

Scoria nera da forno ad arco elettrico (EAF) - Metodo per la preparazione del campione da sottoporre a prova di lisciviazione secondo la UNI EN 12457-2

Electric Arc Furnace Slag - Method for sample preparation in leaching test according to UNI EN 12457-2

La prassi di riferimento definisce un procedimento per la preparazione del campione da sottoporre a prova di lisciviazione secondo la norma UNI EN 12457-2, applicabile a campioni granulari di scoria nera da forno ad arco elettrico (EAF – Electric Arc Furnace).

Essa definisce un metodo, applicabile a campioni granulari, per la preparazione del campione da sottoporre a prova di lisciviazione, secondo la norma UNI EN 12457-2.

Il metodo si applica alla scoria nera da forno ad arco elettrico (EAF), nel resto del documento scoria nera EAF, residuo della produzione di acciaio da forno elettrico ad arco, ed è finalizzato a garantire un'adeguata rappresentatività e ripetibilità della prova di lisciviazione, tenendo conto delle caratteristiche proprie dello specifico materiale.

Publicata il 19 ottobre 2020

ICS 13.030.10, 13.030.20



© UNI
Via Sannio 2 – 20137 Milano
Telefono 02 700241
www.uni.com – uni@uni.com

Tutti i diritti sono riservati.

I contenuti possono essere riprodotti o diffusi (anche integralmente) a condizione che ne venga data comunicazione all'editore e sia citata la fonte.

Documento distribuito gratuitamente da UNI.

PREMESSA

La presente prassi di riferimento UNI/PdR 94:2020 non è una norma nazionale, ma è un documento pubblicato da UNI, come previsto dal Regolamento UE n.1025/2012, che raccoglie prescrizioni relative a prassi condivise all'interno del seguente soggetto firmatario di un accordo di collaborazione con UNI:

FEDERACCIAI – Federazione Imprese Siderurgiche Italiane
Via Sant'Uguccione 29
20126 Milano

La presente prassi di riferimento è stata elaborata dal Tavolo “Applicazione della UNI EN 12457-2 alla scoria nera da forno elettrico ad arco”, condotto da UNSIDER, costituito dai seguenti esperti:

Alfredo Schweiger (Project Leader - FEDERACCIAI)

Stefania Balzamo (ISPRA)

Maurizio Bettinelli (UNICHIM)

Giuliano Corbella (UNSIDER)

Alessandro Corsini (raMET - Società Consortile per le Ricerche Ambientali per la Metallurgia S.r.l.)

Paolo de Zorzi (ISPRA)

Andrea Massimiliano Lanz (ISPRA)

Paolo Pedersini (SIAS S.r.l.)

Giovanni Perego (UNICHIM)

Emma Maria Adele Porro (ARPA Lombardia)

Giorgio Vizzini (ISPRA)

La presente prassi di riferimento è stata ratificata dal Presidente dell'UNI il 16 ottobre 2020.

Le prassi di riferimento, adottate esclusivamente in ambito nazionale, rientrano fra i “prodotti della normazione europea”, come previsti dal Regolamento UE n.1025/2012, e sono documenti che introducono prescrizioni tecniche, elaborati sulla base di un rapido processo ristretto ai soli autori, sotto la conduzione operativa di UNI.

Le prassi di riferimento sono disponibili per un periodo non superiore a 5 anni, tempo massimo dalla loro pubblicazione entro il quale possono essere trasformate in un documento normativo (UNI, UNI/TS, UNI/TR) oppure devono essere ritirate.

Chiunque ritenesse, a seguito dell'applicazione della presente prassi di riferimento, di poter fornire suggerimenti per un suo miglioramento è pregato di inviare i propri contributi all'UNI, Ente Italiano di Normazione, che li terrà in considerazione.

SOMMARIO

INTRODUZIONE	3
1 SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE	4
2 RIFERIMENTI NORMATIVI.....	4
3 TERMINI, DEFINIZIONI, SIMBOLI ED ABBREVIAZIONI.....	4
4 PRINCIPIO	5
5 STRUMENTAZIONE	6
6 CAMPIONE DI PROVA.....	6
7 PROCEDIMENTO	7
8 CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI.....	9
APPENDICE A - ESEMPIO ILLUSTRATIVO DI PREPARAZIONE DEL CAMPIONE DI PROVA	10
APPENDICE B - PROVE INTERLABORATORIO PER LA VALIDAZIONE DEL PROCEDIMENTO.....	13
BIBLIOGRAFIA.....	20

INTRODUZIONE

La scoria nera da forno ad arco elettrico (EAF– Electric Arc Furnace), principale residuo della produzione di acciaio da forno ad arco elettrico), si forma in origine sopra il bagno di fusione dell'acciaio, come risultato della ossidazione del rottame e dei composti generati dagli additivi inseriti nella carica del forno elettrico. La scoria nera EAF, a seguito di raffreddamento e solidificazione, assume caratteristiche granulari e per composizione può essere assimilata alle rocce naturali effusive di origine vulcanica, consistendo principalmente in una miscela ternaria di ossido di calcio (CaO), diossido di silicio (SiO₂) e ossidi di ferro (FeO), alla quale si aggiungono, in percentuali minori, altri componenti.

La presente prassi di riferimento definisce una metodica per la preparazione del campione di scoria nera EAF da sottoporre a prova di lisciviazione in conformità alla UNI EN 12457-2.

Al momento della trasformazione in norma del presente documento potrà essere valutata la possibilità di estendere la sua applicazione ad altre tipologie di scoria siderurgica e a norme che prevedono una diversa dimensione massima del materiale in prova, quale ad esempio la UNI EN 12457-4.

La UNI EN 12457-2 prevede che la prova sia effettuata su un materiale con granulometria di almeno il 95% (in massa) minore di 4 mm. Qualora il materiale di dimensioni eccessive sia maggiore del 5%, caso largamente riscontrabile nel caso dei campioni di scoria nera EAF inviati ai laboratori, l'intera frazione di dimensioni eccessive deve essere macinata. La riduzione dimensionale dei campioni granulari alla pezzatura indicata dalla norma tecnica, nel caso della scoria nera EAF, vista la durezza e lo stato parzialmente vetroso del materiale, provoca la formazione di quantità non trascurabili di frazione fine, in grado di alterare significativamente la distribuzione granulometrica del campione e di conseguenza il suo comportamento alla lisciviazione.

Una gestione incontrollata e non standardizzata della frazione generata dalla frantumazione della scoria nera EAF può comportare la formazione di una porzione di prova con granulometria significativamente diversa da quella del materiale in origine e fortemente influenzata dalle modalità con cui viene condotta l'operazione di macinazione dal singolo laboratorio, con conseguente elevata variabilità degli esiti della prova. Questo fenomeno indesiderato è esplicitamente riconosciuto dalla UNI EN 12457-2, la quale tuttavia, anche per la sua applicabilità trasversale ad un'ampia gamma di rifiuti granulari, si astiene dal dettagliare una metodica specifica per la ricostituzione della porzione di prova a valle della eventuale macinazione, e si limita ad indicare che *“in nessun caso si deve macinare finemente il materiale”*.

La presente prassi, in conformità a quanto stabilito in via generale dalla UNI EN 12457-2 per i rifiuti granulari, definisce una metodica specifica applicabile alla scoria nera EAF per la preparazione del campione di prova, con particolare riferimento alle modalità di gestione della frazione generata dalla frantumazione. In particolare, la presente metodica consente l'ottenimento di un campione di prova dalla granulometria ripetibile e rappresentativa delle caratteristiche del campione originario ed in tal modo permette di ridurre la variabilità degli esiti della prova.

1 SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente prassi di riferimento definisce un procedimento per la preparazione del campione da sottoporre a prova di lisciviazione secondo la norma UNI EN 12457-2, applicabile a campioni granulari di scoria nera da forno ad arco elettrico (EAF – Electric Arc Furnace).

La presente prassi di riferimento definisce un metodo, applicabile a campioni granulari, per la preparazione del campione da sottoporre a prova di lisciviazione secondo la norma UNI EN 12457-2.

Il metodo si applica alla scoria nera da forno ad arco elettrico (EAF), nel resto del documento scoria nera EAF, residuo della produzione di acciaio da forno elettrico ad arco, ed è finalizzato a garantire un'adeguata rappresentatività e ripetibilità della prova di lisciviazione, tenendo conto delle caratteristiche proprie dello specifico materiale.

2 RIFERIMENTI NORMATIVI

La presente prassi di riferimento rimanda, mediante riferimenti datati e non, a disposizioni contenute in altre pubblicazioni. Tali riferimenti normativi sono citati nei punti appropriati del testo e sono di seguito elencati. Per quanto riguarda i riferimenti datati, successive modifiche o revisioni apportate a dette pubblicazioni valgono unicamente se introdotte nel presente documento come aggiornamento o revisione. Per i riferimenti non datati vale l'ultima edizione della pubblicazione alla quale si fa riferimento.

UNI 10802:2013, Rifiuti - Campionamento manuale, preparazione del campione ed analisi degli eluati

UNI EN 12457-2:2004 Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi. Parte 2: Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg, per materiali con particelle di dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione delle dimensioni)

ISO 565 Test sieves - Metal wire cloth, perforated metal plate and electroformed sheet - Nominal sizes of openings

3 TERMINI, DEFINIZIONI, SIMBOLI ED ABBREVIAZIONI

Ai fini del presente documento si applicano i seguenti termini, definizioni, simboli ed abbreviazioni.

3.1 TERMINI E DEFINIZIONI

3.1.1 campione di laboratorio: Campione o sottocampione inviato al laboratorio o ricevuto dal laboratorio.

NOTA 1 Il campione di laboratorio può essere utilizzato direttamente come campione di prova oppure può richiedere ulteriore preparazione, come riduzione di dimensioni del campione, miscelatura, frantumazione, o qualsiasi combinazione di queste operazioni per produrre il campione di prova.

NOTA 2 Il campione di laboratorio è il campione finale dal punto di vista della raccolta dei campioni, ma è il campione iniziale dal punto di vista del laboratorio.

[UNI 10802:2013, 3.5.3]

3.1.2 campione di prova: Campione preparato dal campione di laboratorio, dal quale sono prelevate porzioni di prova per le prove o per l'analisi.

[UNI EN 12457-2:2004, 3.14]

3.1.3 campione rappresentativo: Campione in cui la(e) caratteristica(che) di interesse è(sono) presenti(i) con un'affidabilità appropriata ai fini del programma di prova.

[UNI 10802:2013, 3.5.9]

3.1.4 porzione di prova: Quantità o volume del campione di prova sottoposto ad analisi, generalmente di peso e volume noto.

[UNI EN 12457-2:2004, 3.15]

3.1.5 intervallo della classe granulometrica (F_n): Intervallo dimensionale dei clasti, il pedice attribuisce l'intervallo individuato ad una specifica fase operativa del metodo.

NOTA F_n è espresso in millimetri (mm).

Esempio - $F_1 = D > 4\text{ mm}$; $F_2 = 2\text{ mm} < D \leq 4\text{ mm}$; $F_3 = 1\text{ mm} < D \leq 2\text{ mm}$; $F_4 = 0,5\text{ mm} < D \leq 1\text{ mm}$; $F_5 = D \leq 0,5\text{ mm}$.

3.1.6 quantità in % in peso del materiale trattenuto da un setaccio (P_n): Quantità di materiale trattenuto da un setaccio (S_n) appartenente ad un intervallo granulometrico (F_n).

NOTA P_n è espresso in percentuale in peso (%).

Esempio $P_1 = \%$ in peso del trattenuto al setaccio S_1 ; $P_2 = \%$ in peso del trattenuto al setaccio S_2 ; ... $P_n = \%$ in peso del trattenuto al setaccio S_n – l'ultimo "trattenuto" è costituito dal materiale accumulato sul piatto di fondo.

3.2 SIMBOLI ED ABBREVIAZIONI

EAF forno ad arco elettrico (Electric Arc Furnace);

D diametro delle particelle, in millimetri (mm);

m massa totale, in grammi, del materiale, asciugato all'aria, da analizzare, in grammi (g);

m_n massa del materiale trattenuto al setaccio S_n , in grammi (g);

Esempio - $m_1 =$ grammi del trattenuto al setaccio S_1 ; $m_2 =$ grammi del trattenuto al setaccio S_2 ; ... $m_n =$ grammi del trattenuto al setaccio S_n);

S_n setaccio utilizzato per l'analisi granulometrica con dimensione maglie, in millimetri (mm).

4 PRINCIPIO

La metodica definita nel presente documento si fonda sul principio che la porzione di prova da sottoporre a prova rispetti la distribuzione granulometrica del campione di laboratorio originario, cioè prima di essere sottoposto a macinazione, per le frazioni di materiale di dimensioni inferiori alla soglia di 4 mm come fissato dalla UNI EN 12457-2.

NOTA Il principio è del tutto analogo a quello definito nel punto 8 dalla UNI EN 1744-3:2003 per la preparazione delle porzioni di prova nel caso degli aggregati da costruzione.

La metodica, attraverso una gestione standardizzata della frazione di materiale risultante dalla frantumazione, consente l'ottenimento di un campione di prova dalla granulometria ripetibile e rappresentativa delle caratteristiche del campione di laboratorio originario e permette in tal modo di ridurre la variabilità degli esiti della prova.

Di seguito si definiscono gli elementi e i passaggi utili per la preparazione del campione di prova:

- strumentazione (5);
- peso del campione (6);
- procedimento (7);
- caratteristiche prestazionali (8).

Il documento si completa con le seguenti appendici:

Appendice A – Esempio illustrativo di preparazione del campione di prova;

Appendice B - Prove interlaboratorio per la validazione del procedimento.

5 STRUMENTAZIONE

La strumentazione utilizzata per la produzione del campione da sottoporre a prova di lisciviazione, è composta da:

- bilancia in grado di pesare 15 kg con accuratezza di 1 g.
- bilancia in grado di pesare 100 g con accuratezza di 0,1 g.
- setaccio con apertura di maglia nominale di 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm conformi alla ISO 565.
- apparecchiatura per la macinazione: per la macinazione deve essere utilizzata una delle attrezzature indicate al punto 16.7 della UNI 10802:2013; in particolare, viste le caratteristiche di pezzatura e di durezza delle scorie nera EAF, si dà indicazione all'uso di frantoio a mascelle (jaw crusher) privilegiando i materiali costruttivi delle mascelle di adeguata durezza e tenendo in considerazione quanto riportato al punto 4.2.5 della UNI EN 12457-2:2004.

6 CAMPIONE DI PROVA

Il campione di prova deve essere in un intervallo tra 10 kg e 15 kg ed essere rappresentativo dello specifico materiale.

7 PROCEDIMENTO

7.1 GENERALITÀ

La metodica consente di ottenere un campione di prova con una curva granulometrica che, per la frazione di campione con $D \leq 2$ mm, corrisponde a quella del campione di laboratorio originariamente fornito, cioè prima della macinazione.

Il procedimento di preparazione prevede i seguenti passaggi:

- a) determinazione della curva granulometrica del campione di laboratorio originario, quantificando l'abbondanza in massa delle frazioni più fini mediante setacciatura ai seguenti setacci:

$S_1 = 4$ mm, $S_2 = 2$ mm, $S_3 = 1$ mm, $S_4 = 0,5$ mm (vedere 7.2);

- b) accantonamento della parte di materiale passante al setaccio $S_1 = 4$ mm;
- c) macinazione del restante materiale di dimensioni eccedenti i 4 mm (qualora superiore al 5% in massa) (vedere 7.3);
- d) ricomposizione del campione da destinare alla prova di lisciviazione (secondo UNI EN 12457-2) avendo cura di utilizzare per le frazioni inferiori a 2 mm la stessa abbondanza in massa (cioè percentuale in peso) presente nel campione di laboratorio originario e, per quanto riguarda la quota parte di campione restante da ricostituire, di utilizzare la frazione di campione compresa tra 2 mm e 4 mm ($2 \text{ mm} < D \leq 4 \text{ mm}$) (quella originaria unita a quella proveniente dalla frantumazione) (vedere 7.4).

Il dettaglio del procedimento è riportato nei punti successivi.

7.2 DETERMINAZIONE DELLA CURVA GRANULOMETRICA

Determinare la curva granulometrica del campione di laboratorio originario (tra 10 kg e 15 kg), quantificando l'abbondanza in massa delle frazioni mediante setacciatura ai seguenti setacci:

$S_1 = 4$ mm, $S_2 = 2$ mm, $S_3 = 1$ mm, $S_4 = 0,5$ mm.

Si ottengono le seguenti frazioni di campione trattenuta al setaccio:

- F'_1 : frazione di campione con $D > 4$ mm;
 F'_2 : frazione di campione con $2 \text{ mm} < D \leq 4$ mm;
 F'_3 : frazione di campione con $1 \text{ mm} < D \leq 2$ mm;
 F'_4 : frazione di campione con $0,5 \text{ mm} < D \leq 1$ mm;
 F'_5 : frazione di campione con $D \leq 0,5$ mm.

Quantificare il peso del campione (m_n) ottenuto per ciascuna frazione granulometrica (F'_n) e determinare le relative percentuali in peso (P_n), in relazione alla massa (m) totale del campione iniziale:

- P_1 : % in peso di campione con $D > 4$ mm;
 P_2 : % in peso di campione con $2 \text{ mm} < D \leq 4$ mm;

P_3 : % in peso di campione con $1 \text{ mm} < D \leq 2 \text{ mm}$;
 P_4 : % in peso di campione con $0,5 \text{ mm} < D \leq 1 \text{ mm}$;
 P_5 : % in peso di campione con $D \leq 0,5 \text{ mm}$.

Accantonare le frazioni inferiori ai 4 mm (F'_2, F'_3, F'_4, F'_5).

7.3 RIDUZIONE DIMENSIONALE

Sottoporre a macinazione un campione appartenente alla frazione granulometrica con $D > 4 \text{ mm}$ (F'_1). La riduzione dimensionale della scoria deve essere eseguita con apparecchiatura per la macinazione come definita al punto 5.

Vagliare la frazione frantumata così ottenuta mediante setacciatura ai setacci $S_1 = 4 \text{ mm}$, $S_2 = 2 \text{ mm}$, $S_3 = 1 \text{ mm}$, $S_4 = 0,5 \text{ mm}$, esattamente come fatto al punto 7.2 ottenendo:

F''_2 : frazione di campione con $2 \text{ mm} < D \leq 4 \text{ mm}$;
 F''_3 : frazione di campione con $1 \text{ mm} < D \leq 2 \text{ mm}$;
 F''_4 : frazione di campione con $0,5 \text{ mm} < D \leq 1 \text{ mm}$;
 F''_5 : frazione di campione con $D \leq 0,5 \text{ mm}$.

7.4 RICOSTITUZIONE DEL CAMPIONE DI PROVA

Unire il materiale proveniente dalle frazioni omologhe tra loro ottenendo così la frazione F_n (esempio: $F_2 = F'_2 + F''_2$).

Ricomporre il campione di prova da destinare alla lisciviazione avendo cura di utilizzare per le frazioni con $D < 2 \text{ mm}$ (F_3, F_4 e F_5) la stessa abbondanza in massa (cioè percentuale in peso P_3, P_4, P_5 rilevate nel punto 7.2) presente nel campione di laboratorio originario. Per quanto riguarda la restante quota parte di campione da ricostituire, utilizzare la frazione F_2 ($2 \text{ mm} < D \leq 4 \text{ mm}$), costituita dal materiale originario unito a quello proveniente dalla frantumazione per arrivare ai 100 g necessari all'esecuzione della prova di lisciviazione nel rispetto del rapporto 10 l/kg.

Schematicamente equivale a ricostituire il campione di prova (100 g) rispettando le percentuali (in massa) riportate nel prospetto 1.

Prospetto 1 – Schema di ricostituzione del campione

Frazione	Percentuale in peso
$F_2 = (F'_2 + F''_2)$	$P_1 + P_2$
$F_3 = (F'_3 + F''_3)$	P_3
$F_4 = (F'_4 + F''_4)$	P_4
$F_5 = (F'_5 + F''_5)$	P_5

Dal campione di prova così ricostituito vengono prelevate le porzioni da sottoporre alla prova di lisciviazione secondo la UNI EN 12457-2. L'appendice A propone un esempio numerico della preparazione del campione di prova.

8 CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI

Ai fini della valutazione delle caratteristiche prestazionali, è stato effettuato uno studio collaborativo interlaboratorio, organizzato da UNICHIM articolato su due cicli di prova.

Per informazioni di dettaglio si rimanda all'Appendice B.

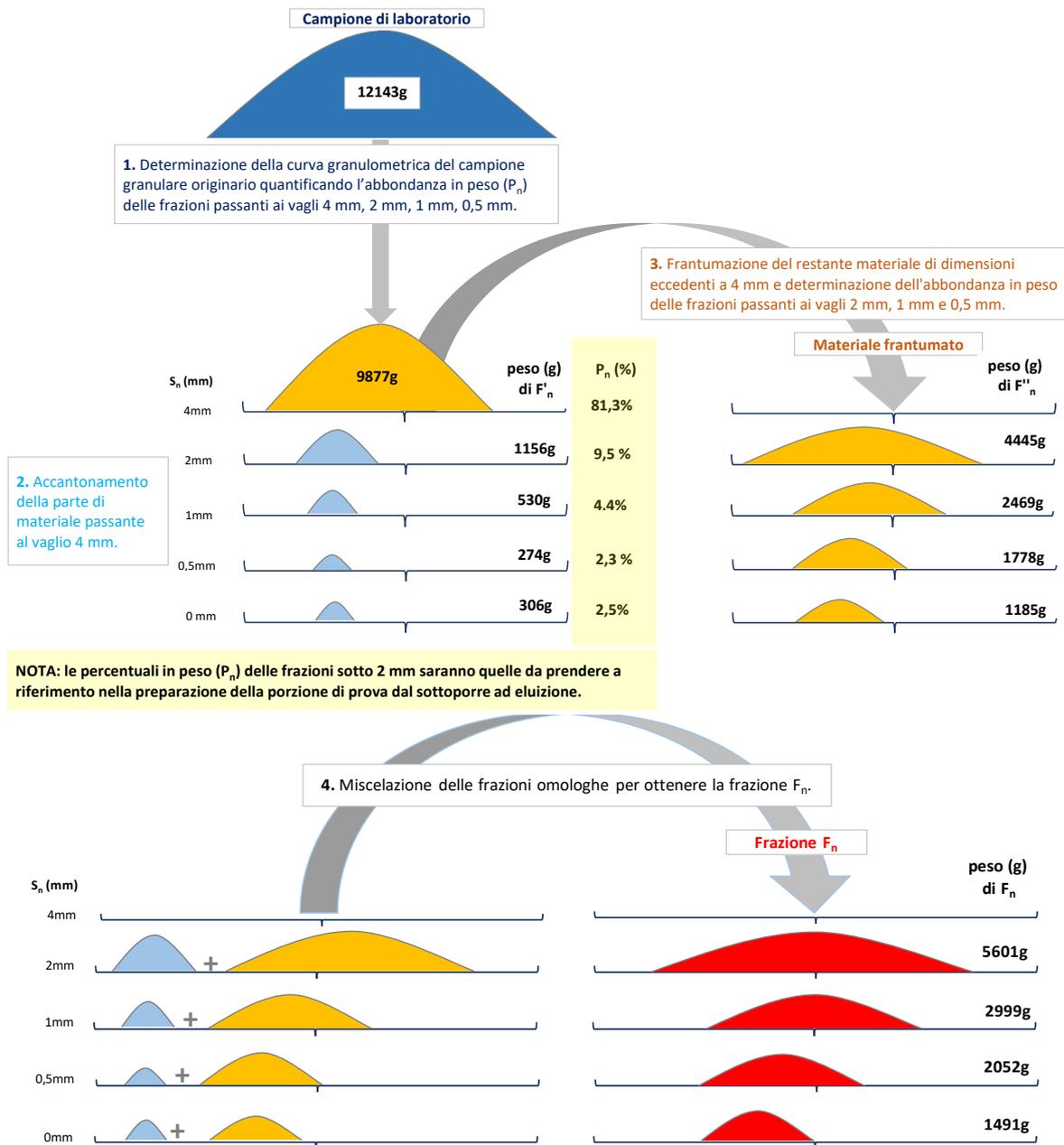
Nel prospetto 2 sono riportati i dati di precisione (scarto tipo di ripetibilità, S_r %, e di riproducibilità, S_R %, limite di ripetibilità, r , e di riproducibilità, R) per i tre elementi presenti in concentrazioni significative.

Prospetto 2 – Dati di precisione

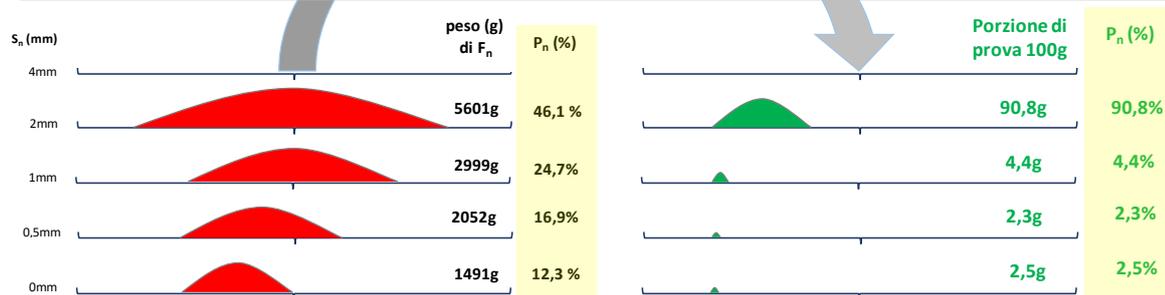
Elemento	Concentrazione ($\mu\text{g/l}$)	S_r %	S_R %	r	R
Bario	414	3,9	17,8	46,7	209
Molibdeno	28,3	3,5	29,8	2,8	23,9
Vanadio	116	2,4	12,6	8,1	41,6

APPENDICE A - ESEMPIO ILLUSTRATIVO DI PREPARAZIONE DEL CAMPIONE DI PROVA

Di seguito si rappresenta schematicamente e numericamente l'applicazione del presente documento. I passaggi descritti, la terminologia e le simbologie utilizzate nelle figure e prospetti sottostanti si riferiscono a quanto definito e indicato nel presente documento.



5. Ricomposizione del campione di prova da destinare all'eluizione avendo cura di utilizzare per le frazioni con diametro inferiore a 2 mm la stessa abbondanza in peso (P_n) presente nel campione di laboratorio originario. Per quanto riguarda la restante quota parte di campione da ricostituire, utilizzare la frazione con diametro compreso tra 2 mm e 4 mm, costituita dal materiale originario unita a quella proveniente dalla frantumazione, per arrivare ai 100 g.



NOTA: le frazioni inferiori a 2 mm hanno la stessa abbondanza in peso (P_n) presente nel campione originario.

Nei prospetti sottostanti si riporta numericamente quanto rappresentato nelle figure precedenti.

Allo scopo di meglio rappresentare le curve granulometriche dei materiali sottoposti alla prova, si introducono nei prospetti seguenti i valori delle percentuali del trattenuto cumulativo (somma delle percentuali trattenute ai setacci) e del passante cumulativo (somma delle percentuali dei passanti ai setacci, nonché il valore complementare del trattenuto).

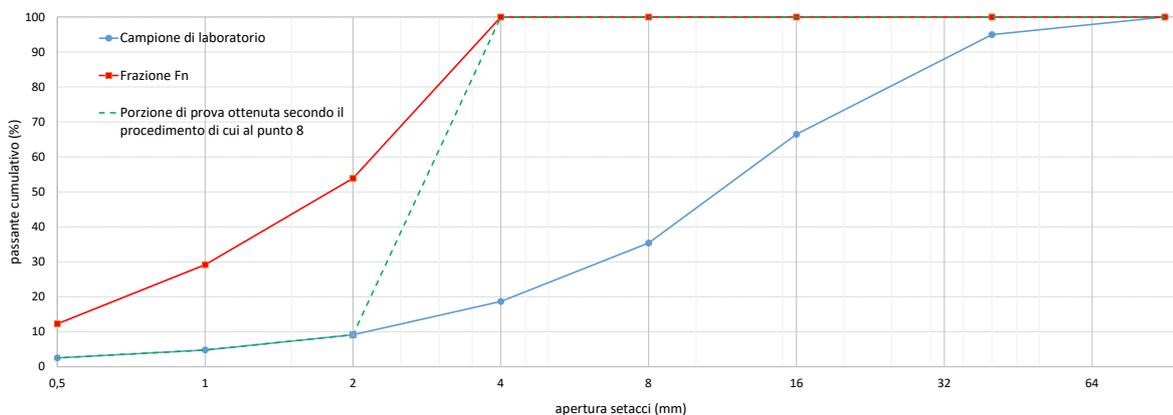
Campione di laboratorio m (g)		12143		
prima setacciatura				
S_n (mm) apertura maglia	m_n (g) peso trattenuto	P_n (%) trattenuto parziale	trattenuto cumulativo [%]	passante cumulativo [%]
90	0	0,0	0,0	100,0
40	612	5,0	5,0	95,0
16	3459	28,5	33,5	66,5
8	3776	31,1	64,6	35,4
4	2030	16,7	81,3	18,7
2	1156	9,5	90,9	9,1
1	530	4,4	95,2	4,8
0,5	274	2,3	97,5	2,5
0	306	2,5	100,0	0,0

Materiale frantumato (g)		9877		
S_n (mm) apertura maglia	m_n (g) peso trattenuto	P_n (%) trattenuto parziale	trattenuto cumulativo [%]	passante cumulativo [%]
90	0	0	0	100
40	0	0	0	100
16	0	0	0	100
8	0	0	0	100
4	0	0	0	100
2	4445	45,0	45,0	55,0
1	2469	25,0	70,0	30,0
0,5	1778	18,0	88,0	12,0
0	1185	12,0	100,0	0,0

Frazione F_n (g)		12143		
S_n (mm) apertura maglia	m_n (g) peso trattenuto	P_n (%) trattenuto parziale	trattenuto cumulativo [%]	passante cumulativo [%]
90	0	0	0	100
40	0	0	0	100
16	0	0	0	100
8	0	0	0	100
4	0	0	0	100
2	5601	46,1	46,1	53,9
1	2999	24,7	70,8	29,2
0,5	2052	16,9	87,7	12,3
0	1491	12,3	100,0	0,0

S_n (mm) apertura maglia	Campione di laboratorio	Materiale frantumato	Frazione F_n	Porzione di prova ottenuta secondo il procedimento di cui al punto 8
	passante cumulativo %	passante cumulativo %	passante cumulativo %	passante cumulativo %
90	100	100	100	100
40	95,0	100	100	100
16	66,5	100	100	100
8	35,4	100	100	100
4	18,7	100	100	100
2	9,1	55,0	53,9	9,1
1	4,8	30,0	29,2	4,8
0,5	2,5	12,0	12,3	2,5
0	0	0,0	0,0	0,0

Di seguito si riporta il grafico delle curve granulometriche del materiale tal quale e di quello ricostituito secondo il metodo descritto nel presente documento.



APPENDICE B - PROVE INTERLABORATORIO PER LA VALIDAZIONE DEL PROCEDIMENTO

B.1 PREMESSA

Ai fini della validazione del procedimento sono state progettate prove interlaboratorio di tipo collaborativo, tenendo in considerazione le diverse fasi che determinano l'incertezza del risultato finale nella caratterizzazione di una scoria nera attraverso il trattamento di lisciviazione secondo la norma UNI EN 12457-2, ovvero:

- produzione del/i campione/i di laboratorio a partire dal campione primario e quindi della porzione di prova a partire dal campione di laboratorio;
- trattamento di lisciviazione;
- analisi strumentale.

Ai laboratori partecipanti alle prove sono stati forniti i seguenti materiali di prova:

- scoria nera, come campione di laboratorio (12 kg), codice identificativo MP1;
- scoria nera (porzione di prova) direttamente utilizzabile per il trattamento di lisciviazione (MP2);
- soluzione acquosa di metalli (materiale di riferimento certificato) per una verifica della taratura dello strumento utilizzato per l'analisi del lisciviato mediante ICP-MS o ICP-OES (MR1 e MR2).

Tutta la fase di preparazione dei materiali MP1 e MP2, compresa la fase di campionamento, è stata condotta sotto la supervisione di un Funzionario ISPRA.

I materiali MR1 e MR2 sono stati preparati da un laboratorio incaricato da UNICHIM.

Le prove sono state organizzate e gestite da UNICHIM in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010.

B.2 MATERIALI DI PROVA

I materiali MP1 e MP2 sono stati preparati da un laboratorio di riferimento (incaricato da UNICHIM), che ha provveduto ad effettuare campionamenti rappresentativi di scoria nera da acciaieria in quattro diversi impianti siderurgici, raccogliendo 120 kg -130 kg di materiale per ciascun impianto. I campionamenti sono stati eseguiti secondo le indicazioni della UNI 10802, redigendo alla fine un rapporto di campionamento dettagliato.

Il materiale prelevato da ciascun impianto è stato suddiviso in base alle frazioni granulometriche (in mm) indicate nel prospetto B.1, determinando così la curva granulometrica per ognuno dei quattro materiali. La successiva fase di miscelazione dei quattro materiali per ottenere il materiale di prova MP1 è stata condotta in modo tale che quest'ultimo avesse una curva granulometrica corrispondente alla media pesata delle curve granulometriche di ciascun impianto.

Sono state quindi predisposte aliquote del materiale MP1, di 12,1 kg ciascuna e confezionate in sacchi, componendole per singole frazioni secondo la curva granulometrica sopra definita.

Prospetto B.1 – Suddivisione materiale prelevato

	Impianto 1	Impianto 2	Impianto 3	Impianto 4	Sacco MP1
Frazione 90 - 40	4,1%	5,2%	7,5%	3,2%	5,0%
Frazione 40 - 16	38,2%	20,6%	28,4%	27,3%	28,6%
Frazione 16 - 8	30,1%	21,9%	33,2%	39,0%	31,1%
Frazione 8 - 4	12,0%	17,6%	18,6%	18,3%	16,6%
Frazione 4 - 2	6,1%	18,0%	6,9%	7,1%	9,5%
Frazione 2 - 1	3,7%	8,4%	2,8%	2,7%	4,4%
Frazione 1 - 0,5	2,4%	4,3%	1,3%	1,1%	2,3%
Frazione 0,5 - 0	3,5%	3,9%	1,4%	1,4%	2,5%

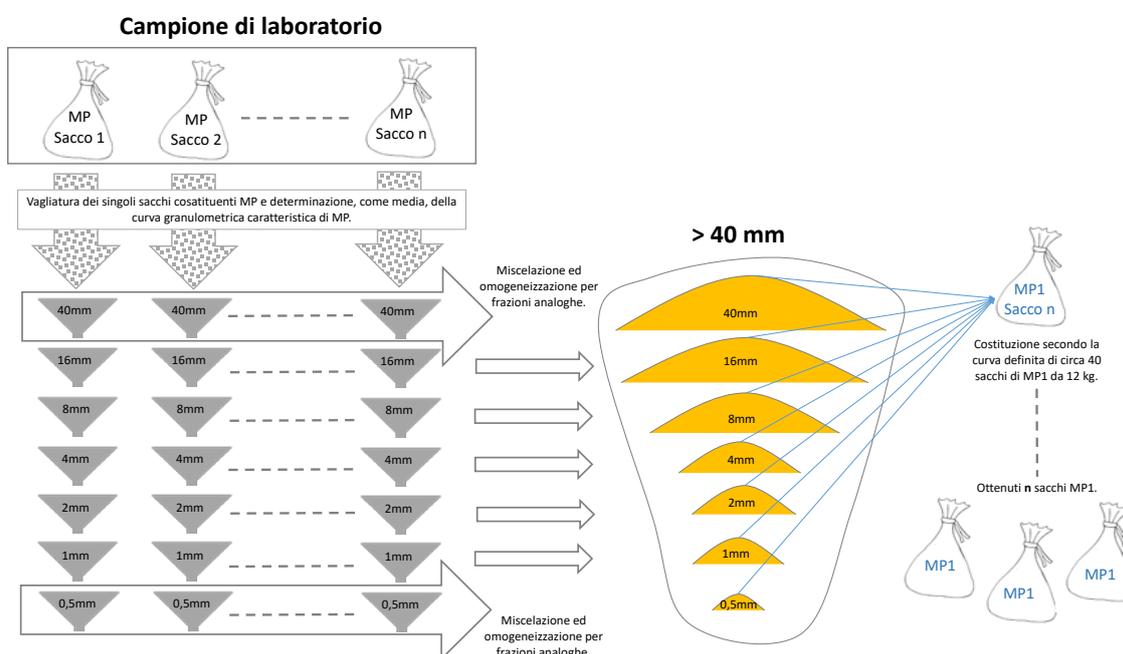


Figura B.1 - Schema rappresentativo della costituzione del campione MP1 a partire dal campione originario MP

Il materiale MP2 è stato preparato a partire da MP1, seguendo esattamente il procedimento descritto nel punto 7. Sono state predisposte circa 50 aliquote da 120 g ciascuna.

B.3 PROVE INTERLABORATORIO

Le prove, articolate su due diversi cicli, sono state organizzate e gestite da UNICHIM in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010. Nella documentazione prodotta, inclusi i Rapporti di Prova, i due cicli sono contraddistinti rispettivamente dagli acronimi WASTE-META-1 e WASTE-META-2.

L'elaborazione statistica dei risultati è stata effettuata mediante "analisi robusta" (Algoritmo A della UNI ISO 13528:2016), ottenendo una "media robusta" e relativo "scarto tipo robusto", previa verifica della distribuzione unimodale dei risultati forniti dai partecipanti.

Segue una descrizione dei dati salienti relativi alle due prove in questione.

B.3.1 PROVA WASTE-META-1

50 laboratori (su 51 iscritti) hanno fornito risultati. Oltre il 70 % dei laboratori ha utilizzato la tecnica strumentale ICP-MS per l'analisi del materiale MR1; la restante parte ha utilizzato la tecnica ICP-OES.

Materiale di prova distribuito ai partecipanti:

- **MR1:** 50 ml di soluzione acquosa di metalli a concentrazione nota (materiale di riferimento), confezionata in contenitore di plastica sulla quale effettuare l'analisi mediante ICP-MS (o ICP-OES);
- **MP2:** 120 g di scoria nera, confezionata in contenitore di plastica, su cui effettuare direttamente la prova di lisciviazione secondo la UNI EN 12457-2 e la successiva analisi mediante ICP-MS (o ICP-OES).

Omogeneità e stabilità dei materiali distribuiti.

La verifica dei requisiti di omogeneità del materiale di prova è stata effettuata prima della distribuzione ai partecipanti, sulla base dei dati analitici prodotti dagli stessi laboratori incaricati della loro preparazione, accreditati per le prove, che hanno prodotto i dati stessi.

Materiale MR1: analizzate 5 aliquote scelte casualmente all'interno dell'intero lotto preparato, mediante ICP-MS. Scarto tipo relativo dei risultati ottenuti perlopiù <1%, con qualche valore compreso tra 1 % e 3 %.

Materiale MP2: controllo effettuato su 3 aliquote, eseguendo l'intera procedura (prova di lisciviazione ed analisi ICP-OES dell'eluato per gli elementi Ba, Mo, V). Scarto tipo relativo dei risultati ottenuti tra 1 % e 3 %.

Tenuto conto della natura chimico fisica dei parametri di prova (si tratta di metalli), la stabilità dei materiali è ritenuta adeguata in rapporto all'arco temporale di esecuzione della prova.

Parametri di prova

As, Ba, Be, Cd, Co, Cr totale, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn.

I dati riassuntivi della prova WASTE-META-1: in grassetto quelli relativi a Ba, Mo, V, presenti a concentrazioni significative nel campione MP2; per gli elementi in tracce i pochi risultati sono giustificati da molti valori inferiore al Limite di Quantificazione, sono riportati nel prospetto B.2.

Prospetto B.2 - Dati riassuntivi della prova WASTE-META-1

Materiale MR1						Materiale MP2			
	N° dati totali	N° dati esclusi	Media robusta, µg/l	Valore di preparazione, µg/l	Scarto tipo robusto relativo %	N° dati totali	N° dati esclusi	Media robusta, µg/l	Scarto tipo robusto relativo %
As	50	3	48,6	50	7,8	18	3	0,24	51,0
Ba	50	3	496,2	500	5,9	48	3	397,2	20,3
Be	49	3	9,92	10	9,8	7	3	0,04	127,1
Cd	49	3	5,04	5	6,6	10	3	0,05	128,9
Co	48	2	49,0	50	7,7	7	2	0,32	124,5
Cr	50	4	49,0	50	6,9	23	3	1,02	80,9
Cu	49	3	102,1	100	10,1	17	3	1,51	87,8
Hg	42	3	1,88	2,0	15,5	24	1	0,87	95,0
Mo	48	4	48,4	50	7,7	47	3	26,1	17,9
Ni	49	3	19,6	20	7,9	9	3	0,86	85,6
Pb	50	3	49,1	50	7,2	13	3	1,06	121,7
Sb	47	3	48,8	50	7,7	19	3	0,27	44,7
Se	48	3	19,5	20	9,4	18	3	0,65	47,7
V	49	4	200,9	200	7,7	47	3	113,1	10,3
Zn	50	3	998,7	1000	8,3	16	2	9,5	107,8

B.3.2 PROVA WASTE-META-2

11 laboratori (su 12 iscritti) hanno fornito risultati. Per l'analisi dell'eluato, 4 laboratori hanno utilizzato la tecnica ICP-OES e 7 quella ICP-MS.

Materiale di prova distribuito ai partecipanti:

- MR2: 50 ml di soluzione acquosa di metalli a concentrazione nota (materiale di riferimento), confezionata in contenitore di plastica, sulla quale effettuare l'analisi mediante ICP-MS (o ICP-OES);
- MP1: 2 aliquote da 12 kg di scoria nera, confezionate in sacco di plastica. Da entrambe le aliquote andavano ricavate porzioni di prova di 100 g su cui effettuare la prova di lisciviazione secondo la UNI EN 12457-2 e la successiva analisi mediante ICP-MS (o ICP-OES). Su una

aliquota di MP1 i laboratori partecipanti dovevano seguire il procedimento proposto in questo documento (ottenendo in pratica un campione simile al materiale MP2 distribuito in WASTE-META-1). Sull'altra aliquota dovevano seguire il procedimento di frantumazione del materiale normalmente in uso.

Omogeneità e stabilità dei materiali distribuiti.

Come per WASTE-META-1, la verifica dei requisiti di omogeneità del materiale di prova è stata effettuata prima della distribuzione ai partecipanti, sulla base dei dati analitici prodotti dagli stessi laboratori incaricati della loro preparazione, accreditati per le prove che hanno prodotto i dati stessi.

Materiale MR2: analizzate 5 aliquote scelte casualmente all'interno dell'intero lotto preparato, mediante ICP-MS. Scarto tipo relativo dei risultati ottenuti perlopiù compreso tra 2 % e 4,5 %.

Materiale MP1: analizzate 3 aliquote eseguendo l'intera procedura (preparazione del campione secondo il procedimento proposto, prova di lisciviazione ed analisi ICP-OES dell'eluato per gli elementi Ba, Mo, V). Scarto tipo relativo dei risultati ottenuti tra 3 % e 9 %.

Anche in questo caso la stabilità dei materiali è ritenuta adeguata in rapporto all'arco temporale di esecuzione della prova.

Parametri di prova

Richiesta la determinazione:

- dei metalli As, Ba, Be, Cd, Co, Cr totale, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn (3 replicati, ripetendo l'intera procedura, quando applicato il procedimento proposto; un solo replicato quando applicato il metodo normalmente in uso);
- della curva granulometrica (% in peso delle frazioni granulometriche $D > 4\text{mm}$; $2\text{ mm} < D \leq 4\text{ mm}$; $1\text{ mm} < D \leq 2\text{ mm}$; $0,5\text{ mm} < D \leq 1\text{ mm}$; $D \leq 0,5\text{ mm}$;) del materiale MP1 (un solo replicato).

I dati riassuntivi della prova WASTE-META-2 (soluzione di riferimento MR2) sono riportati nel prospetto B.3.

Prospetto B.3 - Dati riassuntivi della Prova WASTE-META-2 (soluzione di riferimento MR2)

	N° dati totali	N° dati esclusi	Media robusta (µg/l)	Scarto tipo robusto relativo %	Valore di preparazione (µg/l)
As	9	0	10,2	5,6	10
Ba	11	0	302	5,0	300
Be	11	0	5,04	11,6	5
Cd	9	0	2,12	8,0	2
Co	10	0	10,2	3,0	10
Cr	11	0	19,4	7,6	20
Cu	11	0	20,0	8,5	20
Mo	11	0	198	6,3	200
Ni	10	0	9,93	7,9	10
Pb	10	1	10,1	8,1	10
Sb	10	0	5,02	5,8	5
Se	8	0	1,85	15,3	2
V	11	0	303	3,3	300
Zn	11	0	203	4,2	200

I dati riassuntivi della prova WASTE-META-2 (scoria nera MP1) sono riportati nel prospetto B.4. In grassetto i dati relativi a Ba, Mo, V. Sempre nel prospetto B.4 sono riportati, a titolo di confronto, i risultati relativi al materiale MP2, analizzato nella prova WASTE-META-1.

Prospetto B.4 - Dati riassuntivi della prova WASTE-META-2 (scoria nera MP1)

Procedimento proposto nella Prassi di Riferimento							Procedimento in uso nel laboratorio			
	N° dati Totali	N° dati esclusi	Media robusta, µg/l	Scarto tipo robusto relativo %	MP2 Media robusta, µg/l	MP2 Scarto tipo robusto relativo %	N° dati totali	N° dati esclusi	Media robusta, µg/l	Scarto tipo robusto relativo %
As	5	0	0,2	33,2	0,2	51,0	6	0	0,4	53,3
Ba	11	0	414	17,5	397,2	20,3	11	0	471,3	31,2
Be	1	0	<0,1	-	<0,1	-	1	0	<0,1	-
Cd	3	0	<0,1	-	<0,1	-	3	0	<0,1	-
Co	3	0	<0,1	-	0,3	124,5	3	0	<0,1	-
Cr	8	0	1,5	75,4	1,0	80,9	8	0	2,4	54,7
Cu	4	0	2,3	123,0	1,5	87,8	4	0	1,9	103,0
Hg	5	1	<0,1	-	0,6	89,8	6	0	0,6	145,8
Mo	11	1	29,7	23,2	26,1	17,9	11	0	44,0	39,1
Ni	3	0	<0,1	-	0,9	85,6	3	0	0,2	16,1
Pb	4	1	0,2	35,9	1,1	121,7	4	1	0,1	37,8
Sb	6	0	0,2	42,7	0,3	44,7	7	0	0,5	62,6
Se	5	0	0,8	88,4	0,6	47,7	5	0	1,1	47,0
V	11	1	114,2	10,9	113,1	10,3	11	1	150,5	7,4
Zn	7	1	3,9	72,2	9,5	107,8	7	3	8,9	67,2

I dati riassuntivi della prova WASTE-META-2 (curva granulometrica del materiale MP1) sono riportati nel prospetto B.5. Sempre nel prospetto B.5 sono riportati, a titolo di confronto, i valori ottenuti dal laboratorio di riferimento nelle verifiche dei requisiti di omogeneità del materiale MP1.

Prospetto B.5 - Dati riassuntivi della prova WASTE-META-2 (curva granulometrica del materiale MP1)

Frazione granulometrica	N° dati	% in peso	Scarto tipo robusto relativo %	% in peso (Laboratorio di riferimento)	Scarto tipo robusto relativo % (Laboratorio di riferimento)
D > 4mm	11	81,6	1,0	81,95	0,54
2 mm < D ≤ 4 mm	11	9,4	5,3	9,27	5,11
1 mm < D ≤ 2 mm	11	4,2	9,5	4,09	0,14
0,5 mm < D ≤ 1 mm	11	2,0	0	2,17	1,60
D ≤ 0,5 mm	11	2,8	14,3	2,52	3,20

BIBLIOGRAFIA

- [1] UNI EN 1744-3:2003, Prove per determinare le proprietà chimiche degli aggregati - Preparazione di eluati per dilavamento di aggregati
- [2] UNI EN 12457-4, Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi - Parte 4: Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg, per materiali con particelle di dimensioni minori di 10 mm (con o senza riduzione delle dimensioni)
- [3] UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010, Valutazione della conformità - Requisiti generali per prove valutative interlaboratorio
- [4] UNI ISO 13528:2016, Metodi statistici utilizzati nelle prove valutative mediante confronti interlaboratorio





Membro italiano ISO e CEN
www.uni.com
www.youtube.com/normeuni
www.twitter.com/normeuni
www.twitter.com/formazioneuni
www.linkedin.com/company/normeuni

Sede di Milano
Via Sannio, 2 - 20137 Milano
tel +39 02700241, Fax +39
0270024375, uni@uni.com

Sede di Roma
Via del Collegio Capranica, 4 - 00186 Roma
tel +39 0669923074, Fax +39 066991604,
uni.roma@uni.com