

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

PRODUZIONE DI IDROGENO DA SCORIE DI ACCIAIERIA



Relatori

Prof. Ssa Mariachiara Zanetti

Prof. Giuseppe Campo

Candidata

Erica Guarracino

SOMMARIO

L'industria siderurgica genera ingenti quantità di sottoprodotti, noti come scorie di acciaieria, il cui impiego è tradizionalmente limitato e la cui gestione rappresenta una sfida di natura ambientale ed economica. Il presente lavoro di tesi indaga il potenziale delle scorie siderurgiche come risorsa strategica all'interno di un'economia circolare, concentrandosi sulla loro valorizzazione in due applicazioni tra loro complementari: la produzione di idrogeno e l'impiego nel calcestruzzo.

La prima parte dello studio ha riguardato la produzione di idrogeno mediante reazioni di ossidoriduzione tra scorie e acqua a temperatura controllata e costante. Ispirandosi a processi brevettati ad alta temperatura e ai risultati incoraggianti riportati in letteratura, è stata formulata l'ipotesi che specifiche tipologie di scoria potessero essere utilizzate in modo efficace come agenti reattivi. I risultati sperimentali hanno confermato un potenziale significativo, sebbene caratterizzato da una forte variabilità. In particolare, la scoria macinata proveniente da convertitore ad ossigeno basico (BOF) è risultata la più promettente, raggiungendo una resa pari a $12,41 \text{ Sm}^3 \text{ H}_2/\text{ton}$ e un recupero energetico associato di $44,33 \text{ kWh/ton}$. Al contrario, altre tipologie di scoria, come la scoria di convertitore 1, hanno fornito valori di gran lunga inferiori ($0,1056 \text{ Sm}^3/\text{ton}$ e $0,316 \text{ kWh/ton}$). Questi dati mettono in evidenza come l'efficienza del processo dipenda in maniera critica dalla composizione mineralogica e dallo stato superficiale del materiale, rendendo indispensabile un'accurata selezione e preparazione dei campioni per massimizzare la resa in idrogeno.

Parallelamente, le stesse scorie sono state utilizzate come sostituto parziale (25% in massa) della sabbia naturale nelle miscele di calcestruzzo, previa macinazione fino alla frazione granulometrica compresa tra 0,60 e 0,075 mm. Sebbene la comminuzione rappresenti un passaggio energivoro, essa è un requisito comune a entrambe le applicazioni, rendendo l'integrazione particolarmente interessante dal punto di vista tecnico ed economico. Le prove meccaniche condotte sui provini hanno fornito risultati positivi: la resistenza a compressione è risultata in media superiore di circa il 14% rispetto al calcestruzzo di riferimento privo di scoria. Tale miglioramento può essere attribuito alla maggiore rugosità delle particelle di scoria, che favorisce l'adesione con la pasta cementizia, e alla possibile attività pozzolanica di alcune fasi

minerali presenti. Questi risultati confermano come l'impiego delle scorie non comprometta le proprietà del materiale cementizio, ma possa addirittura migliorarle.

Complessivamente, i risultati mettono in luce il potenziale di un approccio integrato, in cui la produzione di idrogeno e l'impiego delle scorie nei calcestruzzi si rafforzano reciprocamente. Da un lato, l'energia recuperata sotto forma di H_2 può contribuire a compensare, almeno in parte, i costi energetici della macinazione; dall'altro, l'utilizzo nel settore edilizio consente di ridurre il consumo di sabbia naturale, risorsa sempre più scarsa, valorizzando al contempo un sottoprodotto industriale altrimenti destinato a usi marginali o allo stoccaggio.

ABSTRACT

The steel industry generates vast quantities of by-products, known as steel slags, whose use has traditionally been limited, and their management poses an environmental and economic challenge. This master's thesis investigates the potential of steel slags as a strategic resource within a circular economy, focusing on their valorization in two complementary applications: hydrogen production and use in concrete.

The first part of the study concerned hydrogen production through oxidation-reduction reactions between slags and water at constant and controlled temperature. Inspired by patented high-temperature processes and encouraging results reported in the literature, the hypothesis was formulated that specific types of slag could be effectively used as reactive agents. Experimental results confirmed a significant potential, although characterized by strong variability. In particular, the milled basic oxygen furnace (BOF) slag proved to be the most promising, achieving a yield of 12.41 Sm³/ton of H₂ and an associated energy recovery of 44.33 kWh/ton. In contrast, other slag types, such as converter slag 1, yielded far lower values (0.1056 Sm³/ton and 0.316 kWh/ton). These data highlight how the process efficiency critically depends on the mineralogical composition and the surface condition of the material, making accurate sample selection and preparation indispensable to maximize hydrogen yield.

In parallel, the same slags were used as a partial substitute (25% by mass) for natural sand in concrete mixtures, following grinding to a particle size fraction between 0.60 and 0.075 mm. Although comminution represents an energy-intensive step, it is a common requirement for both applications, making the integration particularly interesting from a technical and economic perspective. Mechanical tests conducted on the specimens provided positive results: the compressive strength was on average about 14% higher than the reference concrete without slag. This improvement can be attributed to the increased roughness of the slag particles, which promotes adhesion with the cement paste, and to the possible pozzolanic activity of some mineral phases present. These results confirm that the use of slags does not compromise the properties of the cementitious material but can even enhance them.

Overall, the results underscore the potential of an integrated approach, where hydrogen production and the use of slags in concrete mutually reinforce each other. On the one hand, the energy recovered in the form of H₂ can contribute to compensating, at least in part, for the energetic costs of grinding; on the other hand, their use in the construction sector allows for a reduction in the consumption of natural sand, an increasingly scarce resource, while valorizing an industrial by-product otherwise destined for marginal uses or storage.

This study therefore proposes an innovative vision for the management of steel slags, transforming them from a problematic waste product into a multifunctional resource, capable of generating benefits both in terms of energy and environmental impact reduction. Future perspectives involve the scale-up of these processes, validation in industrial contexts, and integration with environmental and economic analyses, such as LCA (Life Cycle Assessment), that can more precisely quantify the advantages of this strategy. Despite the remaining challenges, the results obtained demonstrate that steel slags can represent an important building block on the path towards a more sustainable industrial transition oriented towards the circular economy.

Sommario

Capitolo 1.....	18
1 Introduzione	18
1.1 Inquadramento normativo: sottoprodotti e BAT per le scorie siderurgiche	20
1.2 Valorizzazione e prospettive future delle scorie	22
1.2.1 Limiti dell'uso delle scorie	25
1.3 Contesto ed obiettivi del lavoro di tesi	25
1.4 L'importanza dell'idrogeno.....	26
1.5 Uso delle scorie nei calcestruzzi.....	27
1.6 Contributo agli obiettivi dell'Agenda 2030	28
Capitolo 2: Fondamenti teorici	29
2 Studio della termodinamica e della cinetica della reazione	29
2.1 Termodinamica.....	29
2.1.1 Acqua liquida	30
2.1.2 Eccesso di uno dei due reagenti	33
2.1.3 Acqua sottoforma di vapore	34
2.2 Cinetica.....	36
2.3 Reazione di ossido-riduzione del ferro per la produzione di H_2	37
2.3.1 Produzione teorica di H_2	37

2.4	La legge di Bond	38
<i>Capitolo 3: Test sperimentali e metodologia</i>		40
3	Materiali e metodi.....	40
3.1	Materiali	40
3.1.1	Scorie siderurgiche.....	40
3.1.2	Calcestruzzo	42
3.2	Metodi	43
3.2.1	Preparazione e Caratterizzazione dei campioni.....	43
3.3	Calcolo teorico di H ₂ con 5 g di Fe	53
3.4	Impianto sperimentale per la produzione di idrogeno	54
3.4.1	Campione di riferimento: Fe ⁰	55
3.5	Procedura Sperimentale	56
3.5.1	Preparazione del sistema:.....	56
3.5.2	Avvio della reazione	57
3.5.3	Raccolta del gas	58
3.5.4	Analisi del gas ottenuto	59
3.6	Quantificazione della perdita di gas durante l'analisi al GC.....	60
3.7	Problematiche sperimentali	62
4	Produzione di calcestruzzo con scorie di acciaieria.....	63
4.1	Preparazione dei provini	63

4.2	Trattamento e preparazione della scoria	63
4.3	Ricetta e miscelazione del calcestruzzo.....	63
4.3.1	Procedura del test di resistenza a compressione	66
4.3.2	Calcolo della resistenza	67
Capitolo 5.....		69
5	Risultati e discussione	69
5.1	Bilancio energetico: idrogeno prodotto e macinazione.....	71
5.2	Superficie specifica delle scorie	72
5.2.1	Influenza della reattività del ferro sulla produzione di H₂	73
5.3	Risultati delle prove di resistenza a compressione	74
Conclusioni		76
Bibliografia		79

LISTA DELLE FIGURE

Figura 1: Andamento della produzione globale di acciaio (1940-2020) [5].	19
Figura 2: Quantità di acciaio prodotte dai maggiori paesi del mondo [6].	19
Figura 3: scoria siderurgica [10]	20
Figura 4: La Figura mostra la distribuzione dell'utilizzo delle scorie siderurgiche nel 2020. Si osserva come le scorie da altoforno (BFS) rappresentino circa il 63% del totale e siano impiegate principalmente come aggiunta nel cemento e nel calcestruzzo (85%), con una quota minore destinata alla costruzione stradale (12%). Le scorie da acciaieria (SMS) costituiscono invece il 37% del totale e trovano applicazione soprattutto nella costruzione di strade (57%) e, in misura significativa, per usi metallurgici o stoccaggio temporaneo (25%).	24
Figura 5: Obiettivi di Sviluppo Sostenibile dell'Agenda 2030.	28
Figura 6: pesatura di un crogiolo contenente la scoria prima e dopo essiccazione.	43
Figura 7: camera di macinazione	44
Figura 8: scoria ridotta in frammenti di dimensione ridotte rispetto all'originale.	44
Figura 9: Mulino a disco vibrante	45
Figura 10: setacciatore vibrante	46
Figura 11: setacci predisposti in ordine crescente (dall'alto verso il basso).	47
Figura 12: curve granulometriche relative alla scoria convertitore 1, scoria di siviera e scoria convertitore 2.	48
Figura 13: Micrometrics TriStar II.	51
Figura 14: Raffreddamento burette contenenti i campioni.	52

Figura 15: burette alla fine del processo	52
Figura 16: Impianto di lavoro.....	55
Figura 17: Campione di riferimento Fe°	56
Figura 18: Pesatura delle scorie	57
Figura 19: reattore in funzione su piastra riscaldante	58
Figura 20: Gascromatografo.....	59
Figura 21: quantificazione del gas prodotto tramite piezometria.....	60
Figura 22: sistema sperimentale per la misurazione della perdita di gas dopo ciascuna analisi gas-cromatografica	61
Figura 23: pesatura dei vari campioni	65
Figura 24: provini di calcestruzzo standard e calcestruzzo modificato	65
Figura 25: pressa idraulica automatica per prove di resistenza sul calcestruzzo	66
Figura 26: Provino di calcestruzzo cubico subito dopo il raggiungimento del carico massimo di rottura, che ha causato una fessurazione diagonale tipica della compressione.....	67
Figura 27: Misurazione lato del provino cubico di calcestruzzo	68

LISTA DELLE TABELLE

Tabella 1: valori delle ΔH_f kJ/mol a 25°C ed i relativi C_p (J/(mol*K)).	31
Tabella 2: valori delle entropie standard e dei relativi C_p di ogni specie chimica.	32
Tabella 3: Confronto tra ΔH° , ΔS° ed ΔG° a 25°C e 100°C	33
Tabella 4: Tabella 5: valori delle ΔH_f kJ/mol a 25°C ed i relativi C_p (J/(mol*K)) per l'acqua vapore.	34
Tabella 6: confronto del ΔH° , ΔS e ΔG a 100 °C per l'acqua liquida e vapore	36
Tabella 7: Caratterizzazione delle scorie tramite diffrazione a raggi X.	41
Tabella 8: Composizione chimica in termini di ossidi della BOF macinata.	42
Tabella 9: tabella dei Work Index medi di diversi materiali.	50
Tabella 10: valori in kg del peso della bottiglia ad ogni GC.	61
Tabella 11: H_2 prodotto in L e Sm^3H_2 /ton per le tre tipologie di scorie ed il Fe°	69
Tabella 12: Valori dell'energia di Bond e dell'energia prodotta da H_2 per ciascuna scoria	71
Tabella 13: risultati BET	73
Tabella 14: Risultati prove di resistenza sul campione di calcestruzzo standard e su quello in cui si è sostituito il 25% di sabbia con la scoria di acciaieria	75

ABBREVIAZIONI

CO_2	anidride carbonica
SiO_2	biossido di silicio
CaO	ossido di calcio
MgO	ossido di magnesio
Al	alluminio
Cr	cromo
V	vanadio
Pb	piombo
Fe	ferro
H_2	idrogeno
FeO	ossido di ferro
ΔH°	entalpia standard
ΔS°	entropia standard
ΔG°	energia libera di Gibbs
ΔH_f°	entalpie di formazione
C_p	calore specifico a pressione costante
Fe_3O_4	magnetite
Fe°	ferro zero valente
BOF	basic Oxygen Furnace,
P	fosforo
Mn	magnesio
C	carbonio
P_2O_5	pentossido di fosforo
BET	<i>Brunauer–Emmett–Teller</i>
N_2	azoto
STP	<i>Standard Temperature and Pressure</i>
O_2	ossigeno
GC	gascromatografia
He	elio
H_2O_2	acqua ossigenata

TCD	<i>thermal conductivity detector</i>
EAF	<i>electric arc furnace</i>
LF	<i>ladle furnace</i>
BOF	convertitore ad ossigeno basico
BFS	scoria da altoforno
SMS	scoria da acciaieria
XRD	diffrazione a raggi X

UNITÀ DI MISURA

L	Litro
g	Grammi
K	kelvin
°C	Gradi Celsius
mol	moli
J	Joule
kJ	KiloJoule
t/ton	tonnellate
kWh	Kilowattora
µm	micrometri
Kg	kilogrammo
N	Newton
mm	millimetri
cm	centimetri
mL	millilitri
m³	Metri cubi
MPa	megapascal

Capitolo 1

L'elaborato è articolato in capitoli, pensati per accompagnare il lettore attraverso le diverse fasi del percorso di ricerca. L'introduzione fornisce una panoramica generale, delineando la struttura complessiva della tesi e anticipando gli argomenti principali:

- Capitolo 1: Introduzione. Fornisce una panoramica del problema della gestione delle scorie, delle loro proprietà e degli attuali metodi di valorizzazione.
- Capitolo 2: Basi Teoriche sulla termodinamica e cinetica della reazione di ossidoriduzione, fornendo il fondamento scientifico dell'esperimento.
- Capitolo 3: Materiali e Metodi. Illustra la strumentazione di laboratorio utilizzata, la composizione delle scorie e la procedura sperimentale adottata.
- Capitolo 4: Risultati e Discussione. Presenta e analizza i risultati ottenuti dalla produzione di idrogeno e dai test sul calcestruzzo.
- Capitolo 5: Conclusioni. Riassume i risultati principali.

1 Introduzione

Le industrie siderurgiche e metallurgiche rappresentano un pilastro fondamentale per l'economia di numerosi Paesi, fornendo i materiali di base necessari per la realizzazione e la manutenzione di infrastrutture, edifici, veicoli, impianti industriali e molte altre applicazioni quotidiane [1]. Negli ultimi sessant'anni, la produzione globale di acciaio è cresciuta in modo costante: si è passati da meno di 500 milioni di tonnellate nel 1967 a circa 1.599,5 milioni di tonnellate nel 2015, fino a raggiungere 1,88 miliardi di tonnellate nel 2022[2], [3], con un tasso di crescita medio annuo del 5% nell'ultimo decennio [4].

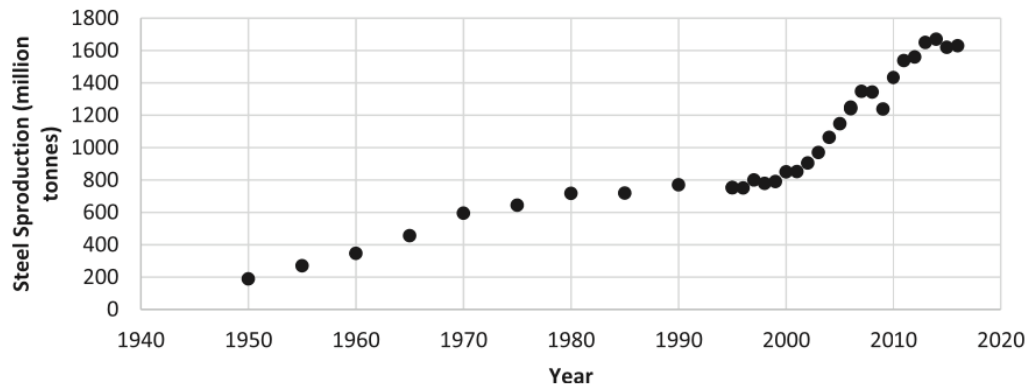


Figura 1: Andamento della produzione globale di acciaio (1940-2020) [5].

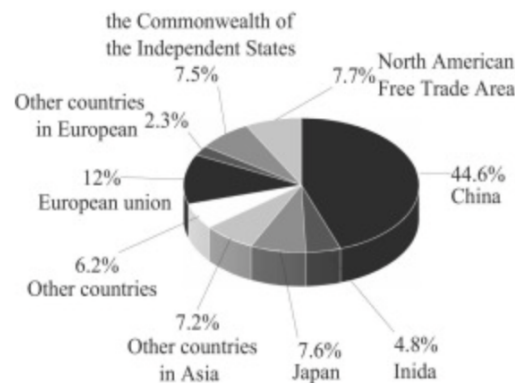


Figura 2: Quantità di acciaio prodotte dai maggiori paesi del mondo [6]

Oltre al contributo economico e occupazionale, in particolare nei principali Paesi produttori come Cina, Giappone e India [7], l'industria siderurgica è anche tra le principali responsabili del consumo energetico, della produzione di rifiuti e delle emissioni di CO₂. A livello mondiale, circa il 32,9% della produzione delle acciaierie consiste in sottoprodotti come scorie, polveri, fanghi e gas, mentre in Europa (UE28) nel 2018 sono state prodotte 167,7 milioni di tonnellate di acciaio grezzo. Le scorie di acciaieria (figura 3) rappresentano circa il 10–15% della produzione di acciaio [8], equivalenti a 200–250 milioni di tonnellate ogni anno a livello globale, con una produzione annua europea di 15–20 milioni di tonnellate [9]. La gestione tradizionale, basata sull'accumulo in discariche, ha un impatto ambientale significativo: il contatto con l'acqua genera percolati ad alto contenuto alcalino che contaminano suolo e corpi idrici, alterando gli ecosistemi locali e compromettendo la vita acquatica.



Figura 3: scoria siderurgica [10]

1.1 Inquadramento normativo: sottoprodotti e BAT per le scorie siderurgiche

La gestione delle scorie siderurgiche non può prescindere da un adeguato inquadramento normativo, poiché dalla loro classificazione dipendono non solo le modalità di trattamento e smaltimento, ma anche le opportunità di valorizzazione. In Italia, il riferimento principale è l'articolo 184-bis del D.Lgs. 152/2006, che stabilisce le condizioni in base alle quali una sostanza o un materiale derivante da un processo produttivo può essere qualificato come sottoprodotto e non come rifiuto. Secondo la normativa, tale classificazione è possibile quando ricorrono congiuntamente quattro condizioni:

1. la sostanza o l'oggetto è originato da un processo di produzione, di cui costituisce parte integrante, e il cui scopo primario non è la produzione di tale sostanza od oggetto;
2. è certo che la sostanza o l'oggetto sarà utilizzato, nel corso dello stesso o di un successivo processo di produzione o di utilizzazione, da parte del produttore o di terzi;
3. la sostanza o l'oggetto può essere utilizzato direttamente senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale;

4. l'ulteriore utilizzo è legale, ossia la sostanza o l'oggetto soddisfa, per l'utilizzo specifico, tutti i requisiti pertinenti riguardanti i prodotti e la protezione della salute e dell'ambiente e non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o la salute umana [11].

Alla luce di questi criteri, le scorie di acciaieria, se adeguatamente trattate e destinate a impieghi specifici, possono essere considerate sottoprodotti e non rifiuti. Ciò rappresenta un passaggio fondamentale per superare la tradizionale visione delle scorie come materiale di scarto, aprendo invece alla possibilità di un loro riutilizzo in settori a maggiore valore aggiunto, in coerenza con i principi dell'economia circolare.

Accanto alla nozione di sottoprodotto, la normativa europea introduce anche il concetto di End of Waste (art. 184-ter del D.Lgs. 152/2006), secondo cui un materiale, inizialmente qualificato come rifiuto, può cessare di essere tale se, a seguito di un'operazione di recupero, soddisfa specifici criteri di utilizzo:

1. la sostanza o l'oggetto è comunemente utilizzato per scopi specifici;
2. esiste un mercato o una domanda per tale sostanza o oggetto;
3. la sostanza o l'oggetto soddisfa i requisiti tecnici per gli scopi specifici e rispetta la normativa vigente e le norme esistenti sui prodotti;
4. l'uso della sostanza o dell'oggetto non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o sulla salute umana [11].

Mentre il sottoprodotto non acquisisce mai lo status di rifiuto, l'End of Waste rappresenta il passaggio da rifiuto a risorsa, costituendo un ulteriore strumento normativo per favorire il riciclo e l'impiego sostenibile dei materiali.

A livello europeo, ulteriore riferimento è costituito dai BREF (Best Available Techniques Reference Documents), che raccolgono le BAT (Best Available Techniques) applicabili al settore siderurgico. Tali documenti indicano le pratiche industriali più efficaci e sostenibili, con l'obiettivo di ridurre l'impatto ambientale dei processi produttivi e promuovere un uso efficiente delle risorse. Per quanto riguarda le scorie, le BAT raccomandano in particolare:

- il recupero come aggregati per l'edilizia e per la realizzazione di infrastrutture stradali;

- l'impiego come materie prime secondarie in cementifici e in altri processi industriali;
- il trattamento e la riduzione granulometrica al fine di migliorarne la stabilità chimica e le prestazioni tecniche;
- la riduzione del conferimento in discarica, privilegiando pratiche di recupero e riciclo [11].

L'adozione di tali pratiche consente di trasformare un materiale percepito come rifiuto in una risorsa, con vantaggi ambientali ed economici significativi. L'approccio normativo e tecnico evidenziato, che va dalla classificazione come sottoprodotto alle raccomandazioni contenute nelle BAT, costituisce dunque il quadro di riferimento entro cui si colloca il presente lavoro di ricerca, volto a indagare modalità innovative di valorizzazione delle scorie siderurgiche.

1.2 Valorizzazione e prospettive future delle scorie

Le scorie siderurgiche si formano durante le fasi di raffinazione e fusione nei BOF, negli *Electric Arc Furnaces* (EAF) e nelle fasi di affina del metallo, come nel forno a pozzetto [12],[13].

Le scorie presentano una composizione ricca in SiO_2 , CaO , MgO e Al , derivanti dalle materie prime impiegate nei processi produttivi [14]. Queste caratteristiche conferiscono loro proprietà interessanti, come l'alcalinità e la capacità di interagire con gas e fluidi, rendendole potenzialmente utilizzabili in diversi ambiti: edilizia (aggregati per strade e calcestruzzo), produzione di cemento e clinker, materiali da riempimento e sottofondi[15] . Tuttavia, tali applicazioni non sempre riescono a smaltire la totalità dei volumi prodotti, comportando accumuli e problematiche di gestione [16].

Poiché raffreddate rapidamente, le scorie possono assumere strutture vitree e cristalline diverse secondo il metodo di solidificazione, che ne influenza la reattività, densità, porosità e stabilità minerale [17].

Nell'Unione Europea, la gestione e il recupero dei rifiuti industriali, comprese le scorie siderurgiche, sono disciplinati principalmente dalla Direttiva quadro sui rifiuti 2008/98/CE (*Waste Framework Directive*). Questa direttiva costituisce il riferimento normativo generale a livello comunitario e introduce il principio della gerarchia dei rifiuti, che stabilisce un ordine di priorità nella gestione: prevenzione, preparazione per il riutilizzo, riciclaggio, recupero di altro tipo (ad esempio, energetico) e, solo come ultima opzione, smaltimento. Inoltre, la direttiva pone le basi per il passaggio a un modello di economia circolare, promuovendo l'utilizzo dei residui industriali come risorse secondarie [18].

In Italia, il recupero e la valorizzazione delle scorie sono regolamentati anche da normative nazionali specifiche, tra cui il Decreto del Ministero dell'Ambiente 5 febbraio 1998 e successivi aggiornamenti. Questo decreto definisce le tipologie di rifiuti non pericolosi che possono essere sottoposte ad operazioni di recupero senza necessità di autorizzazione preventiva, a condizione che rispettino determinati requisiti tecnici e limiti di concentrazione per gli inquinanti. Nel caso delle scorie siderurgiche, il decreto consente il loro impiego, ad esempio, come aggregati per la produzione di calcestruzzi, rilevati stradali o sottofondi, purché venga garantita la tutela ambientale [19].

Secondo i dati più recenti, nel 2018 in Europa sono state prodotte circa 19,2 milioni di tonnellate di scorie di altoforno e 15,7 milioni di tonnellate di scorie da forni per la produzione di acciaio. Le prime comprendono la scoria granulata e quella raffreddata ad aria, mentre le seconde derivano dai processi di convertitore ad ossigeno, forni ad arco elettrico e metallurgia secondaria.

Il tasso di utilizzo delle scorie varia in funzione del tipo di materiale, del Paese e della singola struttura siderurgica. Nel 2018, una parte consistente delle scorie di altoforno è stata impiegata come additivo in cemento e calcestruzzo, nella costruzione di strade o in altre applicazioni. Per quanto riguarda le scorie di acciaieria, circa il 73% è stato valorizzato in differenti applicazioni industriali e civili [9](figura 4).

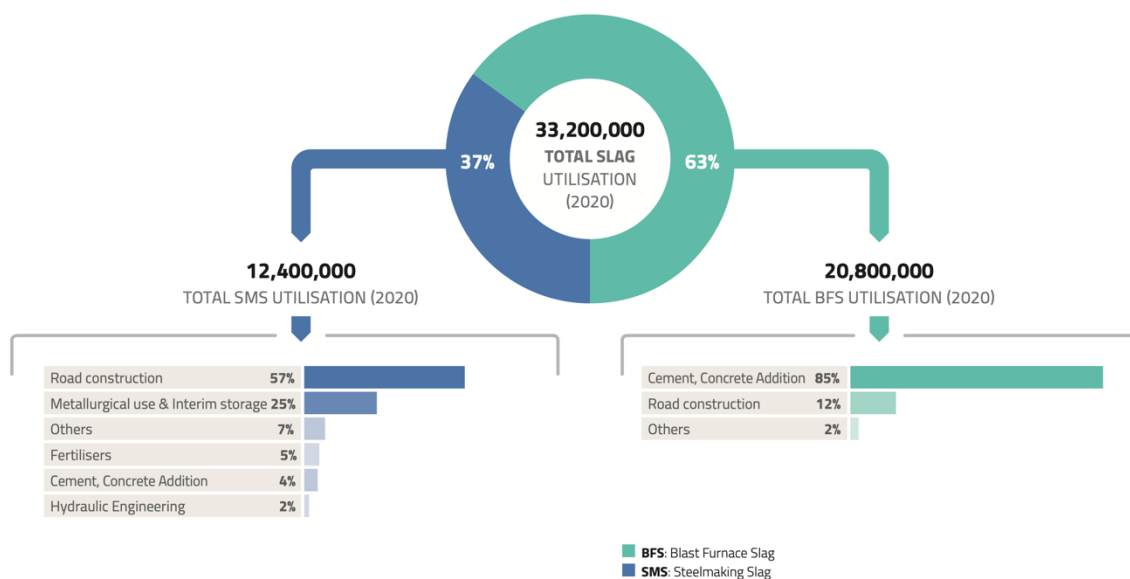


Figura 4: La Figura mostra la distribuzione dell'utilizzo delle scorie siderurgiche nel 2020. Si osserva come le scorie da altoforno (BFS) rappresentino circa il 63% del totale e siano impiegate principalmente come aggiunta nel cemento e nel calcestruzzo (85%), con una quota minore destinata alla costruzione stradale (12%). Le scorie da acciaieria (SMS) costituiscono invece il 37% del totale e trovano applicazione soprattutto nella costruzione di strade (57%) e, in misura significativa, per usi metallurgici o stoccaggio temporaneo (25%).

[9].

La crescente necessità di una produzione industriale a basse emissioni di carbonio ha spinto la ricerca verso soluzioni innovative. Oggi, le scorie di acciaieria non sono più viste solo come un problema di smaltimento, ma come una risorsa: il loro impiego nei processi di sequestro del carbonio e, più recentemente, nella produzione di idrogeno, apre nuove prospettive per la decarbonizzazione industriale e per una gestione più sostenibile dei sottoprodotti [20], [21].

La decarbonizzazione industriale si riferisce al processo di riduzione sostanziale delle emissioni di CO₂ generate dai processi industriali, mediante:

- l'aumento dell'efficienza energetica;
- la sostituzione di combustibili fossili con fonti rinnovabili o vettori puliti (come l'idrogeno verde);
- l'adozione di tecnologie di cattura, stoccaggio e utilizzo della CO₂;
- la rimozione diretta di CO₂ dall'atmosfera (laddove è possibile) [22], [23]

1.2.1 Limiti dell'uso delle scorie

Nonostante le numerose prospettive di riutilizzo, l'impiego delle scorie di acciaieria è tuttora limitato da alcuni fattori tecnici, ambientali e normativi. Dal punto di vista tecnico, la presenza di ossidi liberi di calcio e magnesio può causare fenomeni di espansione volumetrica e instabilità dimensionale nei materiali in cui le scorie vengono incorporate, compromettendone la durabilità [14], [15]. Inoltre, la composizione chimico-mineralogica è spesso variabile in funzione del processo produttivo, rendendo complessa la standardizzazione del materiale e il suo impiego in applicazioni ad alte prestazioni.

Sul piano ambientale, la possibilità di lisciviazione di metalli pesanti come Cr, V e Pb, unita all'elevata alcalinità dei percolati, rappresenta una criticità rilevante in caso di contatto con suoli e acque superficiali o sotterranee [24],[25]. Per questo motivo, le normative europee e nazionali richiedono il superamento di test di cessione e di conformità ambientale prima dell'impiego delle scorie in edilizia o in altre applicazioni civili [9].

Infine, nonostante l'inquadramento nell'ottica dell'“*End of Waste*” e dell'economia circolare, persistono ostacoli legati alla percezione sociale e alla frammentazione normativa nei diversi Paesi membri dell'UE, che rallentano una piena valorizzazione industriale delle scorie [26], [27].

1.3 Contesto ed obiettivi del lavoro di tesi

Il presente lavoro di tesi si propone di esplorare strategie innovative per la valorizzazione delle scorie industriali, in un'ottica di economia circolare. In particolare, si considerano due modalità complementari di utilizzo: la produzione di idrogeno tramite reazioni redox tra scorie e acqua, condotta ad una temperatura di processo di 100°C mediante piastra riscaldante (Durante le prove sperimentali, si è osservato che l'efficienza della reazione redox, valutata in termini di quantità di idrogeno prodotto per unità di scoria) e l'impiego delle stesse scorie come sostituto parziale della sabbia naturale nel calcestruzzo.

Queste due applicazioni non sono alternative, ma si integrano tra loro: per poter essere impiegate nel calcestruzzo, le scorie devono essere ridotte dimensionalmente mediante macinazione, un'operazione che comporta un consumo energetico significativo, stimabile con la legge di Bond [28]. Parte di questa energia può essere recuperata dall'idrogeno prodotto nel processo, ottimizzando il bilancio energetico complessivo.

Questo lavoro pone le basi per verificare la possibilità di adottare un approccio integrato alla gestione delle scorie prodotte nel settore siderurgico, in cui la valorizzazione energetica e l'impiego nel calcestruzzo possano risultare complementari, contribuendo alla riduzione dell'impatto ambientale e al miglioramento dell'efficienza dei processi industriali.

1.4 L'importanza dell'idrogeno

L'idrogeno è considerato un'importante fonte di energia pulita, con applicazioni in diversi settori come la chimica, i trasporti e la produzione di elettricità [29]. La sua produzione ed il suo utilizzo sono destinati a crescere nel tempo, soprattutto nel caso di idrogeno ottenuto da fonti rinnovabili, grazie alla riduzione delle emissioni inquinanti e alla sua elevata densità energetica.

Attualmente, la produzione avviene prevalentemente tramite *steam reforming* degli idrocarburi fossili, processo che comporta elevate emissioni di CO₂ e contribuisce al cambiamento climatico [30]. Per questo motivo, è fondamentale individuare metodi alternativi più sostenibili ed economicamente vantaggiosi.

Un'opzione nota è rappresentata dall'ossidazione del ferro da parte del vapore acqueo, che rilascia idrogeno a temperature relativamente elevate nel cosiddetto *steam-iron process*. Questa tecnica ha suscitato interesse in relazione ai sistemi di stoccaggio e fornitura di idrogeno [31]. L'FeO prodotto può essere successivamente ridotto con H₂ a Fe (o a FeO in forme più ridotte), consentendo un ciclo rigenerativo nella produzione di idrogeno.

Due dei metodi più promettenti per ottenere idrogeno quasi puro in modo pulito sono:

- L'elettrolisi dell'acqua, che consiste nella scissione delle molecole di H₂O in idrogeno e ossigeno mediante l'applicazione di una corrente elettrica. Il processo coinvolge due

semireazioni, a cui partecipano un'anodo e un catodo separati da un elettrolita e, nelle tecnologie più efficienti, da una membrana che impedisce la miscelazione dei gas prodotti [32]. Se l'elettricità utilizzata proviene da fonti rinnovabili (solare, eolico, idroelettrico), l'idrogeno così ottenuto viene definito idrogeno verde e rappresenta una tecnologia a zero emissioni dirette.

- I cicli termochimici, che prevedono sequenze di reazioni redox condotte ad alte temperature (generalmente tra 500 °C e 2000 °C), nelle quali un materiale ossido si ossida e si riduce ciclicamente, favorendo la scissione dell'acqua in H₂ e O₂ senza il diretto impiego di elettricità. Un esempio è il ciclo redox del ferro, che rappresenta un caso di scissione termochimica dell'acqua e in cui l'efficienza termochimica può raggiungere valori del 30-40% in configurazioni sperimentali [23]. Tali processi presentano il vantaggio di poter essere alimentati non solo da fonti rinnovabili ad alta temperatura, come l'energia solare a concentrazione, ma anche dal calore di scarto proveniente da attività industriali, trasformando così una forma di energia secondaria in un vettore pulito e ad alto valore aggiunto come l'idrogeno. Sebbene si tratti di tecnologie ancora in fase di sviluppo, la letteratura evidenzia un crescente interesse verso questi sistemi, che potrebbero contribuire in maniera significativa alla decarbonizzazione dei processi industriali e alla transizione energetica.

Dato che il ferro metallico non rientra tra i *critical raw materials* individuati dall'Unione Europea [33] ed è facilmente reperibile su scala globale, rappresenta un candidato ideale per l'impiego in cicli redox destinati alla produzione sostenibile di idrogeno.

1.5 Uso delle scorie nei calcestruzzi

Le scorie siderurgiche rappresentano un possibile materiale secondario per la produzione di calcestruzzo, in quanto possono sostituire parzialmente la sabbia e essere impiegate come aggregato fine. Il loro impiego è considerato vantaggioso dal punto di vista ambientale, poiché consente di ridurre il consumo di sabbia naturale e valorizza i rifiuti industriali, contribuendo all'economia circolare [6], [9].

Diversi studi indicano che una sostituzione della sabbia con scoria compresa tra il 10% e il 25% in peso può rappresentare un buon compromesso tra sostenibilità e prestazioni del calcestruzzo.

Motz e Geiseler (2001) [14] hanno evidenziato che l'impiego di scorie siderurgiche nei materiali da costruzione può ridurre il consumo di risorse naturali senza compromettere le proprietà meccaniche del calcestruzzo. Shen et al. (2004) [34], hanno mostrato che, a queste percentuali, le scorie mantengono caratteristiche mineralogiche stabili e possono migliorare la durabilità e la resistenza chimica del calcestruzzo. Tuttavia, la presenza di ossidi liberi di calcio e magnesio può generare fenomeni di espansione volumetrica indesiderata, richiedendo una progettazione attenta della miscela. Inoltre, il *Critical Raw Materials Act* [35] sottolinea l'importanza di valorizzare materiali secondari come le scorie siderurgiche per promuovere un uso sostenibile delle risorse.

Le normative europee e italiane (UNI EN 206-1) stabiliscono le specifiche minime per l'impiego di materiali secondari nei calcestruzzi, incluse classi di resistenza, diametro massimo dell'aggregato e consistenza. Nonostante i risultati promettenti riportati in letteratura, permangono alcune lacune, quali la standardizzazione della qualità delle scorie, la durabilità a lungo termine dei calcestruzzi contenenti scorie e l'ottimizzazione delle proporzioni di sostituzione [36],[37] .

1.6 Contributo agli obiettivi dell'Agenda 2030

Il lavoro svolto si inserisce nel più ampio quadro degli obiettivi delineati dall'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile (figura 5), contribuendo in particolare a tre dei Goal promossi dalle Nazioni Unite. Il primo è il Goal 7 – Energia pulita e accessibile, a cui si collega la valutazione della produzione di idrogeno come vettore energetico a basse emissioni, capace di sostenere la transizione verso sistemi più sostenibili. Il secondo è il Goal 9 – Imprese, innovazione e infrastrutture, richiamato dallo sviluppo di soluzioni tecnologiche innovative per la valorizzazione delle scorie siderurgiche e dal loro impiego nel settore delle costruzioni. Infine, il Goal 12 – Consumo e produzione responsabili trova piena rispondenza nella riduzione del consumo di risorse naturali, come la sabbia, e nella valorizzazione di un sottoprodotto industriale che, invece di essere destinato allo smaltimento, viene reintrodotta in un ciclo produttivo a valore aggiunto.



Figura 5: Obiettivi di Sviluppo Sostenibile dell'Agenda 2030

Capitolo 2: Fondamenti teorici

2 Studio della termodinamica e della cinetica della reazione

La produzione di idrogeno da scorie industriali attraverso la reazione con acqua a temperature elevate è un processo che deve essere analizzato da un punto di vista termodinamico e cinetico. Questi due aspetti sono cruciali per comprendere la fattibilità, l'efficienza e le condizioni ottimali della reazione.

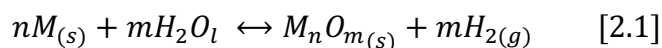
2.1 Termodinamica

Per valutare la fattibilità e la spontaneità della reazione tra le scorie e l'acqua, è indispensabile analizzare i principi termodinamici che la governano. A tal fine, ci si concentra su tre parametri chiave a 100°C (373 K) (temperatura raggiunta dall'acqua durante i test in laboratorio):

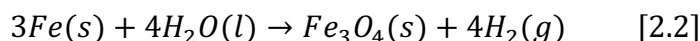
- Variazione di entalpia standard (ΔH°): rappresenta la quantità di calore assorbito o rilasciato da una reazione a pressione costante. Un valore positivo ($\Delta H^\circ > 0$) indica una reazione endotermica, che assorbe calore dall'ambiente; un valore negativo ($\Delta H^\circ < 0$) indica una reazione esotermica, che rilascia calore.
- Variazione di entropia ΔS° : misura il grado di disordine o di casualità di un sistema. Un valore positivo ($\Delta S^\circ > 0$) indica che il sistema diventa più disordinato.
- Variazione di energia libera di Gibbs (ΔG°): questo è il parametro più importante per determinare la spontaneità di una reazione. Una reazione è considerata spontanea se il ΔG° è negativo ($\Delta G^\circ < 0$), il che significa che può procedere senza un apporto esterno di energia.

La termodinamica è fondamentale per analizzare la direzione e la spontaneità di una reazione chimica. Nel contesto della produzione di idrogeno da scorie, la reazione di ossidoriduzione non è limitata al solo ferro, ma coinvolge potenzialmente tutti i metalli riducibili presenti nel materiale.

La reazione redox generica tra un metallo (M) e il vapore acqueo può essere descritta dalla seguente equazione:



Tuttavia, l'attenzione principale viene posta sul ferro (Fe), il metallo più abbondante e reattivo nelle scorie. La reazione specifica che coinvolge il ferro è:



Questo processo non è una scoperta recente. L'utilizzo di metalli e acqua per produrre idrogeno è una tecnologia storicamente consolidata. Già nel 1903, l'ingegnere britannico Howard Lane inventò il "*Lane hydrogen producer*", un apparecchio che, pur essendo una modifica di un processo già noto, riuscì a ottimizzare la produzione di idrogeno. Lane basò il suo lavoro sul principio per cui l'acqua, sotto forma di vapore, si decompone a contatto con il ferro incandescente [38].

Nei calcoli termodinamici si è considerato in primo luogo il caso in cui l'acqua sia in fase liquida, in accordo con quanto avviene nel sistema sperimentale: la reazione di ossidoriduzione si innesca infatti al contatto diretto tra scoria e $H_2O_{(l)}$ a circa 100 °C. Per completezza è stato inoltre analizzato anche il caso in cui l'acqua sia assunta in fase vapore. Questo confronto permette di valutare l'influenza dello stato fisico del reagente sui parametri termodinamici e sulla spontaneità della reazione.

2.1.1 Acqua liquida

2.1.1.1 Entalpia

La variazione di entalpia standard è data dalla differenza tra le ΔH_f° dei prodotti e dei reagenti. Queste ultime sono generalmente tabulate a 25°C (298 K). Tuttavia, si può stimare il loro valore a 100°C (373K) utilizzando la legge relazione di Kirchhoff:

$$\Delta H_f(T_2) = \Delta H_f(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad [2.3]$$

Dove:

- $T_1 = 298 K$

- $T_2 = 373\text{ K}$
- C_p è il calore specifico a pressione costante

Se le capacità termiche C_p sono pressoché costanti in questo intervallo, possiamo così approssimare:

$$\Delta H_f(373\text{ K}) = \Delta H_f(298\text{ K}) + C_p * \Delta T = \Delta H_f(298\text{ K}) + C_p * (T_2 - T_1) \quad [2.4]$$

I valori delle entalpie di formazione standard $\Delta H_f^\circ(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$ a 25°C ed i relativi $C_p(\frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}})$ sono tabulati nella tabella sottostante.

SOSTANZA	$\Delta H_f(\text{kJ/mol})$	$C_p(\frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}})$
Fe (s)	0	25.1
H_2O , liquida	-285.8	75.3
Fe_3O_4 (s)	-1118	110.5
H_2 (gas)	0	28.8

Tabella 1: valori delle ΔH_f kJ/mol a 25°C ed i relativi C_p (J/(mol*K)).

Si stimino le entalpie a 100°C dei reagenti ed i prodotti utilizzando l'equazione [2.4]:

Per H_2O liquida si ha:

$$\Delta H_{f_{H_2O}}(373\text{ K}) \approx -285.8 + (0.0753 * 75) = -280.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Per la magnetite (Fe_3O_4):

$$\Delta H_{f_{Fe_3O_4}}(373\text{ K}) = -1109.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Quindi, l'entalpia totale di reazione a 100°C risulta essere:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(373\text{ K}) &= [(\Delta H_{f_{Fe_3O_4}} + 4 * (\Delta H_{f_{H_2}}))] - [3 * (\Delta H_{f_{Fe}}) + 4 * (\Delta H_{f_{H_2O}})] \\ &= [(-1107) + 4(0)] - [3(0) + 4(-280.1)] = 13.61\text{ kJ} \end{aligned}$$

La reazione è endotermica $\Delta H^\circ > 0$, quindi assorbe calore anziché rilasciarlo e ha bisogno di calore per avvenire.

2.1.1.2 Entropia

La ΔS° a 100°C è stata calcolata in modo analogo:

$$S^\circ(373 \text{ K}) \approx S^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298}^{373} \frac{C_p}{T} dT \quad [2.5]$$

e si assuma il calore specifico C_p costante. Risulta, quindi:

$$S^\circ(373 \text{ K}) = S^\circ(298 \text{ K}) + C_p * \ln\left(\frac{373}{298}\right) \quad [2.6]$$

Le entropie standard per le varie specie chimiche sono tabulate:

SOSTANZA	S° a 298K	$C_p(\frac{J}{mol \cdot K})$ a 373K
Fe (s)	27.3	25.1
H_2O , liquida	69.9	75.3
Fe_3O_4 (s)	146.4	110.5
H_2 (gas)	130.7	28.8

Tabella 2: valori delle entropie standard e dei relativi C_p di ogni specie chimica

Il calcolo porta ad un valore di:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ(373 \text{ K}) &= [S^\circ_{Fe_3O_4} + 2 * S^\circ_{H_2}] - [2 * S^\circ_{Fe} + 4 * S^\circ_{H_2O}] = \\ &= [171.2 + 4 * (136.9)] - [3 * (32.7) + (4 * 86.3)] = 0.2824 \frac{kJ}{K} \end{aligned}$$

Questo valore positivo è in linea con la produzione di idrogeno gassoso, che aumenta significativamente il disordine del sistema.

2.1.1.3 Energia libera di Gibbs

L'energia libera di Gibbs si può ricavare dalla formula di Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [2.7]$$

Sostituendo i valori del ΔH° e del ΔS° con quelli appena ricavati, e ponendo $T=373\text{K}$, si ottiene:

$$\Delta G^\circ = 13.61 - (373 * 0.2824) = -91.9 \text{ kJ}$$

La reazione a 100°C è spontanea ($\Delta G^\circ < 0$). Calcolando i vari parametri termodinamici alla temperatura standard di 25°C (298 K) è possibile eseguire un confronto tra i vari risultati ottenuti ed osservabili nella tabella 3:

PARAMETRO ($\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$)	298 K	373 K
ΔH°	25.2	13.4
ΔS°	0.3077	0.2824
ΔG°	-89.6	-91.9

Tabella 3: Confronto tra ΔH° , ΔS° ed ΔG° a 25°C e 100°C

A temperature più alte la reazione diventa meno endotermica, ciò significa che richiede meno energia per avvenire. Inoltre, la spontaneità della reazione a 100°C è maggiore di quella a 25°C in quanto ΔG° risulta essere un valore più negativo e questo conferma che la reazione è favorita a temperature elevate.

2.1.2 Eccesso di uno dei due reagenti

L'esperimento presentato in questo lavoro di tesi considera la reazione in presenza di un eccesso di H_2O . Si analizzano, quindi, gli effetti dovuti all'eccesso di uno dei due reagenti.

Nel caso in cui si ha un eccesso di H_2O si verificano diversi effetti sulla reazione:

- L'equilibrio si sposta verso destra secondo il principio di *Le Châtelier* perché il sistema cercherà di consumare più H_2O per ristabilire l'equilibrio. La conseguenza è una maggiore produzione di Fe_3O_4 ed idrogeno.
- Si ha un aumento della velocità di reazione perché con una maggiore disponibilità di molecole di H_2O , aumenta la probabilità di collisione di queste ultime con gli atomi di

Fe. La reazione, quindi, potrebbe risultare più rapida, specialmente a temperature elevate.

Se è il Fe il reagente in eccesso, allora:

- La reazione continua fino a consumare tutta l'acqua disponibile per poi terminare.
- L'eccesso di ferro non reagito rimane sottoforma di solido.

2.1.3 Acqua sottoforma di vapore

Un'altra situazione che è necessario considerare in modo da poter verificare le condizioni ottimali in cui può avvenire la reazione di ossidazione del ferro per produrre idrogeno, è quella in cui si considera H_2O come vapore.

2.1.3.1 Entalpia

Bisogna considerare nuovamente le entalpie di ciascuna specie chimica (come nel caso precedente), ma questa volta si fa riferimento all'acqua vapore:

SOSTANZA	$\Delta H_f (kJ/mol)$	$C_p (\frac{J}{mol * K})$
Fe (s)	0	25.1
H_2O, vapore	-241.8	33.6
$Fe_3O_4(s)$	-1118	110.5
$H_2(gas)$	0	28.8

Tabella 4: Tabella 5: valori delle ΔH_f kJ/mol a 25°C ed i relativi C_p (J/(mol*K)) per l'acqua vapore.

La temperatura è sempre a 100°C, quindi, l'equazione da dover considerare è la (2.3).

Seguendo esattamente gli stessi passi del caso con acqua liquida, si ottengono:

$$\Delta H_{298K} = [-1118.4 + 4 * 0] - [3 * 0 + 4 * (-241.8)] = -151.2 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta C_p = C_p(Fe_3O_4) + 4C_p(H_2) - [3C_p(Fe) + 4C_p(H_2O)] = 14.9 \frac{J}{mol * K}$$

Quindi, l'entalpia totale di reazione a 100°C risulta essere:

$$\Delta H^\circ_{373K} = -151.2 + 14.9 * (373 - 298) = -150 \frac{kJ}{mol}$$

La reazione è esotermica $\Delta H^\circ < 0$, quindi cede calore anziché assorbirlo, come, invece, avveniva prima.

2.1.3.2 Entropia

Per il calcolo dell'entropia, bisogna utilizzare l'equazione (2.6) ed utilizzare i seguenti dati standard di entropia molare a 298 K e di calore specifico a 373 K:

SOSTANZA	S° a 298K	$C_p(\frac{J}{mol \cdot K})$ a 373K
Fe (s)	27.3	25.1
H_2O, vapore	188.7	33.6
$Fe_3O_4(s)$	146.4	110.5
$H_2(gas)$	130.7	28.8

Si può, così, ricavare:

$$\Delta C_p = C_p(Fe_3O_4) + 4C_p(H_2) - [3C_p(Fe) + 4C_p(H_2O)] = 14.9 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta S^\circ_{298K} = -167.5 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta S_{373K} = -167.5 + 14.9 * \ln\left(\frac{373}{298}\right) \approx -164.2 \frac{J}{mol \cdot K}$$

2.1.3.3 Energia libera di Gibbs

L'energia libera di Gibbs si ottiene dalla formula (2.6) e sostituendo i valori del ΔH° e del ΔS° con quelli appena ricavati, e ponendo $T=373K$, si ottiene:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -150 - 373 * (-0.1644) = -150 + 61.3 = -88.7 \frac{kJ}{mol}$$

Nella seguente tabella è riportato un confronto finale tra le due condizioni esaminate a 100°C:

CONDIZIONE H_2O	$\Delta H^\circ (kJ)$	$\Delta S \left(\frac{J}{K}\right)$	$\Delta G \left(\frac{kJ}{mol}\right)$
Liquida	+13.61	+282.4	-91.9
Gassosa (vapore)	-150	-164.2	-88.7

Tabella 6: confronto del ΔH° , ΔS e ΔG a 100 °C per l'acqua liquida e vapore

Si può concludere che, a 100°C, le reazioni sono spontanee sia con acqua liquida che vapore nonostante i ΔH°_f ed i ΔS cambino drasticamente. Questo perché il ΔG è quasi identico perché il contributo entalpico ed entropico si bilanciano alla temperatura in esame.

2.2 Cinetica

Mentre l'analisi termodinamica conferma la spontaneità della reazione di ossidoriduzione a 100 °C, la cinetica ne determina la velocità, un fattore cruciale per l'efficienza del processo. La reazione tra il Fe solido presente nella scoria e l' H_2O liquida è un processo eterogeneo la cui velocità è fortemente influenzata da tre fattori principali:

- **Temperatura:** agisce sulla velocità di reazione aumentando l'energia cinetica delle molecole e quindi la frequenza delle collisioni efficaci tra H_2O e Fe.
- **Superficie di contatto:** è il fattore più critico. Maggiore è la superficie specifica delle particelle di scoria, maggiore è la velocità di reazione. Un'area superficiale elevata (misurata con il metodo BET) offre più siti attivi dove la reazione può avvenire.
- **Passivazione:** La cinetica può essere limitata dalla formazione di uno strato di ossido di ferro sulla superficie delle particelle di scoria. Questo strato può bloccare la diffusione dell'acqua verso il ferro non ossidato, rallentando o addirittura fermando la reazione prima del completo esaurimento dei reagenti.

La comprensione di questi principi è essenziale per interpretare i dati sperimentali e valutare l'efficienza complessiva del processo.

2.3 Reazione di ossido-riduzione del ferro per la produzione di H_2

La reazione di ossido-riduzione del ferro rappresenta uno dei principali meccanismi chimici utilizzati per la produzione di idrogeno da materiali contenenti ferro, come scorie metallurgiche o Fe^o . La reazione si riferisce all'equazione (2.1):

La velocità e l'efficienza della reazione dipendono da diversi fattori fisico-chimici: la superficie specifica del materiale influenza l'accessibilità dei siti reattivi; la porosità e la distribuzione granulometrica determinano la diffusione dell'acqua all'interno del solido; lo stato chimico del ferro (metallico o parzialmente ossidato) influisce direttamente sulla quantità di H_2 ottenibile. Scorie o materiali con Fe^o ed elevata superficie attiva mostrano generalmente una resa più alta, mentre materiali poco porosi o con ferro ossidato producono quantità inferiori di H_2 .

La reazione di ossido-riduzione del ferro è quindi fondamentale sia per la progettazione di esperimenti di produzione di idrogeno, sia per il confronto tra produzione teorica e reale, costituendo un punto di riferimento consolidato nello stato dell'arte per la valorizzazione di scorie metallurgiche e materiali ferrosi come fonti di energia sostenibile.

2.3.1 Produzione teorica di H_2

Dall'equazione (2.1) si ricava che ogni 3 moli di Fe reagiscono con 4 moli di H_2O , producendo 4 moli di H_2 . Di conseguenza, è possibile stimare il numero teorico di moli di H_2 a partire dalla quantità di Fe presente nel materiale:

$$n_{H_2, teorico} = \frac{4}{3} * n_{Fe} \quad [2.7]$$

dove:

- n_{Fe} = moli di ferro presenti nel campione e determinate come:

$$n_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} \quad [2.8]$$

- m_{Fe} = massa di ferro (g)
- M_{Fe} = 55,854 g/mol = peso molecolare del ferro

Una volta note le moli di H_2 teoriche, il volume corrispondente può essere calcolato considerando le condizioni standard (0 °C, 1 atm), dove 1 mole di gas occupa 22,4 L:

$$V_{H_2,teorico} = n_{H_2,teorico} * 22,4 \frac{L}{mol} \quad [2.9]$$

Questa procedura consente di stabilire un limite teorico massimo di produzione di idrogeno, utile per confrontare l'efficienza sperimentale dei materiali e dei processi impiegati.

2.4 La legge di Bond

Un aspetto fondamentale nello studio dei processi di macinazione è la valutazione dell'energia necessaria per ridurre un materiale da una certa dimensione iniziale a una finale.

La riduzione dimensionale dei materiali solidi può essere descritta mediante diverse leggi energetiche, tra le quali le più note sono quelle di *Kick*, *Rittinger* e *Bond*. La legge di *Kick* assume che l'energia necessaria alla frantumazione sia proporzionale alla riduzione di volume delle particelle ed è quindi più adatta a processi di frantumazione grossolana. La legge di *Rittinger*, al contrario, correla l'energia richiesta con la superficie specifica creata, risultando più rappresentativa nei processi di macinazione fine [28].

La legge di *Bond* costituisce un approccio intermedio e si è affermata come la più utilizzata in ambito industriale. Essa si basa su un'analisi empirica dei dati sperimentali e fornisce una correlazione affidabile per intervalli granulometrici intermedi. La formulazione classica è la seguente:

$$E = 10 * E_i * \left(\frac{1}{\sqrt{F_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{P_{80}}} \right) \quad [2.10] [28]$$

dove:

- E = energia specifica richiesta per la macinazione ($\frac{kWh}{ton}$);
- W_i = *Work Index di Bond*, caratteristico del materiale ($\frac{kWh}{ton}$);
- F_{80} = diametro attraverso cui passa l'80% della alimentazione (mm);

- P_{80} = diametro attraverso cui passa l'80% del prodotto (mm).

Il *Work Index* rappresenta un parametro empirico che misura la resistenza del materiale alla frantumazione: valori più elevati indicano un materiale più duro o più difficile da macinare. Nel caso delle scorie di acciaieria, questo indice può variare significativamente in funzione della loro composizione chimico-mineralogica (fasi cristalline, componenti vetrosi, porosità interna) [28].

Capitolo 3: Test sperimentali e metodologia

3 Materiali e metodi

Lo scopo principale della sperimentazione è duplice: valutare la produzione di idrogeno a partire da scorie siderurgiche e, contemporaneamente, recuperare le stesse scorie per la loro successiva incorporazione nel calcestruzzo sperimentale. In altre parole, le scorie non vengono considerate solo come reagenti per la produzione di idrogeno, ma anche come risorsa secondaria da riutilizzare in materiali da costruzione, integrando un approccio di economia circolare.

3.1 Materiali

3.1.1 Scorie siderurgiche

Per svolgere questa attività di analisi è stato necessario acquisire campioni provenienti da delle acciaierie^{1*} e appartenenti a due differenti tipologie:

1. Scorie da convertitore ad ossigeno (BOF).

Queste scorie derivano dal processo di raffinazione della ghisa nel BOF, in cui l'ossigeno viene insufflato per ossidare le impurità (C, Si, P, Mn).

Sono caratterizzate da un'elevata basicità e da un contenuto significativo di ossido di CaO e FeO, Fe₂O₃, oltre a quantità variabili di MgO, SiO₂ e P₂O₅.

2. Scorie da acciaieria, le quali presentano una composizione più variabile, con maggiori quantità di MgO ed un minore contenuto di P rispetto alle BOF. La composizione dipende in larga misura dalla natura delle cariche metalliche e dagli additivi utilizzati.

¹ *Le acciaierie specifiche da cui provengono i campioni non sono state indicate

Le scorie sono state caratterizzate tramite diffrazione a raggi X (XRD), una tecnica analitica utilizzata per identificare le fasi cristalline presenti in un materiale. Quando un fascio di raggi X colpisce un campione cristallino, esso viene diffratto secondo angoli specifici caratteristici della struttura atomica del materiale. Analizzando il pattern di diffrazione ottenuto, è possibile determinare la composizione mineralogica delle scorie, individuando ossidi, silicati e altre fasi presenti. Di seguito si riporta la caratterizzazione delle scorie utilizzate ai fini del lavoro di tesi:

	Scoria1 mg/L	reale mg/kg	Scoria2 mg/L	reale mg/kg	Scoria3 mg/L	reale mg/kg
Si	243,50	47460,34	241,20	47188,64	268,20	52853,54
Fe	859,60	167543,76	877,20	171616,39	873,90	172217,40
Mg	4,03	786,26	3,49	682,20	2,78	548,44
Mn	217,10	42314,74	215,40	42141,10	218,30	43019,86
Al	119,20	23233,15	163,60	32006,89	87,90	17322,24
Ca	46,22	9008,69	42,25	8265,84	23,88	4705,98
Na	6,93	1350,72	7,56	1479,63	2,11	414,83
K	2,09	407,16	2,33	455,06	0,22	43,16
Ti	6,62	1290,49	6,55	1281,06	6,39	1260,05
Cr	4,99	971,62	4,85	949,25	4,80	944,94
Pb	0,39	76,21	0,38	74,54	0,41	80,40
Ni	0,10	19,88	0,10	18,98	0,09	17,54
V	0,74	144,43	0,72	140,08	0,71	140,71

Tabella 7: Caratterizzazione delle scorie tramite diffrazione a raggi X

Con “scoria 1” si indica la scoria di convertitore BOF 1, con “scoria 2” la scoria di siviera e con “scoria 3” quella del convertitore BOF 2.

Tra i campioni analizzati è stata inclusa anche una scoria BOF macinata. Di questo materiale è disponibile la composizione chimica in termini di ossidi principali (% in peso), riportata in Tabella 8. Tale campione è stato considerato ai fini della valutazione della produzione di idrogeno, pur non essendo stata effettuata una caratterizzazione mineralogica dettagliata come per gli altri campioni.

Formula chimica	BOS
Al_2O_3	2.00
CaO	37.50
Cr_2O_3	0.09
FeO	31.00

K_2O	w/w%	<0.02
MgO	w/w%	8.50
MnO	w/w%	1.95
Na_2O	w/w%	<0.01
SiO_2	w/w%	11.50
TiO_2	w/w%	0.61
P_2O_5	w/w%	1.80
V_2O_5	w/w%	0.11

Tabella 8: Composizione chimica in termini di ossidi della BOF macinata.

3.1.2 Calcestruzzo

Il calcestruzzo sperimentale utilizzato in questo studio si differenzia da un calcestruzzo convenzionale per la sostituzione parziale della sabbia con scorie macinate provenienti dal ciclo siderurgico, al fine di valutarne l'incorporazione e le proprietà meccaniche. In particolare, il 25% in peso della sabbia è stato sostituito con 3 differenti tipi di scorie provenienti dal ciclo siderurgico. Le scorie utilizzate erano le stesse impiegate nei test di produzione di idrogeno, precedentemente frantumate e macinate per ottenere una granulometria uniforme, idonea all'incorporazione nel calcestruzzo.

Tutti i componenti del calcestruzzo rispettano le normative europee vigenti [39]:

- Cemento: cemento Portland conforme alla norma UNI EN 197-1, caratterizzato da elevate prestazioni di resistenza meccanica e durabilità.
- Sabbia: È stata impiegata sabbia di fiume con una granulometria fine, vagliata per rispettare la curva granulometrica richiesta dalla normativa UNI EN 12620, idonea per la preparazione di calcestruzzo strutturale.
- Ghiaia: Come aggregato grosso, è stata utilizzata ghiaia frantumata con una granulometria compresa tra 4 e 16 mm, anch'essa conforme alle specifiche tecniche per calcestruzzo strutturale.
- Scorie: quattro tipologie (scoria BOF 1, scoria 2, scoria BOF 3)
- Acqua potabile conforme alla UNI EN 1008:2003, priva di impurità organiche o sali in concentrazioni dannose.

3.2 Metodi

3.2.1 Preparazione e Caratterizzazione dei campioni

3.2.1.1 Essiccazione

Per la preparazione dei campioni di scorie d'acciaieria destinati alle successive analisi sperimentali, è stata implementata una fase preliminare di essiccazione volta a standardizzare il contenuto di umidità e garantire la riproducibilità dei risultati. I campioni, previamente pesati insieme ai crogioli (figura 6), sono stati posti in muffola e sottoposti a trattamento termico a 105 °C per 24 ore, in conformità con le procedure standard di laboratorio per materiali industriali. I crogioli sono stati pesati prima e dopo l'essiccazione, in modo da poter verificare eventuali perdite di massa: una riduzione del peso indicava la presenza di acqua libera o umidità adsorbita nella scoria, confermando l'efficacia del trattamento termico. Per ogni campione sono state eseguite tre misurazioni.

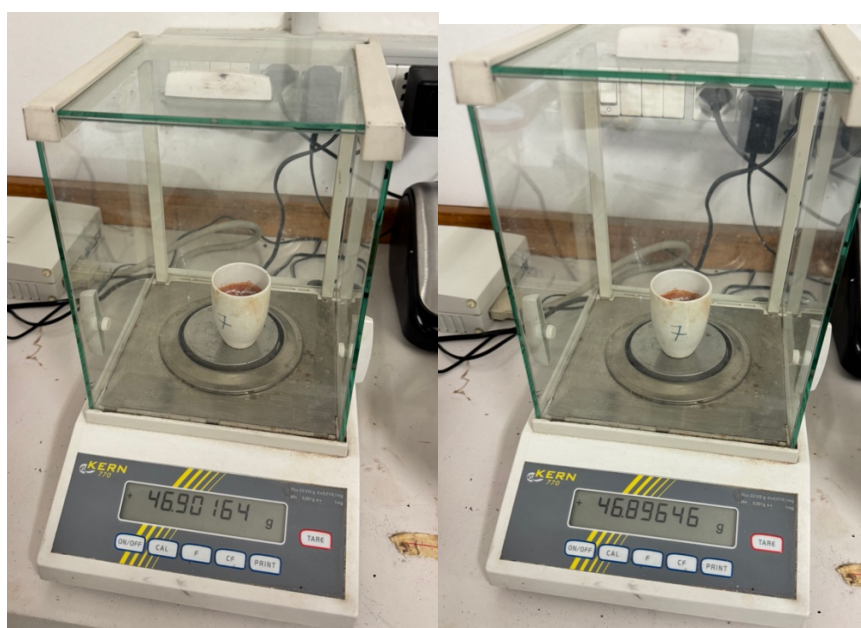


Figura 6: pesatura di un crogiolo contenente la scoria prima e dopo essiccazione

La temperatura di essiccazione è stata scelta in modo da rimuovere l'umidità senza alterare la composizione chimica e mineralogica dei campioni. Dopo il raffreddamento in essiccatori sigillati per evitare il riassorbimento di umidità, i campioni risultavano stabili e pronti per le successive analisi chimico-fisiche, mineralogiche e reattive, assicurando accuratezza e coerenza dei dati sperimentali.

3.2.1.2 Riduzione dimensionale e macinazione delle scorie

Le scorie, inizialmente in forma massiva, sono state ridotte manualmente in frammenti più piccoli (figura 8) mediante l'impiego di un martello all'interno di una camera appositamente predisposta e dotata di adeguati sistemi di protezione per l'operatore, come mostrato in figura 7.



Figura 7: camera di macinazione



Figura 8: scoria ridotta in frammenti di dimensione ridotte rispetto all'originale

I frammenti ottenuti sono stati successivamente inseriti in un frantoio a mascelle.

Si prosegue con il ripeso della scoria in modo da capire quanto materiale si è perso con la frantumazione. Si considera solo metà della scoria ottenuta in modo da averne metà frantumata e metà macinata.

Una metà viene, quindi, sottoposta a macinazione meccanica mediante mulino a masse eccentriche (figura 9) per un tempo di 2 minuti; questo ha permesso di ridurre le dimensioni fino a ottenere una polvere fine.

Questo macinatore è costituito da una tazza di macinazione che contiene dischi o anelli che vibrano ad alta frequenza e ad alta energia. La riduzione della granulometria del materiale avviene principalmente per impatto e attrito tra il materiale stesso, i dischi e la parete della tazza. La sua efficacia risiede nella capacità di ridurre la dimensione delle particelle a granulometrie molto fini in un tempo relativamente breve. La scelta dei materiali della tazza e dei dischi (ad esempio acciaio al cromo) è cruciale per evitare la contaminazione del campione.



Figura 9: Mulino a disco vibrante

3.2.1.3 Setacciatura vibrante a secco

Il materiale prodotto è stato infine setacciato con una serie di setti a maglie standard al fine di ottenere frazioni granulometriche definite per le prove sperimentali.



Figura 10: setacciatore vibrante

La setacciatura vibrante è una tecnica standard per la granulometria, utilizzata per separare le particelle in base alle loro dimensioni. Il setacciatore vibrante è costituito da una pila di setacci con maglie di diverse dimensioni (figura 10), disposti in ordine decrescente dall'alto verso il basso. Il setacciatore fa vibrare l'intera pila, consentendo alle particelle di passare attraverso le maglie delle varie griglie, separando il materiale in frazioni granulometriche specifiche.

La setacciatura a secco è il metodo più comune per la classificazione di polveri fini. È una tecnica essenziale per determinare la distribuzione granulometrica del materiale di alimentazione e del prodotto macinato, dati necessari per l'applicazione della legge di *Bond*. L'accuratezza del metodo dipende dalla durata della vibrazione e dalla pulizia delle maglie dei setacci.



Figura 11: setacci predisposti in ordine crescente (dall'alto verso il basso)

La frazione macinata è stata quindi sottoposta a setacciatura a secco mediante una serie di setacci normalizzati (figura 11), con aperture di: 2 mm, 0,6 mm, 0,3 mm, 0,15 mm, 0,075 mm, oltre al fondo di raccolta. Questo procedimento ha permesso di suddividere il materiale nelle diverse classi granulometriche e di determinare le rispettive percentuali residue e passanti dopo pesatura delle polveri di ogni setaccio.

Dall'elaborazione dei dati ottenuti si sono ricavate le curve granulometriche cumulative (figura 12), rappresentative della distribuzione delle dimensioni delle particelle.

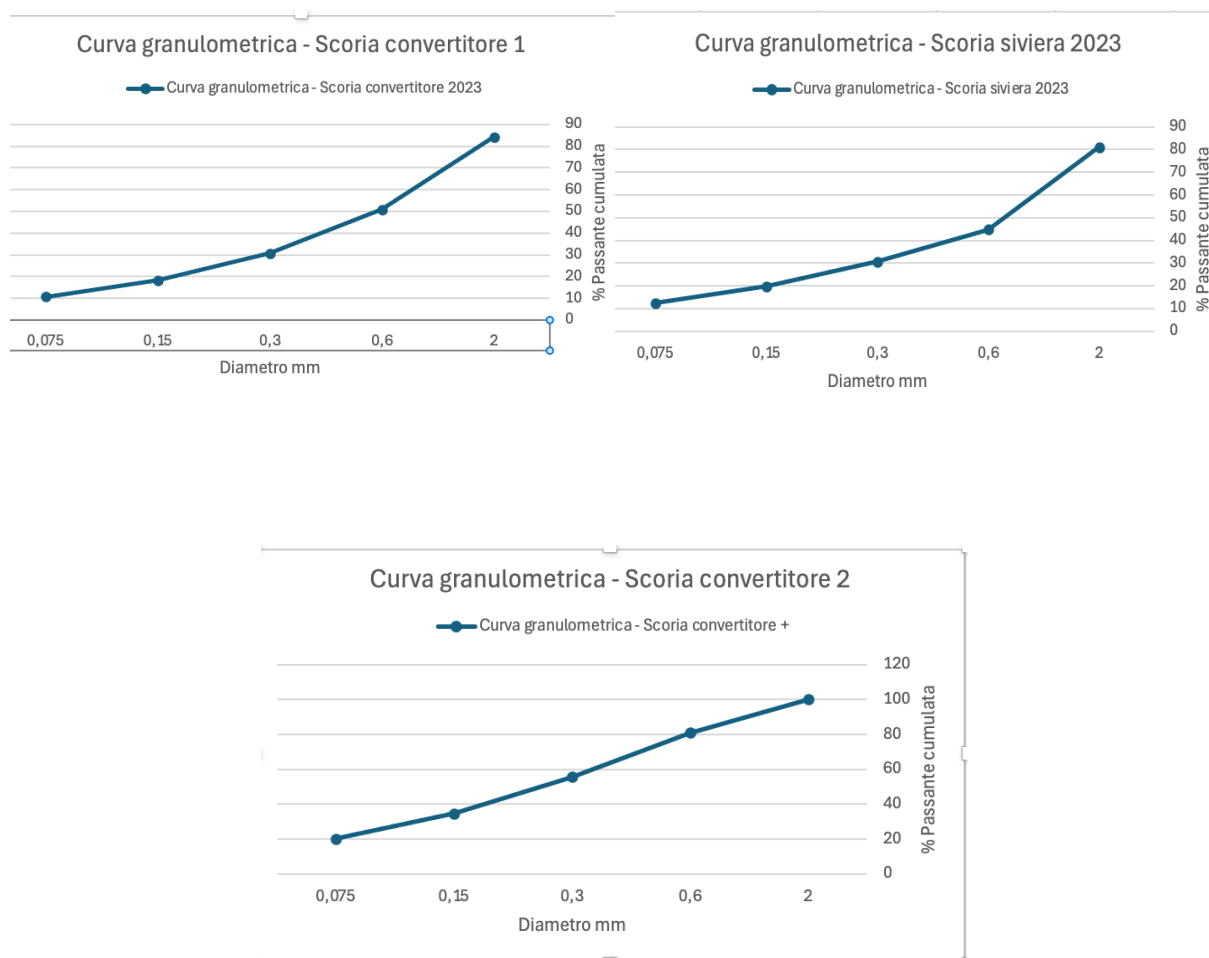


Figura 12: curve granulometriche relative alla scoria convertitore 1, scoria di siviera e scoria convertitore 2

Tali curve sono state successivamente impiegate per il calcolo dell'energia di frantumazione secondo la legge di *Bond*, necessaria a stimare il fabbisogno energetico del processo di macinazione delle scorie.

3.2.1.4 Applicazione della Legge di Bond alle scorie siderurgiche

Nel presente lavoro, la legge di Bond è stata utilizzata per stimare l'energia specifica necessaria alla macinazione delle scorie provenienti dai processi di *BOF* e di *steelmaking*. Queste tipologie di scoria, caratterizzate da un'elevata eterogeneità e durezza, si prestano bene a essere analizzate con questo approccio, in quanto la riduzione granulometrica è stata condotta prevalentemente in mulini a masse eccentriche.

A partire dalle curve granulometriche in figura 12, sono stati calcolati i valori di P_{80} e F_{80} per ciascuna scoria. Il *Work Index* è stato assunto pari a $W_i=15.76 \frac{kWh}{ton}$, che si riferisce alle scorie ed è riportato in tabella 9:

Material	No. of tests	Specific gravity (adimensionale)	Work index (kWh/ton)
Taconite	66	3,52	14,87
Kyanite	4	3,23	18,87
Lead ore	22	3,44	11,4
Lead-zinc ore	27	3,37	11,35
Limestone	19	2,69	11,61
Limestone for cement	62	2,68	10,18
Manganese ore	15	3,74	12,43
Magnesite, dead burned	1	5,22	16,8
Mica	2	2,8	134,5
Molybdenum	6	2,7	12,97
Nickel ore	11	3,32	11,88
Oil shale	9	1,76	18,1
Phosphate fertilizer	3	2,65	13,03
Phosphate rock	27	2,66	10,13
Potash ore	8	2,37	8,88
Potash salt	3	2,18	8,23
Pumice	4	1,96	11,93
Pyrite ore	3	3,48	8,9
Pyrrhotite ore	4	4,04	9,57
Quartzite	16	2,71	12,18
Quartz	17	2,64	12,77
Rutile ore	5	2,84	12,12
Sandstone	8	2,68	11,53
Shale	13	2,58	16,4
Silica	7	2,71	13,53
Silica sand	17	2,65	16,46
Silicon carbide	7	2,72	26,17
Silver ore	6	2,72	17,3
Sinter	9	3	8,77
Slag	12	2,93	15,76
Slag, iron blast furnace	6	2,39	12,16
Slate	5	2,48	13,83

Sodium silicate	3	2,1	13
Spodumene ore	7	2,75	13,7
Syenite	3	2,73	14,9
Tile	3	2,59	15,53
Tin ore	9	3,94	10,81
Titanium ore	16	4,23	11,88
Trap rock	49	2,86	21,1
Uranium ore	20	2,7	17,93
Zinc ore	10	3,68	12,42

Tabella 9: tabella dei Work Index medi di diversi materiali

3.2.1.5 Energia da H_2

L'energia corrispondente alla produzione di H_2 è stata calcolata a partire dalla massa di quest'ultimo, determinata con la densità standard $\rho_{H_2} = 0,08988 \frac{kg}{m^3}$ ed il volume normalizzato di H_2 prodotto, moltiplicata per il potere calorifico inferiore dell' H_2 ($PCI = 33,3 \frac{kWh}{kg}$):

$$E_{H_2} = V_{H_2} * \rho_{H_2} * PCI \quad [3.1]$$

3.2.1.6 Determinazione della superficie specifica con Tristar II

La superficie specifica delle scorie è stata determinata mediante lo strumento *Micromeritics TriStar II*, basato sul metodo di adsorbimento di gas *BET* (figura 13).



Figura 13: Micromeritics TriStar II

Il principio di funzionamento prevede l'adsorbimento di He a temperatura criogenica (77 K) sulla superficie del materiale, con formazione di uno strato monomolecolare. Dall'isoterma di adsorbimento-desorbimento, il software dello strumento calcola la superficie specifica totale (m^2/g) e, nei materiali porosi, anche il volume e la distribuzione dimensionale dei pori.

Per l'analisi, sono stati utilizzati tricampioni sia delle scorie convertitore 1, di siviera, di convertitore 2 sia di quelle del Fe° . La procedura ha previsto la pesatura preliminare della buretta con tappo e successivamente della buretta contenente circa 1 g di campione (il valore è stato scelto in base alle indicazioni fornite insieme a quelle del funzionamento del macchinario in laboratorio), anch'essa tappata, mediante bilancia *Kern 770*, al fine di ottenere il peso netto del materiale. Il campione è stato poi sottoposto a degassaggio a 350°C , facendo fluire azoto attraverso una pipetta per circa un'ora e mezza, in modo da eliminare umidità e contaminanti superficiali.

Una volta terminato il degassaggio si procede al raffreddamento della buretta (figura 14).

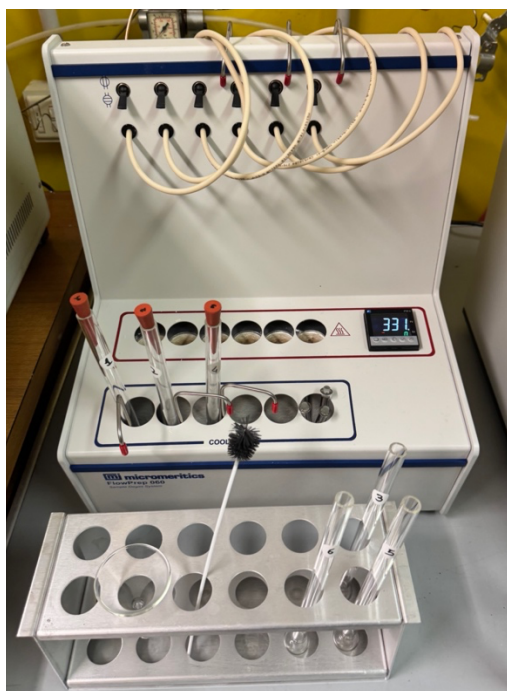


Figura 14: Raffreddamento burette contenenti i campioni

Terminato il raffreddamento, l'analisi è stata avviata tramite le procedure standard del software *TriStar II* (figura 15).



Figura 15: burette alla fine del processo

Durante il processo, lo strumento ha monitorato l'adsorbimento dell'He sulla superficie del campione, e i dati sono stati successivamente acquisiti dal computer, fornendo i valori di superficie specifica utili a caratterizzare le scorie. Questa informazione è stata fondamentale per interpretare i risultati dei test di produzione di idrogeno, poiché la superficie specifica determina la quantità di area attiva disponibile per le reazioni chimiche.

3.3 Calcolo teorico di H₂ con 5 g di Fe

Per valutare la reattività del sistema e avere un riferimento teorico, è stato calcolato l'idrogeno producibile a partire da ferro zerovalente.

Utilizzando le equazioni 2.7-2.8-2.9 del paragrafo 2.3.1 del secondo capitolo, si riesce facilmente a calcolare il quantitativo teorico di H₂ prodotto considerando, ipoteticamente, 5 g di Fe:

- Moli di ferro:

$$n_{Fe} = \frac{5}{55,845} \approx 0,0895 \text{ mol}$$

- Moli teoriche di H₂:

$$n_{H_2, \text{teorico}} = \frac{4}{3} * 0,0895 \approx 0,1193 \text{ mol}$$

- Volume teorico di H₂ a STP:

$$V_{H_2, \text{teorico}} = 0,1193 * 22,4 \approx 2,67 \text{ L} \approx 0,00267 \text{ Sm}^3$$

Tale valore rappresenta il massimo teorico ottenibile e serve solamente come riferimento: la resa reale dipenderà da fattori quali la superficie specifica, la porosità e lo stato chimico del ferro, che influenzano l'accessibilità dei siti reattivi e la cinetica della produzione di idrogeno.

Per le scorie, invece, non è stato possibile effettuare lo stesso calcolo. Sebbene l'analisi chimica fornisca informazioni sulla composizione globale del materiale, non è nota con precisione la quantità di ferro effettivamente presente in forma metallica (non ossidata) e quindi disponibile a reagire. Di conseguenza, non è possibile stimare in modo affidabile l'idrogeno teorico producibile. Per tale motivo, la valutazione sulle scorie è stata condotta esclusivamente sui dati sperimentali di gas prodotto, senza un confronto con valori teorici.

3.4 Impianto sperimentale per la produzione di idrogeno

Lo studio ha incluso lo sviluppo e la caratterizzazione di un impianto di laboratorio specificatamente configurato per la produzione e la raccolta di idrogeno gassoso (H_2) da un processo di ossidoriduzione (figura 16), realizzato presso il Laboratorio *Air Water Waste* del DIATI - Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del territorio e delle Infrastrutture del Politecnico di Torino. Tale impianto è stato concepito per valutare la quantità di idrogeno prodotta per unità di massa di scoria trattata, in condizioni controllate, e per raccogliere dati utili a stimare la trasferibilità del processo su scala industriale. L'eventuale scale-up richiederà studi aggiuntivi su gestione degli effluenti, bilancio energetico e sicurezza operativa.

Il sistema si compone di un reattore ed una bottiglia in vetro borosilicato interconnessi: un reattore principale da 1 litro per la reazione e una bottiglia da 5 L (gasometro) adibito a serbatoio di espansione e gestione dei fluidi.



Figura 16: Impianto di lavoro

Il reattore principale (1 L) è stato posizionato su un agitatore magnetico con piastra riscaldante, utilizzato per mantenere la miscela di reazione omogenea e per raggiungere la temperatura di ebollizione. Il gasometro (5 L) è collegato tramite tubi flessibili in silicone ad alta resistenza chimica e termica, che garantiscono la compatibilità con i reagenti e la sicurezza del sistema. Esso è collegato ad una pompa peristaltica (es. modello Ismatec BVP), fondamentale per il controllo preciso del flusso di acqua all'interno del sistema. Vi è un recipiente riempito di acqua fredda che funge da refrigerante per i tubi di collegamento dei componenti posti al suo interno, i quali raggiungono elevate temperature durante la reazione.

Il circuito idraulico è completato da una valvola a sfera posta tra le due bottiglie per il controllo manuale del flusso e da un'ulteriore valvola di scarico sul gasometro da 5 L, utilizzata per la fuoriuscita di acqua in eccesso.

3.4.1 Campione di riferimento: Fe⁰

Prima di avviare la sperimentazione, è stato necessario validare il sistema di reazione e di misura dei gas prodotti. A tal fine è stato utilizzato un campione di Fe⁰ con granulometria di 2 μm come materiale di riferimento (figura 17).

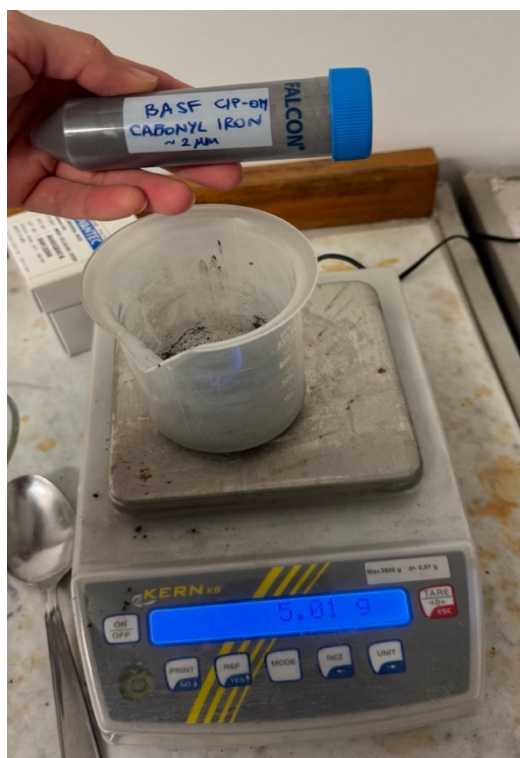


Figura 17: Campione di riferimento Fe^0

La scelta del ferro zerovalente è motivata dal fatto che esso è l'unico materiale di cui si conosce con certezza lo stato di ossidazione del ferro, permettendo di calibrare accuratamente il sistema e di verificare la correttezza della misura dell'idrogeno prodotto.

In questo modo, si è potuto sviluppare un sistema di laboratorio affidabile, in grado di valutare la quantità di idrogeno prodotto dalla reazione redox, prima di estendere le sperimentazioni alle scorie di acciaieria, di cui la composizione può variare e non è completamente nota.

3.5 Procedura Sperimentale

3.5.1 Preparazione del sistema:

il reattore da 1 L era costituito da una bottiglia in vetro dotata di tappo in acciaio. Prima di ciascun esperimento, entrambe le bottiglie sono state riempite con acqua distillata. Per prevenire reazioni indesiderate dovute alla presenza di O_2 disciolto, l'acqua è stata sottoposta a stripping con N_2 gassoso fino a raggiungere concentrazioni residue di O_2 comprese tra 0,013

e 0,020 mg/L. In questa fase il bordo della bottiglia piccola ed il tappo venivano sigillati con teflon, così da garantire la tenuta ermetica al momento della chiusura definitiva. Nel reattore da 1 L sono stati successivamente introdotti i 5 g di campione di scoria opportunamente preparata (essiccata, macinata e setacciata) (figura 18).



Figura 18: Pesatura delle scorie

3.5.2 Avvio della reazione

Il reattore è stato posto su una piastra riscaldante, impostata a 550 °C, e mantenuto in agitazione costante tramite agitatore magnetico, che ha garantito la miscelazione costante della sospensione (figura 19). La temperatura interna raggiunge i 100 °C, condizione a cui avviene la reazione di ossidoriduzione. In questa fase, l'acqua evapora trasformandosi in vapore, mentre l'H₂ viene prodotto. La miscela gassosa risultante (H₂ + H₂O in fase vapore) occupa man mano il volume all'interno del reattore.

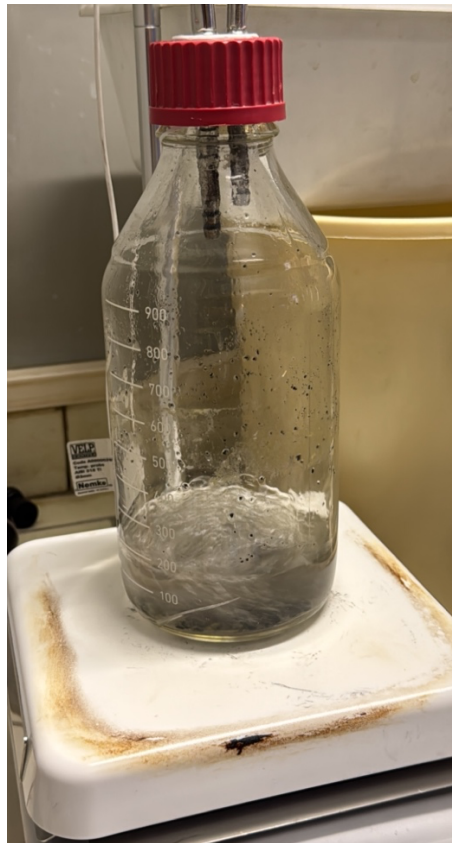


Figura 19: reattore in funzione su piastra riscaldante

3.5.3 Raccolta del gas

Una volta completata l'evaporazione dell'acqua nel reattore da 1 L, il sistema è stato spento e lasciato raffreddare. Per la raccolta del gas prodotto, è stato collegato al reattore da 1 L un sacchetto in plastica munito di valvola.

La pompa peristaltica ha prelevato acqua da un serbatoio esterno e l'ha immessa nel reattore da 5 L: il riempimento ha generato una pressione idrostatica che ha spinto l'idrogeno (e il vapore residuo) dal reattore di compensazione al reattore da 1 L e infine nel sacchetto di raccolta. Questo metodo, basato sul principio dello spostamento di gas per mezzo di liquido, consente una raccolta semplice ed efficace senza ricorrere a sistemi di aspirazione complessi.

3.5.4 Analisi del gas ottenuto

Il gas prodotto durante la reazione è stato analizzato mediante gascromatografia (GC) (figura 20) a pressione atmosferica. Le prove sono state condotte a temperatura ambiente, monitorata e annotata giornalmente; la temperatura media del laboratorio durante le sessioni sperimentali è stata di circa 25 °C. Prima di ogni sessione analitica, lo strumento è stato sottoposto a una fase di preparazione che ha previsto la pulizia e lo spurgo delle linee interne, al fine di eliminare residui gassosi che avrebbero potuto compromettere la precisione delle misure.

La gascromatografia si basa sulla separazione dei componenti di una miscela gassosa mediante colonne riempite con una fase stazionaria. Nel gascromatografo utilizzato erano presenti tre colonne: due con elio come gas vettore e una con argon. I diversi componenti vengono separati in base alle loro interazioni chimico-fisiche con la fase stazionaria e successivamente rivelati. Il rivelatore a conducibilità termica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*) registra le differenze di conducibilità termica tra il gas vettore e i gas analizzati, consentendo di identificare e quantificare l'idrogeno prodotto insieme ad eventuali altri componenti.

Grazie a questa tecnica è stato possibile monitorare con precisione sia la quantità di idrogeno generato, sia la presenza di eventuali gas secondari, valutando così l'efficienza del processo sperimentale.

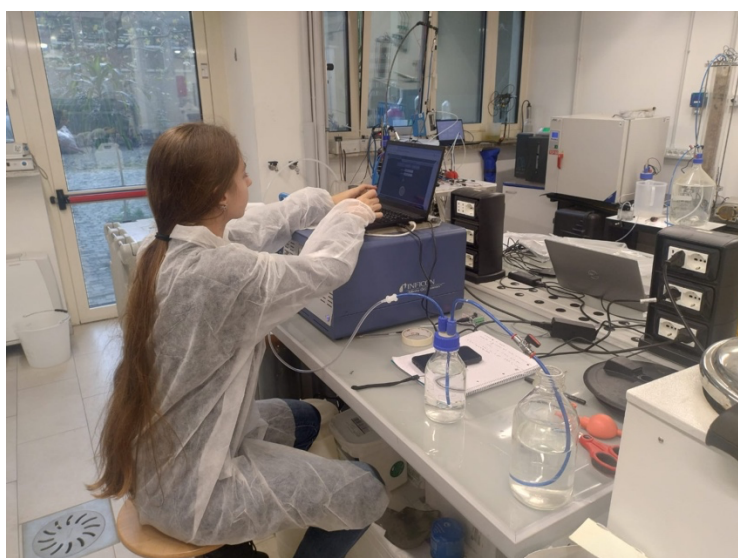


Figura 20: Gascromatografo

Per la quantificazione del gas prodotto è stato impiegato il metodo volumetrico per spostamento d'acqua: il gas raccolto in un sacchetto di plastica è stato trasferito in una bottiglia piena d'acqua, la quale è stata raccolta in un recipiente e pesata (figura 21).



Figura 21: quantificazione del gas prodotto tramite piezometria

La produzione di idrogeno è stata monitorata giornalmente. Il processo è stato ripetuto per più giorni sullo stesso campione di scoria, fino a quando la percentuale di idrogeno prodotta dall'ossidazione del ferro presente nella scoria è risultata trascurabile. Questa procedura ha permesso di determinare il volume totale di H_2 producibile da ciascun campione e di raccogliere dati affidabili per la successiva correzione della perdita di gas durante le analisi di GC.

Inoltre, al fine di garantire l'affidabilità del procedimento sperimentale, ciascun test è stato eseguito tre volte per ogni tipologia di scoria, seguendo la medesima sequenza operativa. Questa scelta metodologica ha permesso di ridurre l'influenza di errori casuali e di verificare la riproducibilità del sistema sperimentale.

3.6 Quantificazione della perdita di gas durante l'analisi al GC

Per quantificare la perdita di gas durante le analisi tramite GC, è stato realizzato un sistema sperimentale basato sulla variazione di peso di una bottiglia contenente acqua. Il *setup* sperimentale consisteva in due bottiglie collegate tra loro tramite un tubo e collegate al

gascromatografo., come mostrato in figura 22. La prima bottiglia, contenente acqua, è stata pesata prima di ogni analisi. La seconda bottiglia fungeva da serbatoio di equilibrio. Durante l'esecuzione della GC, l'aria veniva spinta attraverso il sistema, causando una diminuzione del livello dell'acqua nella prima bottiglia.

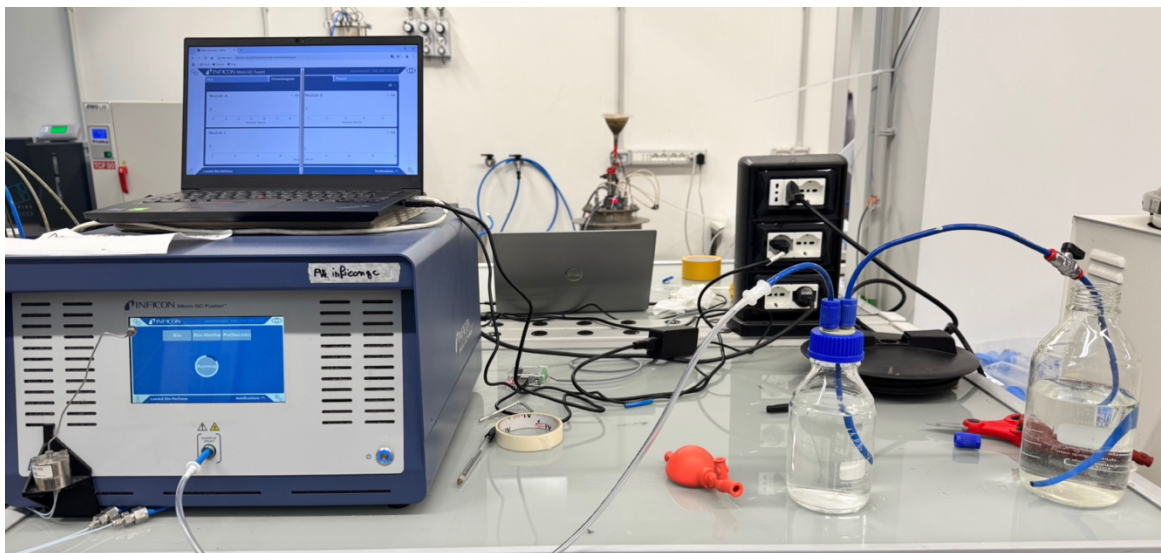


Figura 22: sistema sperimentale per la misurazione della perdita di gas dopo ciascuna analisi gas-cromatografica

Dopo ogni analisi, la prima bottiglia è stata ripesata e la differenza di massa è stata registrata. Questo procedimento è stato ripetuto per cinque analisi consecutive (tabella 10), permettendo di determinare la perdita media di gas per singola esecuzione di GC. La conoscenza della quantità di gas persa è fondamentale per il calcolo accurato del volume di idrogeno prodotto dai processi studiati su tre diverse tipologie di scorie.

GC	1	2	3	4	5
Massa bottiglia (Kg)	1,4037	1,3377	1,3015	-	1,2494

Tabella 10: valori in kg del peso della bottiglia ad ogni GC

Si è misurata la differenza di massa totale (tra il primo e l'ultimo valore) ed il risultato è stato diviso per il numero di analisi eseguite. Il risultato ottenuto è stato di 30,86 g di massa media persa di acqua pari a 30,86 mL (a STP). Dato che il GC è stato eseguito 3 volte per ciascun campione di gas ottenuto, è stato necessario moltiplicare $30,86 \times 3$ al fine di ottenere 92,58 mL

di idrogeno persi totali per campione, che sono stati aggiunti al valore di volume di gas prodotto e misurato con il metodo della piezometria

3.7 Problematiche sperimentali

Durante lo svolgimento delle prove di ossidoriduzione, sono emerse alcune problematiche legate all'impianto sperimentale. In particolare, alcune bottiglie utilizzate per la raccolta del gas si sono rotte e si sono verificati episodi di perdite di gas, che avrebbero potuto compromettere la precisione delle misure di H_2 a causa della maggiore presenza di O_2 all'interno del campione di gas ottenuto. Per risolvere questi problemi, il tappo in plastica della bottiglia del reattore da 1 L è stato sostituito con un tappo in acciaio, sigillato con teflon, garantendo così una chiusura ermetica e la continuità delle misure. Queste modifiche hanno permesso di ridurre le perdite di gas e di aumentare l'affidabilità dei volumi di H_2 registrati.

Capitolo 4: Analisi applicativa sullo sviluppo di calcestruzzo a base di scorie di acciaieria

4 Produzione di calcestruzzo con scorie di acciaieria

4.1 Preparazione dei provini

La sperimentazione è stata condotta preparando due tipologie di provini cubici (15x15x15 cm): un campione standard di controllo e un campione modificato in cui la sabbia è stata parzialmente sostituita al 25% in massa con scoria di acciaieria. L'obiettivo è stato valutare l'impatto di questa sostituzione sulle proprietà meccaniche del calcestruzzo.

4.2 Trattamento e preparazione della scoria

Le scorie di acciaieria sono state essiccate completamente per eliminare l'umidità residua, in modo da non alterare il rapporto acqua/cemento della miscela. Successivamente, le scorie sono state poste in H_2O_2 per un trattamento superficiale. Questo passaggio è stato effettuato per pulire la superficie delle particelle da eventuali impurità e per attivarla chimicamente, rendendola più reattiva per i legami che si formeranno nel calcestruzzo.

4.3 Ricetta e miscelazione del calcestruzzo

La miscelazione è stata eseguita seguendo due ricette principali. Entrambe le miscele sono state preparate per un volume totale di 3,5 L, per la produzione di un singolo provino cubico (figura 23).

- Calcestruzzo di controllo (Standard): La ricetta standard per 1 m^3 di calcestruzzo, che è stata ridotta in scala, prevedeva:
 - 350 kg di cemento
 - 175 kg di acqua

- 700 kg di sabbia
- 1050 kg di ghiaia

Per un provino di 3,5 L, i quantitativi sono stati ridotti in proporzione, come evidenziato dalla ricetta del provino standard, ottenendo:

- 1,225 kg di cemento
 - 0,6125 kg di acqua
 - 2,450 kg di sabbia
 - 3,675 kg di ghiaia
-
- Calcestruzzo modificato (Sostituito con scoria): Per il provino modificato, la sabbia è stata parzialmente sostituita con la scoria di acciaieria. In particolare, è stata effettuata una sostituzione del 25% in massa della sabbia. Pertanto, la quantità di sabbia è stata ridotta a 1,8375 kg, mentre sono stati aggiunti 0,6125 kg di scoria. Le quantità di cemento, acqua e ghiaia sono rimaste invariate rispetto alla ricetta standard.

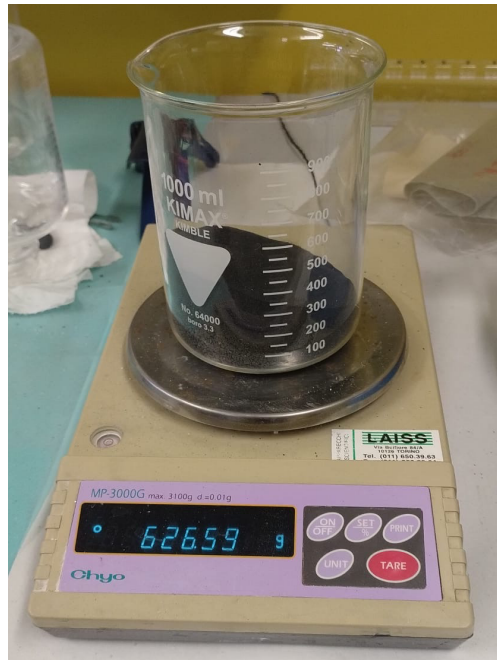


Figura 23: pesatura dei vari campioni

Entrambe le miscele sono state miscelate in un mescolatore da laboratorio fino a ottenere una consistenza omogenea, dopodiché il calcestruzzo fresco è stato versato negli stampi cubici, compattato e poi lasciato maturare per 28 giorni per raggiungere la resistenza finale (figura 24).

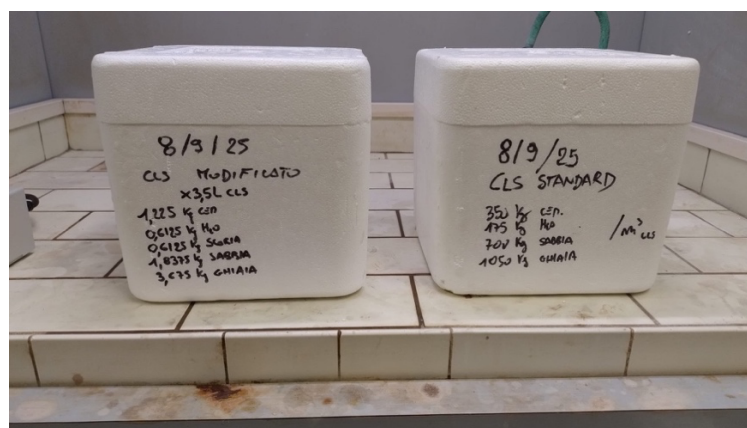


Figura 24: provini di calcestruzzo standard e calcestruzzo modificato

4.3.1 Procedura del test di resistenza a compressione

La resistenza a compressione del calcestruzzo viene determinata attraverso un test standardizzato che applica un carico progressivo fino alla rottura del provino.

I provini, una volta terminato il loro periodo di maturazione di 28 giorni, vengono estratti dalla camera umida e preparati per il test. La loro superficie deve essere piana e liscia; in caso contrario, si utilizza un materiale di livellamento (come il gesso ad alta resistenza) o una rettificatrice per garantire un'applicazione uniforme del carico ed evitare rotture premature.

Il provino viene posizionato sulla piastra inferiore di una pressa idraulica per prove a compressione MTS (MTS Systems Corporation) (figura 25).



Figura 25: pressa idraulica automatica per prove di resistenza sul calcestruzzo

Il carico è stato applicato in modo continuo e uniforme, con il tasso di incremento controllato dal sistema servo-idraulico della pressa, in modo da mantenere una velocità di compressione costante. La normativa UNI EN 12390-3 stabilisce che la velocità di applicazione del carico

deve essere pari a $0.6 \pm 0.2 \frac{MPa}{s}$. Il carico è stato applicato fino al raggiungimento del carico massimo (F_{max}) e alla conseguente rottura del provino (figura 26). Il valore istantaneo del carico (F) è stato misurato direttamente da una cella di carico ad alta precisione integrata nella struttura.



Figura 26: Provino di calcestruzzo cubico subito dopo il raggiungimento del carico massimo di rottura, che ha causato una fessurazione diagonale tipica della compressione.

4.3.2 Calcolo della resistenza

La resistenza a compressione del calcestruzzo (σ_c) viene calcolata dal software della pressa. Previa immissione dell'area della sezione trasversale del provino (A) (figura 27), il calcolo viene eseguito dividendo il carico massimo raggiunto dalla pressa (F_{max} in N) per l'area della sezione trasversale del provino (A in mm²) al momento della rottura:

$$\sigma_c = \frac{(F_{max})}{A} \quad [4.1]$$

Il risultato, espresso in Mpa (N/mm²), rappresenta la massima sollecitazione che il materiale è in grado di sopportare prima del collasso.



Figura 27: Misurazione lato del provino cubico di calcestruzzo

Capitolo 5

5 Risultati e discussione

La produzione di idrogeno dai campioni di scoria è stata quantificata misurando i volumi prodotti su 5 g di materiale, corretti per la perdita di gas durante le analisi al gascromatografo. I dati sono stati poi normalizzati a $\text{Sm}^3 \text{H}_2/\text{ton}$ di scoria per consentire un confronto diretto tra i campioni.

I risultati sono riportati in Tabella 11 e mostrano differenze significative tra le scorie ed il Fe° :

Scoria	H_2 totale prodotto (L)	H_2 prodotto ($\text{Sm}^3 \text{H}_2/\text{t}$)
Scoria convertitore 1	0,000528	0,106
Scoria di siviera	0,000766	0,153
Scoria convertitore 3	0,003480	0,696
Scoria convertitore macinata	0,062050	12.410
Fe°	0,332000	66,378

Tabella 11: H_2 prodotto in L e $\text{Sm}^3 \text{H}_2/\text{ton}$ per le tre tipologie di scorie ed il Fe°

Per le scorie con basso contenuto di ferro (scoria convertitore 1, scoria di siviera e scoria convertitore 3) la produzione di idrogeno si è esaurita già al primo giorno di misura; pertanto, il volume totale misurato corrisponde al volume cumulativo di H_2 prodotto.

Per il campione di Fe° , la produzione di H_2 è stata monitorata giornalmente.

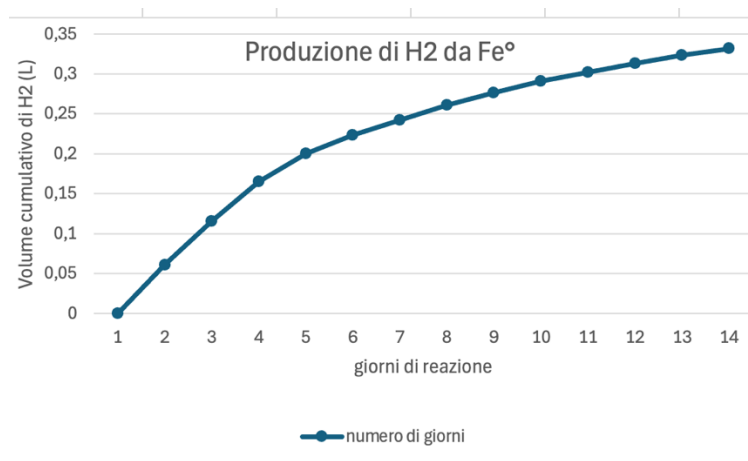


Figura 25: curva cumulativa della produzione di H_2 /da Fe^0 in L

La figura 26 mostra il volume cumulativo prodotto nel tempo. In una prima fase (giorni 1-4) la pendenza della curva è relativamente ripida. Questo indica una velocità di reazione iniziale elevata. La velocità è massima all'inizio perché la superficie del Fe esposta all'acqua è ancora ampia e non è ancora ricoperta da uno strato significativo di ferro ossidato. La reazione procede in modo efficiente, e c'è una rapida produzione di idrogeno. Nella fase successiva (giorni 5-11), a partire dal quinto giorno, la pendenza della curva diminuisce progressivamente. Questo è un indicatore diretto del rallentamento della velocità di reazione. Questo rallentamento è probabilmente dovuto a due fattori cinetici cruciali, che dovresti discutere in dettaglio nella tua tesi:

1. Consumo del reagente: La quantità di ferro non ossidato disponibile nella scoria si sta riducendo.
2. Passivazione: La formazione di uno strato di ferro ossidato sulla superficie delle particelle funge da barriera, impedendo all'acqua di reagire con il ferro sottostante. Di conseguenza, il processo diventa sempre meno efficiente.

Nell'ultima fase (giorni 12-14) la curva tende a diventare quasi orizzontale. Questo indica che la reazione si è quasi esaurita. La produzione di idrogeno è diventata minima o quasi nulla, il che suggerisce che il ferro disponibile nella scoria, che è il reagente limitante, è stato quasi completamente convertito in ossido.

5.1 Bilancio energetico: idrogeno prodotto e macinazione

Per le tre tipologie di scoria analizzate i valori di P_{80} sono risultati compresi tra 0,0746 e 0,170 mm. L'energia specifica di macinazione calcolata con la legge di Bond varia tra 36,3 e 56,9 kWh/t.

La produzione di idrogeno ha fornito volumi compresi tra 0,1056 e 0,696 Sm³/t, equivalenti a un contenuto energetico di 0,316–2,08 kWh/t.

La Tabella 12 riassume i dati principali:

Scoria	P_{80} mm	Energia di Bond (kWh/t)	H_2 prodotto (Sm ³ /t)	Energia H_2 ($\frac{kWh}{t}$)
Scoria convertitore 1	0,17	36,30	0,106	0,316
Scoria di siviera 2	0,15	37,20	0,153	0,460
Scoria convertitore 3	0,074	56,90	0,696	2,080
Scoria convertitore macinata	6,50	37,15	12,41	44,33

Tabella 12: Valori dell'energia di Bond e dell'energia prodotta da H_2 per ciascuna scoria

L'analisi dei dati evidenzia notevoli differenze nel comportamento energetico delle quattro tipologie di scorie testate. Il confronto tra l'energia di Bond e l'energia prodotta è cruciale per valutarne la potenziale applicazione industriale.

La scoria 3, caratterizzata dalla granulometria più fine ($P_{80} = 0,0746$ mm), ha mostrato il fabbisogno energetico più elevato (56,9 kWh/t), con una produzione di idrogeno di 0,696 Sm³/t, pari a 2,08 kWh/t. Al contrario, le scorie 1 e 2 hanno richiesto un'energia inferiore (36,3–37,2 kWh/t) ma hanno generato quantità ridotte di idrogeno. Questo risultato sottolinea come una granulometria più fine, pur richiedendo un'elevata energia di macinazione, possa effettivamente migliorare la reattività del materiale.

La scoria convertitore macinata rappresenta il caso più efficiente: una preparazione mirata tramite macinazione (energia di Bond $\approx 37,15$ kWh/t) si traduce in una produzione di idrogeno

significativamente superiore, con un'energia recuperata pari a 44,33 kWh/t. Il bilancio energetico risulta quindi positivo: l'energia recuperata supera quella impiegata per la macinazione di $\approx 7,18$ kWh/t. Questo risultato dimostra in modo inequivocabile che la preparazione mirata e ottimizzata della scoria (tramite macinazione) è la chiave per massimizzare la produzione di idrogeno. L'elevato rapporto tra l'energia prodotta e quella spesa per la macinazione posiziona questa scoria come il campione più promettente per un'applicazione industriale, confermando che l'investimento energetico iniziale per la macinazione viene ripagato dalla successiva produzione di energia.

In conclusione, l'analisi comparativa evidenzia una correlazione diretta tra l'ottimizzazione del processo di macinazione e l'efficienza complessiva. Solo attraverso una corretta preparazione del materiale è possibile trasformare un sottoprodotto di scarto in una risorsa energetica preziosa, come dimostrato dalla scoria macinata.

Tuttavia, questa valorizzazione non deve essere considerata come un processo isolato, bensì come parte di una strategia integrata di recupero delle scorie. In quest'ottica, le stesse scorie, dopo l'esperimento di produzione di idrogeno, sono state impiegate per la realizzazione di calcestruzzi, sfruttandone le proprietà come aggregato alternativo. In questo modo, il gas generato rappresenta un contributo energetico complementare, mentre l'utilizzo del residuo solido in edilizia consente di ridurre il consumo di materie prime naturali e di migliorare il bilancio complessivo di sostenibilità del processo.

5.2 Superficie specifica delle scorie

La superficie specifica delle scorie è stata determinata mediante analisi BET con lo strumento *TriStar II*, come descritto nella sezione “Metodi e Materiali”. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 13.

Tipo di scoria	BET Surface Area (m ² /g)	Commento
Fe ⁰	1,75 ± 0,18	Superficie limitata, reattività chimica bassa
Scoria convertitore 1	4,63 ± 0,05	Superficie limitata, reattività chimica bassa
Scoria di siviera	0,039 ± 0,18	Superficie limitata, reattività chimica bassa
Scoria convertitore 2	3,74 ± 0,07	Superficie limitata, reattività chimica bassa

Tabella 13: risultati BET

I parametri della BET rappresentano l'area totale disponibile per unità di massa del materiale e fornisce un'indicazione della quantità di superficie attiva accessibile per le reazioni chimiche.

I dati evidenziano che la maggior parte dei campioni presenta una superficie specifica relativamente bassa, coerente con scorie poco porose e con una minore area attiva disponibile per le reazioni chimiche. In particolare, il campione “Convertitore 1” mostra un valore leggermente superiore rispetto al “Convertitore 2”, ma entrambi restano comunque inferiori a quanto riportato in letteratura per scorie trattate o più porose, che possono superare valori di 10–30 m²/g (valori riferiti a scoria di acciaieria).

5.2.1 Influenza della reattività del ferro sulla produzione di H₂

I dati ottenuti evidenziano differenze significative nella produzione di idrogeno tra le diverse scorie e il campione di ferro zero valente. Le scorie 1,2 e 3, pur presentando una superficie specifica maggiore o comparabile a quella del Fe⁰, hanno generato volumi di H₂ molto bassi (0,106–0,696 Sm³ H₂/t), mentre il ferro zerovalente ha prodotto un volume complessivo molto più elevato (66,378 Sm³ H₂/t).

Questa differenza può essere spiegata considerando la reattività chimica del ferro piuttosto che la sola superficie specifica. Nelle scorie, il ferro è in gran parte ossidato o incorporato nella matrice minerale, rendendolo parzialmente indisponibile per la reazione di ossidoriduzione. Al

contrario, il ferro zerovalente è chimicamente puro e completamente ossidabile, permettendo una produzione di idrogeno molto più elevata anche in presenza di una superficie relativamente bassa.

Questi risultati evidenziano che, nella produzione di H_2 da materiali contenenti ferro, il contenuto di ferro ossidabile disponibile è il fattore predominante rispetto alla superficie specifica. La superficie elevata delle scorie può contribuire a favorire la reazione, ma non compensa la bassa reattività chimica del ferro presente. Pertanto, il ferro zerovalente si conferma il materiale più efficiente per la generazione di idrogeno in questo tipo di reazioni, mentre le scorie possono produrre H_2 solo in misura marginale.

5.3 Risultati delle prove di resistenza a compressione

Durante le attività sperimentali sono stati realizzati soltanto due provini, uno con cemento standard e l'altro con cemento modificato; non è stato possibile produrne un numero maggiore a causa della limitata disponibilità di scoria, che ha costituito un vincolo rilevante per la fase di sperimentazione. I dati ottenuti devono pertanto essere considerati come indicativi del comportamento del calcestruzzo modificato. Per conferire maggiore solidità e affidabilità ai risultati, sarebbe necessario ampliare il numero di provini analizzati e procedere ad un'elaborazione statistica dei dati.

Le prove di resistenza a compressione hanno messo in evidenza una differenza marcata tra il comportamento del calcestruzzo tradizionale e quello in cui il 25% della sabbia naturale è stato sostituito con scoria siderurgica. Il campione standard ha raggiunto una forza massima di rottura pari a 298.95 kN, corrispondente a una resistenza a compressione di 13.29 MPa. Il materiale modificato, invece, ha evidenziato prestazioni superiori, raggiungendo una forza massima di 340.83 kN e una resistenza di 15.15 MPa. L'aumento registrato, pari a circa il 14%, suggerisce che l'impiego della scoria non compromette la qualità del materiale, ma anzi può costituire un vantaggio sotto il profilo meccanico. La tabella 14 riassume i risultati della prova:

Tipo di campione	Forza massima di rottura (F_{max}) kN	Resistenza a compressione (σ_c) MPa	Variazione della resistenza
Calcestruzzo tradizionale	298,95	13,29	-
Calcestruzzo con scoria (25%)	340,83	15,15	+14%

Tabella 14: Risultati prove di resistenza sul campione di calcestruzzo standard e su quello in cui si è sostituito il 25% di sabbia con la scoria di acciaieria

L'aumento della resistenza a compressione osservato nei campioni contenenti scoria può essere spiegato attraverso diversi fattori. In primo luogo, la scoria presenta una superficie più rugosa e irregolare rispetto alla sabbia silicea naturale, caratteristica che favorisce una migliore aderenza con la pasta cementizia e quindi un trasferimento più efficace degli sforzi. Inoltre, la granulometria differente della scoria contribuisce a migliorare l'impaccamento della matrice, riducendo la quantità di vuoti e aumentando la densità del materiale.

Dal punto di vista chimico, non si può escludere che alcune fasi minerali presenti nella scoria partecipino in misura limitata alle reazioni di idratazione del cemento, comportandosi in maniera analoga a materiali ad attività pozzolanica. Questo processo può favorire la formazione di ulteriori prodotti di idratazione, che vanno a rafforzare la microstruttura del calcestruzzo.

Nel complesso, i dati sperimentali confermano che la sostituzione parziale della sabbia con scoria siderurgica non compromette le proprietà meccaniche del calcestruzzo, ma al contrario può determinarne un miglioramento. Tale risultato assume particolare rilevanza se letto in ottica di sostenibilità ambientale, poiché l'impiego di scorie industriali consente di ridurre l'uso di materie prime naturali e di valorizzare un sottoprodotto altrimenti destinato a diventare rifiuto.

Conclusioni

Il lavoro di tesi ha affrontato la valorizzazione delle scorie siderurgiche attraverso un duplice approccio: la produzione di idrogeno mediante reazioni redox con acqua (a temperatura controllata e costante a 100°C) e l'impiego delle stesse scorie come sostituto parziale della sabbia naturale nel calcestruzzo. L'obiettivo era verificare la fattibilità di un modello integrato capace di combinare il recupero energetico con l'utilizzo di un sottoprodotto industriale, in linea con i principi dell'economia circolare e della sostenibilità dei processi.

Dal punto di vista energetico, i risultati ottenuti hanno evidenziato un potenziale interessante, sebbene fortemente dipendente dalla composizione e dallo stato chimico-mineralogico delle scorie. In particolare, la scoria BOF macinata si è dimostrata il campione più performante, con una resa pari a 12,41 Sm³ H₂/ton, corrispondente a circa 44,33 kWh/ton. Al contrario, altre tipologie, come la scoria da convertitore non macinata, hanno mostrato valori di gran lunga inferiori, confermando la necessità di un'accurata selezione e preparazione del materiale. La produzione di idrogeno risulta dunque strettamente correlata alla presenza di ferro in forma riducibile e alla superficie specifica accessibile, parametri influenzati sia dalla macinazione sia dal grado di ossidazione del campione.

Parallelamente, l'applicazione delle scorie come aggregato fine nel calcestruzzo ha fornito risultati promettenti. La sostituzione del 25% della sabbia naturale con scoria macinata non ha compromesso le proprietà meccaniche del materiale, ma al contrario ha determinato un incremento della resistenza a compressione di circa il 14% rispetto al calcestruzzo standard. Questo miglioramento è attribuibile alla maggiore rugosità e irregolarità delle particelle di scoria, che favoriscono l'adesione alla pasta cementizia, e alla possibile attività pozzolanica di alcune fasi minerali presenti. L'impiego delle scorie nel settore edilizio si configura pertanto come una soluzione efficace per ridurre il consumo di sabbia naturale, risorsa progressivamente scarsa, e al tempo stesso per valorizzare un sottoprodotto industriale altrimenti destinato allo stoccaggio o a impieghi a basso valore aggiunto.

Un aspetto rilevante emerso dal lavoro è la sinergia tra le due applicazioni. La macinazione, se da un lato rappresenta un passaggio energivoro e inevitabile, dall'altro è comune a entrambe le

vie di valorizzazione. Ciò consente di ipotizzare un modello integrato in cui l'energia recuperata dall'idrogeno prodotto contribuisca a compensare, almeno in parte, i costi energetici della riduzione dimensionale. Tale approccio non solo migliora il bilancio complessivo, ma apre la strada a soluzioni industriali più sostenibili, capaci di trasformare una criticità ambientale in un'opportunità tecnologica.

Naturalmente, il lavoro presenta anche dei limiti che meritano di essere sottolineati. In primo luogo, la variabilità compositiva delle scorie rende complessa la standardizzazione del processo e impone ulteriori studi di caratterizzazione e selezione dei materiali più idonei. In secondo luogo, le prove condotte in scala di laboratorio, pur fornendo indicazioni preziose, richiedono una validazione su scala pilota o industriale, con particolare attenzione alla gestione degli effluenti, alla sicurezza operativa e all'analisi economica complessiva. Infine, resta da approfondire la durabilità a lungo termine dei calcestruzzi contenenti scorie, valutando non solo la resistenza meccanica, ma anche la stabilità dimensionale, la resistenza agli agenti aggressivi e il comportamento nel tempo in condizioni ambientali reali.

In prospettiva, la ricerca potrà svilupparsi su più fronti. Sul versante energetico, sarà utile indagare condizioni di reazione alternative, come l'impiego di vapore surriscaldato o temperature più elevate, per aumentare la resa in idrogeno e ridurre i fenomeni di passivazione superficiale. Parallelamente, un'analisi comparativa con altre tecnologie di produzione di idrogeno consentirebbe di meglio valutare la competitività del processo in termini di efficienza, costi e impatto ambientale. Sul piano edilizio, sarà importante approfondire le proprietà reologiche e di durabilità dei calcestruzzi con scorie, nonché sperimentare diverse percentuali di sostituzione della sabbia naturale. Infine, un'analisi di ciclo di vita (LCA) permetterebbe di quantificare i reali benefici ambientali del modello integrato proposto, considerando tutte le fasi, dalla raccolta delle scorie fino al prodotto finale.

In conclusione, i risultati ottenuti confermano che le scorie siderurgiche, se opportunamente trattate, possono rappresentare una risorsa strategica per la produzione di idrogeno e per il settore delle costruzioni. La possibilità di combinare queste due vie di valorizzazione offre uno scenario innovativo in cui energia e materiali si integrano, riducendo la dipendenza da risorse naturali e contribuendo alla transizione verso un'economia più circolare e sostenibile. Pur nella consapevolezza delle sfide ancora aperte, questo lavoro evidenzia come un sottoprodotto

industriale, spesso considerato un rifiuto, possa trasformarsi in un elemento chiave per la decarbonizzazione e per lo sviluppo di processi industriali a minore impatto ambientale.

Bibliografia

- [1] M.-S. Ko, Y.-L. Chen, and J.-H. Jiang, “Accelerated carbonation of basic oxygen furnace slag and the effects on its mechanical properties,” *Constr Build Mater*, vol. 98, pp. 286–293, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.051.
- [2] “STEEL STATISTICAL YEARBOOK 2016. <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/Steel-Statistical-Yearbook-2016.pdf>”
- [3] worldsteel, “Steel Statistical Yearbook 2022.”
- [4] C. C. Xu and D. Cang, “A brief overview of low CO₂ emission technologies for iron and steel making,” *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 17, no. 3, pp. 1–7, Mar. 2010, doi: 10.1016/S1006-706X(10)60064-7.
- [5] T. S. Naidu, C. M. Sheridan, and L. D. van Dyk, “Basic oxygen furnace slag: Review of current and potential uses,” Apr. 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mineng.2020.106234.
- [6] Y. Li, F. Liu, F. Yu, and T. Du, “A review of the application of steel slag in concrete,” *Structures*, vol. 63, p. 106352, May 2024, doi: 10.1016/j.istruc.2024.106352.
- [7] “Sawe, B.E., 2017. Top 10 Steel Producing Countries In The World. Retrieved February 28, 2019, from ”.
- [8] Z. Li, S. Zhao, X. Zhao, and T. He, “Cementitious property modification of basic oxygen furnace steel slag,” *Constr Build Mater*, vol. 48, pp. 575–579, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.068.
- [9] “European Steel in Figures.https://www.eurofer.eu/assets/publications/brochures-booklets-and-factsheets/european-steel-in-figures-2021/European-Steel-in-Figures-2021.pdf?utm_source=chatgpt.com”.

- [10] “Linee guida per la gestione delle scorie nere di acciaieria a forno elettrico.12691-Line guida_Scoria_Nera_EAF.pdf.”
- [11] “LA VALORIZZAZIONE DEGLI AGGREGATI DI ORIGINE SIDERURGICA ‘La scoria siderurgica: da problema a risorsa.’”
- [12] J. Manchisi *et al.*, “Ironmaking and Steelmaking Slags as Sustainable Adsorbents for Industrial Effluents and Wastewater Treatment: A Critical Review of Properties, Performance, Challenges and Opportunities,” *Sustainability*, vol. 12, no. 5, p. 2118, Mar. 2020, doi: 10.3390/su12052118.
- [13] J. W. Lim, L. H. Chew, T. S. Y. Choong, C. Tezara, and M. H. Yazdi, “Overview of Steel Slag Application and Utilization,” *MATEC Web of Conferences*, vol. 74, p. 00026, Aug. 2016, doi: 10.1051/matecconf/20167400026.
- [14] H. Motz and J. Geiseler, “Products of steel slags an opportunity to save natural resources,” *Waste Management*, vol. 21, no. 3, pp. 285–293, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0956-053X(00)00102-1.
- [15] H. Shen, E. Forssberg, and U. Nordström, “Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 40, no. 3, pp. 245–271, Feb. 2004, doi: 10.1016/S0921-3449(03)00072-7.
- [16] I. Z. Yildirim and M. Prezzi, “Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag,” *Advances in Civil Engineering*, vol. 2011, pp. 1–13, 2011, doi: 10.1155/2011/463638.
- [17] “STEEL PRODUCTION AND SLAG FORMATION IN AN ELECTRIC ARC FURNACE.https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK599051/?utm_source”.
- [18] “European Parliament & Council. (2008). Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain directives. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02008L0098-20180705>.”

- [19] “Decreto 5 febbraio 1998.https://www.albonazionalegestoriambientali.it/download/it/normativanazionale/004-dm_05.02.98.pdf.”
- [20] W. J. J. Huijgen, G.-J. Witkamp, and R. N. J. Comans, “Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation,” *Environ Sci Technol*, vol. 39, no. 24, pp. 9676–9682, Dec. 2005, doi: 10.1021/es050795f.
- [21] S.-Y. Pan *et al.*, “CO₂ mineralization and utilization by alkaline solid wastes for potential carbon reduction,” *Nat Sustain*, vol. 3, no. 5, pp. 399–405, Mar. 2020, doi: 10.1038/s41893-020-0486-9.
- [22] “https://energy.ec.europa.eu/topics/carbon-management-and-fossil-fuels/industrial-carbon-management_en?utm_source=chatgpt.com.”
- [23] “THERMOCHEMICAL WATER SPLITTING CYCLES: A PROMISING TECHNOLOGY TO TURN SUNLIGHT AND WASTE HEAT INTO GREEN HYDROGEN.https://cicenergigune.com/en/blog/twsc-thermochemical-water-splitting-cycles-promising-technology-turn-sunlight-and-waste-heat-green-hydrogen?utm_source=chatgpt.com”.
- [24] D. M. Proctor *et al.*, “Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags,” *Environ Sci Technol*, vol. 34, no. 8, pp. 1576–1582, Apr. 2000, doi: 10.1021/es9906002.
- [25] H. Yi, G. Xu, H. Cheng, J. Wang, Y. Wan, and H. Chen, “An Overview of Utilization of Steel Slag,” *Procedia Environ Sci*, vol. 16, pp. 791–801, 2012, doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.108.
- [26] I. Yildirim and M. Prezzi, “Use of Steel Slag in Subgrade Applications,” 2011. doi: 10.5703/1288284314275.
- [27] A. Piemonti, A. Conforti, L. Cominoli, S. Sorlini, A. Luciano, and G. Plizzari, “Use of Iron and Steel Slags in Concrete: State of the Art and Future Perspectives,” *Sustainability*, vol. 13, no. 2, p. 556, Jan. 2021, doi: 10.3390/su13020556.

- [28] R. H. . Perry, D. W. . Green, and J. O. . Maloney, *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill ; [Distributed by] Knovel, 2001.
- [29] *The Future of Hydrogen*. OECD, 2019. doi: 10.1787/1e0514c4-en.
- [30] J. DUFOUR, D. SERRANO, J. GALVEZ, J. MORENO, and C. GARCIA, "Life cycle assessment of processes for hydrogen production. Environmental feasibility and reduction of greenhouse gases emissions," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1370–1376, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.053.
- [31] A. Hauch, S. H. Jensen, S. Ramousse, and M. Mogensen, "Performance and Durability of Solid Oxide Electrolysis Cells," *J Electrochem Soc*, vol. 153, no. 9, p. A1741, 2006, doi: 10.1149/1.2216562.
- [32] "Water electrolysis explained – the basis for most Power-to-X processes.https://ptx-hub.org/water-electrolysis-explained/?utm_source=chatgpt.com".
- [33] "Critical Raw Materials Act.https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials/critical-raw-materials-act_en?utm_source=chatgpt.com".
- [34] M. J. Miah, Md. M. H. Patoary, S. C. Paul, A. J. Babafemi, and B. Panda, "Enhancement of Mechanical Properties and Porosity of Concrete Using Steel Slag Coarse Aggregate," *Materials*, vol. 13, no. 12, p. 2865, Jun. 2020, doi: 10.3390/ma13122865.
- [35] H. Shen, E. Forssberg, and U. Nordström, "Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery," *Resour Conserv Recycl*, vol. 40, no. 3, pp. 245–271, Feb. 2004, doi: 10.1016/S0921-3449(03)00072-7.
- [36] I. Z. Yildirim and M. Prezzi, "Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag," *Advances in Civil Engineering*, vol. 2011, pp. 1–13, 2011, doi: 10.1155/2011/463638.

- [37] H. J. Qureshi *et al.*, “Utilization of steel slag in concrete: A review on durability and microstructure analysis,” *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, vol. 64, no. 1, Feb. 2025, doi: 10.1515/rams-2025-0086.
- [38] B. Howard Lane, “THE LANE HYDROGEN PRODUCER,” 1909.
- [39] “1 MATERIALI E PRODOTTI PER USO STRUTTURALE 11.1 GENERALITÀ.”

Ringraziamenti

Alla conclusione di questo percorso universitario desidero ringraziare tutte le persone che mi hanno sostenuta, sia nei momenti di gioia sia in quelli più complessi.

Un grazie speciale va ai **miei genitori**, per il loro amore, sacrificio e supporto costante, senza i quali nulla di tutto ciò sarebbe stato possibile.

Un ringraziamento speciale va alla mia compagna di avventure e confidenze, **Mary**, un'amica dalla straordinaria forza emotiva. Nonostante la distanza, ci siamo sempre sostenute a vicenda. Ti auguro di restare sempre te stessa e di realizzare i tuoi sogni: se lo vorrai, il mondo sarà ai tuoi piedi.

A mia cugina **Silvia**: sei una vera fonte d'ispirazione. La tua dedizione e tenacia nello studio mi hanno sostenuta nei momenti di demotivazione, e guardandoti ho trovato la forza di rialzarmi.

A mia cugina **Giusy**: siamo nate lo stesso giorno, a due anni di distanza, e questo legame ci ha sempre unite. Mettiamo prima il cuore e poi la testa, ma tu sai consigliarmi con lucidità e affetto. Nei momenti difficili non hai mai fatto mancare la tua vicinanza, e te ne sarò sempre grata.

A **Giuseppe**: in questi due anni hai sopportato le mie insicurezze e lamentele, aiutandomi a completare il percorso universitario concentrandomi solo su di esso. Crescere insieme è ciò che desideriamo, e so che affrontando le difficoltà uniti riusciremo sempre a superarle.

Un pensiero affettuoso va anche a **Bimba**, il mio cane, che ha riempito le mie giornate di gioia e amore incondizionato.

Grazie a una persona che preferisco resti anonima: mi accompagni fin dal primo anno di triennale. Mi hai spronata, a volte con parole dure ma sempre costruttive, e mi hai saputo rassicurare con la frase giusta al momento giusto. Sei il mio punto di riferimento e mi sento una persona migliore grazie a te. La complicità che ci lega è rara e per me preziosissima.

Infine, desidero ringraziare i miei relatori, la Prof.ssa Zanetti, il Prof. Campo, l'Ing. Cerruti e la Prof.ssa Giovanna Zanetti, per la loro disponibilità, professionalità e i preziosi consigli che hanno arricchito la mia crescita accademica.