



DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA

UNIVERSITÀ DI PISA

Convenzione per la caratterizzazione del “KEU” (Kraftanlagen Energie und Umwelttechnik) e studio dei processi di rilascio di inquinanti con particolare riferimento a cromo esavalente

Addendum alla relazione tecnica del febbraio 2023

3 aprile 2023

Il responsabile del progetto per il DST

(Prof. Riccardo Petrini)

Questo addendum alla Relazione Tecnica relativa alla caratterizzazione del KEU (febbraio 2023) riporta i risultati delle ulteriori indagini condotte su due campioni di KEU tra quelli già analizzati nella Relazione Tecnica, ritenuti significativi per la comprensione dei principali fenomeni. In particolare, i campioni sono (vedi Relazione Tecnica):

- KEU_22-S: KEU campionato dal DST dai silos di stoccaggio nel 2022;
- KEU_22-F/P e KEU_22-F/S: campioni di polvere di KEU campionati da Aquarno SpA rispettivamente dai filtri dei cicloni nei forni di pirolisi e sinterizzazione nel 2022; questi campioni non hanno subito il processo di raffreddamento con acqua.

I due campioni sono rinominati, per semplicità, KEU (campione KEU_22-S) e KEU-1 (campione KEU_22-F/S). L'origine di questi campioni nel processo produttivo del KEU è riportata schematicamente nella Figura 1. Obiettivo specifico di questo studio aggiuntivo è quello di definire con maggiore dettaglio gli effetti del processo di raffreddamento con acqua sulle caratteristiche mineralogiche del KEU, con particolare riferimento alle fasi contenenti cromo trivalente, ed alla tendenza alla ossidazione a cromo esavalente.

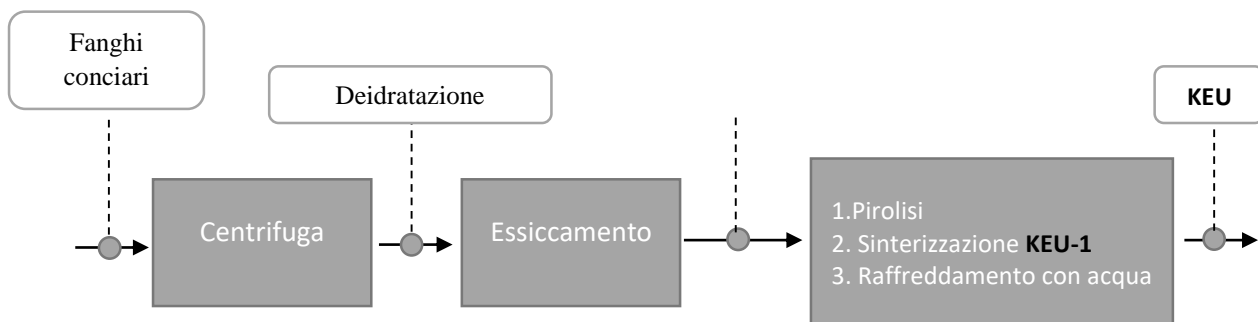


Figura 1. I campioni KEU e KEU-1 nella rappresentazione schematica della linea di produzione

Questo ultimo aspetto è stato approfondito con ulteriori analisi sui fenomeni di invecchiamento del KEU e formazione di Cr(VI), in condizioni di temperatura ed umidità controllata. Questo per la conferma di quanto già riportato nella Relazione Tecnica, ovvero della instabilità e tendenza alla ossidazione del Cr(III) nel KEU irrorato con acqua rispetto ai prodotti di sinterizzazione prima del raffreddamento.

Metodi analitici-analisi microstrutturali

Una serie di metodologie analitiche applicate nello studio sono già state descritte nella Relazione Tecnica, e non saranno ripetute. Sono tuttavia riportate informazioni aggiuntive sui metodi applicati per l'analisi microstrutturale del KEU.

Analisi XRD

I dati XRD su polvere nell'intervallo 3-63 ° sono stati ottenuti con luce di sincrotrone alla MS beamline (ID09) di SESAME (Allan, Giordania; <https://www.sesame.org.jo/>), utilizzando una sorgente di luce con lunghezza d'onda di 0.82746 Å (15 KeV). I campioni sono stati inseriti in capillari di vetro borosilicato. I dati XRD sono stati ottenuti in modalità trasmissione (geometria Debye-Sherrer) usando un diffrattometro a due cerchi, a temperatura ambiente. E' stato utilizzato lo standard NIST 640f per ottenere i parametri strumentali (i.e. coefficienti di Cagliotti) e la lunghezza d'onda esatta durante le misure stesse. Le intensità sono state registrate con un rivelatore Pilatus 300K 172-pixel con una esposizione per ciascun frame di 30-60 minuti, per ottenere dati di elevata qualità. Le immagini ottenute sono state elaborate per ottenere i diffrattogrammi utilizzando una macro in script ed il software imageJ, considerando la calibrazione geometrica del rivelatore, con una distanza rivelatore-campione di 740.4 mm. Ciascuna immagine del rivelatore copre circa 6.4 gradi; da ciascun frame sono estratti 6 gradi e l'intervallo angolare di sovrapposizione è stato ignorato.

Analisi XAS

Le misure in spettroscopia di assorbimento sono state ottenute presso la 10.1 X-ray Fluorescence beamline del sincrotrone ELETTRA (Trieste, Italia). Gli esperimenti ulteriori sono stati condotti con un monocromatore Si(111) con geometria standard 45°/45° per misure sia in trasmissione che fluorescenza, usando un rivelatore Hamamatsu Si-photodiode S3590-09, 10x10 mm², 300µm thickness and an XFlash 5030 SDD, rispettivamente. Sia i campioni che i materiali di riferimento sono stati pressati in pellet di 7 mm, miscelati con polyvinylpyrrolidone come legante, e quindi pressati tra due strati di Kapton. Il monocromatore è stato calibrato prima delle analisi XANES utilizzando un foil di Cr metallico. Gli spettri XANES sono stati ottenuti a temperatura ambiente. Gli spettri e lo stato di ossidazione del Cr sono stati interpretati tramite fitting (Linear Combination Fitting, LCF) a partire da standard. La sottrazione del fondo è stata effettuata tramite il software Athena.

Analisi HR-TEM

Le analisi TEM, DF-STEM, EDS e ED sono state effettuate tramite uno strumento JEOL JEM-F2000 multipurpose, a 200 kV, equipaggiato con una sorgente Schottky-FEG. Le immagini TEM sono state ottenute con una camera GATAN RIO16 CMOS. Le analisi e mappe EDS sono state ottenute tramite un rivelatore JEOL SDD ed elaborate con il software JEOL. I dati ED sono stati ottenuti tramite un rivelatore ASI Chetaah hybrid-pixel. I pattern policristallini ED sono stati ottenuti su aggregati di particelle di poche decine di nanometri ed analizzati tramite software imageJ. I dati in diffrazione 3DED sono stati ottenuti su singoli cristalli di poche centinaia di nanometri con step di 1°, con un intervallo totale di 30°. I dati 3DED sono stati elaborati con il software PETS2 per la definizione dei parametri di cella.

Analisi SEM-EDX

Nuovi dati SEM sono stati ottenuti utilizzando uno strumento FEI Quanta 450 ESEM FEG, equipaggiato con una sorgente FEG Schottky ed un sistema EDS Bruker QUANTAX XFlash Detector 6|10. Il voltaggio di accelerazione è stato ottimizzato nell'intervallo 5 – 20 kV.

Risultati

Sul campione KEU sono state rielaborate le analisi termogravimetriche (TGA) in atmosfera di azoto, effettuate da 25 °C a 900 °C. Si è osservata una perdita totale di massa di circa il 30%, con quattro perdite di massa (a 52 °C, 398 °C, 675 °C, 784 °C). Le curve TG e DTG sono riportate in Figura 2. Le analisi TGA-FTIR associano il primo picco a perdita di molecole di acqua (7%), coerente con la tendenza all'assorbimento di acqua da parte del KEU poroso, il secondo a una piccola perdita di CO₂ (4%) il terzo e quarto picco rispettivamente alla perdita di CO₂ (6%) e CO (14%).

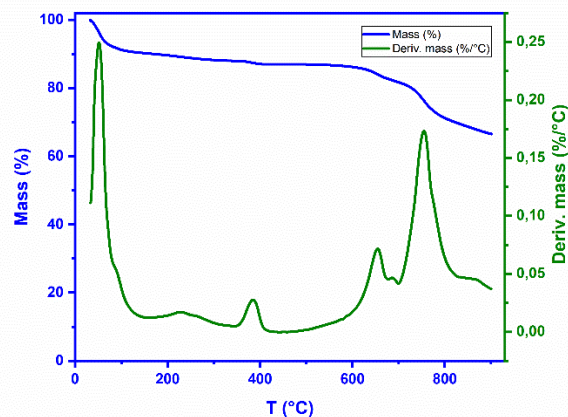


Figura 2. Curva termogravimetrica per il campione KEU

Le analisi FEG-SEM mostrano che il campione KEU è caratterizzato da particelle aggregate di pochi mm o inferiori, principalmente costituite da polveri nere e secondariamente da porzioni rossastre sub-millimetriche. Il campione è molto eterogeneo alla scala delle analisi. Le particelle aggregate sono costituite principalmente da una matrice amorfa porosa carbonacea (Figura 3a). Localmente si osservano zone costituite da numerose fasi cristalline. I cristalli hanno dimensioni fino a pochi micron, generalmente con un abito euedrale ben sviluppato (Figura 3b). Le fasi cristalline più abbondanti sono carbonati di calcio, solfati di calcio e ossidi-idrossidi di ferro. Questi ultimi hanno un abito planare o prismatico, tipicamente con una crescita radiale (Figura 3c). Altre fasi cristalline comuni sono cloruro di

sodio, ossidi di titanio e silicati (principalmente quarzo). Il cromo mostra una concentrazione estremamente variabile da punto a punto, e non mostra alcuna correlazione significativa con altri elementi maggiori (Ca, Fe, S, Na, Cl, Si, Ti). La dimensione di gran parte delle particelle cristalline, ed in particolare le particelle ricche in Cr, è troppo piccola per una analisi EDS quantitativa. Le analisi dove il Cr è particolarmente abbondante comprendono quindi aggregati di particelle arrotondate sub-micrometriche, con alta densità (che si evidenziano nelle immagini back-scattered, Figura 3d).

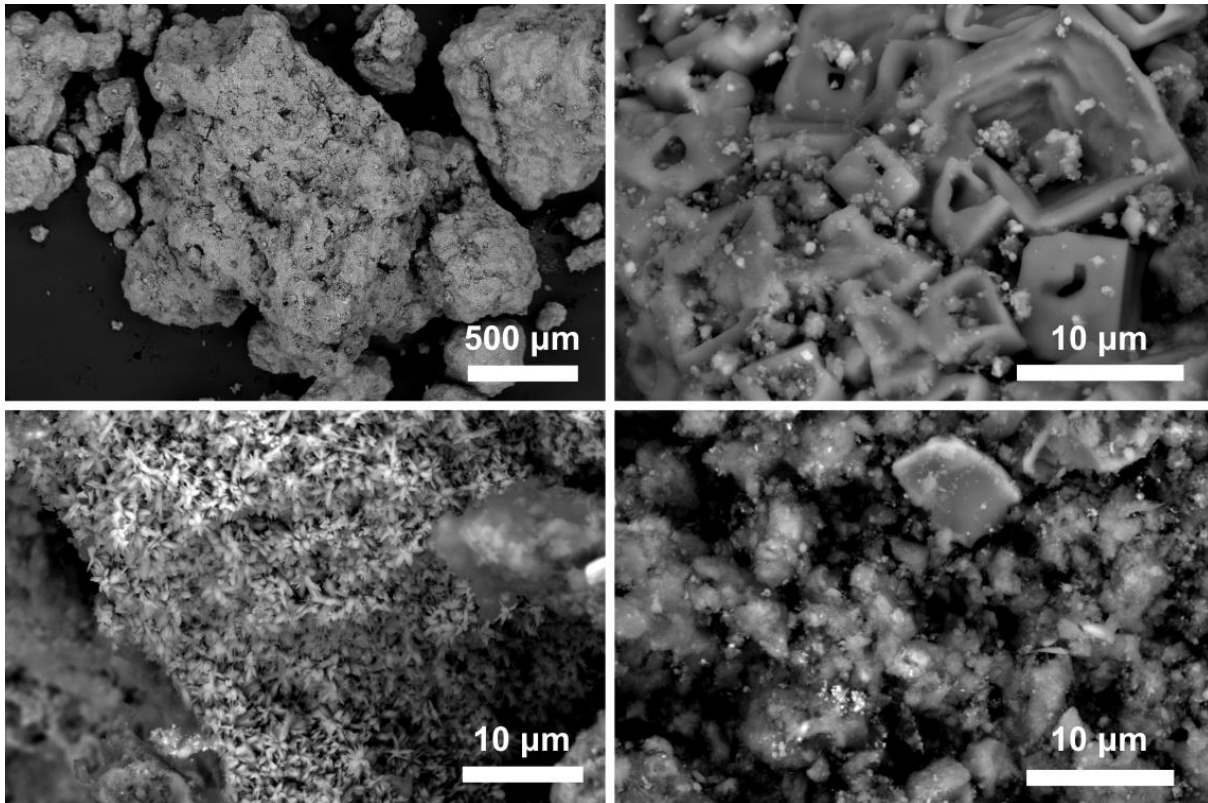


Figura 3. Immagini SEM del campione KEU (a,b in alto e c,d in basso da sinistra verso destra). (a) Aspetto tipico, costituito da un substrato carbonaceo amorfo con diverse fasi cristalline. (b) Area occupata da concrescimenti concavi di cristalli di cloruro di Na micrometrici e aggregati prismatici più piccoli di ossidi-idrossidi di Fe. (c) Area occupata da ossidi-idrossidi di Fe con tipici accrescimenti radiali. (d) Area occupata da una complessa associazione di ossidi-idrossidi di Fe, carbonato di Ca, solfato di Ca e silicati. I punti che appaiono brillanti in basso a sinistra nella immagine rappresentano particelle nanometriche ricche in Cr.

I dati HR-TEM confermano che il campione KEU è fortemente eterogeneo. Le analisi di imaging STEM dark-field e le mappe EDS sono state inizialmente effettuate su numerosi aggregati di particelle di dimensioni di pochi micron. Si confermano ossidi-idrossidi di ferro, carbonati di calcio, solfati di calcio, cloruro di sodio e fosfati di calcio, silicati (quarzo, fillosilicati e feldspati), rari ossidi di titanio, rari

carbonati di magnesio ed aggregati porosi di cromo (Figure 4a-d, Figura EM_S1 e Figure EM_S2 nel materiale supplementare). E' da notare che gli ossidi-idrossidi di Fe appaiono come particelle con dimensioni molto variabili, da poche decine a centinaia di nanometri. Le particelle maggiori hanno un abito massivo con bordi netti. Le analisi EDS indicano che queste particelle generalmente non contengono quantità misurabili di Cr o altri elementi che non siano Fe e O (Figura 5a). I dati confermano che il Cr è principalmente concentrato in aggregati tipo flake, che contengono O come costituente principale (Figure 4a-d). Generalmente questi aggregati contengono quantità variabili e subordinate di altri elementi tra cui Fe, Ca, S, Na e Cl (Figura 5b). Gli aggregati ricchi in Cr hanno una forma porosa ed irregolare. All'interno, è possibile riconoscere sia flake che particelle nanocristalline con diametro di circa 5-10 nanometri (Figure 4e-f). A causa della forte aggregazione di flake e particelle, non è stato possibile indentificare l'esatta sorgente di Cr. Gli aggregati ricchi in Cr producono un pattern di diffrazione elettronica ad anelli, policristallino (Figura 4g). La misura delle distanze interplanari di questi pattern è consistente con le riflessioni principali della cella romboedrica di α -CrOOH (minerale grimaldiite), a conferma di quanto già ipotizzato nella Relazione Tecnica. L'anello (003) appare relativamente debole, consistente con il probabile disordine associato con l'impacchettamento di strati CrOOH (Figura 4h).

Anche il campione KEU-1 appare molto eterogeneo. Confrontato con il campione KEU, nel campione KEU-1 le particelle più grandi, con dimensione di poche centinaia di nanometri, sono più comuni. Le principali sono costituite da Fe e O, ma possono contenere quantità significative di Mg, Al e Cr. Le analisi EDS indicano che la quantità di Cr varia da particella a particella, con un rapporto Cr:Fe di circa 1:10 (Figura 5c e Figura EM_S3 nel materiale supplementare). I dati 3DED indicano che queste particelle sono generalmente cristalli singoli, con cella cubica F-centrata e $a = 8.4(2) \text{ \AA}$ (Figura EM_S4 nel materiale supplementare), consistente con le celle della magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) o maghemite ($\text{Fe}^{3+}_{2.67}\text{O}_4$). Una seconda classe di grandi particelle, relativamente meno comuni, sono costituite da Ca, Fe ed O e contengono significative quantità di Al e Cr (Figure 5d e Figura EM_S5 nel materiale supplementare). I dati 3DED indicano che anche queste particelle sono cristalli singoli, con una cella primitiva ortorombica e $a = 5.4(1) \text{ \AA}$, $b = 14.9(3) \text{ \AA}$ and $c = 5.7(1) \text{ \AA}$ (Figure EM_S6 nel materiale supplementare), consistente con la cella della srebrodolskite (formula ideale $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_5$). Le particelle magnetite/maghemite e srebrodolskite contengono probabilmente gran parte del Cr contenuto nel campione. E' comunque possibile che siano presenti rare particelle nanometriche costituite sostanzialmente solo da Cr e O (Figura EM_S7 nel materiale supplementare). Altre fasi in questo campione sono costituite da silicati, ossidi di titanio e ossidi misti silicio-salcio. Sono anche presenti aloni e particelle contenenti Ca, S, Na, Cl, P e Mg, ma la loro caratterizzazione accurata è molto difficile per le piccole dimensioni e bassa cristallinità. A differenza del campione KEU, la grimaldiite non è stata identificata in KEU-1, almeno in quantità significativa.

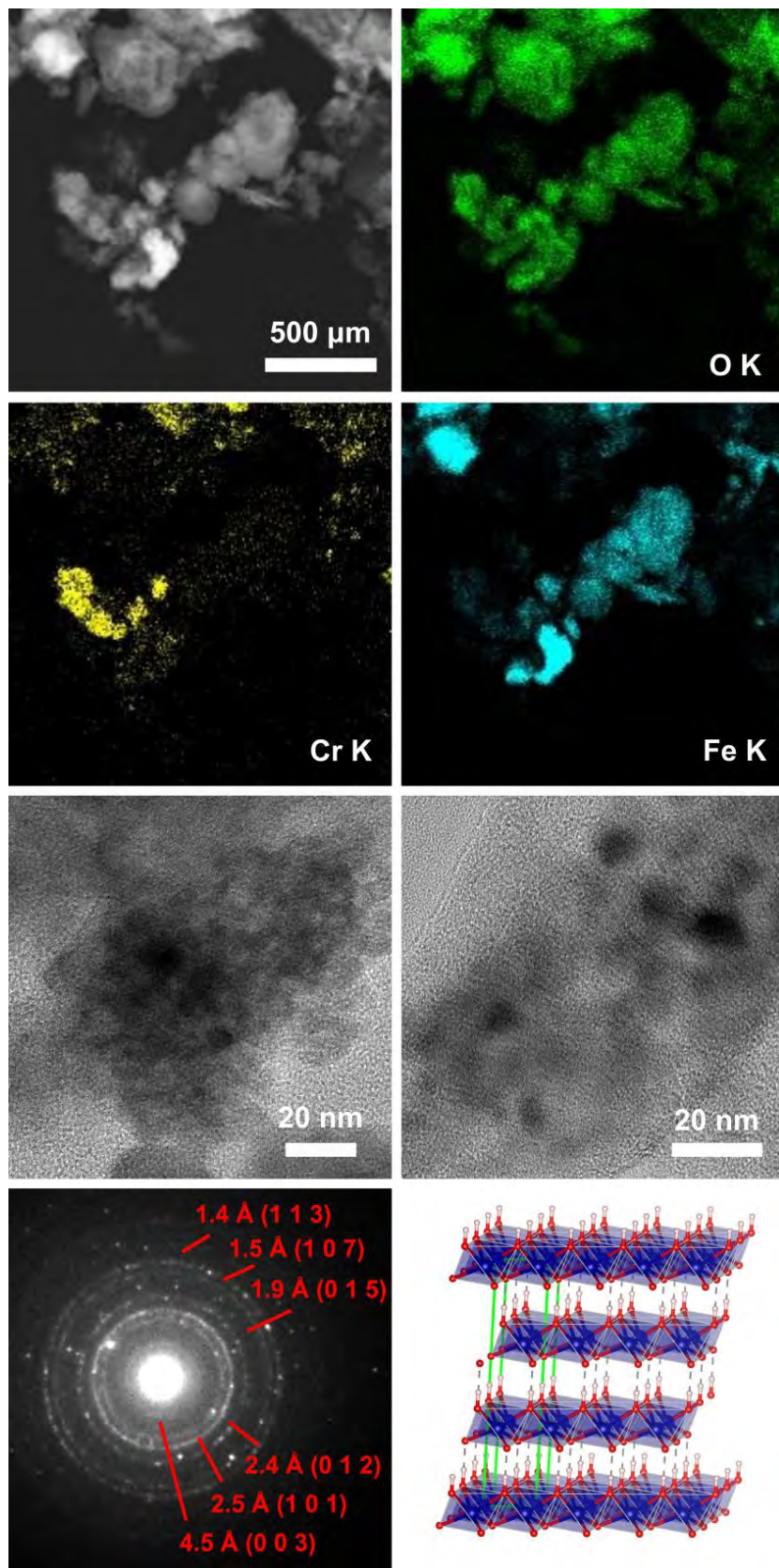


Figura 4. Analisi TEM del campione KEU. (a) Immagine STEM Dark-field di un aggregato di particelle, e mappa EDS associate per: (b) O_K line, (c) Cr_K line e (d) Fe_K line. Il segnale di Cr è concentrato in

aggregati tondeggianti tipo flake e correla con il segnale di O ma non con Fe (vedi anche Figura EM_S01 nel materiale supplementare per la distribuzione di altri elementi nello stesso aggregato). (e-f) Immagini TEM Bright-field che mostrano che gli aggregate contenenti Cr sono costituiti da flake e particelle tondeggianti con diametro circa 5-10 nm. (g) Patter di anelli di diffrazione policristallini ottenuti su aggregati ricchi in Cr. Gli anelli sono indicizzati secondo i picchi più intensi di α -CrOOH (grimaldiite). (h) Struttura atomica della grimaldiite, dove gli strati CrOOH sono tenuti insieme da legami ad idrogeno relativamente deboli. I limiti di cella in verde, atomi di Cr in blu, atomi di O in rosso e atomi di H in grigio.

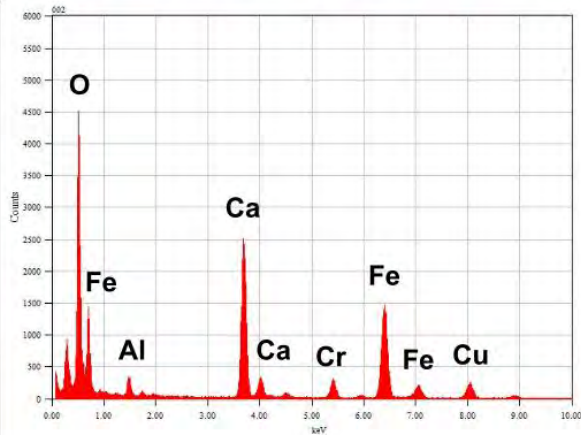
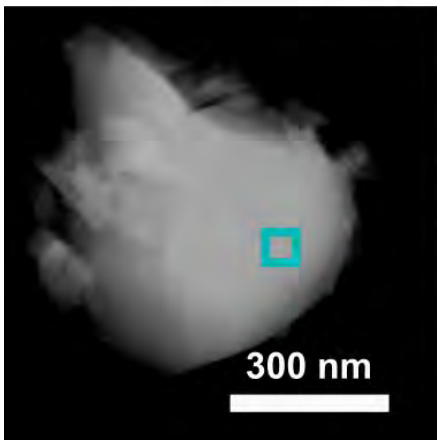
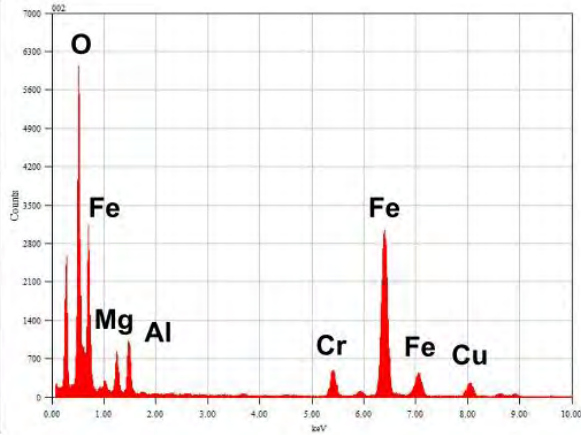
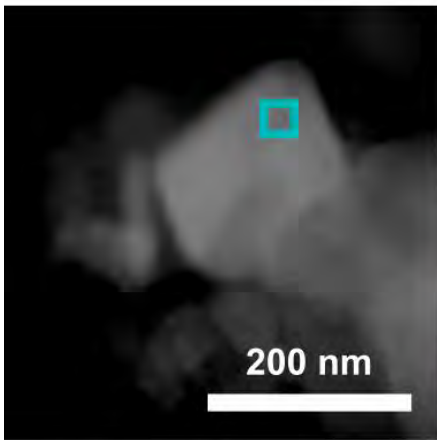
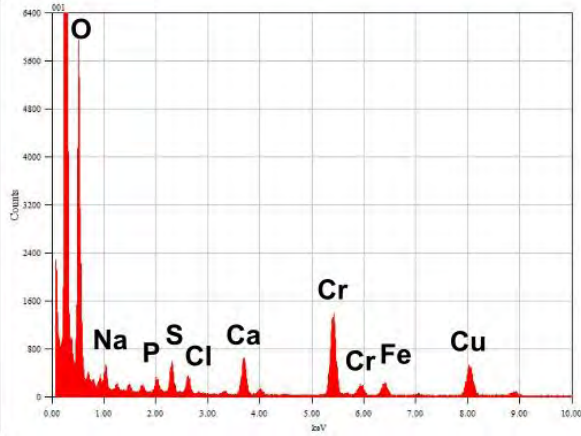
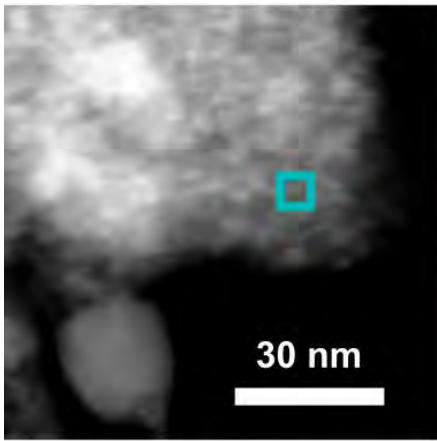
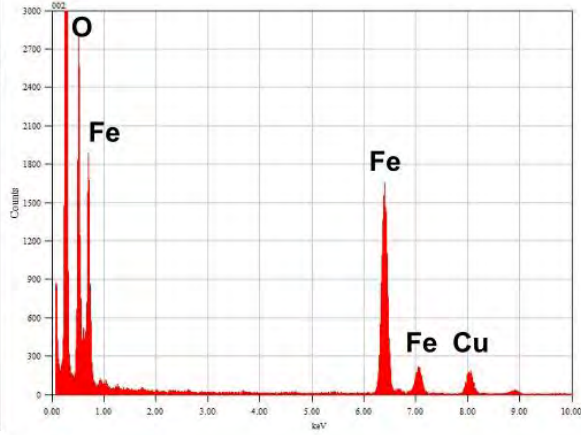
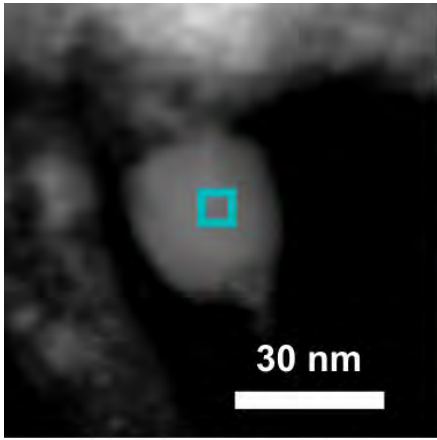


Figura 5. Analisi STEM-EDS dei campioni KEU e KEU-1(a,b,c,d dall'alto verso il basso); (a) Spettro Dark-field STEM ed EDS di un ossido-idrossido di Fe nel campione KEU, che non contiene quantità misurabili di Cr o altri metalli. (b) spettro Dark-field STEM ed EDS di un aggregato tipo flake ricco in Cr e O nel campione KEU. Sono presenti altri elementi, ma in quantità variabili per i diversi aggregati. In questo caso, il segnale relativamente intenso di S e Ca può indicare la presenza di solfati di Ca. Il Cr è comunque l'elemento più abbondante, oltre a O. (c) Spettro Dark-field STEM e EDS di un ossido-idrossido di Fe nel campione KEU-1, che mostra significative quantità di Al, Mn e Cr. (d) Spettro Dark-field STEM ed EDS di srebrodolskite nel campione KEU-1, che mostra elevate quantità di Ca, Fe, O e minori di Cr e Al. In tutti gli spettri, il segnale di Cu deriva dalla griglia del TEM. Il quadrato blu indica l'area esatta in cui sono stati ottenuti i dati EDS.

Per quanto riguarda le analisi diffrattometriche, l'identificazione delle fasi cristalline presenti nei campioni KEU e KEU-1 è stata effettuata tramite il software EVA, utilizzando il database PDF-2023, ed ulteriormente validate attraverso un affinamento Rietveld del pattern tramite il software Topas-Academic v7. I diffrattogrammi dei campioni KEU e KEU-1 sono mostrati nelle Figure 6 e 7, rispettivamente. La presenza di un abbondante componente amorfo è visibile nel campione KEU, dalla tipica forma del segnale a basso angolo.

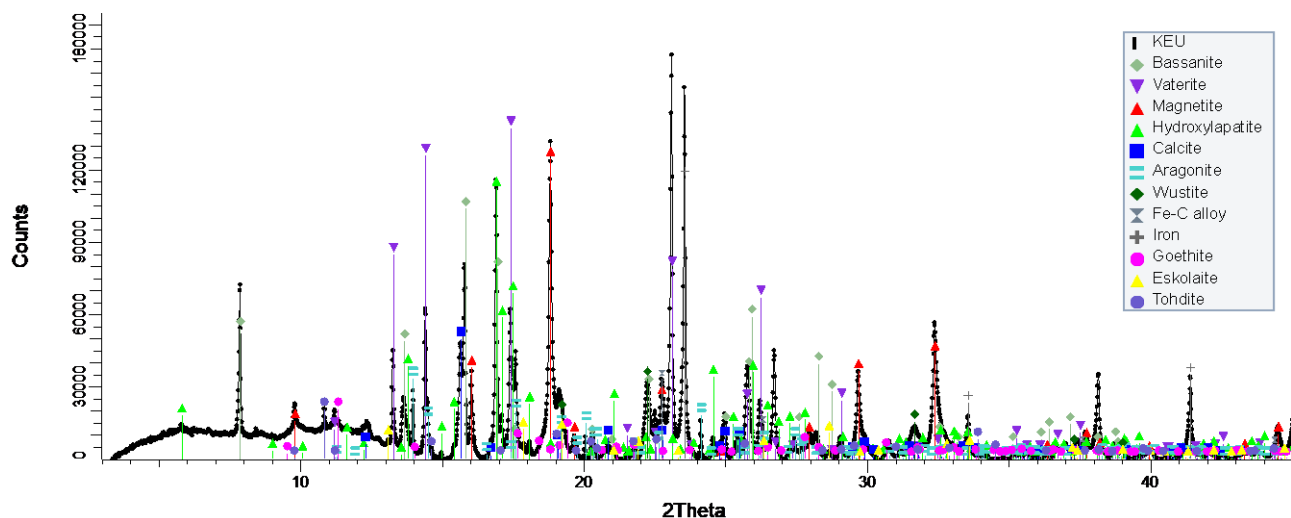


Figura 6. XRD ottenuto al sincrotrone SESAME, con l'identificazione delle fasi, per il campione KEU

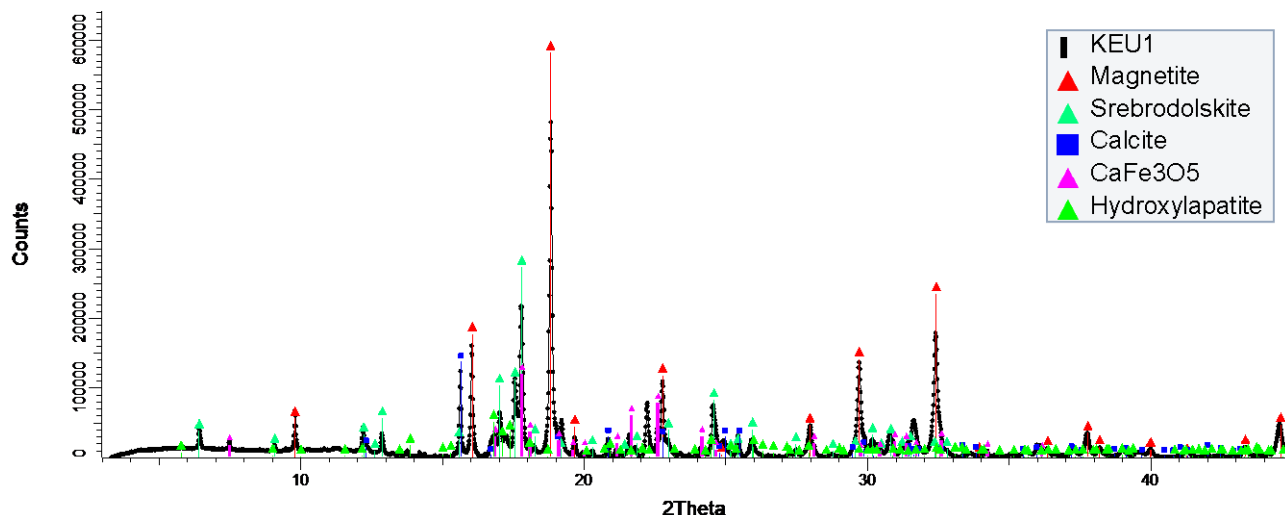


Figura 7. XRD ottenuto al sincrotrone SESAME, con l'identificazione delle fasi, per il campione KEU-1

I risultati del raffinamento Rietveld, in termini di mineralogia dei campioni KEU e KEU-1, sono riportati nella tabella seguente:

KEU-1		KEU	
2.72, 1.87%		1.94, 1.41%	
	wt%		wt%
Magnetite	35	Bassanite	18
Srebrodolskite	35	Vaterite	18
Calcite	10	Magnetite	17
CaFe ₃ O ₅	8	Hydroxylapatite	14
Wustite	7	Calcite	8
Hydroxylapatite	5	Aragonite	6
		Fe-C alloy	6
		Wustite	6
		α -Iron	5
		Goethite	3
		Eskolaite	<1

I dati confermano la sostanziale differenza in termini di fasi mineralogiche tra il campione KEU e KEU-1. Poiché (vedi Relazione Tecnica) il chimismo dei due campioni è identico, la differente mineralogia è dovuta agli effetti del raffreddamento con acqua. Si nota in particolare la scomparsa di srebrodolskite a seguito del raffreddamento, e la drastica diminuzione di magnetite. Entrambe le fasi ospitano Cr(III), che viene quindi liberato a seguito della idratazione, rendendolo disponibile a formare nuove fasi quali

idrossidi (grimaldiite). E' da notare inoltre che la tecnica non discrimina la presenza di grimaldiite nello spettro XRD, a conferma della bassa cristallinità di questa fase di probabile neo-formazione.

Il campione KEU-1 è composto quindi da fasi anidre, con magnetite e srebrodolskite come costituenti essenziali. Il parametro di cella della magnetite $a = 8.382(1) \text{ \AA}$, ottenuto per raffinamento con il metodo Rietveld, è consistente con una magnetite cromifera. Il volume di cella della srebrodolskite è leggermente contratto ((445.7 vs 448.4 \AA) rispetto ai dati di letteratura. Considerando la composizione chimica media del materiale, si può ipotizzare la sostituzione del Fe(III) con Cr(III) in questa fase ($R_i(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$, $R_i(\text{Cr}^{3+}) 0.615 \text{ \AA}$). A conferma delle indicazioni ottenute tramite HR-TEM. Come già evidenziato, il campione KEU è caratterizzato da una mineralogia completamente diversa nella quale, tra le fasi principali in aggiunta a magnetite, si trova una maggiore abbondanza di hydroxiapatite (fase idrata della bassanite) ed i polimorfi vaterite e calcite. Si nota inoltre la presenza di idrossidi di Fe (goethite). La bassanite mostra un volume considerevolmente espanso rispetto ai dati strutturali di letteratura, $V = 1067 \text{ \AA}$ rispetto a $V = 1056.65 \text{ \AA}$. Una analisi dei dati di letteratura tende a fase escludere che questo sia dovuto ad un contenuto di acqua più elevato, e potrebbe essere associato ad una piccola quantità di Cr(VI) in sostituzione di S(VI). Questa ipotesi richiede tuttavia ulteriori studi.

I risultati delle analisi XAS e gli spettri XANES sui composti di riferimento utilizzati e sui campioni KEU e KEU-1 sono mostrati nelle Figure 8 e 9, rispettivamente

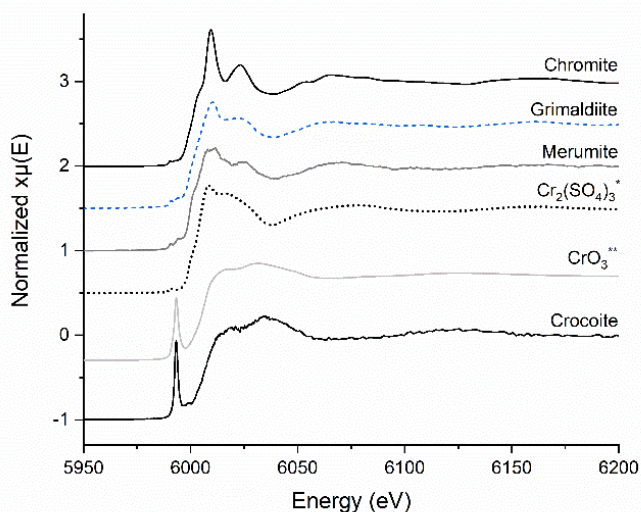


Figura 8. Spettri XANES normalizzati di composti di Cr presi a riferimento, suddivisi da Cr(III) (primi quattro spettri dalla sommità) e Cr(VI) (ultimi due spettri dal basso). Si nota il tipico picco associato a Cr(VI) a circa 5993 eV. * dati da Wells et al., 2014; ** dal database beamline

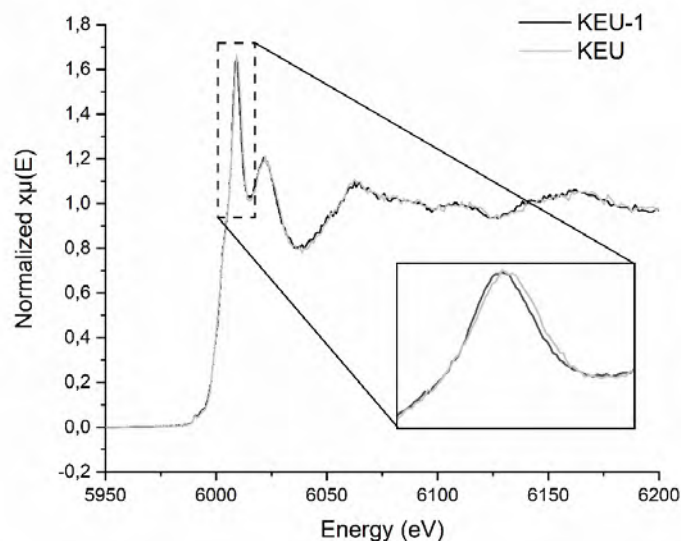


Figura 9. Spettri XANES normalizzati per KEU e KEU-1 (linea grigia e nera, rispettivamente, acquisite al K-edge del Cr. L'ingrandimento evidenzia la minima differenza tra i due spettri.

La caratteristica principale degli spettri è quella della cromite. Questo è confermato dai risultati LCF che indicano che la componente principale del Cr è associata a Cr-spinello, in accordo che il Cr sia ospitato nella magnetite (spinello), come suggeriscono le analisi XRD. Il metodo non identifica la presenza di Cr(VI), con un picco caratteristico a circa 5993.0 eV, indicando che questo componente, se presente, è inferiore al limite di rilevabilità (circa 1%).

I risultati degli esperimenti in camere di invecchiamento sul campione KEU, estesi rispetto a quanto riportato nella Relazione Finale, sono riportati nella Figura 10.

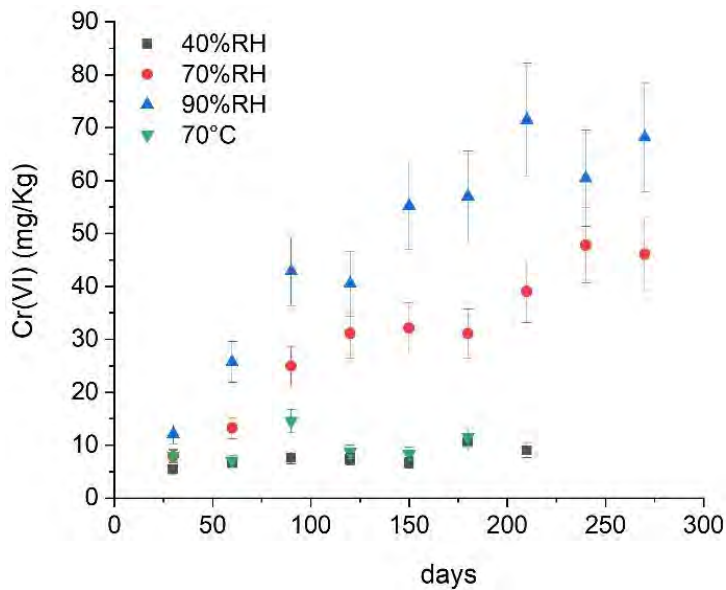


Figura 10. Esperimenti di invecchiamento in diverse condizioni di umidità relativa (RH) del campione KEU. Le barre rappresentano un errore del 15%.

I dati confermano la tendenza all'aumento della quantità di Cr(VI) nel KEU con il passare del tempo, dovuta alla ossidazione del Cr(III). Il processo è accelerato in condizioni di umidità elevata. Gli ulteriori dati acquisiti confermano inoltre che questo non accade nel campione KEU-1, nel quale la concentrazione di Cr(VI) è stabile a circa 4 mg/kg dopo 105 giorni.

Conclusioni

Gli ulteriori dati acquisiti confermano i risultati riportati nella Relazione Finale, ed aggiungono ulteriori dati utili alla caratterizzazione e alla definizione del quadro interpretativo. In particolare si ha che:

- il cromo è presente nel KEU alla uscita dal processo di piro-sinterizzazione all'interno di fasi stabili, principalmente spinello e srebrodolskite, in parte ossidi di Fe;
- il processo di raffreddamento con ugelli ad acqua porta alla destabilizzazione delle fasi anidre primarie, alla liberazione del cromo ed alla formazione di una serie di fasi idrate tra cui idrossidi di Cr;
- tra queste, la grimaldiite che forma flake dispersi nella struttura del KEU, soggetta ad ossidazione in condizioni ambientali ad opera di ossigeno e con cinetiche favorite dalla umidità relativa elevata;
- i risultati di invecchiamento confermano che il processo di ossidazione del Cr(III) avviene in quantità misurabile esclusivamente nel campione che ha subito raffreddamento con acqua, ed è dunque attribuito ai cambiamenti microstrutturali che questo procedimento genera. Il cromo

nel campione pirointerizzato non raffreddato con acqua risulta stabile e non soggetto a significativa ossidazione alla forma esavalente.

Materiale supplementare

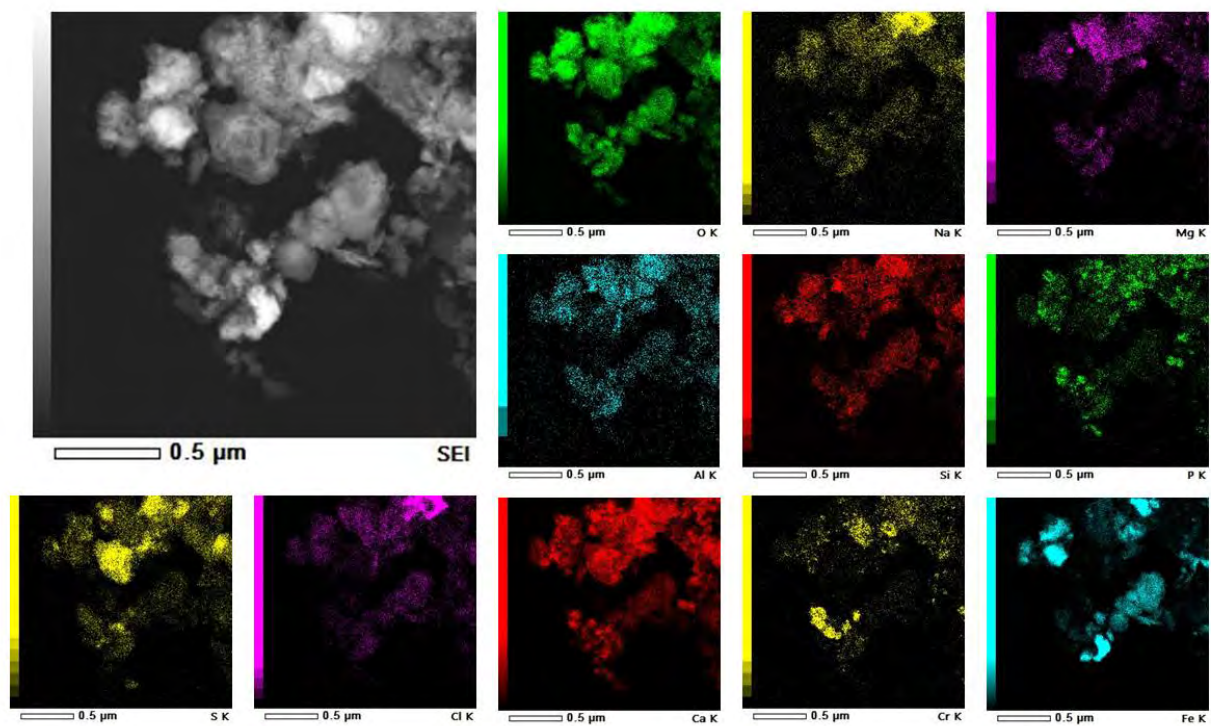


Figura EM_S1

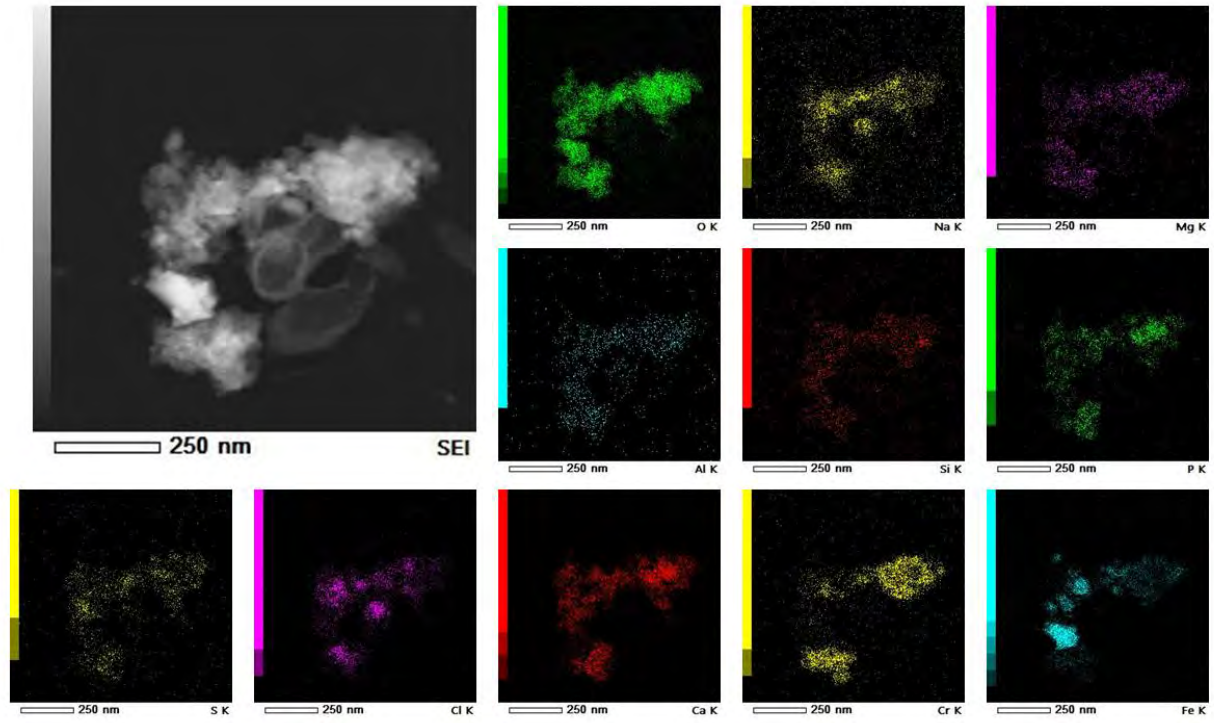


Figura EM_S2

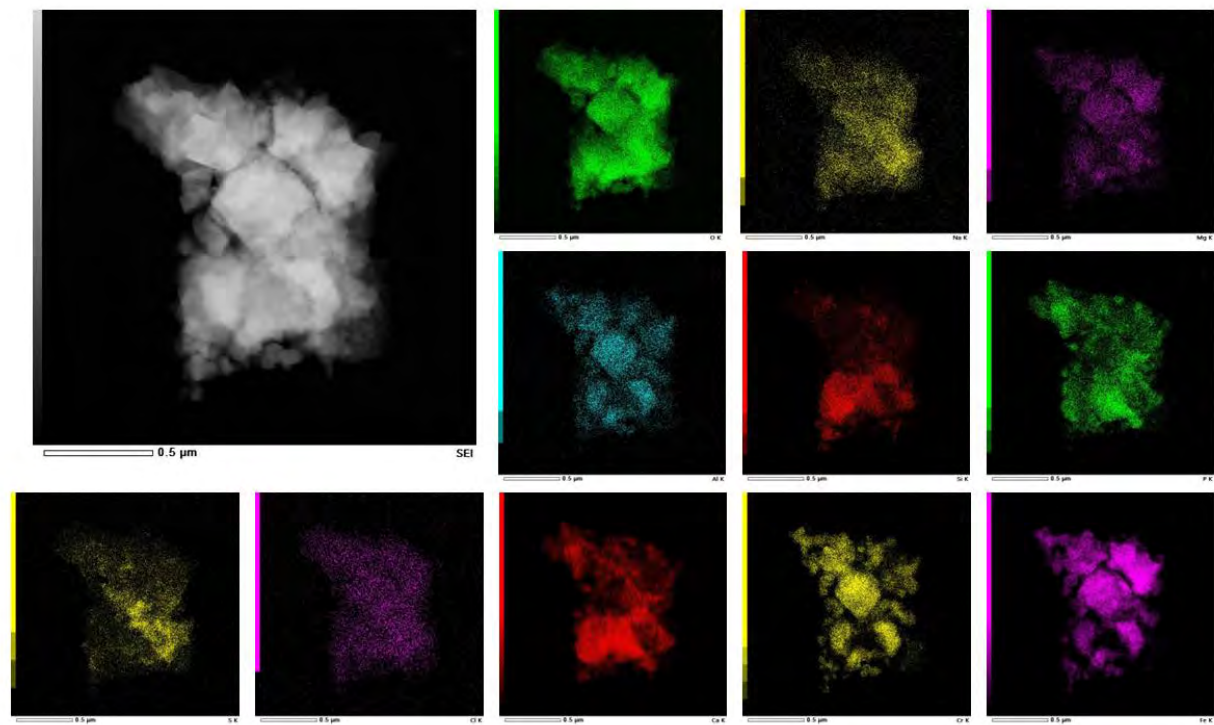


Figura EM_S3

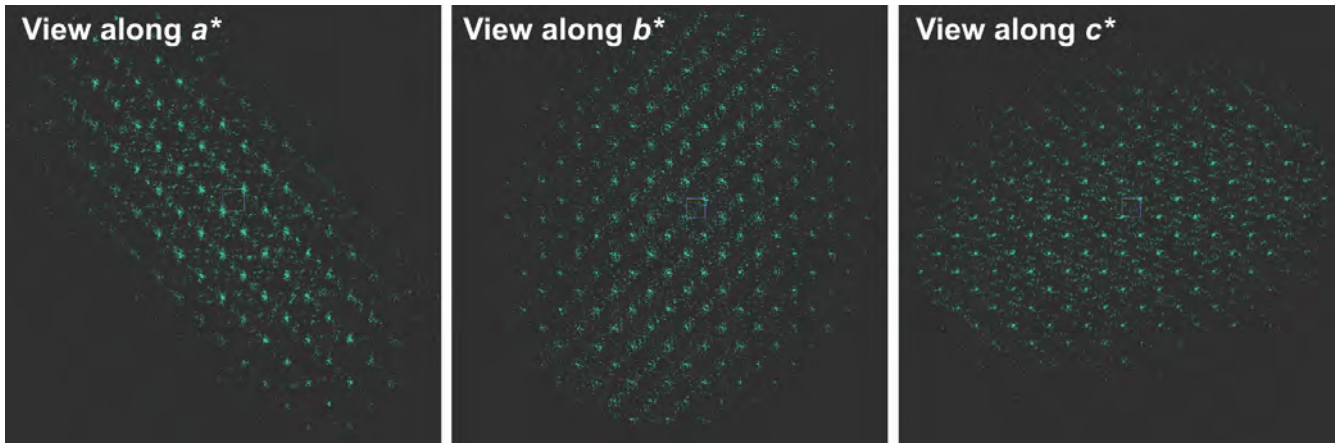


Figura EM_S4

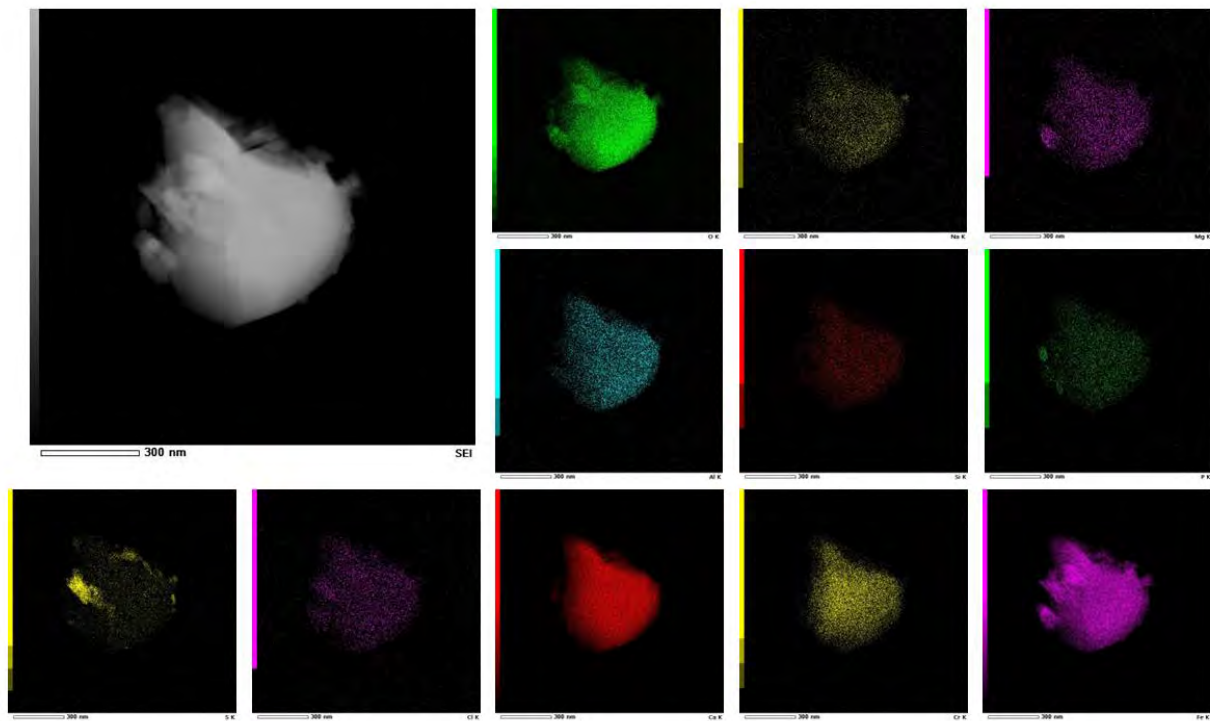


Figura EM_S5

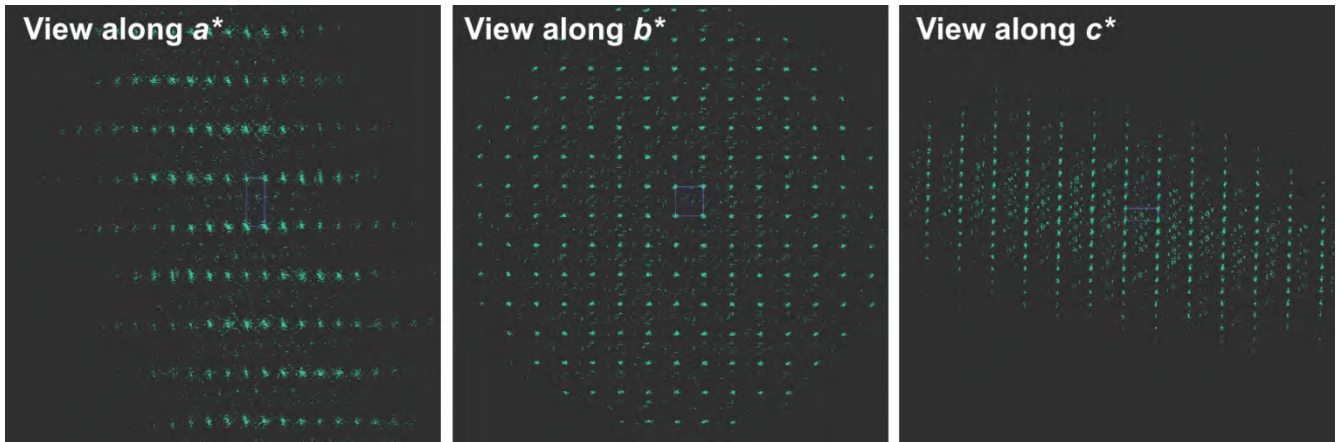


Figura EM_S6

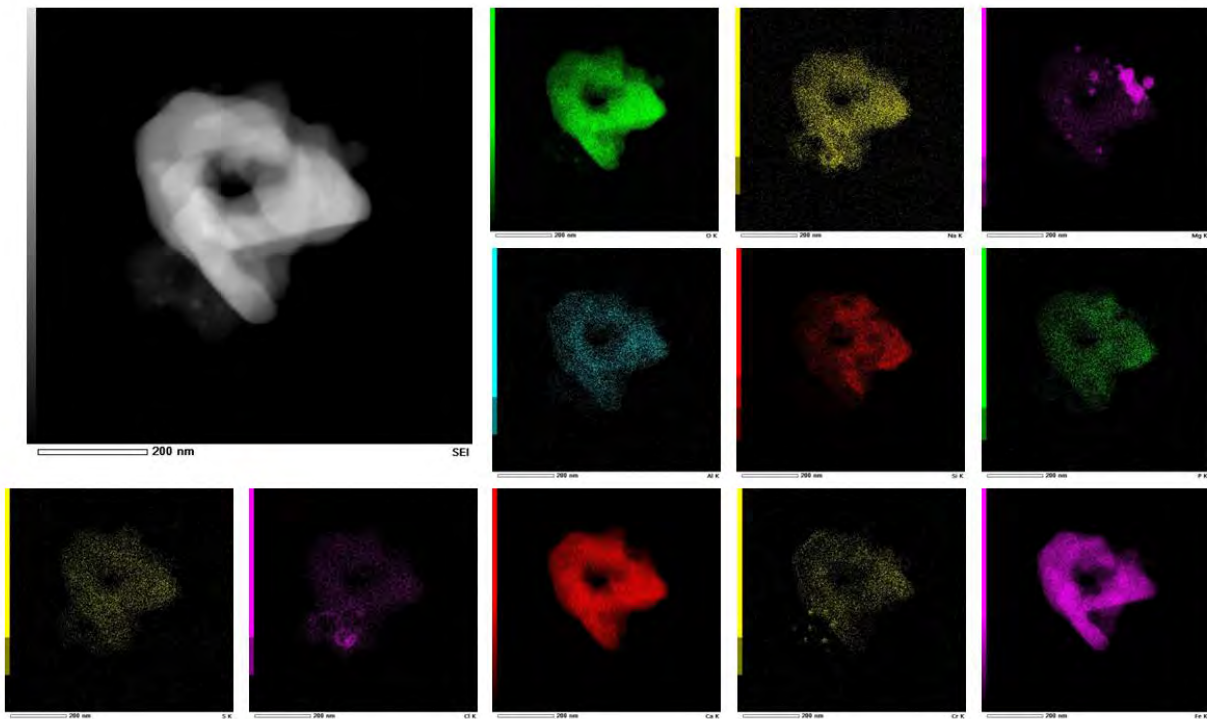


Figura EM_S7