

ALMA MATER STUDIORUM A.D. 1088
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea in Scienze Geologiche

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Relazione di Laurea

Analisi di residui solidi industriali
pre e post trattamento idrometallurgico
per la valutazione del potenziale recupero
di materie prime critiche

Candidato

Enrico Giangiulio

Relatore

Prof. Roberto Braga

Correlatore

Dott. Valerio Funari

Sessione Ottobre 2015
Anno Accademico 2014-2015

INDICE

1	INTRODUZIONE.....	2
2	INQUADRAMENTO DELL' ARGOMENTO CON ANALISI BIBLIOGRAFICA	3
2.1	Critical raw materials (CRM)	3
2.2	Cosa sono i residui solidi da termovalorizzazione?	4
2.2.1	Bottom ash.....	4
2.2.2	Fly ash	5
2.3	Riutilizzo scarti termovalorizzatore.....	7
2.3.1	Riutilizzo bottom ash.....	7
2.3.2	Riutilizzo fly ash.....	7
2.4	Scarti ceramici	8
3	MATERIALI E METODI.....	9
3.1	Descrizione campioni	9
3.1.1	Campioni RAW	9
3.2	Procedura di leaching.....	10
3.2.1	Prelavaggio	10
3.2.2	Leaching chimico	10
3.3	Preparazione pasticche di polvere pressata.....	11
3.4	Determinazione della perdita al fuoco (LOI).....	11
3.5	Spettrometria XRF e strategie di quantificazione.....	12
3.6	Equazione di rimozione	12
4	DESCRIZIONE DEI RISULTATI	13
4.1	Composizione dei residui solidi analizzati	13
4.1.1	RN1.....	13
4.1.2	MC2-2.....	15
4.2	Valutazione del grado di recupero	17
4.2.1	RN1	17
4.2.2	MC2-2.....	18
5	CONCLUSIONI.....	20
6	BIBLIOGRAFIA.....	21
7	ALLEGATI.....	22

1 INTRODUZIONE

E' noto che l'Italia è un paese povero di materie prime, basti pensare che nel 2013 l'estrazione interna di risorse naturali si è attestata sulle 391 milioni di tonnellate, tuttavia non sono state sufficienti per soddisfare la domanda interna e perciò si è ricorso all'importazione di 298 milioni di tonnellate di materie prime (ISPRA, 2015). Al contrario nello stesso anno sono stati esportati prodotti solamente per 146 milioni di tonnellate, pari al 28% dell'Input materiale diretto, dato dalla somma dell'estrazione interna e importazioni. La bilancia commerciale fisica permette di classificare l'Italia come consumatrice netta di risorse. Le importazioni nette italiane nel 2013 ammontano, infatti, a 152 milioni di tonnellate. Si tratta di materiali che sono trasformati in emissioni e rifiuti all'interno del nostro sistema socioeconomico (ISPRA, 2015).

Solo di rifiuti solidi urbani (RSU) nell'anno 2013 sono stati prodotte 30 milioni di tonnellate, delle quali il 37% finisce in discarica, la quale, resta ancora la forma di smaltimento più diffusa (Fig. 1.1). Il riciclaggio delle varie frazioni compresa quella organica raggiunge il 38.7% e infine il 18.2% viene incenerito con recupero di energia (ISPRA, 2015).

E' indubbio perciò, che l'azione dei termovalorizzatori ricopra una posizione importante nella gestione dei rifiuti sia dal punto di vista ambientale che dal punto di vista economico per il recupero di energia. Infatti, il trattamento termico dei RSU

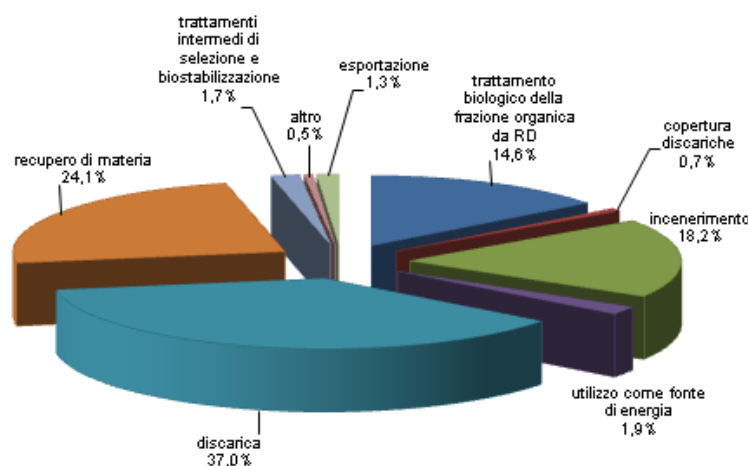


Figura 1.1: Gestione percentuale RSU (ISPRA 2015).

ha due grandi vantaggi: la riduzione del volume di RSU fino al 90% e la riduzione della reattività chimica di componenti organiche inquinanti (diossine). Questa forte riduzione provoca una grande concentrazione di metalli pesanti nei residui solidi da termovalorizzazione, in particolar modo nelle *fly ash* (letteralmente: ceneri volanti) le quali, diversamente dalle *bottom ash* (ceneri pesanti o scorie), hanno un alto contenuto di Zn e Pb e sono quindi classificate come rifiuti pericolosi (Nagib e Inoue, 2000; Funari et al. 2016).

I residui solidi da termovalorizzazione possono diventare interessanti dal punto di vista del recupero delle materie prime secondarie. Come riportato da Funari et al. (2014), i *bottom* e *fly ash* mostrano, per alcuni elementi, concentrazioni comparabili con i valori della crosta continentale superiore (UCC) e con i valori soglia che rendono conveniente l'estrazione mineraria convenzionale (Tab. 2.3). In particolar modo è possibile considerare i residui solidi da termovalorizzazione come una sorgente alternativa dei cosiddetti "*critical raw materials*" (CRM), individuate dalla Commissione Europea perché importanti per la nostra economia e, allo stesso tempo, a rischio di approvvigionamento.

Il recupero di metalli importanti da residui caratterizzati da un alto tasso di impurità (cioè metalli senza importanza economica) e dalla forte alcalinità è un tema di ricerca importante nel contesto europeo. I metodi di estrazione più utilizzati sono quelli di separazione fisica (setacciatura, flottazione, separazione magnetica) e chimica. In quest'ultimo caso, le tecniche idrometallurgiche (leaching acidi e/o alcalini; bioleaching) sono quelle più utilizzate.

Lo scopo di questo studio è di determinare la percentuale di recupero di alcuni CRM da residui solidi che hanno già subito trattamenti idrometallurgici. Oltre ai residui solidi da termovalorizzazione verranno considerati anche i materiali di scarto provenienti dall'industria ceramica, le quali altrettanto ricche in metalli finirebbero altrimenti stoccate in discarica o usate come additivi nel settore delle costruzioni.

2 INQUADRAMENTO DELL'ARGOMENTO CON ANALISI BIBLIOGRAFICA

2.1 Critical raw materials (CRM)

Per *materie prime critiche* (d'ora in poi CRM) si intendono quelle materie prime non-energetiche e non-agricole, considerate fondamentali per l'economia dell'Unione Europea e con un alto rischio associato al loro approvvigionamento (Fig. 2.1).

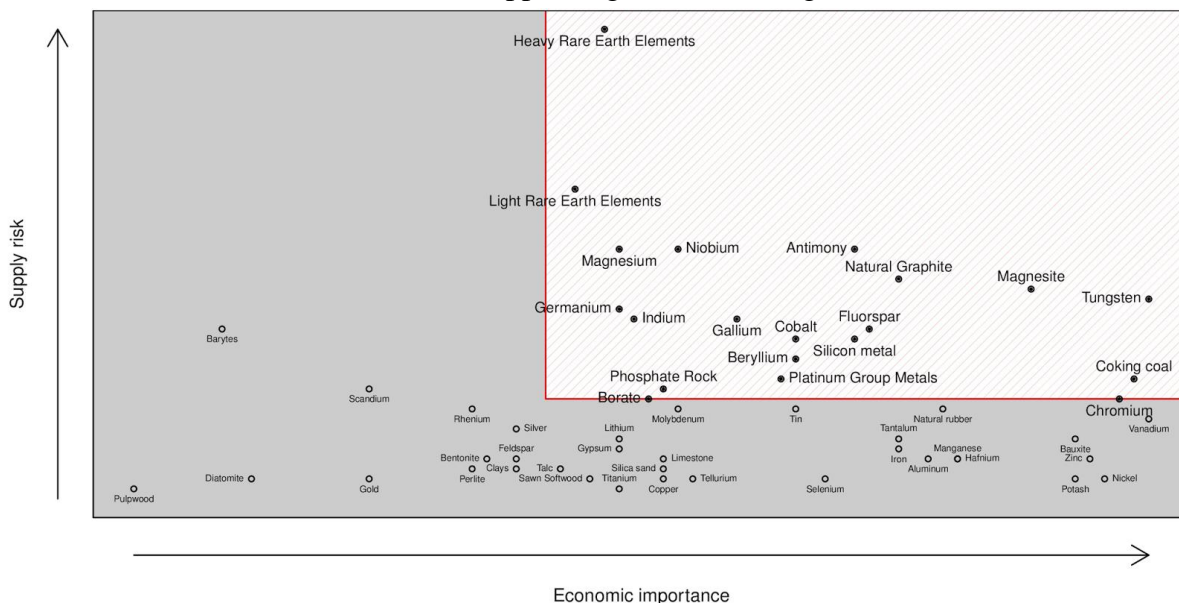


Figura 2.1: Valutazione di criticità per l'anno 2013 (Report on critical raw materials for the UE, 2014).

Le CRM sono fondamentali per molti settori industriali europei, ma sono messe a rischio dalla scarsità e dalle interruzioni nella fornitura. È quindi vitale che l'Europa sviluppi strategie per soddisfare la domanda di materie prime e materie prime secondarie.

L'elenco più recente delle CRM è stato redatto nel 2013, da una commissione costituita appositamente, che su 54 materiali candidati (Tab. 2.1), ne ha selezionati 20 (Tab. 2.2) considerati critici (Report on critical raw materials for the EU, 2014).

Tabella 2.1: Lista degli elementi candidati a CRM.

Alluminio	Antimonio	Barite	Bauxite	Bentonite	Berillio	Tellurio
Borati	Carbone Coke	Cromo	Argille (e caolino)	Cobalto	Rame	Stagno
Diatomite	Feldspati	Fluorite	Gallio	Germanio	Oro	Titanio
Gesso	Afnio	Indio	Minerali ferrosi	Calcare	Litio	Tungsteno
Magnesite	Magnesio	Manganese	Molibdeno	Grafite naturale	Gomma naturale	Vanadio
Nickel	Niobio	Perlite	Minerali fosfati	Metalli del gruppo del Platino	Potassa	Zinco
Pasta di legno	Terre rare pesanti	Terre rare leggere	Renio	Legno dolce segato	Scandio	
Selenio	Sabbia silicea	Silicio metallico	Argento	Talco	Tantalio	

Tabella 2.2: Critical raw materials (2013).

Antimonio	Berillio	Borati	Cromo	Cobalto	Carbone Coke	Feldspati
Gallio	Germanio	Indio	Magnesite	Magnesio	Grafite naturale	Niobio
Metalli del gruppo del Platino	Minerali fosfati	Terre rare pesanti	Terre rare leggere	Silicio metallico	Tungsteno	

2.2 Cosa sono i residui solidi da termovalorizzazione?

I termovalorizzatori sono impianti atti al trattamento termico dei RSU e rifiuti speciali con lo scopo di sfruttarne il potere calorifico per produrre energia elettrica e allo stesso tempo ridurre massa, volume e agenti inquinanti. Il processo di combustione, che raggiunge temperature comprese tra gli 850 e 1100 °C, produce una serie di residui, dei quali i principali sono le ceneri pesanti o scorie (*bottom ash*) e ceneri volanti (*fly ash*).

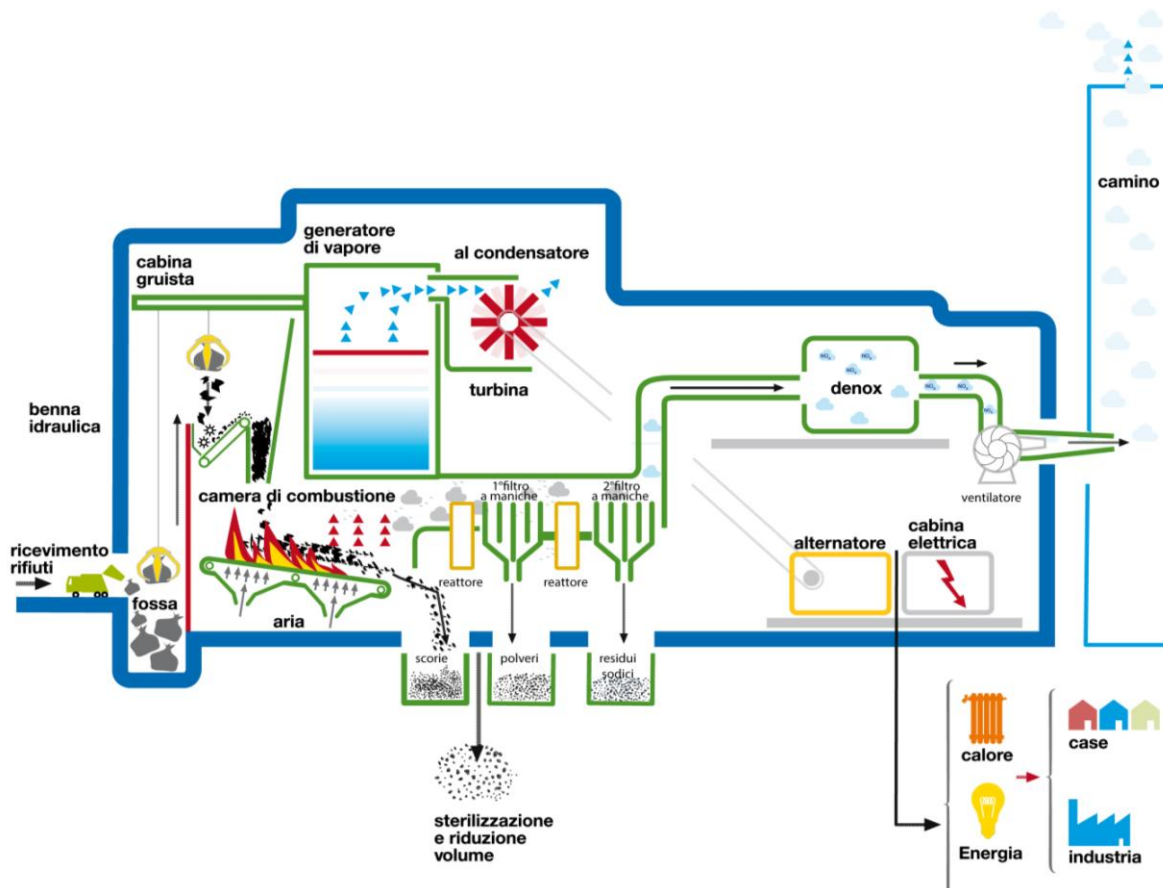


Figura 2.1: Schema termovalorizzatore (gruppohera.it).

2.2.1 Bottom ash

Le *bottom ash* (BA) sono un miscuglio eterogeneo di scorie, metalli ferrosi e non, ceramica, vetro, materiali refrattari vari, materia organica incombusta e materiale caduto attraverso la grata della fornace. Hanno una densità a secco di 950 kg/m³ o superiore, con una densità relativa di 1.5-2 per la frazione fine e 1.8-2.4 per la frazione grossolana (Wiles, 1993).

Esse rappresentano l'85-90% delle ceneri prodotte e vengono raccolte alla base della camera di combustione. Per ogni tonnellata di RSU bruciati vengono prodotte approssimativamente 270 kg di *bottom ash* (Karagiannidis et al.).

I principali componenti che le costituiscono sono: SiO₂ (9.1-30.8 g/100g), CaO (1.2-24.0 g/100g), Al₂O₃ (1.9-11.0 g/100g) e FeO (0.4-15 g/100g) (Tab 2.3).

Diversamente dalle FA ricche di metalli pesanti, le BA sono classificate come "rifiuti speciali non pericolosi" e dopo un processo separazione magnetica dai frammenti metallici più grossolani possono essere stoccate in discarica.

2.2.2 Fly ash

Le *fly ash* (d'ora in poi FA), sono un particolato molto fine generato nella fornace degli impianti di incenerimento dei rifiuti solidi urbani, il quale subisce diverse fasi di trattamento (*scrubber*, filtri elettrostatici, addizione di calce o soda) attraverso il sistema APC (*Air Pollution Control*) prima di essere rilasciato in atmosfera. (Funari et al., 2016).

Generalmente rappresentano solo il 10–15% di tutti i residui solidi prodotti (Kalogirou, 2009). Sono composte prevalentemente di: CaO (8.6–32.2 g/100g), SiO₂ (2.4–23.6 g/100g), Na (1.6–10.38 g/100g), K (1.3–10.0 g/100g) e Al (1.8–8.18 g/100g) (Tab. 2.3).

A causa della volatilizzazione, della seguente condensazione e dei processi di concentrazione che avvengono durante la combustione, le FA presentano un alto contenuto di elementi volatili (Ba, Cl, Pb, Sb, Sn, S, and Zn), sali solubili, sostanze organiche tossiche (diossina) e altri microinquinanti. Inoltre, già nell'impianto di termovalorizzazione le FA vengono miscelate con NaOH o CaO. Per queste ragioni, questi residui dell'incenerimento vengono classificati come pericolosi e pertanto è obbligatorio un trattamento prima del loro smaltimento finale (Karagiannidis, 2013).

Proprio per questa caratteristica di concentrazione di metalli esse sono oggetto di numerosi studi riguardo al recupero per mezzo di trattamenti termici e idrometallurgici.

Tabella. 2.3: Concentrazione media di letteratura comparata con Crosta continentale superiore (UCC) e concentrazione tipica dei minerali. Gli elementi maggiori (da SiO₂ a P₂O₅) sono riportati in g/100 g di ossidi, elementi minori e in traccia (da Ag a Zr) in mg/kg. (Funari et al. 2013).

Element	Literature data (BA) ^a	Literature data (FA) ^a	UCC ^b	Ore concentration ^c
	Min-max	Min-max	Average	Min-max
SiO ₂	9.1–30.8 (10)	2.4–23.6 (9)	66.6	–
TiO ₂	0.3–1.8 (10)	0.53–1.5 (8)	0.64	–
Al ₂ O ₃	1.9–11.0 (11)	1.8–8.18 (9)	15.4	–
FeO	0.4–15.0 (11)	0.6–4.83 (9)	5.04	–
CaO	1.2–24.0 (11)	8.6–32.2 (9)	3.59	–
MnO	0.001–0.41 (11)	0.02–0.27 (9)	0.10	–
MgO	0.04–3.1 (11)	0.82–3.1 (8)	2.48	10–40
K ₂ O	0.08–1.6 (11)	1.3–10.0 (9)	2.80	–
Na ₂ O	0.3–4.2 (11)	1.6–10.38 (9)	3.27	–
P ₂ O ₅	0.1–2.4 (9)	0.4–2.49 (8)	0.15	–
Ag	<0.29–36.9 (3)	3.9–34 (3)	0.05	–
As	0.12–189 (12)	0.7–307 (4)	4.80	1000–40,000
Au	<0.11–2.2 (4)	<1–2.2 (2)	0.002	<5–30
Ba	69–3990 (12)	12–1870 (8)	628	590,000
Be	1.2–6 (2)	2.4–7.6 (1)	2.10	3000–50,000
Bi	0.35–57 (2)	6–150 (3)	0.16	–
Cd	0.35–70.5 (11)	72–456 (5)	0.09	1000–10,000
Ce	15.1–51.0 (10)	2.85–18 (5)	63.0	18,000–300,000
Co	6–350 (10)	6.7–262 (4)	17.3	500–3000
Cr	20.4–3170 (11)	120–2026 (5)	92.0	310,000
Cs	0.78–15.3 (3)	9.0–110 (1)	4.90	–
Cu	190–25,100 (12)	330–5530 (9)	28.0	5000–20,000
Dy	0.79–3 (3)	0.16 (1)	3.90	430–47,000
Er	0.72–2 (3)	0.39 (1)	2.30	13–29,000
Eu	0.25–1 (5)	0.06–2 (2)	1.00	220–1100
Ga	7.84–24 (4)	3–18 (3)	17.5	100–1000
Gd	1.7–5.03 (3)	0.59–2.6 (2)	4.00	650–21,000
Hf	2.33–42.0 (2)	–	5.30	–
Ho	0.30–0.43 (2)	0.18 (1)	0.83	16–11,000
La	2–30.5 (5)	1.76–6.6 (2)	31.0	2600–180,000
Li	–	40–110 (1)	24.0	–
Lu	0.02–0.17 (2)	<1 (1)	0.31	<2200
Mo	2.5–280 (3)	4.6–489 (4)	1.10	<10,000
Nb	2–12 (2)	12–16 (1)	12.0	4100–21,000
Nd	6.4–20 (4)	1.35–7 (2)	27.0	6000–98,000
Ni	7–4280 (12)	17–614 (6)	47.0	15,000–30,000
Pb	74.7–13,700 (12)	640–5500 (9)	17.0	300,000–400,000
Pr	1.78–5.5 (3)	0.53 (1)	7.10	1600–33,000
Sb	7.6–432 (7)	59–2107 (6)	0.40	27,000
Sc	1.3–22 (4)	0.6–4 (2)	14.0	20–130,000
Sm	1.32–5 (4)	<0.1–1 (2)	4.70	690–16,000
Sn	2–470 (6)	240–5880 (7)	2.10	4000
Sr	85–1000 (9)	150–740 (7)	320	–
Ta	2.47–14.2 (4)	1.2–43 (1)	0.90	<410
Tb	0.18–3 (4)	0.07–2 (2)	0.70	45–53,000
Tm	0.01–0.18 (2)	–	0.30	3–4900
U	0.75–1.97 (2)	–	2.70	–
V	20–122 (6)	<10–86 (4)	97.0	500–13,000
W	9.7–40.4 (6)	6.2–629 (3)	1.90	<15,000
Y	2.0–79 (5)	0.9–14 (3)	21.0	–
Yb	0.55–5 (3)	0.20–2 (3)	1.96	3–34,000
Zn	10–20,000 (11)	3800–16,800 (8)	67.0	50,000–150,000
Zr	41–1200 (9)	20–480 (4)	193	–

The “–” means data not available.

^a The number of literature sources used to define the range in the tables is reported in parentheses. The sources were: Allegrini et al. (2014), Hasegawa et al. (2014), Sekito et al. (2014), De Boom and Degrez (2012), Bayuseno and Schmahl (2010), Muchova et al. (2009), Hyks (2009), Zhao et al. (2008), Chung et al. (2007), Jung and Osako (2007), Wan et al. (2006), Fujimori et al. (2004), Chandler et al. (1997), Kida et al. (1996).

^b The upper continental crust (UCC) mean values are from Rudnick and Gao (2014).

^c Ore concentrations are from Allegrini et al. (2014) and reference therein.

).

2.3 Riutilizzo scarti termovalorizzatore

2.3.1 Riutilizzo *bottom ash*

A valle di trattamenti preliminari che rendano le ceneri pesanti idonee al riutilizzo, le scorie possono essere riutilizzate in virtù delle loro caratteristiche chimico-fisiche e proprietà tecniche.

Si riportano di seguito alcuni dei più comuni riutilizzi tratti da http://rsaonline.arpa.piemonte.it/rsa2009/rapporto_2009/index898e.html:

- sottofondi stradali: le scorie miscelate con sabbia, cemento e acqua vengono utilizzate come massetto stradale.
- conglomerati bituminosi: le scorie sono aggiunte a inerti e bitume per ottenere la sovrastruttura stradale.
- materiale ceramico: le scorie vengono utilizzate in sostituzione della sabbia o della calcite nella produzione di piastrelle.
- calcestruzzi e malte: le caratteristiche delle scorie sono simili a quelle delle marne naturali.
- cemento (eco-cemento): le scorie possono sostituire la pozzolana naturale e le materie prime naturali per ottenere eco-cemento tipo Portland oppure eco-cemento a rapido indurimento (blocchi, massetti autobloccanti, pannelli in legno cemento).
- infrastrato e coperture di discariche: le scorie vengono miscelate con bentonite per favorire la permeabilità e la stabilità degli strati.

2.3.2 Riutilizzo *fly ash*

Lo smaltimento delle FA in discarica è attualmente la principale scelta adottata nella gestione dei residui solidi da termovalorizzazione. Tuttavia, misure più stringenti per le discariche di rifiuti speciali, in combinazione con una emergente *filosofia del riciclo*, incoraggia il riciclo e il riuso di questi rifiuti.

Nel riutilizzo di questi materiali vanno considerati tre fattori principali atti a rendere idonee queste ceneri ad una eventuale applicazione: fattibilità del processo, prestazioni tecniche e impatto ambientale. Analizzati questi tre caratteristiche sono nove le possibili applicazioni alternative (elencate da Ferreira et al. 2003):

- Produzione di cemento: le FA vengono utilizzate come fonte alternativa di minerali silicati e alluminosilicati nella produzione di cementi tipo Portland.
- Calcestruzzo: FA contengono in percentuali minori minerali tipici del cemento. Questo significa possono essere usate come parziale sostituto nella produzione del mix di calcestruzzo, come già avviene con le ceneri della combustione del carbone.
- Ceramica: grazie all'alto contenuto di silice vengono utilizzate come alternativa ai materiali inerti negli impasti ceramici.
- Vetro e vetro-ceramica: l'alto contenuto in silice permette, una volta fuse, di produrre sostanze vetrose di vario tipo.
- Pavimentazione stradale: utilizzate come sostituto di sabbia e/o cemento nella stabilizzazione del fondo stradale.
- Argini: un suolo utilizzato per la costruzione di un argine che non presenta le giuste proprietà geotecniche può essere addizionato con FA con lo scopo di sfruttarne le caratteristiche pozzolaniche e renderlo quindi più solido.
- Arricchimento dei suoli: le FA essendo ricche di P e K possono essere usate come rimpiazzo ai fertilizzanti commerciali.

- Materiali assorbenti: essendo ricca di minerali alluminosilicatici le FA possono essere utilizzate nel processo di sintesi artificiale di zeolite.
- Filtraggio fanghi: è stato provato che le FA possono essere utilizzate come coadiuvante di filtrazione per il trattamento dei fanghi di acque reflue.

2.4 Scarti ceramici

Gli scarti ceramici sono tutti quei rifiuti generati dall'industria ceramica, la quale in Italia conta 156 imprese con una produzione di 363.3 milioni di metri quadrati, in prevalenza situati in Emilia-Romagna, che conta 95 imprese (confindustriaceramica.it).

Il ciclo produttivo genera una serie di residui di lavorazione ed altri derivanti dalle fasi di depurazione dei fumi e delle acque, i quali sono caratterizzati dalla forte presenza di minerali ed altri elementi, che in questo studio verranno indagati come fonte di materie prime seconde.

Visti i costi di smaltimento molto elevati, la maggior parte degli stabilimenti presenta un fattore di riutilizzo dei rifiuti molto alto, i quali vengono riutilizzati pressoché esclusivamente come costituenti degli impasti nei quali vanno a rimpiazzare le materie prime naturali (Barbieri et al., 2012).

3 MATERIALI E METODI

3.1 Descrizione campioni

Sono stati analizzati due tipologie di residui solidi campionati da Roberto Braga e Valerio Funari nel maggio del 2013:

- FA raccolte dal sistema APC di un impianto di termovalorizzazione prima di ogni processo chimico e denominate RN1.
- Residui di lavorazione di industria ceramica e denominati MC2-2. Il campione rappresenta lo scarto totale prodotto durante la produzione industriale di ceramiche. Come tale, contiene sfridi di lavorazione (materiale crudo e cotto), polverini e fanghi (resi palabili) prodotti durante varie fasi del processo industriale. A causa della forte eterogeneità granulometrica gli scarti sono stati passati al setaccio con apertura 0.56 mm e solo la parte fine è stata considerata nel corso dello studio

3.1.1 Campioni RAW

Da questi residui solidi si sono ottenuti i due campioni iniziali, chiamati RAW, di seguito descritti:

- RN1 RAW

Si presenta come un particolato fine ed uniforme dalla granulometria di circa 40 μm e di colore grigio chiaro (Fig. 3.1). In virtù della propria affinità igroscopica forma degli agglomerati di dimensioni millimetriche facilmente sfaldabili al tatto.



Figura 3.1: Campione RN1 RAW.

- MC2-2 RAW

Polvere fine di granulometria inferiore a 0.56 mm di colore grigio tendente al marrone (Fig. 3.2). Al suo interno si notano piccoli frammenti vetrosi bianchi opachi.



Figura 3.2: Deposito residui MC2-2.

3.2 Procedura di leaching

La procedura di leaching è stata svolta dal correlatore dott. Valerio Funari nell'ambito del suo dottorato di ricerca. I campioni raw sono stati sottoposti dapprima a un prelavaggio con acqua deionizzata e in seguito a leaching acido, alcalino e composito acido-alcalino, con lo scopo di valutarne il grado rimozione di elementi potenzialmente interessanti come materie prime secondarie.

3.2.1 Prelavaggio

I campioni raw sono stati sottoposti ad un prelavaggio con acqua distillata al fine di rimuovere componenti solubili (Ca, Cl, Na, K), i quali possono influire negativamente con il processo di leaching (Nagib e Inoue, 2000).

Con un rapporto liquido-solido di 10:1, il materiale è stato per tre volte lavato e centrifugato per separarne le due fasi. Dopo la separazione, il residuo solido denominato "WW" (water washed) è stato asciugato a 105 °C per 24 ore prima di essere utilizzato.

3.2.2 Leaching chimico

Il trattamento di leaching acido ha visto i campioni WW (10% v/v) e acqua distillata (90% v/v) inseriti in un reattore da 2 L fornito di agitatore e sistema di aerazione, reagire 30 minuti con 4 M H₂SO₄ per mezzo di titolatore (T70, Mettler-Toledo) al raggiungimento del pH 1 (Fig. 3.3). Infine il precipitato solido è stato separato dalla soluzione usando un sistema di filtraggio a vuoto e un filtro in fibra di vetro da 45 µm (Funari et al., *sottomesso*). Per il leaching alcalino, la procedura segue quella descritta in precedenza, ma con l'ovvia differenza che a posto dell'acido è stata usata una soluzione di NaOH fino al raggiungimento del pH 14. Infine, il leaching combinato utilizzato per valutare la selettività dell'estrazione di metalli ha comportato prima il leaching acido e poi quello alcalino. Dopo ogni trattamento di leaching si sono ottenuti campioni di residuo solido che sono stati così denominati:

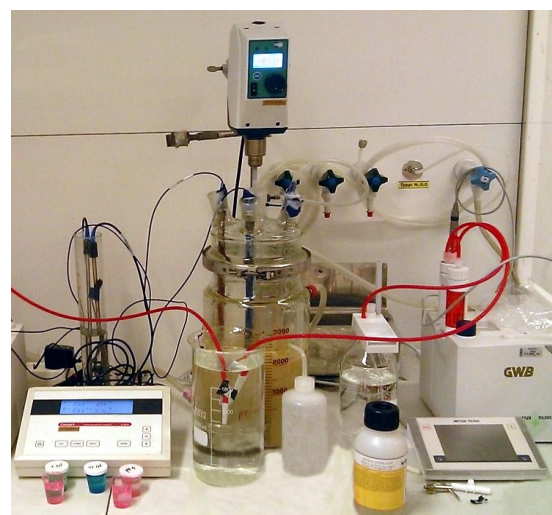


Figura 3.3: Apparecchiatura utilizzata per le operazioni di leaching (gentile concessione del dott. Valerio Funari)

Tabella 3.1: Nome di campioni con relativo tipo di trattamento subito.

Campione	Trattamento subito
RN1 pH1	Leaching acido
RN1 pH14	Leaching alcalino
RN1 COMB	Leaching combinato
RN1 WW	Pre-lavaggio con acqua deionizzata
MC2-2 pH1	Leaching acido
MC2-2 pH14	Leaching alcalino
MC2-2 COMB	Leaching combinato
MC2-2 WW	Pre-lavaggio con acqua deionizzata

I campioni sopra riportati (Tab. 3.1) sono stati sottoposti ad analisi chimiche durante il lavoro di tesi.

3.3 Preparazione pasticche di polvere pressata

Per ottenere la composizione chimica dei 2 campioni RAW e gli 8 campioni ottenuti dopo i vari attacchi chimici sono state preparate 10 pasticche di 4 cm di diametro su una base di acido borico in granuli (Fig. 3.4).

La polvere di ogni campione è stata preventivamente asciugata in forno a 50 °C per un giorno per evitare che l'umidità la facesse agglomerare durante la fase di polverizzazione che è stata svolta con un mortaio meccanico dotato di equipaggio di macinazione di agata. Infine 3g di polvere per ogni campione sono stati introdotti in un'apposita armatura seguito da un fondo di 10g di acido borico e compresso fino a 20 t con la pressa idraulica disponibile presso il Dipartimento BiGeA-Università di Bologna.



Figura 3.4: Pasticche di polvere pressata per l'analisi XRF.

3.4 Determinazione della perdita al fuoco (LOI)

Per stimare la massa dei campioni senza umidità, è stato effettuato il test di perdita al fuoco. Circa 0,7g di materiale contenuto in crogiuolo di platino, è stato messo in forno a muffola per una notte a 950 °C. Successivamente è stata calcolata la perdita di massa con una semplice proporzione (Tab. 3.2).

Tabella 3.2: Masse umide, masse secche e LOI dei campioni studiati.

Campione	Massa umida (g)	Massa secca (g)	Loi %
RN1 RAW	0,707	0,357	49,5
RN1 WW	0,779	0,636	18,3
RN1 pH 1	0,732	0,578	21,0
RN1 pH 14	0,746	0,579	22,5
RN1 COMB	0,726	0,541	25,5
MC2-2 RAW	0,809	0,739	8,8
MC2-2 WW	0,714	0,684	4,2
MC2-2 pH 1	0,726	0,685	5,7
MC2-2 pH 14	0,727	0,701	3,6
MC2-2 COMB	0,729	0,585	19,8

3.5 Spettrometria XRF e strategie di quantificazione

Le analisi sono state effettuate presso il “Laboratorio di Fluorescenza XRF” presso il dipartimento BiGeA dell’Università di Bologna. Lo spettrometro “Axios Panalytical” (Fig. 3.5) sfrutta il fenomeno della fluorescenza a raggi X per determinare la composizione chimica di solidi. In generale consiste nel bombardare con un tubo a raggi X la pasticca di polvere pressata per ionizzare gli atomi che lo compongono e in seguito analizzare la radiazione fluorescente secondaria emessa. Le radiazioni prodotte durante il processo di fluorescenza sono caratteristiche e assumono valori di energia ben determinati in funzione dell’elemento che viene eccitato.



Figura 3.5: Spettrometro Axios Panalytical.

La quantificazione avviene tramite rette di taratura che mettono in relazione la risposta strumentale (espressa in *kilo counts per second*, o *kcps*) con la concentrazione. Le rette di taratura vengono costruite per ogni elemento sulla base di materiali a composizione certificata. Nel corso di questo studio le rette di taratura sono state calcolate per mezzo del software “SuperQ” con l’eccezione delle rette di taratura per Sb, Zn, Mg e Cr. Per questi ultimi elementi sono state costruite rette ad hoc basate sull’analisi di campioni certificati con composizione simile a quelli sconosciuti.

3.6 Equazione di rimozione

Il grado di rimozione dei vari elementi dal solido iniziale, espresso in percentuale, è stato calcolato tramite l’equazione (1).

$$R_{ij} = \left(1 - \frac{c_{ij} * m_j}{c_{oij} * m_{oj}} \right) * 100\% \quad (1)$$

R_{ij} indica il grado di rimozione dell’elemento i nel campione j , c_{ij} è la concentrazione dell’elemento i nel campione j , c_{oij} è la stessa concentrazione nel campione non trattato (RAW), m_j è la massa del campione trattato e m_{oj} è la massa di quello non trattato.

Quando il risultato dell’equazione è di segno positivo, significa che la percentuale dell’elemento indagato nel solido finale è diminuita a causa della lisciviazione. Al contrario se è negativo la concentrazione dell’elemento sarà aumentata nel solido residuale dopo il leaching. Per gli elementi maggiori, il calcolo è stato fatto previa conversione della *percentuale in massa* degli ossidi a *parti per milione* degli elementi corrispondenti. I valori di concentrazione degli elementi e la massa dei campioni sono disponibili nell’allegato 7.2.

4 DESCRIZIONE DEI RISULTATI

Di seguito vengono descritti i risultati ottenuti, ponendo maggiore attenzione alle variazioni riscontrate nei CRM o in ogni caso in metalli economicamente importanti.

Gli elementi maggiori sono espressi in *wt%* (percentuale in massa), mentre quelli minori e in traccia in *mg/kg* (parte per milione).

4.1 Composizione dei residui solidi analizzati

4.1.1 RN1

Il **campione iniziale di cenere volante RN1 RAW** è ricco in CaO, SO₃, K₂O e SiO₂ (Tab. 4.1) e con una notevole perdita al fuoco (circa 50% in peso), che suggerisce l'alto grado di carbonatazione e idratazione del materiale. Per quanto riguarda gli elementi minori ed in traccia si riscontrano alte concentrazioni di Zn, Ba, Cr e As. Il **residuo solido dopo il prelavaggio (RN1 WW)** ha una composizione simile al precedente, ma impoverito dei metalli alcalini come K e Na, che sono più solubili in acqua, e si arricchisce di quelli che lo sono meno. La perdita al fuoco è molto più bassa rispetto al raw e comparabile con gli altri campioni. Tra i minori ed in traccia spiccano Zn, Ba, Cr e Sr.

Il residuo solido ottenuto dopo il leaching chimico con H₂SO₄ (RN1 pH1) ha sempre una composizione calc-silicatica e, come prevedibile, ha un'alta percentuale di zolfo (53%) dovuta al trattamento con H₂SO₄. Si vede una forte riduzione di Fe, P e Al. Tra i minori si notano buone concentrazioni di Zn, Ba, Cr, Sr e As. Il **residuo solido ottenuto dopo l'attacco alcalino (RN1 pH14)** ha una composizione paragonabile al WW; mostra solo una diminuzione nella quantità di S. Fra gli elementi minori ed in traccia sono presenti significative concentrazioni di Zn, Ba, Cr, Sr e As. Infine, il **residuo solido ottenuto dopo il leaching combinato (RN1 COMB)** è ricco in Ca, Si e Ti, mostra una forte flessione di tutte le altre componenti maggiori. Il valore della LOI paragonabile agli altri materiali trattati. Le concentrazioni dei minori sono paragonabili a quelle del pH1.

Tabella 4.1: Risultato delle analisi chimiche dei campioni RN1.

	RN1 RAW	RN1 WW	RN1 pH1	RN1 pH14	RN1 COMB
Elementi maggiori (wt.%)					
Al₂O₃	0,92	1,79	0,38	1,71	0,42
CaO	29,07	53,77	20,55	65,37	68,81
Fe₂O₃	0,30	0,96	0,09	0,64	0,42
K₂O	3,79	0,83	0,91	0,18	0,11
MgO	1,59	3,43	0,34	2,36	0,56
MnO	0,02	0,06	0,01	0,04	0,01
Na₂O	2,62	0,91	0,32	0,38	0,20
P₂O₅	0,33	0,41	0,06	0,25	0,08
SiO₂	3,48	5,95	3,22	3,58	2,14
TiO₂	0,27	0,79	0,21	0,60	0,85
SO₃	8,11	12,78	52,89	2,39	0,94
LOI (%)	49,52	18,34	21,02	22,49	25,47
Elementi minori e in traccia (mg/kg)					
As	199	182	152	183	170
Ba	346	1029	371	610	739
Ce	17	24	11	25	44
Co	<5	7	<5	<5	<5
Cr	263	587	244	350	339
Cs	11	13	5	10	<5
Cu	515	1412	195	845	335
Ga	19	23	14	19	15
La	8	7	<5	15	25
Mo	8	16	<5	7	<5
Nb	8	12	7	9	12
Nd	7	14	<5	15	28
Ni	24	57	19	38	29
Pb	2648	2369	2443	2532	2557
Rb	<5	78	38	87	93
Sb	3	7	2	6	6
Sc	<5	<5	<5	<5	<5
Sn	369	1210	205	1007	1072
Sr	244	367	165	276	120
Ta	4	4	4	4	4
Th	60	66	43	63	59
V	50	98	26	80	43
W	11	25	7	14	4
Y	<10	<5	<5	<5	<5
Zn	8016	14775	2933	9026	3324
Zr	74	120	49	95	103

4.1.2 MC2-2

Il campione degli scarti di industria ceramica **MC2-2 RAW** è ricco di SiO_2 , Al_2O_3 e NaO e K_2O (Tab. 4.2). Mostra bassa perdita al fuoco e per quanto riguarda i minori e in traccia, si rileva un'alta concentrazione di Zr, Cr, Ba, Sr e Zn.

I residui solidi **MC2-2 WW**, **MC2-2 pH1** e **MC2-2 pH14** non manifestano significative differenze di concentrazione rispetto al raw. Solo il materiale sottoposto a trattamento con H_2SO_4 mostra un (ovvio) leggero incremento di SO_3 . Le perdite al fuoco, tutte tra il 4-5%, sono invece quasi dimezzate rispetto al materiale di partenza.

Il materiale sottoposto a leaching combinato **MC2-2 COMB** è ricco di CaO , seguito da SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 . Questo campione presenta una composizione completamente diversa dagli altri, infatti domina la componente calcica a discapito di quella silicatica. Di particolare rilevanza è l'incremento del tenore di TiO_2 , il quale passa da 0.51 wt% nel raw a 2.21 wt% nel comb. Anche la perdita al fuoco appare sensibilmente più alta (19.8wt%). Fra gli elementi minori ed in traccia spiccano Zn e Ba accresciuti di un ordine di grandezza.

Tabella 4.2: Risultato delle analisi chimiche dei campioni MC2-2.

	MC2-2 RAW	MC2-2 WW	MC2-2 pH1	MC2-2 pH14	MC2-2 COMB
Elementi maggiori (mg/kg)					
Al₂O₃	16,35	15,97	15,19	16,69	1,34
CaO	0,91	1,05	0,35	0,92	64,12
Fe₂O₃	0,94	0,82	0,78	1,01	0,91
K₂O	1,50	1,56	1,50	1,56	0,36
MgO	0,70	0,69	0,44	0,67	1,05
MnO	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03
Na₂O	3,29	3,69	3,06	3,50	1,52
P₂O₅	0,13	0,10	0,05	0,08	0,30
SiO₂	66,87	71,35	71,65	71,41	6,49
TiO₂	0,51	0,51	0,51	0,54	2,24
SO₃	0,03	0,01	0,72	0,01	1,82
LOI (%)	8,76	4,23	5,74	3,59	19,82
Elementi minori e in traccia (mg/kg)					
As	11	10	9	9	193
Ba	821	845	770	778	1368
Ce	69	58	47	65	31
Co	60	58	49	61	8
Cr	1165	984	576	1218	1325
Cs	7	7	6	7	7
Cu	17	25	7	18	374
Ga	21	20	18	21	19
La	26	21	28	24	14
Mo	17	15	11	13	13
Nb	13	11	11	12	22
Nd	25	18	8	18	21
Ni	68	67	55	70	45
Pb	89	81	79	81	2814
Rb	95	94	97	96	149
Sb	1	1	1	1	10
Sc	15	24	13	14	<5
Sn	33	33	26	30	1382
Sr	555	562	435	521	398
Ta	4	4	4	4	4
V	44	43	38	44	90
W	17	17	15	16	13
Y	28	24	21	29	<5
Zn	465	425	208	409	5016
Zr	1845	1863	1650	1875	211

4.2 Valutazione del grado di recupero

Di seguito verrà discusso il grado di *rimozione percentuale (R%)* su un numero selezionato di elementi, e divisi tra *maggiori* ed *elementi minori e in traccia*. I valori del potenziale di rimozione di tutti gli elementi sono consultabile nell'allegato 7.2.

4.2.1 RN1

- Elementi maggiori

La figura 4.1 illustra come l'azione del semplice lavaggio con acqua (**WW**) porta ad una buona rimozione K e Na ($R > 75\%$), in favore di un arricchimento nel solido delle altre componenti.

Anche gli altri tipi di trattamenti rimuovono in modo molto efficiente Na e K.

Riguardo gli effetti del leaching acido (**pH1**), si nota un buon grado di rimozione su tutti gli elementi tranne che per Si e Ti. Il leaching alcalino (**pH14**) risulta poco efficace e porta in soluzione solo limitate quantità di P ($R = 50\%$) e Si ($R \sim 25\%$).

Per quanto riguarda il trattamento combinato (**COMB**) si nota un buon grado di recupero ($R > 75\%$) per tutti gli elementi maggiori tranne nel caso di Ti e Ca, che tendono a concentrarsi nel solido.

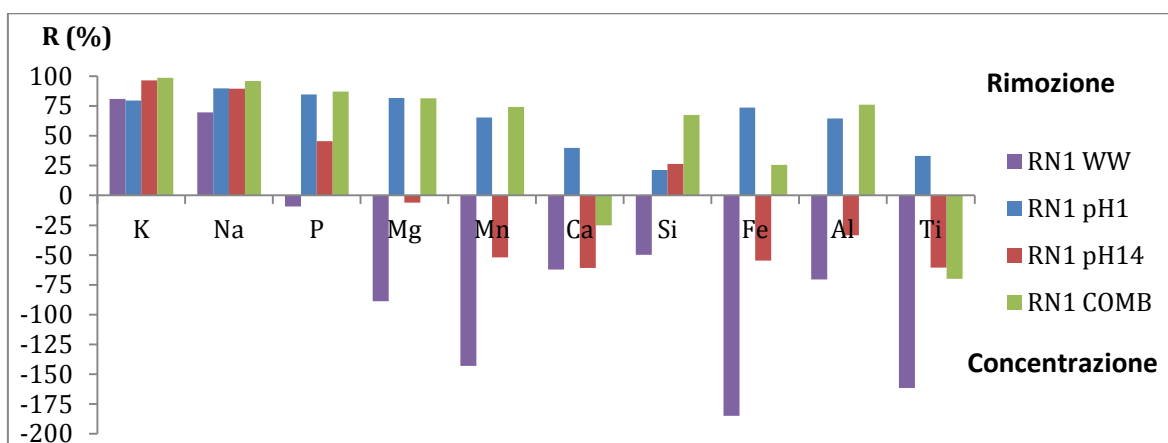


Figura 4.1: Indice di rimozione degli elementi maggiori dal campione RN1 RAW..

- Elementi minori e in traccia

Tranne che per l'As ($R=24\%$) il lavaggio con acqua deionizzata (**WW**) si dimostra inefficace nel rimuovere gli elementi dal raw (Fig. 4.2).

Come visto in precedenza, il leaching acido (**pH1**) mostra un'ottima capacità di rimozione su tutti gli elementi (R fino a 70%), con l'unica eccezione per il Ba ($R=9\%$). Il leaching alcalino (**pH14**), invece, si dimostra meno efficace e riesce a portare in soluzione solo discrete percentuali di As, Ga, Nb, Ta e Zn ($R=20-35\%$); tutti gli altri elementi tendono invece a rimanere nel solido. Infine, il grado di rimozione del trattamento combinato (**COMB**) risulta assimilabile, e in certi casi più efficace, di quello acido, tranne che nel caso di Ce, Nd, Sb e Ba i quali tendono invece ad accumularsi nel solido.

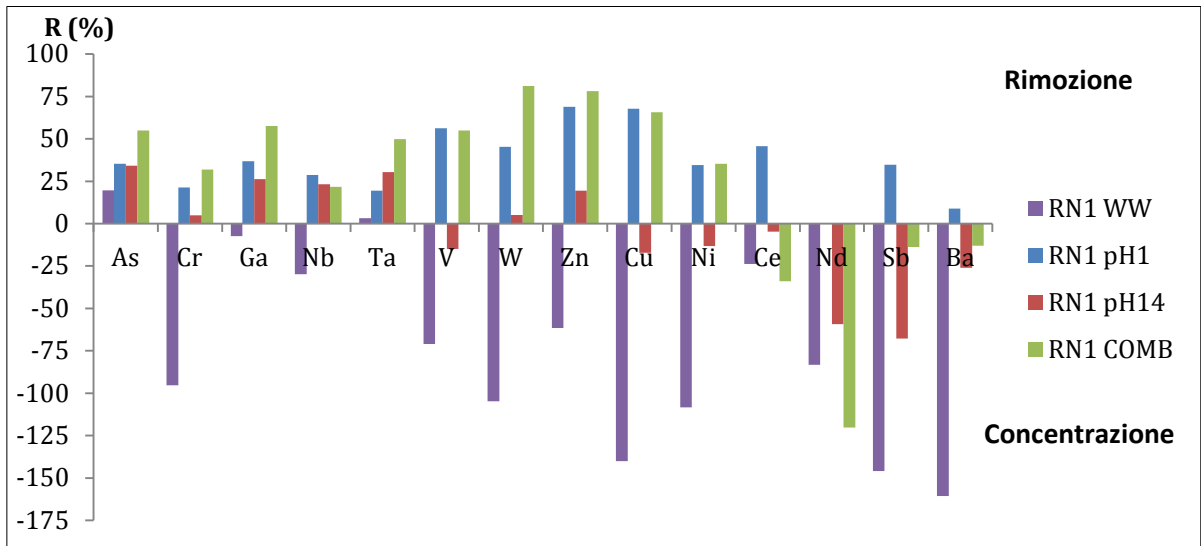


Figura 4.2: Indice di rimozione degli elementi minori ed in traccia dal campione RN1 RAW.

4.2.2 MC2-2

- Elementi maggiori

Si nota in figura 4.3 che il prelavaggio con acqua deionizzata (**WW**) rimuove basse percentuali di tutti gli elementi ($R=10-30\%$) con un picco del 56% nel Mn, ma risulta poco efficace con Ca e Na ($R<5\%$). L'attacco acido (**pH1**) produce gradi di rimozione assimilabili al precedente, ma con una maggiore efficacia nel caso di P, Mg e Ca ($R=45-65\%$). Il leaching alcalino (**pH14**), tranne che per il P ($R=44\%$), risulta inefficace.

Il leaching di tipo **COMB** mostra un ottimo grado di rimozione nel caso di K, Na, Si, Fe e Al ($R=50-95\%$). Il solido residuale ha un arricchimento di Ca e Ti rispettivamente di tre e due ordini di grandezza rispetto al campione raw.

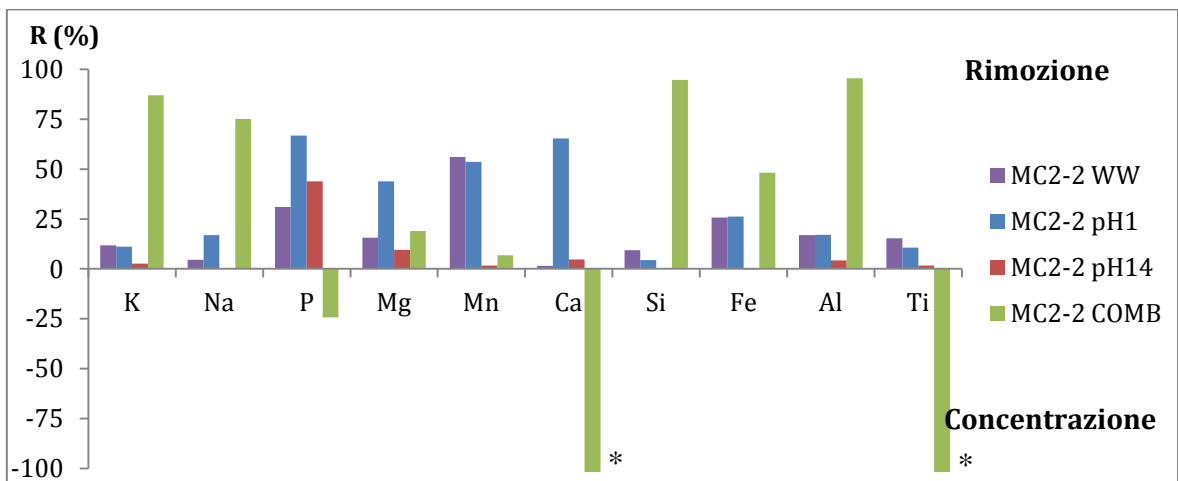


Figura 4.3: Indice di rimozione degli elementi maggiori dal campione MC2-2 RAW. * Valori <-100

- Elementi minori e in traccia

Tranne che per il Cu, il prelavaggio con acqua deionizzata (**WW**) permette la rimozione di tutti gli altri elementi ($R = 15-40\%$; Fig. 4.4). L'attacco acido (**pH1**) è efficace nella rimozione di tutti gli elementi ($R = 6-66\%$), mentre il leaching alcalino (**pH14**) dimostra una rimozione poco efficiente ($R < 25\%$). Il leaching combinato (**COMB**) mostra un comportamento peculiare: As, Zn, Cu e Sb non sono per niente rimossi dalla fase liquida e risultano nettamente arricchiti nel residuo solido. Per quando riguarda i restanti elementi si nota un grado di rimozione notevole per il Co ($R > 90\%$) e le Terre Rare leggere ($R > 70\%$).

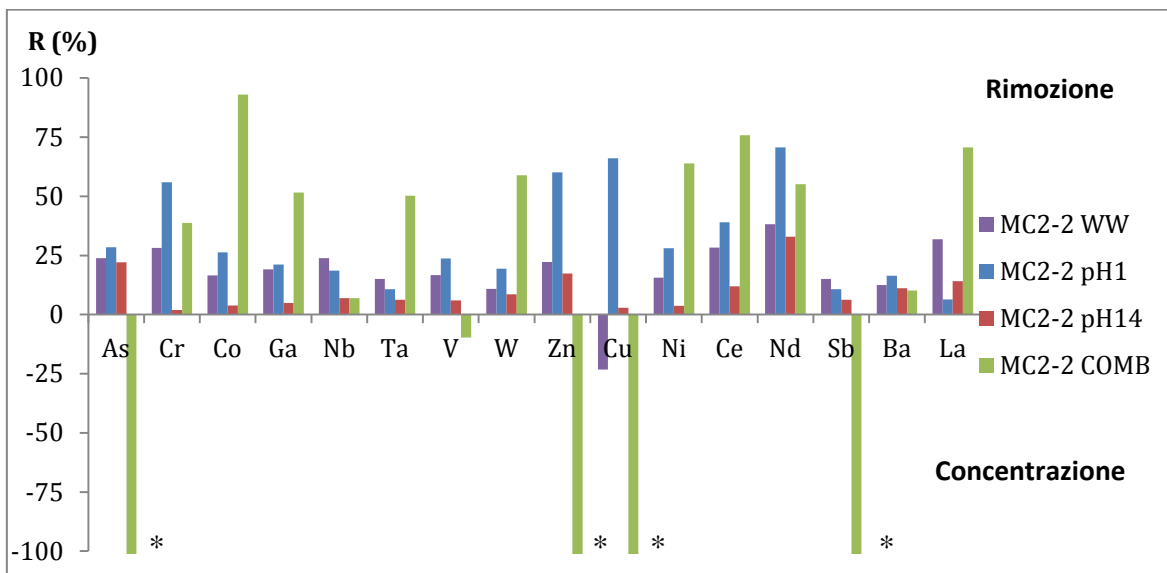


Figura 4.4: Indice di rimozione degli elementi minori ed in traccia dal campione MC2-2 RAW. * Valori <-100

5 CONCLUSIONI

Tramite l'equazione (1) è stato possibile confrontare la percentuale di materiale rimosso (R%) dal raw durante i vari tipi di leaching con acqua deionizzata (WW), acido solforico (pH1), attacco alcalino (pH14) e trattamento combinato (COMB). Il parametro R è molto importante perché è in grado di fornire un'indicazione riguardo l'effettiva efficacia di un tipo di leaching rispetto ad un altro. Così facendo sarà possibile valutare la reale fattibilità del recupero di CRM da questi rifiuti. E' importante ricordare che se le concentrazioni dei CRM sono dell'ordine di 10-100 mg/kg, e quindi possono sembrare troppo basse per un recupero redditizio, bisogna considerare il fatto che i residui solidi da termovalorizzatore e gli scarti da industria ceramica rappresentano grandi flussi annuali di materiale.

- RN1 (*fly ash*)

In generale, il grado di rimozione dei CRM con leaching acido appare il più efficace (allegato 7.2) perché in grado di rimuovere buone percentuali di P (84%), Si (21%), Mg (82%), Cr (20%), Ga (37%), W (45%), Ce (45%) e Sb (35%). Anche se non considerati elementi critici, Ti, V, Zn, Nb, Ta, e Ni sono rimossi con un grado da discreto a buono (R = 20-70%) dal trattamento acido. Il trattamento alcalino d'altro canto risulta più efficace nella rimozione di W (81%), Ga (58%) e Si (67%).

- MC2-2 (residuo da scarto ceramico)

Riguardo al grado di rimozione dei CRM, il leaching combinato si dimostra il più valido, in particolare con Si (94%), Cr (39%), Co (93%), Ga (52%), W (59%), Ce (75%), Nd (55%), La (71%). Inoltre, l'attacco chimico combinato produce un arricchimento relativo nel residuo solido di elementi economicamente importanti come Ti, Zn, Cu e soprattutto l'elemento critico Sb. Il trattamento acido, considerando la totalità dei CRM risulta meno efficace, ma con l'eccezione di Mg (43%), Cr (56%), Nd (70%) e Sb (11%).

In conclusione, per quanto riguarda il recupero di CRM da **FA**, il trattamento con **leaching acido** si dimostra il più valido per numero di elementi e percentuale di recupero. Tuttavia, anche se il leaching combinato per certi aspetti può sembrare migliore, bisogna anche considerare i costi di lavorazione, che in questo caso aumenterebbero sensibilmente.

Per quanto riguarda gli **scarti ceramici**, è il **leaching combinato** a mostrare il miglior potenziale di rimozione delle CRM sia in termini di percentuali che per il numero di elementi rimossi.

6 BIBLIOGRAFIA

Barbieri L., Manfredini T., Lancellotti I., Andreola F., 2012. Il riciclo dei residui: studio sulla caratterizzazione di residui di diverse lavorazioni per il loro utilizzo nel processo ceramico. ARBE Industrie grafiche, Modena, pp. 38-41.

Ferreira C., Ribeiro A., Ottosen L., 2003. Possible applications for municipal solid waste fly ash. *Journal of Hazardous Materials B96* (2003): 201–216.

Funari V., Braga R., Bokhari S., Dinelli E., Meisel T., 2014. Solid residues from Italian municipal solid waste incinerators: A source for “critical” raw materials. *Waste Management* (2014), p 10.

Funari V., Nadeem S., Bokhari H., Vigliotti L., Meisel T., Braga R., 2016. The rare earth elements in municipal solid waste incinerators ash and promising tools for their prospecting. *Journal of Hazardous Materials 301* (2016): 471–479.

Funari V., Mäkinen J., Salminen J., Braga R., Dinelli E., Revitzer H. Metal Recovery from Municipal Solid Waste Incinerators Fly Ash: a Preliminary Comparison between Chemical Leaching and Bioleaching. *Sottomesso a Waste Management*.

ISPRA, 2015. Tematiche in Primo Piano - Annuario dei Dati Ambientali 2014-2015. ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale – Report, 60/2015. Cap. 11-12 ISBN: 978-88-448-0725-2.

Kalogirou, E., 2009. Thermal treatment of municipal solid waste with simultaneous energy production. Proceedings of the 4th National Energy Conference «Energy & Development 2009». Eugenidou Institution, November 10th.

Karagiannidis A., Kontogianni St., Logothetis D., 2013. Classification and categorization of treatment methods for ash generated by municipal solid waste incineration: A case for the 2 greater metropolitan regions of Greece. *Waste Management 33*: 363-372.

Nagib S., Inoue K., 2000. Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching. *Hydrometallurgy 56* (2000), 269–292.

REPORT ON CRITICAL RAW MATERIALS FOR THE EU, may 2014.

Wiles C. C., 1966. Municipal solid waste combustion ash: State-of-the-knowledge. *Journal of hazardous materials 47*: 325-344.

Sitografia

<http://www.confindustriaceramica.it/site/home/bookstore/studi-di-settore/indagine-statistica-sullindustria-italiana---piastrelle-di-ceramica.html>

http://www.gruppohera.it/binary/hr_gruppo/download_center/piegehvole_WTE_Rimini_D EF.1284392069.pdf

7 Allegati

Allegato 7.1: Valori di concentrazione e massa usati per calcolare il potenziale di rimozione.

	RN1 RAW	RN1 WW	RN1 pH1	RN1 pH14	RN1 COMB	MC2-2 RAW	MC2-2 WW	MC2-2 pH1	MC2-2 pH14	MC2-2 COMB
Elementi (mg/kg)										
Al	4858	9460	2029	9062	2205	86506	84528	80366	88330	7097
Ca	207737	384280	146843	467196	491789	6479	7506	2516	6585	458296
Fe	2069	6726	641	4472	2914	6597	5758	5457	7049	6351
K	31436	6884	7591	1529	873	12467	12937	12424	12947	2989
Mg	9595	20671	2061	14247	3349	4197	4165	2639	4052	6304
Mn	158	438	65	336	77	142	73	74	149	245
Na	19444	6714	2350	2814	1472	24387	27375	22728	25987	11280
P	1424	1777	255	1088	346	559	454	208	335	1290
Si	16257	27816	15040	16718	10014	312612	333545	334957	333839	30356
Ti	1590	4747	1249	3573	5113	3074	3063	3080	3222	13419
S	50451	79460	328944	14881	5872	167	60	4463	55	11295
As	199	182	152	183	170	11	10	9	9	193
Ba	346	1029	371	610	739	821	845	770	778	1368
Ce	17	24	11	25	44	69	58	47	65	31
Co	<5	7	<5	<5	<5	60	58	49	61	8
Cr	263	587	244	350	339	1165	984	576	1218	1325
Cs	11	13	5	10	<5	7	7	6	7	7
Cu	515	1412	195	845	335	17	25	7	18	374
Ga	19	23	14	19	15	21	20	18	21	19
La	8	7	<5	15	25	26	21	28	24	14
Mo	8	16	<5	7	<5	17	15	11	13	13
Nb	8	12	7	9	12	13	11	11	12	22
Nd	7	14	<5	15	28	25	18	8	18	21
Ni	24	57	19	38	29	68	67	55	70	45
Pb	2648	2369	2443	2532	2557	89	81	79	81	2814
Rb	<5	78	38	87	93	95	94	97	96	149
Sb	3	7	2	6	6	1	1	1	1	10
Sc	<5	<5	<5	<5	<5	15	24	13	14	<5
Sn	369	1210	205	1007	1072	33	33	26	30	1382
Sr	244	367	165	276	120	555	562	435	521	398
Ta	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Th	60	66	43	63	59	<5	<5	<5	<5	84
V	50	98	26	80	43	44	43	38	44	90
W	11	25	7	14	4	17	17	15	16	13
Y	<10	<5	<5	<5	<5	28	24	21	29	<5
Zn	8016	14775	2933	9026	3324	465	425	208	409	5016
Zr	74	120	49	95	103	1845	1863	1650	1875	211
Massa campioni (g)										
Non trattato		60	100	75	80		60	101	75	80
Trattato		53	85	54	42		51	90	70	43

Allegato 7.2: Potenziali di rimozione dei campioni analizzati.

	RN1 WW	RN1 pH1	RN1 pH14	RN1 COMB	MC2-2 WW	MC2-2 pH1	MC2-2 pH14	MC2-2 COMB
Elementi maggiori R (%)								
Al	-71	65	-33	76	17	17	4	96
Ca	-62	40	-61	-25	2	65	5	-3711
Fe	-185	74	-55	26	26	26	0	48
K	81	79	97	99	12	11	3	87
Mg	-89	82	-6	82	16	44	9	19
Mn	-143	65	-52	74	56	54	2	7
Na	70	90	90	96	5	17	0	75
P	-9	85	45	87	31	67	44	-24
Si	-50	21	26	67	9	4	0	95
Ti	-162	33	-61	-70	15	11	2	-135
S	-38	-454	79	94	69	-2279	69	-3535
Elementi minori e in traccia								
As	20	35	34	55	24	28	22	-881
Ba	-161	9	-26	-13	13	16	11	10
Ce	-24	46	-5	-34	28	39	12	76
Co	-	-	-	-	17	26	4	93
Cr	-95	21	5	32	28	56	2	39
Cs	3	66	37	-	15	15	5	40
Cu	-140	68	-17	66	-23	66	3	-1079
Ga	-7	37	26	58	19	21	5	52
La	16	-	-36	-70	32	6	14	71
Mo	-71	-	43	-	29	43	30	59
Nb	-30	29	23	22	24	19	7	7
Nd	-83	-	-59	-120	38	71	33	55
Ni	-108	35	-13	35	16	28	4	64
Pb	22	22	32	49	22	20	15	-1609
Rb	-	-	-	-	16	9	5	15
Sb	-146	35	-68	-14	15	11	6	-460
Sn	-187	53	-95	-54	14	28	14	-2183
Sr	-32	42	19	74	14	30	12	61
Ta	3	20	30	50	15	11	6	50
Th	3	40	25	48	-	-	-	-
V	-71	56	-15	55	17	24	6	-10
W	-105	45	5	81	11	19	9	59
Zn	-61	69	20	78	22	60	17	-482
Zr	-43	44	8	26	14	20	5	94