

# 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

## **Hydrometallurgical approach for steel slag management**



**Relatore**

Prof.ssa Stefania Specchia

**Candidata**

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Giada Pellegrino".

Giada Pellegrino

Ottobre 2018

This research work based on the HYPASS project has been carried out at “École des Mines de Saint-Étienne” during an Erasmus plan. A special thanks for the collaboration of Dr I<sup>r</sup> Fernando Pereira, R&D Engineer in hydrometallurgical processes who supervised me during this internship.



## Table of contents

1.	Prefazione .....	i
1.1	Introduzione .....	i
1.2	Stato dell'arte.....	iii
1.2.1	Tipi di scorie .....	iii
1.2.2	Valorizzazione attuale delle scorie .....	iv
1.2.3	Principali metalli contenuti nelle scorie d'acciaio .....	iv
1.2.4	Idrometallurgia.....	v
1.3	Metodi e Materiali .....	vi
1.3.1	Studio della distribuzione granulometrica .....	vii
1.3.2	Caratterizzazione Chimica e Mineralogica.....	vii
1.4	Risultati della caratterizzazione delle scorie del sito di studio.....	ix
1.4.1	Risultati della distribuzione granulometrica .....	ix
1.4.2	Risultati dell'analisi delle proprietà termiche .....	x
1.4.3	Risultati della caratterizzazione chimica .....	xi
1.4.4	Risultati della caratterizzazione mineralogica .....	xiii
1.5	Processo idrometallurgico alcalino.....	xiv
1.5.1	Obiettivo .....	xiv
1.5.2	Metodologia .....	xv
1.5.3	Risultati e conclusioni.....	xv
1.7	Conclusioni e prospettive future .....	xviii
2.	Introduction .....	1
3.	State of the art.....	5
3.1	Type of slag .....	5
3.1.1	Blast furnace slag.....	5
3.1.2	BOF slag .....	6
3.1.3	EAF slag.....	6
3.2	Current slag valorization .....	6
3.2.1	Construction/ civil engineering.....	6
3.2.2	Environmental.....	6
3.2.3	Catalysis .....	7
3.2.4	Agriculture .....	7
3.3	Main metals contained in the steel slag.....	7
3.4	Hydrometallurgy.....	8
3.4.1	Leaching.....	9
3.4.2	Acid leaching of chromium .....	9

3.4.3 Alkaline leaching of chromium .....	10
4.       Materials and methods.....	11
4.1 On site sampling .....	11
4.2 Sieving and particle size analysis .....	13
4.2.1 Sieving .....	13
4.2.2 Crusher.....	14
4.2.3 Particle size analysis .....	15
4.3 Chemical and mineral characterization of slags.....	17
4.3.1 Analysis of thermal properties .....	17
4.3.4 XRF spectroscopy.....	18
4.3.5 X-ray diffraction (XRD) .....	18
4.3.6 Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS)....	19
3.3.7 Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy" (ICP/AES) .....	20
5.       Results of steel slag's characterization of the site of study .....	23
5.1 Particle size analysis with sieving .....	23
5.2 Particle size analysis with laser diffraction .....	26
5.3 Analysis of thermal properties with LOI (Loss on ignition analysis) .....	28
5.4 Analysis of thermal properties with "Thermal Gravimetric Analysis" .....	32
5.5 "Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy" (ICP/AES) .....	34
5.6 "X-Ray Fluorescence" (XRF) spectroscopy.....	40
5.7 "X-Ray Diffraction" (XRD) .....	45
5.8 "Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectrometry" (SEM-EDS) .....	51
6.       Alkaline hydrometallurgical process .....	53
6.1 Objective.....	53
6.2 Methodology.....	53
6.2.1 Alkaline leaching .....	53
6.2.2 Protocol of ICP analysis.....	54
6.3 Results and conclusions.....	54
7.       Conclusions and perspectives.....	61
8.       Abbreviations.....	63
9.       References .....	65
10.      Acknowledgements .....	71

# 1. Prefazione

## 1.1 Introduzione

Le scorie metallurgiche sono i principali sotto prodotti generati nell'industria siderurgica. In Europa, l'acciaio è principalmente prodotto in forni ad arco elettrico [“Electric Arc Furnace” (EAF)], nel 2008 la produzione globale è stata di circa 210 milioni di tonnellate di acciaio grezzo con un tenore di scorie pari al 10%, mentre nel 2016 la produzione è scesa a circa 160 milioni di tonnellate (Worldsteel Association,2017).

I rifiuti generati dalle operazioni di produzione in EAF, per la maggior parte, vengono digeriti in cumuli e solo una piccola percentuale viene lavorata secondo le normative ambientali in vigore. Nei paesi industrializzati, le scorie di ferro e acciaio non sono considerate rifiuti e pertanto sono considerate sottoprodotti potenzialmente riutilizzabili. Esse trovano, soprattutto applicazione nel campo delle infrastrutture, però non tutti i rifiuti prodotti possono essere utilizzati. Infatti i materiali devono avere le caratteristiche ambientali, fisiche e meccaniche adeguate e purtroppo attualmente mancano norme, regolamenti e linee guida di riferimento comuni per quanto riguarda test, valutazioni, usi e verifiche nei settori in cui le scorie sono utilizzate in Europa. Inoltre, c'è una paura generale legata al fatto che l'uso delle scorie potrebbe essere potenzialmente pericoloso per l'ambiente (rilascio di elementi nocivi).

Le scorie (EAF), dal punto di vista chimico, sono principalmente costituite da metalli e ossidi metallici, che possono essere ossidi di calcio, ferro, alluminio, magnesio e/o silicio. In particolare, alcuni ossidi come quelli di calcio, silicio e alluminio derivano dalle materie prime aggiunte al bagno (additivi). L'ossido di ferro deriva principalmente dall'ossidazione del bagno metallico, mentre la magnesia può essere intenzionalmente aggiunta ma può anche venire dall'erosione dei mattoni refrattari della fornace dalle scorie liquide. Infine, le impurità rimanenti sono legate alla qualità degli scarti di metallo (Cr, Mo, Ti, V, Cu, ecc.). Pertanto, le scorie rappresentano risorse economiche potenzialmente importanti perché contengono quantità significative di “Strategic Metals” (SMs) come: V, Mo e principalmente Cr. Questi metalli (SMs) sono usati come elementi di lega nell'industria dell'acciaio, nei catalizzatori e come materie prime nelle tecnologie verdi e di conseguenza il consumo, nonché la dipendenza delle importazioni in Europa è in aumento.

Questo progetto, “HYdrometallurgy and Phytomanagement Approaches for Steel Slag” (HYPASS), che nasce dalla collaborazione con diversi partners con esperienza nella lavorazione dei minerali e aspetti ingegneristici, si concentra sulle innovazioni tecnologiche per un recupero dei metalli strategici da scorie, sia ecocompatibile sia economicamente vantaggioso. Il progetto è essenzialmente sviluppato su due livelli:

- tecnologico: gestione della ricerca su scala di “laboratorio” per sviluppare un processo basato sulla fisica (pre-concentrazione della matrice minerale) e principi idrometallurgici (in condizioni alcaline) per estrarre una frazione significativa di SMs dalle scorie. Nel caso in cui la matrice minerale risultante dal processo idrometallurgico non soddisfi i criteri di accettabilità ambientale per un riutilizzo

sicuro nel campo dell'ingegneria civile (SETRA 2011,2012), HYPASS promuoverà l'uso di un approccio di fitostabilizzazione per ridurre il rischio ambientale di rifiuti secondari;

- ambientale: acquisizione di informazioni preliminari, identificazione di potenziali metodi di trattamento per la gestione delle scorie di acciaio e recupero di SMs su larga scala e per testare le conseguenze delle diverse opzioni di trattamento in termini di costi finanziari e impatto ambientale. Questo obiettivo è molto importante in relazione all'ambizioso obiettivo fissato dal "Unione europea" (UE) per il riciclo dei sottoprodotti metallurgici e la riduzione delle pratiche di discarica, ma anche per ridurre l'impatto ambientale e ridurre la dipendenza delle importazioni di SMs in Europa.

Lo sviluppo di un sistema più efficiente ed ecologico per la lavorazione delle scorie di acciaio, con la conservazione delle matrici minerali, darà all'industria siderurgica una tecnologia che può costruire e gestire il mercato futuro.

Oggi sono disponibili numerose tecniche per estrarre gli SMs da matrici minerali contaminate: utilizzano generalmente i principi di idrometallurgia e coinvolgono processi di separazione meccanica, magnetica, chimica e/o fisico-chimica in varie combinazioni. Fino ad ora, le soluzioni riportate in letteratura per la dissoluzione delle parti metalliche sono quasi esclusivamente per via acida. Tuttavia, quando si desidera mantenere intatta la matrice minerale per la sua successiva valorizzazione, le tecnologie di trattamento che utilizzano la lisciviazione acida sono inapplicabili e chiaramente da evitare. Durante la lisciviazione acida, il rilascio di calce presenta un grave inconveniente. Quindi, ciò causa un consumo eccessivo di reagenti e un eccesso di produzione di sale. Al contrario, l'ambiente alcalino, (carbonato di sodio, ammoniaca, ecc.) offre diversi vantaggi. In particolare, il debole potere di corrosione e la selettività della soda ha molti vantaggi: ferro e calcio, presenti nelle scorie, sono scarsamente lisciviati al termine del trattamento alcalino. Inoltre, l'aggiunta di calce in una soluzione di carbonato di sodio fa precipitare i silicati e i carbonati e restituisce così la soluzione di lisciviazione al suo stato iniziale. Esistono precedenti per il processo alcalino proposto ma differiscono dal nostro obiettivo poiché sono stati applicati su materiali sostanzialmente diversi (polvere di acciaio o idrossido di metallo con i processi REZEDA® ed EZINEX®). L'utilizzo di soluzioni alcaline per il recupero di SMs da scorie è di per sé innovativo anche se la natura dei sottoprodotti minerali, la loro distribuzione granulometrica e la resa di recupero del metallo non sono facilmente prevedibili o completamente intesi.

Se alcuni tipi di scorie non sono matrici rilevanti per il trattamento idrometallurgico o se alcune matrici minerali contaminate non rispettano i criteri di accettabilità ambientale per un uso sicuro nel campo dell'ingegneria civile, HYPASS ha implementato una strategia per prevenire la lisciviazione e il deflusso di contaminanti e per limitare l'erosione del vento e dell'acqua delle discariche metallurgiche: la fitostabilizzazione. Questo è un campo di ricerca in crescita, la cui applicazione nelle discariche metallurgiche non è mai stata implementata sino ad oggi. Infatti, le scorie non sono un buon substrato per la crescita delle piante. Si è dimostrato che è possibile la fitostabilizzazione delle discariche, a condizione di utilizzare un'appropriata fertilizzazione organica e una adeguata comunità vegetale; questo metodo ha ridotto il trasferimento di sostanze inquinanti tramite l'erosione del vento di quasi il 95%, ma alcuni elementi metallici (principalmente Cr e Mo) sono stati accumulati in parti di piante fuori terra a livelli relativamente alti (Bouchardon et al., 2014).

Pertanto, la riduzione dell'accumulo di Cr e Mo nelle piante utilizzate per la fitostabilizzazione delle discariche di scorie rimane un problema importante. Un fattore

chiave per il successo della fitostabilizzazione è il ruolo benefico dei “*Arbuscular Mycorrhizal Fungi*” (AMF). L’AMF è in grado di migliorare l’alimentazione minerale e l’acquisizione di acqua nelle radici delle piante e può ridurre l’accumulo di metalli tossici nelle piante e (in particolare, Cr).

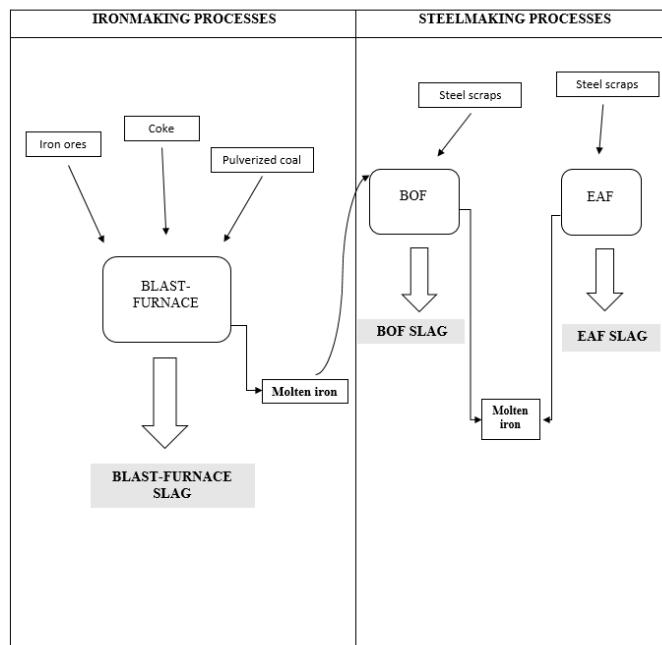
Così, HYPASS precisa le migliori condizioni per una fitostabilizzazione efficiente sia delle scorie primarie sia della matrice minerale secondaria derivante dal processo idrometallurgico. Questo progetto viene implementato sul sito industriale “Industeel France ArcelorMittal” situato in Francia a Châteauneuf (Loire), con uno stoccaggio di circa di 500.000 tonnellate di scorie EAF.

Industeel France è un’affiliata di ArcelorMittal, la principale azienda siderurgica e mineraria nel mondo. Il progetto HYPASS ha lo scopo di fornire a Industeel France ArcelorMittal soluzioni nuove ed economiche per lo sviluppo di processi e prodotti più ecologici per un ambiente più sostenibile. Questo studio, intrapreso per la valorizzazione delle scorie d'acciaio, si basa principalmente sulla caratterizzazione dei materiali (considerati come rifiuti) del sito di Industeel France ArcelorMittal e sull'operazione idrometallurgica preliminare (prove di lisciviazione alcalina in condizioni diverse).

## 1.2 Stato dell'arte

### 1.2.1 Tipi di scorie

Le scorie d'acciaio sono matrici minerali artificiali e sono denominate in base al nome della fornace da cui sono prodotte. L'acciaio può essere ottenuto attraverso una conversione da "Blast Furnace" (BF) o dal riciclo del ferro fuso nel "Basic-oxygen Furnace" (BOF) o nell'EAF. Dunque, le scorie possono essere suddivise principalmente in tre categorie: scorie d'altoforno, scorie BOF e scorie EAF (Figura 1.1).



**Figura 1.1:** Schema della produzione delle diverse tipologie di scorie (modificato da Yildrim & Prezzi, 2011).

Nel forno ad arco elettrico insieme al ferro riciclato viene anche introdotto il CaO sotto forma di calce viva o dolomite mentre l'ossigeno viene iniettato durante il periodo di raffinazione. Un po' di ferro, insieme ad altre impurità nel metallo caldo vengono ossidati dall'ossigeno. Questi componenti ossidati si combinano con la calce CaO e formano le scorie EAF.

### 1.2.2 Valorizzazione attuale delle scorie

Esistono diversi tipi di applicazioni per le scorie d'acciaio. In campo edile possono essere utilizzate come aggregati per applicazioni quali terrapieni, strade pubbliche oppure possono essere sfruttate in sostituzione della calce viva come riempimento per migliorare le prestazioni dei materiali da riciclaggio (SETRA,2012). In campo ambientale ci sono ricerche in corso le quali prevedono l'uso del fango di scorie d'acciaio per immagazzinare l'anidride carbonica. Un gruppo di ricerca si è particolarmente interessato all'uso di scorie di acciaio inossidabile per la creazione di superfici specifiche che possono essere utilizzate per applicazioni catalitiche (Dimitrova et Al, 2004), (Perego et al, 1997). La basicità delle scorie può essere utilizzata in agricoltura (specialmente nei terreni acidi). È stato dimostrato che l'uso di scorie d'acciaio può correggere l'acidità del suolo senza indurre ulteriori contaminazioni. La granulometria delle scorie utilizzate è di notevole importanza per l'acidità del suolo, infatti solo la frazione più piccola consente la neutralizzazione dell'alluminio libero e corregge l'acidità. Ovviamente, preliminarmente la matrice minerale purificata deve essere analizzata per garantire che la sua composizione, le sue dimensioni e le sue proprietà soddisfino gli standard ambientali.

### 1.2.3 Principali metalli contenuti nelle scorie d'acciaio

Le scorie posseggono un valore aggiunto per via dei metalli in esse contenuti. I metalli delle scorie di altoforno possono essere recuperati attraverso una separazione magnetica per esempio, ma queste tecnologie di estrazione rimangono tuttavia totalmente obsolete nel caso di scorie di produzione di acciaio inossidabile poiché l'aggiunta di Ni durante il processo di produzione dell'acciaio genera una perdita delle proprietà magnetiche del metallo. Le scorie derivanti dalla produzione di acciaio inossidabile sono quindi più difficili da valutare perché le tecnologie convenzionali non sono adattate al loro trattamento.

I principali metalli generalmente contenuti nelle scorie EAF sono il cobalto, il cromo, il titanio, il molibdeno, il vanadio, lo zirconio e il nichel.

Il cromo è un elemento refrattario, difficile da attaccare chimicamente e con un'elevata temperatura di fusione (1920 °C). Esso migliora la durezza dell'acciaio e la loro resistenza alla corrosione. Da un punto di vista tossico, il cromo esavalente è il più pericoloso. In generale, il cromo può essere sciolto da diversi acidi come HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ecc. Questa modalità di dissoluzione è fortemente influenzata dalla temperatura. Le condizioni di controllo del raffreddamento possono essere mezzi per influenzare la trasformazione minerale e di conseguenza la solubilità degli elementi come il cromo. Il raffreddamento rapido è davvero un parametro molto importante nella formazione di CrVI, perché questo catione si forma a temperature più basse rispetto alle temperature in gioco nel processo all'EAF. Per le scorie EAF, sono stati ottenuti risultati controversi per la lisciviazione del cromo, che non è sempre prevenuta dal raffreddamento rapido e apparentemente non sembra essere molto influenzato dalla composizione chimica della scoria.

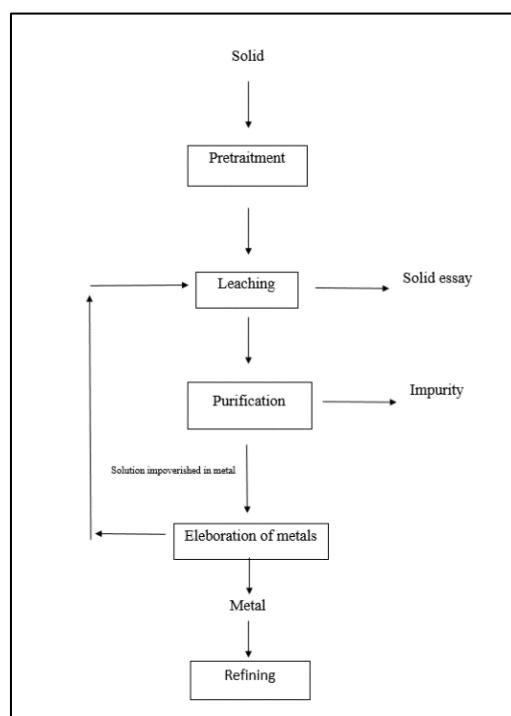
In questo panorama, questo lavoro mira a contribuire a una maggiore comprensione delle relazioni tra composizione, microstruttura, condizioni di raffreddamento e lisciviazione del cromo delle scorie di EAF.

#### 1.2.4 Idrometallurgia

L'approccio idrometallurgico, per applicazioni ambientali come la decontaminazione dei rifiuti (in questo caso, scorie d'acciaio), è un campo che è già stato utilizzato e dimostrato in diversi paesi. Attualmente lo sviluppo sta trovando nuove tecnologie con buone prestazioni sia dal punto di vista economico che ambientale. L'approccio può essere vantaggioso perché i processi idrometallurgici sono generalmente basati su semplici principi chimici, fisico-chimici e/o elettrochimici di separazione. Molti studi hanno dimostrato che la valorizzazione dei rifiuti mediante un metodo idrometallurgico sembra essere un'alternativa molto interessante (Shen et Forssberg, 2003).

L'idrometallurgia consiste nel trasformare tutto o parte di una materia prima in uno o più elementi metallici (Cu, Fe, Ni, Mo, Zn, ecc.) più o meno puri. Essa è intesa nel senso di trasformazioni chimiche e processi fisici, condotti in soluzione acquosa, che consentono di: separare i costituenti di un minerale complesso o in generale di una miscela di ossidi e di estrarre un metallo da un ossido o un sale.

Le trasformazioni chimiche consistono in operazioni di lisciviazione e purificazione che consentono sia una separazione fisica dei composti ottenuti, sia una riduzione dei sali metallici per ottenere il metallo desiderato (Figura 1.2 operazioni tipiche dell'idrometallurgia modificata da Rizet et al, 2000).



*Figura 1.2: Tipiche fasi operative in idrometallurgia (modificate da Rizet et al, 2000)*

Nei minerali come la cromite, il recupero di Cr può essere effettuato con diversi acidi cloridrico, nitrico e solforico [Clay et al. (1950), Amer (1992), Vardar et al. (1994), Amer et Ibrahim (1996); Geveci et al. (1992)]. Ma come già precedentemente accennato queste tecniche non consentono il recupero della matrice: recentemente, è stato dimostrato che una lisciviazione alcalina potrebbe consentire di recuperare il cromo senza sciogliere o alterare drasticamente il materiale di provenienza (Kim et al., 2015).

Sebbene, a nostra conoscenza, non sia stato condotto alcun studio sperimentale sulla solubilità del cromo in modo alcalino a bassa temperatura, i calcoli termodinamici dimostrano che la lisciviazione alcalina del cromo è possibile a pH elevato ed ad una temperatura di 25 °C (Parirenyatwa et al. (2016)). Questa lisciviazione alcalina dovrebbe causare un'ossidazione del CrIII in CrVI per formare cromati. Queste specie chimiche rimangono molto solubili in acqua e quindi, possono essere facilmente estratti. In letteratura sono presenti altri casi di recupero del cromo per via basica ma sono tutti processi con un elevato consumo energetico: spesso richiedono elevate temperature [Antony et al. (2001), Li et al. (2015)] o alte pressioni [Xu et al., (2005, 2006), Wang et al. (2013), Zhang et al. (2014)].

### 1.3 Metodi e Materiali

Per la caratterizzazione delle scorie d'acciaio è importante conoscere la loro distribuzione granulometrica, i minerali costituenti, è necessario conoscere le diverse fasi mineralogiche in esse presenti, saper determinare la loro composizione chimica e conoscere le loro proprietà termiche.

Sul sito di Industeel France ArcelorMittal, situato a Châteauneuf, sono stati raccolti cinque diversi campioni in diversi punti del cumulo di scorie, *slagheap*, (Figura 1.3).



**Figura 1.3:** Cumulo di scorie del sito IndusteelFrance ArcelorMittal di Châteauneuf (figura presa da Google Maps).

Preliminarmente, inoltre, è stata effettuata una mappatura che permette di fornire una posizione geografica del territorio sito di prelievo e permette un'identificazione dei punti in cui è possibile trovare una maggior concentrazione dei vari SMs.

I cinque campioni raccolti (con un peso medio di 800 g) sono stati numerati 23, 38, 53, 58 e 62.

### 1.3.1 Studio della distribuzione granulometrica

Lo studio della distribuzione granulometrica dei campioni in esame è stato effettuato mediante una vagliatura e mediante la diffrazione laser.

La vagliatura è stata effettuata mediante un vibrosetacciatore RETSCH (AS200) con setacci con maglie delle seguenti dimensioni: 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,250 mm, 0,125 mm e 0,06 mm e un agitatore RETSCH (AS200) e le seguenti condizioni operative: durata di 20 minuti, un intervallo di 10 secondi (con una pausa di 2 secondi) e un'ampiezza di 0,4 mm.

Successivamente i campioni sono stati posti all'interno di un mulino a mortaio "RETSCH" (RM100) con lo scopo di ottenere campioni tutti della stessa dimensione.

L'analisi granulometrica mediante la diffrazione laser si basa sulla teoria della diffrazione di Fraunhofer, la quale afferma che la diffusione della radiazione monocromatica è direttamente proporzionale alle dimensioni delle particelle, sospese in un liquido o essicate. Per questo tipo d'analisi, è necessaria una frazione inferiore a 1 mm ma per essere più precisi è stato utilizzato un setaccio di 0,71 mm. In effetti, l'apparecchiatura è sensibile ad una geometria sferica ma non tutte le particelle sono perfettamente sferiche e quindi le particelle con una dimensione maggiore (in lunghezza) sono in grado di passare attraverso il poro del setaccio. Per prima cosa, è stata eseguita una misura vuota per calibrare lo strumento. Tutte le misure sono state eseguite applicando al campione una vibrazione del 30% e una pressione di 0,1 bar.

### 1.3.2 Caratterizzazione Chimica e Mineralogica

Per l'identificazione delle fasi mineralogiche all'interno dei campioni, si sono utilizzati la diffrazione ai raggi X (XRD) e il microscopio elettronico a scansione (SEM). Mentre le composizioni chimiche sono state ottenute mediante spettrofotometria XRF e spettroscopia ad emissione atomica (ICP-AES). Le proprietà termiche sono state determinate con la perdita al fuoco (LOI) e per via termogravimetrica (TGA).

Nel caso di materiali complessi come le scorie, l'uso congiunto di diversi metodi di analisi consente di aumentare il numero di informazioni e migliorare la caratterizzazione.

#### 1.3.2.a Analisi delle proprietà termiche

L'analisi termica consiste nello studio di una certa proprietà fisica al variare della temperatura. Nel caso in esame, ci si focalizza sulla perdita di massa in seguito a riscaldamento.

LOI consiste in un forte riscaldamento del campione per consentire la fuga di sostanze volatili: principalmente acqua e anidride carbonica provenienti dai carbonati. I campioni

vengono preparati prendendo 1 g di ciascuno di essi e posti in contenitori resistenti alle alte temperature. Quindi, vengono messi in un forno per 2 ore a 560 ° C e per una notte a 960 ° C. In questo modo, l'acqua fuoriesce al primo step (560 ° C) e il LOI dell'acqua può essere calcolato, mentre nel secondo step (960 ° C) abbiamo la fuga dei carbonati. Non è detto che questo tipo di analisi sia efficace perché i campioni sono ricchi di metalli: in presenza di ossigeno e alte temperature, si può sviluppare una reazione chimica la quale oltre che a cambiare il colore del campione provoca anche un incremento di peso invece che una diminuzione. Quindi, per essere più precisi, viene eseguita anche l'analisi TGA.

Il TGA monitora la massa del campione mentre la temperatura viene modificata nel tempo, in un'atmosfera controllata (ambiente non influenzato dall'umidità). L'analisi è stata eseguita con l'apparecchiatura Mettler Toledo utilizzando le seguenti condizioni operative: riscaldamento da 30 ° C a 1000 ° C ad una velocità di 5 ° C / min. È stata analizzata solo la frazione con dimensione delle particelle inferiore a 0,06 mm poiché i grani più piccoli sono quelli con una superficie di scambio più ampia e quindi sono più reattivi.

### 1.3.2.b Analisi della composizione chimica

La spettrofotometria XRF si basa sulla quantificazione della radiazione fluorescenza emessa quando il campione è ionizzato, eccitandolo ad alta energia mediante i raggi X. Le radiazioni emesse dal campione hanno lunghezze d'onda caratteristiche degli atomi in esso presenti. Per eseguire l'analisi, i campioni vengono trasformati sotto forma di pellets con una pressa (figura 4.8). Per ottenere campioni compatti vengono utilizzati 13 g di prodotto e 3 g di Etilene bis Stearamide. Etilene bis Stearamide è utile perché è in grado di riempire i pori permettendo di ottenere un pellet non poroso e adatto per questo tipo di analisi. Dopo questo, i campioni vengono inseriti nel diffrattometro Advance Bruker D8 per l'analisi.

La spettroscopia di emissione atomica in plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES) è una tecnica analitica comunemente utilizzata per quantificare, gli elementi chimici presenti in un campione liquido. L'ICP-AES richiede la trasformazione dei campioni solidi in soluzioni prima della loro analisi. Lo spettrometro utilizzato è un modello Activia di Horiba-Jobin-Yvon. Le analisi sono state eseguite su campioni precedentemente frantumati (figura 4.10). Per la dissoluzione dei campioni si è utilizzata la digestione tri-acida (HCl-HNO<sub>3</sub>-HF), che consente di mettere in soluzione la maggior parte dei minerali (silicati, carbonati, ossidi, ecc.). In un becher contenente 200 mg di campione, vengono aggiunti 3 ml di HCl e 2 ml di HNO<sub>3</sub>, il becher poi viene fatto evaporare e successivamente vengono aggiunti 2 ml di HF e riscaldati a 140 ° C. 2 ml di HF, HNO<sub>3</sub> e HCl vengono aggiunti ripetutamente. L'obiettivo di questi passaggi ripetuti è quello di garantire un'evacuazione il più completa possibile dell'eccesso di HF: tracce di HF nella soluzione da analizzare farebbero rapidamente deteriorare il sistema di nebulizzazione dell'ICP.

### 1.3.2.c Analisi delle fasi mineralogiche

L'analisi XRD, che si basa sulla legge di Bragg, permette l'identificazione delle fasi cristalline all'interno di un campione attraverso l'interazione dei raggi X con il reticolo cristallino. Il diffrattometro utilizzato è Bruker D8-A25 con le seguenti condizioni operative: una valvola Rx con un anticatodo in rame, una potenza di 1600 W (40 kV, 40 mA), slot di ingresso fisso da 0,6 mm, uso di un coltello anti-scattering motorizzato, 2,5 ° Slot di tipo Soller, all'uscita del tubo e prima del rivelatore, rilevatore lineare

Lynxeye\_XET, parametri dell'analisi: 5 °/65 ° in 2Θ, tempo di integrazione di 0,1 gradino e rotazione del campione 15 rpm.

Il principio su cui si basa il microscopio SEM è l'interazione elettrone-materia fornendo immagini ad alta risoluzione. L'elettrone incidente interagirà con il nucleo, con gli elettroni della materia più profondi e con gli elettroni degli strati più esterni, con conseguente emissione di elettroni. In base alla profondità di penetrazione degli elettroni incidenti si possono identificare diversi tipi di elettroni: elettroni secondari, elettroni retro diffusi e fotoni X. Gli elettroni secondari derivano da un'interazione anelastica degli elettroni incidenti con il materiale e provengono da una profondità compresa tra 3 e 20 nm dunque, dagli strati superficiali del campione. Gli elettroni secondari sono molto sensibili ai cambiamenti di superficie, infatti ci forniscono un'informazione topografica del campione analizzato. Gli elettroni retro diffusi sono il risultato dell'interazione del fascio di elettroni primari con il nucleo atomico. Sono emessi con un'energia superiore a 50 volt elettronici. Questi elettroni altamente energetici possono penetrare fino a 450 nm ed essere emessi dal materiale. Sono sensibili al numero atomico degli atomi che costituiscono il campione. I fotoni X derivano da un'interazione tra gli elettroni primari ad alta energia e lo strato esterno dell'atomo. L'analisi di questi raggi rende possibile conoscere la natura chimica dell'atomo. Pertanto, i fotoni X verranno utilizzati per identificare la composizione primaria delle fasi e la concentrazione degli elementi. L'analisi è stata eseguita sulla frazione di campioni più ricca in cromo. Il campione deve essere conduttivo altrimenti produrrebbe cariche elettrostatiche che disturberebbero il segnale: i nostri campioni non hanno un'alta condutività e quindi, si è utilizzato nastro di carbonio e rivestimento di carbonio. Il rivestimento in carbonio è stato realizzato utilizzando un dispositivo modello Gatan 662. Questo dispositivo ci ha permesso di ottenere uno spessore di carbonio di 50 nm. Il carbonio è stato scelto come materiale di rivestimento poiché poco costoso e inoltre non rappresenta un elemento rilevante nel nostro studio. Il microscopio utilizzato è un SEM-EDS, capace di fare anche un'analisi della composizione chimica, Zeiss Supra 55 VP con un vuoto del sistema di circa 3,4 mbar, una tensione accelerata (EHT) di 15 KV e una distanza operativa di 8,5 mm (figura 4.9).

## *1.4 Risultati della caratterizzazione delle scorie del sito di studio*

### *1.4.1 Risultati della distribuzione granulometrica*

I risultati della distribuzione granulometrica dei campioni, ottenuti mediante la vagliatura con setaccio e vibrosetacciatore sono riportati nelle figure 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5. Tutti i campioni ad eccezione del campione 62, presentano più o meno la stessa distribuzione: il peso percentuale della componente costituita da grani con dimensioni maggiori di 2 mm, è quello più alto. Il campione 62 è un'eccezione: i risultati, riportati anche in figura 1.4, mostrano una percentuale maggiore della frazione fine infatti anche a occhio nudo, il campione 62 appare più sabbioso rispetto agli altri.

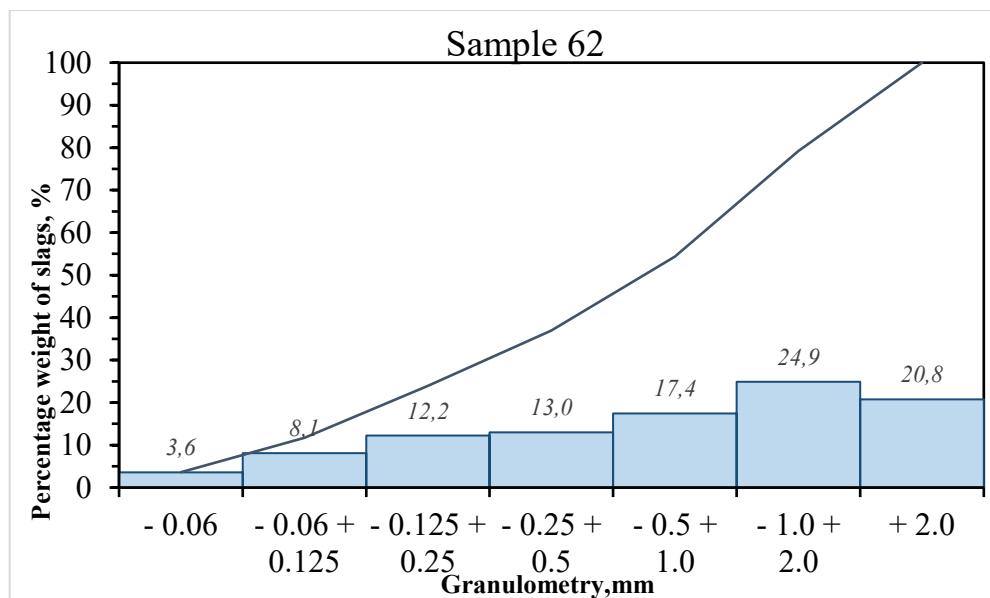


Figura 1.4: Distribuzione granulometrica del campione 62

La diffrazione laser conferma i risultati precedentemente ottenuti per la frazione <0,71 mm. Anche quest'analisi mostra che i campioni, ad eccezione del 62, sono abbastanza omogenei l'uno rispetto all'altro. I risultati dei 5 campioni sono consultabili in Tabella 5.1 e nelle Figure 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10. I diametri D10, D50 e D90 rappresentano le dimensioni delle particelle (in  $\mu\text{m}$ ) al di sotto delle quali sono presenti il 10%, il 50% e il 90% dei campioni analizzati. I campioni 23, 38, 53 e 58 sono principalmente costituiti da una frazione di dimensione inferiore a 1 mm. Il diametro medio delle particelle D50 è di circa 500  $\mu\text{m}$ . Il campione 62 è leggermente diverso dai suoi congeneri e presenta una frazione mediana a 345  $\mu\text{m}$  (D50) e ha una frazione fine più grande. Tuttavia, questa differenza non è sorprendente, perché è stato un campione che è stato prelevato a 5 m dal bordo settentrionale dello *slagheap* per avere un'idea del substrato. D'altra parte, in termini di numero, sono le particelle più fini (4 - 5  $\mu\text{m}$ ) che sono le più abbondante, come mostrato nella figura 5.10.

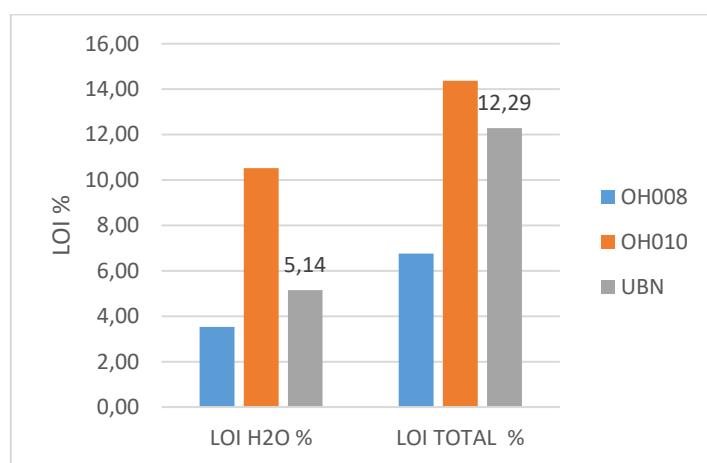
I risultati mostrano una buona riproducibilità. Infatti, il CV calcolato con la formula 5.1 secondo la norma ISO 13320 deve essere inferiore al 5% per D10, inferiore al 3% per D50 e inferiore al 5% per D90 (tabella 5.1).

#### 1.4.2 Risultati dell'analisi delle proprietà termiche

L'analisi LOI è stata estesa anche a tre campioni standard per valutare l'affidabilità dei risultati. Gli standard utilizzati sono: il Geostandard UB-N i cui valori sono stati certificati dal "Servizio di Analisi dei Reali e Minerali" (SARM) del "Centro Nazionale della Ricerca Scientifica" (CNRS) e gli standard OH010 e OH00, due campioni di scorie d'acciaio i cui valori sono stati certificati dall'Activation Laboratories Actlab, con sede a Vancouver (Canada) [ISO 17025 accreditato e / o certificato al 9001: 2008].

I risultati ottenuti per i cinque campioni e per gli standard sono riportati nella tabella 5.2, in cui è possibile osservare i valori di LOI H<sub>2</sub>O, LOI CO<sub>2</sub> e LOI TOTAL.

La correttezza dell'analisi viene dapprima valutata. Per quanto riguarda l'analisi del geostandard UB-N, il LOI dell'acqua e i valori TOTAL LOI dichiarati da SARM sono rispettivamente del 10,84% e del 12,06% (paragonabile al nostro valore di LOI TOTALE del 12, 29%). Per gli standard OH008 e OH010, il valore TOTAL LOI certificato è rispettivamente del 6,45% e del 13,52%. Come è possibile vedere nella figura 1.5, abbiamo ottenuto un valore di LOI H<sub>2</sub>O per l'UB-N pari al 5,14% e un valore TOTALE di LOI pari al 12,29%. La misura può quindi essere considerata accettabile per la LOI TOTAL. Per il LOI H<sub>2</sub>O, la discrepanza dal dato certificato è notevole: questo può essere collegato all'incertezza della misura, poiché l'analisi è stata effettuata in modo discontinuo e non in atmosfera controllata. Infatti, una volta raggiunta la temperatura di 560 °C, i campioni sono stati prelevati dal forno tirati fuori e pesati.



*Figura 1.5 Valori di LOI CO<sub>2</sub> e LOI TOTAL per gli standard UB-N, OH010 e OH008*

Focalizzandosi solo sui valori LOI TOTAL (considerati più affidabili), osserviamo che la frazione più fine di ciascun campione ha raggiunto i valori LOI più alti. Questi risultati possono essere spiegati dal fatto che le frazioni più fini hanno maggiori aree di scambio, sono quindi più reattive e in grado di reagire con acqua e CO<sub>2</sub>. Per queste ragioni, le frazioni più fini sono più ricche in componenti volatili e sono state analizzate per via termogravimetrica per ottenere ulteriori informazioni preziose.

L'analisi TGA conferma la correttezza delle analisi LOI. Se prendiamo come esempio il campione 23, la perdita di massa ha raggiunto il 76,31% (Figura 5.13) che corrisponde a un LOI del 23,69%. È vicino al risultato ottenuto nella figura 4.12 (22,87%). Corrispondenze simili possono essere trovate anche per tutti gli altri campioni.

#### 1.4.3 Risultati della caratterizzazione chimica

I risultati completi ottenuti con l'analisi ICP-AES sono riportati in tabella 5.3: sono espressi in concentrazioni percentuali e sono stati calcolati tenendo conto di come ogni elemento è assemblato in natura all'interno del materiale roccioso. Questo è il motivo principale per cui la concentrazione di ciascun elemento è riportata come il valore della concentrazione (%) di ciascun elemento nella sua forma ossidata più comune. Le analisi sono state eseguite su

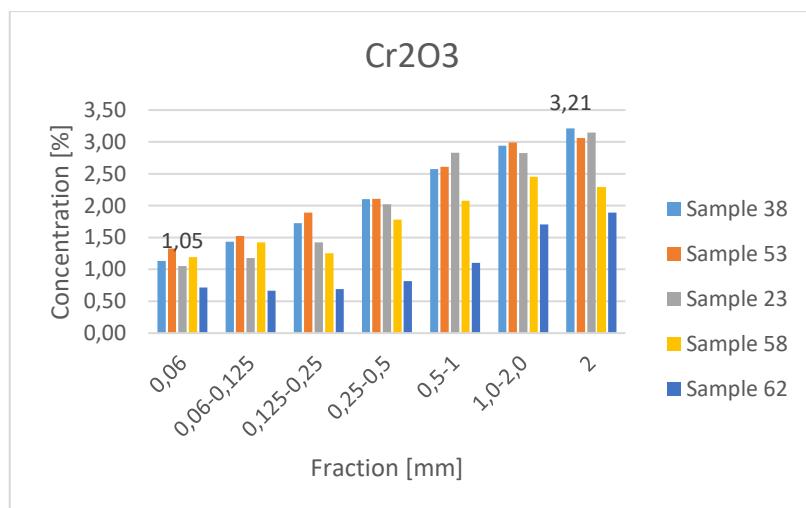
tutte le frazioni [(-60 µm), (-125 +60 µm), (-250 +125 µm), (-500 +250 µm), (-1 + 0.5 mm), (-2.0 + 1 mm) e (+2 mm)] di tutti i campioni (23, 38, 53, 58 e 62). Inoltre, al fine di verificare la correttezza e la validità delle analisi, queste ultime sono state eseguite utilizzando i seguenti standard: UB-N, OH002, OH004, OH009 e OH012. I dati dell'analisi sono corretti per tutti i componenti maggioritari eccetto il Mn (per campioni con una concentrazione > 1%) e Si (per campioni con una concentrazione > 30%). I risultati sono anche limitati per Cr, che è un po' sottovalutato. Infatti, confrontando i valori ottenuti per il Cr con quello degli standard internazionali: c'è una differenza tra 0,6 e 17,5% (vedi Tabella 5.4). Probabilmente, la sottostima può essere correlata al fatto che le scorie d'acciaio sono materiali artificiali molto difficili da sciogliere e per fare ciò è stato usato un protocollo standard.

Come si può vedere dalla tabella 1.1 i campioni sono molto omogenei tra loro. Il campione 62 è sempre un'eccezione e per questo motivo non è riportato in questa tabella riassuntiva (Tab. 1.1). I campioni hanno composizione tipica di una scoria EAF. Sono costituiti principalmente da ossido di ferro, calce, silice, ossido di magnesio e allumina. Infatti, una composizione tipica di scoria EAF è: 14,1% SiO<sub>2</sub>, 7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20,3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,2% MgO, 3,8% CaO, 3,91% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tossavainen et al., 2007).

*Tabella 1.1 Risultati dell'analisi ICP per i campioni 38,53,23,58 e relativi valori di concentrazione % di Cr e degli elementi principali.*

Sample	SiO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	MgO [%]	CaO [%]	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]
<b>38</b>	14,47	6,17	28,55	6,99	28,10	2,16
<b>53</b>	14,66	5,19	30,46	7,27	27,66	2,22
<b>23</b>	13,51	6,85	27,08	7,01	28,84	2,07
<b>58</b>	21,52	5,06	25,67	6,07	25,20	1,78

Un risultato importante si può vedere nella figura 1.6: il cromo è concentrato soprattutto nella frazione granulosa e il suo contenuto percentuale è compreso tra 1,05% e 3,21%.



*Figura 1.6 Istogramma della concentrazione % di CrO<sub>3</sub> all'interno dei campioni*

La composizione degli elementi principali (Ca, Al, Fe, ecc.) è stata nuovamente verificata mediante spettroscopia a fluorescenza a raggi X (XRF) mentre la frazione più grande (+2 mm), la frazione più ricca di cromo, è stata analizzata con diffrattometria a raggi X (XRD) per la determinazione delle fasi mineralogiche.

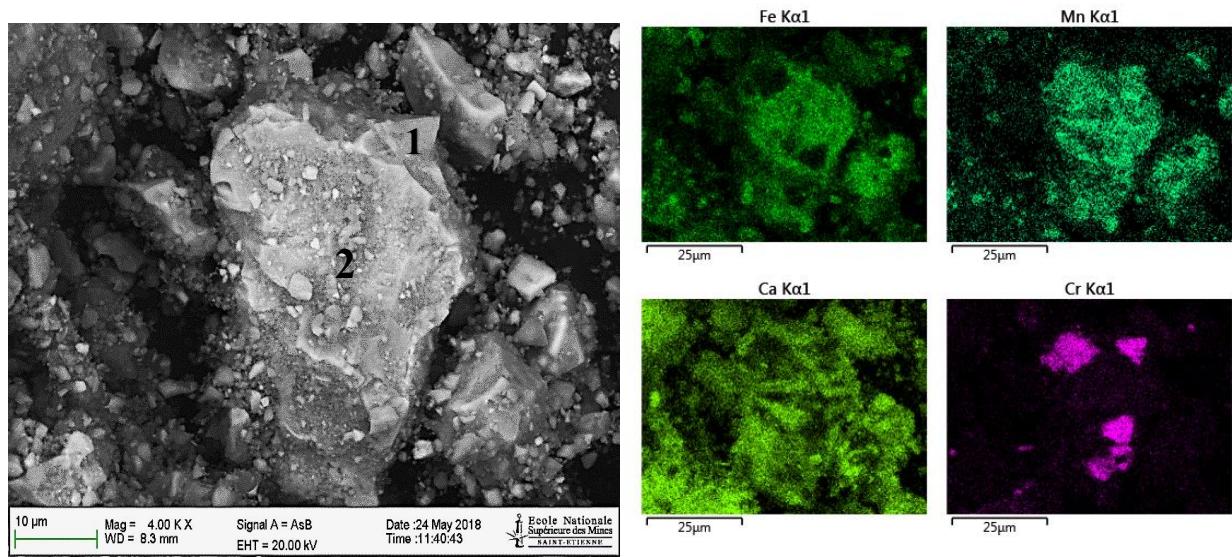
I dati analitici ottenuti con la tecnologia XRF, come è possibile osservare nella Tabella 5.5, indicano una predominanza di CaO calce, ossido di ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , silice  $\text{SiO}_2$ , allumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e in misura minore magnesia  $\text{MgO}$ . È anche interessante notare l'alto contenuto di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  concentrato principalmente nella frazione più grande del campione. Dunque, i risultati ottenuti confermano le analisi ICP nonostante non siano state fatte sulle stesse polveri. Esistono tuttavia alcune differenze riguardo a Si, Al e Mg. Il Si presenta in media valori più alti nell'ICP: infatti l'apparato ICP non è in grado di misurare questo elemento ma semplicemente viene calcolato dalla somma degli altri elementi (100 - somma dei componenti maggioritari). Pertanto, le misurazioni XRF per Si sono più affidabili. Per Al e Mg, i valori sono generalmente più alti con il dispositivo XRF: Al e Mg sono due elementi leggeri (a basso peso molecolare) e sono quindi difficili da misurare con questa tecnologia.

#### 1.4.4 Risultati della caratterizzazione mineralogica

L'analisi mediante diffrazione ai raggi X è stata effettuata solo sulle frazioni (+2 mm) (più ricche in Cr secondo le misurazioni XRF) di ciascun campione. I risultati confermano una buona omogeneità delle fasi minerali all'interno delle scorie da ricondursi al fatto che lo *slagheap* è stato spianato mescolando così i vari tipi *slags* risalenti a diverse tipologie e tempi di produzione. Considerando i dati delle figure 5.27, 5.28, 5.29, 5.30 e 5.31, sembra che i quattro campioni abbiano la stessa composizione complessiva: sono tutti costituiti da quarzi, fasi cementizie (larnite, tipo brownmillerite srebrodolskite), ossidi (Fe, Mg, Ti) e prodotti di alterazione (calcite, zeolite). Secondo le analisi XRD, Cr è presente sotto forma di ossido di calcio  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ . Come già visto in precedenza, il campione 62 differisce dagli altri: ha anche feldspati e fillosilicati. Grandi picchi nell'analisi XRD sono un segnale di imprecisioni durante le analisi. Ciò può essere giustificato dal fatto che le scorie d'acciaio sono materiali artificiali che cristallizzano male perché sono rapidamente raffreddati.

Con l'obiettivo di avere un ulteriore conferma delle informazioni ottenute mediante l'analisi XRD e per vedere se vi fossero altre fasi mineralogiche aggiuntive non ancora identificate, l'analisi è stata approfondita con il microscopio elettronico a scansione (SEM). Lo studio si concentra principalmente sul cromo per studiare meglio in quali fasi mineralogiche quest'ultimo è presente e per osservare l'eventuale presenza di spinelli. Il cromo si trova spesso all'interno delle scorie d'acciaio sotto forma di cromite, difficili da attaccare. Per questo motivo, ci si è concentrati solo sulle frazioni (+2 mm) (le più ricche in Cr secondo le precedenti analisi ICP e XRF).

Le fasi mineralogiche trovate durante l'analisi precedente sono state confermate in aggiunta sono state trovate altre fasi mineralogiche (osservazioni disponibili in Figura 1.7, prese sul campione 58). Premettendo che, essendo il campione analizzato sotto forma di polvere, è stato difficile identificare con precisione le varie fasi mineralogiche poiché è possibile che i chicchi di polvere di sovrappongano l'un l'altro. Tuttavia, la fase mineralogica, non rilevata dalle analisi precedenti, sembra essere la brownmillerite  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ , esaminata nella cartografia chimica (Figura 1.8 e 5.35), formata con delle zone arricchite in cromo. Lo spettro, (Figura 5.34) contenente cromo è stato trovato in tutti e cinque i campioni. Non sono stati osservati spinelli contenenti Cr.



**Figura 1.7** Foto acquisita al SEM di un gran del campione 58, **Figura 1.8** Cartografia chimica del grano osservato in figura 1.4 frazione +2 mm.

## 1.5 Processo idrometallurgico alcalino

### 1.5.1 Obiettivo

Come già detto prima, quando si desidera mantenere intatta la matrice minerale per una successiva valorizzazione la lisciviazione acida è inapplicabile. Al contrario, l'ambiente alcalino offre diversi vantaggi. In particolare, il debole potere di corrosione e la selettività della soda ha molti benefici. Ferro e calcio, presenti nelle scorie, sono scarsamente lisciviati al termine del trattamento alcalino. Inoltre, l'aggiunta di calce in una soluzione di carbonato di sodio fa precipitare i silicati e i carbonati e restituisce così la soluzione di lisciviazione al suo stato iniziale. Un fattore decisivo per lo sviluppo di un processo idrometallurgico per via alcalina applicato alle scorie EAF (ricche di ossidi di ferro e ossidi metallici) è che non solubilizza il ferro ed è in grado di rendere il ferro facilmente eliminabile mediante semplice separazione fine della fase di lisciviazione.

Lo scopo di queste esperienze è di eseguire delle prove di lisciviazione del Cr su scorie provenienti dal sito di Industeel France ArcelorMittal di Châteauneuf, verificare i postulati di cui sopra (minima lisciviazione di calcio e ferro, conservazione della matrice minerale nella sua interezza) e, d'altra parte, per studiare brevemente l'influenza che alcuni parametri (concentrazione, temperatura, ecc.) possono avere sul potenziale tasso di recupero del cromo.

## 1.5.2 Metodologia

Le scorie d'acciaio sono state prima sottoposte a lisciviazione alcalina con una soluzione di NaOH e in seguito il percolato ottenuto è stato analizzato da ICP-AES.

### 1.5.2.a Lisciviazione alcalina

Gli esperimenti sono stati effettuati solo sul campione 38 e sulla frazione (+2 mm) più ricca di cromo (si vedano i risultati ICP e XRF).

Il campione studiato è stato precedentemente sottoposto a frantumazione e setacciatura per aumentare la superficie e quindi la reattività del materiale. Pertanto, sono stati ottenuti 448 g di prodotto con una granulometria inferiore a 125 µm. Tre esperimenti idrometallurgici sono stati eseguiti con tre diverse concentrazioni di NaOH: 100 g/l, 200 g/l e 300 g/l. È stato utilizzato un reattore batch miscelato e termostatato, dotato di 4 frangiflotti, con le seguenti condizioni sperimentali: temperatura di 80 °C, pressione pari a 1 bar, velocità di rotazione 120 giri/min e rapporto solido/liquido iniziale del 40%. Durante gli esperimenti, sono stati prelevati dall'interno del reattore ogni 30 minuti dei campioni, i quali sono stati analizzati mediante ICP. La durata di ciascun esperimento è di circa 6 ore. Alla fine di ogni esperimento, il percolato è stato separato dal solido risultante rimasto.

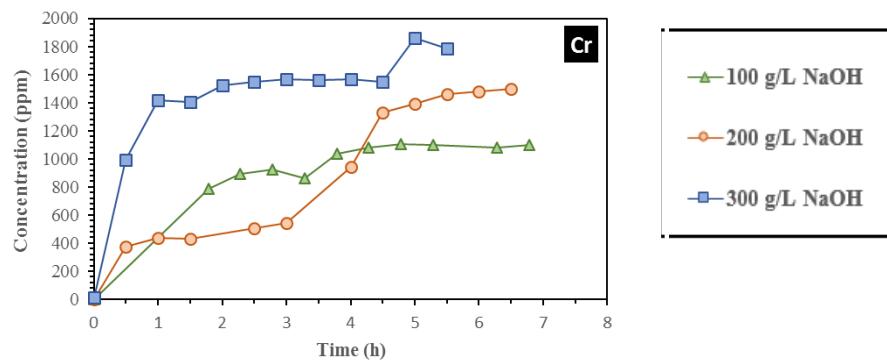
### 1.5.2.b Protocollo ICP

I percolati raccolti sono stati diluiti con diversi fattori di diluizione. Per gli esperimenti fatti con una concentrazione di 100 g/l di NaOH, il fattore di diluizione utilizzato è di 10, mentre per gli esperimenti fatti con 200 g/l e 300 g/l di NaOH i fattori di diluizione utilizzati sono rispettivamente di 20 e 30. È stato fatto allo scopo di avere la stessa matrice (10 g/l di NaOH) durante le analisi ICP.

Inoltre, sono stati preparati sette standards utilizzando la stessa concentrazione di idrossido di sodio 10 g/l ma con diverse soluzioni: tre sono state realizzate con standard di elementi principali a 1, 10 e 100 ppm (mg/l), due con una prima serie di elementi metallici (incluso Cr) a 1 e 10 ppm e 2 standard con una seconda serie di elementi metallici (incluso il Mo) a 1 e 10 ppm. Standard e fattori di diluizione sono stati utilizzati per calibrare il risultato analitico.

## 1.5.3 Risultati e conclusioni

L'obiettivo è ottenere una diluizione massima degli elementi valorizzabili, trascinandosi dietro il tenore minimo di elementi indesiderabili. In tutti e tre gli esperimenti, i liquidi campionati hanno una concentrazione di Cr superiore a 1000 ppm dopo solo poche ore: figura 1.9 .Questo dimostra l'efficienza dell'idrossido di sodio nella lisciviazione di scorie EAF. Inoltre, altri elementi potenzialmente interessanti come Mo, W e/o V sono stati lisciviati simultaneamente (per una trattazione più completa si vedano figura 6.1 e figura 6.2).



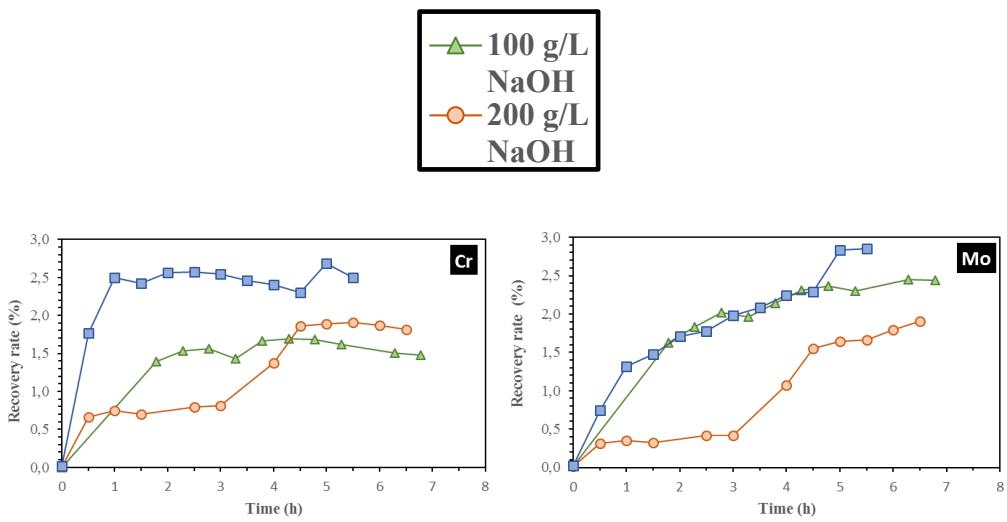
**Figura 1.9:** Grafico della concentrazione di Cr al variare della durata dei tre esperimenti di lisciviazione fatti con una soluzione di 100 g / L, 200 g / L, 300 g / L di NaOH.

Il confronto dei risultati tra i tre esperimenti mostra l'effetto della concentrazione di NaOH sulla lisciviazione dei metalli: maggiore è la concentrazione, maggiore è il contenuto di elementi metallici sciolti (tranne Mo, dove le concentrazioni sono globalmente identiche nei tre esperimenti). La relazione "concentrazione di NaOH vs velocità di lisciviazione del metallo" non è lineare poiché, ad esempio, la concentrazione di Cr (a t = 5 ore) è moltiplicata per 1,7 quando invece la concentrazione di NaOH risulta triplicata tra exp.1 e exp.3.

Conoscendo la quantità iniziale di ogni elemento nella roccia (dati ICP), per ogni esperimento idrometallurgico può essere eseguito un primo calcolo del tasso di recupero dei metalli nei percolati. I risultati hanno mostrato un tasso di recupero di 1,5, 1,8 e 2,5% per Cr e 2,4, 1,9, 2,9% per Mo negli esperimenti 1, 2, 3 rispettivamente (Figura 1.9).

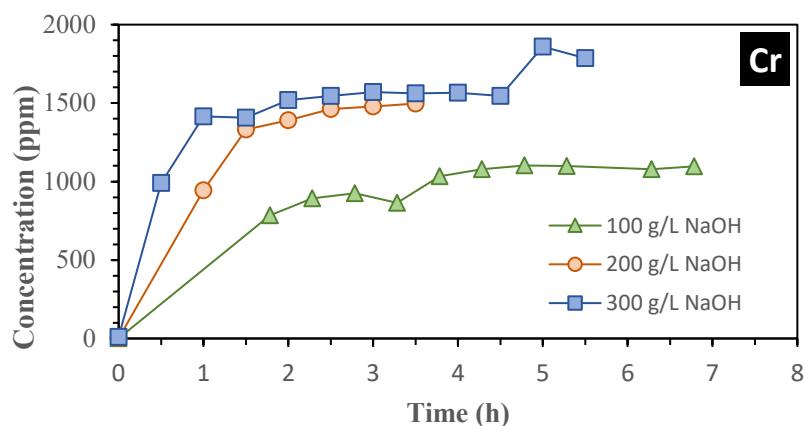
Cr e Mo sono tra gli elementi più lisciati nella matrice minerale. Poi ci sono altri elementi metallici potenzialmente interessanti per il sito di studio: W (tra 0,4 e 0,7%), V (tra 0,1 e 0,6%) e Al (tra 0,1 e 0,2%). Si faccia riferimento alle figure 6.3 e 6.4 per maggiori informazioni.

Sebbene queste percentuali sembrino molto basse, questi esperimenti preliminari hanno fornito informazioni incoraggianti per il resto del progetto. Non dimentichiamo che le prove sono state fatte su campioni non sottoposti ad alcun pretrattamento fisico preliminare (lavoro BRGM nel progetto HYPASS). Inoltre, molte condizioni sperimentalistiche devono essere testate al fine di migliorare i rendimenti delle reazioni e il tasso di recupero dei metalli. Un'altra affermazione importante è che gli altri elementi inizialmente contenuti nella matrice minerale (Si, Mg, Fe, Ca) non sono stati eccessivamente dissolti nei percolati, preservando così la matrice minerale.



**Figura 1.9:** Grafici dei tassi di recupero di Cr e Mo al variare della durata dei tre esperimenti di lisciviazione effettuati con una soluzione di 100 g / L, 200 g / L, 300 g / L di NaOH.

L'esperimento 2, fatto con una concentrazione di NaOH di 200 g/L, ha sofferto di un problema di regolazione della temperatura (40 °C anziché 80 °C) nelle prime 4 ore. Ciò ha causato un ritardo nella lisciviazione di alcuni elementi metallici (essenzialmente: Cr, Mo, V e W) rispetto agli altri esperimenti. Se si rimuovono i campioni prelevati durante le prime 4 ore di questo esperimento e se si prende, per esempio, la curva di concentrazione del Cr, si osserva una buona correlazione circa il tasso di recupero dell'elemento di interesse tra i tre esperimenti (Figura 1.10).



**Figura 1.10:** Grafici delle concentrazioni di Cr durante la durata dei tre esperimenti di lisciviazione fatti con una soluzione di 100 g / L, 300 g / L di NaOH e con 200 g / L di NaOH con la correzione per il problema di regolazione della temperatura.

## *1.7 Conclusioni e prospettive future*

Tutti questi studi sulla caratterizzazione dei campioni di scorie EAF sono necessari per comprenderne meglio la loro natura prima di procedere con il processo idrometallurgico alcalino.

Grazie allo studio della distribuzione delle dimensioni delle particelle, è stato osservato che i campioni di scoria EAF nonostante siano stati prelevati in diversi punti dello *slagheap* sono omogenei tra loro. Questo, come già accennato, è dovuto al fatto che il cumulo delle scorie, per ragioni interne dettate dall'azienda, è stato livellato (ricordiamo anche che i nostri campioni sono stati prelevati solo a una profondità di 30-40 cm). Il campione 62 è un'eccezione: questo campione, infatti, è stato preso solo per avere un'idea del substrato roccioso. Il punto in cui il campione 62 è stato raccolto si trova in un'area circostante del mucchio di scorie e quindi di scarsa rilevanza per l'obiettivo principale di questo studio, ma interessante per un possibile confronto.

Durante lo studio delle proprietà termiche delle *steel slags*, oggetto del nostro studio, è stata osservata la presenza di fasi idrate e carbonati. Ciò significa che queste scorie sono alterate: le scorie depositate all'aria aperta possono infatti reagire con anidride carbonica e acqua, formando rispettivamente, carbonati e fasi idratate.

L'analisi della composizione chimica consente di conoscere i principali costituenti delle scorie e il loro contenuto all'interno dei campioni. I risultati rispecchiano una tipica composizione di scorie EAF [14,1% SiO<sub>2</sub>, 7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20,3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,2% MgO, 3,8% CaO, 3,91% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tossavainen et al., 2007)].

Il contenuto di cromo che si trova nei nostri campioni, non considerando il campione 62, è compreso tra 1,05 e 3,75% ed è concentrato soprattutto nella frazione granulosa più grande. La %Cr nelle scorie analizzate è superiore alla % Cr massima consentita, conforme ai valori di tollerabilità di Cr nel suolo.

Questi valori di percentuale di cromo includono entrambi i dati ICP e XRF. Ad ogni modo, vi è, abbastanza, corrispondenza/riproducibilità tra le due misure anche se non sono state fatte sulle stesse polveri. Ciò significa che i nostri dati sono solidi e che il cromo non è prevalentemente contenuto nella forma di cromiti. Altrimenti, avremmo una sovrastima di Cr nelle analisi XRF rispetto all'analisi ICP poiché le cromiti sono difficili da sciogliere e quindi da quantificare con l'apparecchiatura ICP.

Possiamo concludere dicendo che la caratterizzazione dei nostri campioni di scorie ci fornisce informazioni positive per ulteriori studi idrometallurgici: non c'è un grande contenuto di Cr sotto forma di cromiti nei nostri campioni e ciò può essere confermato anche dalle osservazioni fatte con il SEM e l'analisi XRD ed inoltre la frazione granulosa più grande risulta essere quella con la concentrazione maggiore di cromo. Queste sono tutte ottime informazioni perché la frazione con dimensioni maggiori è più facile da lisciviare idrometallurgicamente e l'assenza di cromiti facilita il recupero del Cr, infatti gli spinelli sono difficili da attaccare chimicamente.

In effetti, il processo di idrometallurgia alcalina ci dà risultati positivi: la matrice è ben conservata e, oltre al recupero del cromo, è stato osservato anche il recupero di altri elementi di interesse (Mo, V, W, Al). Nonostante questo, tuttavia, i tassi di recupero sono ancora

troppo bassi per consentire a questo processo un'applicazione su larga scala. Questo, infatti, era solo un test preliminare ma il progetto non è finito qui: la prospettiva futura è di fare ulteriori studi sul processo idrometallurgico alcalino.

Un'idea, per migliorare i tassi di recupero degli SMs, è di fare altre prove con diverse condizioni operative: concentrazione di lisciviazione, dimensioni delle particelle, condizioni di pressione e/o temperatura, velocità di agitazione, tempo di lisciviazione, rapporto liquido/solido e densità. Per esempio, durante questo studio è stata osservata l'influenza positiva della temperatura: infatti, durante il problema di regolazione di quest'ultima, riscontrato nella prova numero 2, la temperatura di 40 °C è risultata insufficiente per la lisciviazione.

Un'altra prospettiva futura è quella di trovare un protocollo ICP migliore. Abbiamo utilizzato, per l'analisi, campioni con una matrice di 10 g/l di NaOH probabilmente riducendo questo valore, la dissoluzione degli elementi potrebbe essere inferiore con un conseguente miglioramento del risultato.

Un beneficio potrebbe essere ottenuto anche da una pre-concentrazione della matrice minerale (che è anche uno dei punti del piano di lavoro del progetto Hypass). Essa consiste in una ricerca sui diversi metodi di frantumazione, macinazione e disintegrazione delle scorie d'acciaio mediante riscaldamento con microonde. Questo potrebbe essere molto vantaggioso per ottenere la liberazione delle singole fasi dalla matrice richiesta per la separazione fisica e per aumentare l'area disponibile per la reazione di lisciviazione mediante attivazione meccanica. L'uso di tecniche di separazione magnetica e gravità potrebbe facilitare la lisciviazione e il recupero di SM da scorie d'acciaio.



## 2. Introduction

Metallurgical slags are major by-products generated by the steel and iron industry. In Europe, steel is mainly in "Electric Arc Furnace" (EAF) and blast furnaces. The 2008 global (EAF) steel European production was approximately 210 million tons of crude steel (with 10% of EAF slags). In 2016, the production was about 160 million tons of crude steel (Worldsteel Association, 2017).

Most of the waste, generated at the EAF operations, are digested in heaps. Only a small percentage of these materials are processed with respect to the normative environmental in vigor. The materials shall have the environmental, physical and mechanical characteristics for a possible use in the field of infrastructures. In industrialized countries, slag from iron and steel isn't seen as a waste and therefore is considered a potentially reusable by-product. In particular, the slag coming from the blast furnace can be used in the production of cement, while the slag deriving from the EAF possess characteristics such as to be particularly suitable for the construction of the foundations and of the road surface.

Nevertheless, not all waste produced by the EAF can be reused. This is basically due to the lack of common regulations and reference guidelines as it regards tests, evaluations, uses and verifications in sectors where slags are used in Europe. Furthermore, there is general fear related to the fact that the slags use could be potentially dangerous for the environment (release of harmful elements).

The (EAF) slag chemical composition is mainly constituted by metals and metals oxides, that can be calcium, iron, aluminum, magnesium and/or silicon oxides. In particular, some oxides such as those of calcium, silicon and aluminum derive from the raw materials added to the bath (additives). The iron oxide mainly derives from the oxidation of the metallic bath, while the magnesia can be intentionally added but may also come from the erosion of the refractory bricks of the furnace by the liquid slag. Finally, the remaining impurities are related to the quality of metal scraps (Cr, Mo, Ti, V, Cu, etc.).

Therefore, slags represent potentially important economic resources because they still often contain significant amounts of valuable "Strategic Metals" (SMs), such as V, Mo and mainly Cr. Today, there is no doubt that the consumption and consequently the dependence of import of SMs in Europe are increased. In fact, these metals are essentially used in as alloying elements in the steel industry, in catalysts and as raw materials in green technologies.

The "HYdrometallurgy and Phytomanagement Approaches for Steel Slag management" (HYPASS) project brings together partners, who have long expertise in different mineral processing techniques and engineering aspects: the "Procédés pour l'Environnement et les Géo-ressources" (PEG) department from the "Sciences des Processus Industriels et Naturels" (SPIN) Centre of Mines Saint-Étienne, the "Bureau de Recherches Géologiques et Minières" (BRGM) and Industeel France ArcelorMittal.

This project will focus on technological innovations for both an eco-compatible and cost-effective recovery of SMs. Although, most metals that steel slag contain are toxic to living organism and may pose environmental concerns.

The project, that started in January 2018, will be essentially developed at two levels:

**technologically:** research will be performed at a "laboratory scale" to develop a process based on physical (pre-concentration of the mineral matrix) and hydrometallurgical principles (under alkaline conditions) for extracting a significant fraction of SMs from slags. In the case the mineral matrix resulting from the hydrometallurgical process would not meet the environmental acceptability criteria for a safe re-use in the civil engineering field (SETRA 2011,2012), HYPASS will promote the use of a phytomanagement approach to reduce the environmental risk of secondary waste;

**environmentally:** through the application of multidisciplinary integrated methodologies, direct field techniques, and acquisition of preliminary information, to reduce the geological uncertainty and evaluate the possibility of SMs (Cr, V, Mo, etc.) recovery at a large scale. The data analysis will allow understanding the geographical scenario (far and near-field analysis) of slag deposits at a national scale, collect the information of mineralogical association in terms of SMs recovery and incorporate the mineral related research to understand how this information can be used in exploitation and environmental impact assessment. To help identifying potential treatment methods and economically viable solutions for re-use, HYPASS will develop a tool enabling decision-makers and operators to simulate steel slag management and test the consequences of different treatment options in terms of financial costs (direct/indirect) and environmental impact. This aim is very important in relation to the ambitious target set by the "European Union" (EU)" for recycling metallurgical by-products and decreasing landfilling practices but also to reduce the environmental impact and to reduce the dependence of import of SMs to European countries (HYPASS, Proposition-détaillée-APR-générique-2017).

The economics of metals recovery from metallurgical slags depends on metal prices. The development of a more efficient and environmentally friendly system for steel slag processing, with the preservation of the mineral matrices, will give steelmaking industry a technology that they can build and operate the future market.

The metals, oxides and/or hydroxides recovery from slags has long been, and still is, the subject of numerous studies. Today, a number of technical options are available to extract SMs from contaminated mineral matrices (such as slags). The techniques implemented are generally using the principles of hydrometallurgy and involve mechanical, magnetic, chemical and/or physicochemical (flotation) separation processes in various combinations. Mechanical processing technologies that can be used are: smart fragmentation with a rotating drum, smart magnetic, reverse magnetic and high gradient magnetic separation for magnet material, electrostatic separation for fine particles.

Up to now, the solutions reported in the literature for the dissolution of the metallic parts are almost exclusively by an acid route. Incorporated into mineral matrices and sometimes committed in the form of ferrites type, SM-based non-ferrous oxides (Cr, V, Mo, etc.) have rarely been the subject of specific treatments. However, when keeping the mineral matrix intact is desired for its subsequent valorization, processing technologies using acid leaching are inapplicable and clearly to be avoided. During acid leaching, the release of lime presents a major inconvenience. Hence, this causes an overconsumption of reagents and an excess of salt production. By contrast, the alkaline environment (soda ash, ammonia, etc.) offers several advantages. Particularly, soda ash's weak corrosion power and selectivity has many benefits. Iron and calcium, present in slags, are poorly leached at the end of alkaline treatment. Moreover, adding lime in a soda ash solution precipitates the silicates and carbonates and thus returns the leaching solution to its initial state. Precedents for the

alkaline process proposed exist but they differ from this proposal as they were applied on substantially different materials (steel dust or metal hydroxide sludge with REZEDA® and EZINEX® processes). Notice: the utilization of alkaline solutions for SMs recovery from slags is in itself innovative. Even if the nature of the mineral by-products is foreseeable ["Calcium Silicate Hydrate" (CSH), brucite, Si-Al gels, *etc.*], neither their grain-size distribution nor the yield of metal recovery are easily predictable or completely understood. Thus, the hydrometallurgical challenge is to evaluate the alkaline process, for which the major scientific problem is to predict properties of the precipitated solids (crystallization). If some slags types are not relevant matrices for hydrometallurgical processing or if some contaminated mineral matrices does not respect the environmental acceptability criteria for a safe use in the field of civil engineering, HYPASS implements a containment strategy to prevent leaching and run-off of contaminants and for limiting wind and water erosion of metallurgical dumps because capping these, using a geo-membrane liner covered by a layer of clean soil, is definitely not the best option in a context of increased awareness of the importance of the soils (HYPASS, Proposition-détaillée-APR-générique-2017).

By contrast, pollution containment using aided-phytostabilization is a relevant approach and a growing field of research but on the other hand its application for metallurgical waste dumps has never been implemented to date. In fact, metallurgical slags are a very bad substrate for plants growth: slags are almost devoid of organic matter and essential macronutrients (N, P, K) but rich in toxic metals (Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, *etc.*), they also have a very low water holding capacity and a high pH ( $> \text{pH } 9$ ) and they are not able to fulfill the functions of a living soil because they lack most of the key engineer species (bacteria, *fungi*, protozoan, *etc.*).

However, an experimental plot field scale demonstrated that phytostabilization of slag dumps was possible, provided to use an appropriate organic fertilization and an adapted plant community; this method reduced pollutant transfer via wind erosion by almost 95 % but some metal elements (mainly, Cr and Mo) were accumulated in above ground plant parts at relatively high levels (Bouchardon *et al.* 2014).

Therefore, decreasing Cr and Mo accumulation in plants used for phytostabilization of slag dumpsites remains an important issue. A key-factor for the success of phytostabilization is the beneficial role of "*Arbuscular Mycorrhizal Fungi*" (AMF). AMF is able to improve the mineral nutrition and water acquisition in plants roots and may decrease the accumulation of toxic metals in plants and (particularly, Cr).

Even so, HYPASS precise the best conditions for an efficient phytostabilization both of primary slags and of secondary mineral matrix resulting from the hydrometallurgical process.

Consequently, the HYPASS project (with a duration of 42 months) will have significant impacts technologically and environmentally.

HYPASS will be tested on a selected case study: the Industeel France ArcelorMittal site, situated at Châteauneuf (Loire), with an estimated stock of 500 000 tons of EAF slags, whose principal SMs are:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , V, Mo and Zn.

This site is located at about 40 km from Lyon and 25 km from Saint-Étienne. The extension of the land is over a length of 1500 meters and an average width of 200 m approximately, along the valley of the Gier river. The area is of the order of 30 hectares, of which 7 are busy from the fittings, the rest it is shared between the platform with the scrap yard and the ex-slag heap (figure 2.1).



**Figure 2.1** The slagheap of the IndusteelFrance ArcelorMittal site of Châteauneuf (figure taken from Google maps).

Industeel France is a subsidiary of ArcelorMittal, the world's leading steel and mining company. The HYPASS project will provide Industeel France ArcelorMittal new and economical solutions for developing cleaner processes and greener products for a more sustainable environment. This study, undertaken for the steel slag valorization, is mainly based on the characterization of the materials (considered as waste) of the Industeel France ArcelorMittal site of Châteauneuf and on preliminary hydrometallurgical operation (alkaline leaching trials in different conditions).

In the following chapters, first a state of the art on steel slags is first reported. The origin and formation of slags, their general properties, their environmental characteristics as well as their main uses are detailed.

The following chapters present the material from which we started, their collect on the study site and the study methods used for their characterization.

Chapter 4 reports the results obtained regarding their chemical and mineralogical characterization and related conclusions.

Chapter 5, on the other hand, describes the development of the alkaline hydrometallurgical process and the subsequent analytical characterization.

In the conclusion chapter, a balance sheet of the acquisitions obtained during this work and some perspectives are presented.

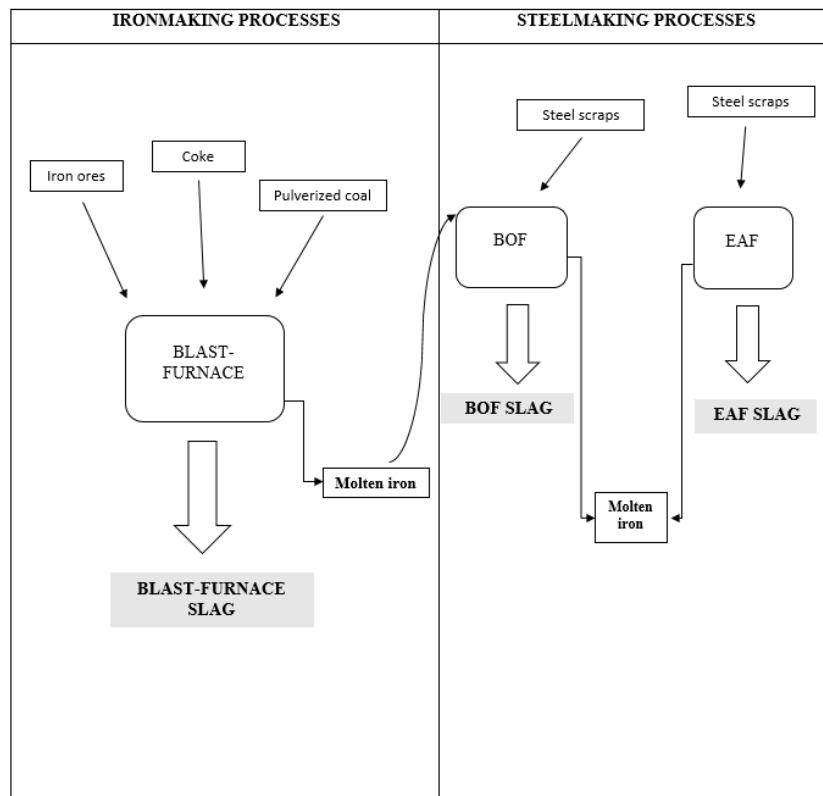
### 3. State of the art

#### 3.1 Type of slag

Steel slags are artificial mineral matrices, that are produced in large quantities by the iron and steel industry. Slags are named based on the furnaces from which they are generated.

Steel can be obtained through a conversion from "Blast Furnace" (BF) with the ironmaking processes or from recycling the molten iron in the "Basic-oxygen Furnace" (BOF) or in the EAF with the steelmaking processes. Slags generated by the steel and iron industry can be mainly split in three categories: blast furnace slag, BOF slag and EAF slag.

In figure 3.1, are presented the different typologies of slag production.



**Figure 3.1** Slag generation in a blast furnace operation to produce iron and steel (modified from Yildrim & Prezzi, 2011).

##### 3.1.1 Blast furnace slag

The ironmaking processes use as raw material iron ores, pulverized coal and coke. The blast furnace melts the raw materials in liquids. In fact, when the metallurgical smelting process

is complete, the lime in the flux has been chemically combined with the aluminates and silicates of the ore and coke ash to form a non-metallic product called blast furnace slag.

### 3.1.2 BOF slag

Basic oxygen furnaces are charged with the molten iron produced in the blast furnace and steel scraps. When the furnace is charged, an oxygen lance blows 99 % of pure oxygen on the charge at supersonic speeds. During the blowing cycle, oxidation reactions remove the impurities of the charge. Carbon dissolved in the steel is burned to form carbon monoxide, the temperature rising to 1600-1700 °C. The furnace is also charged with fluxing agents such as lime CaO or dolomite MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> to remove the unwanted chemical elements. The impurities combine with the burnt lime or dolomite to form slag.

### 3.1.3 EAF slag

EAF use high-power electric arcs to produce the heat necessary to melt recycled steel scrap and to convert it into high quality steel. The process starts with the charging, after graphite electrodes are lowered into the furnace. Then an arc is struck, which causes electricity to travel through the electrodes and the metal itself. CaO, in the form of burnt lime or dolomite, is either introduced to the furnace together with the scrap or is blown into the furnace during melting. During the steel refining period, oxygen is injected into the molten steel through an oxygen lance. Some iron, together with other impurities in the hot metal, including aluminum, silicon, manganese, phosphorus, and carbon, are oxidized during the oxygen injections. These oxidized components combine with lime CaO to form slag.

## 3.2 Current slag valorization

Today, steel slags are recognizing as valuable materials. In the past, they were considered as waste and stocked in slagheaps. Subsequently, there was an awareness of the potential of this material, and so they began to develop, starting from 1930, the valorization supply chains. There are different types of applications for steel slags, that are below detailed.

### 3.2.1 Construction/ civil engineering

- Public work, embankments for example, are the most common used ways of recovery. The resultant matrix of the process can be used in these sectors:
- As calcium filling intended to improve the performance of recycling materials as substitute for quicklime;
- As technical materials with effect taken;
- As aggregates for applications such as embankment, public/private roads, industrial platform, asphalt materials, or for application requiring high resistance to abrasion and compaction.

### 3.2.2 Environmental

CO<sub>2</sub> is one of the main gases responsible for the greenhouse effect. So, there are ongoing researches regarding how it can be captured. A solution to store it in a stable and inert

manner provides for the use of steel slag. Chang *et al.* (2013), a research team has in fact shown that it is possible to store carbon dioxide in the form of carbonates using steel slag sludge. However, this process is very expensive and for this reason it has not been developed industrially.

### 3.2.3 Catalysis

Slags from stainless steel production are mainly composed of a calcium silicate matrix (low specific surface area) and a variable quantity of metal cations. A research team have been particularly interested in the use of stainless steel slags for the creation of specific surfaces that can be used for catalytic applications (Dimitrova et Al, 2004),(Perego et al,1997). Depending on the type of slag used, these are mainly composed of  $\text{SiO}_2$  or  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ .The amount of transition metals (fe, mn, cr, Ti) contained in the slag improves the catalysis.

### 3.2.4 Agriculture

Slags basicity can be used in agriculture (especially, in acidic soils). It has been shown that the steel slag use can correct soil acidity without inducing further contamination. The granulometry of the slags used is of considerable importance for the soil acidity. Only the smallest fraction allows the neutralization of the free aluminum and corrects the acidity. The purified mineral matrix should be analyzed to ensure that its composition, particle size and properties meet the environmental standard.

## 3.3 Main metals contained in the steel slag

The industrial sector of metallurgy is at the origin of the production of by-products rich in valuable metals (trace elements). Their extraction may be economically interesting. The slag processing can consequently represent consequently a financial opportunity by the value of the metals which they contain.

Metals from blast furnace slags can be recovered throughout a magnetic separation. These extraction technologies remain nevertheless totally obsolete in the case of slags stainless steel production because the addition of Ni during the process of manufacture of the steel generates a loss of the magnetic properties of the metal. Stainless steel slags are therefore more difficult to value because conventional technologies are not adapted to their processing.

The main metals generally contained in steel slags are cobalt, chromium, titanium, molybdenum, vanadium, zirconium and nickel.

### 3.3.1 Chromium

Chromium is a refractory element, difficult to attack chemically and with a high melting temperature point (1920 °C). It improves steel hardness and their resistance to corrosion. Steels are indeed more resistant as their chromium concentration is high. Moreover, chromium is used in the manufacture of covers. Chromium trioxide is used as coating of steel for packaging: it is galvanized iron covered with a layer of chromium.

From a toxic point of view, hexavalent chromium is the most dangerous, basic-soluble.

Generally speaking, chromium can be dissolved by different acids like HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc. This dissolution mode is greatly influenced by the temperature.

The cooling control conditions can be means for influencing the mineral transformation and consequently the solubility of the elements such as chromium. Fast cooling should provoke the prevention of chrome leaching. A speed cooling is indeed a very important parameter in the formation of Cr<sup>VI</sup>, because this cation is formed at lower temperatures than those of the process at the EAF. Chemical components containing hexavalent chromium Cr<sup>VI</sup> are generally considered to be much more toxic than those containing the trivalent form Cr<sup>III</sup>.

The Cr<sup>VI</sup> cation is usually formed at low temperatures and with a fast cooling. It can be reduced limiting the kinetics of reaction. For EAF slags, controversial results were obtained for the leaching of chromium, which isn't always prevented by rapid cooling and apparently does not seem to be very influenced by the chemical composition of the slag.

In this panorama, this work aims to contribute to a greater understanding of the relationships between composition, microstructure, cooling and leaching conditions of the chrome of slag from EAF.

### *3.4 Hydrometallurgy*

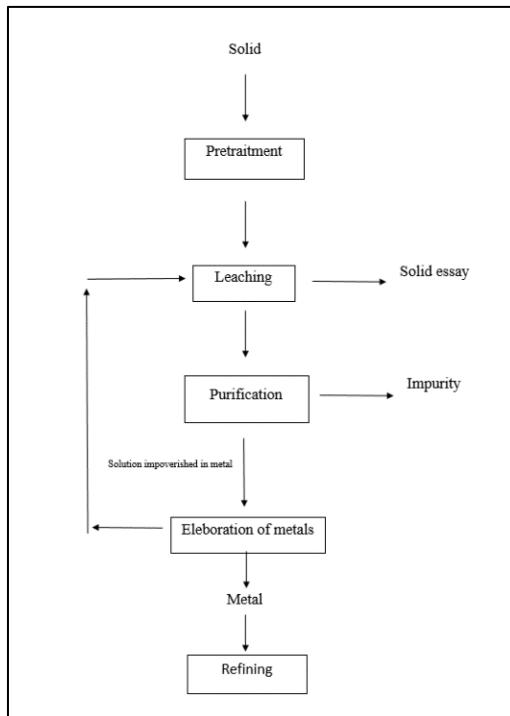
The hydrometallurgical approach, for environmental applications such as decontamination of waste (in this case, steel slags), is a field that has already been used and demonstrated in several countries. Currently, the development is finding new technologies with good performances economically and environmentally speaking.

The approach can be advantageous because the hydrometallurgical processes are generally based on simple chemical, physico-chemical and/or electrochemical principles of separation. Many studies have shown that waste valorization by an hydrometallurgical way seems to be a very interesting alternative (Shen et Forssberg, 2003). In particular, when the solids considered can generate a risk of leaching of metal elements, harmful to the health.

Hydrometallurgy consists to transform all or part of a raw material into one or more metallic elements (Cu, Fe, Ni, Mo, Zn, etc.) more or less pure. Compared to pyro-metallurgy, it is less expensive in energy because operations are performed at much lower temperatures.

Hydrometallurgy is intended in the sense of chemical transformations and physical processes, carried out in aqueous solution, allowing: to separate the constituents of a complex ore or a mixture in general of oxides and to extract a metal from an oxide or a salt.

Chemical transformations consist of leaching and purification operations allowing either a physical separation of the compounds obtained, either a reduction of metal salts to obtain the desired metal (figure 3.4).



**Figure 3.4** Typical operation steps in hydrometallurgy (modified from Rizet et al., 2000)

### 3.4.1 Leaching

Following various pre-treatment operations, leaching is the beginning of the hydrometallurgy operations. It consists in dissolving the maximum of valuable elements while minimizing, simultaneously, the undesirable elements. A particular attention should be given to the choice of solution or leachate to be used. The purpose is to determine the type of leachate that is optimal in terms of consumption and cost of reagent with a minimal solubility of impurities and the maintenance of equipment.

### 3.4.2 Acid leaching of chromium

In chromite ores, the recovery of Cr can be carried out with different hydrochloric, nitric and sulfuric acids [Clay et al. (1950), Amer (1992), Vardar et al. (1994), Amer et Ibrahim (1996); Geveci et al. (1992)]. In alloy solutions the solubility of chromium poses more problems. In fact, only a mixture of hydrochloric acid and dichlorine at 100 °C, make possible to leach a matrix of alloy rich in Cr. In doing so, the solution must be basified to form precipitates of the type:  $\text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3$ . They are voluminous and not very filterable and contain other insoluble metals (Mo, Nb and W). Afterwards, these materials must be treated and separated for economic and environmental reasons.

The *Inco* process uses a technique based on the transformation of the metals into a crushed, cooled sulfur mat and is attacked by a mixture of hydrochloric acid and chlorine. The remainder contains sulfur, in the form of a sulfur containing also chromium and nickel. After sweltering, the oxides produced are treated by aluminothermy to form a metal alloy of chromium and nickel easily recoverable.

Recently, it was shown that an alkaline leaching could recovery chromium without dissolving or altering the matrix material drastically (Kim et al., 2015).

### 3.4.3 Alkaline leaching of chromium

Although, to our knowledge, no experimental study has been carried out on the chromium solubility in alkaline way at low temperature, the thermodynamic calculations show that the alkaline leaching of chromium is possible under these conditions of high pH at 25 ° C. (Parirenyatwa *et al.* (2016)). This alkaline leaching should cause an oxidation of Cr<sup>III</sup> to Cr<sup>VI</sup> to form chromates. Such chemical species remain very soluble in water. So, they can be easily extracted.

The traditional recovery of Cr from chromite ore dominantly involves roasting with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> above 1 100 °C [Antony *et al.* (2001), Li *et al.* (2015)]. However, this process is very energy consuming since it takes place at high temperatures and is therefore not economical for the treatment of low grade ore materials containing only a few percentages of Cr. Other processes are able to decrease the operating temperature (200-450 °C) but they require high pressure [Xu *et al.*, (2005, 2006), Wang *et al.* (2013), Zhang *et al.* (2014)].

## **4. Materials and methods**

To better characterize slags, it is important to know their particle size, to be able to distinguish their constituent minerals, to identify their different phases and to determine their chemical compositions as well as their thermal properties.

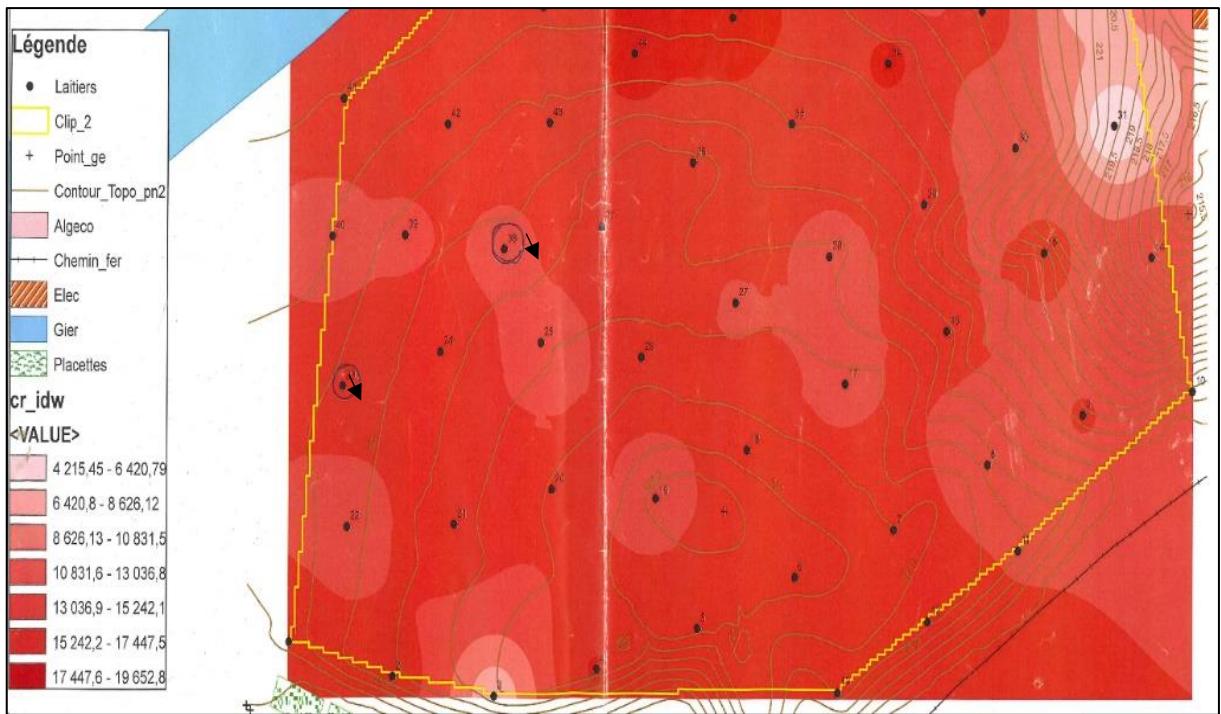
To do this, several analytical techniques have been used: sieving and "Particle Size Distribution" (PSD), "Loss On Ignition" (LOI) analysis, "Thermal Gravimetric Analysis" (TGA), "Scanning Electron Microscopy" (SEM), "X-Ray Fluorescence" (XRF) spectroscopy, "X-Ray Diffraction" (XRD) and "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy" (ICP-AES).

### *4.1 On site sampling*

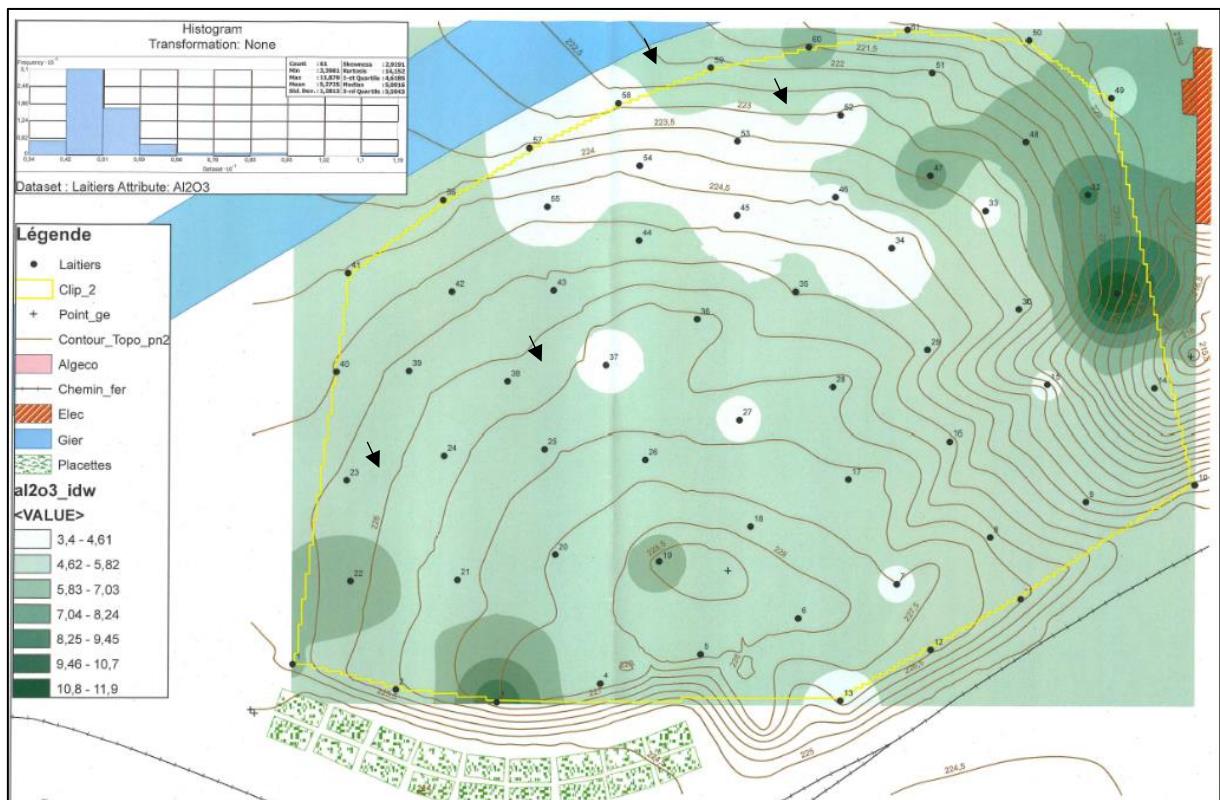
Five different samples have been collected at different points from the slagheap of the Industeel France ArcelorMittal site, located at Châteauneuf. The slagheap appears like a hill. In fact, the slagheap has been paved for logistical reasons with various types of slags (produced at different periods), that have been homogenized.

A mapping of the slagheap has been carried out (figure 4.1, figure 4.2, figure 4.3). It allows providing a geographical location of the territory constituting the slagheap and a location of the points, where it is possible to find a greater or lesser concentration of the various SMs.

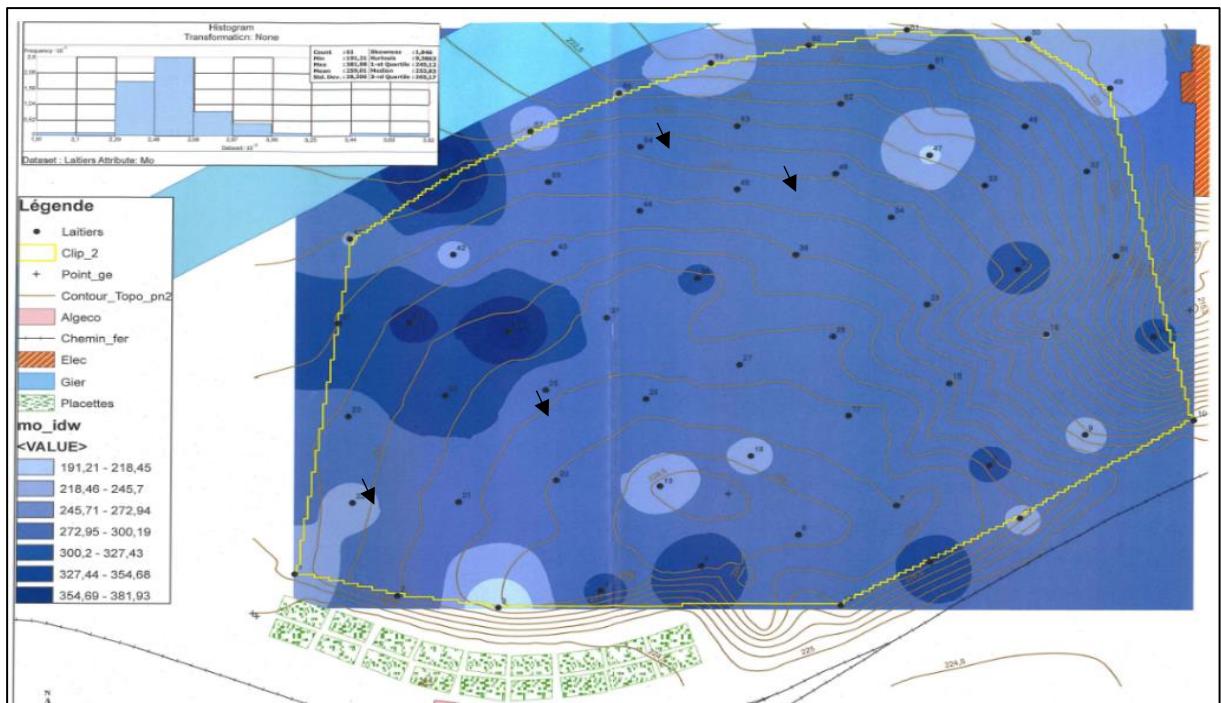
The five collected samples (with an average weight of 800 g) have been numbered 23, 38, 53, 58 and 62. Then, they have been dried in a furnace at a temperature lower than 80 °C.



*Figure 4.1 Chrome cartography in the slagheap.*



*Figure 4.2 Aluminium oxide cartography in the slagheap.*



**Figure 4.3** Molybdenum cartography in the slagheap.

## 4.2 Sieving and particle size analysis

Slag samples were initially sieved and then analyzed in order to determine their "Particle Size Distribution" (PSD).

### 4.2.1 Sieving

A first sieving was carried out on site. Sieving was done by a dry path. However, since the particles are without a regular shape and are not often spherical, their distribution, by the sieving method, means that it is only the size of the particle that allowed it to slip through the meshes of the sieve.

This type of analysis is done by a RETSCH sieve shakers (AS200) with the following operating conditions: a duration time of 20 mn, an interval time of 10 s and a pause of 2 s, an amplitude of 0.4 mm and dimension of the sieves of 2 mm, 1mm, 0.5 mm, 0.250 mm, 0.125 mm and 0.06 mm (figure 4.4).



**Figure 4.4** RETSCH sieve shakers (AS200)

#### 4.2.2 Crusher

Samples have been crushed with the purpose to have samples of the same size (the smallest one). So, each sample for each size, is put inside a crusher “RETSCH” (RM100) for a time that could change according to the initial dimensions (figure 4.5).

The crusher mixes and triturates by pressure and friction. There is a scraper to feed the sample material into the area between the mortar and the pestle. This forced feed ensures that the whole of the sample is continuously subjected to the grinding and trituration processes and is also intensively mixed. The necessary grinding pressure is achieved by the weight of the pestle itself combined with the adjustable spring pressure acting on its axis.



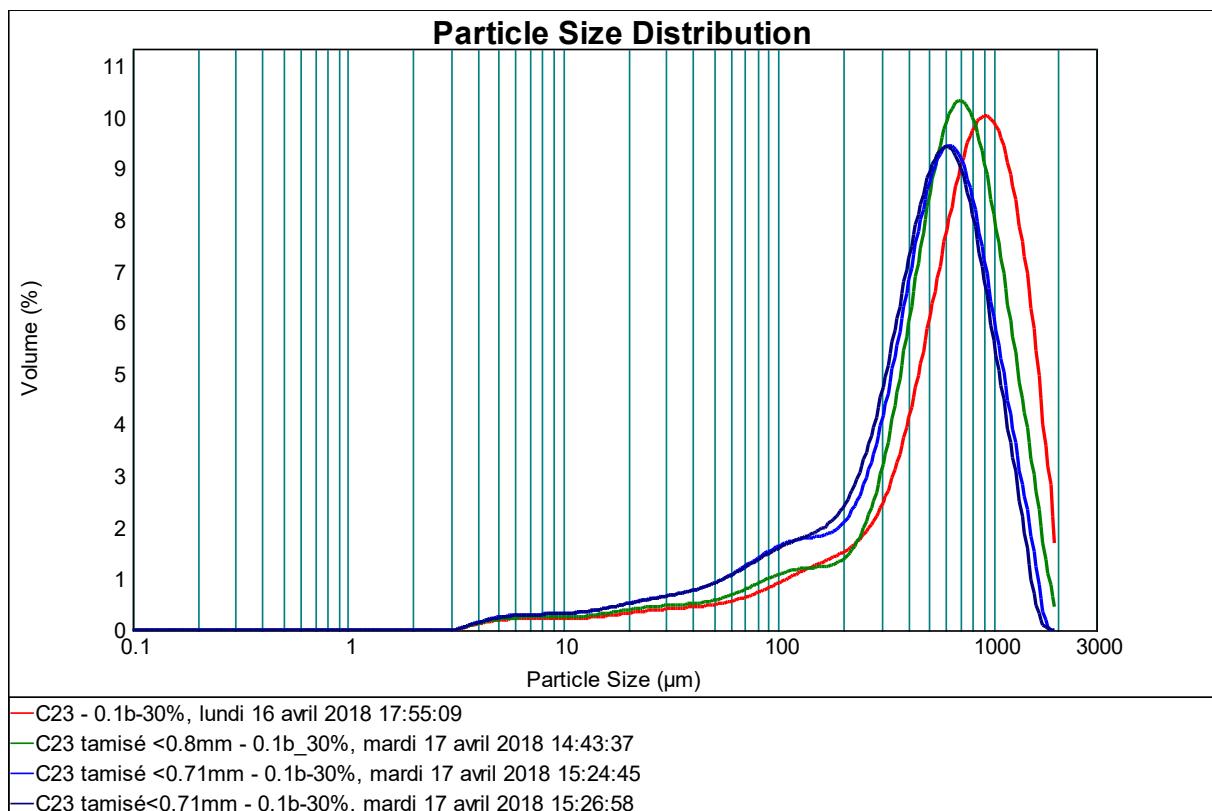
*Figure 4.5 RETSCH (RM100) crusher*

#### 4.2.3 Particle size analysis

Laser diffraction analysis is commonly used to determine the grain size distribution of a powdery sample. The principle is based on the Fraunhofer diffraction theory, stating that the diffusion of monochromatic radiation is directly proportional to the particles size, suspended in a liquid or dried. Using a diffusion model, the image is computed according to the theoretical distribution of the grains and then adjusted on the method. The angle of the laser beam and particle size have an inversely proportional relationship, where the laser beam angle increases as particle size decreases and vice versa.

The preparation of the sample for this type of analysis is previously done with RETSCH sieve shakers (AS200) with the following operating conditions: a duration time of 20 mn, an interval time of 10 s, an amplitude of 0.4 mm and dimension of the sieves of 2 mm, 1 mm and 0.71 mm.

For this type of analysis, it is needed a fraction inferior to 1 mm but to be more precise it is used also a sieve of 0.71 mm. In fact, the equipment is sensitive to a spherical geometry but not all particles are perfectly spherical and so particles with a major size (in length) is able to pass through the pore of the sieve. In our first analysis, we don't have obtained a satisfying result because only the sieve of 1 mm was used. The incorrectness of the result could be seen in the following image (figure 4.6), because the pattern of the curve doesn't return to zero.



*Figure 4.6 Inaccurate particle size distribution analysis*

The particle size analyzer, in figure 4.7, is the one used, and its model is the HYDRO 2000S.



*Figure 4.7 particle size analyzer HYDRO 2000S*

The measurement was carried out using a dry process and the “Fraunhofer method. 0.1 b-30 %”, model suitable for samples with dimensions not too small. First, a blank measurement was performed to calibrate the instrument. All measurements have been done applying to the sample a 30 % vibration and a pressure of 0.1 bar.

### *4.3 Chemical and mineral characterization of slags*

For the identification of the mineralogical phases of our samples, were used XRD and SEM. Their respective chemical compositions were obtained using XRF and ICP-AES.

Their thermal variations were determined by LOI and TGA. In the case of complex materials such as slags, the joint use of several methods of analyses allows increasing the number of information and improving the slags characterization.

#### 4.3.1 Analysis of thermal properties

Thermal analysis consists in the study of a certain physical property while temperature changes. In the present case, it concerns mass decrease pursued by heating. This type of analysis is operated with LOI and TGA.

##### 4.3.1.a. "Loss On Ignition" (LOI) analysis

LOI consists in a strongly heating of the sample to allow volatile substances to escape. Through this, heating samples mainly lose water and carbon dioxide coming from carbonates.

Samples are prepared weighing 1 g of each of them and placing them in containers resistant to high temperatures. Then, they are put into an oven for 2 h at 560 °C and for a night at 960 °C. In this way, water escapes at the first step (560°C) and LOI of water can be calculated, while at the second step (960°C) carbonates escape.

It is not sure that this type of analysis will be effective because samples are rich in metals. In the event of oxygen and high temperature, chemical reaction may develop, changing the sample color but also the variation of weight: an increase instead a decrease of mass may be observed. So, in order to be more precise, the TGA analysis is also done.

##### 4.3.1.b Thermal gravimetric analysis (TGA)

A thermal gravimetric analyzer in continuous shall monitor the mass of the sample while the temperature is changed over the time, in a controlled atmosphere (environment without the influence of humidity). An alternate definition: TGA is a technique in which, upon heating a material, its weight increases or decreases. TGA measures a sample's weight as it is heated or cooled in a furnace. TGA consists of a sample pan supported by a precision balance. This pan resides in a furnace and is heated or cooled during the experiment.

TGA were carried out with a Mettler Toledo thermal analyzer using the following operating conditions: heating from 30 °C to 1000 °C at a rate of 5 °C/mn. The analysis was performed only on the fraction with a particle size less than 0.06 mm. This decision was taken in order to compare the LOI analysis result. The samples with smaller grains are those with a larger exchange surface and are consequently more reactive.

#### 4.3.4 XRF spectroscopy

This type of analysis is made possible by the behavior of atoms when they interact with radiation. Material can become ionized when excited with high-energy, that means short wavelength radiation (*e.g.*, X-rays). The atom becomes unstable and an outer electron replaces the missing inner electron if the energy of the radiation is sufficient to dislodge a tightly-held inner electron. When this happens, energy is released due to the decreased binding energy of the inner electron orbital compared with an outer one. The emitted radiation is of lower energy than the primary incident X-rays and is termed fluorescent radiation. Because the energy of the emitted photon is characteristic of a transition between specific electron orbitals in a particular element, the resulting fluorescent X-rays can be used to detect the abundances of elements present in the sample.

If a sample is illuminated by an intense X-ray beam, known as the incident, some of the energy is scattered, but some is also absorbed within the sample in a manner that depends on its chemistry. The excited sample in turn emits X-rays along a spectrum of wavelengths characteristic of the types of atoms present in the sample. The atoms in the sample absorb X-ray energy by ionizing, ejecting electrons from the lower (usually K and L) energy levels. The ejected electrons are replaced by electrons from an outer, higher energy orbital. When this happens, energy is released due to the decreased binding energy of the inner electron orbital compared with an outer one.

To perform XRF analyses, the porous samples are transformed under the form of pellets with a press (figure 4.8). The pellets press is a SODEMI'S pellets press at 10 tons. For obtaining compact samples, 13 g of product and 3 g of Etilene bis stearamide are used. Etilene bis stearamide is useful because it is able to fill the pores allowing to get a pellet non-porous and so proper for that sort of analysis.



*Figure 4.8 Sample in pellets form*

After this, samples are putted inside the Bruker D8 Advance diffractometer for analyses.

#### 4.3.5 X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction consists of bombarding a sample with X-rays and observing the intensity of X-rays, that are diffused according to the space orientation. X-rays cause displacement of the electron cloud with respect to the nucleus in the atoms. These induced oscillations

cause a reemission of electromagnetic waves of the same frequency. X-ray wavelengths being of the order of magnitude of interatomic distances.

This technique is based on the Bragg law:  $2dsin\vartheta = n\lambda$ .

with  $d$  the distance between two crystallographic planes,  $n$  the whole number describing the order of reflection,  $\lambda$  X-rays wavelength,  $\vartheta$  the diffraction angle.

The diffractograms are then analyzed using a software which associates the different peaks observed at the mineralogical phases after comparison in a database containing the diffractograms of a large number of minerals.

The diffractometer used is Bruker D8-A25 with the following operating conditions: a Rx tube with an anticathode in copper , a power of 1600 W (40kV, 40mA),0.6mm fixed entrance slot, use of a motorized anti-scattering knife, 2.5 ° Soller slots, at the outlet of the tube and before the detector , Lynxeye\_XET linear detector, parameters of the analysis: 5 ° / 65 ° in  $2\Theta$ , integration time of 0.1s / step, and sample rotation 15 rpm.

#### 4.3.6 Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS)

The principle, on which this type of microscopy is based, is the electron-matter interaction providing so high-resolution images. The incident electron will interact with the nucleus, the electrons of the matter more profound and the electrons of the outer layers. In return, electrons will be emitted. The resolution power with respect to an optical microscope is greater because the wavelength of the electrons is lower than wavelength's protons.

Several types of electrons can be identified, according to the penetration depth of the incident electrons: secondary electrons, backscattered electrons and X photons.

Secondary electrons result from an inelastic interaction of the incident electrons with the material. They are issued with a few dozens of electrons volt. They come from a depth between 3 and 20 nm. and so, from the surface layers of the sample. Secondary electrons are very sensitive to changes of surface in fact, they give us a topographical information of the analyzed sample.

Backscattered electrons are the resulting from the interaction of primary's electrons beam with atomic nucleus. They are issued with an energy higher than 50 electron volt. These highly energetic electrons can penetrate up to 450 nm and be emitted by the material. They are sensitive to the atomic number of the atoms constituting the sample.

X-photons result from an interaction between the high-energy primary electrons and the outer layer of the atom. The analysis of these rays makes it possible to know the chemical nature of the atom. Therefore, the X photons will be used to identify the primary composition of the phases and the concentration of elements.

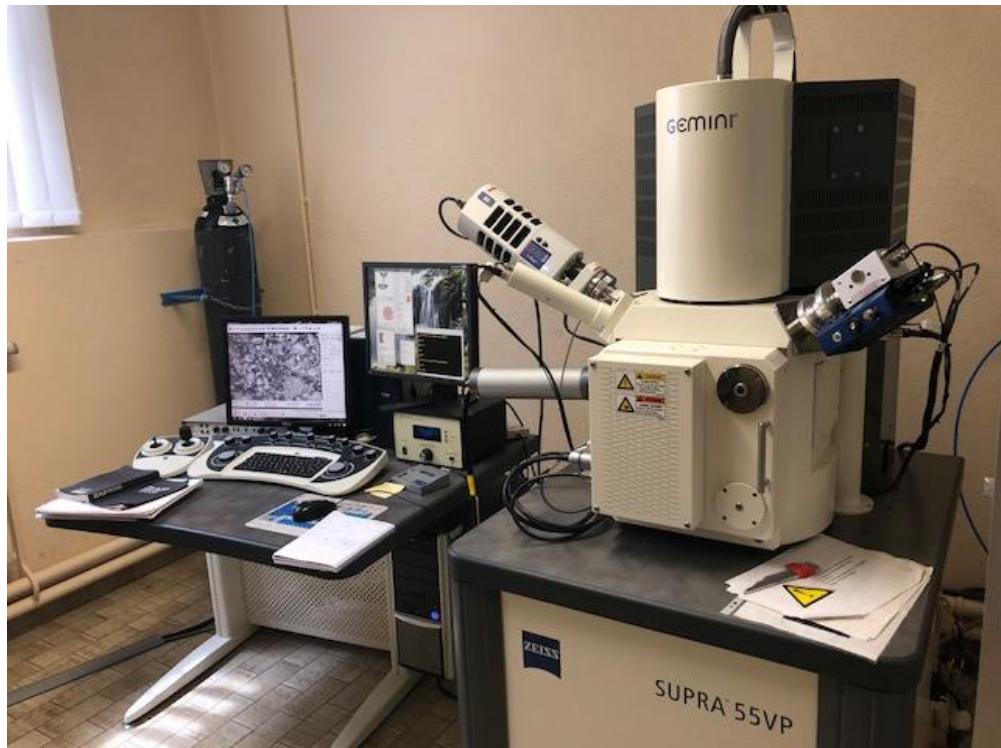
The analysis was performed on the fraction of samples richest in chromium. The sample must be conductive otherwise it would produce electrostatic charges that would disturb the signal.

Our samples do not have a high conductivity and therefore, this is improved through the use of carbon tape and carbon coating.

The carbon coating has been realized using a 662 Gatan Model device. This device allowed us to obtain a carbon thickness of 50 nm. Carbon has been selected as a coating material,

because this study is not focused on carbon. Moreover, carbon is one of the less expensive materials.

The microscope used is a SEM-EDS, for doing also an analysis of chemical composition, Zeiss Supra 55 VP with a system vacuum of about 3.4 mbar, an accelerate voltage (EHT) of 15 KV and a working distance of 8.5 mm (figure 4.9).



*Figure 4.9 SEM-EDS Supra 55 VP*

### 3.3.7 Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy" (ICP/AES)

The Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) is an analytical technique commonly used to quantify, with a quasi-simultaneous manner the chemical elements present in a liquid sample. The ICP-AES requires the transformation of solid samples in solution before their analysis. The apparatus is composed of a source, whom role is to reduce the excitation of the constituents of the sample, of a mono or polychromator, for the analysis of the emitted radiation, and of a detection system for the acquisition of the spectra and the exploitation of information.

An atom has a large number of possible energy levels. A spectral line represents the electronic transition between some of these levels. As a result, when an atom is excited, it leaves the fundamental state to switch to higher electronics. Since this form is unstable, the atom returns to its fundamental level by repeating radiation at characteristic wavelengths, which are well known. The intensity of the radiation is proportional to the quantity of elements to be analyzed. So, a comparison of the radiation emitted, analyzed by an optical device and processed by a computer makes it possible to characterize each element qualitatively and quantitatively.

The spectrometer used is an Activia model from Horiba-Jobin-Yvon. Analyses were performed on previously crushed samples (figure 4.10).

The tri-acid digestion (HCl-HNO<sub>3</sub>-HF) makes it possible to put in solution most of the minerals (silicates, carbonates, oxides, etc.). In a beaker containing 200 mg of sample, 3 ml of HCl and 2 ml of HNO<sub>3</sub> are added to digest the elements contained in the sample. The beaker is put in a heating block and then evaporated under a temperature of 100 °C. 2 ml of HF is then added and heated at 140 °C. 2 ml of HF, HNO<sub>3</sub> and HCl are added repeatedly. The objective of these repeated steps, is to ensure an evacuation as complete as possible of the excess of HF: traces of HF in the solution to be analyzed would quickly make deteriorate the system of nebulization of the ICP.



**Figure 4.10** Spectrometer ICP, Activia model from Horiba-Jobin-Yvon



## 5. Results of steel slag's characterization of the site of study

### 5.1 Particle size analysis with sieving

As already previously said, the sieving was carried out using a sieving machine operating with an electromagnetic propulsion system. This system provides a three-dimensional movement that distributes the sample regularly over the entire surface of the sieve. The material retained on each sieve, was weighed in order to be able to establish a curve of the particle size distribution.

The PSD results are shown in the graphs 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 and 5.5. Each chart refers to a specific sample taken from the site related to our study.

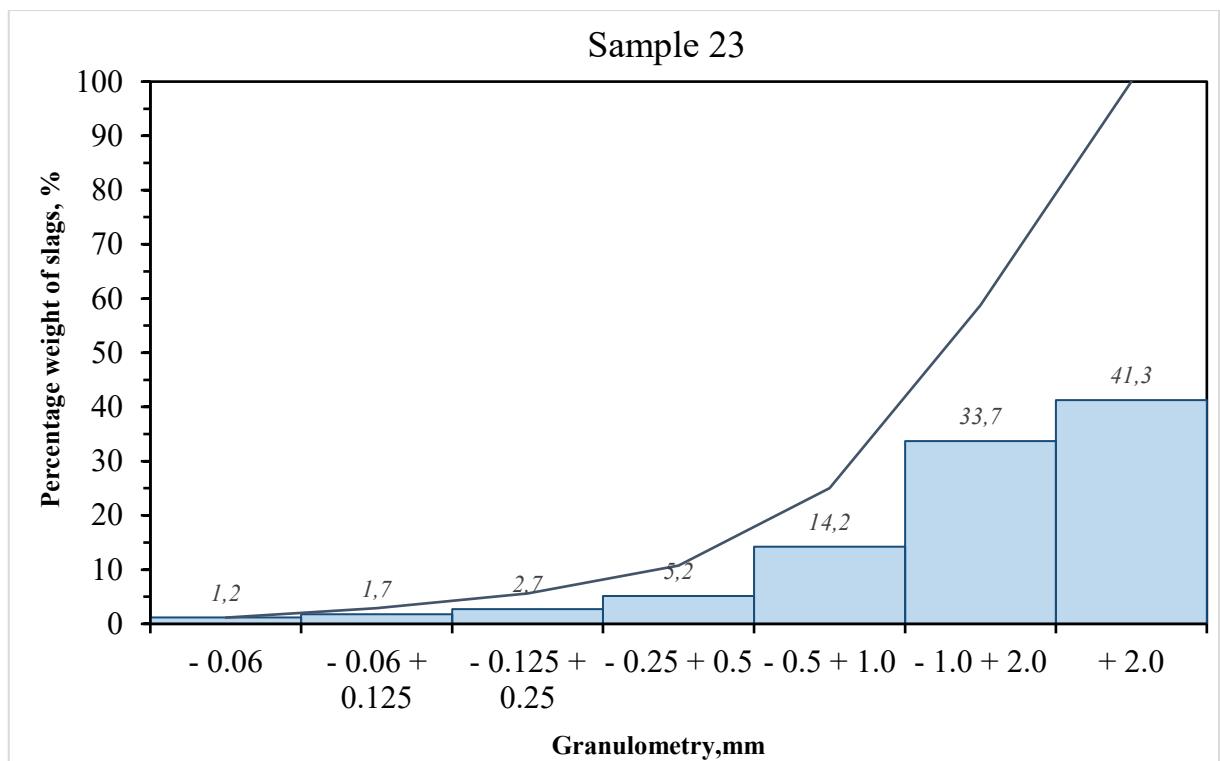
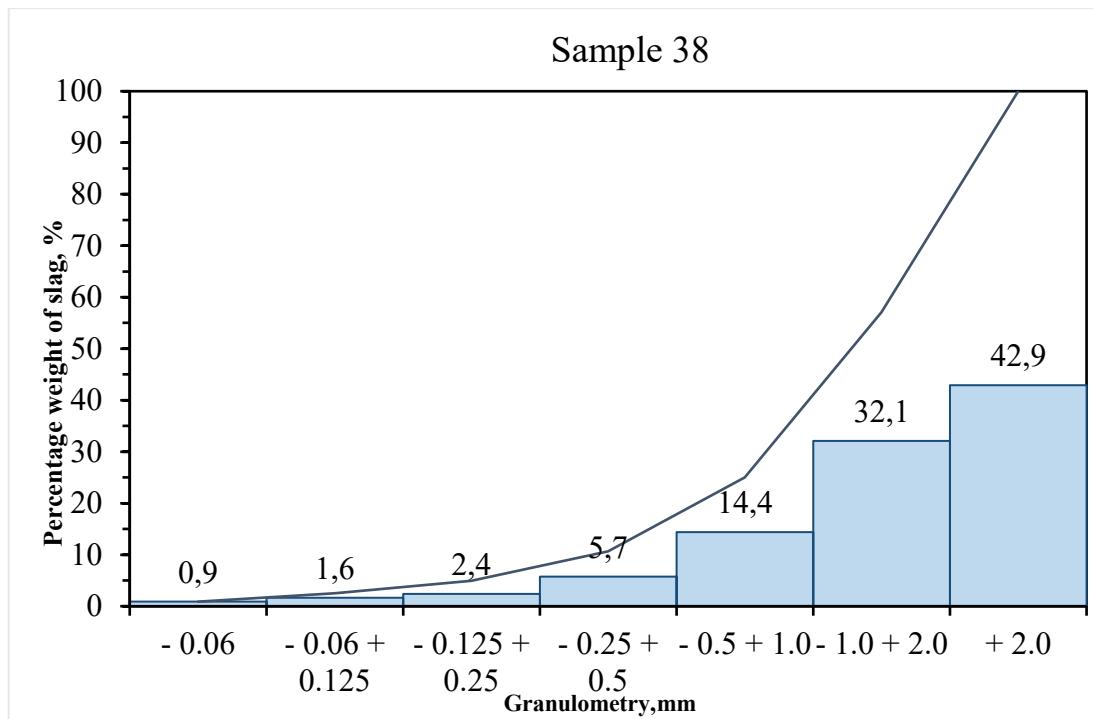
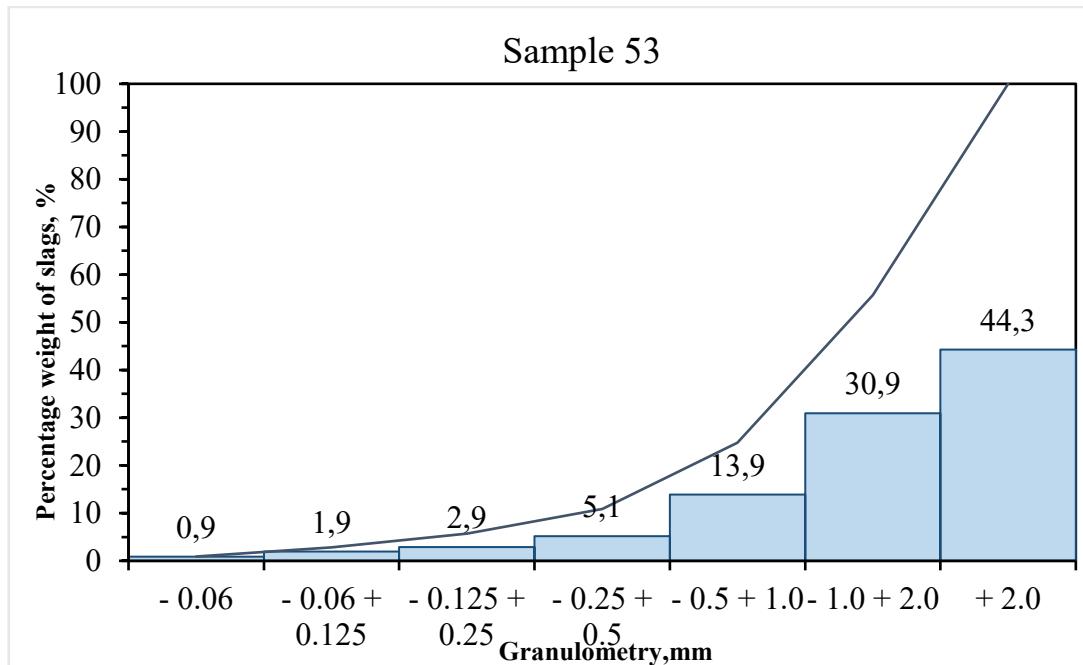


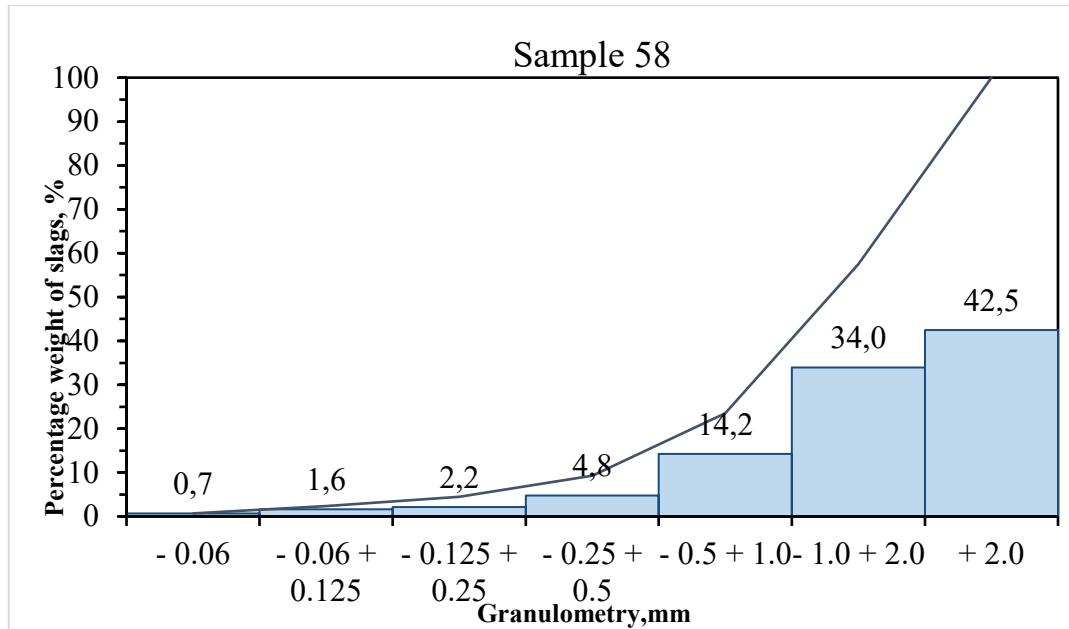
Figure 5.1 Result of the sieving of the sample 23



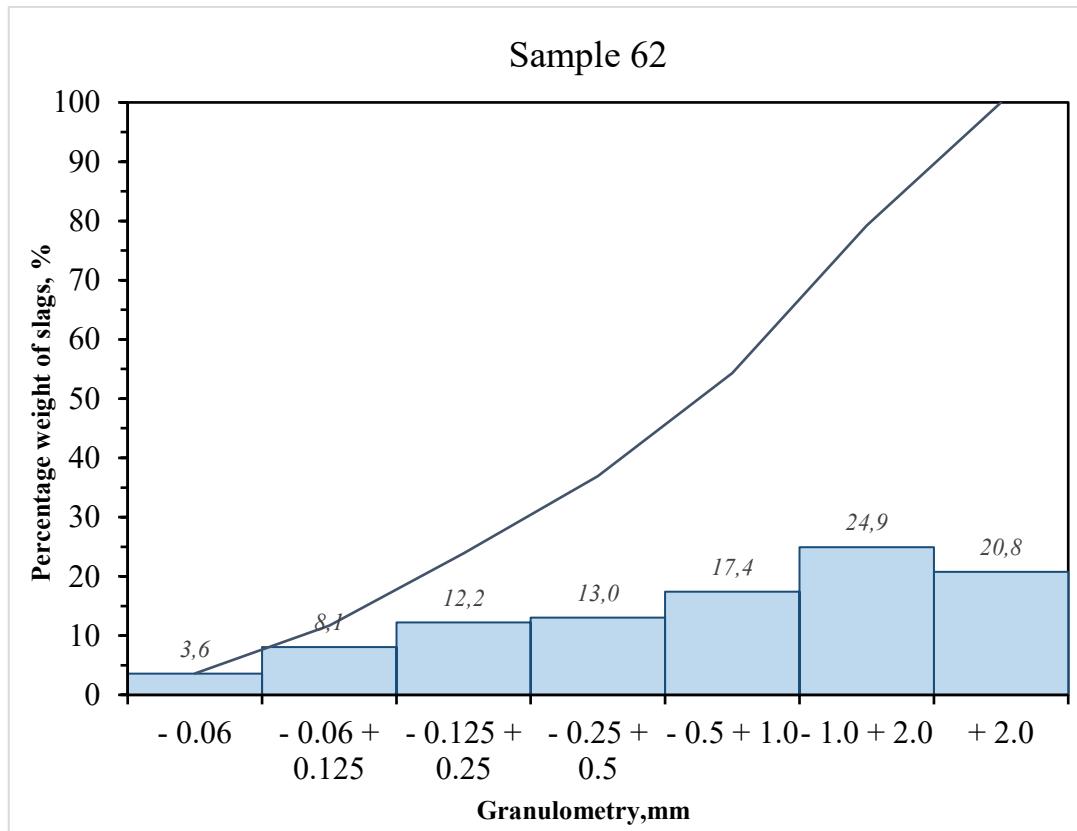
**Figure 5.2 Result of the sieving of the sample 38**



**Figure 5.3 Result of the sieving of the sample 53**



*Figure 5.4 Result of the sieving of the sample 53*



*Figure 5.5 Result of the sieving of the sample 62*

All samples, except the 62 sample 62, present more or less the same PSD. The percentage weight of the finest component turned out to be the lowest, while the component characterized by grains larger than 2 mm is the one with the highest percentage. Therefore,

the trend of the particle size distribution is an upward trend: the larger the mesh, the lower the percentage passing.

The 62 sample is an exception. Its PSD results show a larger percentage of small grains. It presents, a greater quantity of the fraction between 0.125 mm and 0.5 mm and a smaller quantity of the fraction larger than 2 mm (figure 5.5). Also, to naked eye, the 62 sample appears sandier than the others.

## 5.2 Particle size analysis with laser diffraction

The PSD of the sieved fraction (sieve with a size of 710 µm) of the 5 samples is shown in Table 5.1 and figures 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 and 5.10. Diameters D10, D50 and D90 represent the particle sizes (in µm) below which there are 10 %, 50 % and 90 % of the samples analyzed. The result is the diameter of a sphere that has the same volume as our particle. Each slag sample has been analyzed 5 times.

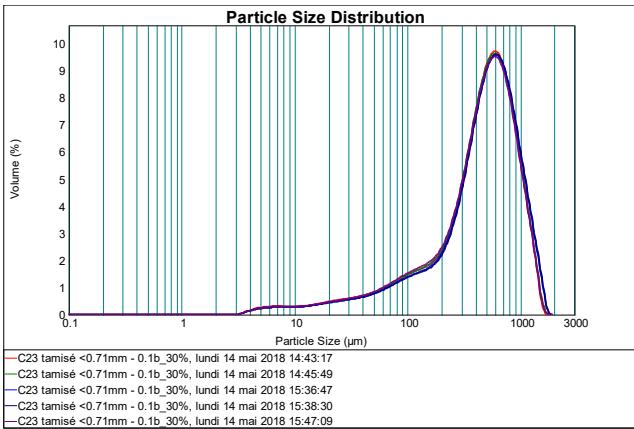
**Table 5.1** Results of analysis of the slag grains in laser diffraction

Sample	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
23	84,5	490,9	999,9
38	122,9	524,4	1010,2
53	96,6	523,8	1043,5
58	106,9	528,5	1047,7
62	27,4	344,4	836,9
Average	84.517	490.876	999.856
Std.Deviation	3.549	10.563	26.671
CV	4.200	2.152	2.667

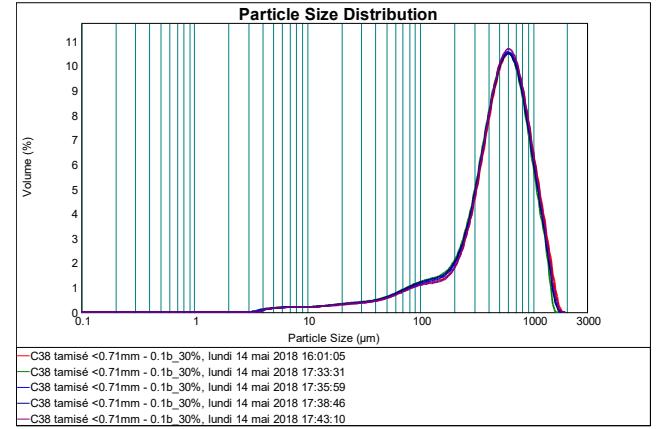
This particle size distribution also shows that samples, with exception of the 62, are quite homogeneous compared to each other. The particle size distribution is similar in all the samples (except number 62) confirming the result obtained with the sieve analysis for the fraction < 0.71 mm.

The samples 23, 38, 53 and 58 are mainly made up of a fraction of dimension lower than 1 mm. The average particle diameter D<sub>50</sub> is about 500 µm.

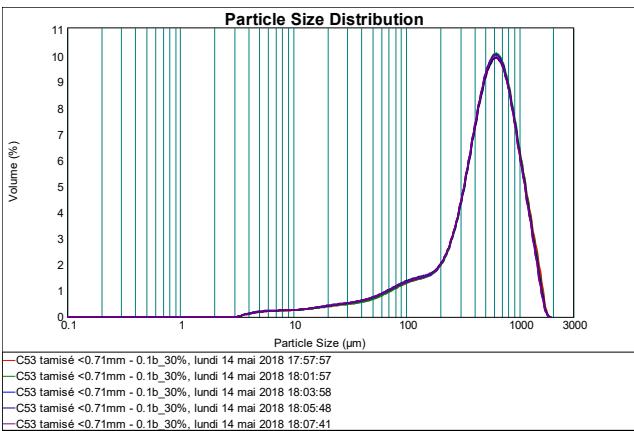
Sample 62 is slightly different from its congeners and presents a median fraction at 345 µm (D<sub>50</sub>) and it has larger fine fraction as seen with the sieving. However, this difference is not surprising, because it was a sample that was taken 5 m from the northern edge of the slagheap to get an idea of the substratum.



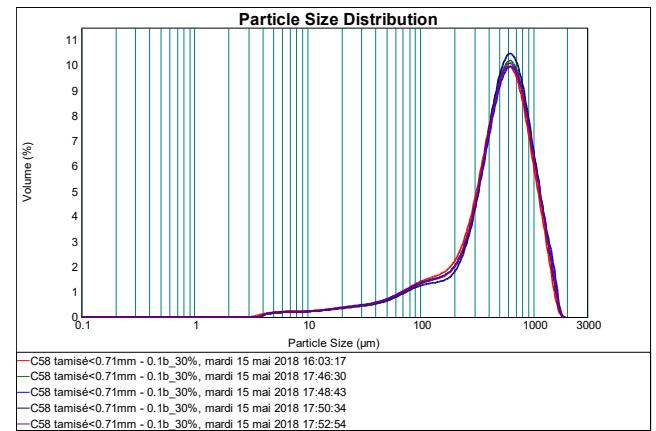
**Figure 5.6** Particle size distribution of the sample 23



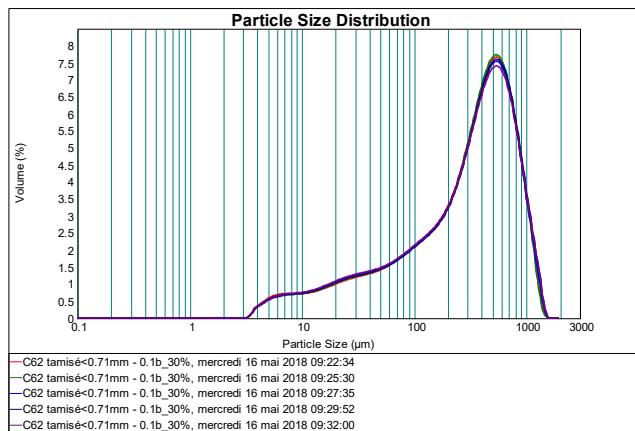
**Figure 5.7** Particle size distribution of the sample 38



**Figure 5.8** Particle size distribution of the sample 53

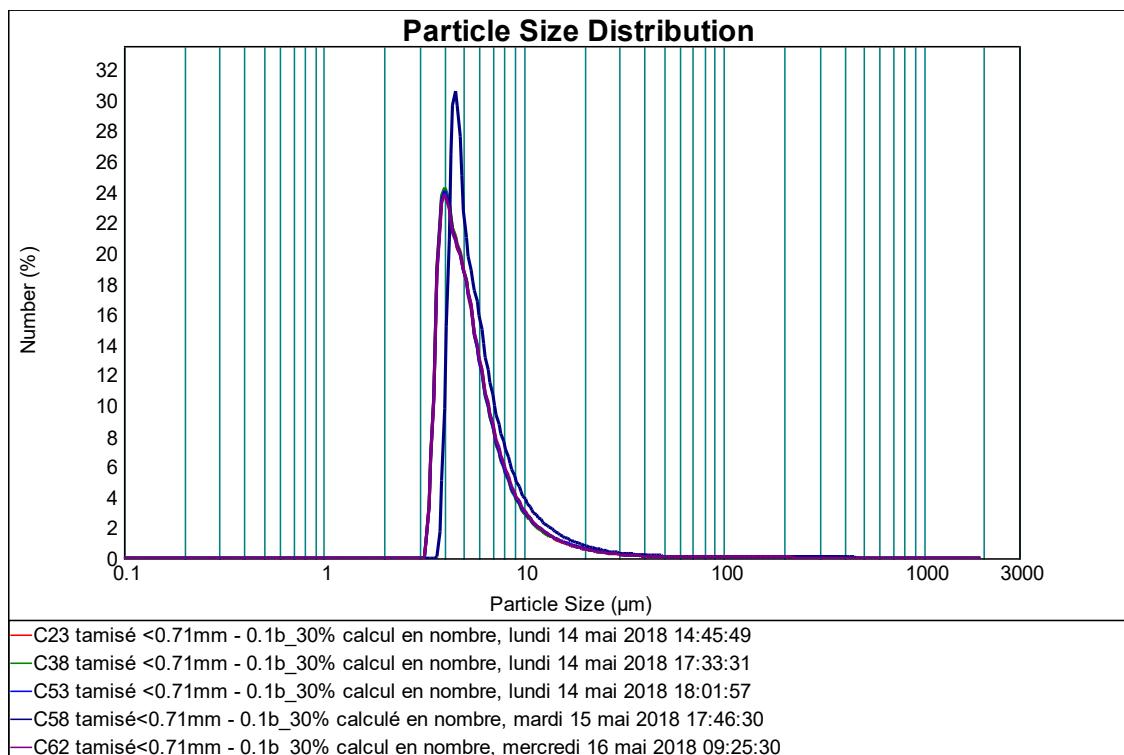


**Figure 5.9** Particle size distribution of the sample 58



**Figure 5.10** Particle size distribution of the sample 62

On the other hand, in terms of number, it is the finest particles (4 - 5  $\mu\text{m}$ ) which are the most abundant. It is shown in figure 5.10.



*Figure 5.10 Particle size distribution in terms of number of the five samples.*

The results show a good reproducibility and representativity. In fact, the CV calculated with the formula 5.1 according with the norm ISO 13320 has to be lower than 5% for  $D_{10}$ , lower than 3 % for  $D_{50}$  and lower than 5 % for  $D_{90}$  (table 5.1).

$$CV = \frac{\text{Standard-deviation}}{\text{Average}} * 100 \quad (5.1)$$

### 5.3 Analysis of thermal properties with LOI (Loss on ignition analysis)

All the samples and all their respective fractions were subjected to this type of analysis. The purpose is to quantify the water component existent in these steel slags.

Furthermore, the analysis was also extended to three standard samples to evaluate the reliability of the results. The standards used are: the geostandard UB-N (serpentine) whose values have been certified by the "Service d'Analyse des Roches et des Minéraux" (SARM) of the "Centre National de la Recherche Scientifique" (CNRS), the standards OH010 and OH00, two samples of steel slags whose values have been analyzed by an accredited laboratory.

It is possible to obtain two types of LOI values. The first value is the LOI of water: water escapes at a lower temperature (we assumed around 560 °C, first step of analysis). The second value is the LOI of carbon dioxide: at the second step of our analysis (960 °C) we have associated the escape of carbonates.

The results obtained from the five samples and for the standards are showed in table 5.2, in which values of LOI H<sub>2</sub>O, LOI CO<sub>2</sub> and LOI TOTAL are reported.

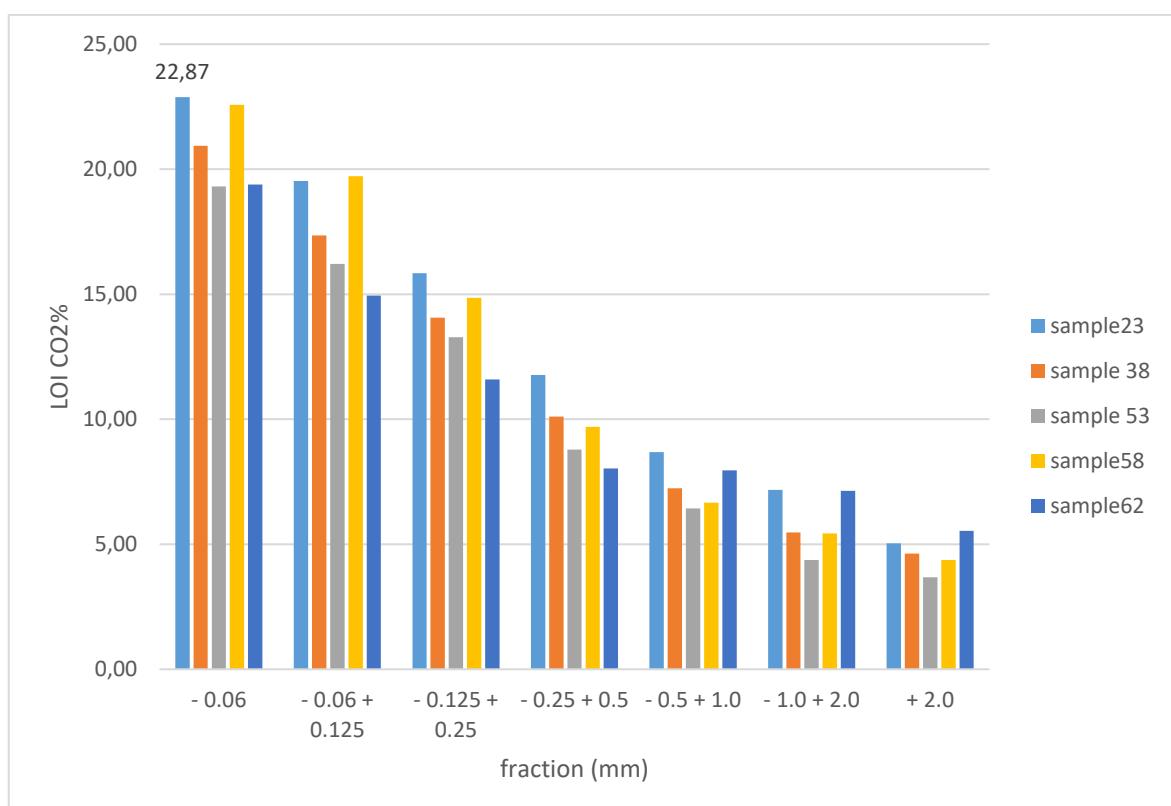
**Table 5.2** Values of LOI H<sub>2</sub>O, LOI CO<sub>2</sub> and LOI total obtained for samples 23,38,53,58 and 62 and for the standards UBN, OH008 and OH010

Sample	Fraction (mm)	LOI H <sub>2</sub> O %	LOI CO <sub>2</sub> %	LOI TOTAL%
23	- 0.06	10,23	12,64	22,87
	- 0.06 + 0.125	8,36	11,17	19,53
	- 0.125 + 0.25	6,53	9,31	15,84
	- 0.25 + 0.5	5,02	6,76	11,77
	- 0.5 + 1.0	3,83	4,85	8,69
	- 1.0 + 2.0	3,75	3,43	7,18
	+ 2.0	3,04	1,99	5,03
38	- 0.06	9,34	11,60	20,94
	- 0.06 + 0.125	7,71	9,64	17,35
	- 0.125 + 0.25	6,02	8,03	14,06
	- 0.25 + 0.5	4,79	5,32	10,11
	- 0.5 + 1.0	3,79	3,45	7,24
	- 1.0 + 2.0	3,09	2,38	5,47
	+ 2.0	2,74	1,89	4,63
53	- 0.06	9,11	10,20	19,31
	- 0.06 + 0.125	7,48	8,73	16,21
	- 0.125 + 0.25	5,92	7,36	13,28
	- 0.25 + 0.5	4,00	4,78	8,78
	- 0.5 + 1.0	3,34	3,09	6,43
	- 1.0 + 2.0	2,74	1,64	4,38
	+ 2.0	2,26	1,42	3,68
Std.	UBN	5,14	7,14	12,29
58	- 0.06	10,31	12,26	22,57
	- 0.06 + 0.125	8,64	11,08	19,72
	- 0.125 + 0.25	6,40	8,45	14,85
	- 0.25 + 0.5	4,69	5,01	9,70
	- 0.5 + 1.0	3,43	3,23	6,66
	- 1.0 + 2.0	3,78	1,66	5,44
	+ 2.0	3,22	1,15	4,37
62	- 0.06	8,34	11,05	19,38
	- 0.06 + 0.125	6,40	8,54	14,94
	- 0.125 + 0.25	5,08	6,50	11,58
	- 0.25 + 0.5	4,30	3,73	8,03
	- 0.5 + 1.0	3,67	4,28	7,95
	- 1.0 + 2.0	3,04	4,09	7,14
	+ 2.0	2,52	3,02	5,54
Std.	OH008	3,53	3,23	6,76
Std.	OH010	10,53	3,85	14,37

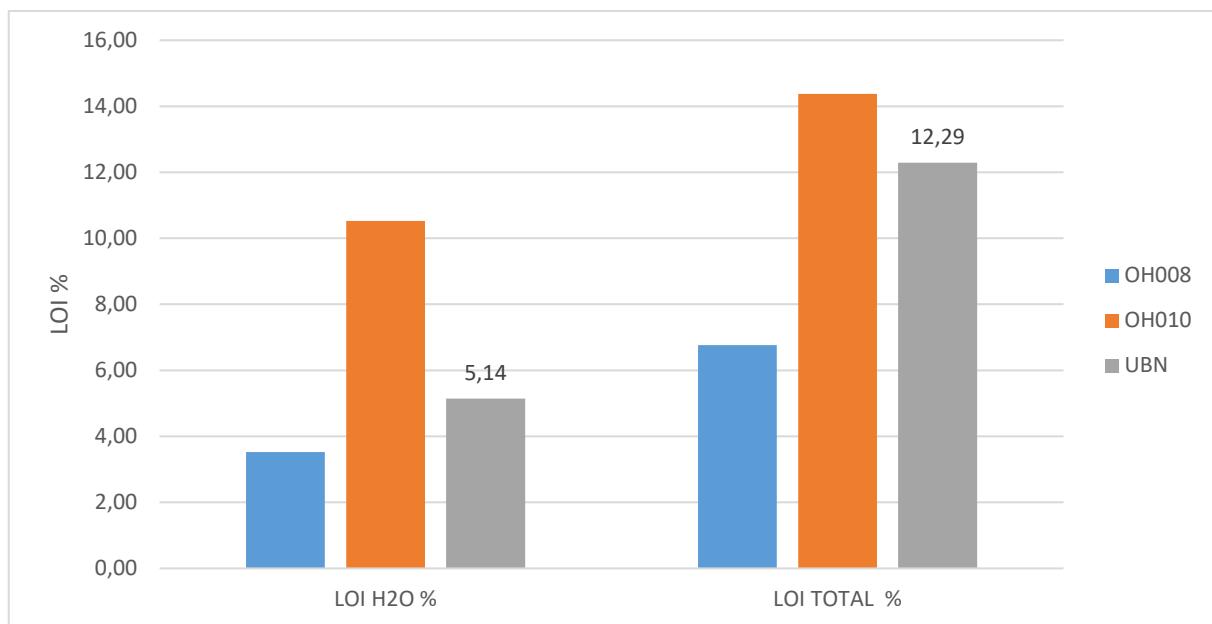
The correctness of the analysis is first evaluated. Regarding the analysis of the UB-N geostandard, the LOI of water and the TOTAL LOI values declared by SARM are respectively of 10.84 % and 12.06 % (comparable with our TOTAL LOI value of 12.29%).

For the OH008 and OH010 standards, the certified TOTAL LOI value are respectively 6.45 % and 13.52 %.

As it possible to see in the figure 5.12, we obtained a LOI H<sub>2</sub>O value for the UB-N equal to 5,14 % and a LOI TOTAL value equal to 12.29 %. The measure can consequently be considered acceptable for the TOTA LOI. For the LOI H<sub>2</sub>O, the discrepancy from the certified datum is notable. This can be linked to the inaccuracy of the measurement, since the analysis was carried out in a discontinuous manner and not in control atmosphere. Once the temperature of 560°C was reached, the samples were taken out of the oven and weighed.



**Figure 5.11** LOI TOTAL values for samples 23, 38 ,53, 58 and 62.



**Figure 5.12** LOI  $\text{CO}_2$  and LOI TOTAL values for the standards UB-N, OH010 and OH008.

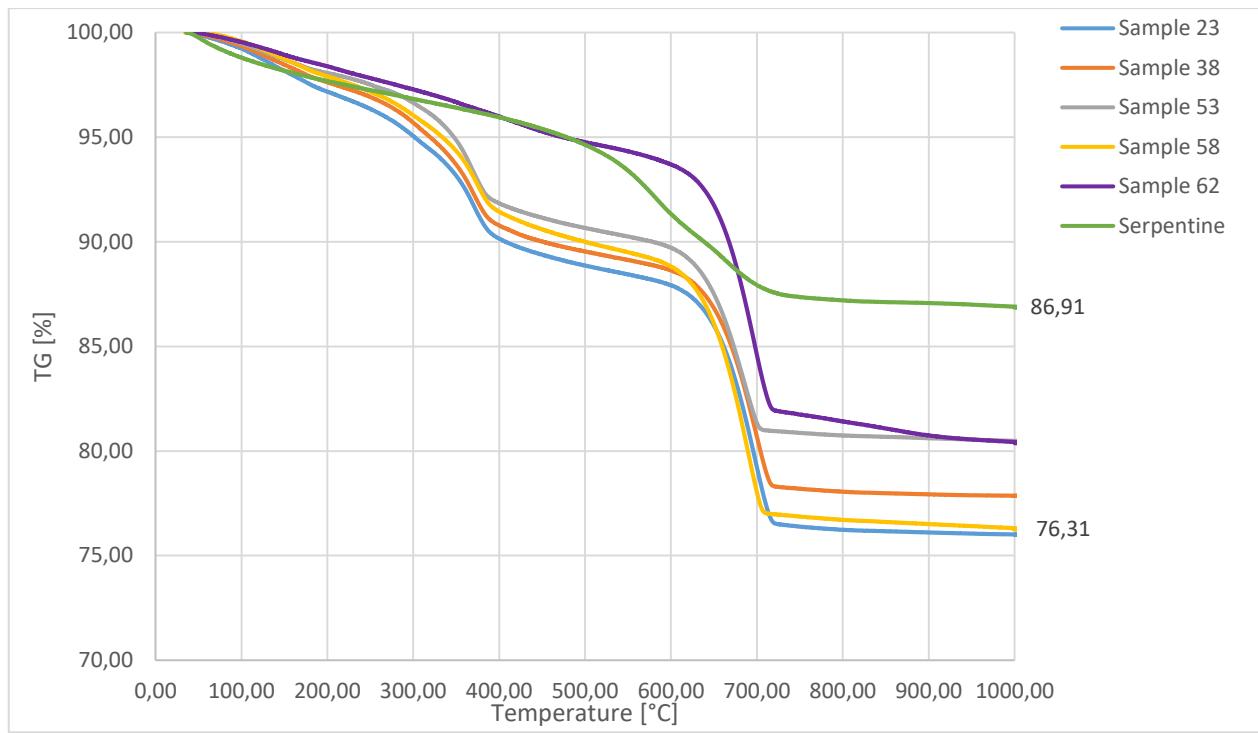
If we put a focus only on the LOI TOTAL values (considered more reliable), we observe that the finest fraction of each sample has reached the highest LOI values. These results are can be explained by the fact that the finest fractions present greater exchange areas, are therefore more reactive and able to react with water and  $\text{CO}_2$ . For these reasons, the finest fractions are enriched in volatile components and have been analyzed by TGA to obtain further precious information.

#### 5.4 Analysis of thermal properties with "Thermal Gravimetric Analysis"

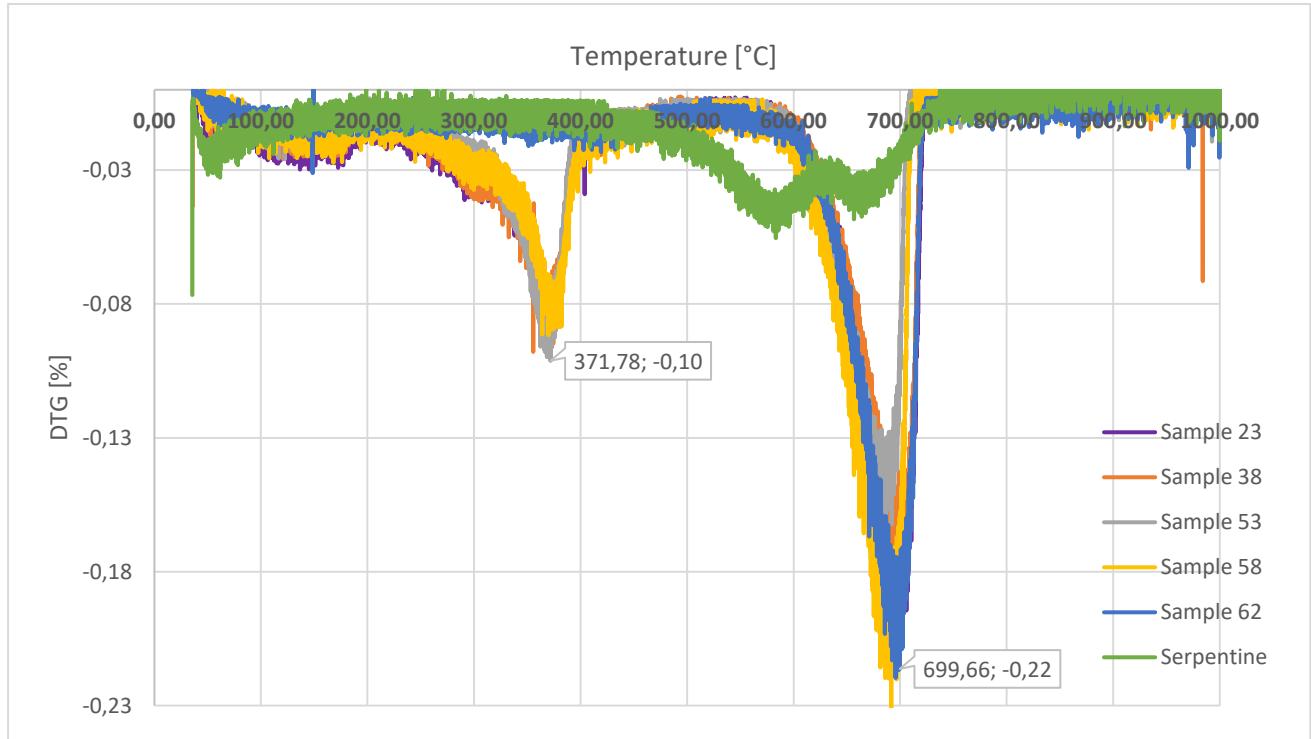
According to the previous LOI analyses, the finest fractions of each of our samples present the highest LOI values. Therefore, to obtain more precise information on the presence of the volatile components in this fraction, the samples with a -0.06 fraction were submitted to the TGA analysis.

The diagrams below represent (Figure 5.13 and Figure 5.14) for each sample and as a function of temperature, the relative mass loss (TG), and the derivative of this mass relative to temperature (TGD), which is the slope of the first curve. The second curve defines the different domains each corresponding to one or more specific minerals, and the mass losses on each domain can be read on the first curve.

The TGA analyses confirms the correctness of the LOI analyses. If we take the 23 sample as example, the mass loss reached 76.31 % (Figure 5.13) which corresponds to a LOI of 23.69 %. It is near to the result obtained in figure 4.12 (22.87 %). Similar correspondences can also be found for all other samples.



**Figure 5.13** Diagrams of relative mass loss in function of temperature.



**Figure 5.14** Diagrams of the derivate of mass loss in function of temperature

Focusing on the spectrum representing the DTG (Figure 5.14), we can see two highest peaks. The first one (around 300-400 °C) refers to an hydrated phase and appears only for

samples 38, 53 and 58 while the second one (around 600-700 °C) refers to the carbonates loss and is present for all samples.

### *5.5 "Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy" (ICP/AES)*

The overall elemental chemical analyzes were performed by ICP-AES. The analyses were performed on all fractions [(-60 µm), (-125 +60 µm), (-250 +125 µm), (-500 +250 µm), (-1 + 0.5 mm), (-2.0 + 1 mm) and (+2 mm)] of all samples (23 ,38, 53, 58 and 62). Furthermore, in order to verify the correctness and the validity of the analyses, these latter were carried out using the following standards: UB-N, OH002, OH004, OH009 and OH012. The UB-N is a geo-standard, the serpentine while the others are slags whose values are certified by the Activation Laboratories Actlab, located in Vancouver (Canada) [ISO 17025 accredited and/or certified to 9001: 2008].

The ICP-AES device analyzes the emission spectra of each sample, characterized by peaks corresponding to the wavelength of each element. The provided result is an area measure of this peak expressed in *cps* (counts per second) per units concentration. This value can be related to the concentration with the treatment of data. It should also be remembered that the apparatus is able to detect more than one wavelength value for the same element. During data processing, it is necessary to choose the predominant peak. To guarantee the accuracy of the analysis at each sample change, the measurement is performed on a "washing solution" to calibrate the equipment. In fact, some impurities can remain in the device and impact the values. Therefore, during data processing phase, it is necessary to subtract the value of the "washing solution" from the value obtained. Then taking into account the values of a "blanc" for each element and the dilution rate it is possible to pass from the peak intensity, value expressed in *cps*, to the concentration value of each element. The dilution rate is calculated taking into account the mass of the solution, the mass of our solid sample and the LOI value, which represents the volatile substances loss during the previous sample calcination step. The results are expressed in percentage concentrations and have been calculated taking into account how each element is assembled in nature within rocks. This is the main reason explaining why the concentration of each element is reported as the value of the concentration (%) of each element in its most common oxidized form. Furthermore, in our analysis, we also focus on the chromium that represents our element of interest even if it does not represent one of the major elements.

The results are showed in Table 5.3.

**Table 5.3** Results of ICP analysis for each samples and its respective fractions with concentration of Cr and of the major element.

Sample	Fraction	SiO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	MgO [%]	CaO [%]	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]
<b>38</b>	- 0.06	18,28	7,20	14,20	11,19	26,06	1,13
	- 0.06 + 0.125	9,70	8,50	20,00	10,79	30,15	1,43
<b>38</b>	- 0.125 + 0.25	12,18	7,98	25,48	7,02	29,14	1,73
	- 0.25 + 0.5	16,20	6,27	30,78	5,21	26,93	2,10
<b>38</b>	- 0.5 + 1.0	15,63	4,74	34,71	4,99	28,01	2,57
	- 1.0 + 2.0	15,99	4,34	36,32	4,85	27,61	2,94
<b>38</b>	+ 2.0	13,32	4,14	38,36	4,88	28,81	3,21
<b>53</b>	- 0.06	13,25	5,99	18,40	12,94	26,91	1,33
	- 0.06 + 0.125	12,09	6,51	22,95	10,83	27,76	1,52
<b>53</b>	- 0.125 + 0.25	12,88	6,40	27,74	8,11	27,63	1,89
	- 0.25 + 0.5	18,55	4,96	31,87	4,97	26,14	2,11
<b>53</b>	- 0.5 + 1.0	17,06	4,30	35,26	4,71	27,36	2,61
	- 1.0 + 2.0	13,33	4,14	39,56	4,69	28,55	2,99
<b>53</b>	+ 2.0	15,44	4,03	37,43	4,66	29,26	3,06
<b>23</b>	- 0.06	10,96	8,53	13,94	12,18	29,73	1,05
	- 0.06 + 0.125	12,75	8,76	17,85	9,69	28,80	1,18
<b>23</b>	- 0.125 + 0.25	14,75	8,42	23,00	6,47	28,20	1,42
	- 0.25 + 0.5	10,91	7,61	30,04	5,44	29,46	2,02
<b>23</b>	- 0.5 + 1.0	8,98	5,82	35,29	5,60	31,16	2,83
	- 1.0 + 2.0	18,66	4,56	33,49	4,85	27,04	2,82
<b>23</b>	+ 2.0	17,54	4,23	35,96	4,82	27,47	3,15
<b>58</b>	- 0.06	8,90	5,57	15,55	11,02	31,01	1,19
	- 0.06 + 0.125	11,62	6,47	18,78	9,79	30,40	1,43
<b>58</b>	- 0.125 + 0.25	29,74	5,59	20,35	5,30	20,76	1,25

Sample	Fraction	SiO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	MgO [%]	CaO [%]	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]
	- 0.25 + 58 0.5	31,01	5,12	27,19	4,52	17,64	1,78
	- 0.5 + 58 1.0	21,43	4,43	32,38	3,98	26,08	2,07
	- 1.0 + 58 2.0	21,41	4,06	33,80	4,14	25,78	2,46
	+ 2.0	26,53	4,14	31,61	3,72	24,73	2,29
62	- 0.06	28,01	8,84	17,76	3,82	19,06	0,71
62	- 0.06 + 0.125	35,35	8,28	19,65	3,29	15,19	0,67
62	- 0.125 + 0.25	34,30	8,08	25,51	3,00	14,02	0,69
62	- 0.25 + 0.5	36,91	5,37	29,72	2,92	13,69	0,81
62	- 0.5 + 1.0	30,39	6,82	32,75	3,46	14,87	1,10
62	- 1.0 + 2.0	31,61	6,15	28,30	3,59	17,45	1,70
62	+ 2.0	34,02	5,60	25,94	3,46	19,37	1,89

The data of the analysis are correct for all majors except Mn (for samples with a concentration > 1 %) and Si (for samples with a concentration > 30 %).

The results are also limited for Cr, which is a little underestimated. In fact, comparing the values obtained for the Cr to that of international standards: there is a difference of 0.6 to 17.5 % (*cf.* Table 5.4).

**Table 5.4** Deviation of Cr values obtained from standards certificated values.

Std.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt. %		
	Obtained	Certified	Deviation (%)
<b>OH002</b>	3,18	3,50	9,14
<b>OH004</b>	3,23	3,88	16,78
<b>OH009</b>	3,02	3,48	13,18
<b>OH012</b>	3,43	4,16	17,49
<b>UBN</b>	0,36	0,34	6,05
<b>GSN</b>	0,01	0,01	7,21
<b>DRN</b>	0,00	0,01	20,61
<b>BEN</b>	0,05	0,05	2,82
<b>WSE</b>	0,01	-	-
<b>STE</b>	0,01	0,01	0,58

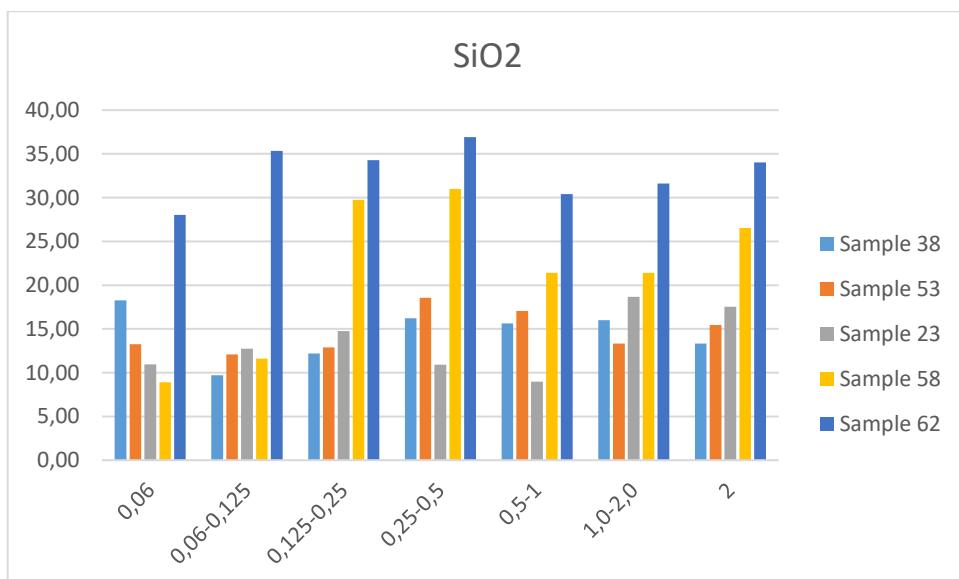
Probably, the underestimation can be related to the fact that steel slags are artificial materials very difficult to dissolve and for doing this a standard protocol was used.

As it can be seen from the graphs (Figures 5.15, 5.16, 5.17, 5.18, 5.19 and 5.20) samples are very homogeneous to each other. Sample 62 is always an exception. They turn out to have a typical composition of an EAF slag. They consist mainly of iron oxide, lime, silica, magnesium oxide and alumina.

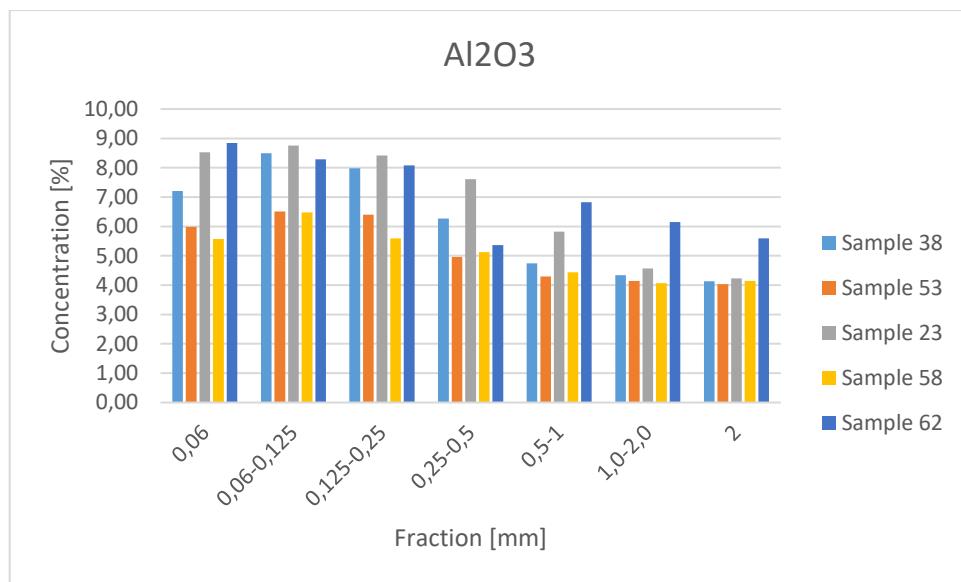
An EAF slag composition is typically: 14.1 % SiO<sub>2</sub>, 7 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20.3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5.2 % MgO, 3.8 % CaO, 3.91 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tossavainen *et al.*, 2007).

An important result can be seen in Figure 5.20: chromium is concentrated above all in the grainy fraction and its percentage content is from 1.05 % to 3.21 %.

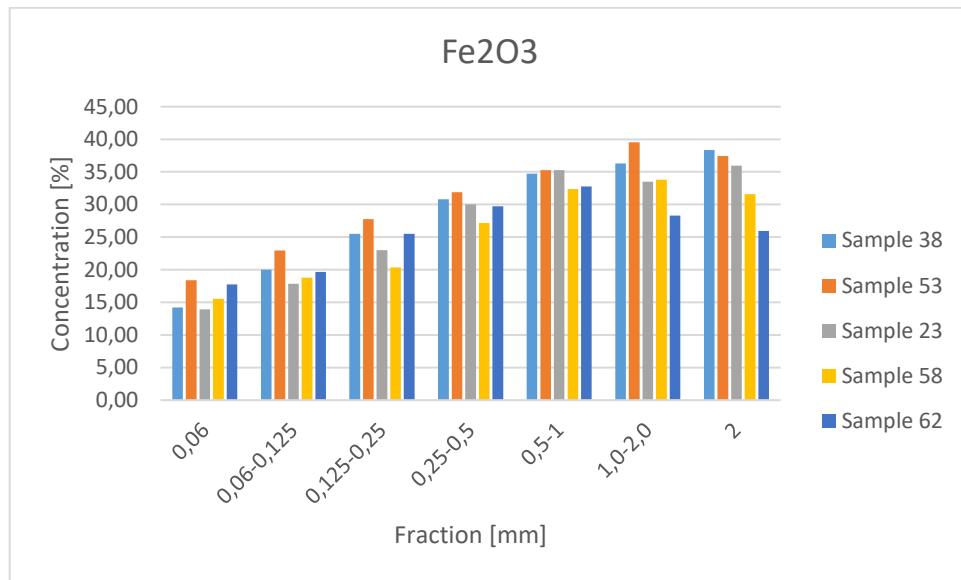
The major elements composition (Ca, Al, Fe, *etc.*) was verified again and traces of metal composition was determined by "X-ray Fluorescence" (XRF) spectroscopy while the biggest fraction (+2 mm), the fraction richest in chromium, were analyzed with "X-Ray Diffraction" (XRD) to determine its mineralogical phases.



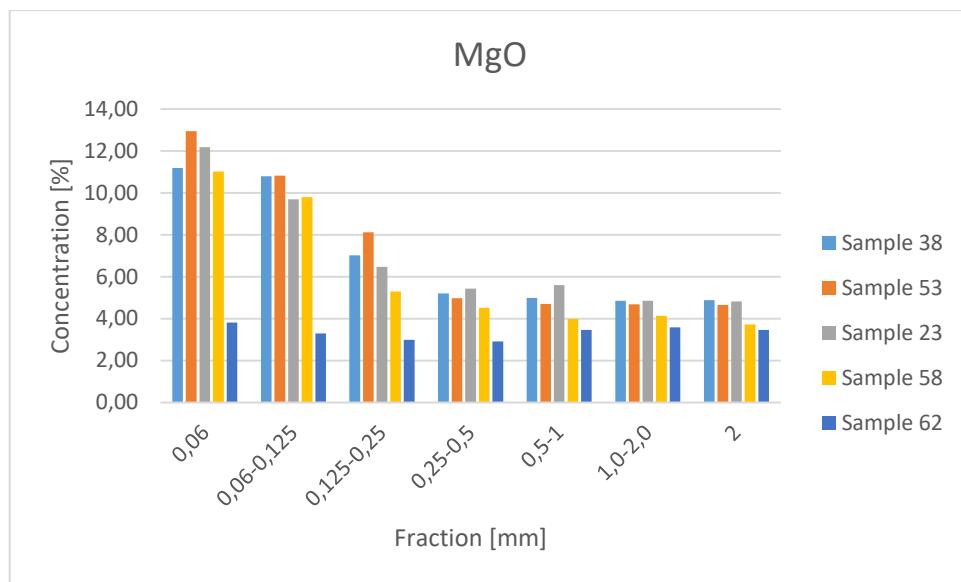
**Figure 5.15** Histograms of SiO<sub>2</sub> concentration in each sample.



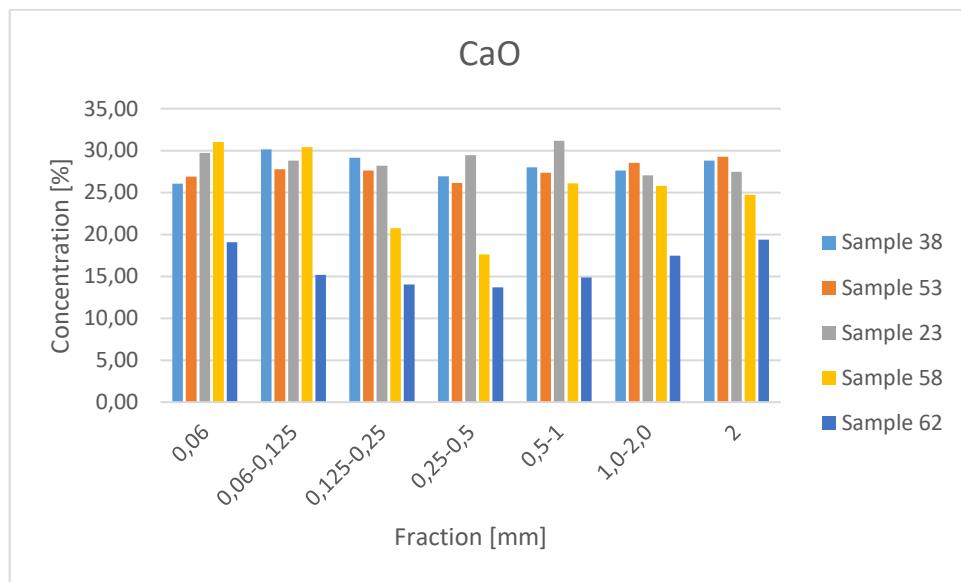
**Figure 5.16** Histograms of  $Al_2O_3$  concentration in each sample.



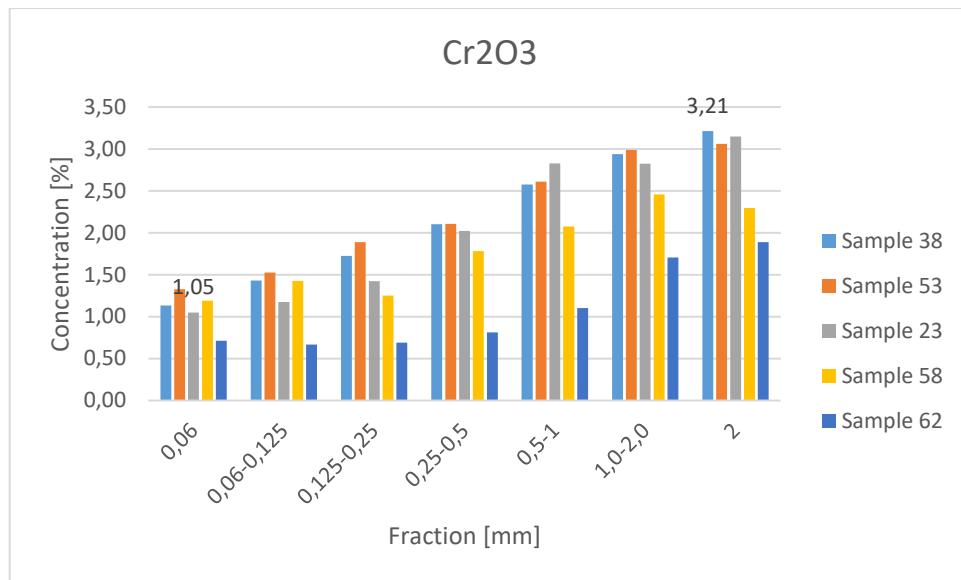
**Figure 5.17** Histograms of  $Fe_2O_3$  concentration in each sample.



**Figure 5.18** Histograms of MgO concentration in each sample.



**Figure 5.19** Histograms of CaO concentration in each sample.



**Figure 5.20** Histograms of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  concentration in each sample.

## 5.6 "X-Ray Fluorescence" (XRF) spectroscopy

This type of analysis permit knowing the main slag constituents and their content within the samples. By the way of a comparison with the ICP/AES analyses, it is possible to have a more precise idea of the compositions of our steel slag samples.

As explained earlier, analyses were carried out on samples in the form of pellets obtained by adding Ethylene Bis Stearamide. For the processing of data, the following method has been applied:

- Correction of data taking in account the adding of Ethylene Bis Stearamide;
- Normalization of the concentrations of the major elements (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) taking in consideration also LOI values;
- Extension of the analysis also to OH standards (slags standards), already used before, and correction of data: calculation of the gap factors between our measurements of Oh standards and certified value of these and subsequent application of this corrective factors to all the data's samples.

The analytical data obtained, as it possible to observe in Table 5.5, indicate a predominance of lime  $\text{CaO}$ , iron oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , silica  $\text{SiO}_2$ , alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and to a lesser extent magnesia  $\text{MgO}$ . It is also interesting to note the high contents of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Also here, it is possible to see that this is mainly found in the biggest fraction of the sample.

**Table 5.5** Results of XRF analysis with concentrations of major elements and elements of our interest.

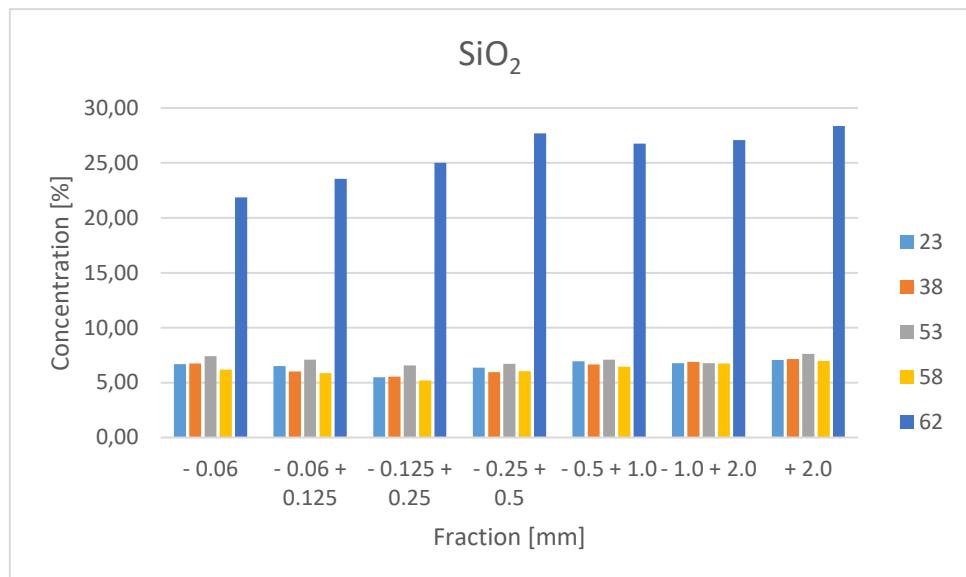
Sample	Fraction	SiO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	MgO [%]	CaO [%]	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]	MoO <sub>3</sub> [%]	ZrO <sub>2</sub> [%]
23	- 0.06	6,67	10,45	13,85	18,33	32,25	1,09	0,06	0,03	0,01
23	- 0.06 + 0.125	6,51	10,03	16,14	15,31	34,56	1,16	0,07	0,04	0,01
23	- 0.125 + 0.25	5,50	8,96	18,05	10,40	38,87	1,32	0,08	0,04	0,01
23	- 0.25 + 0.5	6,35	9,31	24,53	8,92	35,93	1,86	0,09	0,04	0,01
23	- 0.5 + 1.0	6,95	7,48	32,00	8,19	31,94	2,59	0,11	0,05	0,01
23	- 1.0 + 2.0	6,78	6,27	35,64	7,46	30,62	3,17	0,14	0,05	0,01
23	+ 2.0	7,06	5,26	38,94	6,30	29,67	3,76	0,13	0,05	0,01
38	- 0.06	6,75	9,06	15,60	18,76	32,62	1,32	0,06	0,03	0,01
38	- 0.06 + 0.125	6,02	8,45	18,23	15,95	35,06	1,43	0,07	0,04	0,01
38	- 0.125 + 0.25	5,54	7,89	20,91	11,19	38,02	1,58	0,09	0,04	0,01
38	- 0.25 + 0.5	5,94	7,73	28,31	8,16	35,19	2,18	0,11	0,05	0,01
38	- 0.5 + 1.0	6,66	6,34	34,69	7,82	31,78	2,95	0,12	0,05	0,01
38	- 1.0 + 2.0	6,88	5,63	37,98	7,36	30,02	3,42	0,14	0,05	0,01
38	+ 2.0	7,14	4,97	39,61	6,06	29,79	3,75	0,15	0,05	0,01
53	- 0.06	7,41	7,40	18,72	22,59	29,72	1,41	0,07	0,04	0,01
53	- 0.06 + 0.125	7,07	7,26	21,39	19,77	31,46	1,59	0,08	0,04	0,01
53	- 0.125 + 0.25	6,56	6,72	23,00	15,88	34,70	1,70	0,08	0,04	0,01
53	- 0.25 + 0.5	6,71	6,01	31,03	8,73	33,73	2,33	0,11	0,05	0,01
53	- 0.5 + 1.0	7,08	5,39	36,89	7,45	30,35	3,03	0,12	0,05	0,01
53	- 1.0 + 2.0	6,77	4,70	40,33	6,14	29,69	3,55	0,13	0,05	0,01
53	+ 2.0	7,61	4,61	40,32	5,85	29,77	3,72	0,13	0,05	0,02
58	- 0.06	6,17	6,74	14,92	17,05	31,93	1,23	0,05	0,03	0,01
58	- 0.06 + 0.125	5,87	6,68	17,22	15,42	35,36	1,34	0,05	0,04	0,01
58	- 0.125 + 0.25	5,20	6,04	20,51	11,00	38,89	1,49	0,07	0,04	0,01
58	- 0.25 + 0.5	6,03	6,37	27,43	8,38	36,32	2,10	0,09	0,05	0,01
58	- 0.5 + 1.0	6,46	5,63	34,02	6,93	32,96	2,78	0,11	0,05	0,01
58	- 1.0 + 2.0	6,73	5,19	37,45	6,63	30,99	3,26	0,12	0,05	0,01
58	+ 2.0	6,98	4,91	38,86	5,91	30,58	3,68	0,13	0,05	0,01
62	- 0.06	21,87	11,04	18,16	7,56	21,74	0,81	0,05	0,04	0,02
62	- 0.06 + 0.125	23,55	10,48	20,87	6,70	22,10	0,86	0,05	0,04	0,02
62	- 0.125 + 0.25	25,00	10,52	21,39	6,82	23,19	0,89	0,00	0,05	0,02
62	- 0.25 + 0.5	27,69	10,29	24,51	6,88	20,72	1,28	0,07	0,05	0,01
62	- 0.5 + 1.0	26,77	9,04	27,49	6,75	20,23	1,52	0,06	0,04	0,02
62	- 1.0 + 2.0	27,07	8,44	27,32	6,28	20,12	1,92	0,10	0,03	0,02
62	+ 2.0	28,37	7,52	26,14	5,11	21,86	2,27	0,09	0,03	0,01

The results obtained confirm the ICP analyses. Some differences regarding Si, Al and Mg nevertheless exist.

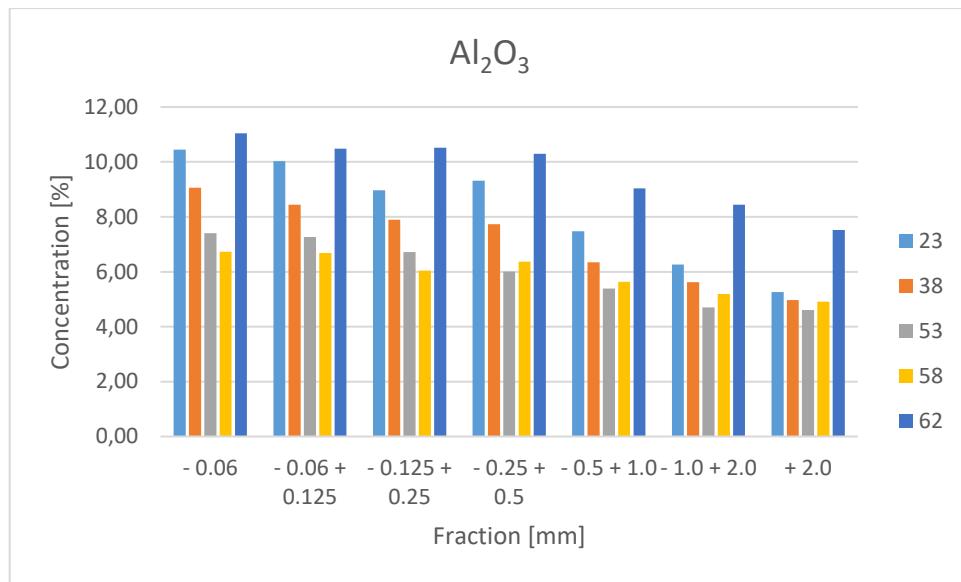
Si present on average higher values on ICP analyses. Si is not measured on the ICP apparatus and simply calculated from the sum of the other elements (100 - sum of other majors). Therefore, XRF measurements for Si are more reliable.

For Al and Mg, values are generally higher by XRF. Al and Mg are two lightweight elements (low molecular weight) and are consequently difficult to measure by XRF.

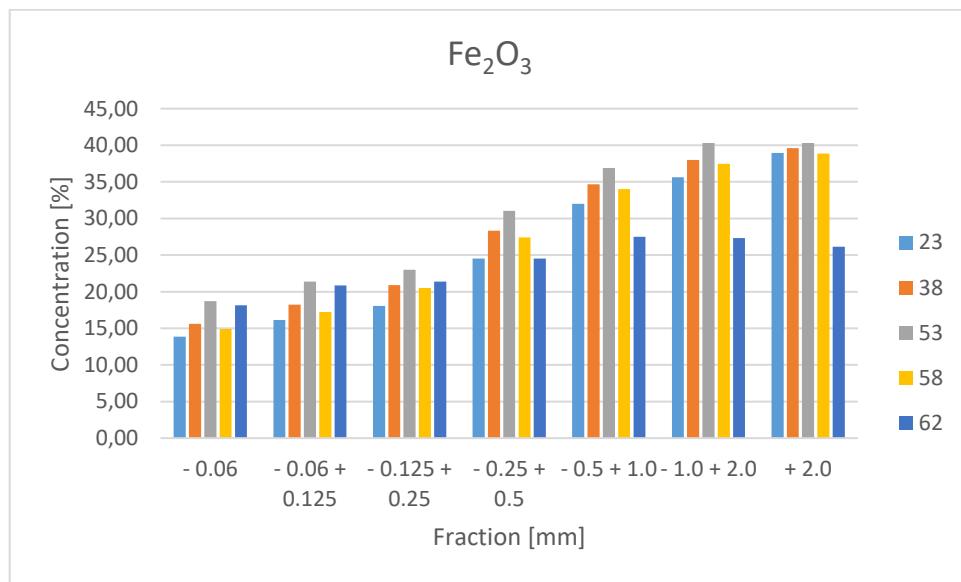
The results we obtained (Table 5.5 and Figures 5.21, 5.22, 5.23, 5.24, 5.25 and 5.26) are interesting AND show good complementarity of both methods. We observe a good correspondence/reproducibility for the XRF and ICP Cr measurements despite they were not made on the same powders.



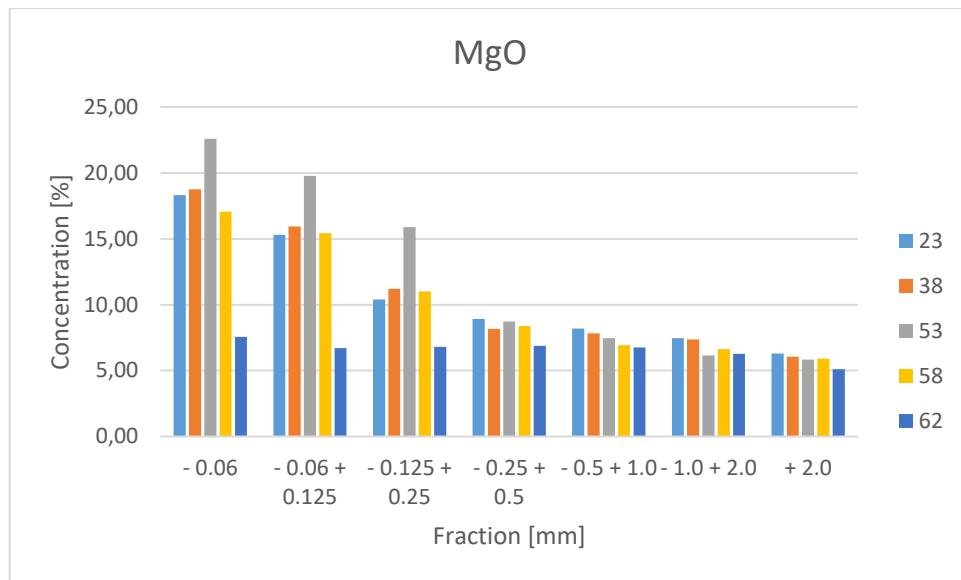
**Figure 5.21** Histograms of SiO<sub>2</sub> concentration in each sample



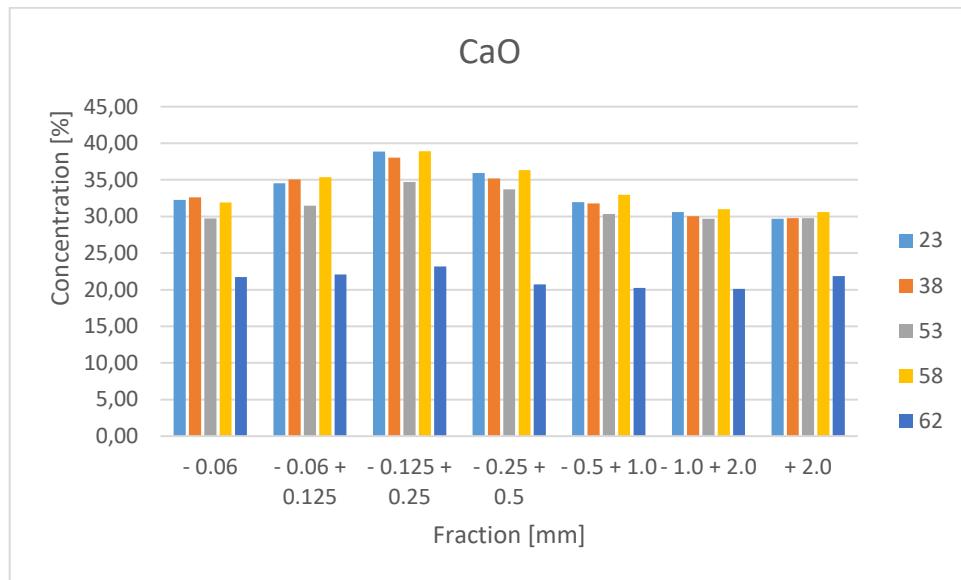
**Figure 5.22** Histograms of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentration in each sample



**Figure 5.23** Histograms of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration in each sample



**Figure 5.24** Histograms of MgO concentration in each sample.



**Figure 5.25** Histograms of CaO concentration in each sample.

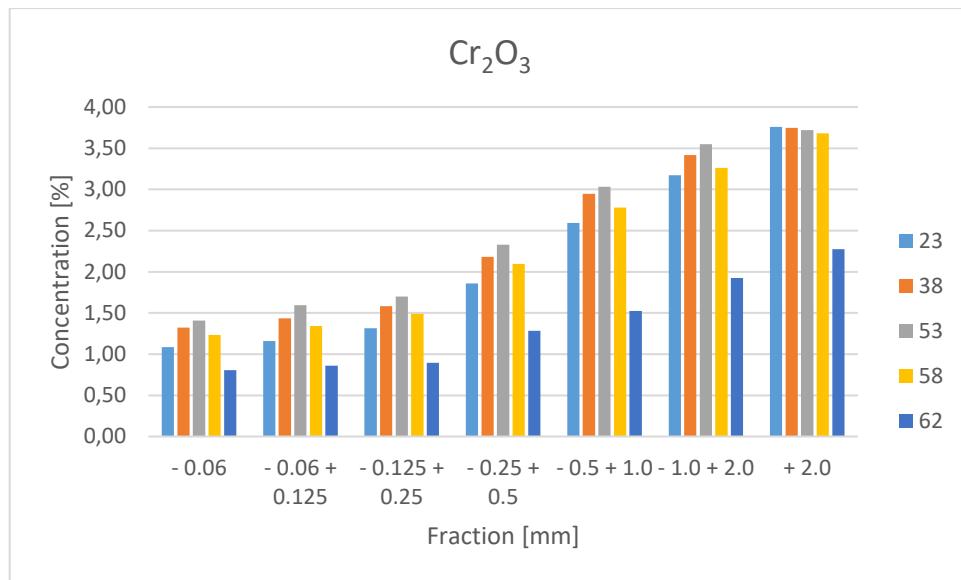


Figure 5.26 Histograms of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration in each sample.

## 5.7 "X-Ray Diffraction" (XRD)

The analyzes were carried out on the (+2 mm) fractions (richest in Cr according to XRF measurements) of each sample.

They confirm a good homogeneity of the mineral phases within the slag. In fact, as previously said, the slagheap has been paved with various types of slags (produced at different periods) and homogenized.

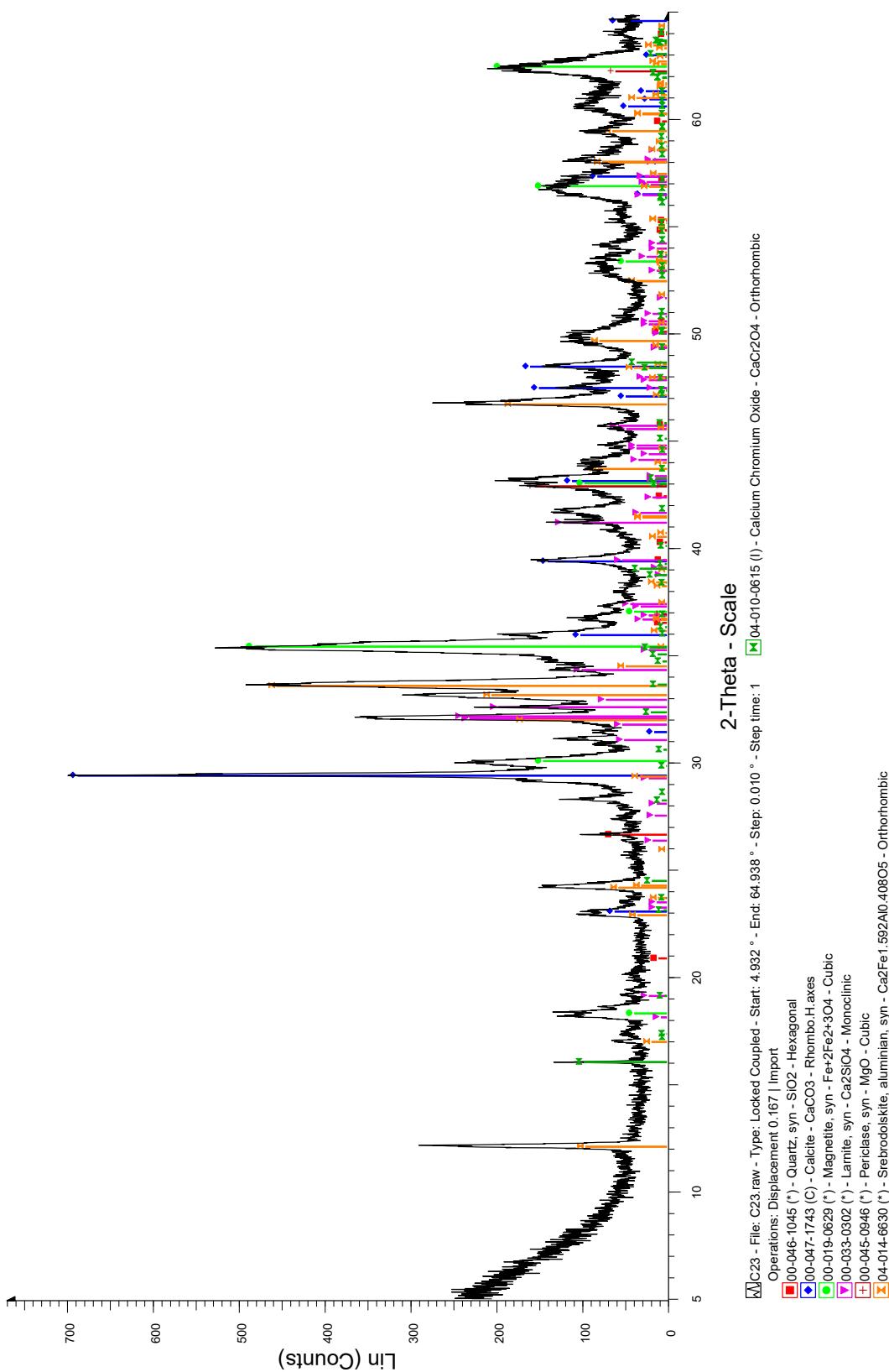
Considering data from Figures 5.27, 5.28, 5.29, 5.30 and 5.31, it appears that the four samples have the same overall mineralogical composition. They all are constituted of quartz, cementitious phases (larnite, srebrodolskite type brownmillerite), oxides (Fe, Mg, Ti) and alteration products (calcite, zeolite). According to XRD analyzes, Cr is carried out by a calcium oxide CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Only one sample differs slightly from the first four. The 62 sample also has feldspaths and phyllosilicates. This difference is not surprising, considering that this sample was taken 5 m from the northern edge of the slagheap to get an idea of the bedrock.

Large peaks in the XRD analysis are a signal of inaccuracies during analyses. This can be justified by the fact that steel slags are artificial materials that crystallize badly because they are quickly cooled.

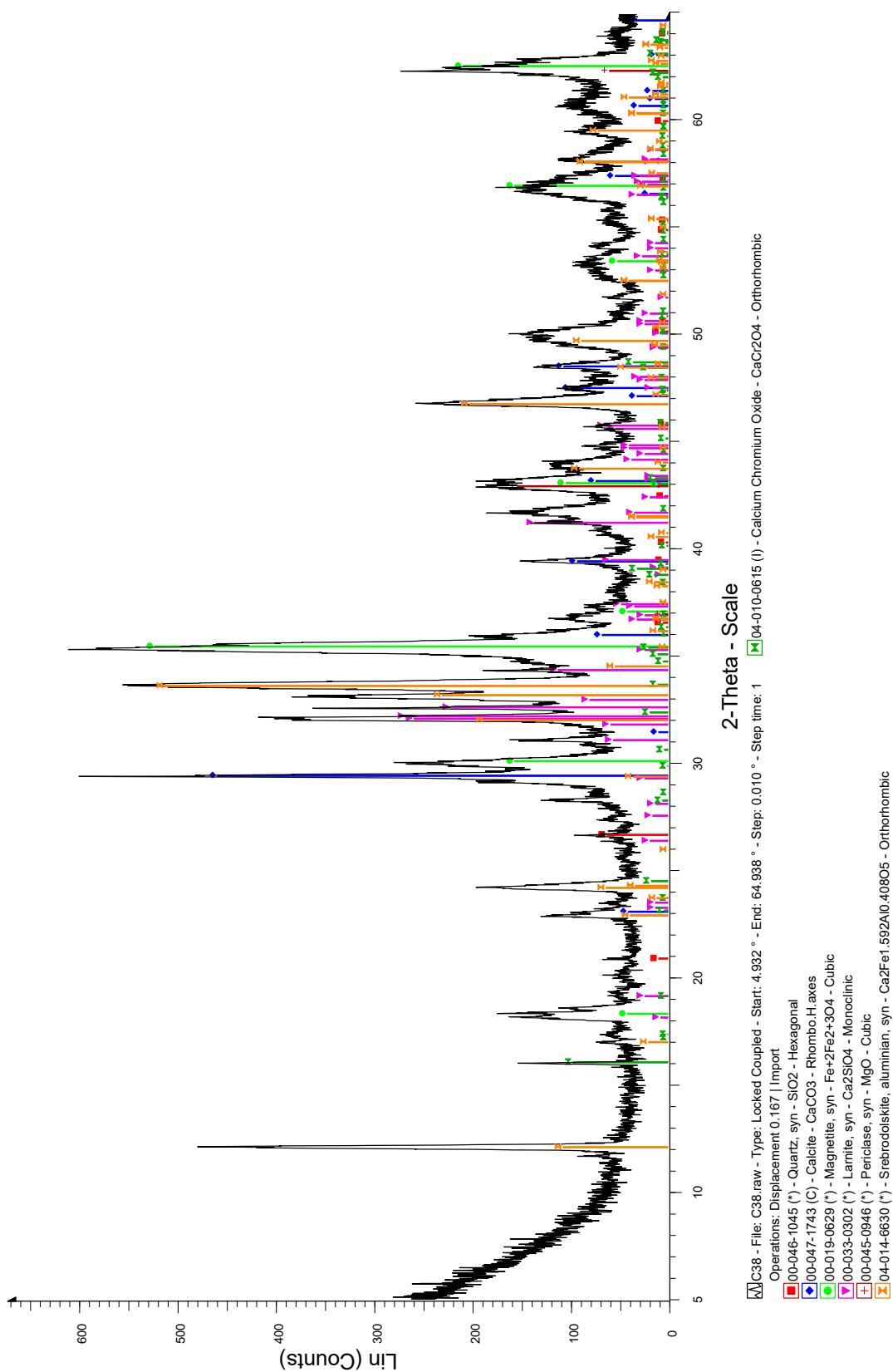
As can be seen, confirming the hypothesis carried out on the data obtained from TGA analyses, the following mineralogical phase is found: Gearsutite CaAl(OH, F)·5(H<sub>2</sub>O) in samples 23, 38, 53 and 58. Indeed, this is an hydrated phase and for this reason it has been possible to identify it with TGA analysis. The DTA of Gearsutite has a mass peak at a temperature of 250-400 °C.

C23



**Figure 5.27** XRD analysis with mineralogical phases present in sample 23

C38



**Figure 5.28** XRD analysis with mineralogical phases present in sample 38

C53

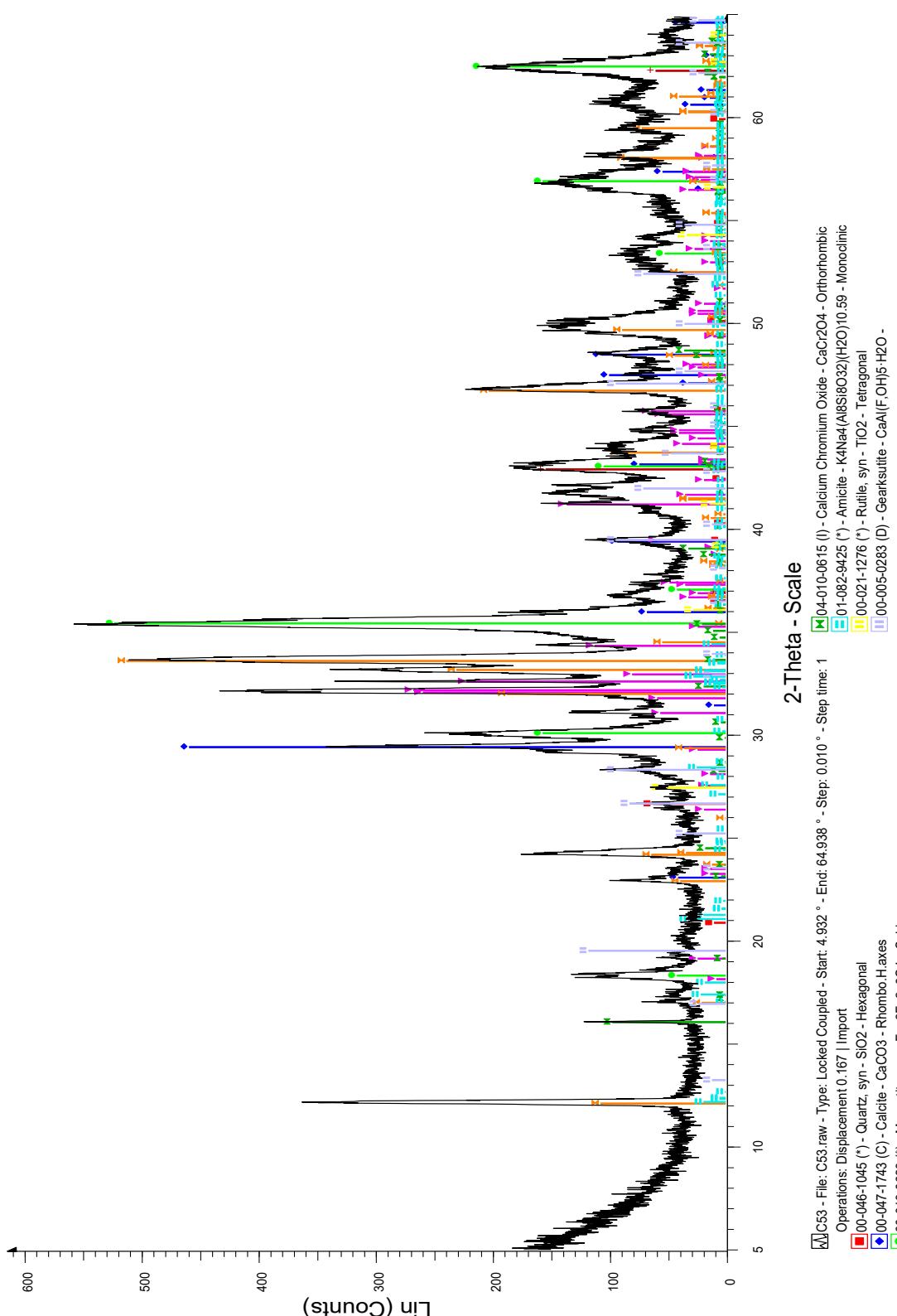
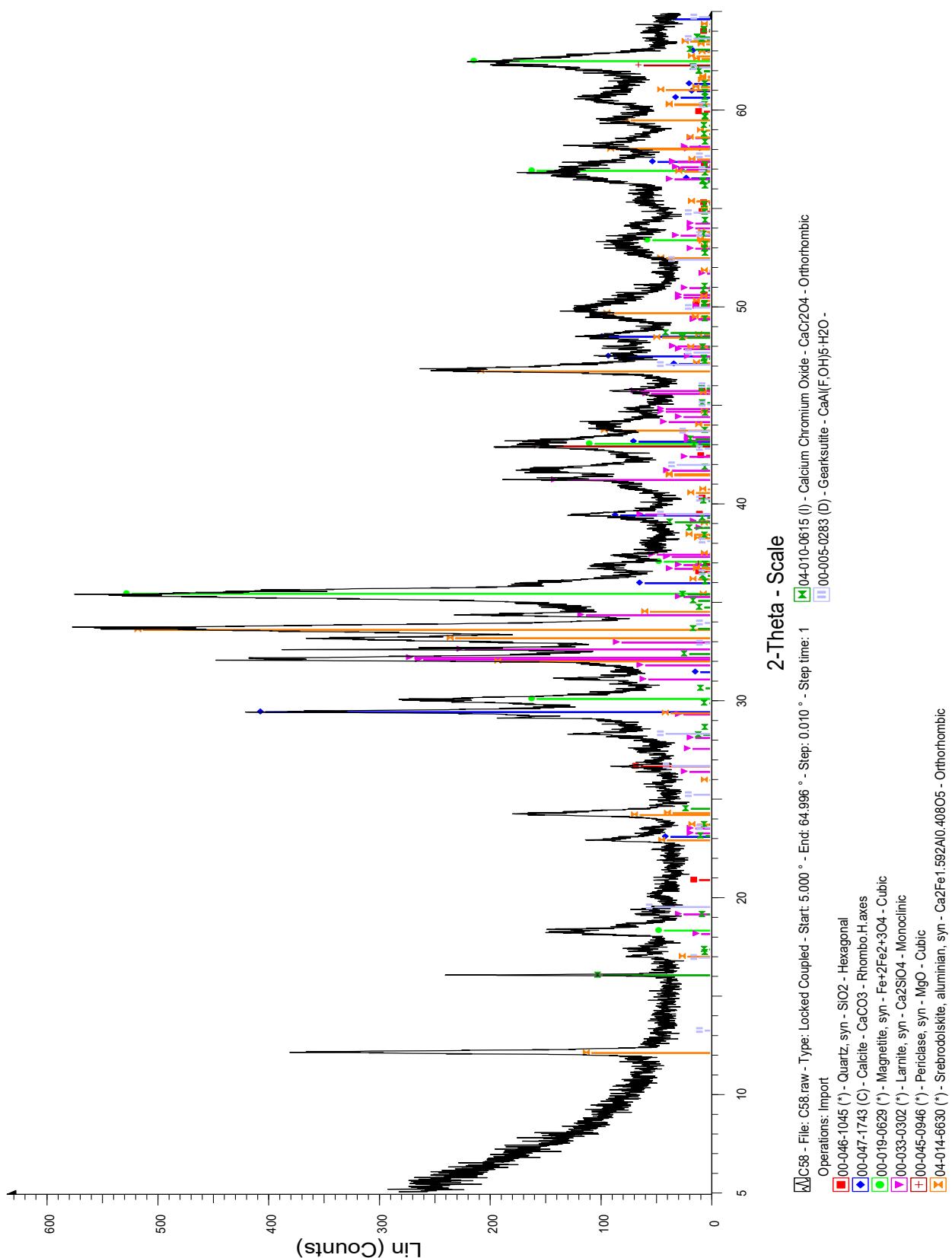


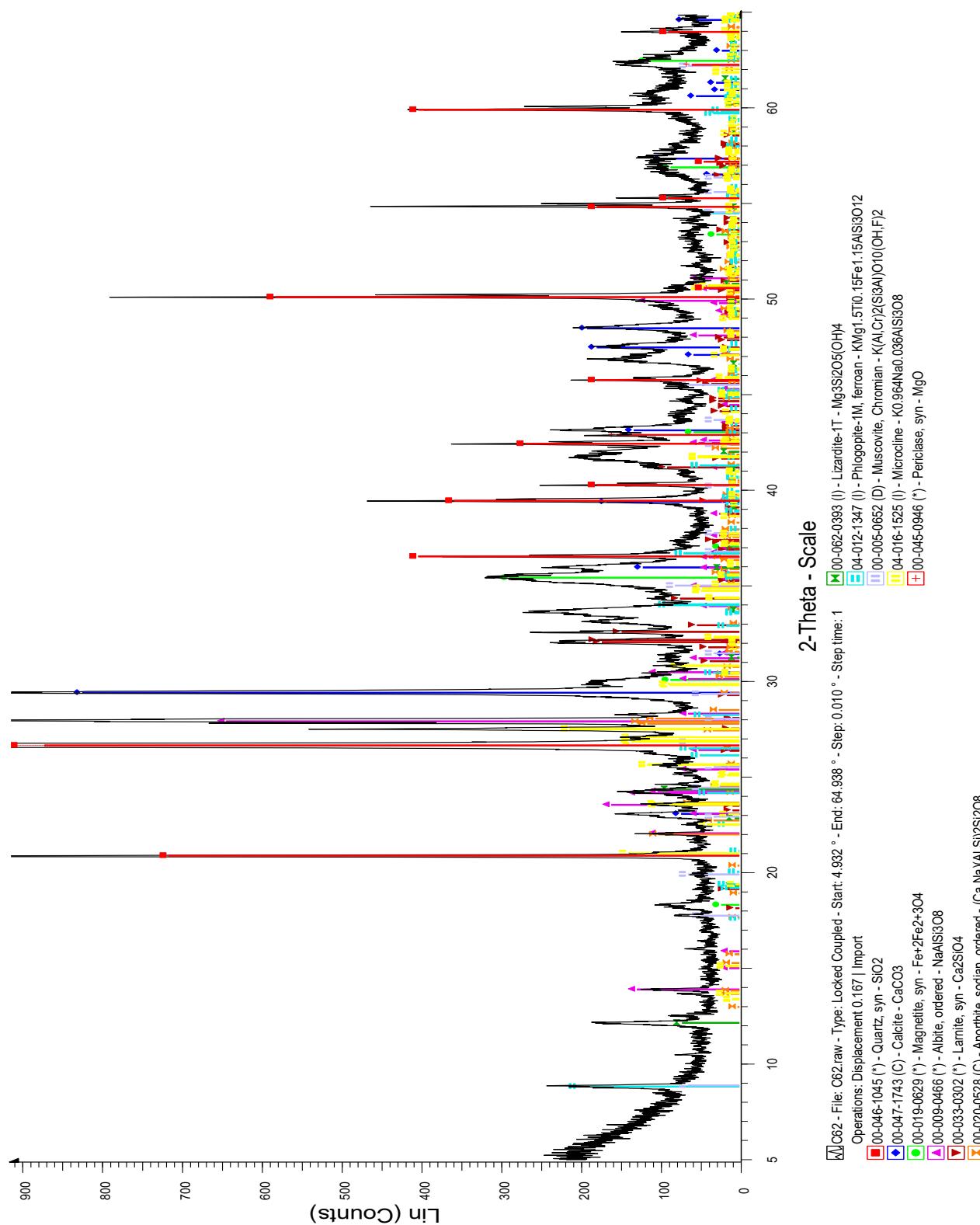
Figure 5.29 XRD analysis with mineralogical phases present in sample 53

C58



**Figure 5.30** XRD analysis with mineralogical phases present in sample 58

C62



**Figure 5.31** XRD analysis with mineralogical phases present in sample 62

## *5.8 "Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectrometry" (SEM-EDS)*

In order to better understand the mineralogical phases present in our samples, analyses were also performed using "Scanning Electron Microscopy" (SEM). The objective is to have a further confirmation of the information obtained from the XRD analyses and to see if there are also additional mineralogical phases not identified by XRD. Above all, the study is mainly focused on chromium to better investigate in which mineralogical phases the latter is present in steel slags. Predominantly during the acquisition of these images, the work is focalized on the observation of the presence or absence of spinels. Chromium can often be found inside the steel slag under the form of chromites, that are difficult to attack.

For this reason, we especially focused on the (+2 mm) fractions (richest in Cr according to previous ICP and XRF analyses).

The mineralogical phases found during the X-Ray scattering have been confirmed. Further mineralogical phases have been additionally found (observations available in Figure 4.32, taken on the 58 sample). Premising that, being the sample analyzed in a form of powder, it has been difficult to accurately identify the various mineralogical phases since it is also possible to verify the overlap of the powder grains. Nevertheless, the mineralogical phase, not detected by the previous analyses, seems to be the brownmillerite  $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_5$  , observed in the chemical cartography (Figures 5.33 and 5.35), and that present zones enriched in chromium.

The spectrum, (Figure 5.34) containing chromium was found in all five samples. Spinels containing Cr haven't been observed.

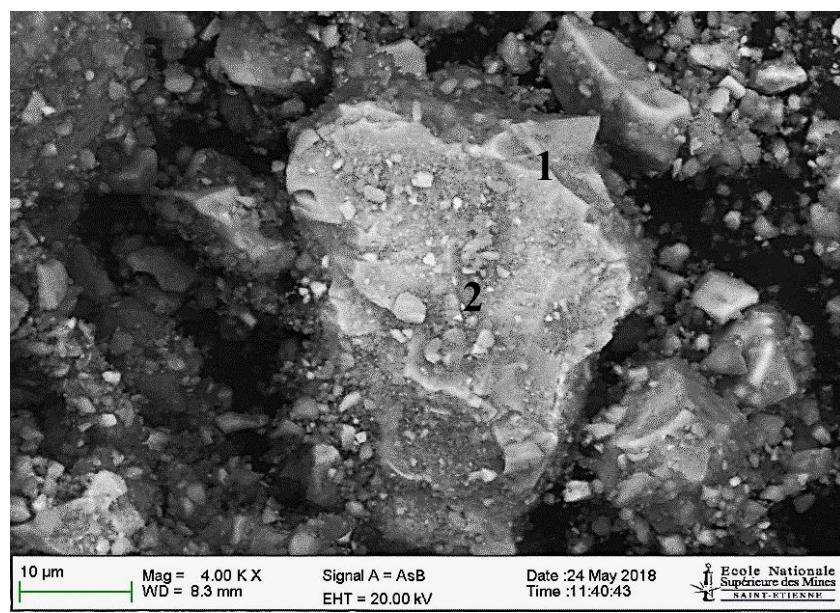


Figure 5.32 Photo acquired by SEB of a grain of the sample 58, fraction +2 mm.

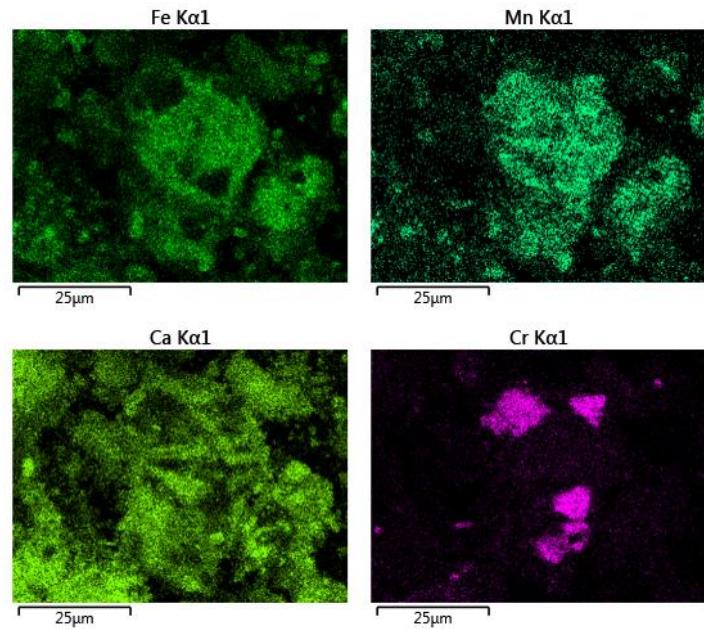


Figure 5.33 Chemical Cartography of the grain observed in figure 4.32

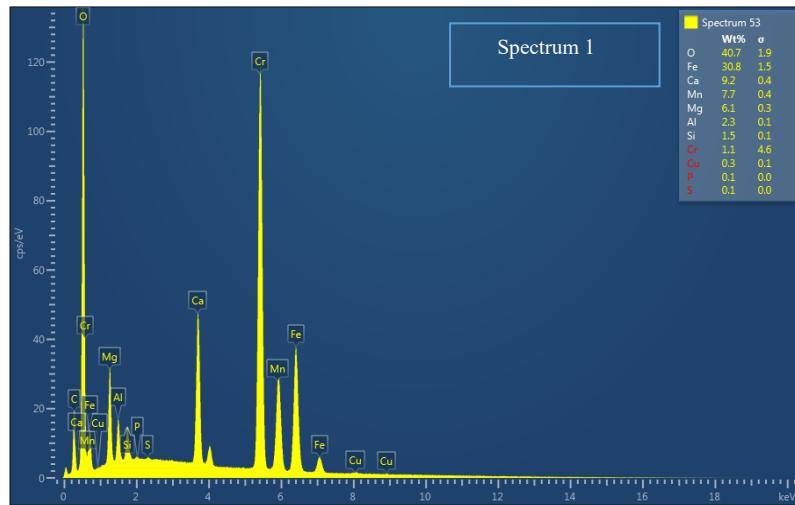


Figure 5.34 Spectrum of chemical element of point 1 in figure 4.32

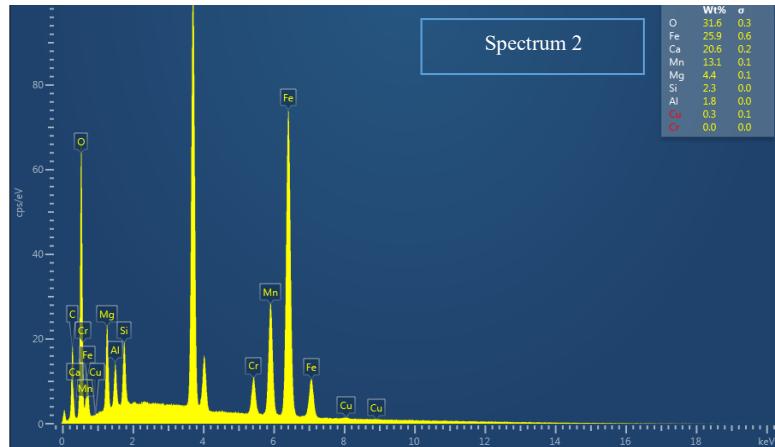


Figure 5.35 Spectrum of chemical element of point 2 in figure 4.32

## **6. Alkaline hydrometallurgical process**

### *6.1 Objective*

As already said before, when keeping the mineral matrix intact is desired for its subsequent valorization using acid leaching are inapplicable. By contrast, the alkaline environment offers several advantages. Particularly, soda ash's weak corrosion power and selectivity has many benefits. Iron and calcium, present in slags, are poorly leached at the end of alkaline treatment. Moreover, adding lime in a soda ash solution precipitates the silicates and carbonates and thus returns the leaching solution to its initial state.

A decisive interest in the development of a hydrometallurgical process by alkaline route applied to EAF slags (most often rich in iron oxides and metal oxides) is that it doesn't solubilize the iron and it is able to render iron easily eliminable by simple solid / liquid separation at the end of the alkaline leaching step.

The aim of these experiences is to carry out Cr leaching tests on slags from the Induseel France ArcelorMittal site of Châteauneuf, verify the above postulates (minimum leaching of calcium and iron, preservation of the mineral matrix in its entirety) and, on the other hand, to study briefly the influence that certain parameters (leaching concentration) can have on the potential rate of chromium recovery.

### *6.2 Methodology*

Steel slags has been first subjected to alkaline leaching with a solution of NaOH and then the obtained leachate analyzed by ICP-AES.

#### **6.2.1 Alkaline leaching**

The experiments have been carried out only on sample 38 and on the fraction (+2 mm) richest in chromium (*cf.* ICP and XRF results).

Studied sample has been previously subjected to crushing and sieving in order to increase the surface area and therefore the reactivity of material.

Thus, 448 g of product were obtained with a particle size lower than 125 µm.

Three hydrometallurgical experiments were performed with three different NaOH concentrations: 100 g/l, 200 g/l and 300 g/l. A thermostat stirred batch reactor, equipped with 4 baffles, was used with the following experimental conditions: temperature of 80 °C, pressure equal to 1 bar, speed rotation 120 rpm and initial solid/liquid ratio of 40%.

During the experiments, a sample was taken from the inside of the reactor every 30 mn and then analyzed by ICP. The duration of each experiment is about 6 hours.

At the end of each experiment, the leachate has been separated from the resulting solid remained.

### 6.2.2 Protocol of ICP analysis

The leachates collected were diluted with different dilution factors. For the experiments done with a concentration of 100 g/l of NaOH, the dilution factor used is of 10, while for the experiments done with 200 g/l and 300 g/l of NaOH the dilution factors used, are respectively of 20 and 30. It was done with the aim of having the same matrix (10 g/l NaOH) during ICP analyzes.

Furthermore, seven standards were prepared for these analyzes using the same concentration of sodium hydroxide 10 g/L) and using different solutions: three were made with major element standards at 1, 10 and 100 ppm (mg/L), two standards of a first series of metallic elements (including Cr) at 1 and 10 ppm and 2 standards of a second series of metallic elements (including the Mo) at 1 and 10 ppm. Standards and dilution factors have been used to calibrate the analytical result. With the treatment of data and the using of standards value, it has been possible to convert areas of peaks expressed in cps (counts per second) in a value of concentration expressed in ppm (parts per million).

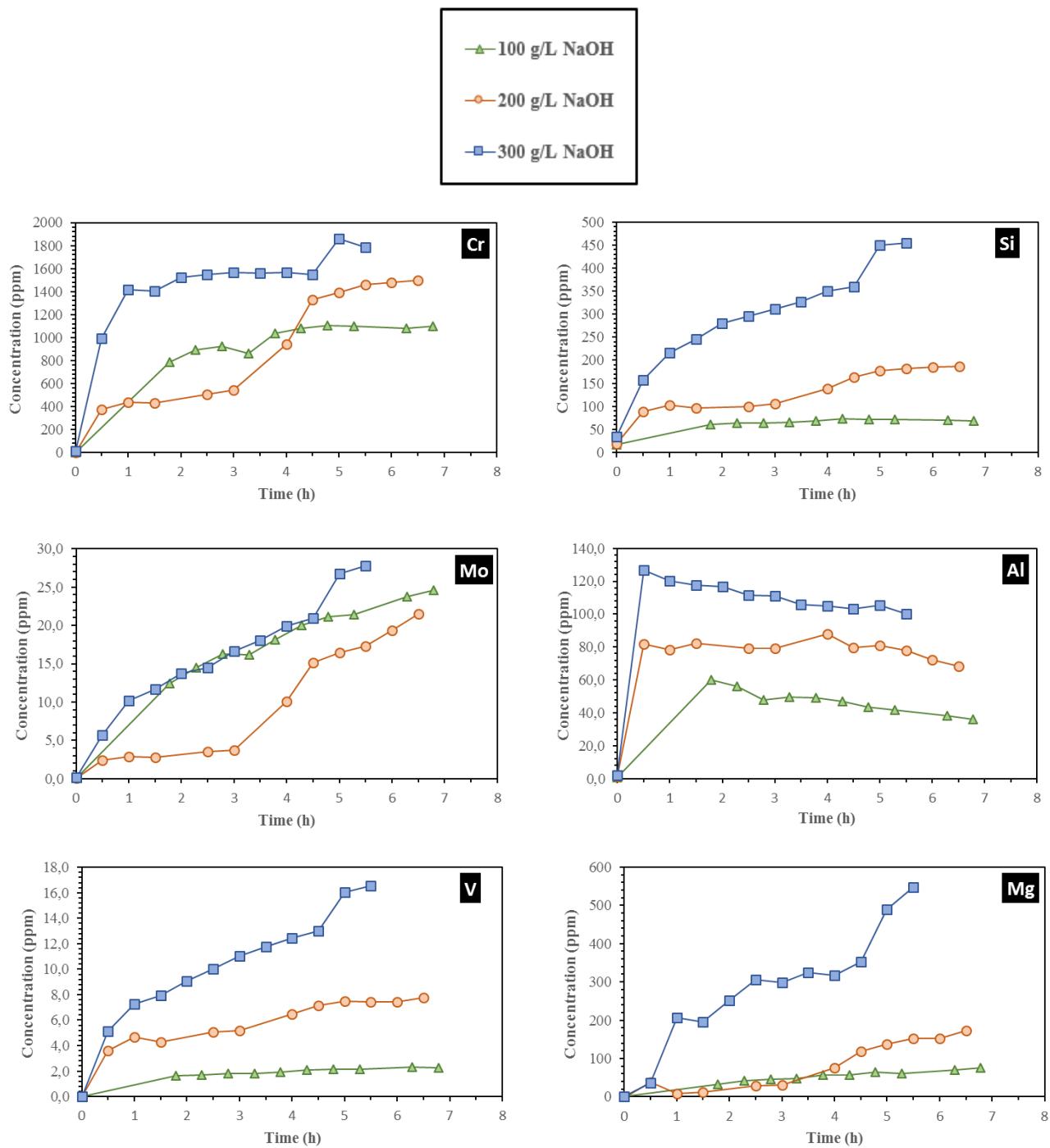
Subsequently, the analysis was carried out with the same methodology.

## 6.3 Results and conclusions

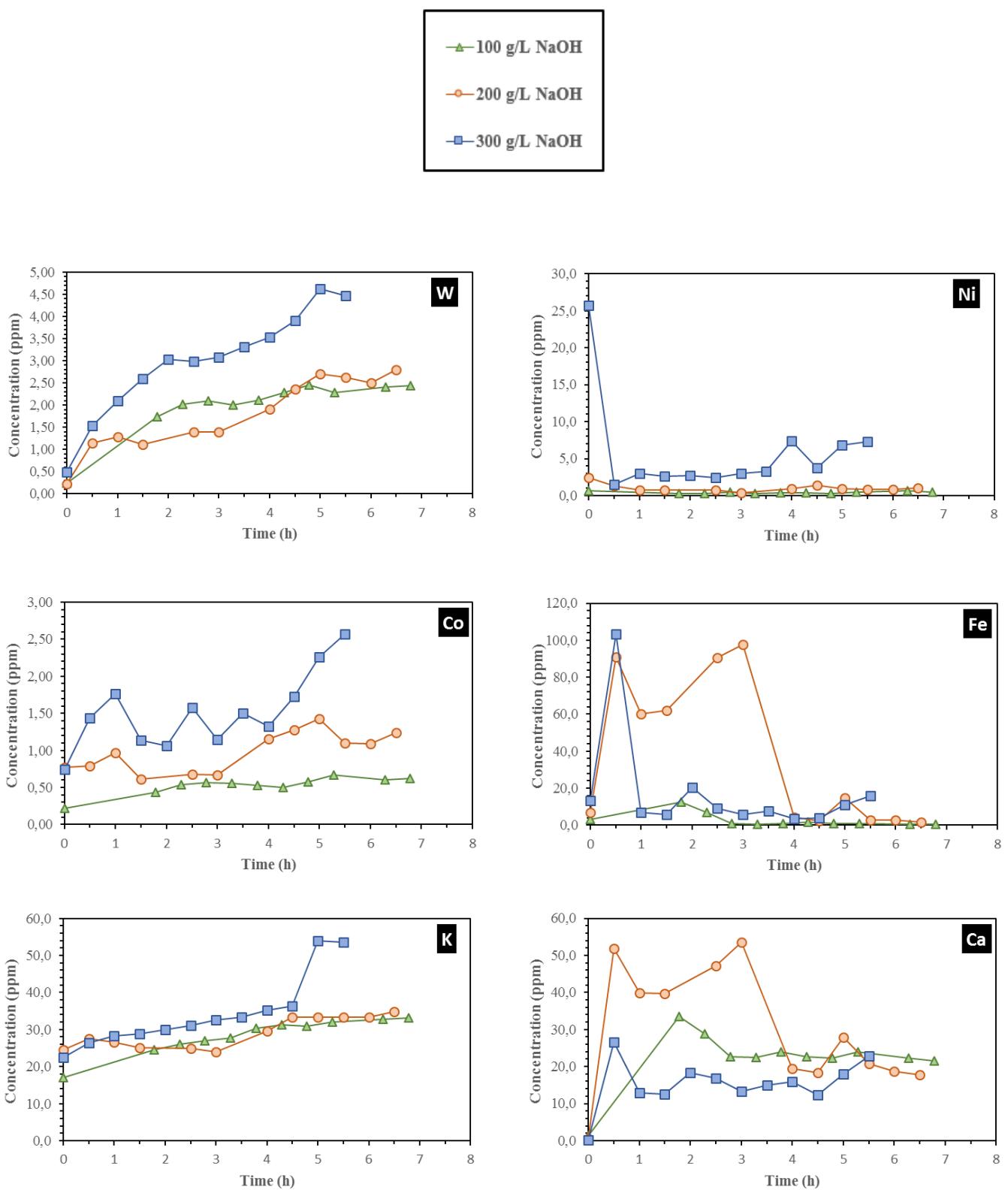
Leaching objective is the dissolution of the maxima valuable elements (putting in solution one or several metals and/or metal oxides) by pulling simultaneously the minimum of undesirable elements.

In all the three experiments, the liquids sampled had a Cr concentration greater than 1 000 ppm after only a few hours (Figure 6.1 and Figure 6.2). This showed the soda efficiency in leaching Cr of steel slags. In addition, other potentially interesting valuable trace elements as Mo, W and/or V were simultaneously leached.

The comparison of the results between the three experiments showed the effect of the sodium concentration on metals leaching. More the solution is rich in soda, more metallic elements were dissolved (except for Mo, where the concentrations are globally identical in the three experiments). The relationship "soda concentration vs. metal leaching rate" was also not linear since, for example, the Cr concentration (at t = 5 hours) was only multiplied by 1.7 when the sodium concentration had been tripled between exp.1 and exp.3.



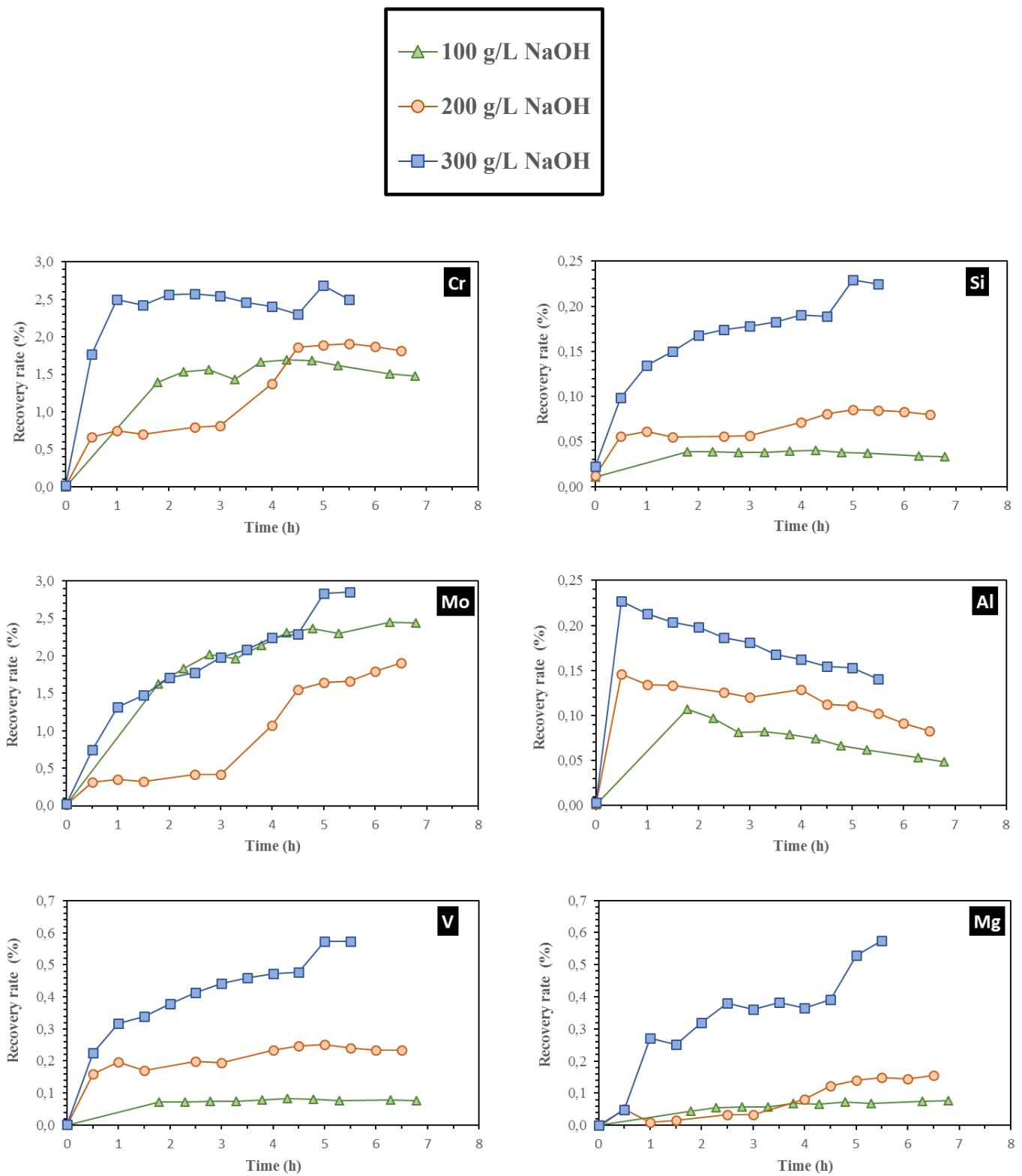
**Figure 6.1** Graphs of concentrations of major elements during the duration of the three leaching experiments done with a solution of 100 g/L, 200 g/L, 300 g/L of NaOH.



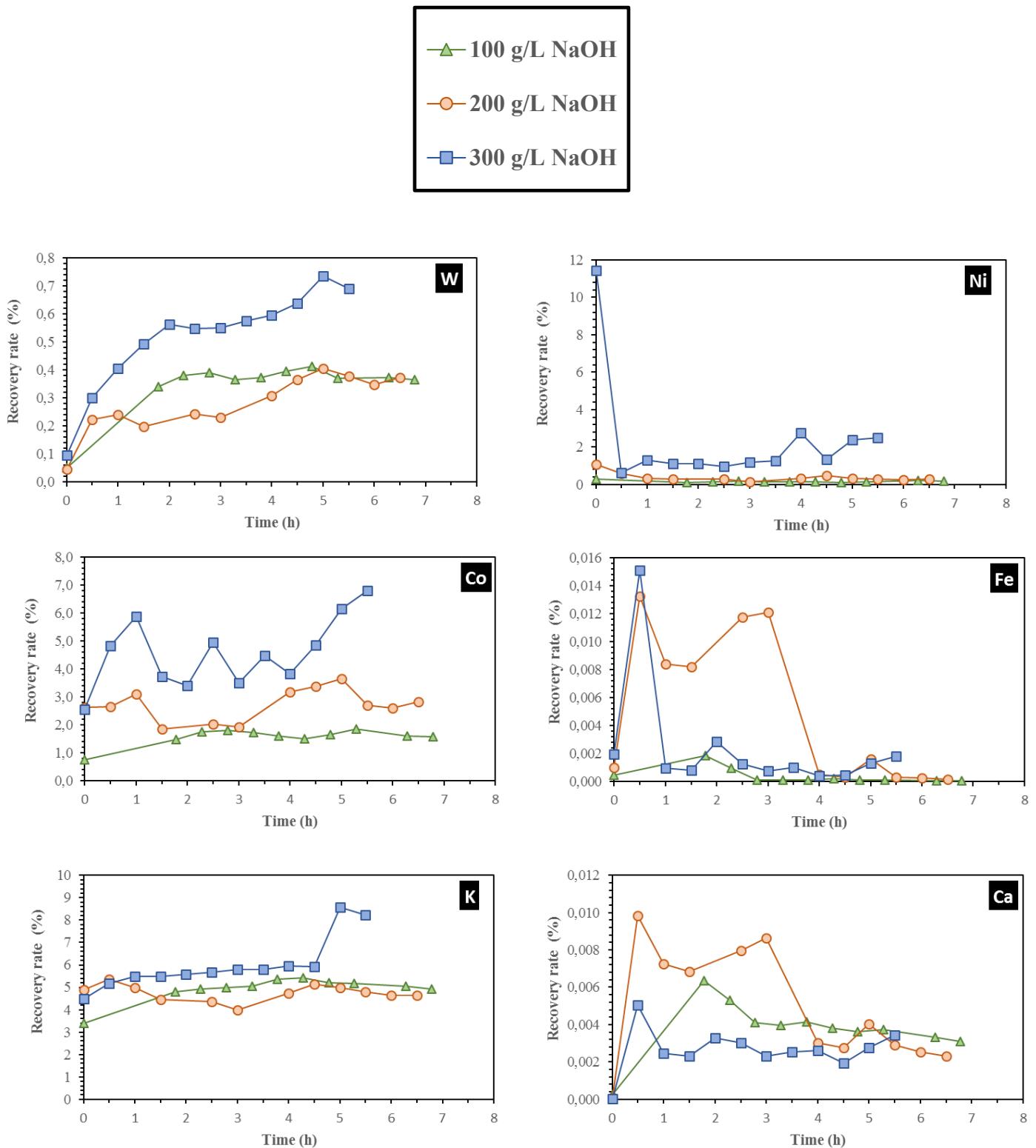
**Figure 6.2** Graphs of concentrations of major elements during the duration of the three leaching experiments done with a solution of 100 g/L, 200 g/L, 300 g/L of NaOH.

By knowing the initial amount of each element in the rock (ICP data), a first calculation of the recovery rate of metals in leachates could be performed for each hydrometallurgical experiment. The results showed a recovery rate of 1.5, 1.8 and 2.5 % for Cr and 2.4, 1.9, 2.9 % for Mo in experiments 1, 2, 3, respectively (see Figures 6.3 and 6.4). Cr and Mo are among the most leached elements in the mineral matrix. Then there are other metallic elements potentially interesting for the study site: W (between 0.4 and 0.7 %), V (between 0.1 and 0.6 %) and Al (between 0.1 and 0.2 %).

Even though these percentages seemed to appear very low, these preliminary experiments provided encouraging information for the rest of the project. We do not forget that trials have been done on matters that weren't submitted to any preliminary physical pretreatment (BRGM work in the HYPASS project). Furthermore, many experimental conditions must be tested in order to improve the reactions yields and the recovery rate of metals. Another important statement was that the other elements initially contained in the mineral matrix (Si, Mg, Fe, Ca) are not very dissolved in the leachates, thus preserving the mineral matrix.



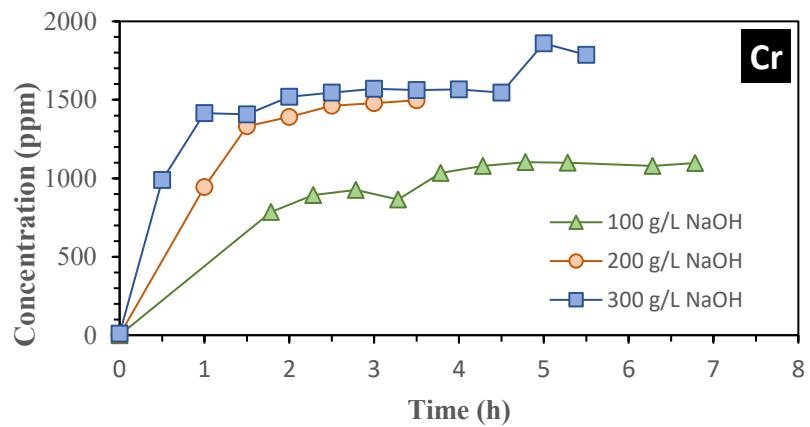
**Figure 6.3** Graphs of recovery rate of major elements during the duration of the three leaching experiments done with a solution of 100 g/L, 200 g/L, 300 g/L of NaOH.



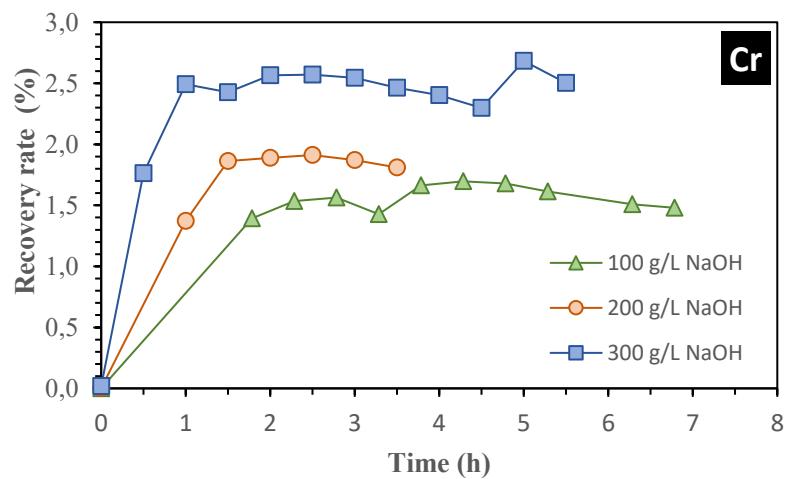
**Figure 6.4** Graphs of recovery rate of major elements during the duration of the three leaching experiments done with a solution of 100 g/L, 200 g/L, 300 g/L of NaOH.

The experiment 2, done with a concentration of NaOH of 200 g/L, has suffered from a temperature regulation problem (40 °C instead of 80 °C) in the first 4 hours. This caused a delay in the leaching of some metal elements (essentially; Cr, Mo, V and W) in comparison to the other experiments. If we removed the samples taken during the first 4 hours of this experiment and then if we took the Cr concentration curve for example, we observed a very

good correlation for the recovery rate of the element of interest between the three experiments (Figures 6.5 and 6.6).



**Figure 6.5** Graphs of concentrations of Cr during the duration of the three leaching experiments done with a solution of 100 g/L, 300 g/L of NaOH and with 200 g/L of NaOH with the correction for temperature regulation problem.



**Figure 6.6** Graphs of recovery rate of Cr during the duration of the three leaching experiments done with a solution of 100 g/L, 300 g/L of NaOH and with 200 g/L of NaOH with the correction for temperature regulation problem.

## 7. Conclusions and perspectives

All these studies on the characterization of EAF slag samples are necessary to better understand their nature before proceeding with the alkaline hydrometallurgical process.

Thanks to the study of particle size distribution, it has been observed that steel slag samples, despite having been taken them in different points of the slagheap, they are homogeneous with each other. This, as already mentioned, is due to the fact that the slagheap, for internal reasons dictated by the company, was leveled (remember also that our samples were taken only at a depth of 30-40 cm). The sample 62 is an exception from this discourse: this sample, in fact, has been taken only to get an idea of the slagheap substrate. The point in which sample 62 has been collected is located in a surrounding area of the slagheap and therefore of small relevance for the main objective of this study but interesting for a possible comparison.

During the analysis of the thermal properties of steel slags, object of our study, the presence of hydrated phases and carbonates was observed. This means that these slags are altered: steel slags deposited in the open air can in fact react with carbon dioxide and water, forming carbonates and hydrated phases, respectively.

The analysis of the chemical composition allows to know the main constituents of slags and their content within the samples. Results that they mirror a typical EAF slags composition [14.1% SiO<sub>2</sub>, 7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20.3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5.2% MgO, 3.8% CaO, 3,91 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tossavainen et al., 2007)].

The range of Chromium found in our samples, not considering sample 62, is from 1,05 to 3,75% and it is mainly presents in the grainy fraction. Cr% in slags is higher than the maximum Cr% allowable to conform the tolerability values of Cr in soils.

These value of Cr% include both data of ICP and XRF. Anyway, there is, a pretty correspondence/reproducibility for the XRF and ICP measurements of chromium (even though the measurements were not made on the same powders). This means that our chromium data are solid, and that chromium is not predominantly contained in the form of chromite. Otherwise, we would have an overestimation of Cr in the XRF analyzes compared to the ICP since the chromite are difficult to dissolve and therefore to quantify in ICP.

We can conclude saying that the characterization of our slag samples gives us positive information for further hydrometallurgical trials: there is not a lot of Cr content in the form of chromite in our samples, it can be confirmed also by the observations made in SEM and XRD analysis, and the grainy fraction is the richest in chromium. These are good information because the grainy fraction is easier to leachate and the absence of chromite facilitates Cr recovery, In fact spinels are difficult to attacked chemically.

In effect, the alkaline hydrometallurgy process give us positive results: the matrix it is well preserved and in addition to the chromium recovery, the recovery of other elements of interest has been observed (Mo, V, W, Al).

Despite this, however, the recovery rates are still too low to let this process have any interest in a future large-scale application. This, in fact, is only a preliminary test but the project is

not finished here. The future prospect is to make further trials regarding the alkaline hydrometallurgical process.

An idea, to improve, the recovery rates of SMs is to do other test with different operating conditions: alkaline leaching agent concentration, particle size, pressure and/or temperature conditions, stirring rate, leaching time, liquid/solid ratio and pulp density. It has been observed the positive influence of temperature: during the problem of temperature regulation had in experiments 2 a temperature of 40°C results insufficient for the leaching.

Another possibility is to find a better ICP protocol. We have used, for the analysis, samples with a matrix of 10 g/L of NaOH probably reducing this value, the elements dissolution could be lower with a consequent improvement of the result.

A benefit could be obtained also from a pre-concentration of the mineral matrix (it is also a work plan of Hypass project). It consists in an investigation of different methods of crushing, milling as well as disintegration of steel slags by microwave heating. This is mandatory to achieve the liberation of individual phases from matrix required for physical separation and to increase reaction area for leaching by mechanical activation. The use of magnetic and gravity separation techniques could facilitate the leaching and the recovery of SMs from steel slags.

## **8. Abbreviations**

AMF Arbuscular Mycorrhizal Fungi

BOF Basic oxygen furnace

BF Blast Furnace

EAF Electric Arc Furnace

SMs Strategic Metals

XRD X-Ray Diffraction

SEM Scanning Electron Microscopy

XRF X-Ray Fluorescence

LOI Loss on ignition analysis

TGA Thermal Gravimetric Analysis

ICP Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy

PSP Particle size distribution



## 9. References

- Adegoloye G., A.-L. Beaucour, S. Ortola, A. Noumowe, 2016, Mineralogical composition of EAF slag and stabilised AOD slagaggregates and dimensional stability of slag aggregate concretes, *Construction and Building Materials*, V.115, p. 171–178.
- Alexandre J., Sebileau J.L., 1998, Le laitier de haut-fourneau - Livre CTPL.
- Alipour Tabrizya V., R. Denoyelb, A.A. Hamoudaa, 2011, Characterization of wettability alteration of calcite, quartz and kaolinite:Surface energy analysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V.384, p.98– 108.
- Amer, A. M., & Ibrahim, I. A., 1996, Leaching of a low grade Egyptian chromite ore, *Hydrometallurgy*, 43(1-3), p.307-316.
- Amer, A. M., 1992, Processing of Ras-Shait chromite deposits. *Hydrometallurgy*, V.28(1), p.29-43.
- APAT,Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici,2003,Il ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico in Italia.
- Arslan, C., & Orhan, G., 1997, Investigation of chrome (VI) oxide production from chromite concentrate by alkali fusion. *International journal of mineral processing*, V. 50(1-2), p.87-96.
- Belhadj E., Diliberto C., Lecomte A., 2011, Characterisation and activation of Basic Oxygen Furnace Slag, *Cement and Concrete Composites*, V.34, p.34-40.
- Berrebi, G., Dufresne, P., & Jacquier, Y. (1994). Recycling of spent hydroprocessing catalysts: EURECAT technology. *Resources, Conservation and Recycling*, 10(1-2), 1-9.
- Bian Q., 2011, Steel slag: a cementitious material and basis for energy-saving cement.
- Blazy P., Jdid E.A., 1997, Introduction à la métallurgie extractive - Techniques de l'Ingénieur, M2 230, 20p.
- Blazy, P., & Hermant, V., 2014, Métallurgie extractive du chrome. *Techniques de l'Ingénieur*, M2 245 V.2, p.1–33.
- Bouchardon J.L., Faure O., Conord C., Lespagnol G., Moutte J., Guy B., Mimoun D., Graillot D., Paran F., Croze V., Athénol J.D., Ferrando B., Boisson J., Perret S., Hitmi A., Verney P., Moussard Gauthier C., Ledoigt G., Goupil P, Sac C., Mench M. PHYSAFIMM: la PHYtoStabilisation, méthodologie Applicable aux Friches Industrielles, Métallurgiques et Minières. Rapport final, 2014, ADEME convention n°0872C0119, 310 p.
- Brevets REZEDA® n° 96 15 681 et 98 02 157 jointly filed by the various process partners (Arcelor France, Umicore, Bureau de Recherches Géologiques et Minières BRGM, Électricité de France EDF, Recyclage-ValorisationXpertise RVX).
- Cao, Z. F., Zhong, H., Qiu, Z. H., Liu, G. Y., & Zhang, W. X. ,2009, A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate, *Hydrometallurgy*, V.99(1-2),p. 2-6.

Capodilupo D.,2014, Le scorie: trasformare il rifiuto in risorsa, Innovazione e ricerca nei sentieri della materia e dello spirito, Assisi.

Centre Technique de Promotion des laitiers sidérurgiques (CTPL),2009, 2010, 2012, 2013,  
<http://www.ctpl.info>.

Chang Y.T., His H.C., Hseu Z.Y., Jheng S.L. ,2013, Chemical stabilization of cadmium in acidic soil using alkaline agronomic and industrial by-products, *Journal of Environmental Science and Health*, Part A, V.**48**, p.1748-1756.

Charpentier P.E., Rizet L., Trouillet C.,2008, Traitement d'extraction des métaux lourds, *Techniques de l'Ingénieur*, IN70, 12p.

Clay, J. L., Pearse, J. F., & Trethewey, D. H. ,1950, An acid process for the production of chromic anhydride from chromite ore, *Journal of the Society of Chemical Industry*, V.**69**(9), p.275-282.

Code de l'Environnement ,2014, <http://www.legifrance.gouv.fr>.

CTPL, Centre Technique de Promotion des Laitiers,2017, *Revue biannuelle des Laitiers Sidérurgiques*, V.**108**, Décembre 2017.

Das B., Prakash S., Reddy P.S.R., Misra V.N. ,2007, An overview of utilization of slag and sludge from steel industries, *Resources, Conservation and Recycling*, V.**50**, p.40-57.

Das, G. K., Acharya, S., Anand, S., & Das, R. P.,1995, Acid pressure leaching of nickel-containing chromite overburden in the presence of additives. *Hydrometallurgy*, **39**(1-3), p.117-128.

De Frank Crundwell, Michael Moats, Venkoba Ramachandran, Timothy Robinson, and W. G. Davenport,2011, Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals.

DeBarbadillo, J. J., Hennion, F. J., & Pargeter, J. K.,1981,Matte Separation Process for Recovery of Metals from Superalloy Scrap. *Extractive Metallurgy of Refractory Metals*, 453-471.

Dimitrova S., Ivanov D., Mehandjiev D. ,2004, Metallurgical slag as a support of catalysts for complete oxidation in the presence of ozone, *Applied catalysis A*, General 266, p.81-87.

Dominguez M.I., Barrio I., Sanchez M., Centeno M.A., Montes M., Odriozola J.A. ,2004, CO and VOCs oxidation over Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared using silicas obtained from stainless steel slags.

Dresher, W. H., Wadsworth, M. E., & Fassell, W. M. ,1956, A kinetic study of the leaching of molybdenite. *JOM*, V.**8**(6), p.794-800.

EPA, Environmental Protection Agency, <https://search.epa.gov/>.

European Slag Association (EUROSLAG),2006, *Legal status of slag - Position paper*, <http://www.euroslag.org/fileadmin/media/images>Statusofslag/PositionpaperJan2006.pdf>.

Falllman A-M,2000, Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests -a solubility controlled process, *Waste Management*, V.**20**,149±154.

Farrow, C. J., & Burkin, A. R. ,1975, Alkali pressure leaching of chromium (III) oxide and of chromite mineral. *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, V.**20-27**.

Federacciai,2016, La siderurgia italiana in cifre.

Fusar Poli M., Carlo Mapelli, 2012, Studio Energetico Sull'efficienza Di Un Forno EAF Al Variare Del Materiale Di Carica E In Funzione Della Regolazione Dell'impianto Fumi, Tesi di Laurea, Politecnico di Milano.

Galkin M.P., Larionov V.S., Stepanov A.V., Nebolsin V.A., Milovanov I.F., Nikitin G.S., 1998, Use of steelmaking slags, Metallurgist, V.42, 9.

Gbor P.K., Hoque S., Jia C.Q. ,2006, Dissolution behavior of Fe, Co and Ni from nonferrous smelter slag in aqueous sulphur dioxide: hydrometallurgy – V.81, p.130-141.

Gelfi M., G. Cornacchia, S. Conforti e R. Roberti, Caratterizzazione di scorie di acciaieria e studio del rilascio di cromo, Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale Università degli Studi di Brescia.

Geveci, A., Topkaya, Y., & Ayhan, E. ,2002, Sulfuric acid leaching of Turkish chromite concentrate. *Minerals Engineering*, V. 15(11), p.885-888.

Guide SETRA,2011-2012, Acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs en techniques routières pour les laitiers sidérurgiques.

Hypass , *Proposition-détaillée-APR-générique-2017-HYPASS*, available at

<https://www.mines-stetienne.fr/hypass/wp-content/uploads/sites/8/2018/04/Proposition-d%C3%A9taill%C3%A9e-APR-g%C3%A9n%C3%A9rique-2017-HYPASS.pdf>

Houecande O., Moutte J.,2016, Chimie de l'eau et transport particulaire dans un crassier sidérurgique: de la zone non saturée à la zone saturée, Thèse de doctorat de l'université de Lyon, École des Mines de Saint- Étienne.

Huang, S., Zhao, Z., Chen, X., & Li, F. ,2014, Alkali extraction of valuable metals from spent Mo–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, V.46, p.109-116.

Ji, Y., Shen, S., Liu, J., Yan, S., Zhang, Z., & Xue, Y. (2017). Extracting Chromium from Stainless Steel Slags by NaOH-Added Pellet Roasting Followed by Water Leaching. *steel research international*, V.88(9), p.1600460.

Kashiwase, K., Sato, G., Narita, E., et al.,1974,The kinetics of oxidation reaction of chromite by NaOH–NaNO<sub>3</sub> molten salts. *Nippon Kagaku Kaishi* 1, 54-59 in Japanese.

Kim E., J. Spooren, K. Broos, P. Nielsen, L. Horckmans, K.C. Vrancken , M. Quaghebeur, New method for selective Cr recovery from stainless steel slag by NaOCl assisted alkaline leaching and consecutive BaCrO<sub>4</sub> precipitation, *Chemical Engineering Journal*, V.295,p.542–551.

Kim E., J. Spooren, K. Broos, P. Nielsen, L. Horckmans, R. Geurts,2016, Valorization of stainless steel slag by selective chromium recovery and subsequent carbonation of the matrix material, *Journal of Cleaner Production*, V.117, p. 221e228.

Kim, Spooren , Broos ,Horckmans . Quaghebeur, Vrancken,2015, Selective recovery of Cr from stainless steel slag by alkaline roasting followed by water leaching, *Hydrometallurgy* V.158, Part 1, p.139-148.

Kourounis S., S. Tsivilis, P.E. Tsakiridis, G.D. Papadimitriou, Z. Tsibouki,2007, Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag, *Cement and Concrete Research*, V. 37, p. 815–822.

- Kumar, M., Mankhand, T. R., Murthy, D. S. R., Mukhopadhyay, R., & Prasad, P. M., 2007, Refining of a low-grade molybdenite concentrate. *Hydrometallurgy*, V.86(1-2), p. 56-62.
- Lasheen, T. A., El-Ahmady, M. E., Hassib, H. B., & Helal, A. S., 2013, Oxidative leaching kinetics of molybdenum-uranium ore in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidizing agent. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, V.7(1), p.95-102.
- Lasheen, T. A., El-Ahmady, M. E., Hassib, H. B., & Helal, A. S., 2015, Molybdenum metallurgy review: hydrometallurgical routes to recovery of molybdenum from ores and mineral raw materials. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, V.36(3), p.145-173.
- Li M., Lou Z., Wang Y., Liu Q., Zhang<sup>b</sup> Y., Zhou J., Qian G., 2015, Alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species leaching and Cu(II) sorption by biochar, *Chemosphere*, V. 119, p. 778-785.
- Locker, J. S. M., 1993, *The Metrex process, full recycling of spent hydroprocessing catalysts* (No. CONF-930304-). American Chemical Society, Washington, DC (United States).
- Massari A., 2013, Applicazione su scala industriale del processo di inertizzazione di scoria nera, Tesi di Laurea, Politecnico di Milano.
- Nadine M. Piatak, Michael B, Parsons, Robert R. Seal II, 2014, Characteristics and environmental aspects of slag: A review, *Applied Geochemistry*, V. 57 (2015), p. 236–266.
- Ogorodova L.P., L. V. Melchakova, M. F. Vigasina, I. A. Kiseleva, Yu. K. Kabalov, and O. V. Kononov, 2011, Thermodynamic Properties of Natural Gearsutite, *Geochemistry International*, 2012, V. 50, No. 4, pp. fa381–384.
- Olper M. ,1995, Zinc extraction from EAF dust with EZINEX® process, *Recycling Lead and Zinc into 21st century*.
- Parirenyatwa S., Lidia Escudero-Castejon , Sergio Sanchez-Segado, Yotamu Hara, Animesh Jha, 2016, Comparative study of alkali roasting and leaching of chromite ores and titaniferous minerals, *Hydrometallurgy* V. 165, Part 1, p. 213-226.
- Perego C., Villa P. ,1997, Catalysts preparation methods, *Catalysis Today*, Issues 3-4, p.281-305.
- Pereira F. ,2003, Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphatés brésiliens visant la récupération des terres rares en tant que sous-produits, *Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*, 205p.
- Plunkett E.R., 1976, Handbook of Industrial Toxicology, *Chemical Publishing Co.*, p. 108.
- Rawle A., Malvern instruments Limited, Basic Principles of particle size analysis available at:  
[file:///C:/Users/giada/Downloads/Basic\\_principles\\_of\\_particle\\_size\\_analysis\\_MRK\\_034.pdf](file:///C:/Users/giada/Downloads/Basic_principles_of_particle_size_analysis_MRK_034.pdf).
- Rizet L., Charpentier P.E., 2000, Métallurgie extractive: hydrométallurgie, *Techniques de l'Ingénieur*, M 2235, p.1-14.
- Rizet L., Marcadier E. ,2012, Recyclage des coproduits sidérurgiques par hydrométallurgie - Document RVX, 3p.

- Rossi P., Gavois L., Raoul G. ,2014, Laitiers de haut-fourneau : origine, productions et caractéristiques,*Techniques de l'Ingénieur*, c5379, 32p.
- Ruiz, V., Meux, E., Schneider, M., & Georgeaud, V.,2011, Hydrometallurgical treatment for valuable metals recovery from spent CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. 2. Oxidative leaching of an unroasted catalyst using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Industrial & engineering chemistry research*, V.**50**(9), p. 5307-5315.
- Slag Valorisation Symposium, *Science, Innovation & Entrepreneurship in Pursuit of a Sustainable World*,2018, available at <https://slag-valorisation-symposium.eu/>.
- Shelley T.,1975, Possible methods for recovering copper from waste smelter slags by leaching: Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, section C - *Mineral processing and extractive metallurgy*, V.**84**, p.1-4.
- Shen H., Forssberg E. - An overview of recovery of metals from slags,2003, *Waste Management*, V.**23**, p.933-949.
- Sun, Z., Zheng, S. L., & Zhang, Y. ,2007,Thermodynamics study on the decomposition of chromite with KOH. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, V.**20**(3), p.187-192.
- Svanera M., S. Panza, F. Uberto, R. Roberti, Un impianto innovativo nella filiera del recupero della scoria da forno elettrico, available at: <http://www.slagrec.eu/pdf/2%20AIM%20Un%20impianto%20innovativo.pdf>
- TARANIS,2014, Valorisation de la matrice issue du traitement des laitiers "inox" et aciers spéciaux (Annexe technique), *Proposition de projet au 18ème appel à projets du FUI*.
- Tathavadkar, V. D., Jha, A., & Antony, M. P. ,2001, The soda-ash roasting of chromite minerals: Kinetics considerations. *Metallurgical and Materials transactions B*, V.**32**(4), p.593-602.
- TGA Thermogravimetric Analysis, available at [https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq\\_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis\\_009380c\\_01.pdf](https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf)
- Tossavainen M., E. Forssberg, 2000, Steel Research, 71 n. 11 p. 442.
- Tossavainen M., F. Engstrom , Q. Yang b, N. Menad ,M. Lidstrom Larsson , B. Bjorkman,2006,Characteristics of steel slag under different cooling conditions, *Waste Management* ,V.**27**,p. 1335–1344.
- Tshiongo N., Mbaya R.K.K., Mawea K., Tshabalala L.C.,2010, Effect of cooling rate on base metals recovery from copper matte smelting slags,*World academy of science, Engineering and Technology*, V.**70**, p.273-277.
- Vardar, E., Eric, R. H., & Letowski, F. K. ,1994,Acid leaching of chromite. *Minerals Engineering*, V.**7**(5-6), p.605-617.
- Wang F., Yan Q., Xu A.,Bjorkman B.,2013,Influence of Mn oxides on chemical state and leaching of chromium in EAF slag, *Metalurgia International*, Special issue no.8, V.**18**.
- Wang W., Li M., Zeng Q.,2012, Column adsorption of chromium(VI) by strong alkaline anion-exchange fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, V. **126**.
- Worldsteel Association, 2017, *Steel Statistical Yearbook* available online at <https://www.worldsteel.org>
- XRF, available at <http://www.brera.unimi.it/istituto/archeo/xrf.html> .

- Xu, H. B., Zheng, S. L., Zhang, Y., Li, Z. H., & Wang, Z. K., 2005, Oxidative leaching of a Vietnamese chromite ore in highly concentrated potassium hydroxide aqueous solution at 300 C and atmospheric pressure. *Minerals Engineering*, V.18(5), p.527-535.
- Yildirim Irem Zeynep, Monica Prezzi, 2011, Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag, *Advances in Civil Engineering*, V. 2011, p.13 [doi:10.1155/2011/463638].
- Yu-Ling W., Chang-Yuan L., Shao-Hsiang C., Wang H.P., 2014, Recycling steel manufacturing slag and harbor sediment into construction materials, *Journal of hazardous materials*, V. 265, p.253-260.
- Zhang, Y., Zheng, S. L., Xu, H. B., Du, H., & Zhang, Y., 2010, Decomposition of chromite ore by oxygen in molten NaOH–NaNO<sub>3</sub>, *International Journal of Mineral Processing*, V.95(1-4), p. 10-17.
- Zhao, Z., Li, J., Cao, C., Huo, G., Zhang, G., & Li, H., 2010, Recovery and purification of molybdenum from Ni–Mo ore by direct air oxidation in alkaline solution, *Hydrometallurgy*, V. 103(1-4), p. 68-73.
- Zheng, S. L., Zhang, Y., Li, Z. H., Qi, T., Li, H. Q., & Xu, H. B., 2006, Green metallurgical processing of chromite. *Hydrometallurgy*, V.82(3-4), p.157-163.
- Zichen Dia, Yan Caoa, Fengling Yanga, Fangqin Chenga, Kai Zhang, 2018, Studies on steel slag as an oxygen carrier for chemical looping combustion, *Fuel*, V. 226, p.618–626.

## **10.Acknowledgements**

Il primo grande ringraziamento va alla mia meravigliosa famiglia, che mi ha permesso di realizzare tutto questo supportandomi e motivandomi sempre. Ringrazio i miei genitori poiché sono stati il mio punto di riferimento, per tutti i valori che mi hanno trasmesso e perché con grande sostegno mi hanno permesso di raggiungere questo importante obiettivo. Ringrazio di cuore mio papà, che mi ha donato tutta la sua testardaggine e mi ha sempre insegnato a dare il massimo in tutto ed a puntare sempre in alto. Grazie alla mia dolce mamma che mi ha sempre tranquillizzato nei momenti d'ansia più assoluta, senza i tuoi riti pre-esame e la tua fiducia nei miei confronti non sarebbe mai stata la stessa cosa. Un abbraccio va alla mia sorellina, Giorgia, dato che non glieli do mai, che ha sempre creduto in me, grazie. Ringrazio anche i miei nonni per aver condiviso con me tutte le gioie e i bei momenti vissuti durante questo percorso e la nonna Pina con i suoi “non ti preoccupare pensa alla salute” ogni volta che si presentava una difficoltà. Un grazie va anche ai miei zii e ai miei cugini per l’interesse e per l’appoggio avuto nei miei confronti.

Un grazie dal profondo del mio cuore, va ad una persona speciale, Stefano il mio fidanzato. Ci siamo conosciuti all’inizio di questo percorso e da compagno di corso sei diventato il mio compagno di vita. Grazie per essere sempre stato orgoglioso di me, grazie per avermi supportato, per avermi sopportato ma soprattutto perché continui sempre a farlo.

Un grazie speciale va anche a Maria e Gianfranco per il loro affetto e per essersi sempre interessati a me.

Un grand remerciement va à tous les gens qui j’ai rencontré pendant les mois passés en France. Une gratitude spéciale à Monsieur Fernando Pereira pour m'aider à rédiger cette thèse et son accueil au sein de son laboratoire à Saint-Étienne, où j'ai rencontré des personnes aimables et experts dans leur domaine de travail. Merci aussi à Steve Peuble pour sa disponibilité, son aide et sa patience, merci pour tout tes enseignements

Inoltre, grazie alla professoressa Specchia, per aver accettato di occuparsi di questo progetto e per avermi aiutato a presentarlo al meglio.

Grazie alle mie coinquiline speciali ma soprattutto amiche, Denise, Mylene e Veronica senza di voi e senza la nostra casetta in Via Arsenale 43 quest’esperienza non sarebbe stata la stessa, non dimenticherò mai gli anni passati insieme.

Grazie alla mia amica di sempre, Ilaria, grazie per essermi sempre stata accanto sin dalle scuole elementari ma soprattutto grazie per esserci sempre per me, ormai conosci tutto di me ogni mio pregio e difetto.

Grazie ai miei fantastici amici conosciuti a Torino: Arianna, Carlotta, Cane ed Esther. Grazie ad Otta, la prima che ho conosciuto tra tutti, grazie alle nostre sedute di studio, grazie per tutti gli appunti e grazie anche per essermi venuta a trovare nella tua amata Francia. Grazie Esther per la tua pazzia, la tua gioia di vivere sempre e comunque. Grazie a Cane per tutte le risate e tutti gli “Eeh?! Come?!” . Grazie alla mia amata Ariuccia, per la tua pazienza, organizzazione, bontà e grazie soprattutto per la tua ospitalità. Mi mancherete.

Ringrazio anche tutti gli altri miei amici ed amiche: Amedeo, Erica con il nostro “*Odi et Amo*”, Beatrice, Emilia ed Elisa che nonostante la lontananza è come se fosse sempre con noi. Grazie anche a Valeria per aver condiviso con me le noiose domeniche di Saint-Étienne.

Ed infine ringrazio me stessa per non aver mollato mai e perché se sono arrivata a questo punto, infondo è anche un po’ merito mio.