

# Eliminazione del rischio da cromo esavalente nei refrattari esausti: esperienze con refrattari alternativi nei diversi settori di utilizzo

M. Martino

*La sempre crescente sensibilità ambientale e le conseguenti norme legislative nazionali e sopranazionali spingono i produttori di refrattari e le industrie utilizzatrici alla necessità di sviluppare le loro tecnologie in modo sempre più eco-compatibile: da questo punto di vista i prodotti contenenti sali di cromo sono tra i più pericolosi per la possibilità che contengano cromo esavalente. Quest'ultimo è altamente dannoso (a causa della sua riconosciuta tossicità e come agente cancerogeno) sia quando è presente nel refrattario in origine sia quando si forma in situ a causa delle interazioni termochimiche tra il refrattario ed i materiali con cui lo stesso entra in contatto durante l'utilizzo. Lo smaltimento dei residui diventa quindi operazione delicata e costosa tanto più che l'elevata solubilità del cromo esavalente crea ulteriori problemi di inquinamento in presenza di acque percolanti. I refrattari di magnesio cromite o comunque contenenti cromo hanno avuto larga applicazione anche nel recente passato in virtù della loro alta resistenza alle variazioni termochimiche, allo sbalzo termico ed alla abrasione in diversi settori industriali come ad esempio l'industria del vetro, del cemento, dei metalli non ferrosi e, naturalmente dell'acciaio. Negli ultimi anni, in funzione di quanto sopra citato, refrattari alternativi alla magnesio cromite per i diversi impieghi sono stati sviluppati dai laboratori di ricerca e largamente provati in esercizio. In questa breve nota verranno sommariamente esposti lo stato dell'arte in questo campo nei diversi settori industriali e le linee di ricerca e sviluppo in corso d'opera.*

Parole chiave: ecologia, refrattari, ossidazione, siderurgia, valutazione materiali

## I SETTORI INDUSTRIALI COINVOLTI

I principali settori industriali che hanno conosciuto un largo utilizzo di refrattari di magnesio cromite o comunque contenenti cromo possono così essere riassunti:

- **L'industria del vetro:** in particolare nelle zone di transizione e medio alte dei recuperatori di calore dei forni fusori dove la condizione di frequente oscillazione termica e la formazione di sali durante il raffreddamento dei prodotti di combustione li rendevano particolarmente consigliati.
- **L'industria del cemento:** anche qui, in particolare la zona di transizione dei forni rotanti sia per l'indice di basicità del clinker che per la presenza in questa zona di una "crosta" instabile ne rende particolarmente adatto l'utilizzo.
- **L'industria della calce:** nelle zone più sollecitate dei forni verticali di calcinazione e/o cottura.
- **I metalli non ferrosi:** zinco, piombo, rame, etc. come ad esempio nelle linee scoria dei forni a riverbero per rame, nelle tubiere dei convertitori Pierce Smith e dei forni ad anodo rotanti, etc..
- **La siderurgia:** dove anche dopo la fine dei forni Martin-Siemens (veri divoratori di magnesio cromite) e lo sviluppo dei prodotti magnesite carbonio, sono rimasti diversi settori in cui l'utilizzo di refrattari di magnesio cromite o contenenti cromo è ancora consistente. A titolo esemplificativo si possono citare le linee scoria delle siviere di trattamento in particolare per quegli acciai che per la loro fab-

bricazione comportano la formazione di scorie con indici di basicità bassi o molto bassi, le linee scoria di forni elettrici per acciai speciali e super legati, gli impianti di degassaggio acciaio sia nei vessel che negli snorkel (tra tutti gli RH, RH-OB) ed altri ancora.

In tutti questi casi sono state sviluppate, a diversi stadi di applicazione esperienze con materiali refrattari alternativi sia formati che monolitici.

## LO SVILUPPO DEI PRODOTTI ALTERNATIVI

Generalmente parlando i prodotti refrattari sono costituiti da un elemento principale ad alta stabilità termodinamica (l'ossido di magnesio in particolare nel caso di questi prodotti, ma anche l'ossido di alluminio) che assicura al prodotto la refrattarietà necessaria, ed uno o più elementi secondari introdotti allo scopo di impartire al refrattario le caratteristiche di resistenza agli stress termici, meccanici, chimici ed alle loro combinazioni in modo tale da permettere allo stesso di resistere a shock termici, stress termo meccanici ed alla azione corrosiva dei liquidi a contatto.

La cromite (minerale naturale ad alto contenuto di cromo) od i suoi derivati purificati (ottenuti sia per sinterizzazione allo stato solido che per elettrofusione) hanno per decenni rappresentato il più importante elemento secondario utilizzato. Mineralogicamente la cromite è un minerale che abbraccia un vasto gruppo di spinelli cromiferi la cui composizione può essere espressa da  $(Mg,Fe^{++})O(Cr,Al,Fe^{+++})_2O_3$  o, generalizzando, da  $R^{++}OR^{+++}O_3$  con rapporto molecolare  $RO/R_2O_3$  molto vicino ad 1.

L'esatta composizione può quindi essere arbitrariamente

M. Martino

Sanac spa, Vado Ligure (SV)

Memoria presentata alla 30ª Giornata del refrattario

Origine Pezzatura Grana max	Sudafrica Roccia	Sudafrica Premacinato 2 mm	Sudafrica Macinato 1 mm	Filippine Roccia	Filippine Macinato 2 mm	Filippine Macinato 0,2 mm	Cuba	Grecia Premacinato 5 mm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,34	14,10	15,55	26,68	28,87	28,07	24,68	21,30
SiO <sub>2</sub>	2,33	1,90	1,70	5,94	2,93	2,38	4,25	5,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,51	27,71	28,16	14,31	15,82	17,85	16,30	17,05
TiO <sub>2</sub>	0,59	0,64	0,67	0,20	0,33	0,47	0,41	0,12
CaO	0,26	0,21	0,13	0,54	0,27	0,27	0,78	0,29
MgO	9,08	9,82	7,92	21,35	16,05	15,83	16,96	17,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,62	45,29	45,63	30,73	36,29	35,01	36,48	38,74
MnO	0,23	0,18	0,23	0,12	0,12	0,12	0,14	0,14
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,66	1,63	1,62	2,14	2,29	1,96	2,24	2,27
>3 mm							53,6	3,5
>1 mm		9,5	Tracce		17,5		9,9	83,2
>0,5 mm		39,5	2,7		28,0		4,8	11,2
>0,2 mm		41,0	38,4		34,0		11,3	0,3
>0,1 mm		7,5	38,6		18,5		10,0	
<0,1 mm		2,5	20,3		2,0		10,4	

Tabella 1 – Principali caratteristiche delle cromiti più largamente utilizzate in campo refrattario nei paesi occidentali.

Table 1 – Typical characteristics of the mainly used chromites raw materials.

Prodotto Classe Tipo	a Magnesio cromite Direct bonded	b Magnesio cromite Direct bonded	c Magnesio cromite Cosinter	d Magnesio cromite Rebonded
MgO	78	58	60	57
CaO	1,5	0,5	1,4	1,3
SiO <sub>2</sub>	0,5	0,4	0,5	0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	13	14	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	6,5	6	6,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	21	18	21
Peso Volume gr/cm <sup>3</sup>	3,03	3,20	3,25	3,28
Porosità %	20	17	16	16
Resistenza alla compressione kg/cm <sup>2</sup>	400	300	500	400

Tabella 2 – Caratteristiche generali di alcuni refrattari sul mercato.

Table 2 – Typical characteristics of various magnesia chrome bricks.

espressa come soluzione solida a partire dai seguenti sei membri primari: MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sup>++</sup>Fe<sup>+++</sup>O<sub>4</sub> in cui ciascun membro può avere diverse percentuali. La ganga interstiziale, sempre presente nelle cromiti e nei minerali di cromo in genere, è di grande importanza: i più comuni minerali sono serpentino, clorite, talco e bronzite; molto frequenti sono anche anfibioli e plagioclasti calcici mentre più rari sono: bowlingite, dolomite, magnesite, sepiolite, brucite, cromotormalina, uvarovite, goethite, quarzo, calcedonio ed argilla. La ganga primaria è probabilmente rappresentata da olivina, bronzite e plagioclastio; talco, serpentino, clorite e bowlingite derivano da questi per metamorfismo di superficie; gli altri infine sono minerali di sostituzione o riempimento idrotermale secondario.

Nella tabella 1 sono riportate le principali caratteristiche delle cromiti più largamente utilizzate in campo refrattario nei paesi occidentali unitamente a quelle generali di alcuni refrattari sul mercato.

In effetti il refrattario magnesio cromitico evidenzia insieme (in funzione del grado di purezza) ottima refrattarietà, elevata resistenza agli sbalzi termici nonché ottima resistenza all'aggressione chimica di fronte a liquidi ad elevata temperatura con un vario range di indice di basicità.

E' stato quindi quasi naturalmente che, nel momento in cui

le maggiori conoscenze e l'accresciuta sensibilità hanno evidenziato il problema ecologico relativi al cromo esavalente, gli studi per materiali alternativi si siano innanzitutto rivolti a prodotti appartenenti alla stessa famiglia mineralogica della cromite: gli spinelli. In effetti esistono serie continue tra MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spinello proprio) e FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Hercynite) come tra MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (picrochromite) e da questa a FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (cromite). Inoltre, molto probabilmente, esistono serie quasi continue anche con Zinco, manganese e titanio.

Tra questi materiali appartenenti alla stessa famiglia della cromite l'attenzione si è focalizzata essenzialmente sullo spinello MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e l'hercynite FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> secondo modalità che verranno di seguito brevemente descritte.

Parallelamente altri materiali venivano introdotti: il primo e più importante è il carbonio con l'impetuoso espandersi della produzione dei prodotti di magnesite carbonio che finirono, a partire dai primi anni 80, per sostituire completamente la magnesite cromite ed, in generale, il basico cotto nei forni elettrici e nei convertitori ad ossigeno ma non va dimenticato l'ossido di zirconio solo o in aggiunta ad altri elementi secondari, e l'intensificarsi delle sperimentazioni di additivazioni quali il rutilo, boruri e carburi di diversi elementi.

Infine, seguendo il trend generale che vede costantemente ampliarsi la percentuale d'uso di monolitici sul totale dei refrattari utilizzati, anche in questo settore sono stati sviluppa-



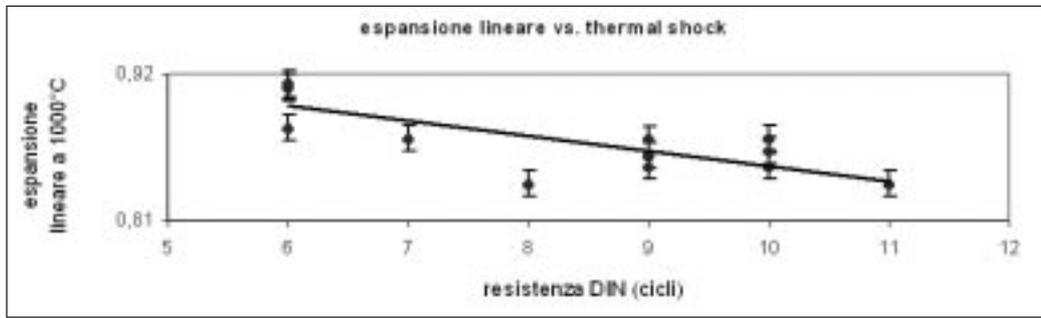


Fig. 2 – Espansione lineare vs. thermal shock.

Fig. 2 – Linear expansion versus thermal shock resistance.

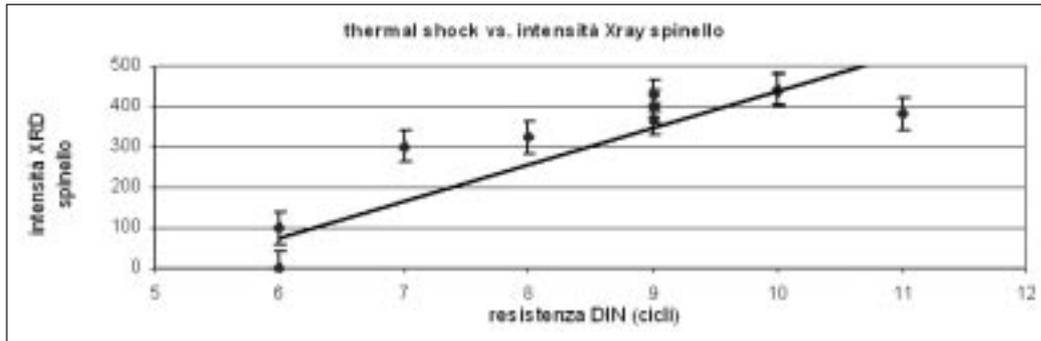


Fig. 3 – Thermal shock vs. intensità X-ray spinello.

Fig. 3 – Thermal shock resistance versus spinel X-ray intensity.

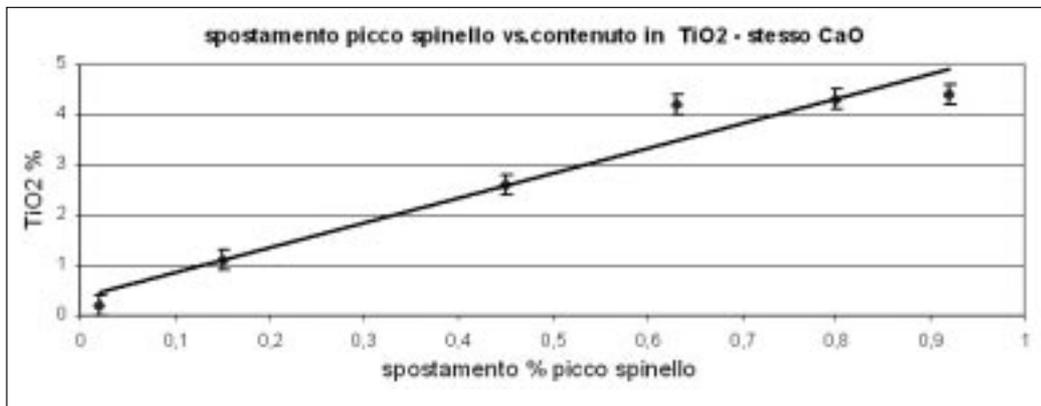


Fig. 4 – Spostamento picco spinello vs. contenuto  $TiO_2$  stesso  $CaO$ .

Fig. 4 – Spinel peak displacement versus  $TiO_2$  content – same  $CaO$ .

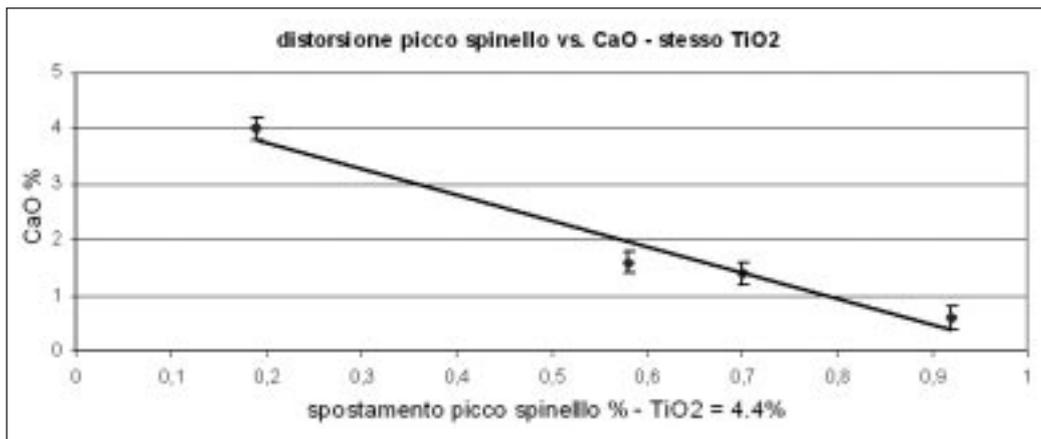


Fig. 5 – Distorsione picco spinello vs. contenuto  $CaO$  - stesso  $TiO_2$ .

Fig. 5 – Spinel peak displacement versus  $CaO$  content – same  $TiO_2$ .

**Spinello  $MgAl_2O_4$  e  $TiO_2$**

Nel campo dei prodotti cotti, con particolare riferimento alla sostituzione della magnesio cromite, rivestono grande interesse le sperimentazioni negli ultimissimi anni effettuate in Giappone, in Europa ed anche da noi in Italia, relativamente alla sostituzione della magnesio cromite nel rivestimento degli impianti di degassaggio sotto vuoto acciaio, in particolare nei vessel e negli snorkel degli impianti RH ed RH-OB, con materiali speciali della famiglia magnesite spinello e titanio.

Le linee guida di queste sperimentazioni sono ben delineate

e consistono essenzialmente nell'unire all'ossido di magnesio lo spinello  $MgO-Al_2O_3$  (preformato e/o formato in situ) per sfruttarne le ben note caratteristiche di resistenza allo sbalzo termico, ed il  $TiO_2$  per sfruttarne le proprietà meccaniche e anti-wetting conseguenti alle variazioni reticolari e mineralogiche che l'introduzione del rutilo comporta nella struttura del refrattario.

Studi da noi effettuati hanno infatti confermato la dipendenza della resistenza a shock termico dalla dilatazione del refrattario e dal tenore in spinello (vedi grafici figg. 2 e 3).

L'influenza dell'additivazione in titanio nel distorcere il reti-

Tabella 5 – Caratteristiche tipiche di refrattari di spinello di magnesio titanio.

Table 5 – Typical characteristics of magnesia spinel titanite refractories.

<b>Aggregato</b>	Magnesite e spinello $MgAl_2O_4$
<b>Matrice</b>	Spinelli complessi delle serie $MgAl_2O_4$ e $Mg_2TiO_4$
<b>Tenori in <math>Al_2O_3</math></b>	Tra il 10 ed il 20%
<b>Tenori in <math>TiO_2</math></b>	Tra il 3 ed il 6%
<b>Porosità apparente %</b>	Tra 13 e 15%
<b>Peso Volume <math>gr/cm^3</math></b>	Tra 3,00 e 3,15
<b>Resistenza alla compressione <math>kg/cm^2</math></b>	Tra 350 e 700

Composizione %	Hercynite pura	Hercynite sintetica
FeO	41,3	45 - 50
$Al_2O_3$	58,7	45 - 50
MgO		1 - 5
Altri		< 3

Tabella 6 – Composizione chimica dell'Hercynite.

Table 6 – Hercynite chemical composition.

Tipo	m	n
MgO	86	94
$Al_2O_3$	3	2,5
$Fe_2O_3$	8	2,5
CaO	1,7	0,8
$SiO_2$	0,8	0,3
$Cr_2O_3$	-	-
Porosità apparente %	15	12
Peso Volume $gr/cm^3$	3,06	3,10
Resistenza alla compressione $kg/cm^2$	600	800

Tabella 7 – Caratteristiche tipiche dei refrattari di magnesio hercynite.

Table 7 – Typical characteristics of magnesia hercynite refractories.

colo dello spinello e, quindi, modificarne le capacità assorbitive, è ben evidenziata nel grafico di fig. 4 e ne spiega la funzione, mentre quella inversa del calcio, che lega preferenzialmente il rutilo con formazione di perovskite ( $CaO-TiO_2$ ), è riportata in fig. 5.

Ovviamente grande influenza riveste la scelta delle materie prime (tipo e grado di purezza della magnesite e degli altri componenti), il loro dosaggio ed il ciclo di sinterizzazione ma questo tipo di prodotto sembra avere grandi potenzialità, tanto da aver spinto diversi produttori (tra cui Sanac) a mettere sul mercato prodotti di questo tipo e avviare, in collaborazione con i più grossi gruppi produttori di acciaio, sperimentazioni industriali. In linea generale le caratteristiche di tali materiali sono riassumibili come da tab. 5:

I primi risultati con questi materiali, in particolare negli snorkel, sono molto promettenti avendo evidenziato performance del tutto equivalenti a quelli dei tradizionali prodotti magnesio cromitici.

#### Magnesite - Hercynite

Come precedentemente accennato l'hercynite appartiene al gruppo degli spinelli rispondendo quindi a quello dei minerali a struttura cubica; è, a volte, presente nei refrattari a base allumina dopo esercizio derivante dalla reazione degli stessi con ossido di ferro in condizioni non troppo ossidanti. E' presente in natura ma non in quantità industrialmente rilevanti per cui, per uso refrattario, viene prodotta artificialmente per elettrofusione a partire dagli elementi costituenti;

in tab. 6 le caratteristiche chimiche teoriche e quelle del materiale artificiale utilizzato.

Con l'hercynite sintetica così ottenuta vengono prodotti mattoni di magnesio-hercynite sostituendo sostanzialmente quest'ultima alla cromite; essi vengono oggi utilizzati nei forni da cemeniteria (in particolare nelle zone di transizione) con risultati pari o superiori a quelli della magnesio cromite. Le principali caratteristiche di questi prodotti sono riportate in tab. 7.

Con materiali di questo tipo recentemente è stata fatta una sperimentazione anche nel vessel di un RH-OB con risultati incoraggianti.

#### Carbonio

Abbiamo prima accennato come l'introduzione del carbonio come elemento secondario nei refrattari di magnesite a partire dagli anni '80 abbia rappresentato una vera rivoluzione nel campo dei refrattari ad uso siderurgico (che rappresenta circa il 70% del totale). Non è il caso qui di soffermarsi su questo argomento in generale, ormai oggetto di una sterminata bibliografia; ne trattiamo solamente rispetto al settore delle linee scoria degli acciai ultra low carbon e per gli impianti tipo RH-OB: qui gli effetti delle condizioni ossidative sul carbonio, la necessità di evitare ricarburazioni dell'acciaio ed il chimismo delle scorie (separatamente o combinati tra loro) hanno per lungo tempo fatto preferire i prodotti magnesio cromitici.

Tuttavia, le problematiche ecologiche e l'approfondirsi degli studi hanno permesso di sperimentare, ed in qualche caso consolidare, prodotti alternativi. Le soluzioni sono state trovate seguendo principalmente tre linee:

- l'ideazione di prodotti a ultra basso tenore in carbonio
- lo studio di sistemi di additivazione complessi, costosi ma efficaci
- l'adattamento dell'aggregato al chimismo della scoria.

Lo studio di questi elementi ha permesso di elaborare soddisfacenti soluzioni alternative alla magnesio cromite con prodotti le cui caratteristiche sono qui di sommariamente riportate in tab. 8.

Il prodotto a ultrabasso tenore in carbonio (o) è oggi largamente utilizzato in linea scoria siviere trattamento o acciai speciali; col prodotto additivato (p) sono state condotte, con successo, sperimentazioni industriali in Giappone ed in Italia, mentre il prodotto a base allumina ha trovato applicazione in Europa in linea scoria siviere di acciaierie che, per il particolare tipo di acciai prodotti, comporta la formazione di scorie a basso o bassissimo indice di basicità (inferiore a 2).

#### Prodotti monolitici

Abbiamo già accennato come la quota di utilizzo di prodotti non formati sul totale sia in costante crescita grazie alla facilità di messa in opera ed al consistente sviluppo tecnologico che questa famiglia di prodotti refrattari ha conosciuto nell'ultimo decennio. Alcuni di questi sono diventati prodotti a formulazione high-tech, con l'introduzione di sistemi a matrice complessa con componenti (fondamentali) a dosaggi molto bassi (anche inferiori allo 0,1%). Anche qui è stato largamente utilizzato il sistema dell'elemento secondario come migliorativo delle caratteristiche complessive del prodotto.

Tipo Classe	<sup>o</sup> MgO-C	<sup>p</sup> MgO-C	<sup>q</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C
MgO	98	98	<0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1	<0,1	99,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1	<0,1	<0,1
CaO	<0,8	<0,8	<0,1
SiO <sub>2</sub>	<0,25	<0,25	0,1
C	2	4 - 7	6
Additivi	no	si tra 3 e 7%	no
Porosità apparente %	<5	<5	10
Peso Volume gr/cm <sup>3</sup>	3,15	3,13	3,10
Resistenza alla compressione kg/cm <sup>2</sup>	>400	>400	>350

Tabella 8 –

Table 8 – Mainly characteristics of carbon containing refractories brick.

Tipo Classe	<sup>r</sup> MgO	<sup>s</sup> MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>t</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	<sup>u</sup> MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MgO	95	81	7	87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		15	91	6,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,4	<0,1	0,5
CaO	2	1,6	0,9	0,7
SiO <sub>2</sub>	<1	1,5	0,6	1
Installazione	Getto	Getto	Getto vibrato	Getto vibrato
Acqua richiesta %	5	7	5 – 5,5	5,5
Peso volume 110°C gr/cm <sup>3</sup>	2,90	2,80	3,07	2,95
Resistenza alla compressione kg/cm <sup>2</sup>	>500	500	>750	>1000

Tabella 9 –

Table 9 – Mainly characteristics of monolithic refractories.

Mentre l'introduzione del carbonio in quantitativi importanti rimane ancora un problema di non facile soluzione, a causa della non bagnabilità della grafite in flake, l'adozione di sistemi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO o MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sia "spinel added" che "spinel forming", è stata largamente esplorata ed è disponibile sul mercato una vasta gamma di prodotti; qui accenneremo solamente a quelli che sono in gioco rispetto all'argomento in oggetto, e cioè la sostituzione del cromo.

I prodotti monolitici contenenti cromite e/o legati con cromo esavalente trovano tuttora impiego essenzialmente in acciaieria elettrica, come prodotti di uso generale ed in quella integrale negli impianti di degassaggio (ad esempio la parte esterna degli snorkel RH).

Gli studi e le sperimentazioni in impianto hanno portato sostanzialmente alla messa a punto di gettate di magnesite o MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per i prodotti di uso generale ed a prodotti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO e/o MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> negli impianti di degassaggio; nella tabella 9 sono riportate le caratteristiche principali di prodotti appartenenti a tali famiglie.

I primi due (r ed s) hanno sostituito in acciaieria i monolitici di magnesite legati al cromo per impieghi generali; il prodotto (t) è stato sperimentato con successo ed è ora in uso corrente in una acciaieria elettrica nel rivestimento (prefabbricato dal produttore) sia interno che esterno di entrambi gli snorkel (ascendente e discendente) di un impianto RH; mentre l'ultimo prodotto in tabella (u) è in sperimentazione con risultati incoraggianti in sostituzione delle gettate in magnesio-cromite della parte esterna degli snorkel e sta entrando in uso routinario per altre applicazioni quali, ad esempio, le campane dei CAS-OB.

### CONCLUSIONI

Dal breve excursus qui sopra presentato risulta evidente come i produttori di refrattari, con la indispensabile collaborazione degli utilizzatori, sono in grado di rispondere alle sollecitazioni che vengono sia dai legislatori che dalla accre-

sciuta coscienza civile della società per avere prodotti sempre più eco-compatibili, più facilmente riciclabili e/o smaltibili senza danni per l'ambiente e più sicuri per i lavoratori coinvolti.

Nel caso specifico una vasta gamma di soluzioni cromo esenti, alternative ai tradizionali prodotti magnesite-cromo, sono state studiate, sperimentate ed in larga parte ormai correntemente utilizzate.

Resta comunque l'impegno a perseverare su questa strada per mettere a punto soluzioni complessive eco-compatibili non solo nei riguardi del cromo, ma anche di tutti quei componenti potenzialmente dannosi: solo per citarne alcuni i prodotti contenenti policiclici aromatici, le fibre ceramiche, etc., con nuove soluzioni tecnicamente e, auspicabilmente, anche economicamente vantaggiose.

### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- "Application of Chrome-Free Bricks to RH-Degasser Vessel". Proceedings of 6th Biennial World-wide Congress Unitecr '99 pp. 269-272
- "Low Permeability Chrome-free Bricks for Secondary Refining Furnaces" Taikabutsu Overseas. 20 [1] 71 (2000)
- "Some correlations between composition and characteristics in the field of chrome free refractories for steel degassing". Proceedings of 7th Biennial World-wide Congress Unitecr '01 pp. 115-127
- "Progress in performance behaviour of basic bricks by innovative raw material selection". Proceedings of 7th Biennial World-wide Congress Unitecr '01 pp. 631-642
- "Magnesia-Hercynite bricks – an innovative burnt basic refractory". Proceedings of 6th Biennial World-wide Congress Unitecr '99 pp. 201-203
- "Technical considerations about basic refractories for tuyeres copper converter". Proceedings of 7th Biennial World-wide Congress Unitecr '01 pp. 657-668

- "Study on refractories affected by utilization of leaping wastes in cement rotary kiln". Proceedings of 7th Biennial World-wide Congress Unitecr '01 pp. 669-684
- "Spinel bonded spinel brick for extreme alkaline applications". Proceedings of 7th Biennial World-wide Congress Unitecr '01 pp. 685-689
- "Development of chrome ore free structural flexibility systems for basic bricks". Refratechnik symposium 2000 pp. 41-57
- "Experience with alumina-MgO (spinel forming) precast shapes in steel-plant applications". Proceedings of 6th Biennial World-wide Congress Unitecr '99 pp. 13-18
- "An approach to formulate spinel forming castables". Proceedings of 6th Biennial World-wide Congress Unitecr '99 pp. 19-21
- "New magnesia-spinel brick for cement rotari kiln utiling waste as raw material and fuel in large quantity". Proceedings of 6th Biennial World-wide Congress Unitecr '99 pp. 208-211
- "Applications of chrome free brick to RH degasser vessel". Proceedings of 6th Biennial World-wide Congress Unitecr '99 pp. 269-271
- "Alumina-carbon steel ladle linings for slag basicities between 0,5 and 3". Proceedings of 6th Biennial World-wide Congress Unitecr '99 pp. 295-298
- "Eviter la mise en decharge des réfractaires de magnésie-chrome de RH : recyclage, développement de matériaux sans chrome ". 23es Journées Siderurgiques Internationales 2002 pp. 114-116
- "Application of MgO-C bricks for RH degasser lower vessels ". 21es Journées Siderurgiques Internationales 2000 pp. 116-117

---

**A B S T R A C T**

---

**ELIMINATION OF THE EXAVALENT CHROMIUM RISK ON USED REFRACTORIES: EXPERIENCES WITH ALTERNATIVE REFRACTORIES IN THE VARIOUS FIELDS OF USE**

**KEY WORDS:** ecology, oxidation steelmaking, materials valuation

*The users and the manufacturers of refractories need to develop their technology in an environment-compatible manner: the products containing salts of chromium are among the most hazardous owing to the hexavalent chromium. This is highly dangerous both when it is present in the refractories and when it originates in the final compound because of the thermo-chemical interactions with slags and products. The disposal of these products as well as their presence in the percolating waters are matters of great concern.*

*The use of magnesio-chromite based products has grown up thanks to their high resistance to the thermo-chemical variations in several industrial sectors, such as glass, cement and steel.*

*During the last few years, alternative refractories to magnesium-chromite have been studied in laboratories and have been used in industrial tests.*

*Magnesium-spinel and magnesium-hercynite meet the requirements of the glass and cement industries, because the temperatures are generally slightly lower than in the steel process. In this field, studies on and developments of products with performances similar to or better than the magnesium-chromite are being carried out and are expected to continue in next ten years.*

*Degassing plants under void (RH) and ladles are still relying on magnesium-chromite, but several studies and trials in Japan as well as in Europe emphasise the high potential of the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, particularly from the point of view of the environment.*

*On the other side we cannot forget the big development in the use of carbon (mainly in the form of flake graphite) like a secondary element in refractory recipes with the development of a big number of magnesia-carbon products which have substituted the use of magnesia chrome refractories in the steel vessel.*

*Finally also in the field of monolithic a lot of new products are now available for the purpose.*

*In this paper is briefly described the actual situation in these fields with a short description of the new developed refractories.*