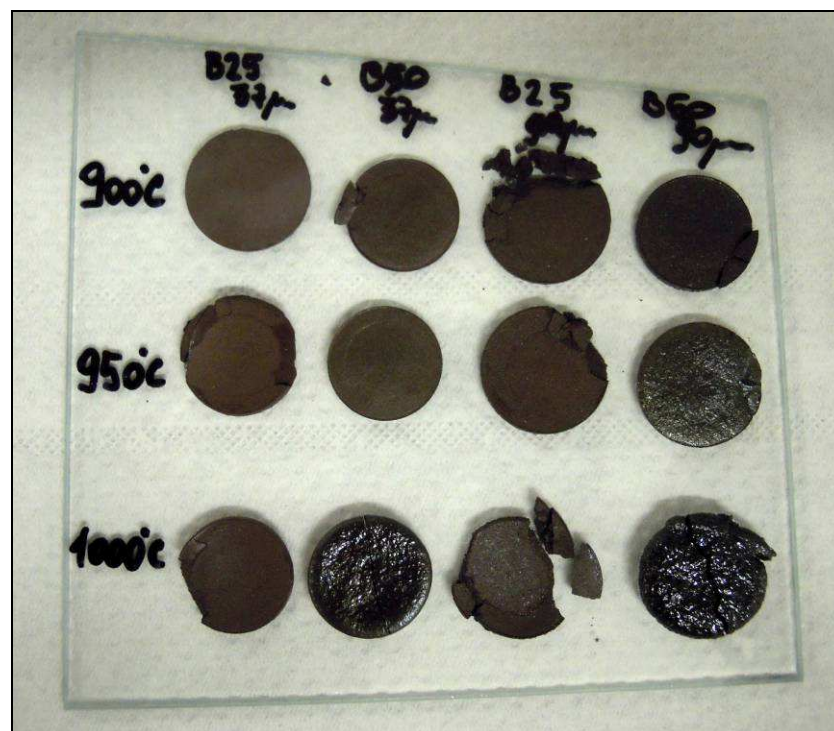
## 10.5 Trattamento termico

Tutti i campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di cottura diretta, ovvero inserendo il campione nel forno già ad alta temperatura ed estraendolo dopo 30 minuti.

Essendo la prima una cottura di prova, non si è usato legante nella pressatura della polveri e in cottura non si è effettuato un riscaldamento progressivo e un raffreddamento graduale in forno, al fine di testare in modo veloce la qualità dei campioni e la loro sensibilità ai processi di sinter-cristallizzazione.

Sono stati effettuati tre cicli di cottura diretta alle temperature di 900, 950 e 1000°C.

## 10.6 Risultati del trattamento di prova



**Figura 10.6.** Campioni dopo cottura diretta. In colonna da sinistra: B25-37 $\mu$ m, B50-37 $\mu$ m, B25-90 $\mu$ m, B50-90 $\mu$ m.

Dalla cottura di prova, il campione che appariva meglio greificato è stato il B50-37 $\mu\text{m}$  trattato a 950°C. Per questo campione si è quindi deciso di passare alla cottura di produzione, ovvero con pressatura a umido e utilizzo di legante, e cottura con riscaldamento progressivo.



**Figura 10.7.** B50-37  $\mu\text{m}$  dopo cottura a 950°C

A temperatura più elevata (1000°C) il B50 tende a schiumare, soprattutto il campione con granulometria 90 $\mu\text{m}$ . È possibile che ciò avvenga anche nella cottura di produzione a 950°C a causa di un eventuale eccessivo riscaldamento del campione dovuto alla rampa di riscaldamento e al tempo maggiore di permanenza alle alte temperature. Se così fosse sarà conveniente abbassare la temperatura di cottura di 50°C, come già visto per alcuni campioni nei capitoli precedenti.

### **10.7 Produzione del campione B50 (37 $\mu\text{m}$ )**

La produzione avviene con le stesse modalità viste nei capitoli precedenti. Le polveri vengono miscelate con acqua e legante con la seguente procedura: considerato il peso delle polveri come il 70% del totale, si aggiunge il 30% di acqua e si miscela l'impasto polvere-acqua in mulino per 30 minuti alla velocità di 300 giri/minuto. Dopo di che si aggiunge alla miscela il 3% di legante (PEG) e si miscela per ulteriori 5 minuti. L'impasto ottenuto viene quindi trasferito in stufa per una notte a 70°C per permettere l'evaporazione di buona parte dell'acqua. Il giorno successivo si passa alla granulazione setacciando il prodotto con un setaccio di apertura 200  $\mu\text{m}$ . A questo punto la polvere granulata è pronta per essere stampata.

Lo stampaggio avviene in uno stampo rettangolare di dimensioni maggiori al precedente e si ottengono campioni di dimensioni circa 40 mm  $\times$  30 mm  $\times$  3 mm con 12 grammi di polvere. Il verde

così ottenuto viene lasciato in stufa per un'altra notte per favorire l'uscita dell'eventuale acqua in eccesso rimasta, e passa alla cottura il giorno successivo.

La cottura si divide in tre fasi:

- Rampa di riscaldamento con velocità di 40°C/minuto fino alla temperatura massima (950°C nel nostro caso);
- Mantenimento alla massima temperatura per 30 minuti;
- Spegnimento del forno e raffreddamento nella camera fino a temperatura ambiente.

Dopo la cottura, il campione ottenuto viene tagliato in barrette di dimensioni circa 3 mm × 2 mm × 30 mm, successivamente lucidate a specchio, che vengono utilizzate per ricavare modulo elastico e resistenza a flessione. Un'altra parte del campione è utilizzata per le prove di densità.

## **10.8 Risultati della produzione**

Sono state effettuate due cotture, una a 950°C come per la cottura di prova, e una a 900°C per verificare l'eventuale influenza del maggiore riscaldamento in produzione. Come già detto, infatti, la cottura di produzione comporta un maggiore riscaldamento e una maggiore permanenza alle alte temperature del campione. Si è quindi preferito fare anche una cottura a 900°C, in cui l'abbassamento di cinquanta gradi rispetto alla temperatura di prova è compensato con il riscaldamento che si realizza nella fase di salita.

### **10.8.1 Densità apparente e assoluta**

I valori di densità apparente sono stati ottenuti tramite la prova di Archimede misurando massa a secco e massa in acqua del campione. Ogni dato è stato ricavato da una media di almeno quattro misure.

- B50 (950°C): densità  $2,54 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$
- B50 (900°C): densità  $2,59 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$

La densità assoluta è stata calcolata sui campioni polverizzati tramite il picnometro ad elio ed è risultata:

- B50 (950°C):  $2,82 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$
- B50 (900°C):  $2,89 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$

I rapporti di densificazione risultano quindi:

- B50 (950°C): 0,90
- B50 (900°C): 0,90

### 10.8.2 Modulo elastico

Il modulo elastico è ricavato tramite analisi di risonanza (GrindoSonic Mk5, Leuven, B). Ogni dato è stato ricavato da una media di otto misure.

- B50 (950°C):  $E = 65,2 \pm 5,0$  GPa
- B50 (900°C):  $E = 67,5 \pm 1,7$  GPa

### 10.8.3 Resistenza a flessione

La resistenza a flessione è ricavata da prove di flessione a quattro punti (Instron, Danvers, MA). Ogni dato è stato ricavato da una media di almeno dieci misure.

- B50 (950°C):  $\sigma = 48,4 \pm 8,5$  MPa
- B50 (900°C):  $\sigma = 55,9 \pm 8,0$  MPa

### 10.8.4 Durezza Vickers

I campioni sono stati sottoposti a prova di durezza Vickers con un carico di 5 N. Per ogni campione il valore di durezza ricavato è dato da una media di 15 prove.

### 10.8.5 Riepilogo

In tabella sono riportati i valori ricavati dalle prove fisiche e meccaniche effettuate.

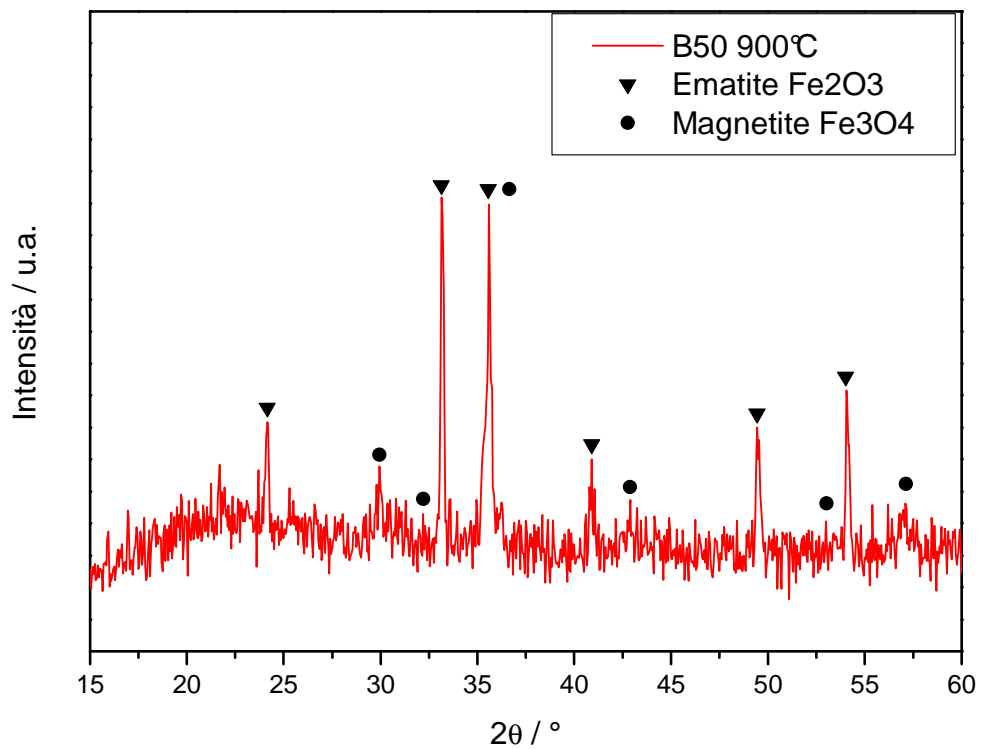
Campione	Densità apparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosità [%]	Modulo elastico [GPa]	Resistenza a flessione [MPa]	Durezza Vickers [GPa]
B50 – 950°C	2,54 ± 0,04	10	65,2 ± 5,0	48,4 ± 8,5	7,2 ± 1,4
B50 – 900°C	2,59 ± 0,06	10	67,5 ± 1,7	55,9 ± 8,0	7,2 ± 1,2

**Tabella 10.2.** Riepilogo delle proprietà fisiche e meccaniche ricavate.

Come si può ricavare dai risultati, non vi è una sostanziale differenza tra le due cotture a 900 e 950°C. I campioni risultano molto porosi, aspetto questo sicuramente da migliorare. Le proprietà meccaniche risultano discrete.



## 10.9 Analisi XRD



**Figura 10.8.** Fasi cristalline individuate nel campione di produzione B50.

Dalle analisi xrd risulta che la vetroceramica è composta principalmente da ematite e magnetite e da qualche ossido o silicato di calcio-sodio-alluminio in minima quantità.

## 10.10 Analisi SEM

Vengono di seguito riportate le analisi al SEM del campione cotto a 950°C. È ben visibile lo sviluppo degli ossidi di ferro all'interno della matrice vetrosa.

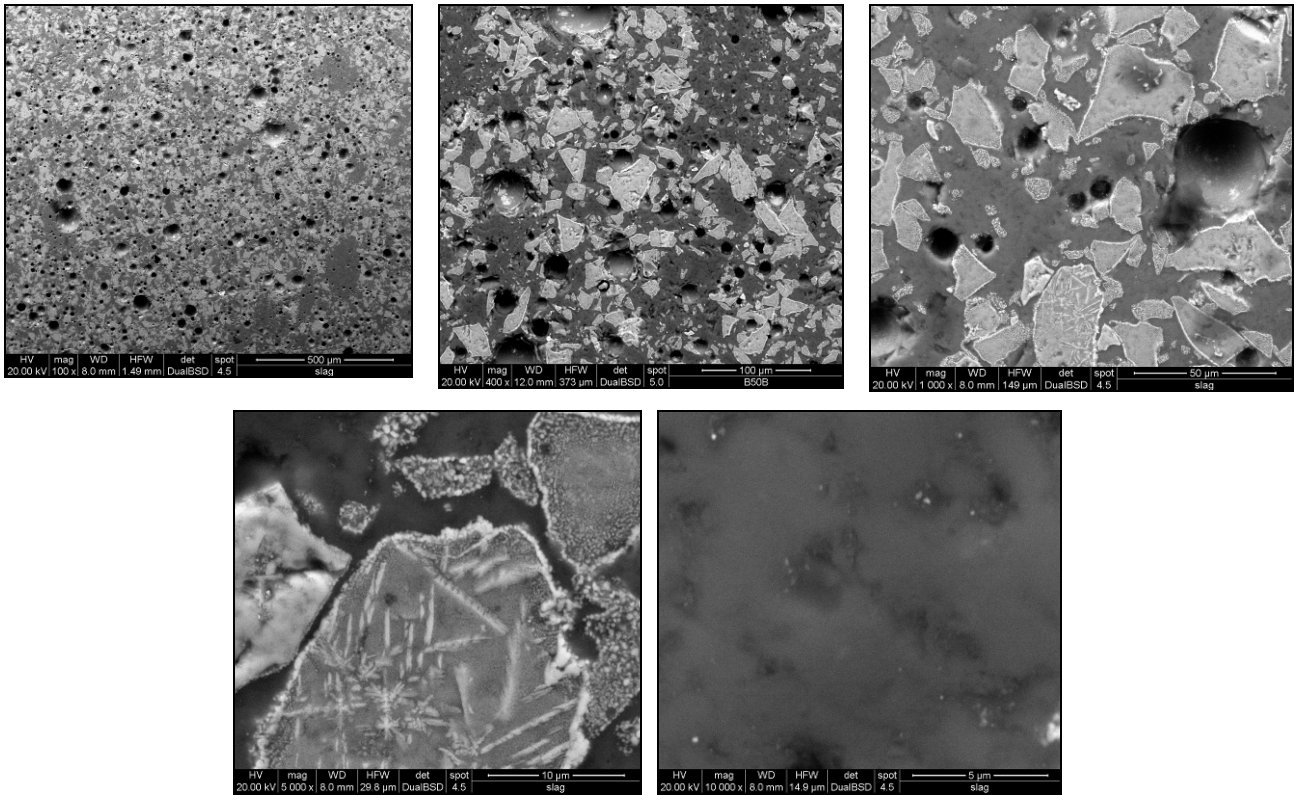


Figura 10.9. Microstruttura del B50 – 950°C.

Di seguito si riportano le immagini sem del B50 – 900°C.

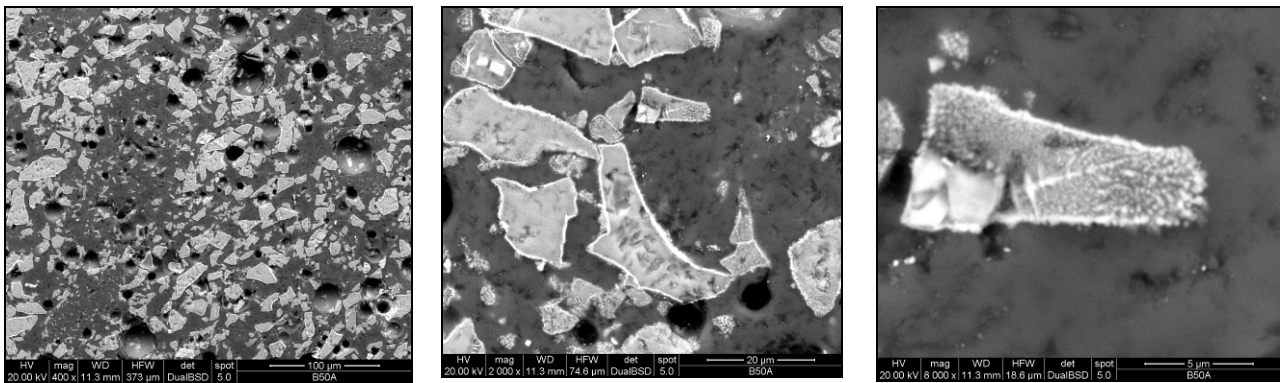


Figura 10.10. Microstruttura del B50 – 900°C.

## 10.11 Leaching test

È stato effettuato il leaching test sulla vetroceramica B50 (900°C) per valutare se essa risulti inerte o meno. La vetroceramica risulta stabile non reattiva solo a causa del rilascio di rame, che supera di poco il limite 'inerte'. Non è da considerare il valore di rilascio eccessivo dell'antimonio, dovuto ad un errore di misura della macchina per le analisi.

	B50 (900°C)	Lim. Inerte	Lim. Non reattivo
As	0,0802	0,5	2
Ba	>0,6831	20	100
Cd	0,0030	0,04	1
Cr	0,0055	0,5	10
Cu	2,327	2	50
Hg	<0,0004	0,01	0,2
Mo	0,0464	0,5	10
Ni	0,0029	0,4	10
Pb	0,0612	0,5	10
Sb	***>2,664***	0,06	0,7
Se	<0,0122	0,1	0,5
Zn	0,8235	4	50

Tabella. Valori di rilascio dopo Leaching Test e limiti consentiti.

## 10.12 Conclusioni

Il lavoro effettuato ha consentito di riutilizzare una scoria metallurgica attraverso un trattamento semplice e mescolandola con rottame di vetro borosilicato. La miscela polverizzata di scoria e vetro viene trattata ad una temperatura di 900-950°C per tempi brevi (30 minuti di trattamento) e consente di ottenere una vetroceramica di buone proprietà meccaniche e magnetiche.

Il prodotto presenta una porosità del 10%, ulteriori studi sulla composizione e sul trattamento potranno permettere di ottenere un prodotto più densificato.

È tuttora in corso una serie di analisi per valutare le proprietà magnetiche dei campioni, che si presumono buone in virtù della presenza di ossidi di ferro, quali ematite e magnetite, confermata dalle analisi diffrattometriche.

Dai test chimici effettuati, la vetroceramica non risulta completamente inerte soltanto a causa del rilascio di rame, che supera di poco il limite per 'materiale inerte'. Tuttavia il prodotto si può considerare stabile non reattivo e ciò ne consente quindi un eventuale utilizzo: la vetroceramica,

infatti, potrebbe essere rivestita con un vetro inerte qualora non si riuscisse a renderla completamente inerte agendo sulla composizione di partenza.

### **Riferimenti bibliografici**

E. Bernardo, L. Esposito, E. Rambaldi, A. Tucci, Y. Pontikes, G.N. Angelopoulos. Sintered esseinite-wollastonite-plagioclase glass-ceramics from vitrified waste. *J. Eu. Ceram. Soc.*, 2009, **29**, 2921-2927.

Norma EN 12457 (anche UNI 10802) “*Characterisation of waste-Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges*”.

# 11. VETROCERAMICHE CELLULARI DA SCARTO FOSFATICO

## 11.1 Introduzione

Questo lavoro rappresenta il secondo dei due progetti paralleli inseriti nel lavoro di tesi e va ad affiancarsi ad una ricerca in corso presso il Centro Ceramico di Bologna riguardante la riutilizzazione di rifiuti a base di boro. In particolare, vengono studiate delle miscele composte principalmente da un rifiuto contenente boro e uno scarto derivante dall'incenerimento di carcasse animali, a cui si possono aggiungere argilla caolinitica e vetro soda-lime riciclato.

Il primo tipo di rifiuto deriva dalle miniere di boro, presso le quali viene accumulato in grandi quantità (in Turchia ne vengono prodotte 600 mila tonnellate ogni anno). Il problema dello smaltimento di questi rifiuti viene in parte risolto attraverso la loro riutilizzazione come materia prima in vari settori industriali, ad esempio nel settore ceramico. Tuttavia una soluzione per ottimizzare il riutilizzo del rifiuto di boro può essere quella di mescolarlo ad altri rifiuti per ottenere composizioni ottimali per particolari applicazioni. Il materiale utilizzato per questa ricerca deriva dagli stabilimenti minerari di Bigadic (Turchia) e viene indicato con CB BW (Colemanite Bigadic Boron Waste).

Il secondo materiale utilizzato è la cenere "MBM ash" (Meat and Bone Meal ash) derivante dall'incenerimento di carcasse animali, disponibile in grande quantità (la produzione totale di questo rifiuto nell'Unione Europea supera le 3.500.000 tonnellate all'anno) e ricca in ossido di fosforo e ossido di calcio.

L'obiettivo è stato quello di ottenere un vetro che dia separazione di fase grazie al contenuto elevato di ossido di boro  $B_2O_3$  (dal rifiuto di boro) e di ossido di fosforo  $P_2O_5$  (dalla cenere animale). Ai due componenti principali è stata aggiunta inoltre dell'argilla caolinitica per garantire il carattere ceramico del composto finale e per ottenere un prodotto vetroceramico poroso.

Si è ottenuta quindi una miscela di partenza di composizione:

- 20% in peso: cenere MBM
- 36% in peso: Rifiuto di boro
- 44% in peso: argilla caolinitica

In tabella viene riportata la composizione chimica della miscela iniziale.

	Composizione ponderale	Composizione molare
SiO <sub>2</sub>	32,3	36,4
Na <sub>2</sub> O	1,8	2,0
K <sub>2</sub> O	1,0	0,7
MgO	3,7	6,3
CaO	22,5	27,2
SrO	0,6	0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,7	13,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,0
SO <sub>3</sub>	0,7	0,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,8	3,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8	9,5

**Figura 11.1.** *composizione chimica ponderale e molare della miscela base.*

Dopo una serie di prove sperimentali è stato riscontrato che la temperatura minima di trattamento deve essere di 1100°C. Per temperature inferiori la fase liquida che si sviluppa risulta troppo esigua e/o troppo viscosa per permettere la sinterizzazione delle polveri. Si è verificato, inoltre, che vi è un processo di calcinazione per il rifiuto di boro a circa 600°C e per l'argilla caolinitica a circa 750°C. Da queste considerazioni è nata l'idea di studiare una miscela ed un trattamento termico che permettano di ottenere una vetroceramica cellulare comparabile con quelle commerciali. L'obiettivo principale è quello di utilizzare il gas liberato durante il processo di calcinazione per lo schiumaggio della matrice vetroceramica, in modo da evitare la necessità di agenti schiumanti. Una corretta regolazione dei parametri di processo può portare ad un prodotto vetroceramico omogeneamente schiumato in tempi brevi e soprattutto senza l'ausilio di agenti schiumanti, ma solo grazie ad un processo di auto-schiumaggio della miscela.

Sono quindi state preparate tre diverse miscele, successivamente sottoposte a diversi trattamenti termici, come descritto di seguito.

## **11.2 Preparazione delle miscele**

Sono state preparate tre diverse composizioni:

- **TT5b:** miscela di base pura
- **TT6b:** 90% in peso miscela di base e 10% vetro soda-lime
- **TT7b:** 80% miscela di base e 20% vetro soda-lime

Le composizioni sono state ottenute tramite miscelazione a secco in mulino per 30 minuti alla velocità di 300 giri/minuto. L'aggiunta di vetro soda-lime dovrebbe permettere lo sviluppo di un maggior flusso viscoso e quindi una migliore sinterizzazione delle polveri.

### **11.3 Stampaggio**

Lo stampaggio è avvenuto a secco, senza l'utilizzo di legante, in stampi cilindrici alla pressione di 40 MPa. Per la prima serie di campioni è stato utilizzato lo stampo di diametro 31 millimetri, per le successive invece si è passati allo stampo di diametro 20 millimetri.

### **11.4 Trattamento termico**

Tutti i trattamenti termici sono stati impostati ad una temperatura di mantenimento di 1100°C per 30 minuti, mentre la velocità di riscaldamento è stata modificata ad ogni cottura. Regolando la velocità di salita bisogna fare in modo che la liberazione di gas avvenga in presenza di una matrice cristallizzata in grado di intrappolarlo: in questo modo si potrà formare un prodotto omogeneamente schiumato. Se la sinterizzazione dovesse essere troppo rapida, la liberazione di gas creerebbe eccessive tensioni nella matrice già solida, portandola a rottura. Se invece la liberazione di gas avvenisse in presenza di una matrice ancora poco viscosa, non si formerebbe un buon schiumaggio.

Sono stati quindi effettuati tre cicli di cottura, che differiscono solo per la velocità di riscaldamento:

- Prima cottura: 1100°C, mantenimento 30 minuti, velocità di salita 40°C/minuto.
- Seconda cottura: 1100°C, mantenimento 30 minuti, velocità di salita 10°C/minuto.
- Terza cottura: 1100°C, mantenimento 30 minuti, velocità di salita 20°C/minuto.

## **11.5 Risultati**

### **11.5.1 Primo trattamento**

Per il primo trattamento termico è stato impostato un riscaldamento veloce (40°C/min), compatibile con i normali processi industriali. Tale velocità è risultata tuttavia troppo elevata per questo tipo di campioni, che al termine della cottura risultavano frammentati ed inutilizzabili. A tale velocità, infatti, le polveri sinterizzano rapidamente, formando uno strato compatto alla base del campione,

ma la formazione di gas continua nella matrice vetroceramica, che espandendosi frammenta il campione.



**Figura 11.2.** Campioni dopo cottura a 1100°C, 30 minuti, 40°C/minuto.

Già in questa prima serie di campioni si può osservare l'effetto benefico dell'introduzione di vetro soda-lime, che porta all'ottenimento di campioni meno frammentati rispetto al campione TT5b composto dalla sola miscela di base.

### 11.5.2 Secondo trattamento

Per il secondo trattamento di cottura è stata impostata una velocità di riscaldamento di 10°C/minuto. Con tale trattamento si ottengono campioni non frammentati e schiumati in modo abbastanza omogeneo.



**Figura 11.3.** Trattamento 10°C/min. [a] TT5b (miscela base pura); [b] TT6b (90% miscela base, 10% soda-lime); [c] TT7b (80% miscela base, 20% soda-lime).



Il campione che schiuma meglio risulta essere il TT7b, ovvero quello con il 20% in peso di vetro soda-lime. Tuttavia lo schiumaggio non è ancora molto omogeneo, in quanto il materiale si “siede”: a causa del riscaldamento lento, la formazione di gas avviene quando la matrice è ancora poco viscosa e non in grado di intrappolare il gas in modo ottimale.

### **11.5.3 Terzo trattamento**

Visti i buoni risultati ottenuti nelle cotture precedenti con la composizione TT7b, si è deciso di effettuare per tale composizione un'ulteriore cottura a velocità di riscaldamento intermedia di 20°C/minuto.



**Figura 11.4.** *Campione TT7b (rampa 20°C/min).*

Questo trattamento è risultato ottimale in quanto consente di ottenere un prodotto omogeneamente schiumato, grazie all'interazione tra formazione di gas e stato fisico della matrice in cottura, che si trova ad una viscosità tale da permetterle di trattenere i gas sviluppati.

La selezione finale ha portato quindi alla scelta del campione TT7b da sottoporre a trattamento termico a 1100°C per 30 minuti, con velocità di riscaldamento 20°C/minuto.

## **11.6 Resistenza a compressione e densità**

Sono stati preparati 6 campioni di TT7b da sottoporre a prova di compressione.

La resistenza a compressione è risultata pari a  $1,8 \pm 0,55$  MPa e la densità è pari a  $0,45 \pm 0,03$  g/cm<sup>3</sup>.

Il dato di resistenza a compressione presenta una deviazione standard piuttosto elevata, ciò è dovuto al fatto che la superficie superiore dei campioni non sempre si presentava parallela alla superficie di base, ma spesso presentava avvallamenti che potrebbero aver reso meno precisa la misura. Si può

notare, infatti, che se si trascurano i valori massimo e minimo e si fa una media coi dati rimasti, il dato che si ricava è  $\sigma = 1,8 \pm 0,1$  MPa.

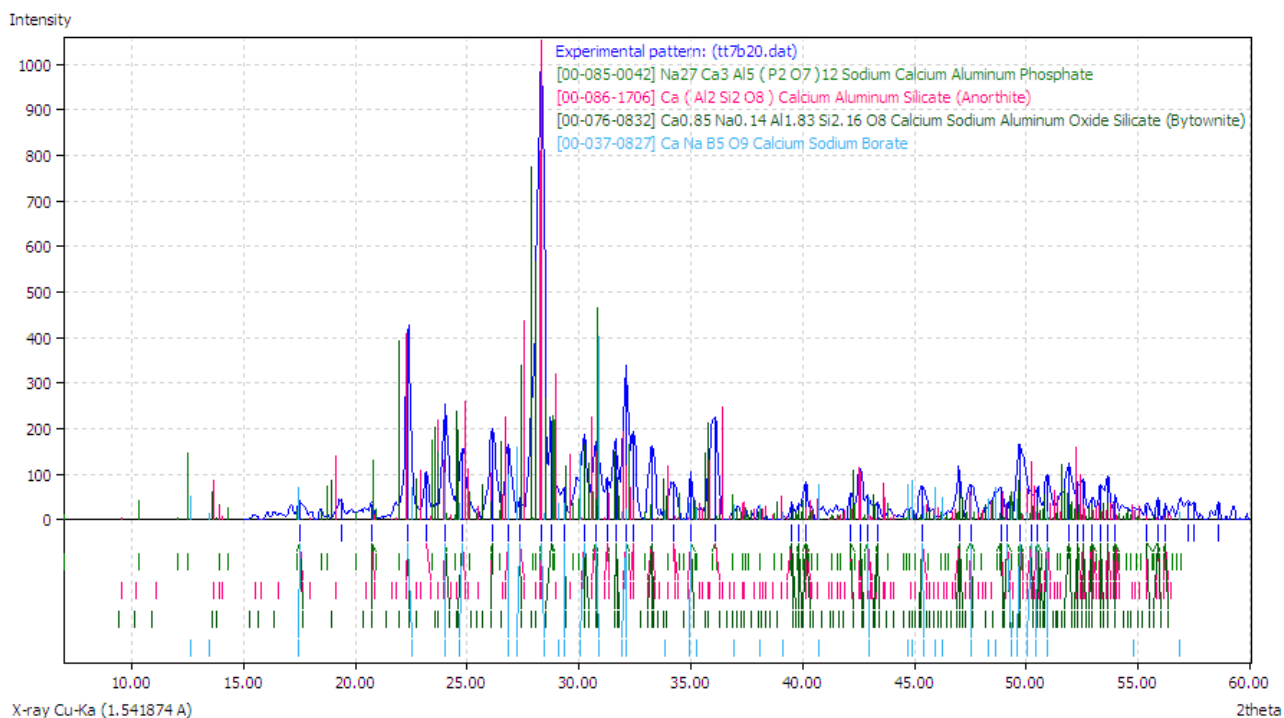
campione	b1 [mm]	b2 [mm]	h [mm]	F [N]	P [MPa]	m [g]	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	
1	9,83	11,36	4,36	191,3	1,7	0,2387	0,49	
2	11,13	9,18	4,66	193	1,9	0,214	0,45	
3	8,46	6,98	4,83	164	2,8	0,1224	0,43	
4	8,35	7,61	4,72	84,4	1,3	0,131	0,44	
5	10,37	12,17	5,39	160	1,3	0,2923	0,43	
6	9,84	12,09	6,79	226	1,9	0,3554	0,44	
					<b>1,8</b>		<b>0,45</b>	<b>media</b> <b>deviazione standard</b>
					<b>0,55</b>		<b>0,03</b>	

**Tabella 11.1.** Prove di compressione sui campioni TT7b.

## 11.7 Analisi XRD

### TT7b 20°C/min

Le analisi XRD evidenziano la presenza di fasi cristalline, principalmente anortite e bytownite a cui si aggiungono altre fasi minori come silicati, fosfati e borati. Di seguito è riportata l'analisi effettuata con Match della diffrattometria del campione TT7b trattato a 20°C/min.



**Figura 11.5.** Fasi cristalline individuate nel campione TT7b (20°C/min).

## **11.8 Conclusioni**

I risultati ottenuti possono ritenersi soddisfacenti e con ottime prospettive di miglioramento.

È stata ricavata una formulazione valida (TT7b) ed è stato ricavato il trattamento termico migliore. Le materie prime utilizzate sono tutti prodotti di scarto, eccetto il vetro soda-lime, ciò non toglie che sia possibile utilizzare comunque del rottame di vetro soda-lime. La composizione chimica, inoltre, può essere ulteriormente ottimizzata attraverso analisi e prove sperimentali più approfondite. I tempi di trattamento termico sono piuttosto brevi (30 minuti di mantenimento) e la velocità di riscaldamento ( $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) è sufficientemente elevata da rendere il trattamento termico complessivo compatibile con i trattamenti effettuati a livello industriale.

I prodotti ottenuti presentano una densità media di  $0,45\text{ g}/\text{cm}^3$ , leggermente più elevata rispetto alla media di  $0,1\text{-}0,3\text{ g}/\text{cm}^3$  per le vetro schiume commerciali, ed una resistenza a compressione media di  $1,8\text{ MPa}$ . Questi valori, pur non essendo eccelsi, risultano già paragonabili a quelli di vetroschiume commerciali e potrebbero essere migliorati con ulteriori sperimentazioni.

Un vantaggio significativo dei prodotti ottenuti risiede nell'auto-schiumaggio della miscela al riscaldamento: non vi è bisogno, infatti, di nessun agente schiumante da aggiungere in miscela, poiché il processo di calcinazione, che avviene naturalmente intorno ai  $600\text{-}750^{\circ}\text{C}$ , libera gas che fanno schiumare la matrice. Ciò permette un risparmio in termini sia economici sia pratici, in quanto non vi sono né costi di materiale aggiunto né miscelazioni ulteriori da fare. Oltre al vantaggio dell'auto-schiumaggio, va considerata anche la natura vetroceramica della matrice, le cui fasi cristalline possono garantire maggiori prestazioni meccaniche rispetto a una struttura vetrosa. I prodotti ottenuti possono quindi essere classificati come vetroceramiche cellulari.

In virtù dei risultati ottenuti, è lecito pensare che questi prodotti possano trovare promettenti applicazioni nel settore edilizio come aggregati porosi per calcestruzzi leggeri. L'esempio commerciale più significativo è dato dalle vetroschiume Misapor, ottenute da rottame di vetro CRT e sempre più utilizzate negli ultimi anni come aggregato per la preparazione di calcestruzzi leggeri. Tali calcestruzzi consentono minori problemi di trasporto e maggiore velocità e praticità di lavorazione, le vetroschiume presenti al loro interno garantiscono ottimo isolamento termico ed acustico, elevata resistenza a compressione, idrorepellenza e resistenza al fuoco. Anche le vetroceramiche cellulari ottenute in questo lavoro, una volta ottimizzate, potrebbero trovare ampio uso in questo settore.

Va ricordato che l'aggregato presente nel calcestruzzo, data la sua natura vetrosa, può dare luogo alla reazione alcali-aggregato (ASR) con conseguenze negative per la stabilità della struttura. Tuttavia il problema non risulta così grave, in quanto varie esperienze scientifiche hanno dimostrato

che, per il calcestruzzo con Misapor, può avvenire la reazione alcali-aggregato con formazione di prodotti espansivi, tuttavia questi non creano particolari problemi in quanto la struttura porosa del Misapor garantisce spazio sufficiente per lo sviluppo dei prodotti di reazione, non si creano quindi tensioni tali da provocare fessurazioni. Questa considerazione è valida anche per i prodotti da noi ottenuti, inoltre bisogna considerare che nel nostro caso la struttura è vetroceramica, quindi la minor fase vetrosa presente dovrebbe rendere il materiale ancora più stabile rispetto alla reazione alcali-aggregato.

### **Riferimenti bibliografici**

G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci. Production of foam glass from glass waste. Articolo contenuto nel libro “Glass Waste”, edito da Mukesh C. Limbachiya, John J. Roberts, 2004, Thomas Telford Publishing.

M.J.M. Moons, K. van Breugel. Application of expanded glass (Misapor) in concrete – Susceptibility for alkali silica reaction (ASR). Articolo contenuto nel libro “Glass Waste”, edito da Mukesh C. Limbachiya, John J. Roberts, 2004, Thomas Telford Publishing.

S. Fotiadou, M.C. Limbachiya, A.N. Fried, J.J. Roberts. Use of foamed glass gravel in construction. Articolo contenuto nel libro “Glass Waste”, edito da Mukesh C. Limbachiya, John J. Roberts, 2004, Thomas Telford Publishing.



